Efnafræðifélag Íslands **Félag raungreinakennara**

13. Landskeppnin í efnafræði
Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

1. mars 2014, kl. 10:00-13:00.

Eftirtalin fyrirtæki og stofnanir styrkja keppnina

Háskóli Íslands
Lýsi hf.
Málning hf.
Tandur hf.
ORF Líftækni hf.
Carbon Recycling International

Almennar leiðbeiningar

1. Opnið ekki verkefnaheftin fyrr en ykkur er sagt að gera það.
2. Verkefnin eru alls átta og eru á jafnmörgum tölusettum blaðsíðum, auk forsíðu og formúlublaðs. Athugið að svo sé.
3. Einu leyfilegu hjálpargögnin eru óforritanlegar reiknivélar auk lotukerfis og formúlublaðs sem verkefninu fylgja.
4. Verkefnunum skal svarað í prófbók, ekki í verkefnaheftið. Merkið prófbækurnar með fullu nafni og kennitölu. Dugi ein bók ekki má biðja um aðra slíka. Ekki verður farið yfir rissblöð.
5. 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.
6. 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.
7. 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 séu réttir.

Helstu formúlur og fastar

Δx	$=$	$\sum_{\text{myndefni}} x - \sum_{\text{hvarfefni}} x$	pV	$=$	nRT
ΔG	$=$	$\Delta H - T\Delta S$	p	$=$	$\sum_i p_i$
ΔG°	$=$	$-RT \ln K$	q	$=$	$c_{sp} m \Delta T$
ΔG	$=$	$\Delta G^\circ + RT \ln Q$	pH	$=$	$-\log [\mathrm{H_3O^+}]$
ΔG°	$=$	$-nFE^\circ$	pK_a	$=$	$-\log K_a$
E	$=$	$E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$[\mathrm{H_3O^+}]$	$=$	$\frac{K_a}{2}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4C_{\mathrm{HA}}}{K_a}}\right)$
k	$=$	$A\, e^{-\frac{E_a}{RT}}$	pH	$=$	$pK_a + \log \frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}$
E	$=$	$h\nu$	E	$=$	$\frac{hc}{\lambda}$

N_A	$=$	$6,0223 \times 10^{23}$ mól^{-1}	1 bar	$=$	0,9869 atm
R	$=$	8,31451 J·K^{-1}·mól^{-1}	1 atm	$=$	760 torr
	$=$	0,08206 L·atm·K^{-1}·mól^{-1}	K_w	$=$	$1{,}00\times10^{-14}$
F	$=$	96485 J·V^{-1}·mól^{-1}	1 kal	$=$	4,186 J
e	$=$	$1{,}602\times10^{-19}$ C	u (amu)	$=$	$1{,}661\times10^{-27}$ kg
h	$=$	$6{,}626\times10^{-34}$ J·s	m_p	$=$	$1{,}673\times10^{-27}$ kg
c	$=$	$2{,}998\times10^{8}$ m·s^{-1}	m_e	$=$	$9{,}109\times10^{-31}$ kg

