

2. Landskeppnin í efnafræði

Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

22. febrúar 2003, fyrir hádegi. Leyfilegur tími er 180 mínútur.

Eftirtalin fyrirtæki og stofnanir styrkja keppnina

- Menntamálaráðuneytið
- Bankastjórn Seðlabankans
- Ensímtækni ehf.
- Málning ehf.
- Prokaria ehf.
- Genis ehf.
- Sementsverksmiðjan ehf.

Almennar leiðbeiningar

1. Opnið ekki verkefnaheftin fyrr en ykkur er sagt að gera það.
2. Verkefnin eru alls átta og eru á átta tölusettum blaðsíðum, auk forsíðu og formúlu-
blaðs. Athugið að svo sé.
3. Einu leyfilegu hjálpargögnin eru óforritanlegar reiknivélar auk lotukerfis og formúlu-
blaðs 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

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sum_{\text{myndefni } x} - \sum_{\text{hvarfefni } x} & pV &= nRT \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S & p &= \sum_i p_i \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ & q &= C\Delta T \\ \Delta G &= \Delta G^\circ + RT \ln Q & pH &= -\log [H_3O^+] \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K & pK_a &= -\log K_a \\ E &= E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q & [H_3O^+] &= \frac{K_a}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4C_0}{K_a}} \right) \\ k &= A e^{-\frac{E_a}{RT}} & pH &= pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \\ E &= h\nu & E &= \frac{hc}{\lambda} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_A &= 6,0223 \times 10^{23} \text{ mól}^{-1} & 1 \text{ bar} &= 0,9869 \text{ atm} \\ R &= 8,3144 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mól}^{-1} & 1 \text{ atm} &= 760 \text{ torr} \\ &= 0,08206 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mól}^{-1} & K_w &= 1,00 \times 10^{-14} \\ F &= 96485 \text{ J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mól}^{-1} & 1 \text{ kal} &= 4,186 \text{ J} \\ e &= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} & m_e &= 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ h &= 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} & c &= 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Lotukerfið

1 H 1.0079																	18 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.409	31 Ga 69.723	32 Ge 72.64	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 *	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 #	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (264)	108 Hs (277)	109 Mt (268)	110 Uun (281)	111 Uuu (272)	112 Uub (285)	114 Uuq (289)					

* Lanthanide series

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Actinide series

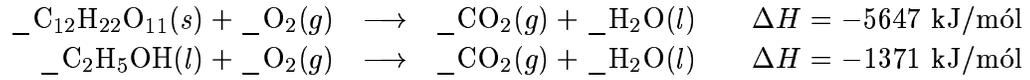
89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)
--------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

1. dæmi (skylda)

Manneskja nokkur vegur 75 kg. Hún þarf að innbyrða 2500 kílókaloríur af orku daglega til að þrífast.

- (i) Hversu mikið magn (í g) af súkrósa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) þarf manneskjan að hesthúsa á dag til að fullnægja orkuþörf dagsins? En ef eldsneytið er etanól (C_2H_5OH), hversu mikið magn (í L) þyrfti hún að drekka af 5% (rúmmálshlutfall) etanóllausn? Eðlismassi etanóls er $0,79 \text{ g/cm}^3$.

Bruni efnanna í líkamanum fer fram samkvæmt jöfnunum (það þarf að stilla þær):



- (ii) Gerum ráð fyrir að líkaminn sé lokað kerfi og allur massinn sé í formi vatns. Miðað við þessa orkuinntöku, hversu mikið myndi líkamshitinn hækka á dag? Varmarýmd vatns er $c_{sp} = 4,186 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.
- (iii) Gerum nú ráð fyrir að manneskjan nái að halda líkamshitanum stöðugum með því að losa orkuna sem losnar við bruna efnanna að ofan með uppgufun vatns úr líkamanum. Hversu mikið magn (í g) af vatni þyrfti að láta gufa upp á hverjum degi til að viðhalda líkamshitanum? Gufunarvarmi vatns er 44 kJ/mól .

