

Navn:

Kode:

Teoretisk prøve



20. juli 2019
Helsinki, Finland

Prøveinstruksjoner

- Skriv navnet ditt og landkode på hvert prøveark. (we could save student time by doing it ourselves).
- Dette prøveheftet inneholder en forside og 63 spørsmålssider. Det er totalt 7 oppgaver.
- Prøvetiden er 4 timer. Du skal ikke begynne før "START" signalet har blitt gitt.
- Bruk pennen (ikke blyant!) som du har fått utdelt.
- Les igjennom hele oppgavesettet før du begynner å svare; det kan være nyttig informasjon på slutten av oppgaven.
- Skriv alle svarene innenfor boksene. Svar skrevet utenfor boksene vil ikke bli rettet. Hvis du trenger kladdeark så kan du bruke baksiden av spørsmålsarkene.
- Skriv alle beregningene i svarboksene. Du VIL IKKE få full uttelling/poeng uten å skrive ut beregningene.
- Når du er ferdig med prøven gis den til eksamensvakten.
- Du må slutte å skrive umiddelbart etter at "STOP" signalet har blitt gitt. Bli på plassen din inntil du har fått tillatelse til å forlate rommet.

Konstanter og formler

Avogadro's constant $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Universal gas constant $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Standard pressure $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmospheric pressure $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Zero on the Celcius scale $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$

Faraday constant $F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Kilowatt hour $1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$

Ideal gas equation:

$$pV = nRT$$

$$G = H - TS$$

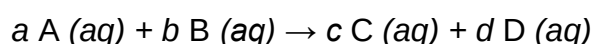
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

Gibbs free energy:

$$\Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Reaction quotient Q for a reaction:



$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Henderson-Hasselbalch equation:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernst-Peterson equation,
where Q is the reaction quotient of the
reduction half-reaction:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

$$\text{at } T = 298 \text{ K} \Rightarrow \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Beer-Lambert law:

$$A = \epsilon lc$$

Clausius-Clapeyron relation:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Arrhenius equation:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Rate laws in integrated form:

$$\text{Zero order:} \quad [\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

$$\text{First order:} \quad \ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

$$\text{Second order:} \quad \frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$$

Half-life for a first order process:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Number average molar mass M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Mass average molar mass M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Polydispersity index I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

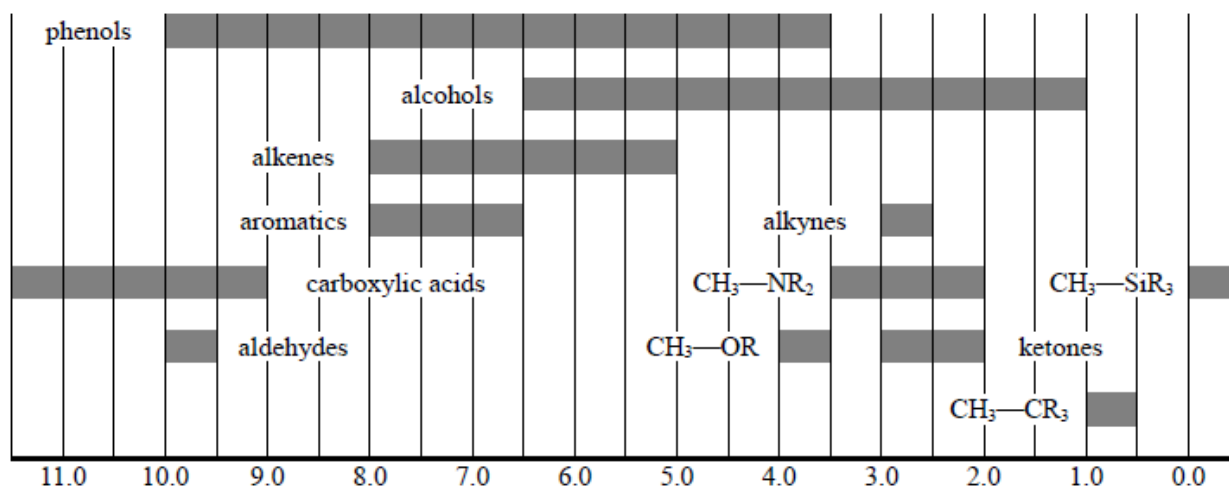
Periodesystemet

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Ac -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

¹H NMR

Chemical shifts of hydrogen (in ppm /TMS)



H–H coupling constants (in Hz)

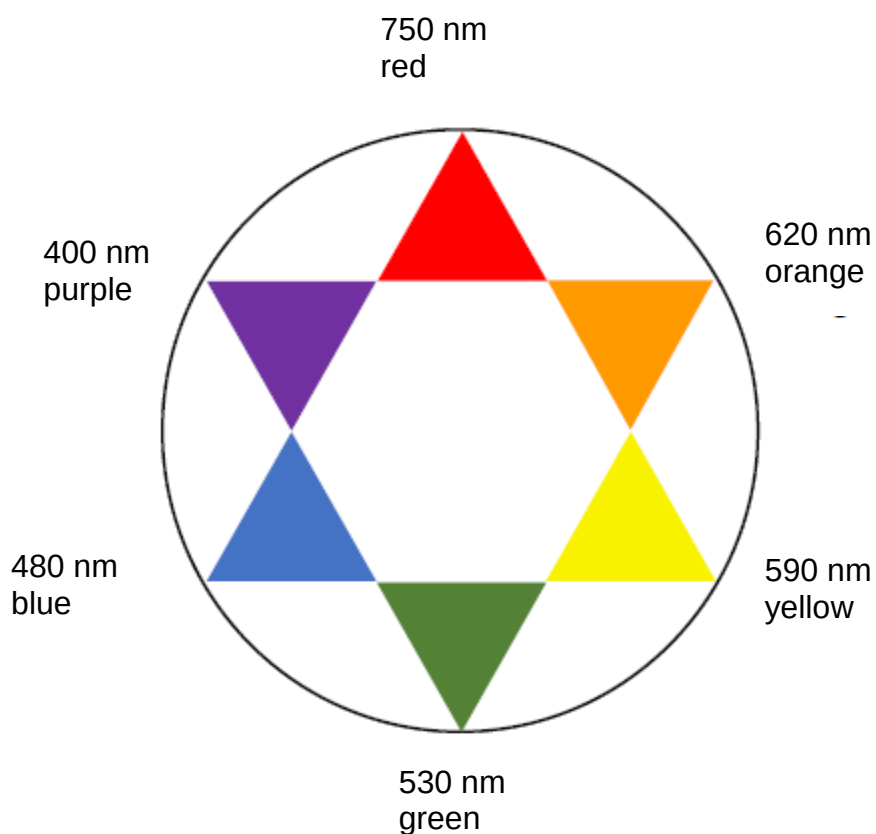
Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4–20
$R_2HaC—CR_2H_b$	2–12 if free rotation: 6–8 ax-ax (cyclohexane): 8–12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2–5
$R_2HaC—CR_2—CR_2H_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1–8
$RHaC=CRH_b$	cis: 7–12 trans: 12–18
$R_2C=CH_aH_b$	0.5–3
$Ha(CO)—CR_2H_b$	1–3
$RHaC=CR—CR_2H_b$	0.5–2.5

