Efnafræðifélag Íslands **Félag raungreinakennara**

7. Landskeppnin í efnafræði
Úrslitakeppni - fræðilegur hluti

8. mars 2008, kl. 10:00-13:00.

Eftirtalin fyrirtæki styrkja keppnina

Sparisjóður Reykjavíkur og nágrennis
Actavis hf.
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)

I. hluti - Skyldudæmi

Fyrstu fjögur dæmin eru skyldudæmi.

1. dæmi - Efnagreining

Kalíum permanganat ($KMnO_4$) er mjög vinsælt efni í efnagreiningum, þar sem þetta er öflugur oxari sem er hentugur í meðhöndlun. Það er til dæmis hægt að nota það til þess að greina magn Fe^{2+}-jóna í sýni.
Maður verður reyndar iðullega að blanda ferskar lausnir þar sem lausnirnar geymast ekki það vel. Til þess að hafa vel þekktan styrk á $KMnO_4$-lausninni, þá er nauðsynlegt að staðla lausnina. Þá er hægt að nota natríum oxalat ($Na_2C_2O_4$), sem er þægilegt efni sem auðvelt er að vigta og vinna með. Auk þess er það tiltölulega ódýrt.
Ritið stillta efnajöfna hvarfs $KMnO_4$ við $Na_2C_2O_4$ í súrri lausn (koltvísýringur) er meðal myndefna.
Ef maður er með járngrýti sem maður vill endilega fá upplýsingar um raunverulegt járninnihald í því, þá er nauðsynlegt að afoxa þrígilt járn í tvígilt, þannig að hægt verði að títra allt járnið, frá Fe^{2+} í Fe^{3+} með kalíum permanganati.
Ritið stillt efnahvarf MnO_4^- við Fe^{2+} í súrri lausn.
Í verklegum tímum í Háskóla Íslands fá nemendur oft að framkvæma þessa stöðlun og greiningu, hérna eru tölur sem voru mældar nýverið, reiknið út meðalstyrk $KMnO_4$, og massaprósentu járns í járngrýtissýnunum (út frá meðalstyrknum). Tölurnar sem þið skuluð nota eru að finna í töflum 1 og 2.

$m_{Na_2C_2O_4}$ $[mg]$	V_{KMnO_4} $[mL]$
283,0	42,15
279,1	41,55
309,7	46,23

Tafla 1: Stöðlun $KMnO_4$ með $Na_2C_2O_4$

$m_{\text{járnsýni}}$ $[mg]$	V_{KMnO_4} $[mL]$
243,9	23,60
267,2	20,81

Tafla 2: Stöðlun $KMnO_4$ með $Na_2C_2O_4$

2. dæmi - Hraðafræði

Fyrir efnahvörf

$$A + B \quad \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \quad C$$

Gildir að myndunarhraði (m.v. jafnvægisfasta k_1 til hægri og k_2 til vinstri) C er

$$\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} = -k_2[C] + k_1\left([B] + [A]\right)$$

$\mathrm{d}X/\mathrm{d}t$ er diffurtákn, og í þessu tilfelli eru einingarnar magn á tímaeiningu.

a) Skoðum nú efnahvarfið

$$A \quad \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \quad I \quad \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \quad B$$

þar sem I er milliefni (e. *intermediate*). „Steady state approxmiation“ gerir ráð fyrir að styrkir milliefna breytist ekki eftir að hvarfið er komið af stað, þ.e.

$$\frac{\mathrm{d}[I]}{\mathrm{d}t} = 0$$

Leiddu út myndunarhraða B ($\mathrm{d}[B]/\mathrm{d}t$) sem fall af k_1, k_2, k_{-1}, k_{-2}, $[A]$ og $[B]$. Notist við „Steady state approxmiation“ .

b) Gerum nú ráð fyrir að hvarfið gangi einungis í aðra áttina. Þá lítur það svona út

$$A \xrightarrow{k_1} I \xrightarrow{k_2} B$$

Leiddu aftur út myndunarhraða efnanna, „Steady state approxmiation“ , með þessari nýju nálgun.

