Efnafræðifélag Íslands **Félag raungreinakennara**

6. Landskeppnin í efnafræði
Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

10. mars 2007, kl. 10:00-13:00.

Eftirtalin fyrirtæki styrkja keppnina

Sparisjóður Reykjavíkur og nágrennis
Actavis hf.
Ensímtækni ehf.
Íslensk erfðagreining

Almennar leiðbeiningar

1. Opnið ekki verkefnaheftin fyrr en ykkur er sagt að gera það.
2. Verkefnin eru alls átta og eru á 8 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. dæmi (skylda)
Í sýni er óþekkt eingild sýra. Búið er að komast að því að um er að ræða eina af eftirfarandi sýrum:

Ediksýra, K_a = 1,75 x 10^{-5}
Bensósýra, K_a = 6,28 x 10^{-5}
Maurasýra, K_a = 1,80 x 10^{-4}
Hýdroxý ediksýra, K_a = 1,47 x 10^{-4}
Klór ediksýra, K_a = 1,36 x 10^{-3}

25,0 mL af sýninu eru títraðir með 0,200 M NaOH lausn. Eftir hverja viðbót af basanum er pH gildi lausnarinnar mælt. Niðurstöður mælinganna eru gefnar í meðfylgjandi töflu.

V(NaOH), mL	pH (mælt)
0,0	2,88
1,25	3,81
3,75	4,35
5,50	4,60
7,40	4,80
8,75	5,00
11,25	5,72
12,00	6,00
12,30	6,35
12,40	6,76
12,50	8,73
12,60	10,70
13,75	11,60
15,60	12,00
18,75	12,20

Teiknið títrunarferilinn (pH sem fall af V(NaOH)) á meðfylgjandi rúðustrikað blað og notið ferilinn til að ákvarða um hvaða sýru er að ræða í sýninu. Hér er nauðsynlegt að rökstyðja svarið. Ekki eru gefin stig fyrir ágiskun.

2. dæmi (skylda)
Efnið KCN hefur lengi verið notað til að hreinsa gull úr málmgrýti. Þegar gull er leyst í sýaníðlausnum (CN^-) í andrúmslofti myndast jónin $Au(CN)_2^-$ sem er stöðug í vatnslausnum.

$$4Au(s) + 8CN^-(aq) + O_2(g) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 4Au(CN)_2^-(aq) + 4OH^-(aq)$$

(i) Teiknið byggingarformúlu $Au(CN)_2^-$ sem sýnir afstöðu frumeindanna.

(ii) Hve mörg grömm af KCN þarf til að hreinsa 20 g af gulli úr málmgrýti. Sýnið útreikninga.

Kóngavatn er blanda megnrar saltsýru og saltpéturssýru í rúmmálshlutföllunum 3:1. Það var hannað af gullgerðarmönnum til að "leysa" upp gull. Í raun er um oxunar-/afoxunarhvarf að ræða. Því má lýsa með eftirfarandi (óstilltri) efnajöfnu:

$$Au(s) + NO_3^-(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons Au(Cl)_4^-(aq) + NO_2(g)$$

(iii) Skrifið niður hálfhvörfin sem koma við sögu og notið þau til að skrifa stillta efnajöfnu hvarfsins.

(iv) Tilgreinið oxarann og afoxarann í hvarfinu í (iii).

Gull hvarfast ekki við saltpéturssýru. Ástæðan fyrir því að það hvarfast við kóngavatn er sú að komplexjónin $AuCl_4^-$ myndast. Skoðið eftirfarandi hálfhvörf:

$$\begin{array}{rcll} Au^{3+}(aq) + 3\,e^- & \longrightarrow & Au(s) & E^0 = +1{,}50\ \text{V} \\ AuCl_4^-(aq) + 3\,e^- & \longrightarrow & Au(s) + 4Cl^- & E^0 = +1{,}00\ \text{V} \end{array}$$

Úr þessum hálfhvörfum má útbúa rafsellu.