IR spectroscopy table

Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600–3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600–2500	strong
N—H (stretching)	3500–3350	strong
$\equiv C—H$ (stretching)	3300	strong
$=C—H$ (stretching)	3100–3000	weak
C—H (stretching)	2950–2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900–2800	weak
C $\equiv$ N (stretching)	2250	strong
C $\equiv$ C (stretching)	2260–2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740–1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840–1800; 1780–1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750–1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745–1715	strong
amide C=O (stretching)	1700–1500	strong

Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Intensity
alkene C=C (stretching)	1680–1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600–1400	weak
CH ₂ (bending)	1480–1440	medium
CH ₃ (bending)	1465–1440; 1390–1365	medium
C—O—C (stretching)	1250–1050 (several)	strong
C—OH (stretching)	1200–1020	strong
NO ₂ (stretching)	1600–1500; 1400–1300	strong

Visible light

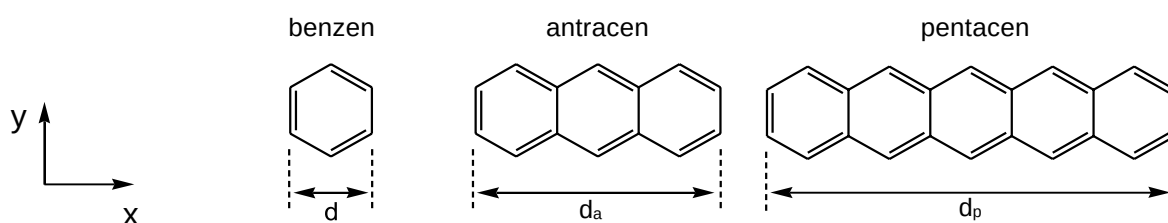


Oppgave 1 8.5 % av total poengsum

a	b					c			Oppgave 1	%
	i	ii	iii	iv	v	i	ii	iii		
10	10	10	10	10	10	10	10	10	90	8.5

Oppgave 1: PAH'er og π -elektroner

Polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) opptrer i luftforurensninger, men de er også bestanddeler i organiske lysemitterende dioder og komponenter av det interstellare medium. Denne oppgaven handler om såkalte lineære PAH'er, det vil si de som kun er én benzenring brede og av varierende lengde. Konkrete eksempler er benzen, antracen og pentacen, og deres kjemiske strukturer er gitt nedenfor. Deres fysiske og kjemiske egenskaper avhenger av i hvilken grad π -elektronskyen er delokalisert over molekylet.



Følgende informasjon kan være nyttig for å løse oppgaven:

Masse for et elektron $m_e = 9.10938215 \cdot 10^{-31}$ kg

- a. Avstanden over benzenringen er $d = 240$ pm. Bruk denne informasjonen til å estimere avstanden langs den horisontale (x) akse for antracen og pentacen, altså d_a and d_p .

For antracen, $d_a =$

For pentacen, $d_p =$

- b. Som en tilnærmelse kan vi si at π -elektronene i benzenringen kan modelleres som at de er avgrenset av et kvadrat. I denne modellen kan de konjugerte π -elektronene i PAH'ene antas å være frie partikler i en todimensjonal rektangulær boks i x - y -planet.

For elektroner i en todimensjonal boks langs x - og y -aksene er de kvantiserte energinivåene av elektronene gitt ved

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

I denne ligningen er n_x og n_y kvantetallene for energinivåene (heltall mellom 1 og ∞), h er Plancks konstant, m_e er elektronmassen og L_x og L_y er dimensjonene til boksen.

I denne oppgaven skal du anta at π -elektronene i PAH'ene er partikler i en todimensjonal boks. I dette tilfellet er kvantetallene n_x og n_y **uavhengige**.

- i. I denne oppgaven skal du anta at benzenenheten har dimensjonene x og y som hver er av lengde d . Utleid en generell formel for de kvantiserte energinivåene av lineære PAH'er som en funksjon av kvantetallene n_x og n_y , lengden d , antall sammenhengende ringer w og naturkonstantene h og m_e .

- ii. Energinivådiagrammet for pentacen gitt nedenfor viser kvalitativt energiene og kvantetallene n_x , n_y , for alle nivåer fylt av π -elektroner i tillegg til det laveste ikke-fylte energinivå. Elektroner med motsatt spinn er representert ved piler som peker opp eller ned. Nivåene er merket med kvantetall (n_x ; n_y).

Pentacen:

____ (3; 2)
 ↑↓ (9; 1)
 ↑↓ (2; 2)
 ↑↓ (1; 2)
 ↑↓ (8; 1)
 ↑↓ (7; 1)
 ↑↓ (6; 1)
 ↑↓ (5; 1)
 ↑↓ (4; 1)
 ↑↓ (3; 1)
 ↑↓ (2; 1)
 ↑↓ (1; 1)

Energinivådiagrammet for antracen er vist nedenfor. Legg merke til at enkelte energinivåer kan ha samme energi. Tegn inn det korrekte antallet opp- og ned-piler som representerer π -elektronene i dette diagrammet. Du skal også fylle inn kvantetallene n_x , n_y , i de tomme plassene innenfor parentesene. Fyll inn ledige plasser med de relevante verdiene av n_x , n_y for hvert fylte og det laveste ikke-fylte energinivå(er).

