Efnafræðifélag Íslands
The Icelandic Chemical Society

12. Landskeppnin í efnafræði

Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

9. mars 2013, kl. 10:00 - 13:00

CARBON RECYCLING INTERNATIONAL

HÁSKÓLI ÍSLANDS

LYSI

TANDUR

ÞORF LÍFTÆKNI

málning

Almennar leiðbeiningar

i) Opnið ekki verkefnaheftin fyrr en ykkur er sagt að gera það.

ii) Verkefnin eru alls 8 og eru á 11 tölusettum blaðsíðum. Auk þess eiga að vera í möppunni ykkar svarhefti, formúlublað, tafla yfir staðalafoxunarspennur, millimetrapappír og reglustika. Athugið að svo sé.

iii) Einu leyfilegu hjálpargögnin eru óforritanlegar reiknivélar auk þeirra gagna sem er að finna í möppunni ykkar og nefnd voru hér að ofan.

iv) Verkefnunum skal svarað í svarhefti, ekki í verkefnaheftið. Merkið svarheftin með fullu nafni og kennitölu. Dugi eitt hefti ekki má biðja um annað slíkt. Óskið þið þess getið þið fengið rissblöð, athugið þó að ekki verður farið yfir þau.

v) Vægi hvers dæmis er 10 stig. Dæmi 1-4 eru skylduverkefni; þeim þurfa allir að svara. Dæmi 5-8 eru valfrjáls; einkunn verður gefin fyrir tvö best leystu verkefnin.

vi) Ekki er gert ráð fyrir að allir geti svarað öllum verkefnunum. Þó þið getið ekki svarað nema hluta verkefnanna, þarf það ekki að þýða að þið standið ykkur ekki vel. Sum verkefnin eru mjög erfið.

vii) Verkefnin eru öll í nokkrum liðum. Ef einhverjum lið er svarað rangt og svarið notað í síðari liðum verður ekki dregið frá í seinni liðunum svo framarlega sem útreikningarnir eru réttir.

1. dæmi (skylda)

Sigríður og Þórður eru að undirbúa matarboð. Þegar þau ætla að leggja á borð komast þau að því sér til mikillar skelfingar að fallið hefur á fallegu silfurhnífapörin sem þau fengu í arf eftir foreldra Sigríðar. Hnífapörin sem voru glansandi fögur nokkrum mánuðum áður eru nú þakin svartri slikju og vart bjóðandi gestum. Þau heyrðu í fréttunum fyrir skömmu að hraðar félli á silfur í Norðlingaholtinu, þar sem þau búa, en annars staðar í Reykjavík vegna brennisteinsvetnis (H_2S) sem berst frá Hellisheiðarvirkjun. Efnasambandið sem myndar slikjuna á silfrinu er silfursúlfíð (Ag_2S, $K_{sp} = 5{,}6 \cdot 10^{-51}$).

i) Ef við gerum ráð fyrir því að styrkur brennisteinsvetnis í loftinu í Norðlingaholtinu sé $1{,}5\ {}^{mg}/_{m^3}$, hve marga rúmmetra af lofti þarf að minnsta kosti til að að fella út 1,0 g af Ag_2S.

ii) Er raunhæft að þau geti þrifið hnífapörin með vatni? Svarið m.t.t. mólarleysni Ag_2S

Sem betur fer hafa efnafræðingar fundið lausn á þessu vandamáli, eins og svo mörgum öðrum. Ef silfurhnífapörin eru lögð í heitt vatn ásamt álpappír og matarsóda (sem stillir sýrustigið, en tekur ekki beinan þátt í efnahvarfinu) verða þau skínandi og hrein á örskotstundu.

iii) Ritið rafefnahvarfið sem á sér stað og reiknið staðalíspennu þess. Er það sjálfgengt? Til einföldunar megið þið gera ráð fyrir því að óhreinindin séu silfurjónir (Ag^+) í stað silfursúlfíðs.

iv) Er nauðsynlegt að álpappírinn og silfrið snertist í vatninu? Rökstyðjið.

