Efnafræðifélag Íslands **Félag raungreinakennara**

20. Landskeppnin í efnafræði

Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

20. mars 2021, kl. 9:45-13:00

Almennar leiðbeiningar

- Ekki opna verkefnaheftið fyrr en þú hefur fengið merki.
- **Lestur prófs:** Þú hefur 15 mínútur til að lesa þetta hefti áður en þú byrjar að vinna. Ekki skrifa eða reikna á þessum tíma. Merki verður gefið þegar 15 mínútna lestrartíma er lokið. Þá hefur þú 3 klst til að ljúka verkefninu.
- **Dæmin eru alls sjö og vega þau öll jafnt, en sex dæmi gilda. Dæmi 1-4 eru skyldudæmi en valin verða til stiga þau tvö dæmi sem eru best leyst af dæmum 5-7 (val).** Þú mátt semsagt sleppa að leysa eitt af dæmum 5-7 ef þú kýst svo.
- Verkefnið er á **7** tölusettum blaðsíðum, auk forsíðu og formúlublaðs. Athugaðu að svo sé.
- Einu leyfilegu hjálpargögnin eru óforritanlegar reiknivélar auk lotukerfis og formúlublaðs sem verkefninu fylgja.
- Verkefnunum skal svarað í prófbók, ekki í verkefnaheftið. Merktu prófbækurnar með fullu nafni og kennitölu. Dugi ein bók ekki má biðja um aðra slíka. Ekki verður farið yfir rissblöð.
- Verkefnin eru öll í nokkrum liðum. Ef einhverjum lið er svarað rangt og svarið notað í síðari liðum verður ekki dregið frá í seinni liðum svo framarlega sem útreikningarnir séu réttir.
- Gangi þér vel og góða skemmtun.

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°	$=$	$\Delta H^\circ - T\Delta^\circ S$	q	$=$	$c_{sp} m \Delta T$
ΔG°	$=$	$-RT \ln K$	pH	$=$	$-\log [H_3O^+]$
ΔG	$=$	$\Delta G^\circ + RT \ln Q$	pK_a	$=$	$-\log K_a$
ΔG°	$=$	$-nFE^\circ$	$[H_3O^+]$	$=$	$\frac{K_a}{2}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4C_{\text{HA}}}{K_a}}\right)$
E	$=$	$E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	pH	$=$	$pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
k	$=$	$A\, e^{-\frac{E_a}{RT}}$	E	$=$	$\frac{hc}{\lambda}$
E	$=$	$h\nu$	$V_{\text{kúla}}$	$=$	$\frac{4}{3}\pi r^3$
$t_{1/2}$	$=$	$\frac{[A]_0}{2k}$ (0. stigs hvarf)	$[A]_t$	$=$	$-kt + [A]_0$ (0. stigs hvarf)
$t_{1/2}$	$=$	$\frac{0{,}693}{k}$ (1. stigs hvarf)	$\ln[A]_t$	$=$	$-kt + \ln[A]_0$ (1. stigs hvarf)
$t_{1/2}$	$=$	$\frac{1}{k[A]_0}$ (2. stigs hvarf)	$\frac{1}{[A]_t}$	$=$	$kt + \frac{1}{[A]_0}$ (2. stigs hvarf)

