3. Landskeppnin í efnafræði
Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

21. febrúar 2004, fyrir hádegi. Leyfilegur tími er 180 mínútur.

Eftirtalin fyrirtæki styrkja keppnina

- Bankastjórn Seðlabankans
- Össur hf.
- Ensímtækni ehf.
- Málning ehf.
- Prokaria ehf.
- Tandur hf.
- Sementsverksmiðjan hf.

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 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	$=$	$\sum_{myndefni} x - \sum_{hvarfefni} x$	pV	$=$	nRT
ΔG	$=$	$\Delta H - T\Delta S$	p	$=$	$\sum_i p_i$
ΔG°	$=$	$\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	q	$=$	$C\Delta T$
ΔG	$=$	$\Delta G^\circ + RT \ln Q$	pH	$=$	$-\log [H_3O^+]$
ΔG°	$=$	$-RT \ln K$	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	$=$	$\frac{hc}{\lambda}$

N_A	$=$	$6,0223 \times 10^{23}$ mól^{-1}	1 bar	$=$	0,9869 atm
R	$=$	8,3144 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	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 **H** 1.0079																	2 **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											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)

Permanganatjónin, MnO_4^-, er sterkur oxari og hefur einkennandi dökkfjólubláan lit. Hún er því mikið notuð við efnagreiningar þar sem oxunar/afoxunar efnahvörf koma við sögu. Venjulega er sýnið þá títrað með $KMnO_4$ lausn með þekktan styrkleika og endapunkti er náð þegar lausnin fær á sig fjólubláan lit.

Slíkar permanganatlausnir eru oft staðlaðar með því að títra þekkt magn af frumstaðalefni eins og natríumoxalati, $Na_2C_2O_4$, í súru umhverfi. Við títrunina myndast m.a. Mn^{2+} og CO_2. Jafna hvarfsins er:

$$2\,MnO_4^-(aq) + 5\,C_2O_4{}^{2-}(aq) + 16\,H^+(aq) \rightarrow 2\,Mn^{2+}(aq) + 10\,CO_2(g) + 8\,H_2O(l)$$

(i) Þegar 0,1278 g af $Na_2C_2O_4$ voru títruð með $KMnO_4$ lausn af óþekktum styrk þurfti 33,31 mL til að ná jafngildispunkti. Hver er mólstyrkur $KMnO_4$ lausnarinnar?

Ein hefðbundinna efnagreininga sem framkvæmdar eru með permanganattítrunum er greining á járni í málmgrýti. Þá er sýnið leyst upp og öllu járninu komið á tvígilt form, Fe^{2+}, t.d. með hvarfi við tinklórið, $SnCl_2$. Að lokum er tvígilda járnið títrað með permanganatlausninni og oxast þá yfir í þrígilt járn, Fe^{3+}. Permanganatið afoxast yfir í Mn^{2+} líkt og áður. Lausnin fær daufan fjólubláan lit þegar jafngildispunkti er náð.

(ii) Hvers vegna þarf að byrja á að koma öllu járninu á tvígilt form?

(iii) Ritið stillta efnajöfnu fyrir hvarfið milli MnO_4^- og Fe^{2+}.

(iv) 0,4572 g sýni úr málmgrýti var títrað með lausninni úr lið (i) og þurfti til þess 36,42 mL. Hver er massaprósenta járns í málmgrýtinu?

2. dæmi (skylda)

Í lokað ílát, með breytilegu rúmmáli, sem haldið er við fastan þrýsting, $p = 1{,}00$ atm, eru sett 10,00 mg af glúkósa ($C_6H_{12}O_6(s)$). Í upphafi er ílátið fullt af andrúmslofti (að rúmmáli 21% súrefni og 79% köfnunarefni) og rúmmál þess er 5,00 L. Hitastigið er 25°C.

	$\Delta_f H$ (kJ mól^{-1})	C_p (J K^{-1} mól^{-1})
$N_2(g)$	0	29,1
$O_2(g)$	0	29,4
$H_2O(l)$	-285,8	75,3
$H_2O(g)$	-241,8	33,6
$CO_2(g)$	-393,5	37,1
$N_2O(g)$	82,1	38,5
$NO_2(g)$	33,2	37,2
$C_6H_{12}O_6(s)$	-1274	140

(i) Ritið stillta efnajöfnu sem lýsir bruna glúkósa í andrúmslofti.

(ii) Er unnt að brenna allan glúkósann (skv. efnahvarfinu í lið (i)) við þessar aðstæður? Ef ekki, hversu mikið verður afgangs af glúkósanum?

(iii) Hvert er lokahitastigið í ílátinu eftir efnahvarfið? Gerið hér ráð fyrir að allur varminn sem myndast við brunann fari í að hita efnin í ílátinu.