2. dæmi (skylda)

Beer-Lambert lögmálið lýsir því hvernig ljósgleypni (A) efnis er háð mólstyrk þess (c) í lausn og vegalengdinni (b) sem ljósgeislinn ferðast um lausnina

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

þar sem ϵ táknar svokallaða eðlisgleypni efnisins sem mælt er og er háð gerð þess og bylgjulengdinni sem mælt er við.

Í vatnslausnum krómats (CrO_4^{2-}) og díkrómats ($Cr_2O_7^{2-}$) ríkir eftirfarandi efnajafnvægi:

$$2\,CrO_4^{2-}(aq) + 2\,H^+(aq) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

Eins og sjá má á hvarfinu hefur sýrustig mikið að segja um jafnvægisstöðuna. Lögmál Le Châtelier segir okkur að við getum hrakið jafnvægið til hægri með því að hækka styrk H^+ eða til vinstri með því að lækka styrkinn. Til að meta jafnvægisfasta hvarfsins var notast við þá staðreynd að báðar jónirnar gleypa ljós á nærútfjólublá sviðinu.

Ljósgleypni tveggja krómat/díkrómat lausna var mæld við tvær bylgjulengdir til að meta eðlisgleypni hvorrar jónar fyrir sig. Önnur lausnin var gerð mjög súr með brennisteinssýru ($[CrO_4^{2-}] = 0$) en hin gerð mjög basísk með vítissóda ($[Cr_2O_7^{2-}] = 0$). Niðurstöður ljósmælinganna má sjá í töflunni hér að neðan:

	$\epsilon_{\lambda=348\,\mathrm{nm}}$ [$\mathrm{cm^{-1}M^{-1}}$]	$\epsilon_{\lambda=368\,\mathrm{nm}}$ [$\mathrm{cm^{-1}M^{-1}}$]
CrO_4^{2-}	2588	4634
$Cr_2O_7^{2-}$	2317	1667

Að lokum var gleypni krómat/díkrómat lausnar með sýrustigið $pH = 5{,}84$ mæld og reyndist gleypnin við lægri bylgjulengdina vera $A_{348\,\mathrm{nm}} = 0{,}652$ en $A_{368\,\mathrm{nm}} = 0{,}716$ við þá hærri. Við þessar mælingar fór ljósið í gegnum 1 cm af lausn.

i) Reiknið styrki krómats og díkrómats í lausninni.

ii) Reiknið jafnvægisfasta hvarfsins.

iii) Síðasta lausnin var útbúin með því að vigta kalíumdíkrómat og leysa það upp í stuðpúðalausn þannig að lokarúmmál lausnarinnar varð 250,0 mL. Hvaða magn kalíumdíkrómats var vigtað (í mg)?

3. dæmi (skylda)

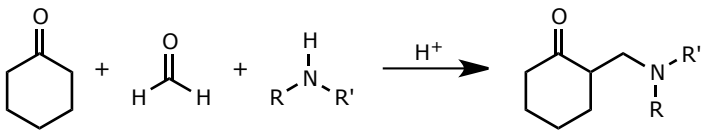
Haber-Bosch ferlið er mikilvægt efnaferli sem notað er við framleiðslu ammoníaks en það er mjög orkufrekt. Heildarhvarf ferlisins er:

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$$

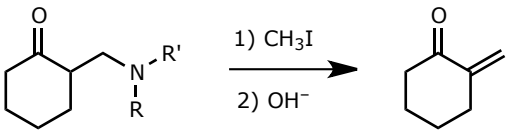
i) Lögmáli Le Châtelier er beitt til að láta jafnvægið liggja nógu langt til hægri til að framleiðslan borgi sig. Hvort telur þú að þrýstingnum sé haldið vel undir þrýstingi andrúmsloftsins (e. *atmospheric pressure*), við þrýsting andrúmsloftsins eða verulega yfir þrýstingi andrúmsloftsins við myndun ammoníaks með Haber-Bosch ferlinu? Rökstyðjið með tilvísun til lögmáls Le Châtelier.