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 mmHg
	$=$	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 1,008																	2 **He** helium 4,003
3 **Li** lithium 6,941	4 **Be** beryllium 9,012											5 **B** boron 10,81	6 **C** carbon 12,01	7 **N** nitrogen 14,01	8 **O** oxygen 16,00	9 **F** fluorine 19,00	10 **Ne** neon 20,18
11 **Na** sodium 22,99	12 **Mg** magnesium 24,31											13 **Al** aluminum 26,98	14 **Si** silicon 28,09	15 **P** phosphorus 30,97	16 **S** sulfur 32,07	17 **Cl** chlorine 35,45	18 **Ar** argon 39,95
19 **K** potassium 39,10	20 **Ca** calcium 40,08	21 **Sc** scandium 44,96	22 **Ti** titanium 47,88	23 **V** vanadium 50,94	24 **Cr** chromium 52,00	25 **Mn** manganese 54,94	26 **Fe** iron 55,85	27 **Co** cobalt 58,93	28 **Ni** nickel 58,69	29 **Cu** copper 63,55	30 **Zn** zinc 65,39	31 **Ga** gallium 69,72	32 **Ge** germanium 72,61	33 **As** arsenic 74,92	34 **Se** selenium 78,96	35 **Br** bromine 79,90	36 **Kr** krypton 83,80
37 **Rb** rubidium 85,47	38 **Sr** strontium 87,62	39 **Y** yttrium 88,91	40 **Zr** zirconium 91,22	41 **Nb** nubidium 92,91	42 **Mo** molybdenum 95,94	43 **Tc** technetium (98)	44 **Ru** ruthenium 101,1	45 **Rh** rhodium 102,9	46 **Pd** palladium 106,4	47 **Ag** silver 107,9	48 **Cd** cadmium 112,4	49 **In** indium 114,8	50 **Sn** tin 118,7	51 **Sb** antimony 121,8	52 **Te** tellurium 127,6	53 **I** iodine 126,9	54 **Xe** xenon 131,3
55 **Cs** caesium 132,9	56 **Ba** barium 137,3	71 **Lu** lutetium 175,0	72 **Hf** hafnium 178,5	73 **Ta** tantalum 180,9	74 **W** tungsten 183,8	75 **Re** rhenium 186,2	76 **Os** osmium 190,2	77 **Ir** iridium 192,2	78 **Pt** platinum 195,1	79 **Au** gold 197,0	80 **Hg** mercury 200,6	81 **Tl** thallium 204,4	82 **Pb** lead 207,2	83 **Bi** bismuth 209,0	84 **Po** polonium (209)	85 **At** astatine (210)	86 **Rn** radon (222)
87 **Fr** francium (223)	88 **Ra** radium 226	103 **Lr** lawrencium (262)	104 **Rf** rutherfordium (261)	105 **Db** dubnium (262)	106 **Sg** seaborgium (266)	107 **Bh** bohrium (264)	108 **Hs** hassium (269)	109 **Mt** meitnerium (268)	110 **Ds** darmstadtium (281)	111 **Rg** roentgenium (272)	112 **Cn** copernicium (285)	113 **Uut** ununtrium	114 **Fl** flerovium (289)	115 **Uup** ununpentium	116 **Lv** livermorium (293)	117 **Uus** ununseptium	118 **Uuo** ununoctium
				57 **La** lanthanum 138,9	58 **Ce** cerium 140,1	59 **Pr** praseodymium 140,9	60 **Nd** neodymium 144,2	61 **Pm** promethium (145)	62 **Sm** samarium 150,4	63 **Eu** europium 152,0	64 **Gd** gadolinium 157,3	65 **Tb** terbium 158,9	66 **Dy** dysprosium 162,5	67 **Ho** holmium 164,9	68 **Er** erbium 167,3	69 **Tm** thulium 168,9	70 **Yb** ytterbium 173,0
				89 **Ac** actinium (227)	90 **Th** thorium 232,0	91 **Pa** protactinium 231,0	92 **U** uranium 238,0	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)

Dæmi 1 Eldsneytið ammóníak (skylda)

Í töflunni hér að neðan má sjá staðalmyndunarvermi og staðalóreiðu nokkurra efna við 25 °C og 1 atm. Notaðu gildi úr þessari töflu í þeim liðum sem þú telur þig þurfa að nota þau.

Efni	ΔH_f^o (kJ/mól)	S^o(J/(mól · K))
$N_2(g)$	0,00	153,30
$O_2(g)$	0,00	205,14
$H_2(g)$	0,00	130,68
$NH_3(g)$	-46,11	192,45
$H_2O(l)$	-285,83	69,91
$H_2O(g)$	-241,82	188,83

Nokkur eldsneyti hafa verið kynnt til sögunnar sem arftakar bensíns og dísels. Eitt slíkt eldsneyti er ammóníak. Framleiðsla ammoníaks (NH_3) fer fram með efnaferli sem kennt er við Haber-Bosch. Þá er $NH_3(g)$ eingöngu framleitt úr vetni (sem hægt er að fá með rafgreiningu vatns) og N_2 sem fæst úr andrúmslofti. Þetta hvarf er jafnvægishvarf.

a) Ritaðu stillta efnajöfnu fyrir framleiðslu ammóníaks með Haber-Bosch efnaferlinu.

b) Hvaða massa þarf af vatni til að framleiða 1,00 kg af ammóníaki þegar vetni er útvegað með rafgreiningu á vatni?

c) Hver er vermibreyting (ΔH^o) fyrir framleiðslu 1,00 móls ammóníaks?

d) Hver er jafnvægisfasti efnahvarfsins við 25 °C og 1 atm?