(iv) Hvert er rúmmál ílátsins eftir brunann? Gerið ráð fyrir að hitastigið hafi náð svarinu úr lið (iii).

3. dæmi (skylda)

Koldíoxíð, CO_2, leysist í vatni og virkar þar sem sýra. Sýran kallast kolsýra og klofnar í tveimur skrefum. Sýruklofningsfastar CO_2 við 0°C eru:

$$\begin{aligned} CO_2(g) + H_2O(l) &\rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H^+(aq) & \quad pK_{a1} = 6{,}630 \\ HCO_3^-(aq) + H_2O(l) &\rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq) & \quad pK_{a2} = 10{,}640 \end{aligned}$$

Við lausn eftirfarandi verkefna má gera ráð fyrir að upplausn CO_2 í vatninu hafi ekki áhrif á rúmmál þess.

(i) Formlegur mólstyrkur CO_2 í vatni sem er fullmettað af CO_2 við hlutþrýsting $p_{CO_2} = 1{,}00$ bar við 0°C er 0,0752 M. Reiknið rúmmál CO_2 gass sem leysa má í einum lítra af vatni.

(ii) Reiknið jafnvægisstyrk vetnisjóna og koldíoxíðs í vatni sem er fullmettað af CO_2 og hefur hlutþrýsting $p_{CO_2} = 1{,}00$ bar við 0°C.

(iii) Reiknið jafnvægisstyrk vetnisjóna og koldíoxíðs í 0,0100 M vatnslausn af natríumbíkarbonati ($NaHCO_3$) sem er fullmettuð af CO_2 og hefur hlutþrýsting $p_{CO_2} = 1{,}00$ bar við 0°C. Líta má framhjá sjálfjónun vatns.

(iv) Leysni kalsíumkarbonats, $CaCO_3$, í vatni við 0°C er 0,012 g/L. Reiknið styrk kalsíumjóna í mettaðri vatnslausn af $CaCO_3$.

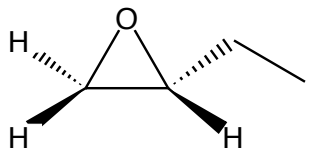
(v) Kalsíumkarbonat í jarðvegi hvarfast við CO_2 sem er uppleyst í grunnvatninu samkvæmt:

$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq) \qquad pK = 4{,}25$$

Reiknið leysnimargfeldi $CaCO_3$.

4. dæmi (skylda)

Epoxýð er hringlaga etersameind þar sem eitt súrefnisatóm myndar þríhring með aðliggjandi kolefnisatómum:

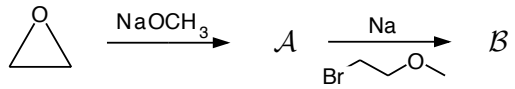


1,2-epoxýbútan

Vegna hringspennunnar er mjög auðveld að rjúfa tengið á milli súrefnis- og kolefnisatóms sem leiðir til þess að hringurinn opnast og hýdroxýlhópur myndast við annað aðliggjandi kolefnisatómanna. Þetta getur gerst ef kjarnsækinn hópur gerir árás á kolefnið í hringnum. Vatnsrof (*e. hydrolysis*) epoxýðs á sér stað þegar vatn opnar hringinn og díól myndast. Hvarfgangur fyrir vatnsrof epoxýðs er mismunandi eftir því hvort það gerist við súrar eða basískar aðstæður.

(i) Sýnið hvarfgang fyrir vatnsrof 1,2-epoxýbútans annars vegar við súrar og hins vegar við basískar aðstæður.

Kjarnarófsmælingar (NMR) er öflug mælingatækni sem efnafræðingar nota til að komast að því hver raunveruleg bygging ákveðins efnis getur verið. ^{13}C-NMR mælir mismunadi umhverfi kolefnisatóma í efnasambandi. Til dæmis sýnir ^{13}C-NMR-róf af 1,2-epoxýbútani fjögur merki (toppa). ^{1}H-NMR-róf mælir mismunandi umhverfi vetnisatóma í efnasambandinu og flatarmál merkja gefur tilkynna fjölda vetnisatóma sem standa á bak við hvert merki. Til dæmis sýnir ^{1}H-NMR-róf af 1,2-epoxýbútani fimm merki í hlutföllunum 1:1:1:2:3. Taka verður tillit til að NMR-tækið mælir meðalumhverfi sameinda ef sameindahópar snúast hratt og frjáls snúningur er um efnatengin.



etenoxíð

(ii) Efnið $\mathcal{A}$ hefur sameindaformúluna $C_3H_8O_2$. ^{13}C-NMR-rófið af $\mathcal{A}$ sýnir þrjú merki og ^{1}H-NMR-rófið sýnir fjögur merki í hlutföllunum 3:2:2:1. Sýnið sameindabyggingu $\mathcal{A}$.