2. dæmi (skylda)

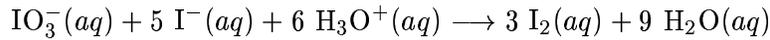
Mjólkursýra, 2-hýdroxýprópansýra, er dauf einvirk sýra sem myndast við loftháða frumuöndun, til dæmis í vöðvum við mikla áreynslu. Mjólkursýran sem losnar út í blóðið getur breytt sýrustigi þess, en er hlutleyst af bikarbonati, HCO_3^- , sem myndar jafnalausn (stuðpúðalausn, bufferlausn) í blóðinu ásamt tilsvarendi sýru sinni, kolsýru, H_2CO_3 . Mjólkursýra hefur $K_a = 1,4 \times 10^{-4}$, kolsýra hefur $K_{a_1} = 4,5 \times 10^{-7}$ og $K_{a_2} = 4,7 \times 10^{-11}$.

- (i) Reiknið pH gildi $5,00 \times 10^{-3}$ M lausnar af mjólkursýru.
- (ii) Reiknið gildi jafnvægisfastans í hvarfi mjólkursýru við bikarbonatjónina.
- (iii) Reiknið pH gildi lausnar sem fæst með því að bæta $2,00 \times 10^{-3}$ mólum af mjólkursýru á föstu formi út í 1,00 L af 0,030 M natriumbikarbonatlausn. Gerið ráð fyrir að rúmmálið breytist ekki við viðbótina og að mjólkursýran hvarfist öll.
- (iv) Mælingar á sýrustigi blóðs í manni sýndu að pH gildi blóðsins lækkaði úr 7,40 í 7,00 við mikla líkamlega áreynslu. Gerið ráð fyrir að blóðkerfi mannsins fyrir áreynsluna sé 5,00 L af blóði með sýrustig 7,40 og $[\text{HCO}_3^-] = 0,022$ M. Hvað losnuðu mörg mól af mjólkursýru út í blóðið?

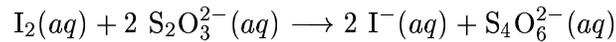
3. dæmi (skylda)

Mælingar á uppleystu súrefni, $O_2(aq)$, í vötnum og sjó er grundvöllur þess að geta lagt mat á sum efnaferli, til dæmis öndun og tillífun. Aðferð Winklers frá 1888 er áreiðanleg aðferð til að ákvarða magn $O_2(aq)$ og er enn notuð í vatna- og hafrannsóknunum. Aðferðin byggir á jodtítrun, þ.e. títrun jods, I_2 , með þíósúlfati.

- (i) Þíósúlfatlausn, $S_2O_3^{2-}(aq)$, er stöðluð með því að hvarfa þekktu magni af $IO_3^-(aq)$ við yfirmagn af $I^-(aq)$ í súrri lausn samkvæmt



og jodið sem myndast er svo títrað með þíósúlfatlausn samkvæmt



Í 10,00 mL af $1,667 \times 10^{-3} M IO_3^-$ lausn er sett yfirmagn af NaI og lausnin síðan títruð með 0,4773 mL af $S_2O_3^{2-}$ lausn. Hver er mólstyrkur $S_2O_3^{2-}$?

- (ii) Flaska með þekktu rúmmáli er stútfyllt af sjó og tveimur hvarfefnalausnum bætt út í; $MnCl_2(aq)$ og blöndu af $NaOH(aq)$ og $NaI(aq)$. Hvarfefnalausnirnar sökkva til botns. Flöskunni er síðan lokað þéttingsfast án þess að nokkur loftbóla verði eftir og innihaldinu blandað vel saman. Við blöndun hvarfefnanna myndast $Mn(OH)_2(s)$ sem hvarfast við $O_2(aq)$ og $MnO(OH)(s)$ myndast. Lausnin er síðan gerð súr með brennisteinssýru og hvarfast þá I^- og $MnO(OH)$ og mynda Mn^{2+} og I_2 .

Stillið efnahvörfin milli $Mn(OH)_2$ og O_2 annars vegar og $MnO(OH)$ og I^- hins vegar.

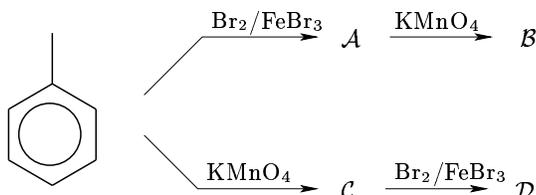
Að lokum er jodið títrað með þíósúlfati eins og í lið (i). Með þessari röð efnahvarfa fæst óbeint hvarf á milli $O_2(aq)$ og $S_2O_3^{2-}$. Hvert er hvarfhlutfall þeirra?