ii) Teiknið VSEPR mynd ammoníaks og spáið fyrir um stærð hornanna milli tengja. Tilgreinið hvað þessi bygging kallast.

iii) Ammoníak (auk fyrsta og annarra stigs amína) er notað í hvarfi sem kennt er við Mannich. Ammoníakið (eða amínið) er hvarfað við formaldehýð og keton við súrar aðstæður og myndast þá nýtt C-C tengi. Sýnidæmi um þetta hvarf má sjá á mynd (a) hér að neðan. Amín hópinn má að lokum fjarlægja með því að hvarfa myndefnið við metýljoðíð og gera svo hvarfaðstæðurnar basískar eins og sýnt er á mynd (b) hér að neðan.



(a)



(b)

Hvernig mynduð þið smíða pent-1-en-3-on með Mannich hvarfinu? Sýnið efnahvörf.

4. dæmi (skylda)

Grænar plöntur nota ljóstillífun til að umbreyta orku sólarljóss í efnaorku sem bundin er í kolvötnum (e. *carbohydrates*). Skoðum einfaldað heildarefnahvarf ljóstillífunar:

$$H_2O(l) + CO_2(g) \longrightarrow CH_2O(s) + O_2(g)$$

þar sem CH_2O stendur fyrir kolvötnin sem myndast við hvarfið. Þótt glúkósi ($C_6H_{12}O_6$) sé í raun ekki aðalmyndefni ljóstillífunar munum við líta svo á að CH_2O sé 1/6 af glúkósa.

Ýmsar upplýsingar:

- Afl sólarorku (sólarhringsmeðaltal) sem fellur á Moskvu að sumarlagi er 150 $^{W}/_{m^2}$.
- Flatarmál Moskvu er 1070 km^2.
- Hlutfall flatarmáls Moskvu sem vaxið er grænum plöntum er 18%
- Grænar plöntur gleypa 10% þess sólarljóss sem fellur á þær.
- Meðalbylgjulengd sólarljóss er 680 nm.

	$H_2O(l)$	$CO_2(g)$	$O_2(g)$	$C_6H_{12}O_6(s)$
Staðalvermibreyting við bruna, $\Delta_c H^\circ_{298}$	-	-	-	$-2805\ ^{kJ}/_{mól}$
Staðal óreiða, S°_{298}	$70{,}0\ ^{J}/_{K\cdot mól}$	$213{,}8\ ^{J}/_{K\cdot mól}$	$205{,}2\ ^{J}/_{K\cdot mól}$	$209{,}2\ ^{J}/_{K\cdot mól}$

Notið gefnar upplýsingar til að svara spurningunum hér að neðan.

i) Reiknið staðal vermibreytingu og staðal Gibbs orkubreytingu fyrir hvarfið við 298 K.

ii) Staðal Gibbs orka miðast við staðal hlutþrýsting allra gastegunda (1 bar). Í andrúmslofti er meðal hlutþrýstingur súrefnis 0,21 bar og koltvíoxíðs $3 \cdot 10^{-4}$ bar. Reiknið Gibbs orkubreytingu hvarfsins við þessar aðstæður (hitastig 298 K).

iii) Ef gert er ráð fyrir að hvarfið sé eingöngu drifið áfram af ljósorku, ákvarðið þann lágmarksfjölda ljóseinda sem þarf til að mynda eina súrefnissameind miðað við orkugildið úr lið i).

iv) Í raun þarf tíu ljóseindir til að losa eina súrefnissameind. Hvaða hlutfalli af sólarljósinu sem plantan gleypir er umbreytt í Gibbs orku til ljóstillífunar? (*Þetta er hlutfallið af sólarorkunni sem plantan gleypir sem nýtist til súrefnisframleiðslu.*)

v) Ólympíuleikarnir í efnafræði verða haldnir í Moskvu í sumar og munu standa yfir í 10 daga.

   (a) Hversu margar ljóseindir frá sólinni dynja á Moskvu meðan á leikunum stendur?

   (b) Hversu mikill lífmassi myndast með ljóstillífun í Moskvu á þessum tíma (í kg)?