Einn af kostum þess að nota ammoníak sem eldsneyti er að við bruna þess við stýrðar aðstæður er hægt að sjá til þess að einu myndefnin við brunann eru upphafsefni framleiðslunnar, þ.e. vatn og N_2.

e) Ritaðu stillta efnajöfnu fyrir bruna ammóníaks.

Þegar efni brenna er oft talað um tvenns konar vermibreytingar, lægra brunagildi (e. lower heating value, LHV) og hærra brunagildi (e. higher heating value, HHV), þar sem munur á gildunum fer eftir því hvort vatnið sem myndast við brunann er í gas- eða vökvafasa. Hærra brunagildið á við um það tilfelli þar sem meiri orka losnar við brunann og lægra brunagildið það tilfelli þar sem minni orka losnar.

f) Segðu til um hvort **lægra** brunagildið samsvari myndun vatns sem gas eða vökva.

g) Reiknaðu vermibreytinguna þegar 1,00 mól af ammóníaki er brennt og vatnið myndast í þeim fasa sem þú svaraðir í f-lið.

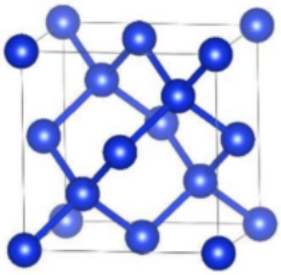
Ammóníak væri hægt að nota á venjulegar díselvélar með tiltölulega litlum breytingum á vélinni. Við 25 °C þarf þrýstingur að vera 10 bar til þess að ammóníak sé á fljótandi formi og þannig er hægt að dæla því á bíla í geymsluhólf.

h) Hversu langt er hægt að keyra með ammóníak sem eldsneyti á bíl sem dælt hefur verið á 40 L af ammóníaki? Bíllinn þarf 250 MJ af orku til að keyra 100 km. Eðlismassi ammóníaks við 25°C og 10 bar er 0,62 kg/L.

Dæmi 2 Ákvörðun á tölu Avógadrósar (skylda)

Árið 2019 voru allar SI grunneiningarnar endurskilgreindar. Skoðum hvaða áhrif það hafði á tölu Avógadrósar. Gamla skilgreiningin var að tala Avógadrósar, N_A, var „sá fjöldi atóma sem er til staðar í 0,012 kg af kolefnissamsætunni ^{12}C“. Með öðrum orðum, þá hafði samansafn N_A ^{12}C atóma massann 0,012 kg.

Til að ákvarða N_A út frá tilraun, hefði þurft að vigta nákvæmlega 0,012 kg af ^{12}C. Í stað þess var hins vegar útbúinn stakur kísil (Si) kristall sem innihélt einungis samsætuna ^{28}Si. Svo gott sem fullkomin kúla var útbúin úr þessum kristal til að ákvarða N_A. Kísil kristallinn var með svipaða byggingu og demantur, eða einingarsellu eins og sýnd er á myndinni hér að neðan.



a) Með því að skoða fjölda atóma í hornum, á hliðum og inni í einingarsellunni, ákvarðaðu fjölda kísil atóma, Si, sem eru í einni einingarsellu.

Skoðum eðlismassa kísil kúlunnar. Við getum gert ráð fyrir að lengd hverrar hliðar á einingarsellunni sé a (einingin metrar). Atómmassi ^{28}Si er $m = 28{,}09u$, þar sem u er skilgreint sem:

$$u = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{N_A} \text{ kg}$$

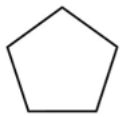
b) Skrifaðu niður jöfnu fyrir eðlismassann, d [kg/m^3], sem fall af n, m, N_A og a. Þar sem n er fjöldi atóma innan einingarsellunnar og a er hiðarlengd einingarsellunnar.

Radíus, r, kísil kúlunnar var mældur $r = 4{,}69$ cm. Massi kúlunnar reyndist vera $w = 1{,}00$ kg. Hliðarlengd einingarsellunnar var ákvörðuð $a = 5{,}43$ Å með röntgenkristalgreiningu.