- (iii) Sjósýni af 1000 m dýpi norðaustur af Langanesi var safnað í flösku og 0,50 mL skömmtum af $MnCl_2(aq)$ og $NaOH(aq)/NaI(aq)$ hvarflausnum bætt út í. Flöskunni var síðan lokað þéttingsfast en heildarrúmmál hennar var þá 58,12 mL. Að lokum var sjósýnið sýrt og það títrað með 0,3389 mL af $S_2O_3^{2-}$ lausninni úr lið (i). Hver er styrkur $O_2(aq)$ í sjósýninu? Gefið svarið í einingunum mg/L og mL $O_2(g)/L$ við staðalaðstæður, STP (1 atm og $0^\circ C$), miðað við að súrefnisgasið hegði sér eins og kjörgas.

4. dæmi (skylda)

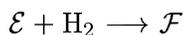
Til er ein tegund mælitækja sem gerir efnafræðingum kleyft að mæla merki eða toppa frá frumeindum (atómum), þar sem staðsetning hvers topps er háð efnafræðilegu umhverfi viðkomandi frumeindar. Út frá fjölda og staðsetningum mældra toppa frá sameind má ákvarða byggingu hennar. Til dæmis mælast fjögur kolefnisumhverfi í 3-metýl-bútanóli, en fimm vetnisumhverfi í hlutföllunum 6:2:2:1:1. Á það skal bent að mælitækið greinir aðeins meðalumhverfi frumeindar ef frumeindahópar snúast hratt og auðveldlega um einföld efnatengi eða ef sveigjanlegir hringir eru í sameindinni.

- (i) Tólúen er hvarfað á eftirfarandi tvo vegu:



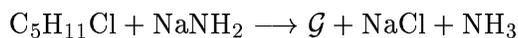
Fjögur arómatísk kolefnisumhverfi eru í \mathcal{B} . Sýnið sameindabyggingar efnanna \mathcal{A} , \mathcal{B} , \mathcal{C} og \mathcal{D} .

- (ii) Þegar efnasambandið \mathcal{E} , C_5H_8 , var fullvetnað



fékkst efni \mathcal{F} með sameindaformúluna C_5H_{10} . Sýnið allar mögulegar byggingarhverfur (byggingarísómerur) \mathcal{F} .

- (iii) Þrjú kolefnisumhverfi mælast hjá \mathcal{F} . Hverjar eru mögulegar byggingarhverfur \mathcal{E} ?
- (iv) Þegar 2,2-dímetýl-1-klóróprópan er hvarfað við sterka basann NaNH_2 fæst mettað efni \mathcal{G} með sameindaformúlu C_5H_{10} , samkvæmt:



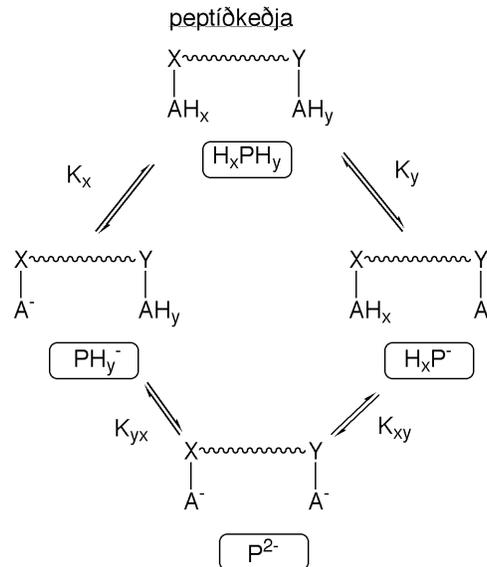
\mathcal{G} hefur aðra eiginleika en \mathcal{F} . Þrjú kolefnisumhverfi mælast hjá \mathcal{G} og tvö vetnisumhverfi í hlutföllunum 2:3. Þrjú kolefnisumhverfi mælast einnig hjá \mathcal{E} . Hverjar eru byggingarhverfur \mathcal{E} , \mathcal{F} og \mathcal{G} ?