   (c) Hversu mikið súrefni myndast við þetta (í m^3 við 25 °C og 1 atm)?

5. dæmi (val)

Kalíumdíkrómat myndar joð með hvarfi við kalíumjoðíð í súrri lausn. Við hvarfið umbreytist krómið í díkrómatinu í sína stöðugustu jón, en hún hefur rafeindaskipanina [Ar]$3d^3$. Þetta hvarf var virkjað með því að setja upp galvanískt hlað með sbr. eftirfarandi lýsingu:

Í handraðanum voru:

- 0,100 M KI
- 0,100 M $K_2Cr_2O_7$
- 20%($^{w}/_{w}$) H_2SO_4

Í eitt bikarglas (*glas A*) voru mældir 150,0 mL af kalíumjoðíð lausninni en 75,0 mL af kalíumdíkrómat lausninni í annað (*glas B*). Út í síðara glasið var bætt 75,0 mL af brennisteinssýrunni. Bikarglösin tvö voru tengd með saltbrú og einu platínuskauti stungið ofan í hvora lausn. Skautin voru því næst tengd með ytri rafleiðara um gamlan straummæli. Við tenginguna tók rafstraumur að streyma um rásina og straummælirinn sýndi gildið 2,08 mA. 300 mínútum síðar var rásin rofin.

i) Ritið efnajöfnur fyrir hálfhvörfin sem áttu sér stað í hvorri hálfhlöðu og tilgreinið við hvort skautið (plús eða mínus) hvort hálfhvarf átti sér stað.

ii) Ritið heildar efnajöfnu oxunar-afoxunarhvarfsins.

iii) Tilgreinið stefnu rafeindaflæðis um ytri rafleiðarann.

iv) Reiknið massa þess joðs sem myndaðist í annarri hálfhlöðunni og mólafjölda krómjónanna sem myndaðist í hinni miðað við strauminn sem mælirinn sýndi.

Nú var lausnin sem eftir var í *glasi A* flutt magnbundið yfir í 250,0 mL mæliflösku sem svo var fyllt að marki með afjónuðu vatni og lausnin sem úr varð blönduð vel. Þrír 50,0 mL skammtar af þessari lausn voru fluttir í Erlenmeyerflöskur og títraðir með 0,0100 M natríumþíósúlfat staðallausn ($Na_2S_2O_3$). Að jafnaði þurfti 7,12 mL af þíósúlfatlausninni til að ná jafngildispunkti.

v) Sýndi straummælirinn rétt gildi miðað við títranirnar? Ef ekki, hver var raunverulegur straumstyrkur í rásinni? Athugið að joðið afoxast í joðíðjónir við hvarfið en þíósúlfatið oxast í tetraþíónat ($S_4O_6^{2-}$).

6. dæmi (val)

Í lausnum sem innihalda blöndu af daufri sýru og samsvarandi basa (e. *conjugate base*) hennar ríkja tvö efnajafnvægi:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA \qquad K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}$$

Ef hvorugt jafnvægið er ráðandi kallast lausnin vera stuðpúðalausn eða böffer (e. *buffer solution*). Slíkar lausnir sýna litla breytingu í sýrustigi við íbót rammrar sýru eða ramms basa og eru mjög gagnlegar þegar unnið er með efni sem eru viðkvæm fyrir sýrustigi. Þegar rammri sýru er bætt í lausnina hvarfast hún við daufa basann í stað þess að losa prótónur sýnar beint út í lausnina. Að sama skapi hvarfast rammur basi við daufu sýruna. Sýrustig í stuðpúðalausn má reikna með jöfnu Henderson og Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Algengt er að nota fosfórsýru (H_3PO_4) og sterkan basa (t.d. NaOH) til að útbúa stuðpúðalausnir, en fosfórsýran hefur þrjú klofningsþrep:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad pK_{a_1} = 1{,}75$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad pK_{a_2} = 6{,}73$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad pK_{a_3} = 11{,}50$$

Stuðpúðalausnir sem notast við einhverja mynd fosfórsýru eru kallaðar fosfatböfferar.