Antracen:

$$\text{---}(\text{---}; \text{---})$$

$$\text{---}(\text{---}; \text{---}) \quad \text{---}(\text{---}; \text{---})$$

$$\text{---}(\text{---}; \text{---})$$

$$\text{---}(\text{---}; \text{---})$$

$$\text{---}(\text{---}; \text{---})$$

$$\text{---}(\text{---}; \text{---})$$

$$\text{---}(\text{---}; \text{---})$$

$$\text{---}(\text{---}; \text{---})$$

$$\text{---}(\text{---}; \text{---})$$

- iii. Bruk denne modellen til å lage et energinivådiagram for benzen og fyll de relevante energinivåene med elektroner. Inkluder energinivåer opp til og inkludert det laveste ikke-fylte energinivå. Marker hvert energinivå i diagrammet ditt med de korresponderende verdiene for n_x , n_y . Du skal ikke anta at modellen partikkel-i-en-kvadratisk-boks som brukes her nødvendigvis vil gi de samme energinivåene som andre modeller.

- iv. Reaktiviteten til PAH'er ofte omvendt proporsjonal med energiforskjellen ΔE mellom det høyeste energinivået fylt av π -elektroner og det laveste ikke-fylte energinivå. Regn ut energiforskjellen ΔE (i Joule) mellom det høyeste fylte og det laveste ikke-fylte energinivå for benzen, antracen og pentacen. Bruk dine resultater fra del ii) og iii) for henholdsvis antracen eller benzen, eller bruk (2, 2) for det høyeste fylte energinivå og (3, 2) for det laveste ikke-fylte energinivå for disse to molekylerne (dette er ikke nødvendigvis de faktiske verdiene).

ΔE for benzen:

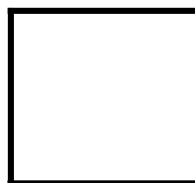
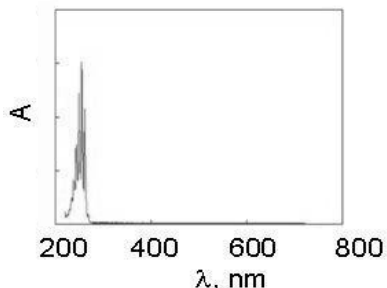
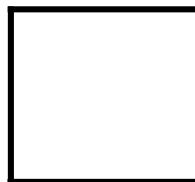
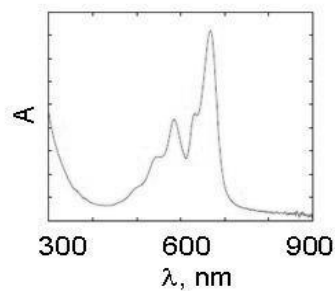
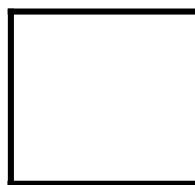
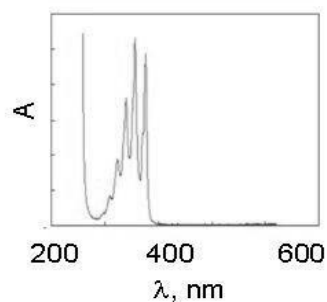
ΔE for antracen:

ΔE for pentacen:

Ranger benzen (**B**), antracen (**A**) og pentacen (**P**) i stigende rekkefølge etter reaktivitet ved å plassere de tilhørende bokstavene fra venstre mot høyre i boksen nedenfor.

Minst reaktiv -----> Mest reaktiv

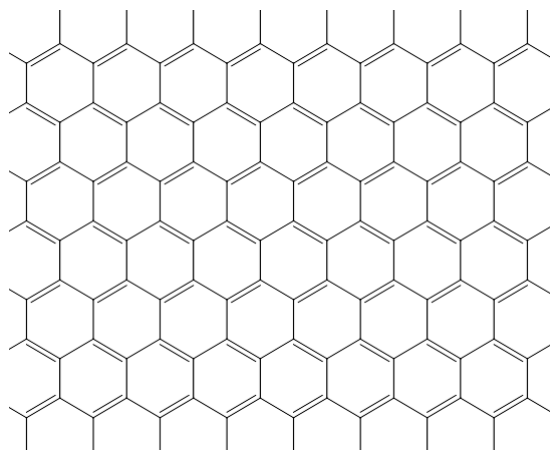
- v. Elektroniske absorpsjonsspektra (molar absorpsjon mot bølgelengde) for benzen (**B**), antracen (**A**) og pentacen (**P**) er gitt nedenfor. Basert på en kvalitativ forståelse av partikkel-i-boks-modellen skal du indikere hvilket molekyl som hører til hvilket spektrum ved å skrive inn bokstaven som samsvarer i boksen til høyre.



- c. Grafén er et lag av karbonatomer ordnet i et todimensjonalt sekskantmønster. Det kan anses å være et ekstremtilfelle av et polyaromatisk hydrokarbon med uendelig utbredelse i to dimensjoner. Nobelprisen i fysikk for 2010 ble gitt til Andrei Geim og Konstantin Novoselov for nybrottsarbeid på grafén.

Ta i betraktning et lag av grafén med plandimensjonene $L_x = 25\text{ nm}$ og $L_y = 25\text{ nm}$.

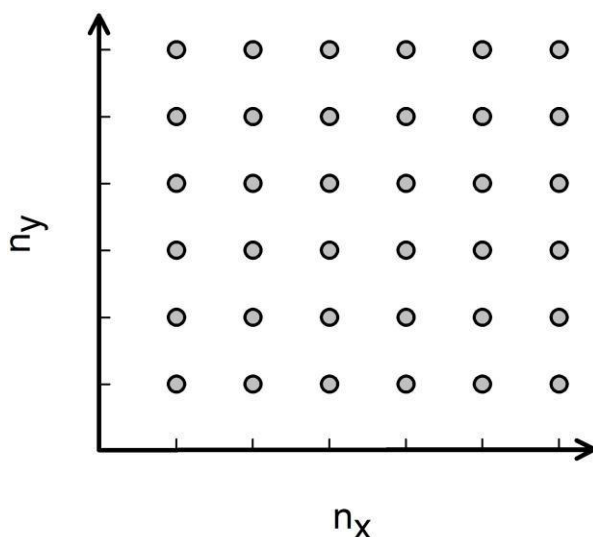
Et utsnitt av dette laget er vist nedenfor.



- i. Arealet av en heksagonal seksskarbonenhet er $\sim 52400\text{ pm}^2$. Regn ut antallet π -elektroner i ett ($25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$) lag av grafén. I denne oppgaven kan du se bort fra kantelektronene (det vil si de som er utenfor de fulle sekskantene i bildet).

- ii. Vi kan betrakte π -elektronene i grafén som frie elektroner i en todimensjonal boks.

