Efnafræðifélag Íslands **Félag raungreinakennara**

5. Landskeppnin í efnafræði
Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

11. mars 2006, kl. 10:00-13:00.

Eftirtalin fyrirtæki styrkja keppnina

Sparisjóður Reykjavíkur og nágrennis
Bankastjórn Seðlabankans
Actavis hf.
Tandur hf.
Verkfræðistofa Guðmundar og Kristjáns hf.
Málning ehf.
Ensímtækni 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 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)
Vatn þenst út þegar það frýs. Þessi rúmmálsaukning getur valdið skemmdum á rörum og leiðslum, til dæmis vatnsleiðslum við sumarbústaði og kælikerfum bifreiða. Til að koma í veg fyrir slíkar frostskemmdir í bílvélum má leysa ýmis efni upp í kælivatninu og lækka þannig frostmark þess. Dæmi um slíkt efni er etýlenglýkól (1,2-etandíól, $C_2H_6O_2$). Fyrir daufar vatnslausnir veldur slíkt aukaefni með mólstyrkinn c frostmarkslækkuninni $\Delta T_f = K_f c$, þar sem $K_f = 1{,}86\ \frac{\mathrm{K}}{\mathrm{M}}$.

(i) Við hvaða hitastig frýs lausn sem útbúin er með því að leysa 26,1 g af etýlenglýkóli í vatni og þynna lausnina í 2,00 L?

Ein leið til að magngreina etýlenglýkól í frostlegi er að láta það hvarfast við ofgnótt perjoðsýru (H_5IO_6 - gera má ráð fyrir að sýran sé einvirk og að róteindin klofni alveg af í lausninni) og baktítra umframmagnið yfir I_3^- með arsensýrlingi (H_3AsO_3) með þekktan styrk.

(ii) Eftirfarandi efnahvörf koma við sögu í greiningunni. Gerið grein fyrir oxunarástöndum þeirra frumefna sem oxast og afoxast við hvörfin.

$$\begin{aligned} H_4IO_6^- + 3\,I^- &\rightleftharpoons IO_3^- + 2\,OH^- + H_2O + I_3^- \\ I_3^- + H_3AsO_3 + 2\,OH^- &\rightleftharpoons 3\,I^- + H_3AsO_4 + H_2O \\ C_2H_6O_2 + H_4IO_6^- &\rightleftharpoons 2\,CH_2O + IO_3^- + 3\,H_2O \end{aligned}$$

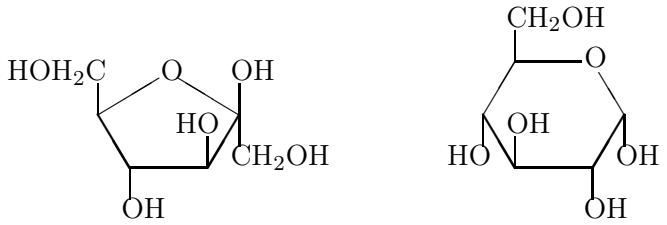
(iii) Arsensýrlingslausn er útbúin þannig að 1,202 g af arsenoxíði (As_2O_3) eru leyst upp í basa, lausnin svo gerð súr og loks þynnt í 250,0 mL með vatni. Reiknið styrk arsensýrlings í lausninni.

(iv) Ritið stillta efnajöfnu fyrir hvarf arsensýrlings og perjoðsýru.

(v) 10,00 mL skammtur af frostlegi er settur í keiluflösku ásamt 10,00 mL af 0,09825 M perjoðsýrulausn. Sýnið er svo títrað að jafngildispunkti með 11,32 mL af arsensýrlingslausninni úr lið (iii). Reiknið mólstyrk etýlenglýkóls í frostleginum.

2. dæmi (skylda)

Algengustu sykrur í hunangi eru einsykrurnar frúktósi (40%) og glúkósi (30%), og maltósi (7%) sem er tvísykra, gerð úr tveimur glúkósasameindum. Við samtenginguna missa glúkósasameindirnar eina vatnssameind. Hlutfallstölurnar eru miðaðar við massa hunangs, afgangurinn er að mestu leyti vatn. Myndin hér að neðan sýnir β-D-frúktósa og α-D-glúkósa.



(i) Býflugur safna hunanginu úr blómum sem framleiða sykrurnar með ljóstillífun. Skrifið jöfnu fyrir ljóstillífun plantna og reiknið hversu marga lítra koldíoxíðs blómin þurfa til að framleiða 1,00 kg af frúktósa á heitum sumardegi (við 25°C og 1020 hPa).

(ii) Þegar við borðum hunang brennir líkaminn því til að fá orku. Skrifið jöfnu fyrir bruna hunangs og reiknið það rúmmál lofts sem maður þarf að anda að sér til að brenna 100 g af hunangi á köldum og blautum haustdegi (við 8°C og 970 hPa). Súrefni er 21% andrúmsloftsins.