- (v) Sýnið allar rúmhverfur (rúmísómerur, *e.* stereoisomers) \mathcal{F} . Hversu margar þessara rúmhverfa eru handhverfur (andhverfur, *e.* enantiomers)? Tilgreinið hversu mörg vetnisumhverfi eru í hverri rúmhverfu og í hvaða hlutföllum þau eru.

5. dæmi (val)

Salt amínósýru, táknað $[\text{H}_3\text{NCHR}(\text{COOH})\text{Cl}]$, hefur sýruklofningsfastana K_{a_1} og K_{a_2} ef R hópurinn er hlutlaus.

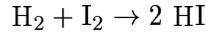
- (i) Sýnið sameindabyggingar plús- og mínushlaðinna forma amínósýru auk hlutlausa formsins miðað við hlutlausan R hóp.
- (ii) Ísóelektrískur (eða ísójónískur) punktur amínósýru, pI , kallast það pH gildi lausnar þegar jafn mikið er af plús- og mínushlöðnum formum amínósýrunnar. Við þetta sýrustig færast amínósýran ekki til í rafsviði. Hvert er samband pI gildisins við klofningsfasta amínósýrunnar?
- (a) $pI = \frac{p(K_{a_1} + K_{a_2})}{2}$
 (b) $pI = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}$
 (c) $pI = \frac{pK_{a_1}}{pK_{a_2}}$
 (d) $pI = pK_{a_1} - pK_{a_2}$
- (iii) Nokkrar amínósýrur hafa súra eða basíska virkniþópa á R hópnum. Salt aspartíksýru, $[\text{H}_3\text{NCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}]\text{Cl}$, hefur pK_a gildin $pK_{a_1} = 1,95$, $pK_{a_2} = 3,71$ og $pK_{a_3} = 9,66$. Teiknið sameindabyggingar plús- og mínushlöðnu forma sýrunnar auk hlutlausa formsins. Sýnið hvernig ríkjandi form sýrunnar breytist með pH gildi lausnar og hvaða pK_a gildi eiga við hverja formbreytingu. Hvert er pI gildi aspartíksýru?
- (iv) Peptíðkeðja með hlutlausum R hópum hefur tvo sýruvirka hópa sem eru táknaðir AH_x og AH_y . Keðjan er því tvívirk sýra, H_2P (eða H_xPH_y), með klofningsfastana K_{a_1} og K_{a_2} . Klofningsfastar sýruvirku hópanna eru K_x , K_y , K_{yx} og K_{xy} , og eiga við eftirfarandi:



Leiðið út samband K_{a_1} við K_x og K_y annars vegar og samband K_{a_2} við K_{yx} og K_{xy} hins vegar. Ábending: $[\text{HP}^-] = [\text{PH}_y^-] + [\text{H}_x\text{P}^-]$.

6. dæmi (val)

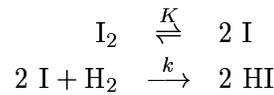
Upphafshraði, v_0 , efnahvarfsins



var mældur við 100°C og mismunandi upphafsstyrki hvarfefnanna. Eftirfarandi niðurstöður fengust:

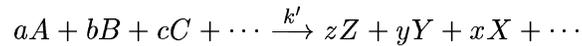
$[\text{H}_2]$	$[\text{I}_2]$	v_0
0,35 M	0,60 M	$1,78 \times 10^{-15} \text{ M/s}$
0,70 M	0,60 M	$3,56 \times 10^{-15} \text{ M/s}$
0,70 M	1,20 M	$7,11 \times 10^{-15} \text{ M/s}$

- (i) Hvert er hraðalögmál hvarfsins samkvæmt þessum niðurstöðum?
(ii) Við þetta hitastig er hvarfgangurinn talinn vera í tveimur skrefum, nefnilega



þar sem fyrri skrefið er hraðgengt jafnvægi með jafnvægisfasta K en seinna skrefið er hraðatakmarkandi og hefur hraðafasta k . Reiknið hraðalögmál hvarfsins miðað við þennan hvarfgang. Passar það við tilraunaniðurstöðurnar hér að ofan?

Ábending: Ef skrefið

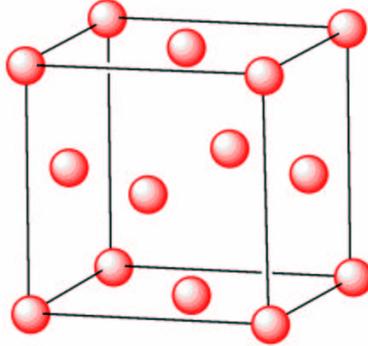


er hraðatakmarkandi, er hraðalögmál hvarfsins $v = k'[A]^a[B]^b[C]^c \dots$.