Lotukerfið

1 **H** Hydrogen 1.00794																	2 **He** Helium 4.003
3 **Li** Lithium 6.941	4 **Be** Beryllium 9.012182											5 **B** Boron 10.811	6 **C** Carbon 12.0107	7 **N** Nitrogen 14.00674	8 **O** Oxygen 15.9994	9 **F** Fluorine 18.9984032	10 **Ne** Neon 20.1797
11 **Na** Sodium 22.989770	12 **Mg** Magnesium 24.3050											13 **Al** Aluminum 26.981538	14 **Si** Silicon 28.0855	15 **P** Phosphorus 30.973761	16 **S** Sulfur 32.066	17 **Cl** Chlorine 35.4527	18 **Ar** Argon 39.948
19 **K** Potassium 39.0983	20 **Ca** Calcium 40.078	21 **Sc** Scandium 44.955910	22 **Ti** Titanium 47.867	23 **V** Vanadium 50.9415	24 **Cr** Chromium 51.9961	25 **Mn** Manganese 54.938049	26 **Fe** Iron 55.845	27 **Co** Cobalt 58.933200	28 **Ni** Nickel 58.6934	29 **Cu** Copper 63.546	30 **Zn** Zinc 65.39	31 **Ga** Gallium 69.723	32 **Ge** Germanium 72.61	33 **As** Arsenic 74.92160	34 **Se** Selenium 78.96	35 **Br** Bromine 79.904	36 **Kr** Krypton 83.80
37 **Rb** Rubidium 85.4678	38 **Sr** Strontium 87.62	39 **Y** Yttrium 88.90585	40 **Zr** Zirconium 91.224	41 **Nb** Niobium 92.90638	42 **Mo** Molybdenum 95.94	43 **Tc** Technetium (98)	44 **Ru** Ruthenium 101.07	45 **Rh** Rhodium 102.90550	46 **Pd** Palladium 106.42	47 **Ag** Silver 107.8682	48 **Cd** Cadmium 112.411	49 **In** Indium 114.818	50 **Sn** Tin 118.710	51 **Sb** Antimony 121.760	52 **Te** Tellurium 127.60	53 **I** Iodine 126.90447	54 **Xe** Xenon 131.29
55 **Cs** Cesium 132.90545	56 **Ba** Barium 137.327	57 **La** Lanthanum 138.9055	72 **Hf** Hafnium 178.49	73 **Ta** Tantalum 180.9479	74 **W** Tungsten 183.84	75 **Re** Rhenium 186.207	76 **Os** Osmium 190.23	77 **Ir** Iridium 192.217	78 **Pt** Platinum 195.078	79 **Au** Gold 196.96655	80 **Hg** Mercury 200.59	81 **Tl** Thallium 204.3833	82 **Pb** Lead 207.2	83 **Bi** Bismuth 208.98038	84 **Po** Polonium (209)	85 **At** Astatine (210)	86 **Rn** Radon (222)
87 **Fr** Francium (223)	88 **Ra** Radium (226)	89 **Ac** Actinium (227)	104 **Rf** Rutherfordium (261)	105 **Db** Dubnium (262)	106 **Sg** Seaborgium (263)	107 **Bh** Bohrium (262)	108 **Hs** Hassium (265)	109 **Mt** Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

58 **Ce** Cerium 140.116	59 **Pr** Praseodymium 140.90765	60 **Nd** Neodymium 144.24	61 **Pm** Promethium (145)	62 **Sm** Samarium 150.36	63 **Eu** Europium 151.964	64 **Gd** Gadolinium 157.25	65 **Tb** Terbium 158.92534	66 **Dy** Dysprosium 162.50	67 **Ho** Holmium 164.93032	68 **Er** Erbium 167.26	69 **Tm** Thulium 168.93421	70 **Yb** Ytterbium 173.04	71 **Lu** Lutetium 174.967
90 **Th** Thorium 232.0381	91 **Pa** Protactinium 231.03588	92 **U** Uranium 238.0289	93 **Np** Neptunium (237)	94 **Pu** Plutonium (244)	95 **Am** Americium (243)	96 **Cm** Curium (247)	97 **Bk** Berkelium (247)	98 **Cf** Californium (251)	99 **Es** Einsteinium (252)	100 **Fm** Fermium (257)	101 **Md** Mendelevium (258)	102 **No** Nobelium (259)	103 **Lr** Lawrencium (262)

1. dæmi (skylda)
Gufuhverir á háhitasvæðum gefa að mestu frá sér vatnsgufu en þó er nokkurt magn gastegunda í gufunni, einkum CO_2 og H_2S en einnig SO_2, H_2, CH_4, N_2, Ar og He. Þegar sýni eru tekin af hveragufu er gufan leidd inn í lofttæmda flösku sem inniheldur sterka lausn af NaOH eða KOH. Við það þéttist gufan í vatn, súru gösin CO_2, SO_2 og H_2S hvarfast við basann og leysast í vökvanum en hin gösin safnast fyrir í gasfasa í flöskunni.

Í einni slíkri sýnatöku í Krýsuvík var gufusýni safnað í lofttæmda flösku sem innihélt 25,0 mL af 10 M NaOH. Að sýnatöku lokinni var heildarrúmmál lausnarinnar í flöskunni 192,3 mL. Gera má ráð fyrir að rúmmál basa og sýnis leggist saman á einfaldan hátt.

(i) Ritið efnajöfnur fyrir hvörf $CO_2(g)$ og $H_2S(g)$ við $NaOH(aq)$.

Brennisteinsvetni er títrað með kvikasilfur(II)asetati og dithizone sem litvísi þar til bleikum endapunkti er náð. Efnahvarfið er:

$$H_2S(aq) + Hg(Ac)_2(aq) \rightarrow HgS(s) + 2\,HAc(aq)$$

Þrír 0,100 mL skammtar af gufusýninu voru títraðir og þurfti að meðaltali 1,573 mL af 0,00101 M $Hg(Ac)_2$ til að ná endapunkti.

(ii) Reiknið mólstyrk H_2S í gufunni í einingunni mmól/kg gufu.

