Efnafræðifélag Íslands **Félag raungreinakennara**

4. Landskeppnin í efnafræði
Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

26. febrúar 2005, kl. 10:00-13:00.

Eftirtalin fyrirtæki styrkja keppnina

Sparisjóður Reykjavíkur og nágrennis
Bankastjórn Seðlabankans
Actavis hf.
Össur hf.
Verkfræðistofa Guðmundar og Kristjáns hf.
Málning ehf.
Ensímtækni ehf.
Prokaría ehf.
Lyfjaþróun hf.
Sementsverksmiðjan hf.
J&P Árnason ehf.

Almennar leiðbeiningar

1. Opnið ekki verkefnaheftin fyrr en ykkur er sagt að gera það.
2. Verkefnin eru alls átta og eru á níu 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)
Magnesíum er eitt þeirra steinefna sem eru líkamanum nauðsynleg. Það finnst helst í vöðvum og beinum mannslíkamans en einnig í mörgum gerðum ensíma. Magnesíum er auðleyst í súrum lausnum en í basískum lausnum fellur það út sem magnesíumhýdroxíð, $Mg(OH)_2$. Leysnimargfeldi magnesíumhýdroxíðs er 5,61 $\times 10^{-12}$ við 25°C.

(i) Reiknið leysni (í g/L) magnesíumhýdroxíðs í hreinu vatni.

(ii) Reiknið leysni (í g/L) magnesíumhýdroxíðs í vatnslausn með pH=10,00.

Kalsíum er annað nauðsynlegt steinefni og er aðalbyggingarefni beina og tanna. Í náttúrunni finnst kalsíum helst á formi kalksteins, $CaCO_3$.

(iii) Þegar kalksteinn er hitaður upp í 500°C breytist hann í kalsíumoxíð. Skrifið stillta efnajöfnu fyrir þetta efnahvarf. Sýnið hamtákn.

Magnesíum og kalsíum má meðal annars fá úr mjólk. Jónir beggja málmanna mynda komplex með EDTA (etýlendíamíntetraedikssýru) sem bindur þær í hlutföllunum 1:1, til dæmis

$$Ca^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow CaEDTA^{2-}.$$

10,16 g mjólkursýni var títrað með 0,04000 M EDTA lausn og þurfti 12,52 mL af EDTA lausninni til að ná jafngildispunkti. Annað mjólkursýni, 10,27 g, var fyrst gert sterklega basískt með KOH og því næst títrað með sömu EDTA lausn. Nú þurfti 9,25 mL til að ná jafngildispunkti.

(iv) Reiknið massahlutföll kalsíums og magnesíums í mjólkinni.

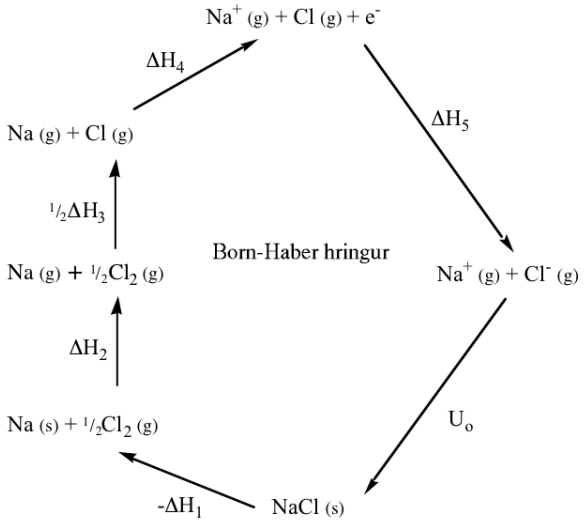
2. dæmi (skylda)
Grindarorka (U_0) er staðalenþalpíubreyting sem verður við myndun fasts jónaefnis úr jónum á loftkenndu formi,

$$\mathrm{M}^+(g) + \mathrm{X}^-(g) \rightarrow \mathrm{MX}(s)$$

til dæmis $\mathrm{Na}^+(g)$ + $\mathrm{Cl}^-(g) \rightarrow \mathrm{NaCl}(s)$.

Þetta ferli er alltaf útvermið og þess vegna U_0 alltaf neikvæð stærð. Ekki er unnt að mæla grindarorku með beinum hætti en með hjálp *Born-Haber hrings* er það hægt með óbeinum hætti.