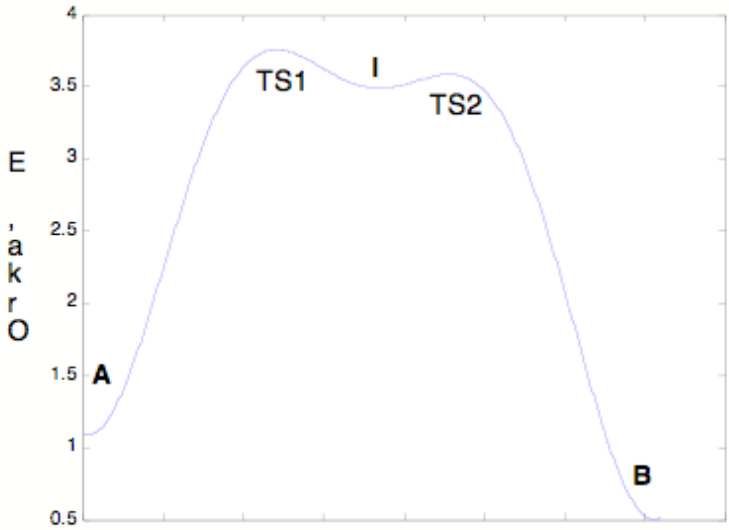
c) Þegar jöfnurnar sem þið fenguð út úr b-lið eru leystar fæst að styrkur efnanna sem falla hraðaföstunum og upphafsstyrk A eru

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right) \tag{1}$$

$$[C] = [A]_0\left(1 - e^{-k_1 t}\right)$$

Virkjunarorkuna má finna á grafinu, TS stendur fyrir transition state, þar sem orkugildin eru : $A = 1{,}0$ eV, $TS1 = 3{,}7$ eV, $I = 3{,}5$ eV, $TS2 = 3{,}6$ eV og $B = 0{,}5$ eV.



Reiknaðu nú k_1 og k_2. Á hvaða tímapunkti er mest magn af I?

3. dæmi - Rafefnafræði

Skoðum þrjár galvanískar cellur

$$Pt_{(s)} \mid H_{2\ (g)} \mid HCl_{(aq)} \mid Cl_{2\ (g)} \mid Pt_{(s)}$$
$$Pb_{(s)} \mid PbCl_{2\ (s)} \mid HCl_{(aq)} \mid H_{2\ (g)} \mid Pt_{(s)}$$
$$Pb_{(s)} \mid PbSO_{4\ (s)} \mid K_2SO_{4\ (aq)} \parallel KNO_{3\ (aq)} \parallel KCl_{(aq)} \parallel PbCl_{2\ (s)} \mid Pb_{(s)}$$

a) Skrifaðu jöfnur fyrir hvörfin innan rafhlaðanna

b) Ákvarðaðu staðalíspennu galvanísku hlaðanna við 25°C út frá varmafræðilegum gildum

c) Skrifaðu niður katóðu og anóðu hvörfin í galvanísku hlöðunum ef mælda spennan er jöfn staðalíspennunni.

d) Reiknaðu jafnvægisfastann fyrir hvörfin

e) Hvernig breytast íspennukraftarnir með hita?

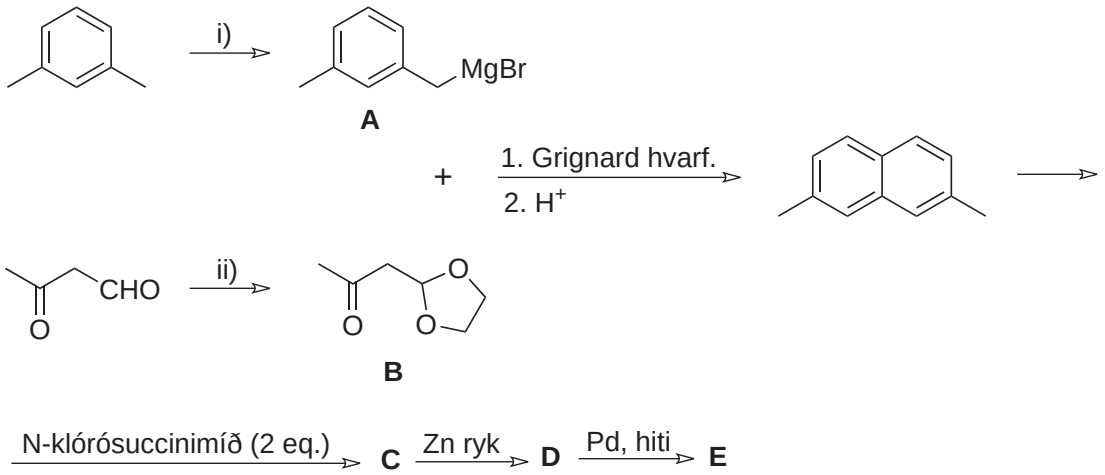
f) Skilgreinum nú varmanýtni stuðul sem fræðilegt hámark hlutfallsins á milli rafvinnu og varmabreytingum í cellunni. Hver eru gildi þessa stuðla fyrir þessar cellur? Hvað getum við ákvarðað út frá þessum tölum?