(iii) Meðalmaðurinn andar að sér 14 sinnum á mínútu, hér um bil hálfum lítra í hvert skipti. Hversu lengi þarf hann að anda til að fá nægt súrefni til að brenna 100 g af hunangi.

(iv) Brennsluvarmi glúkósa er 2816 kJ/mól, brennsluvarmi frúktósa er 2827 kJ/mól og brennsluvarmi maltósa er 5649 kJ/mól. Hve marga lítra af vatni væri hægt að hita frá stofuhita (20°C) upp í líkamshita manns (37°C) með orkunni sem fæst með bruna á 100 g hunangs? Eðlisvarmi vatns er $c_{sp} = 4{,}18$ J/(g K).

(v) Ástæðan fyrir því að glúkósi og frúktósi eru á formi einsykra í hunangi er sú að ensím í býflugunum sundra tvísykrunni súkrósa (venjulegur sykur), sem samsett er úr einum α-D-glúkósa og einum β-D-frúktósa. Teiknið súkrósasameind.

3. dæmi (skylda)
Galvaníhlað var útbúið þannig að sinkstöng var stungið ofan í 1,00 L af 0,200 M $Zn(NO_3)_2$ lausn og silfurstöng var stungið ofan í 1,00 L af 0,100 M $AgNO_3$ lausn. Þessi tvö hálfhlöð voru svo tengd með saltbrú. Hiti beggja lausna mældist 25°C.
Staðalafoxunarmætti (staðalíspennur) hálfhvarfanna eru eftirfarandi:

$$\begin{array}{rcll} Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- & \longrightarrow & Zn(s) & E^0 = -0{,}763 \text{ V} \\ Ag^+(aq) + e^- & \longrightarrow & Ag(s) & E^0 = 0{,}799 \text{ V} \end{array}$$

(i) Ritið hlaðskema fyrir galvaníhlaðið hér að ofan og gefið til kynna hvaða hvarf á sér stað við hvort skaut.

(ii) Ritið heildarhvarfið sem fram fer í hlaðinu og reiknið afoxunarmætti þess.

(iii) Reiknið jafnvægisfasta hvarfsins, K.

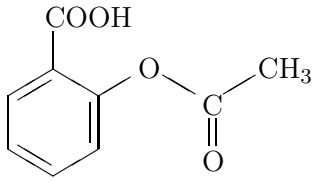
(iv) Reiknið fjölda rafeinda sem fer um galvaníhlaðið meðan það afhleðst. Gerið ráð fyrir að málmstangirnar séu nógu stórar til að vera í yfirmagni.

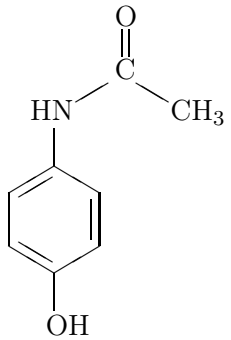
(v) Í annarri tilraun var notað eins sinkhálfhlað en föstu kalíumklóríði var bætt út í silfurhálfhlaðið. Við það féll hvítt silfurklóríð út úr lausninni. Að því loknu mældist afoxunarmætti galvaníhlaðsins $E = 1{,}047$ V og $[K^+] = 0{,}300$ M. Reiknið jafnvægisstyrkina $[Ag^+]$ og $[Cl^-]$.

(vi) Reiknið leysnimargfeldi AgCl.

4. dæmi (skylda)

Aspirín (asetýlsalisýlsýra, sýnd vinstra megin hér að neðan) og parasetamól (*p*-asetýlamínófenól, sýnt hægra megin hér að neðan) eru algeng verkjalyf.

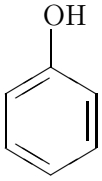




(i) Tilgreinið og nefnið virknihópa sameindanna tveggja.

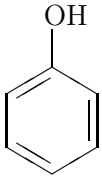
(ii) Þar sem sameindirnar tvær hafa ólíka virknihópa taka þær þátt í ólíkum efnahvörfum. Ritið efnajöfnu eins hvarfs aspiríns og eins hvarfs parasetamóls sem nota má til að greina efnin sundur á óyggjandi hátt.