i) Hvert klofningsþrepanna hefur yfirhöndina í fosfatböffer með $pH \approx 7$?

ii) Ritið hvarfið sem á sér stað þegar römmum basa er bætt út í lausnina úr lið i).

iii) Ritið hvarfið sem á sér stað þegar rammri sýru er bætt út í lausnina úr lið i).

iv) Reiknið út og lýsið nákvæmlega hvernig blanda má 1 L af fosfatböffer þegar fyrir hendi eru 0,5 M H_3PO_4 og 0,5 M NaOH. Böfferinn þarf að uppfylla eftirfarandi skilyrði:

- Böfferinn hefur sýrustigið 7,20 við blöndun.
- Þegar blandað er saman 50,00 mL af böffernum og 10,00 mL af 0,05 M HCl lausn verður sýrustig blöndunnar 6,80.

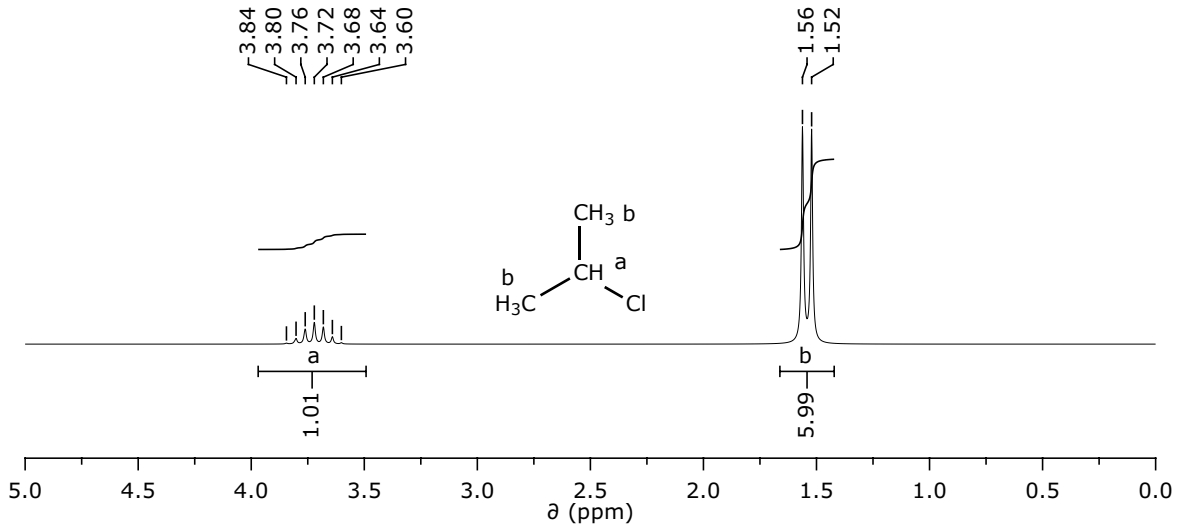
7. dæmi (val)

NMR (Nuclear Magnetic Resonance) er öflug greiningaraðferð sem gjarnan er notuð til að greina byggingar efna. NMR er tækni sem greinir nánasta umhverfi þess kjarna í sameindum sem verið er að skoða. Mest eru notuð svokölluð ^{1}H-NMR róf en þau virka þannig að hver prótóna (vetnisatóm) í efninu skilar merki sem síðan er hægt að lesa úr.

Út frá staðsetningu merkjanna á rófinu má sjá hvert nánasta umhverfi prótónunar er þ.a. ef prótónunar eru á kolefni sem er við hliðina á rafneikvæðu atómi hliðrast staðsetning þess að hærra hliðrunargildi (ppm). Auk þess að merki prótónu sýnir mismunandi hliðrunargildi eftir nánasta umhverfi hennar, skiptist merkið einnig upp eftir því hve margar prótónur eru á næstu kolefnisatómum við það kolefni sem prótónan sjálf er tengd. Þessi skipting merkisins er kölluð kúplun og fjöldi hluttoppa er gefinn með $n + 1$ þar sem n er fjöldi nálægra prótóna. Toppur sem skiptist ekki í hluttoppa kallast singlet, ef hann skiptist í tvo hluttoppa kallast hann dúblet, triplet ef hluttopparnir eru þrír o.s.frv. Prótónur sem skynja sama umhverfi, þ.e. eru á sama kolefni, kúpla ekki hver við aðra.