(v) Reiknið myndunarfasta $AuCl_4^-$ við 25°C. K = $[AuCl_4^-]$ / $([Au^{3+}][Cl^-]^4)$

(vi) Hlutverk HCl í hvarfinu er að gefa frá sér Cl^-. Hvert er hlutverk Cl^- í hvarfinu hér að ofan? Veljið eitt eftirfarandi svara.

(a) Cl^- oxar.

(b) Cl^- afoxar.

(c) Cl^- komplexbindur.

(d) Cl^- hvatar.

3. dæmi (skylda)
Jafnvægisfastar eru einingarlausir. Það er vegna þess að allar stærðir í fastanum eru hlutfall af fyrirfram skilgreindu staðalástandi. Til dæmis er venjan að nota 1 M sem staðalástand fyrir mólstyrk þegar hann kemur fyrir í líkingu jafnvægisfasta. Þannig er óþarfi að skrifa hlutfall mólstyrkjanna en muna þarf að jafnvægisfastinn er einingarlaus. Það er ekki óalgengt að efnajöfnur innihaldi bæði efni í vatnslausn sem og lofttegundir. Í þeim tilfellum er mikilvægt að vita hvert staðalástandið er fyrir þá hlutþrýstinga sem koma við sögu.
Til dæmis fyrir efnahvarfið:

$$\mathrm{A}(aq) + 2\mathrm{B}(aq) \longrightarrow \mathrm{C}(g) + 3\mathrm{D}(aq)$$

er jafnvægisfastinn

$$\mathrm{K} = \frac{\frac{P_C}{P_C^0}[D]^3}{[A][B]^2}$$

Hér hefur P_C^0 ekki endilega tölugildið 1, til dæmis gæti staðalástandið verið skilgreint sem 760 mmHg. Nauðsynlegt er að þekkja staðalástand þrýstings þegar lofttegundir koma við sögu þegar reikna skal jafnvægisfasta.

Eftirfarandi jöfnur og fastar (við 298 K) eru gefin:

$$\begin{aligned}
\mathrm{CO_2}(g) &\rightleftharpoons \mathrm{CO_2}(aq) & \mathrm{K_{CO_2}} &= 3,44 \times 10^{-2} \\
\mathrm{CO_2}(aq) + \mathrm{H_2O} &\rightleftharpoons \mathrm{H_2CO_3} & \mathrm{K_{H_2CO_3}} &= 2,00 \times 10^{-3} \\
\mathrm{H_2CO_3} &\rightleftharpoons \mathrm{HCO_3^-} + \mathrm{H^+} & \mathrm{K}_{a1} &= 2,23 \times 10^{-4} \\
\mathrm{HCO_3^-} &\rightleftharpoons \mathrm{CO_3^{2-}} + \mathrm{H^+} & \mathrm{K}_{a2} &= 4,69 \times 10^{-11} \\
\mathrm{H_2O} &\rightleftharpoons \mathrm{OH^-} + \mathrm{H^+} & \mathrm{K}_w &= 1,00 \times 10^{-14}
\end{aligned}$$

(a) CO_2 er venjulega uppleyst í náttúrunni (t.d. í á eða stöðuvatni). Hvert er hlutfallið $[H_2CO_3]$:$[HCO_3^-]$:$[CO_3^{2-}]$ í vatni með $[H^+]$ = 1,00 x 10^{-7} M? Notið a:1,00:b og reiknið a og b.

(b) Reiknið styrk CO_2(aq) (í mól/L) í hreinu vatni sem er í jafnvægi við ómengað loft við 1,01 x 10^5 Pa og 298 K. Gerið ráð fyrir að mólhlutfall CO_2 í loftinu sé 0,0360 % og að staðalþrýstingur sé 1,01 x 10^5 Pa.

Ef þið getið ekki reiknað þennan lið notið þá 1,11 x 10^{-5} M fyrir styrk CO_2(aq) eftir þörfum í seinni liðum dæmisins.

Mólarleysni (S) CO_2 í vatni er skilgreind svo:

$$\mathrm{S} = [\mathrm{CO_2}(aq)] + [\mathrm{H_2CO_3}] + [\mathrm{HCO_3^-}] + [\mathrm{CO_3^{2-}}]$$

(c) Reiknið mólarleysni CO_2 úr andrúmsloftinu í hreinu vatni. Óþarfi er að taka tillit til sjálfsklofnunar vatns.