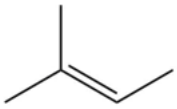
c) Reiknaðu gildið á tölu Avógadrósar, N_A. Gefðu svarið þitt með þremur markverðum tölustöfum.

Dæmi 3 Lífræn efnafræði (skylda)

Gefin eru tvö vetniskolefni sem bæði hafa efnaformúluna C_5H_{10}:



Cyclópentan



2-metýl-2-búten

a) Nú er einu vetnisatómi skipt út fyrir klóratóm og þannig búin til ný efnasambönd með efnaformúlu C_5H_9Cl. Teiknaðu skýrar byggingar allra mögulegra efnasambanda sem hægt er að mynda með þessum hætti úr

   i) Cyclópentan

   ii) 2-metýl-2-búten

b) Annað efnasambandið (cyclópentan eða 2-metýl-2-buten) hvarfast greiðlega við vatn í viðurvist sýruhvata, og myndefnið er alkóhól. Segðu til um hvort efnanna tveggja hvarfast á þennan hátt og teiknaðu byggingu alkóhól myndefnisins.

c) Hvort efnanna er varmafræðilega stöðugra, cyclopentan eða 2-metýl-2-búten? Útskýrðu.

d) Ef sameind inniheldur **ekki** spegilplan, þá er sameindin hendin. Hvorki cyclopentan né 2-metýl-2-býten eru hendin efnasambönd. Teiknaðu **hendið** efnasamband sem hefur efnaformúluna C_5H_{10}. Það nægir að teikna aðra handhverfuna.

Dæmi 4 Efnafræði hvera (skylda)

Þetta dæmi snýr að efnafræði hvera. Eftirfarandi efnahvörf geta gagnast við útreikninga þessa dæmis:

$$Cd(OAc)_2 + H_2S \rightarrow CdS + 2HOAc$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Vatn úr tilteknum hver inniheldur bæði þíósúlfat, $S_2O_3^{2-}$, og vetnissúlfíð, H_2S. Ofgnótt af kadmíum acetati, $Cd(OAc)_2$, var bætt við 100,0 mL af þessu hveravatni og þá myndaðist 9,50 mg af botnfalli, sem var svo síað frá lausninni og fjarlægt.

Sterkja myndar bláan lit með I_2 og I^- og má þannig nota sem litvísi. Litlu magni af sterkju var bætt við lausnina og þar næst var vatnslausn af I_2/KI (styrkur $I_2 = 2{,}50 \cdot 10^{-2}$ mól/L) bætt hægt út í. Eftir að 7,30 mL af I_2/KI lausninni hafði verið bætt út í, varð lausnin blá að lit.

a) Reiknaðu styrk brennisteins (S) í upphaflega hverasýninu, sem á uppruna úr þíósúlfatjónum. Svaraðu í einingunni mg/L.

b) Reiknaðu styrk brennisteins (S) í upphaflega hverasýninu, sem á uppruna úr vetnissúlfíði. Svaraðu í einingunni mg/L.

Hverir sem innihalda meira en 2 mg af brennisteini sem er upprunninn úr H_2S, HS^-, S^{2-} og $S_2O_3^{2-}$ í hverju 1,00 L af hveravatni eru þekktir sem „brennisteinshverir“. Í 1,00 L hverasýni var sýrustigið mælt pH = 8,000. Styrkur S^{2-} í sýninu reyndist vera $[S^{2-}] = 1{,}00 \cdot 10^{-8}$ mól/L. Heildarmagn þíósúlfats í sýninu mældist $5{,}26 \cdot 10^{-5}$ mól.

c) Reiknaðu styrk brennisteins í þessum hver sem á uppruna úr þíósúlfati. Svaraðu í einingunni mg/L.

d) Reiknaðu styrk brennisteins í þessum hver sem á uppruna úr H_2S, HS^- og S^{2-}. Fyrstu tveir sýrufastarnir fyrir vetnissúlfíð eru $K_1 = 9{,}5 \cdot 10^{-8}$ og $K_2 = 1{,}30 \cdot 10^{-14}$. Svaraðu í einingunni mg/L.