Aspirín er venjulega búið til úr fenóli á eftirfarandi hátt (Ac táknar asetýlhóp, CH_3CO):



$$\xrightarrow{\text{KOH}} C_6H_5OK \xrightarrow{CO_2} C_7H_5O_3K \xrightarrow{\text{HCl}} C_7H_6O_3 \xrightarrow[H_3PO_4]{Ac_2O} \text{aspirín}$$

Parasetamól má einnig smíða úr fenóli:

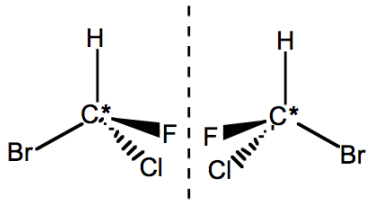


$$\xrightarrow{HNO_3} C_6H_5NO_3 \xrightarrow[\text{Fe}]{\text{HCl}} C_6H_8NOCl \xrightarrow{\text{KOH}} C_6H_7NO \xrightarrow{Ac_2O} \text{parasetamól}$$

(iii) Teiknið milliefnin sex í hvarfgöngunum hér að ofan og nefnið þau samkvæmt IUPAC kerfinu.

5. dæmi (val)

Ef eitt kolefnisatóm lífrænnar sameindar tengist fjórum ólíkum hópum er talað um að sameindin sé *hendin*. Hendnar sameindir eru til á tveimur formum sem eru spegilmyndir hvor annarrar. Slíkar spegilmyndir kallast *handhverfur*. Dæmi um þetta má sjá á myndinni hér að neðan sem sýnir báðar handhverfur brómóflúoróklórómetans.



Kolefnisatómið sem tengist þessum fjórum ólíku hópum (í þessu tilfelli Br, Cl, F og H) kallast *hendnimiðja* (eða einfaldlega *hendna kolefni*) sameindarinnar og er merkt með stjörnu, einkum ef fleiri en eitt kolefni koma til greina. Efnatengin eru rituð með hættinum hér að ofan til að gefa þrívíddarbygginguna til kynna; fyllta breiða efnatengið ætti að standa út úr blaðsíðunni en það rákótta ætti að ganga inn í síðuna.

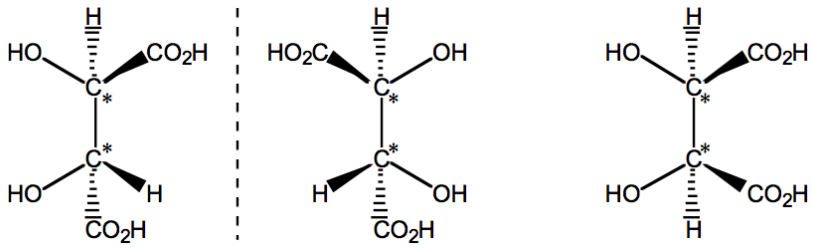
(i) Hverjar eftirtalinna sameinda eru hendnar? Merkið hendnu kolefnin með stjörnu.

(a) CH_3CH_2OH (b) $H_2NCH(CH_3)CO_2H$ (c) $(CH_3)_2C(OH)CH_2OH$

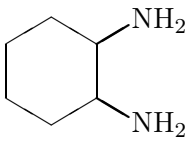
(ii) Sameindir geta verið hendnar án þess að hafa hendin kolefni. Til dæmis eru allar eftirtaldar sameindir hendnar. Teiknið handhverfur þeirra og merkið hendnimiðjurnar með stjörnu. Athugið að Ph stendur fyrir fenýlhóp.

(d) $PhSiH(CH_3)CH_2CH_3$ (e) $[PhP(CH_3)(CH_2CH_3)CH_2Ph]^+$ (f) $PhS(O)CH_3$

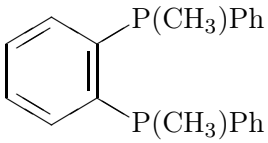
Sameindir sem eru eins að öllu leyti nema þrívíddarupprðun atómanna kallast *rúmhverfur*. Handhverfur eru dæmi um rúmhverfur. Tartarsýra, $HO_2CCH(OH)CH(OH)CO_2H$, hefur tvö hendin kolefni og á sér þrjár rúmhverfur, en tvær þeirra eru handhverfur. Rúmhverfurnar þrjár eru sýndar á myndinni hér að neðan. Eins og sjá má er þriðja rúmhverfan ekki hendin, enda er spegilmynd hennar alveg eins og fyrirmyndin.



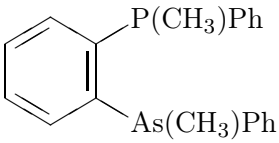
(iii) Hve margar rúmhverfur eiga eftirfarandi sameindir sér? Teiknið þær og merkið hendnimiðjurnar með stjörnu. Tilgreinið þær rúmhverfanna sem eru handhverfur.