Til að ákvarða styrk SO_2 í sýninu var 50 mL skammtur hvarfaður við yfirmagn af H_2O_2 og oxuðust þá öll brennisteinssambönd í sýninu yfir í súlfat (SO_4^{2-}). Súlfatið var svo fellt úr lausninni með hvarfi við baríumklóríð samkvæmt:

$$SO_4^{2-}(aq) + BaCl_2(aq) \rightarrow BaSO_4(s) + 2\,Cl^-(aq)$$

Þegar botnfallið hafði verið hreinsað og þurrkað vó það 211 mg.

(iii) Reiknið heildarmagn (mólfjölda) brennisteins (S) í sýninu.

(iv) Reiknið mólstyrk SO_2 í gufunni í einingunni mmól/kg gufu. Gera má ráð fyrir að S hafi einungis verið til staðar í gufunni sem SO_2 og H_2S.

2. dæmi (skylda)
Metýlamín (CH_3NH_2) er daufur basi sem klofnar að hluta í vatni samkvæmt:

$$CH_3HN_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons CH_3NH_3{}^+(aq) + OH^-(aq)$$

Klofningsfastinn er $K_b = 5{,}25 \times 10^{-4}$. Metýlamín er náskylt ammóníaki og getur myndað sölt líkt og ammóníumjónin, til dæmis metýlammóníumnítrat, $CH_3NH_3NO_3$.

(i) Reiknið pH 0,225 M lausnar af metýlamíni.

(ii) Reiknið pH lausnar sem fæst með því að bæta 0,0100 mólum af föstu metýlammóníumnítrati út í 120,0 mL af 0,225 M metýlamínlausn. Gera má ráð fyrir að rúmmál lausnarinnar breytist ekki við íbótina.

(iii) Reiknið fjölda móla af NaOH eða HCl sem bæta þarf út í lausnina í lið (ii) til að fá lausn með pH = 11,00. Aftur má gera ráð fyrir að rúmmál lausnarinnar breytist ekki við blöndunina.

(iv) Hvernig myndi pH lausnarinnar í lið (iii) breytast ef 100,0 mL af vatni væri bætt út í hana?

3. dæmi (skylda)
Í töflunni hér að neðan eru sýnd fimm hálfhvörf og staðalafoxunarmætti þeirra.

Hálfhvarf			E° (25°C)
$Sn^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\rightarrow$	$Sn(s)$	-0,14 V
$Sn^{4+}(aq) + 2\ e^-$	$\rightarrow$	$Sn^{2+}(aq)$	0,15 V
$Ag^+(aq) + e^-$	$\rightarrow$	$Ag(s)$	0,80 V
$Hg_2^{2+}(aq) + 2\ e^-$	$\rightarrow$	$2\ Hg(l)$	0,79 V
$Hg_2Cl_2(s) + 2\ e^-$	$\rightarrow$	$2\ Hg(l) + 2\ Cl^-(aq)$	0,27 V

(i) Reiknið staðalíspennu (E°) og jafnvægisfasta (K) við 25°C fyrir efnahvarfið

$$Sn(s) + Sn^{4+}(aq) \rightleftharpoons 2\,Sn^{2+}(aq)$$

(ii) Ritið efnajöfnu fyrir oxunar-afoxunarhvarf milli $Ag^+(aq)$ og $Sn(s)$. Reiknið staðalfríorku hvarfsins (ΔG°) og segið til um hvort það sé sjálfgengt við 25°C.

(iii) Efnið kvikasilfur(I)klóríð, Hg_2Cl_2, nefnist í daglegu tali kalómel og er fremur torleyst í vatni. Reiknið leysni, s (í g/L), kalómels í vatni við 25°C. Athugið að kvikasilfursjónin í vatnsfasanum er á forminu Hg_2^{2+}.

(iv) Reiknið staðalíspennu (E°) rafhlöðu sem byggir á eftirfarandi tveggja rafeinda oxunar-afoxunarhvarfi:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l), \qquad \Delta G^\circ = -237{,}1\ \text{kJ/mol}$$

4. dæmi (skylda)

Evkalyptól er hringeter og er meginuppistaðan í evkalyptusolíu sem er mikið notuð sem ilm- og bragðefni. Olían er unnin úr evkalyptustrénu (*Eucalyptus globulus*) en hreint evkalyptól ($C_{10}H_{18}O$) má smíða úr *p*-hýdroxýbensósýru ($C_7H_6O_3$) á eftirfarandi hátt:

$$C_7H_6O_3 \xrightarrow[H_3O^+]{CH_3CH_2OH} \mathcal{A} \xrightarrow[Pt]{H_2} \mathcal{B} \xrightarrow[H_2SO_4]{CrO_3} \mathcal{C} \xrightarrow[\text{2. vatnsrof}]{\text{1. } CH_3MgI} \mathcal{D} \xrightarrow[-H_2O]{H_3O^+} C_{10}H_{18}O$$

(i) Formlega heitir evkalyptól 1,3,3-trímetýl-2-oxabísýkló[2,2,2]oktan samkvæmt nafnakerfi IUPAC. Teiknið byggingu evkalyptóls og *p*-hýdroxýbensósýru.