Varmafræðileg gildi við 25°C:

	$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	S° [J mol^{-1} K^{-1}]
$Cl_{2\ (g)}$	0	223,1
$H_{2\ (g)}$	0	130,7
$HCl_{(aq)}$	-167,2	56,5
$K_2SO_{4\ (aq)}$	-1414,0	225,1
$KCl_{(aq)}$	-419,5	159,0
$Pb_{(s)}$	0	26,4
$PbCl_{2\ (s)}$	-359,4	136,0
$PbSO_{4\ (aq)}$	-920,0	148,5

4. dæmi - Lífræn efnafræði

2,7-dímethýlnaphtalen er hægt að smíða með því að hvarfa Grignard hvarfefni **A** við acetal **B**.



a) Stingið upp á hvarfaðstæðum fyrir smíði á **A** og **B**.

b) Skýrið með hvarfgangi myndun á 2,7-dímethýlnaphtaleni.

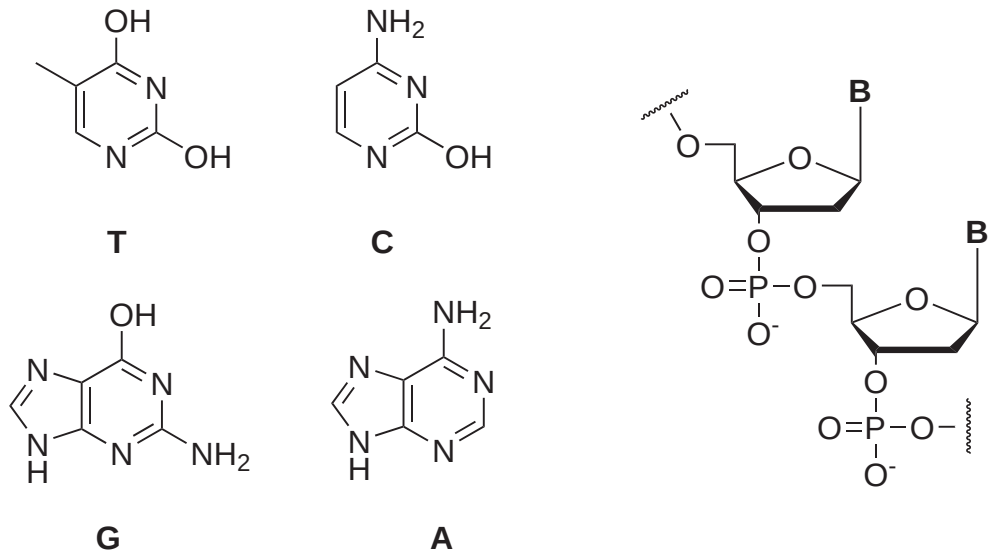
c) 2,7-dímethýlnaphtalen er ummyndað í **E** gengum hvörfin sem sýnd eru. (**E** er sameind með mólformúluna $C_{24}H_{12}$). Sýnið byggingar **C**, **D** og **E**.

II. hluti - Valin dæmi

Þið getið valið 2 dæmi af dæmum þessum eða þá gert fleiri og fengið stig fyrir tvö bestu.

5. dæmi - Lífræn efnafræði

a) Efnasamböndin hér að neðan eru basarnir sem mynda hluta af byggingu DNA sameinda. Þrír af fjórum bösum koma fram í DNA sem óarómatískar hverfur bygginganna hér að neðan. Hvaða basar eru þetta og hvernig eru þessar hverfur?



b) Tveir DNA strendingar geta myndað tvöfaldan helix sem er stöðgaður gegnum vetnistengi milli basa strendingana. Þessi stöðgun er kölluð Watson-Crick basapörun. Í Watson-Crick módelinu mynda basarnir pör þar sem einn pyrimidín (**C** og **T**) basi og einn purín basi (**G** og **A**) tengjast. Annað af þessu pörum hefur tvö vetnistengi og hitt Þrjú. Sýnið hvaða pör þetta eru og hvernig þau tengjast.

c) Við örvun DNA sameinda með UV ljósi geta tveir aðliggjandi purín basar tvíliðast með myndun fjórhrings. Hver er bygging þessarar tvíliðu?