(d) Reiknið mólarleysni CO_2 úr andrúmsloftinu í vatni sem hefur upphaflegan mólstyrk NaOH 1,00 x 10^{-3} M.

4. dæmi (skylda)
Í íláti er blanda af súrefni og alken $\mathcal{A}$, sem einnig er lofttegund við stofuhita. Mólbrot $\mathcal{A}$ er 25% og eðlismassi gasblöndunnar er 1,697 g/L.

(i) Ákvarðið mólmassa og formúlu alkensins $\mathcal{A}$.

(ii) Alkeninn $\mathcal{A}$ á sér tvær rúmhverfur. Teiknið byggingu beggja rúmhverfanna og tilgreinið nöfn þeirra samkvæmt IUPAC kerfinu.

(iii) Báðar rúmhverfur $\mathcal{A}$ hvarfast við bróm (Br_2) í tetraklórómetanlausn (CCl_4). Teiknið byggingu myndefnanna úr báðum hvörfunum og tilgreinið nöfn þeirra samkvæmt IUPAC kerfinu.

(iv) Aðalmyndefnið úr hvarfi $\mathcal{A}$ við bróm í vatnslausn inniheldur 52.22% bróm (massahlutfall). Ritið efnajöfnu hvarfsins. Gefið til kynna bæði aðal- og hliðarmyndefni.

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 gegnum lausnina.

Við mælingar á lausnum lífrænna efna X og Y kom í ljós að þau fylgja Beer-Lambert lögmáli ($A = \varepsilon dc$) vel. Í ljós kom einnig að 5 x 10^{-4} M lausn af X hefur gleypnina 0.638 við 440 nm, en 0.132 við 590 nm. Hins vegar hafði 8 x 10^{-5} M lausn af Y gleypnina 0.106 við 440 nm og 0.470 við 590 nm.

Hver er styrkur X og Y í lausn með blöndu þessara efna ef gleypni lausnarinnar er 1.022 við 440 nm og 0.414 við 590 nm? Allar mælingar voru framkvæmdar við 298K í 1.00 cm þykkum kúvettum.

6. dæmi (val)
Dýr fá orku með því að oxa matinn sem þau innbyrða. Þau nota hana meðal annars til að halda styrkjum ATP, ADP og fosfats langt frá jafnvægisgildunum. Eftirfarandi styrkir voru mældir í rauðum blóðkornum:

$$\begin{aligned}[\mathrm{ATP}^{4-}] &= 2{,}25 \text{ mmól/L} \\ [\mathrm{ADP}^{3-}] &= 0{,}25 \text{ mmól/L} \\ [\mathrm{HPO}_4^{2-}] &= 1{,}65 \text{ mmól/L}\end{aligned}$$

Fríorkuna sem geymd er á formi ATP má losa samkvæmt eftirfarandi vatnsrofi:

$$\mathrm{ATP}^{4-} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{ADP}^{3-} + \mathrm{HPO}_4^{2-} + \mathrm{H}^+ \qquad \Delta G'^{\circ} = -30{,}5 \text{ kJ/mól}$$

Þar sem pH stigið er nálægt 7 í flestum frumum nota lífefnafræðingar gjarna $\Delta G'^{\circ}$ í stað ΔG°. Staðalástand $\Delta G'^{\circ}$ er skilgreint við fast pH=7. Þegar $\Delta G'^{\circ}$ og K' eru reiknuð fyrir hvörf við pH=7 er styrk H^+ því sleppt.

(i) Reiknið $\Delta G'$ í rauðu blóðkorni við 25°C og pH=7.