- (iii) Þegar hitastigið var hækkað úr 100°C í 200°C hækkaði hraðafastinn hundraðþúsundfalt, nefnilega $k_{200} = 1,07 \times 10^5 \cdot k_{100}$. Finnið virkjunarorku hvarfsins, E_a .
(iv) Orkan sem þarf til að slíta $\text{I}-\text{I}$ tengið er 151 kJ/mól . Útskýrið hvers vegna seinna skrefið í hvarfganginum er hraðatakmarkandi.
(v) Hraða efnahvarfsins má tákna sem $v = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt}$. Finnið jöfnu fyrir $[\text{H}_2]$ sem fall af tíma, t . Gerið ráð fyrir ofgnótt I_2 þannig að $[\text{I}_2]$ sé fasti.

7. dæmi (val)

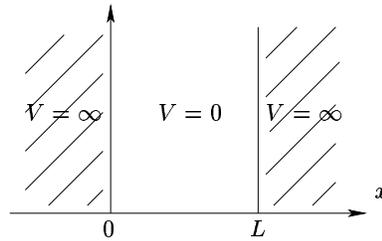
Flest föst efni hafa reglulega kristalbyggingu sem endurtekur sig lotubundið. Minnstu byggingareiningar slíks kristals eru kallaðar einingarsellur. Með því að raða einingarsellunum saman, líkt og kubbum, fæst bygging kristalsins. Myndin hér að neðan sýnir hliðlæga teningslaga (*e. face centered cubic*) einingarsellu, þar sem frumeindirnar eru á hornum og miðjum hliðum tenings. Gull og platína eru meðal þeirra málma sem kristallast í slíka byggingu.



- (i) Hve margar frumeindir eru í einni hliðlægri teningslaga einingarsellu?
- (ii) Miðað við að frumeindirnar í sellunni snertist, hversu hátt hlutfall rúmmáls sellunnar er tómt?
- (iii) Í miðju sellunnar er holrúm sem kallað er átffötungshola. Ýmsir kristallar efna-sambanda, einkum salta, eru þannig að frumeindir einnar gerðar mynda hliðlæga teningslaga einingarsellu og frumeindir annarrar gerðar sitja í átffötungsholunni. Hver er geisli frumeindar, r , sem kæmist fyrir í þessari holu, miðað við að stærri frumeindirnar snertist og geisli þeirra sé R ?
- (iv) Hversu margar átffötungsholur eru í einingarsellunni?

8. dæmi (val)

Látum ögn vera í „einvíðum kassa“, þar sem mættið er $V(x) = 0$ eins og sýnt er á myndinni hér að neðan.



Ögnin kemst ekki út fyrir bilið $0 \leq x \leq L$, því þar er mættið óendanlega stórt. Skammtafræðin leiðir í ljós að orka agnar í slíku mætti er skömmtuð, $E_n = \frac{h^2}{8mL^2}n^2$, þar sem h er fasti Plancks, m er massi agnarinnar, L er lengdin á kassanum og $n = 1, 2, 3, \dots$. Sérhvert orkuþrep E_n samsvarar svigrúmi í frumeind, svo sem s -svigrúmi. Rafeindir í π -tengjakerfi sameindarinnar hexatríen



má meðhöndla sem agnir í einvíðum kassa, þar sem lengd kassans er jöfn lengd kolefniskeðjunnar. Meðalfjarlægðin milli aðliggjandi kolefnisfrumeinda í kerfinu er $1,40 \text{ \AA}$.

- (i) Hve margar rafeindir eru í kassanum?
- (ii) Hver er skammtatala hæsta setna orkuþreps sameindarinnar (*e.* highest occupied molecular orbital, HOMO)?
- (iii) Hver er skammtatala lægsta ósetna orkuþreps sameindarinnar (*e.* lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)?
- (iv) Hvaða bylgjulengd ljóss þarf hexatríensameindin að gleypa til að örva rafeind úr hæsta setna orkuþrepi sínu (HOMO) í lægsta ósetna orkuþrepið (LUMO)?