(iii) Efnið $\mathcal{B}$ hefur sameindabygginguna $C_6H_{14}O_3$. ^{13}C-NMR-rófið af $\mathcal{B}$ sýnir þrjú merki og ^{1}H-NMR-rófið sýnir þrjú merki í hlutföllunum 3:2:2. Sýnið sameindabyggingu $\mathcal{B}$.

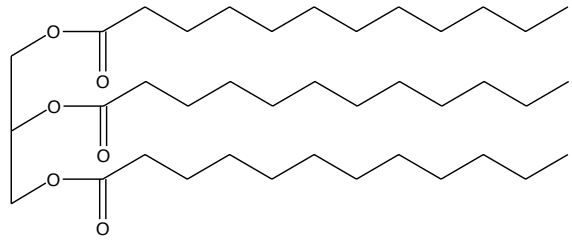
(iv) Þegar efnasambandið 2,3-epoxýpentan er vatnsrofið við súrar aðstæður fæst efnasambandið $\mathcal{C}$. Sýnið sameindabyggingu $\mathcal{C}$. Tilgreinið fjölda merkja sem $\mathcal{C}$ myndi sýna á ^{1}H-NMR-rófinu og í hvaða hlutföllum.

(v) Sýnið allar rúmhverfur (*e. stereoisomers*) sem til eru af $\mathcal{C}$. Sýnið hvaða rúmísómerur eru handhverfur (*e. enantiomers*).

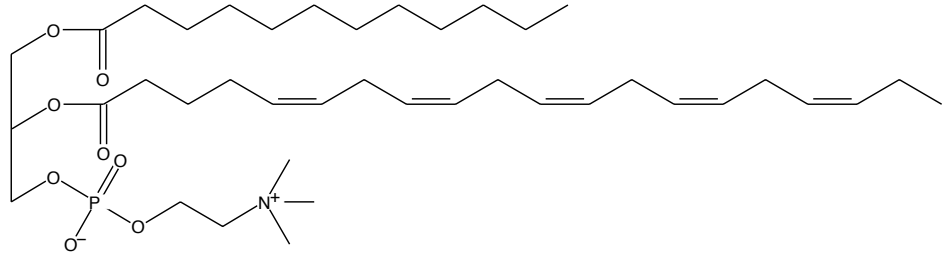
5. dæmi (val)

Efnin $\mathcal{A}$ og $\mathcal{B}$ tilheyra stórum efnaflokki. Þessi flokkur lífefna gegnir margvíslegu hlutverki í náttúrunni, ekki síst þar sem mörg þessara efnasambanda eru forverar annarra mikilvægra efna.

$\mathcal{A}$



$\mathcal{B}$



(i) Til hvaða efnaflokks heyra efnin $\mathcal{A}$ og $\mathcal{B}$? Hvað kallast efnin? Hvaða hlutverk gegna þau í frumum mannslíkamans?

(ii) Lýsið skautunareiginleikum $\mathcal{A}$ og $\mathcal{B}$. Hvernig myndu efnin haga sér í vatnsumhverfi?

(iii) Sýnið og nefnið öll efnasambönd sem verða til þegar $\mathcal{A}$ er meðhöndlað með NaOH(aq).

(iv) Sýnið og nefnið öll efnasambönd sem myndast þegar $\mathcal{B}$ er meðhöndlað með NaOH(aq).

(v) Þegar $\mathcal{B}$ er meðhöndlað með NaOH(aq) myndast m.a. tvær lífrænar sýrur. Hvaða efnafræðilegi munur er á þeim? Hvor þessara lífrænu sýra hefur lægra bræðslumark?

(vi) Finndu allar hendnimiðjur (*e. stereocenters*) sem finnast í $\mathcal{A}$ og $\mathcal{B}$. Hve margar rúmhverfur (*e. stereoisomers*) eru til af efnunum? Er $\mathcal{A}$ hendin (*e. chiral*) sameind? En $\mathcal{B}$? Teiknið handhverfur (*e. enantiomers*) $\mathcal{A}$ og/eða $\mathcal{B}$, ef þær eru hendnar.

6. dæmi (val)

$^{131}_{53}$I er geislavirk samsæta joðs sem er talsvert notuð í heilbrigðisvísindum, meðal annars til að greina óreglu í starfsemi skjaldkirtils. Samsætan er geislavirk og hrörnar með β^- geislun í $^{131}_{54}$Xe á örvuðu formi. Xenon frumeindin sendir því næst frá sér γ geisla með þekkta tíðni. Með því að telja γ geislana má ákvarða magn og dreifingu geislavirka joðsins í líkamanum.