Dæmi 5 Niðurbrot BrO (val)

Niðurbrot bróm mónoxíðs á gasfasa, BrO(g), getur gerst á tvo vegu:

$$2\mathrm{BrO}(g) \rightarrow \mathrm{O_2}(g) + 2\mathrm{Br}(g) \qquad (1)$$

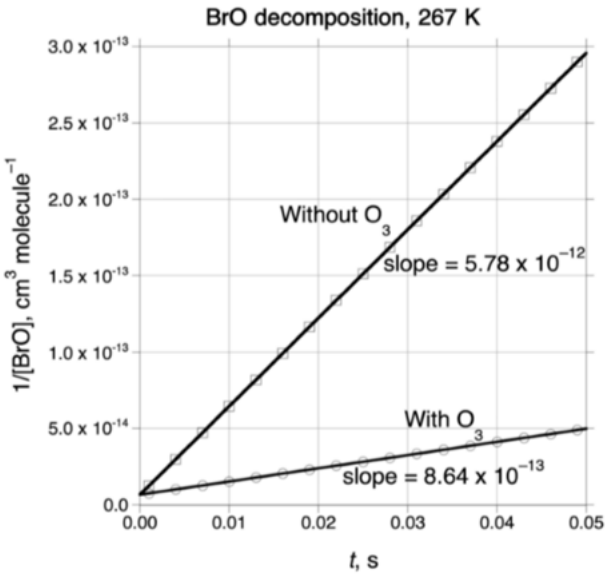
$$2\mathrm{BrO}(g) \rightarrow \mathrm{O_2}(g) + \mathrm{Br_2}(g) \qquad (2)$$

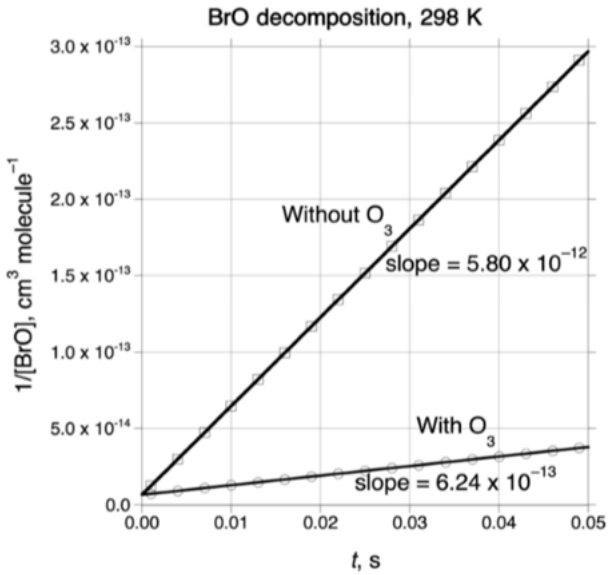
BrO(g) myndast úr Br(g) í viðurvist ósons, $O_3(g)$, en myndunin gerist mun hraðar en bæði hvörf (1) og (2):

$$\mathrm{Br}(g) + \mathrm{O_3}(g) \rightarrow \mathrm{BrO}(g) + \mathrm{O_2}(g) \qquad \textit{hratt}$$

Niðurbrot BrO(g), var mælt við tvenns konar aðstæður, annars vegar í viðurvist ofgnóttar af ósoni („With O_3“ á grafi), og hins vegar án ósóns („Without O_3“ á grafi).

Niðurbrot BrO(g) var mælt við tvö hitastig, 267 K og 298 K, og bæði í viðurvist ofgnóttar af ósoni og án ósons. Niðurstöður mælinga sjást í gröfunum hér að neðan. Þar er 1/[BrO] dregið upp sem fall af tíma. ([BrO] er styrkur í einingunni sameindir/cm^3). (Slope = hallatala).





a) Hvert er stig niðurbrots BrO þegar það brotnar niður án O_3? Rökstyddu svarið með vísun í mæliniðurstöður.

b) Nú var, við 298 K, útbúið sýni af BrO í N_2 með upphafsstyrk $4{,}0 \cdot 10^{14}$ sameindir/cm^3. Hversu langan tíma mun taka styrk BrO að helmingast?

c) Hvort er niðurbrot BrO hraðara eða hægara í viðurvist ofgnóttar ósons? Rökstyddu svarið, annars vegar með vísun í mæliniðurstöður, hins vegar með efnafræðilegri útskýringu, þ.e. vísun í efnahvörfin sem eiga sér stað.

d) Reiknaðu gildin á hraðaföstum efnahvarfa (1) og (2), þ.e. k_1 og k_2, við 298 K.

e) Reiknaðu virkjunarorku niðurbrots á BrO í viðurvist ofgnóttar af ósoni.