Samanburður á flatarmálinu undir toppunum (heildi þeirra) sýnir hlutfallslegan fjölda prótóna að baki hverjum toppi. Ef tvær prótónur eru jafngildar (í samskonar kemísku umhverfi) leggjast merkin frá þeim saman og flatarmál toppanna eykst.

Hér fyrir neðan má sjá ^{1}H-NMR rófið fyrir 2-klóróprópan, en eins og má sjá þar gefur prótónan sem er á kolefninu næst klórnum (*a* á mynd) merki í kringum 3,75 ppm með heildi sem jafngildir einni prótónu. Þessi toppur skiptist upp í sjö hluttoppa vegna 6 „nágranna“-prótóna. Prótónurnar í metýlhópunum (*b* á mynd) eru í samskonar kemísku umhverfi sem gerir það að verkum að merki þeirra leggjast saman og koma í kringum 1,5 ppm með heildi upp á 6. Þar sem þær eiga eina „nágranna“-prótónu þá kemur toppurinn sem dúblet.

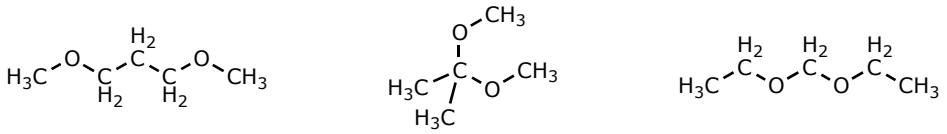


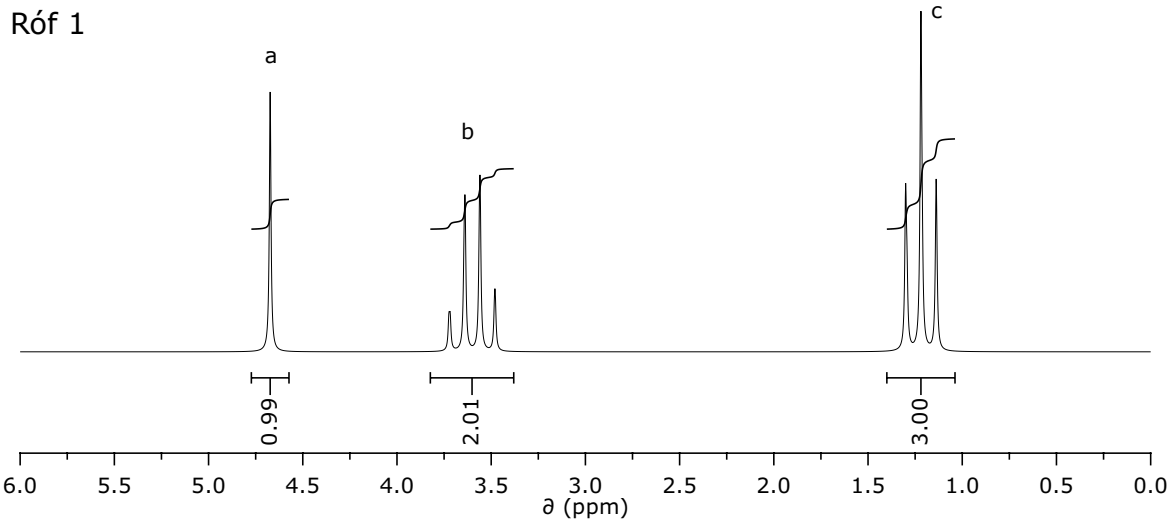
Hér að neðan eru myndir af þremur byggingarhverfum efnaformúlunnar $C_5H_{12}O_2$ auk tveggja NMR-rófa.