Skoðum NaCl sem dæmi: Það er hægt að meta grindarorku NaCl með því að nota Born-Haber hring sem inniheldur þekktar stærðir (að öllu leyti nema U_0) eins og sýnt er á myndinni.



ΔH_1 = myndunarenþalpía NaCl (þ.e. ΔH fyrir efnahvarfið $\mathrm{Na}(s) + \frac{1}{2}\mathrm{Cl}_2(g) \rightarrow \mathrm{NaCl}(s)$);
ΔH_2 = þurrgufunarenþalpía Na (þ.e. ΔH fyrir efnahvarfið $\mathrm{Na}(s) \rightarrow \mathrm{Na}(g)$);
ΔH_3 = enþalpía Cl-Cl tengis (þ.e. ΔH fyrir efnahvarfið $\mathrm{Cl}_2(g) \rightarrow 2\,\mathrm{Cl}(g)$);
ΔH_4 = fyrsta jónunarorka Na (þ.e. ΔH fyrir efnahvarfið $\mathrm{Na}(g) \rightarrow \mathrm{Na}(g) + e^-$);
ΔH_5 = rafeindafíkn Cl (þ.e. ΔH fyrir efnahvarfið $\mathrm{Cl}(g) + e^- \rightarrow \mathrm{Cl}^-(g)$);

Samkvæmt lögmáli Hess er $\sum_i \Delta H_i = 0$ í Born-Haber hringnum, sem gefur

$$-\Delta H_1 + \Delta H_2 + \tfrac{1}{2}\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + U_0 = 0.$$

Allar stærðir í þessari jöfnu er unnt að ákvarða með tilraunum, nema U_0. Ef settar eru inn stærðirnar sem eru gefnar í töflunni þá fæst að jafnan hér að ofan gefur (í kJ/mól)

$$411 + 108 + \tfrac{1}{2}(242) + 496 - 356 + U_0 = 0$$

þannig að $U_0 = -780$ kJ/mól fyrir $\mathrm{NaCl}(s)$.

Myndunarenþalpía	-411 kJ/mól (NaCl)	-561,5 kJ/mól (NaF)	-1090 kJ/mól (MgF_2)
Fyrsta jónunarorka	496 kJ/mól (Na)	738 kJ/mól (Mg)	
Önnur jónunarorka	4560 kJ/mól (Na)	1450 kJ/mól (Mg)	
Enþalpía þurrgufunar	108 kJ/mól (Na)	141 kJ/mól (Mg)	
Rafeindafíkn	-356 kJ/mól (Cl)	-332 kJ/mól (F)	
Enþalpía tengis	242 kJ/mól (Cl_2)	155 kJ/mól (F_2)	

(i) Búið til Born-Haber hring fyrir NaF(s). Teiknið mynd.

(ii) Reiknið grindarorku NaF(s) með því að nota viðeigandi gildi úr töflunni.

(iii) Búið til Born-Haber hring fyrir MgF_2(s). Teiknið mynd.

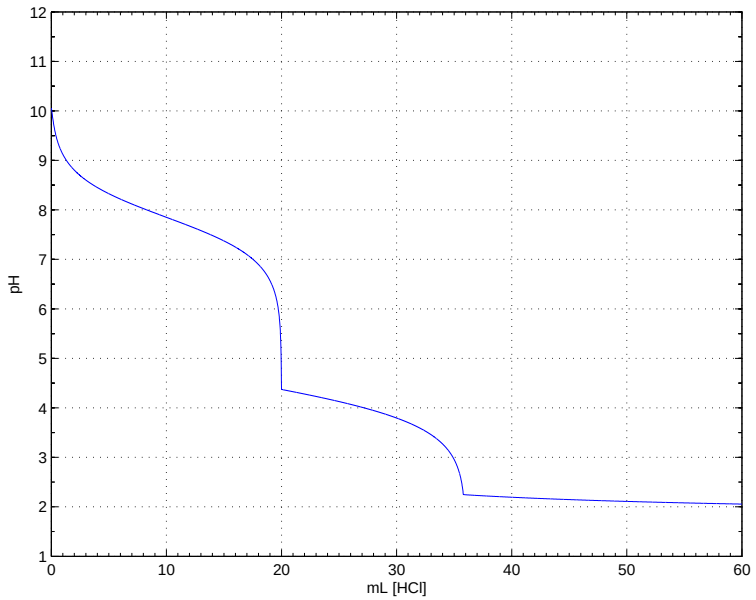
(iv) Reiknið grindarorku MgF_2(s) með því að nota viðeigandi gildi úr töflunni.