6. dæmi - Varmafræði

Eins og staðan er í dag, þá eru jarðefnaeldsneyti mjög mikilvæg orkuauðlind fyrir mannkynið. Notkun þeirra hefur hinsvegar tvö vandamál í för með sér. Í fyrsta lagi þá losnar mikið af koltvísýringi út í andrúmsloftið við brennslu þeirra og það er vitað í dag að það hefur á loftslag Jarðar með hnattrænni hlýnun. Í öðru lagi þá er nokkuð ljóst að náttúrulegar uppsprettur af olíu eru endanlegar og miðað við núverandi notkun þá er ekki það langt í að þær uppsprettur þverri.
Margir sérfræðingar telja að ýmsar aðrar gerðir af eldsneyti, svo sem vetni og metanól, geti komið í stað jarðefnaeldsneytis. Hins vegar þá ber að benda á að vetni er ekki frumorkugjafi heldur orkuberi. Það er að segja, það er hægt að búa það til með t.d. sólar- eða vindorku. Hentugasta leiðin væri reyndar að vinna það úr vatni með því að kljúfa það beint.

a) Reiknið hve margar kWh af rafmagni eru nauðsynlegar til þess að búa til 1kg af vetni ef að rafgreiningin gengur á 1,6V spennu og 90% skilvirkni. Berðu þessi gildi við núverandi meðaliðnaðargildi í Evrópu fyrir rafmagns- og vetnisverð. Notað 0,10 evrur/kWh og 2 evrur/kg af H_2.

Í viðbót við framleiðslu, þá er geymsla og flutningur á vetni fremur erfiður. Að þessu leyti þá eru rúmmálsorkuþéttleiki og massaorkuþéttleiki lykilhugtök. Rúmmálsorkuþéttleiki er nýtanleg orka frá orkugjafa deilt með rúmmáli þess. Massaorkuþéttleiki er nýtanlega orka frá orkugjafa deilt með massa þess.

b) Reiknið massa- og rúmmálsorkuþéttleika vetnis við andrúmsloftsaðstæður og 298K. (Gerið ráð fyrir að vetni sé kjörgas við þessar aðstæður).

Vetni er oft flutt í ílátum undir 200 bara þrýstingi. Venjulegt gasílát, búið til úr stáli, ($\rho = 7,8$ g/cm^3), hefur 50 dm^3 af nýtanlegu rúmmáli og vegur 93 kg þegar það er tómt. Við þennan háa þrýsting þá hegðar vetni ekki lengur eins og kjörgasjöfnunni. Betri nálgun er hægt að ná með van der Waals jöfnunni:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

þar sem p er þrýstingur, V_m er mólarrúmmálið, R er gasfastinn, T er hitinn, a og b eru fastar sem eru háðir hvaða gasi er verið að vinna með. Fyrir vetni þá er $a = 2,48 \cdot 10^{-2}$Pa m^6 mol^{-2} og $b = 2,66 \cdot 10^{-5}$ m^3 mol^{-1}.

c) Finnið rúmmáls- og massaorkuþéttleika þjappað vetnis

Einnig er hægt að flytja vetni á málmhýdríðaformi. $NaBH_4$ er meðal efna sem hafa verið skoðuð síðustu ár, þar sem það hvarfast við vatn, í návist hvata, og gefur vetni.

d) Hversu mörg mól af vetni er hægt að búa til úr einu móli af $NaBH_4$?

e) Finnið rúmmáls- og massaorkuþéttleika $NaBH_4$ sem vetnisgjafa. Eðlismassi þess er 1,07 g/cm^3

7. dæmi - Almenn efnafræði

Aðskilnaður efna með því að nota tvo óblandanlega fasa er mikilvæg aðferð í efnafræði. Aðferðin byggir á mismunandi leysni efna í fösunum tveimur. Nokkrar tilraunir voru framkvæmdar á veikri lífrænni sýru HA sem var leyst upp í tveimur leysum (fösum) sem ekki blandast saman, vatni (v) og benseni (b). Jafnvægisfastinn sem lýsir dreifingu sýrunnar milli fasanna er
$K_f = \frac{[HA]_b}{[HA]_v} = 1,00$.
Í vatnsfasanum klofnar sýran að hluta samkvæmt hvarfinu

$$\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{A^-} + \mathrm{H^+}$$

og er jafnvægisfastinn $K_a = 1,00x10^{-4}$. Í bensen fasanum myndar hluti sýrunnar "dímer"$(HA)_2$ samkvæmt

$$2\,\mathrm{HA} \rightleftharpoons (\mathrm{HA})_2$$

.