I systemer med et stort antall elektroner finnes det ikke noe bestemt høyest fylte energinivå. Det er i stedet mange tilstander med omtrent samme energi, hvor nivåene over er tomme. Disse øverste fylte energinivåene bestemmer det såkalte Fermi-nivået. Fermi-nivået i grafén består av multiple kombinasjoner av n_x - og n_y - kvantetall. Bestem energien til Fermi-nivået for $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ kvadratet av grafén relativt til det lavest fylte nivå. Det lavest fylte nivå har energi ulik null, men det er neglisjerbart og kan derfor antas å være null. For å løse denne oppgaven kan det være nyttig å representere kvantetilstandene (n_x, n_y) som punkter på et todimensjonalt gitter (som vist nedenfor) og ta i betraktning hvordan energinivåene er fylt med elektronpar. For antallet elektroner skal du bruke resultatet ditt fra del i eller en verdi på 1000 (dette er ikke nødvendigvis den faktiske verdien).



- iii. Ledningsevnen til grafénliknende materialer er omvendt proporsjonal med energiforskjellen mellom det laveste ikke-fylte og de høyest fylte energinivåer. Bruk din analyse og forståelse av π -elektroner i PAH'er og grafén til å forutsi om ledningsevnen av et 25 nm $\times$ 25 nm kvadrat av grafén ved en gitt temperatur er mindre enn, lik eller større enn ledningsevnen til et 1 m $\times$ 1 m kvadrat av grafén (som er det største oppnådd per i dag). Angi svaret ditt med en "X".

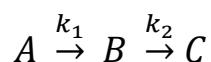
mindre	lik	større
☐	☐	☐

Oppgave 2 9.0 % av total poengsum

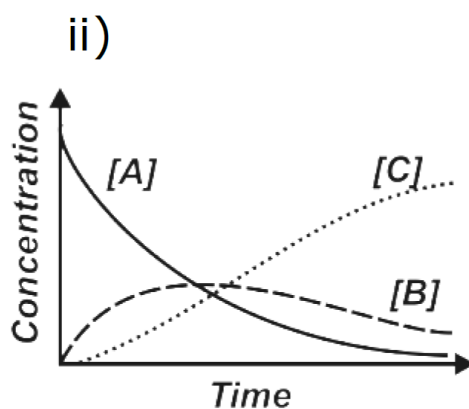
a						Oppgave 2	%
i	ii	iii	iv	v	vi		
10	10	10	10	10	10		
	b						
	i	ii	iii	iv	v		
	10	10	10	10	10	60+50 = 110	9.0

Oppgave 2: Reaksjonskinetikk

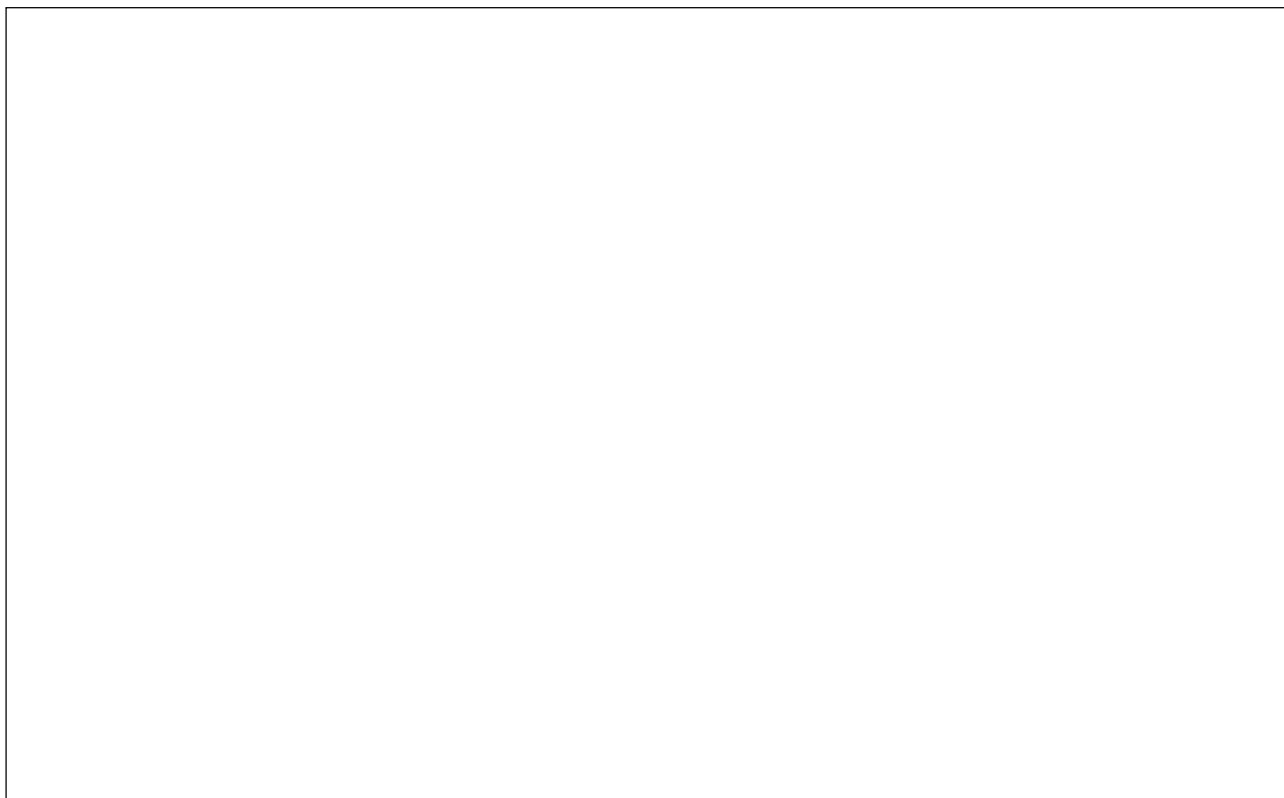
- a. Gitt to påfølgende førsteordens reaksjoner som omdanner A til C via mellomprodukt B