3. dæmi (skylda)
Nikótín, hér skammstafað B, er tvívirkur basi; það getur tekið við tveimur róteindum og myndað tilsvarandi sýrur, BH^+ og BH_2^{2+}, samkvæmt

$$\begin{aligned} B + H^+ &\rightleftharpoons BH^+ & pK_{b1} &= 6{,}15 \\ BH^+ + H^+ &\rightleftharpoons BH_2{}^{2+} & pK_{b2} &= 10{,}85 \end{aligned}$$

(i) Skrifið stillt efnahvörf nikótíns við saltsýru, HCl, í vatnslausn.

Á myndinni má sjá títrunarferil 20,0 mL af blöndu nikótíns og natríumhýdroxíðs, NaOH, sem títruð er með 0,0200 M saltsýru.



(ii) Tilgreinið hvaða jónir og hvaða form nikótíns má finna í lausninni

(a) fyrir fyrri jafngildispunktinn.

(b) í fyrri jafngildispunktinum.

(c) milli jafngildispunktanna.

(d) í seinni jafngildispunktinum.

(e) eftir seinni jafngildispunktinn.

(iii) Reiknið styrk nikótínsins í blöndunni.

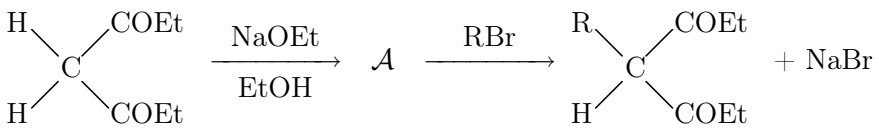
Ábending: Við fyrri jafngildispunktinn hefur sýran hvarfast við allt natríumhýdroxíðið og fyrri basahóp nikótínsins. Milli jafngildispunktanna hvarfast sýran því eingöngu við seinni basahóp nikótínsins.

(iv) Nikótín úr 2,56 g af píputóbaki var títrað með saltsýru og þurfti 7,83 $\times 10^{-4}$ mól af saltsýrunni til að ná seinni jafngildispunktinum (ekkert natríumhýdroxíð var í þeirri lausn). Reiknið massaprósentu nikótíns í tóbakinu. Mólmassi nikótíns er 162,3 g/mól.

4. dæmi (skylda)
Algengt er að karboxýlsýrur séu smíðaðar úr díetýlmalonati, $CH_2(COOEt)_2$, (Et er hér skammstöfun fyrir etýlhóp, CH_2CH_3) og alkýlhalíðum. Díetýlmalonat er díetýlester malonsýru (própandísýru, $CH_2(COOH)_2$). Alkýlhalíðin eru alla jafna alkýlklóríð, RCl, eða alkýlbrómíð, RBr. Aðferðin byggir á tveimur staðreyndum:

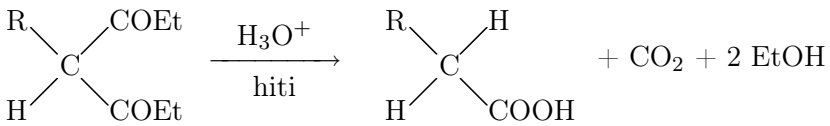
- Vetnisatómin á miðjukolefni estersins eru súr og hvarfast við sterka basa, eins og natríumetoxíð, NaOEt.
- Malonsýra og afleiður hennar afkarboxýlerast (gefa frá sér CO_2) auðveldlega.

Efnasmíðin er eftirfarandi:



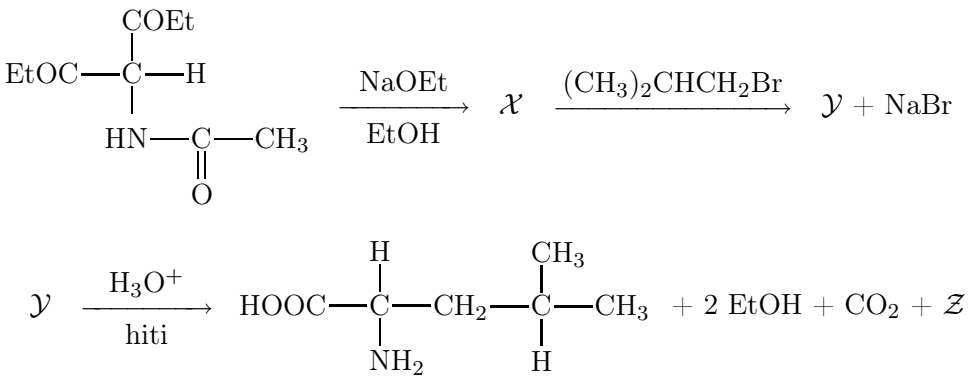
(i) Teiknið byggingarformúlu efnisins $\mathcal{A}$.