Eitt þeirra orkufreku tillífunarhvarfa sem fram fara í líkama dýra er viðbót fosfats á glúkósa (g) til að mynda glúkósa-6-fosfat (g6P):

$$\mathrm{g} + \mathrm{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \mathrm{g6P}^{2-} + \mathrm{H_2O} \qquad \Delta G'^{\circ} = 13{,}8 \text{ kJ/mól}$$

(ii) Reiknið jafnvægisfastann K' fyrir hvarfið hér að ofan, ásamt jafnvægishlutfallinu $\frac{[\mathrm{g6P}]}{[\mathrm{g}]}$ í rauðu blóðkorni við 25°C og pH=7.

(iii) Ensímið hexókínasi, sem finnst í rauðum blóðkornum, kúplar hvörfunum hér að ofan saman og notar þannig hluta orkunnar sem losnar úr útvermna hvarfinu til að drífa hið innvermna áfram. Skrifið jöfnu heildarhvarfsins sem fæst þannig og reiknið $\Delta G'^{\circ}$ þess.

(iv) Reiknið nú jafnvægisfastann K' og jafnvægishlutfallið $\frac{[\mathrm{g6P}]}{[\mathrm{g}]}$ í rauðu blóðkorni við 25°C og pH=7, miðað við að hexókínasi sé til staðar.

7. dæmi (val)
Óson er eitt form súrefnis. Það kemur náttúrulega fyrir í heiðhvolfinu og verndar jörðina fyrir útfjólublaum geislum. Þegar óson gleypir ljósið breytist það í venjulegar súrefnissameindir.

Efnahvarfið er:

$$2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2$$

Hugsanlegur hvarfgangur er:

$$O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O + O_2 \qquad (1)$$

$$O_3 + O \overset{k_2}{\rightarrow} 2\,O_2 \qquad (2)$$

þar sem k_1, k_{-1} og k_2 eru hraðafastar skrefanna.

(i) Notið þennan hvarfgang til að leiða út diffurjöfnur fyrir myndun (eða eyðingu) O_3, O_2 og O á tíma t. Gerið ráð fyrir að skref (2) gangi ekki til baka.

(ii) Hægt er að einfalda útleiðslu hraðalögmáls með viðeigandi nálgunum. Ef gert er ráð fyrir að styrkur O frumeinda nái jafnvægi mjög fljótt má leiða hann út frá jöfnu jafnvægisfastans fyrir efnahvarf (1). Seinna skrefið er hraðatakmarkandi. Notið þessa nálgun til að leiða út jöfnu fyrir hraða eyðingar O_3 sem fall af styrkjum O_2 og O_3.

(iii) Í annarri algengri nálgun er gert ráð fyrir að eyðingar- og myndunarhraði súrefnis séu jafnir (þ.e. að styrkur súrefnis sé stöðugur). Notið þessa nálgun, þ.e. d[O]/dt = 0 til að sýna að eyðingarhraði ósons sé

$$\frac{-\mathrm{d[O]}}{\mathrm{dt}} = \frac{2\,k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

8. dæmi (val)
Sameindir af þeirri gerð sem sýnd er á myndinni hér að neðan (β-karótín) hafa kerfi samstæðra tvítengja og því hafa þær π-rafeindir sem hegða sér líkt og þær séu fastar í einvíðum óendanlega djúpum mættisbrunni (einvíðu boxi, e. particle in a box). Orka í slíku kerfi er háð einni skammtatölu n samkvæmt jöfnunni $E(n) = h^2n^2/(8mL^2)$, þar sem h er fasti Plancks, m er massi rafeindar og L er lengd orkubrunnsins (π - kerfisins). Gefið er að C-C tengið er 1,54 Å og C-C tvítengið er 1,34 Å. Lengd orkubrunnsins er jöfn summu allra C-C tengjanna í sameindinni (bæði ein- og tvítengi).

(i) Hver er lengd orkubrunnsins, samkvæmt þessu líkani?

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

(ii) Hver er fjöldi hýstra orkuþrepa (í grunnorkuástandi sameindarinnar)?

(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) Hver er orka (J) og bylgjulengd (nm) ljóseinda, sem geta orsakað tilfærslur π-rafeinda úr orkuhæsta hýsta skammtaþrepi (HOMO) í orkulægsta óhýsta skammtaþrep (LUMO)? Útskýrið.