(i) Með hliðsjón af ofangreindu, hvert er eðli β^- geislunar?

(ii) Ritið efnajöfnu og hraðalögmál fyrir sundrun $^{131}_{53}$I?

(iii) Helmingunartími $^{131}_{53}$I er 8,1 dagar. Eftir hve langan tíma er magn $^{131}_{53}$I í líkamanum komið niður í 10% af innteknu magni?

(iv) Geislavirkt króm er líka notað í heilbrigðisgeiranum, einkum til að fylgjast með rauðum blóðkornum. Fjórar algengustu samsætur króms eru:

samsæta	massi (u)	hlutmergð
$^{50}_{24}$Cr	49,946050	4,345 %
$^{52}_{24}$Cr	51,940512	83,789 %
$^{53}_{24}$Cr	52,940654	9,501 %
$^{54}_{24}$Cr	53,938885	2,365 %

Reiknið mólmassa króms samkvæmt þessari töflu.

(v) SI einingin fyrir geislavirkni er becquerel (Bq) en einnig er algengt að nota einingu curie (Ci) sem er skilgreind þannig að

$$1 \text{ Ci} = 3{,}7 \times 10^{10} \text{ Bq} = 3{,}7 \times 10^{10} \text{ hrörnanir/s.}$$

$^{51}_{24}$Cr er geislavirkt. Það hefur frumeindamassa 50,9 u og helmingunartími þess er 27,7 dagar. Hver er geislavirkni (í Ci) 1,00 g sýnis af $^{51}_{24}$Cr?

7. dæmi (val)
Beer-Lambert lögmálið lýsir því hvernig ljósgleypni (A) efnis er háð mólstyrk (c) þess í lausn og vegalengdinni (d) sem ljósið ferðast í lausninni:

$$A = \varepsilon dc$$

þar sem ε kallast mólargleypni og er háð bæði gerð efnisins og lausnarinnar sem og öldulengd ljóssins sem beint er í gegn um lausnina.

Metýlrautt nefnist litarefni, sem er þeirrar náttúru að í lausn við súrar aðstæður er litarefnið rautt á lit, en við basískar aðstæður er það gult. Látum HMR tákna rauða litarefnið og er þá form þess MR^- við basískar aðstæður.
Eftirfarandi niðurstöður fengust með því að mæla ljósgleypni HMR og MR^- við tvær bylgjulengdir, annars vegar við súrar aðstæður ($[MR^-] = 0$) og hins vegar við basískar aðstæður ($[HMR] = 0$):

	$\varepsilon_{\lambda=430\text{ nm}}$ ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)	$\varepsilon_{\lambda=521\text{ nm}}$ ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
HMR	2096	28808
MR^-	11250	1654

Almennt verður Beer-Lambert jafnan

$$A = \varepsilon_{\lambda,\text{HMR}} dc_{\text{HMR}} + \varepsilon_{\lambda,\text{MR}^-} dc_{\text{MR}^-}$$

fyrir ljósgleypni lausnar sem inniheldur bæði form litarefnisins, HMR og MR^-, við bylgjulengd λ.

Í lausn við pH = 5,56 mælist ljósgleypnin $A = 0{,}220$ við $\lambda = 430$ nm og $A = 0{,}114$ við $\lambda = 521$ nm. Ljósið fer í gegnum 1,00 cm af lausn. Hvert er pK_a gildi sýrunnar HMR?

8. dæmi (val)

Prótín eru mjög stór lífefnahópur og koma fyrir í öllum lífverum. Þau eru mjög mismunandi að gerð og gegna mismunandi hlutverkum. Sem dæmi um prótín má nefna keratín sem finnst í húð og nöglum spendýra, fíbróín í silki og kóngulóarvef og fjölda ensíma sem hvata margvísleg efnahvörf í frumum. Öll prótín hafa það sameiginlegt að vera gerð úr einingum sem kallast amínósýrur. Þær tengjast saman og mynda langar og flóknar keðjur.

(i) Allar amínósýrur í náttúrunni eru L-amínósýrur. Sýnið grunnbyggingu amínósýra.

(ii) Peptíðtengi er amíð tengi á milli α-kolefna tveggja amínósýra. Sýnið með vokmyndum hvers vegna snúningur um peptíðtengið er heftur.

(iii) Sýnið byggingarformúlu peptíðkeðjunar L-Lys-L-Ala-L-Asp.

(iv) Jafnhleðslupunktur kallast það sýrustig þar sem heildarhleðsla amínósýru, peptíðs eða prótíns er núll. Sýnið byggingarformúlu keðjunnar L-Lys-L-Ala-L-Asp í jafnhleðslupunktinum.

(v) Gerið grein fyrir þeim fjórum stigum sem notuð eru til að lýsa byggingu prótína.