Í súrri vatnslausn má vatnsrjúfa malonesterafleiðuna og afkarboxýlera hana með því að hita hana í súrri vatnslausn:



(ii) Ein þeirra sýra sem útbúa má á þennan hátt er própansýra. Hvaða alkýlbrómíð þarf að nota í þá efnasmíði?

Önnur sýra sem hægt er að smíða með þessari aðferð er amínósýran leusín (2-amínó,4-metýlpentansýra). Það er gert á eftirfarandi hátt:



(iii) Teiknið byggingarformúlur efnanna $\mathcal{X}$, $\mathcal{Y}$ og $\mathcal{Z}$.

5. 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.

Málmjónin M^{2+} myndar komplexið $[ML_n]^{2+}$ með tvítennta tenglinum L. $[ML_n]^{2+}$ jónin hefur hámarksgleypni við 520 nm. Nota á eftirfarandi tilraun til að ákvarða töluna n.

1,0 mL af 3,0 M MSO_4 lausn var settur í 16 50 mL mæliflöskur. Sú fyrsta var fyllt að marki með vatni. 1,0 mL af lausn með 1,0 M af tenglinum L var bætt í næstu flösku áður en fyllt var að marki með vatni. 2,0 mL af lausn með 1,0 M af tenglinum L var bætt í þá þriðju áður en fyllt var að marki með vatni og svo koll af kolli uns 15,0 mL af lausn með 1,0 M af tenglinum L var bætt í sextándu mæliflöskuna áður en fyllt var að marki með vatni. Hrist var upp í flöskunum.

Ljósgleypni lausnanna 16 var mæld við 520 nm. Þessi aðferð nefnist títrun með ljósgleypnimælingum. Niðurstöður mælinganna má sjá í meðfylgjandi töflu.

Númer flösku	Gleypni	Númer flösku	Gleypni
1	0,03	9	0,81
2	0,10	10	0,87
3	0,19	11	0,91
4	0,32	12	0,92
5	0,42	13	0,93
6	0,52	14	0,94
7	0,60	15	0,92
8	0,73	16	0,93

(i) Teiknið mæliniðurstöðurnar á meðfylgjandi millimetrapappír (gleypni vs mL af lausn með tenglinum L).

(ii) Ákvarðið n gildið í formúlu $[ML_n]^{2+}$ komplexins.

(iii) Nú gerum við tilraun með því að útbúa eina lausn til viðbótar þar sem 3,5 mL af 1,0 M lausn með tenglinum L er bætt í 1,0 mL af 3,0 M M^{2+} lausn og svo fyllt að marki með vatni í 50 mL mæliflösku. Hver er mólstyrkur $[ML_n]^{2+}$ í lausninni? Gerið ráð fyrir að komplexið klofni ekki í lausninni.

(iv) Hver er mesti styrkur $[ML_n]^{2+}$ sem unnt er að ná við þessar aðstæður? Gerið ráð fyrir að komplexið klofni ekki í lausninni.

(v) Gleypir lausn sem inniheldur aðeins tengilinn L, ljós við 520 nm? Rökstyðjið svarið.

6. dæmi (val)
Það var árið 1883 sem Emile Duclaux byrjaði að nefna ensím eftir þeim efnum sem þau virka á og hvernig þau virka á efnin. Síðan skeytti hann endingunni -asi aftan við. Tökum til dæmis ensímið *kólín asetýltransferasi*. Það setur (e. transfers) asetýl hóp á kólín sameindina og býr þannig til asetýlkólín.