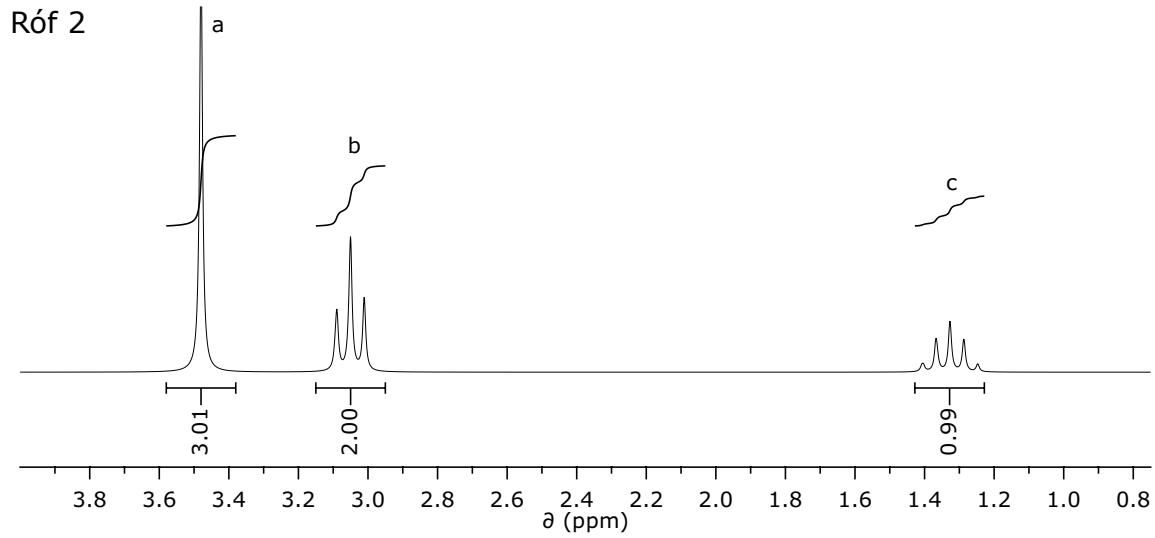
i) Teiknið upp þá byggingarhverfu sem *Róf 1* tilheyrir og merkið greinilega inn á myndina hvaða vetniskjarnar gefa hvaða merki (þið getið notað bókstafina sem eru á rófinu til að merkja inn á teikninguna ykkar).

ii) Farið eins að og í lið i) en nú fyrir *Róf 2*.

iii) Rissið upp NMR-róf þeirrar byggingarhverfu sem hvorki *Róf 1* né *Róf 2* tilheyra. Teiknið jafnframt upp byggingarhverfuna og merkið skilmerkilega hvaða merki tilheyra hvaða vetniskjörnum.







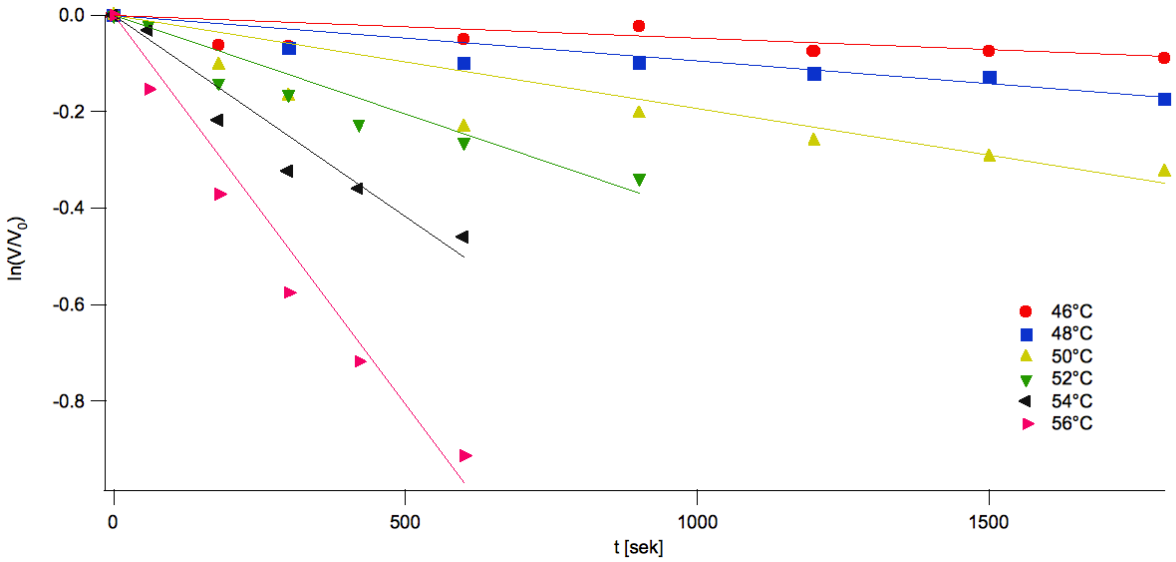
8. dæmi (val)