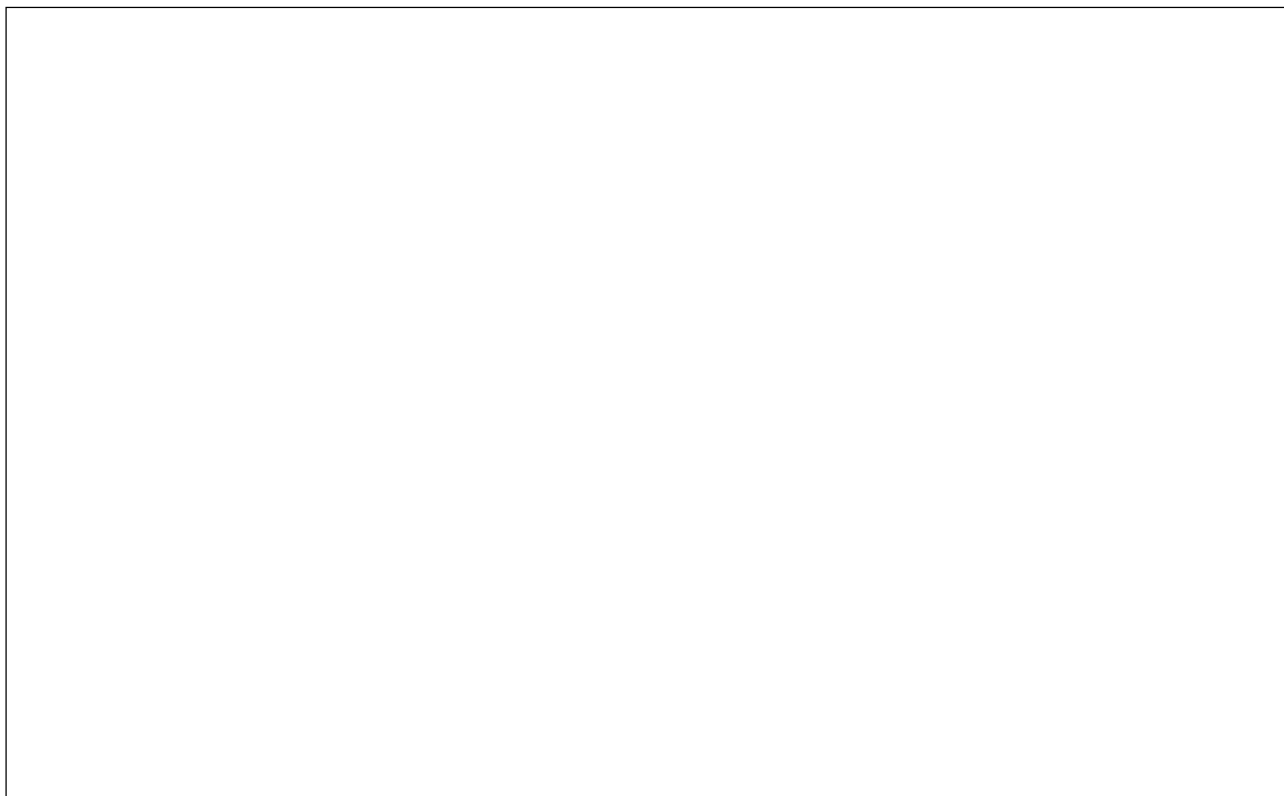
med hastighetskonstanter henholdsvis k_1 og k_2 . Hvis $k_1 \approx k_2$ så vil konsentrasjonen av A, B og C generelt variere som vist:



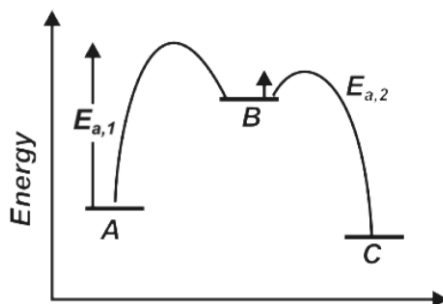
- i. Tegn et tilsvarende diagram som viser omtrent hvordan konsentrasjonene av A, B og C vil variere med tiden hvis $k_1 > k_2$.



- ii. Tegn et tilsvarende diagram som viser omtrent hvordan konsentrasjonene av A, B og C vil variere med tiden hvis $k_1 < k_2$.



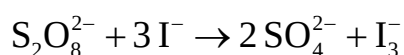
Steady-state approksimasjonen sier at under hoveddelen av en reaksjon vil konsentrasjonen av ethvert mellomprodukt (B) være lav og konstant (dvs $d[B]/dt = 0$). Følgende energiprofildiaqram viser en typisk reaksjon hvor steady-state approksimasjonen er gyldig:



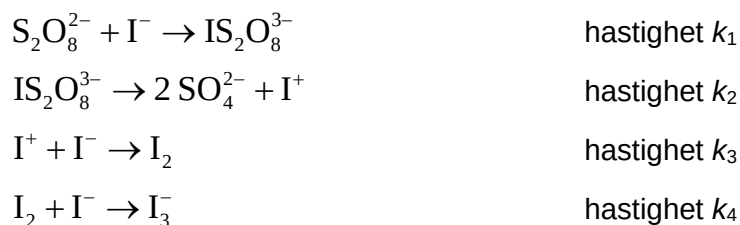
- iii. Hvilken av følgende tre betingelser ($k_1 > k_2$; $k_1 \approx k_2$; eller $k_1 < k_2$) beskriver denne situasjonen? Marker ditt svar med "X".

$k_1 > k_2$	$k_1 \approx k_2$	$k_1 < k_2$
☐	☐	☐

Jodklokkereaksjonen er et populært demonstrasjonsforsøk for kjemisk kinetikk. Etter blanding av to fargeløse væsker vil blandingen bli mørk blå etter en viss tid, som kan kontrolleres av forholdet mellom utgangsstoffene. En variant av jodklokkereaksjonen er gitt ved



med følgende forslag til mekanisme

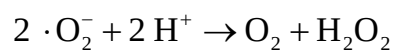


iv. Hva er mellomproduktene i følge denne mekanismen?

v. Skriv ned hastighetslovene for den kombinerte dannelse og forbruk av hvert mellomprodukt.

- vi. Bruk steady-state approksimasjonen for alle mellomproduktene for å utlede et uttrykk for hastigheten for dannelsen av I_3^- som funksjon av konsentrasjonen av kun reaktanter og hastighetskonstanter.

- b. Enzymet SOD (superoxide dismutase) katalyserer disproporsjoneringsreaksjonen



for fjerning av det svært reaktive og giftige radikalet $\cdot O_2^-$ (superoksid radikal). Ved denne prosessen omdannes enzymet til et radikal $\cdot SOD$, som igjen omdannes tilbake til SOD via en sekundær reaksjon.