(g)



(h)



(j)

6. dæmi (val)

Talið er að hvarfið milli klórgass og klóróforms ($CHCl_3$) gerist í eftirfarandi þremur skrefum:

$$\begin{array}{rcll} Cl_2(g) & \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} & 2\,Cl(g) & \text{hratt} \\ CHCl_3(g) + Cl(g) & \overset{k_2}{\rightarrow} & CCl_3(g) + HCl(g) & \text{hægt} \\ CCl_3(g) + Cl(g) & \overset{k_3}{\rightarrow} & CCl_4(g) & \text{hratt} \end{array}$$

(i) Notið þennan hvarfgang til að rita stillta jöfnu heildarhvarfsins.

(ii) Tilgreinið öll milliefni sem koma við sögu í hvarfganginum.

(iii) Skrifið hraðajöfnu hraðatakmarkandi skrefsins.

(iv) Notið hraðajöfnuna úr lið (iii) til að reikna hraðalögmál heildarhvarfsins.

(v) Hve mikið breytist hraði hvarfsins ef styrkir hvarfefnanna eru tvöfaldaðir?

(vi) Þegar hitastigið er hækkað úr 25°C í 55°C fimmtíufaldast hraði hvarfsins. Reiknið virkjunarorku hvarfsins, E_a.

7. dæmi (val)
Prótín eru langar keðjur amínósýra sem tengdar eru saman með peptíðtengjum. Styttri keðjur amínósýra eru kallaðar peptíð.

(i) Ritið efnahvarf sem lýsir myndun peptíðtengis milli tveggja L-amínósýra með hliðarkeðjur R og R$'$. Gerið grein fyrir rúmbyggingu peptíðsins sem myndast, til dæmis með Fischer-mynd.

Pepsín og kýmótrypsín eru peptíðasar, það er að segja ensím sem rjúfa peptíðtengi. Bæði ensímin eru sértæk að því leyti að þau rjúfa einkum peptíðtengi við tilteknar amínósýrur. Í þessu tilfelli vill svo heppilega vill til að bæði ensímin rjúfa tengi við sömu amínósýrurnar.
Tiltekið fjölpeptíð er meðhöndlað annars vegar með pepsíni og hins vegar með kýmótrypsíni. Í fyrra tilfellinu fæst eftirfarandi blanda brota fjölpeptíðsins:

PheMetMetCys, CysCysAlaCys, Tyr, TrpMetCys.

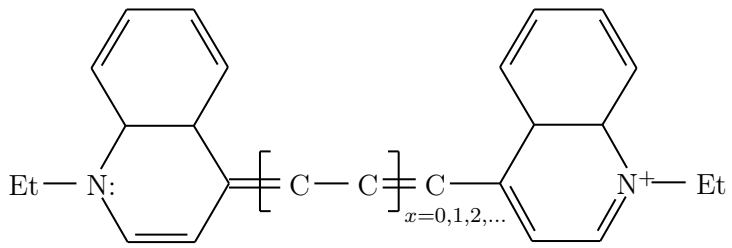
Í seinna tilfellinu fæst blanda eftirfarandi peptíða:

CysCysAlaCysPhe, MetCysTyr, MetMetCysTrp.

(ii) Ákvarðið amínósýruröð upphaflega fjölpeptíðsins.

(iii) Við hvaða amínósýrur rjúfa ensímin tvö peptíðtengin?

8. dæmi (val)
Sameindir af þeirri gerð sem sýnd er á myndinni hér að neðan hafa kerfi samstæðra tvítengja og því hafa þær π-rafeindir sem hegða sér líkt og þær séu fastar í einvíðum óendanlegum mættisbrunni.



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). Lengdina má reikna samkvæmt $L = b \cdot l + \gamma$, þar sem b er fjöldi efnatengja milli köfnunarefnisatómanna, l er meðallengd tengja í π-kerfinu og γ er fasti sem finna má með tilraunum. l og γ haldast óbreyttir innan raðar, eins og í þessu tilfelli.

(i) Ritið jöfnu fyrir heildarfjölda tengja í π-kerfinu sem fall af x.

(ii) Ritið jöfnu fyrir skammtatölu hæsta setna svigrúms (HOMO) sem fall af x.

(iii) Lengstu ljósbylgjur sem sameindin geislar frá sér stafa af tilfærslu milli lægsta ósetna svigrúms (LUMO) og hæsta setna svigrúms (HOMO) sameindarinnar. Ritið jöfnu fyrir bylgjulengd þeirra, λ_{max}, sem fall af x, l og γ.

(iv) Fyrir fyrstu tvö litarefnin í þessari röð sameinda mælast bylgjulengdirnar $\lambda_{max} = 592.2$ nm og $\lambda_{max} = 706.0$ nm. Reiknið l og γ.

(v) Eitt þessara litarefna gleypir ljós við $\lambda = 440.9$ nm. Sýnið að þetta sé fyrir efnið með $x = 3$ og að hér sé ekki um að ræða LUMO $\rightarrow$ HOMO tilfærslu.