(ii) Teiknið milliefnin $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, $\mathcal{C}$ og $\mathcal{D}$.
Efnaformúlur þeirra eru (í sömu röð): $C_9H_{10}O_3$, $C_9H_{16}O_3$, $C_9H_{15}O_3$ og $C_{10}H_{20}O_2$.

5. dæmi (val)
Hemóglóbín (Hb) flytur súrefni eftir blóðrásinni frá öndunarfærum hryggdýra út í vefi þeirra. Hver hemóglóbínsameind getur bundist allt að fjórum súrefnissameindum sem síðan losna aftur í vefjunum samkvæmt:

$$\mathrm{Hb(O_2)_n} \rightleftharpoons \mathrm{Hb} + n\mathrm{O_2}, \qquad K_D = \frac{[\mathrm{Hb}] \cdot [\mathrm{O_2}]^n}{[\mathrm{Hb(O_2)_n}]} = 8{,}15 \times 10^{-5}$$

Mettunarstig hemóglóbíns, α, segir til um hve stórt hlutfall súrefnisbindistaða hemóglóbíns í blóðinu er setið af súrefni, og er skilgreint svo:

$$\alpha = \frac{p^h}{p^h + K_D}$$

þar sem h er svokallaður Hill-stuðull sem hefur gildið 2,80 fyrir hemóglóbín og p er hlutþrýstingur súrefnis. Hann er 0,0533 bar í bláæðablóði (á leið til lungnanna) en 0,133 bar í slagæðablóði (á leið frá lungunum).

(i) Reiknið mettunarstig hemóglóbíns í bláæðablóði og slagæðablóði.

Einn lítri af blóði inniheldur 150 g af hemóglóbíni, sem hefur mólmassa 64500 g/mól.

(ii) Reiknið það rúmmál súrefnis (við 1,00 bar og 37°C) sem flytja má í einum lítra slagæðablóðs.

(iii) Hve stórt hlutfall súrefnisins sem bundið er í slagæðablóði verður eftir í vefjum líkamans á hringrás blóðsins?

Meðalorkuþörf fullvaxta manns á hverjum degi er um 8000 kJ. Þegar líkaminn brennir fitu fást 400 kJ fyrir hvert mól súrefnis.

(iv) Reiknið meðaldælugetu hjartans (í lítrum á mínútu) miðað við að allri daglegu orkuþörf líkamans sé fullnægt með fitubrennslu.

6. dæmi (val)

Í tilraun þar sem ákvarða átti hraðalögmál fyrir sundrun vetnisperoxíðs (H_2O_2) með joðíð (I^-) sem hvata, var 3% lausn af H_2O_2 (sem svarar til 30 g af H_2O_2 í 1 L vatns) blandað við 0,1 M KI lausn og vatn í mismunandi hlutföllum. Við hvarfið myndast súrefnisgas og var myndunarhraði þess mældur við 25° og 1 atm. Niðurstöðurnar má sjá í töflunni hér að neðan:

Tilraun	$V_{H_2O_2}$ (mL)	V_{KI} (mL)	V_{H_2O} (mL)	r_{O_2} (mL/mín)
1	25	50	75	4,4
2	50	50	50	8,5
3	100	50	0	17,5
4	50	25	75	4,25
5	50	100	0	16,5

(i) Ákvarðið stig hvarfsins, bæði með tilliti til H_2O_2 og I^-.

(ii) Ritið jöfnu efnahvarfsins og ákvarðið hraðalögmál þess.

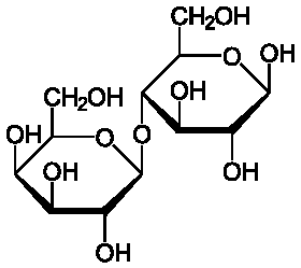
(iii) Reiknið mólstyrk H_2O_2 við upphaf tilraunar nr. 4 og eftir að hvarfið hefur gengið í 4,0 mínútur.