- i. Tegn Lewis strukturer for $\cdot\text{O}_2^-$ radikalet, peroksidanionet O_2^{2-} og hydrogenperoksid.

- ii. Hvorfor er dette en disproporsjoneringsreaksjon? Marker ditt svar med "X".

Oksyngengass dannes som et reaksjonsprodukt. <input style="width: 50px; height: 50px;" type="checkbox"/>	En oksiderende substans dannes som et produkt. <input style="width: 50px; height: 50px;" type="checkbox"/>
Oksygen blir både redusert og oksidert. <input style="width: 50px; height: 50px;" type="checkbox"/>	Et elektron går tapt i reaksjonen. <input style="width: 50px; height: 50px;" type="checkbox"/>
Hydrogenioner blir redusert. <input style="width: 50px; height: 50px;" type="checkbox"/>	Et radikal reagerer med hydrogenioner. <input style="width: 50px; height: 50px;" type="checkbox"/>

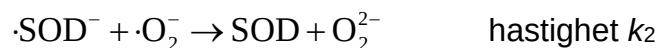
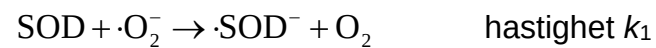
Denne reaksjonen ble studert i en buffer med pH 9,1. Startkonsentrasjonen av SOD var $0,400 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Starthastigheten r_0 for reaksjonen ble målt ved romtemperatur for ulike startkonsentrasjoner av $\cdot\text{O}_2^-$ ioner:

$[\cdot\text{O}_2^-] \text{ (M)}$	$7,69 \cdot 10^{-6}$	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$
$r_0 \text{ (M/s)}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	0,100

iii. Bestem reaksjonens orden for hastighetsloven gitt ved $r = k [\cdot\text{O}_2^-]^n$

iv. Beregn hastighetskonstanten k .

Følgende mekanisme er foreslått for denne reaksjonen (uten å inkludere protoner):



hvor $\cdot\text{SOD}^-$ er den frie-radikal og negativt ladete formen av SOD enzymet, og $k_2 > k_1$.

- v. Sjekk om denne mekanismen er konsistent med hastighetsloven gitt over (ved også å anta at protonering av peroksidanionet O_2^{2-} til hydrogenperoksid er raskere enn omdannelse av superoksidradikalet). Marker ditt svar med "X".

Mekanismer **er konsistent** med hastighetsloven

☐

Mekanisme **er ikke konsistent** med hastighetsloven

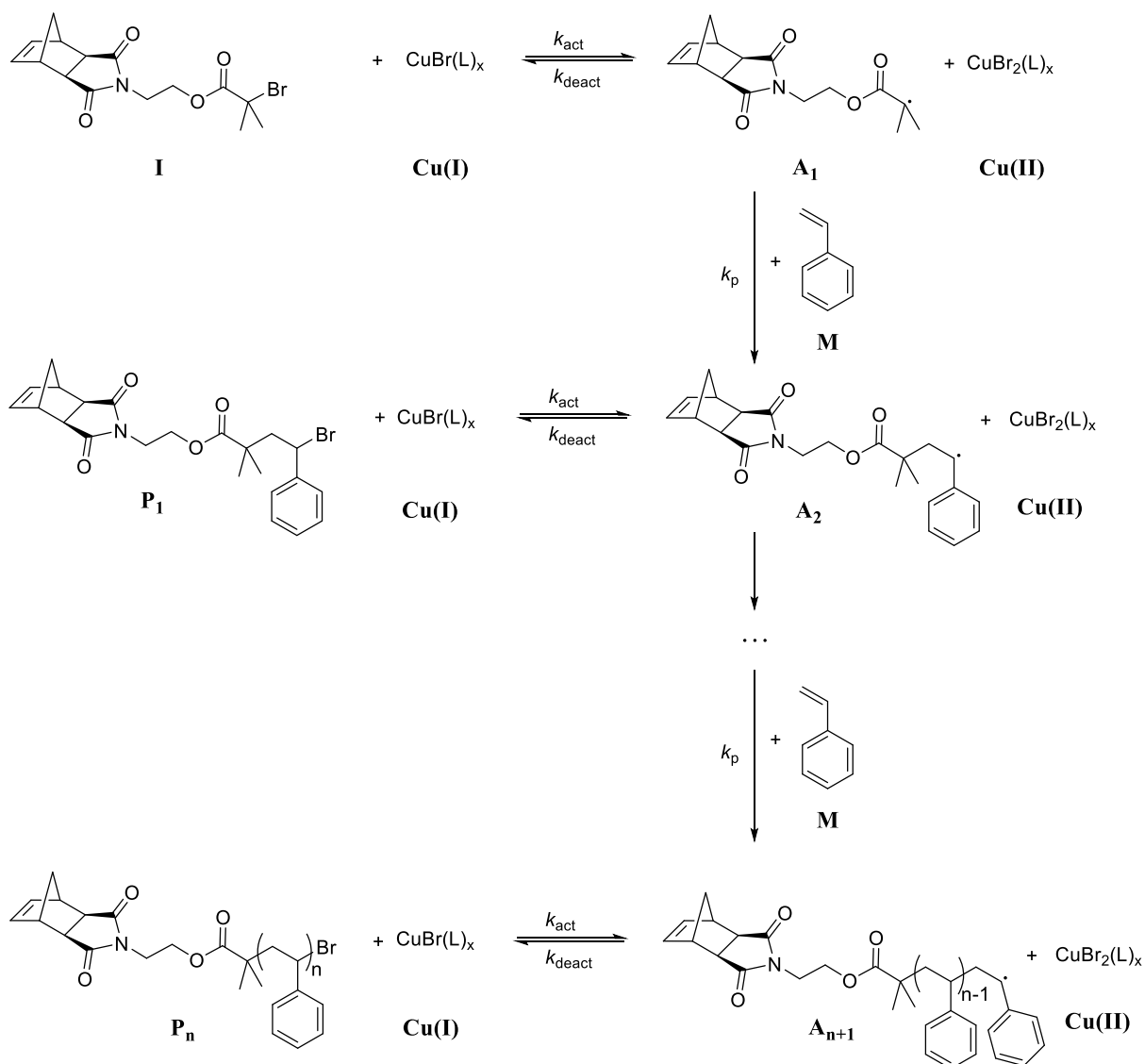
☐

Oppgave 3 8.0 % av total poengsum

a	b	c	d	e	f	g	h	Oppgave 3	%
10	10	10	10	10	10	10	10	80	8.0

Oppgave 3: Kinetikk for radikalpolymerisering

ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) er en populær tilnærming til polymerisering, og metoden fungerer fint for alken-monomerer. Metoden er basert på en redoksreaksjon mellom organiske halider og komplekser av overgangsmetaller, og da særlig Cu(I). Her er et eksempel på syntese av polystyren via ATRP:



I er initiator for reaksjonen, **M** er styrenmonomer, **A_i** er den aktive spesien/forbindelsen, **P_i** er polymeren, og i tillegg har vi to kobberforbindelser med ulike oksidasjonstilstander (**Cu(I)** og **Cu(II)**). Reaksjonens hastighetskonstanter er: k_{act} – alle aktiverende reaksjoner, k_{deact} – alle reversible deaktiveringsreaksjoner, k_p – kjedeforlengelse (chain propagation)

a. Anvend/skriv opp steady state approksimasjonen for alle [**A_n**] mellomprodukter.

- b. Utled hastigheten for forbruk av monomeren **M** som funksjon av konsentrasjonene av alle reaktanter $[I]$, $\sum_{i=1}^n [P_i]$, $[M]$, $[Cu(I)]$, $[Cu(II)]$ og hastighetskonstanter ($k_{act/deact/p}$).

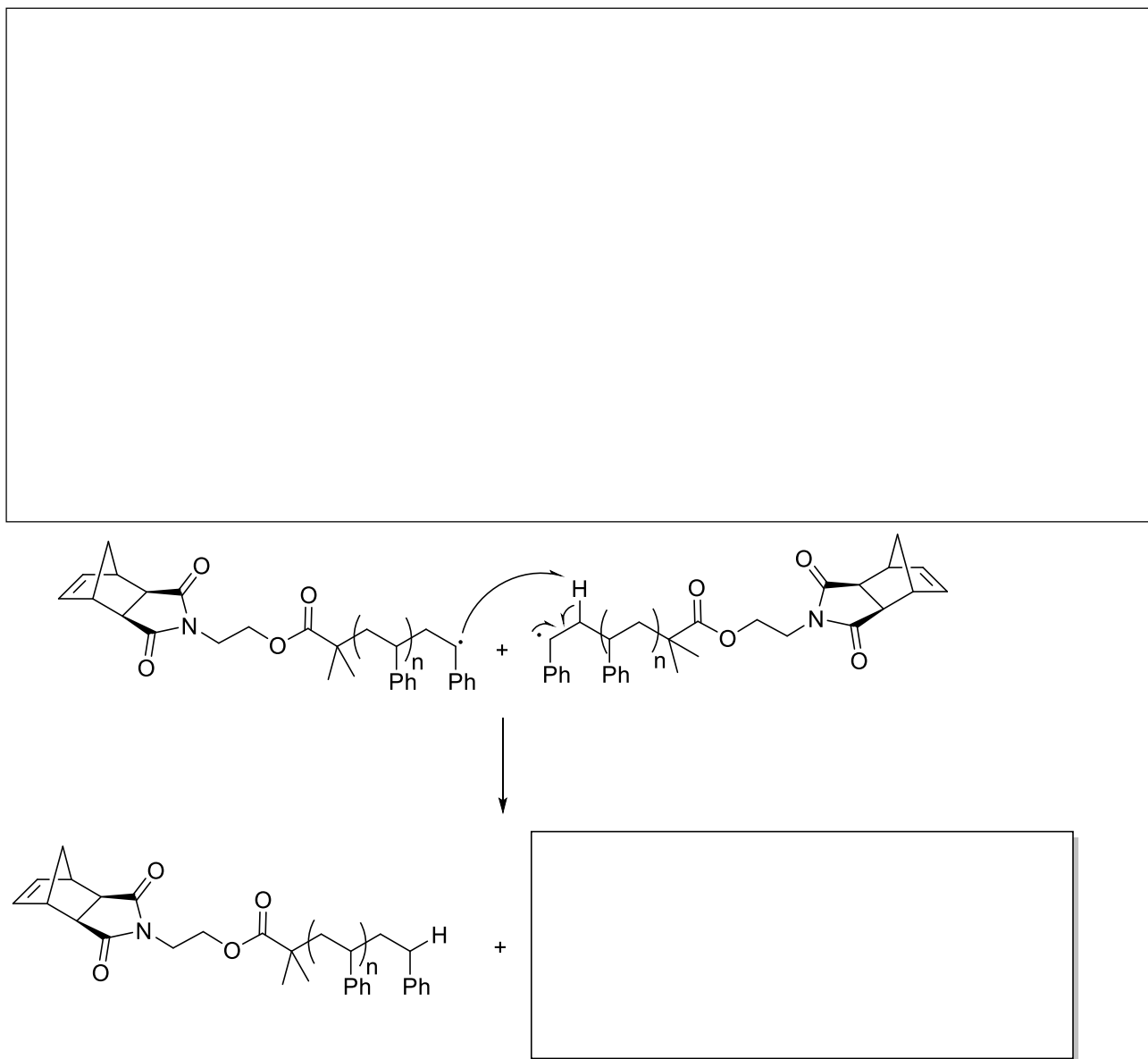
- c. Utled hastigheten for forbruk av monomeren **M** antatt at kjedeforlengingsreaksjonene (chain propagation) er de hastighetsbestemmende trinn for denne polymeriseringen.

- d. Hva er reaksjonens orden med hensyn på monomeren **M** basert på ditt svar i deloppgave c? Marker ditt svar med "X".

0. orden	1. orden	2. orden
☐	☐	☐

- e. Et vanlig termineringssteg i radikalpolymerisering er en selvassosiering av to aktive spesier/forbindelser. Tegn strukturen til produktet som dannes ved selvassosiering av to A_{n+1} forbindelser.

- f. Et annet vanlig termineringssteg for radikal polymerisering er disproporsjonering, som gir to ulike produkter via mekanismen vist nedenfor. Tegn strukturen til det manglende produktet.