Dæmi 6 Rafgreining koparlausnar (val)

Hér að neðan er tafla með katóðuspennugildum fyrir nokkur hálfhvörf. Notaðu þau gildi sem þú telur þig þurfa við lausn dæmisins:

Hálfhvarf	E^o, V	Hálfhvarf	E^o, V
$Cu^+(aq) + e^- \rightarrow Cu(s)$	0,518	$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	0,337
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$	1,780	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	1,229
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0,000		

Lausn var útbúin með því að leysa upp $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ í vatni, og brennisteinssýru svo bætt í lausnina þar til pH = 1,00. Rúmmál þessarar lausnar var 0,500 L. Þá var rafskautum komið fyrir í lausninni og hún rafgreind með stöðugum 0,120 A straumi. Öllu gasi sem myndaðist við skautin var safnað í sitt hvort ílátið.

Við upphaf rafgreiningarinnar myndaðist gas við anóðuna, en ekkert gas myndaðist við katóðuna. Eftir 10,0 mín af rafgreiningu fór að myndast gas við katóðuna líka. Rafgreiningunni var haldið áfram þar til jafn mikið gas hafði myndast við bæði skautin.

a) Ritaðu stillta efnajöfnu fyrir hvarfið sem átti sér stað við byrjun rafgreiningarinnar.

b) Hvers vegna fór að myndast gas við katóðuna eftir 10,0 mínútur?

c) Hversu mörg mól af $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ voru upphaflega leyst upp?

d) Hver var íspenna sellunnar (e. cell potential, E) við upphaf rafgreiningar, við 298 K? (Í lofti er hlutþrýstingur $O_2(g)$ 0,20 atm og hlutþrýstingur $H_2(g)$ 10^{-4} atm).

e) Hvaða gas myndaðist við anóðuna?

f) Hvaða gas myndaðist við katóðuna eftir t = 10,0 mínútu markið?

g) Eftir hve langan tíma frá því að rafgreiningin hófst hefur jafn mikið af gasi myndast við bæði rafskautin?

Dæmi 7 Hlutþrýstingur gass í gosi (val)

Fyrir gös sem eru með smá leysanleika í vatni, þá er mólhlutfall gassins sem er uppleyst í vatninu, x_i, í beinu hlutfalli við hlutþrýsting gassins fyrir ofan lausnina, P_i. Þetta samband er kallað lögmál Henrys og má setja fram á eftirfarandi hátt:

$$P_i = k_H x_i$$

þar sem k_H er Henry stuðullinn. Í þessu dæmi má hunsa rúmmálsbreytingu vatns sem gæti orðið vegna þrýstingsbreytinga.

Þegar kemur að gosdrykkjum þá skiptir leysni gass í vatni í lokuðu íláti miklu máli. Nú er ílát (V = 570 mL) fyllt af vatni (V_l = 500 mL). Ílátinu er svo lokað og sett undir þrýsting með CO_2 gasi (P_0 = 50 atm). Kerfinu er svo leyft að standa við 10 °C þar til gas-vökva jafnvægi er komið á og hluti gassins því orðið uppleyst í vatninu. Þá hefur hlutþrýstingur CO_2 yfir lausninni lækkað og er nú orðinn P_{CO_2}. Henry stuðull CO_2 við 10 °C er $k_H = 0{,}104 \cdot 10^4$ atm, og við getum hunsað efnahvarf CO_2 við vatnið.

a) Leiddu út jöfnu fyrir mólfjölda CO_2 í gasformi í ílátinu, n_g, sem fall af P_{CO_2}, sem og öðrum þekktum stærðum.

b) Leiddu út jöfnu fyrir mólfjölda CO_2 sem er uppleyst í vatninu, n_l, sem fall af n_w, P_{CO_2} og k_H, þar sem n_w er mólmagn vatnsins.

c) Reiknaðu P_{CO_2} [atm] og magn CO_2 [mól] uppleyst í vatninu (n_l).

d) Gasrúmmál, GV, koltvíoxíðs uppleysts í vatni er mælt sem N GV þar sem N er rúmmál gassins við 0 °C og 1 atm í 1 L af lausn. Það er, ef rúmmál uppleysts gass í 1 L af lausn er 2 L við 0 °C og 1 atm er sagt að lausnin sé 2 GV. Reiknaðu hversu mörg GV vatnslausnin í dæminu samsvarar.