Hér að neðan er sýndur hvarfgangur sem lýsir því hvernig adrenalín, eitt af mikilvægustu hormónunum, er búið til úr fenýlalaníni (3-fenýl-2-amínóprópansýru, $\mathcal{A}$):

$$\mathcal{A} \xrightarrow[\text{hýdroxýlasi}]{\text{fenýlalanín-}} \mathcal{B} \xrightarrow[\text{hýdroxýlasi}]{\text{týrósín-}} \mathcal{C} \xrightarrow[\text{afkarboxýlasi}]{\text{DOFA-}}$$

$$\mathcal{D} \xrightarrow[\beta\text{-hýdroxýlasi}]{\text{dópamín-}} \mathcal{E} \xrightarrow[\text{N-metýltransferasi}]{\text{fenýletanólamín-}} \mathcal{F}$$

Efnin sem koma við sögu í hvarfganginum eru:

$\mathcal{A}$	fenýlalanín
$\mathcal{B}$	týrósín
$\mathcal{C}$	3,4-díhýdroxý-fenýlalanín (skammst. DOFA)
$\mathcal{D}$	dópamín
$\mathcal{E}$	noradrenalín
$\mathcal{F}$	adrenalín

(i) Sýnið báðar handhverfur $\mathcal{A}$ og merkið þær með R og S eftir því sem við á.

(ii) Teiknið mynd af sérhverri sameindanna $\mathcal{B} - \mathcal{F}$.

Ábendingar: (1) Efnahvarfið í fyrstu tveimur skrefunum á sér stað á arómatíska hringnum þar sem hindrunin er minnst. (2) β-staðan í dópamín sameindinni er annað kolefnið niður eftir kolefniskeðjunni sem byrjar við amínóhópinn.

7. dæmi (val)
Árið 2003 tókst vísindamönnum við stjarneðlisfræðistofnunina í Orsay í Frakklandi að mæla lengsta helmingunartíma frumefnis sem mældur hefur verið til þessa. Um er að ræða ^{209}Bi sem hrörnar með α hrörnun í ^{205}Tl. Helmingunartími kjarnans mældist 2×10^{19} ár.

(i) Frönsku vísindamennirnar notuðu 31 g sýni af ^{209}Bi. Hve langan tíma tekur 1% sýnisins að hrörna?

^{238}U er geislavirkt og hrörnar með α og β^- hrörnun þar til það verður að ^{206}Pb, sem er stöðugt.

(ii) Hve margar α hrörnanir og hve margar β^- hrörnanir þarf ^{238}U atóm að gangast undir áður en það verður stöðugt?

(iii) Einn eftirtalinna kjarna myndast í hrörnunarferlinu hér að ofan. Hver þeirra?

$$^{235}\mathrm{U},\ ^{234}\mathrm{U},\ ^{228}\mathrm{Ac},\ ^{224}\mathrm{Rn},\ ^{220}\mathrm{Rn},\ ^{215}\mathrm{Po},\ ^{212}\mathrm{Po},\ ^{212}\mathrm{Pb},\ ^{211}\mathrm{Pb}.$$

^{235}U er líka geislavirkt. Þegar nifteind rekst á ^{235}U kjarna, klofnar hann venjulega í ýmsa orkuríka kjarna og 2-3 nifteindir. Skoðum eitt slíkt kjarnahvarf

$$^{235}\mathrm{U} + \mathrm{n} \rightarrow ^{137}\mathrm{Te} + \mathcal{A} + 2\,\mathrm{n}$$

(iv) Hvaða atómkjarni er $\mathcal{A}$?

8. dæmi (val)
Þetta dæmi fjallar um π-rafeindakerfi sameinda og þá nálgun að líta á rafeindir kerfisins sem agnir í einvíðum orkubrunni. Orka í slíku kerfi er háð einni skammtatölu n samkvæmt jöfnunni

$$E(n) = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

þar sem h er fasti Plancks, m er massi rafeindar og L er lengd orkubrunnsins (π-kerfisins).

Lítum á sameindina 1,3,5,7-oktatetraen. Gefið er að lengd C-C tengisins er 1,54 Å og lengd C=C tvítengisins er l,34 Å. Lengd orkubrunnsins er jöfn summu allra C-C tengjanna í sameindinni (bæði ein- og tvítengja).

(i) Teiknið mynd af sameindinni.

(ii) Hvað eru margar rafeindir í π-rafeindakerfi sameindarinnar?

(iii) Rissið upp mynd af orkuþrepunum og raðið π-rafeindunum á þau.

(iv) Hver er skammtatala orkuhæsta hýsta rafeindaástands (*e.* highest occupied molecular orbital, HOMO)? Hver er skammtatala orkulægsta óhýsta rafeindaástands (*e.* lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)?

(v) Orka ljóss sem örvar rafeind milli rafeindaástanda er jöfn bilinu á milli ástandanna. Orka ljóss með tíðni ν er $h\nu$. Hver er bylgjulengd ljóss sem örvar rafeind úr HOMO í LUMO?