Jafnvægisfasti þessa hvarfs er K_d.

(i) Fasarnir tveir voru aðskildir og látnir gufa upp. Það leiddi í ljós að $1,00$ L af vatnsfasanum innihélt $3,05$ mmól af HA og $1,00$ L af bensenfasanum innihélt $3,96$ mmól af HA. Reiknið mólstyrk allra jóna í vatnsfasanum og pH gildi vatnsins.

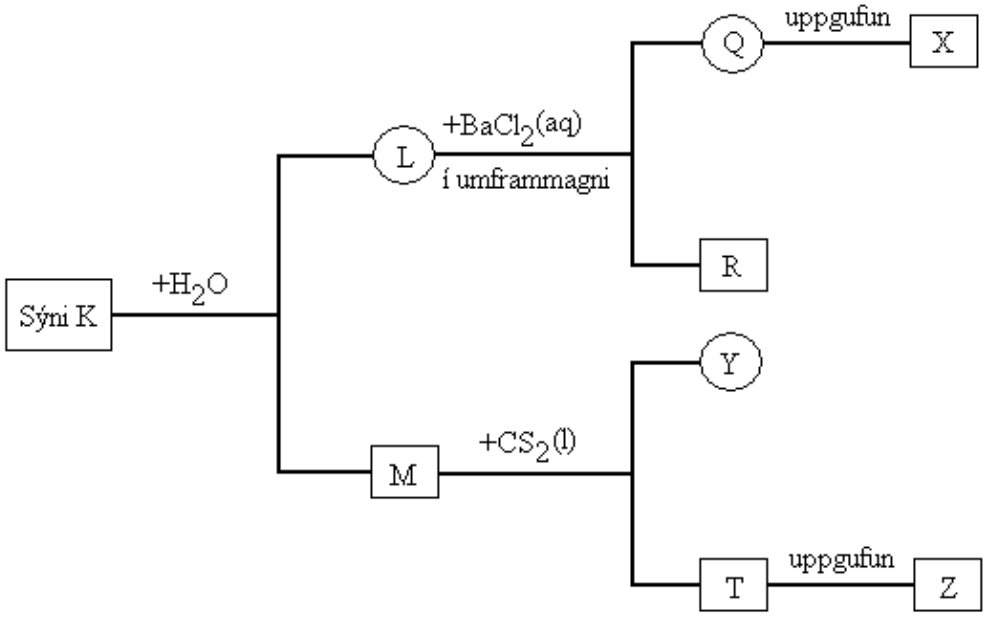
(ii) Reiknið gildi jafnvægisfastans K_d.

(iii) Ef gefið er að sýran HA innihaldi bensen hring og að 1 g af HA innihaldi $3,85x10^{21}$ sameindir metið þá hver byggingarformúla sýrunnar er.

(iv) Útskýrið af hverju "dímerinn"myndast í bensenfasanum og sýnið líklegar byggingarformúlu hans.

8. dæmi - Almenn efnafræði

Fasrefnis sýni inniheldur eftirfarandi sameindir: S, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4 og $BaSO_4$. Sýnið er meðhöndlað samkvæmt myndinni hér að neðan. Kassi utan um efni/efnablöndu þýðir að um er að ræða fast efni eða blöndu fastra efna og hringur að efnið/efnablandan er í lausn. Til dæmis þegar fastefnis sýnið K er meðhöndlað með vatni og lausnin svo síuð frá fæst lausnin L og fastefnis sýnið M.



Í liðunum i)-iii) hér á eftir á að velja eins mörg efni og þurfa þykir. Rökstyðjið val ykkar í stuttu máli.

(i) Hvaða efni eru í fastefnis blöndu X. a)$(NH_4)_2SO_4$ b)K_2SO_4 c) KCl d) NH_4Cl e) $BaCl_2$

(ii) Hvaða efni eru í lausn Y. a)S b)CS_2 c) K_2SO_4 d) $BaSO_4$ e) $(NH_4)_2SO_4$

(iii) Hvaða efni eru í fastefnis blöndu X. a)S b)CS_2 c) K_2SO_4 d) $BaSO_4$ e) $(NH_4)_2SO_4$