Hvarfgangurinn er talinn vera tveggja skrefa:

$$\begin{aligned} H_2O_2 + I^- &\overset{k_1}{\rightarrow} H_2O + IO^- \\ IO^- + H_2O_2 &\overset{k_2}{\rightarrow} O_2 + I^- + H_2O \end{aligned}$$

(iv) Ákvarðið, með hliðsjón af hraðalögmálinu úr lið (ii) hvort bæði skrefin séu jafnhröð eða hvort þau hafi ólíkan hraða. Ef svo er, hvort er þá hraðatakmarkandi? Rökstyðjið.

7. dæmi (val)
Laktósi, eða mjólkursykur, er tvísykra sem finna má í mjólkurvörum og er m.a. unninn úr mysu. Laktósi er samsettur úr einsykrunum D-galaktósa og D-glúkósa og klofnar í þær þegar tvísykran er vatnsrofin. Bygging laktósa er sýnd hér að neðan (í Haworth-vörpun).



(i) Teiknið D-galaktósa og D-glúkósa í Fischer-vörpun.

(ii) Teiknið laktósasameind í prófheftið og merkið inn á myndina:

  (a) O-atómið sem H^+ ræðst á við vatnsrof.

  (b) C−O tengið sem rofnar við vatnsrof.

  (c) C-atómið sem myndi hvarfast við Fehlings-hvarfefni, en það er notað til að greina afoxandi sykrur.

Eftir vatnsrofið má afoxa sykrurnar með vetni yfir málmhvata og fást þá fjölalkóhólin (pólýólin) sorbitól og galaktitól.

(iii) Teiknið sorbitól og galaktitól í Fischer-vörpun og segið til um hvort þau eru ljósvirk (snúa skautuðu ljósi) eða ekki. Merkið hendnimiðjur séu þær til staðar.

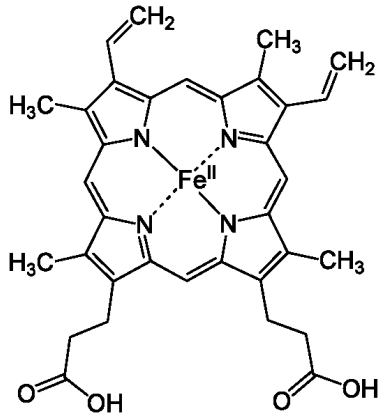
8. dæmi (val)
Það er algeng nálgun að líta á rafeindir í samtengdu π-kerfi línulegra lífrænna sameinda sem agnir í einvíðum mættisbrunni („ögn í kassa“). Út úr þeim reikningum koma leyfileg orkuþrep rafeindanna sem háð eru einni skammtatölu, n, og eru gefin með:

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

þar sem m er massi rafeindarinnar, h er fasti Plancks og L er lengd „kassans.“

Samkvæmt reglu Hunds mega einungis tvær rafeindir sitja á hverju orkuþrepi og því er auðvelt að raða þeim í orkuþrepin. Þannig eru t.d. neðstu þrjú þrepin setin í π-kerfi sameindarinnar hexatríens, sem hefur sex rafeindir. Þá er talað um að hæsta setna orkuþrep sameindarinnar (stundum táknað HOMO) hafi skammtatöluna $n = 3$.

Málin flækjast svolítið þegar „kassinn“ fær aðra vídd eins og gerist í flötum sameindum með π-kerfi. Dæmi um það er járn-heme komplexið í hemóglóbíni, en rafeindum í π-kerfi þess má lýsa sem ögnum í tvívíðum ferningslaga kassa með kantlengd $L = 1{,}0$ nm.



Þá eru orkuþrep rafeindanna háð tveimur skammtatölum, n_x og n_y, og leyfileg gildi eru:

$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2), \qquad n_x, n_y = 1, 2, 3, \ldots$$

(i) Teiknið upp mynd sem sýnir afstæða orku neðstu 17 orkuþrepanna í járn-heme.

(ii) Í π-kerfi sameindarinnar eru 26 rafeindir. Hverjar eru skammtatölur hæsta setna orkuþreps sameindarinnar í grunnástandi?

(iii) Hver er orka rafeindar í hæsta setna orkuþrepi sameindarinnar?

(iv) Reiknið bylgjulengd ljóseindar sem getur örvað rafeind úr hæsta setna orkuþrepi járn-hemes yfir í lægsta ósetna orkuþrepið.

(v) Setjið fram jöfnu fyrir leyfilegum orkugildum rafeindar í þrívíðum teningslaga kassa með kantlengd L.