Ensím eru náttúrulegir hvatar sem eru nauðsynlegir lífverum því þau hraða mjög hvörfum við tiltölulega vægar aðstæður, s.s. lágt hitastig, lítinn þrýsting og því sem næst hlutlaust sýrustig. Þessir kostir ensímanna eru því oft nýttir í iðnaði þar sem annars þyrfti mjög öfgakenndar aðstæður. Að sama skapi getur það verið stór kostur að ensím eru mjög sértæk, þ.e. þau velja sér hvarfefni sín og má þannig losna við óæskilegar aukaafurðir sem oft fást með öðrum aðferðum.

Hitastig hefur mikil áhrif á virkni ensíma. Venjulega eru ensímin geymd í frosti eða í ísskáp en kjörhitastig þeirra, þ.e. það hitastig þar sem virkni ensímsins er mest, er mjög misjafnt. Eftir að kjörhitastiginu er náð og við höldum áfram að hækka hitann fara ensímin að tapa virkni vegna afmyndunar þrívíddarbyggingar þeirra. Ef við gefum okkur að ensímið afmyndist samkvæmt óafturkræfa hvarfinu:

$$\text{V} \rightarrow \text{Ó}$$

þar sem V stendur fyrir virkt ensím og Ó fyrir óvirkt má reikna afvirkjunarorkuna, E_d, útfrá lögmáli Arrheníusar. Þetta er gert með því að hita ensímið við mismunandi hitastig og taka sýni á nokkrum mismunandi tímapunktum. Sýnin eru síðan virknimæld og hlutfallslegt virknitap þeirra metið (v/v_0) þar sem v_0 er upphafshraðinn. Virkni okkar ensíms er mæld sem gleypnibreyting við 490 nm þar sem myndefnið okkar gleypir ljós af þessari bylgjulengd. Á meðfylgjandi grafi má sjá niðurstöður úr slíkri mælingu en þar hefur náttúrulegur logri verið tekinn af v/v_0 og það teiknað sem fall af tíma.



Hallatölur þessara lína eru neikvæðir hraðafastarnir, $-k$, sem notaðir eru til að meta afvirkjunarorkuna, E_d, og má finna þá í meðfylgjandi töflu.

T [°C]	k [s^{-1}]
48,0	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$
50,0	$2{,}11 \cdot 10^{-4}$
52,0	$4{,}29 \cdot 10^{-4}$
54,0	$8{,}53 \cdot 10^{-4}$
56,0	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$

i) Í raunvísindum er algebru gjarnan beitt til að fá niðurstöður á línulegt form. Sýnið hvernig koma má jöfnu Arrheníusar ($k = A \cdot e^{-E_d/RT}$) á línulegt form og hvernig finna má afvirkjunarorkuna útfrá því og þeim upplýsingum sem gefnar eru.

ii) Teiknið graf á meðfylgjandi millimetrapappír þar sem finna má E_d útfrá hallatölu og reiknið E_d. (Við reikninga má gera ráð fyrir að besta lína gangi í gengum fyrsta og síðasta punkt. Notið þrjá markverða stafi).

iii) Eftir hve langan tíma hefur ensímið tapað helming af virkni sinni við 50 °C?