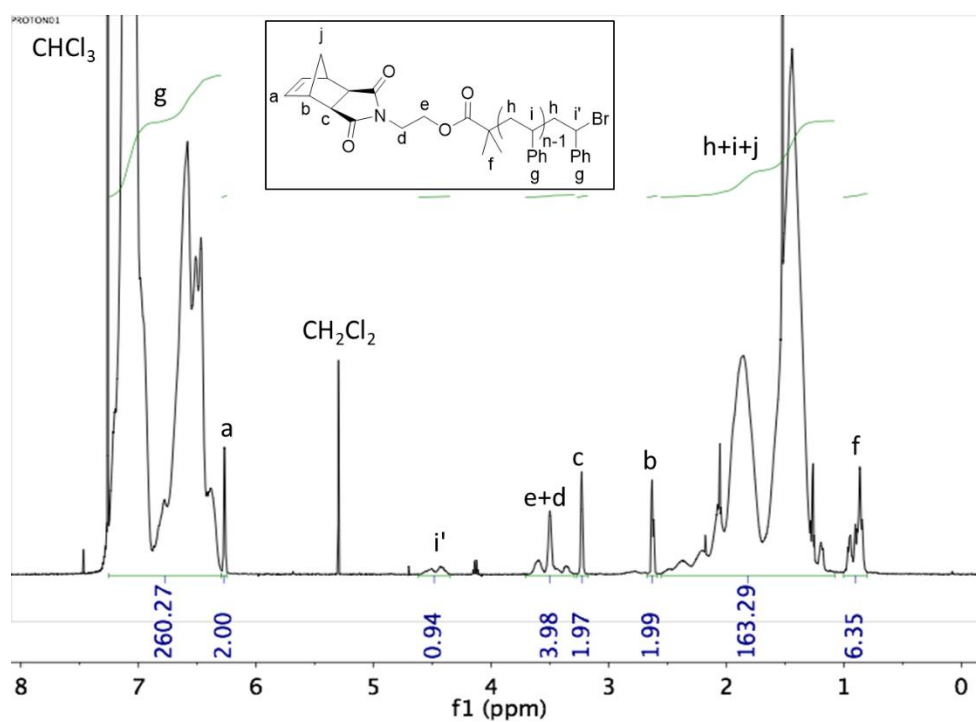
For å minimere antall polymerer som termineres ved selvassosiering kan man stanse (“quenche”) reaksjonen før den når 100% omdannelse av monomeren.

- g. Beregn forventet gjennomsnittlig molekylmasse på antallsbasis (number average molar mass; M_n) av polystyren under antagelse om at reaksjonen skjer ved å bruke $1,00 \times 10^2$ g styrenmonomer, 3,56 g initiator og at den stanses (“quenches”) ved 47% omdannelse av monomeren (antatt en effektivitetsfaktor $f = 1$).

Navn:

Kode:

Gjennomsnittlig polymerisasjonsgrad (X_n) kan beregnes fra et NMR spekter hvis vi har en endegruppe på initiatoren som gir et distinkt NMR signal som ikke overlapper med signal for den repeterende monomeren. Her er et typisk NMR spekter for polystyren.



h. Bestem X_n ved å integrere relevante topper.

Oppgave 4 7.5 % av total poengsum

a	b	c	d	e	f	g	Oppgave 5	%
10	10	10	10	10	10	10	70	7.5

Oppgave 4: Kjells redokshemmelighet

La oss se på redokssystemet dannet av følgende reduksjonshalvreaksjoner ved 25,00 °C i sur løsning:



- a. Skriv ned en komplett redokslikning dannet av disse halvreaksjonene slik at likevektskonstanten er større enn 1.

b. Beregn verdien av likevektskonstanten.

c. 1,000 mol saltsyre, 1,000 mol kaliumjodid og 0,00500 mol arsensyre (H_3AsO_4) løses opp i en liter vann. Beregn konsentrasjonen av syren HAsO_2 når likevekt er innstilt.

d. Beregn reaksjonens entalpi. Standard dannelsesentalpier (25,00 °C) er:

Forbindelse	Standard dannelsesentalpi ved 25,00 °C (kJ/mol)
$\text{I}_3^-(\text{aq})$	-51.88
$\text{I}^-(\text{aq})$	-55.94
$\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq})$	-910.2
$\text{HAsO}_2(\text{aq})$	-456.0
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.000
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.830

- e. Bruk Ellinghams approksimasjon, dvs antagelse om at entalpi og entropi er konstant over et mindre temperaturområde, til å bestemme ved hvilken temperatur likevektskonstanten er 6.00.

- f. Hva er maksimal- og minimalverdier for likevektskonstanten som funksjon av temperatur?

Minimum = _____ Maksimum = _____

- g. Marker ditt svar med "X" for de følgende spørsmål. Markering av feil boks vil kansellere et tilsvarende korrekt svar, så du vil ikke få noen poeng dersom alle boksene i en deloppgave krysses av.

- 1) I hvilken retning vil likevekten mellom de ulike arsenforbindelsene forskyves ved tilsetning av natriumtiosulfat?

Til venstre	Til høyre
☐	☐

- 2) Kan man anta at mengde arsensyre kan bestemmes i en saltsyreløsning ved å tilsette kaliumjodid og deretter titrere med natriumtiosulfat?

Nei	Mest sannsynlig, men vanskelig.	Ja
☐	☐	☐

- 3) Hvordan kan utfallet av en titrering eventuelt forbedres?

Ved å bruke en veldig høy konsentrasjon av saltsyre	Ved å bruke en veldig lav konsentrasjon av saltsyre
☐	☐
Ved å bruke en veldig høy konsentrasjon av kaliumjodid	Ved å bruke en veldig lav konsentrasjon av kaliumjodid
☐	☐
Ved å bruke en veldig høy temperatur	Ved å bruke en veldig lav temperatur
☐	☐

Oppgave 5 9.5 % av total poengsum

a	b	c	d	e	f	Oppgave 5	%
10	10	10	10	10	10		
g	h	i	j	k	l		
10	10	10	10	10	10	120	9.5

Oppgave 5: Karbondioksid – dit og tilbake igjen

I fotosyntese reagerer karbondioksid og vann for å danne alle molekylene som opprettholder liv. Fra enkle sukkerer som reagerer og danner proteiner, cellemembraner og hormoner, men alt begynner med karbondioksid.

I dag forteller nyhetene oss at karbondioksid er den store trusselen for menneskelig liv på jorda, en farlig drivhusgass, men karbondioksid er så mye mer. Denne oppgaven er en liten hyllest til karbondioksid, et molekyl for liv og død!

Følgende informasjon kan være nyttig for å løse oppgaven:

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

Molekyl	CO ₂	H ₂	O ₂	CO	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-394	0	0	-111	-286	-74	-235	-201
S° (J/(mol·K))	214	131	205	198	70	186	283	204

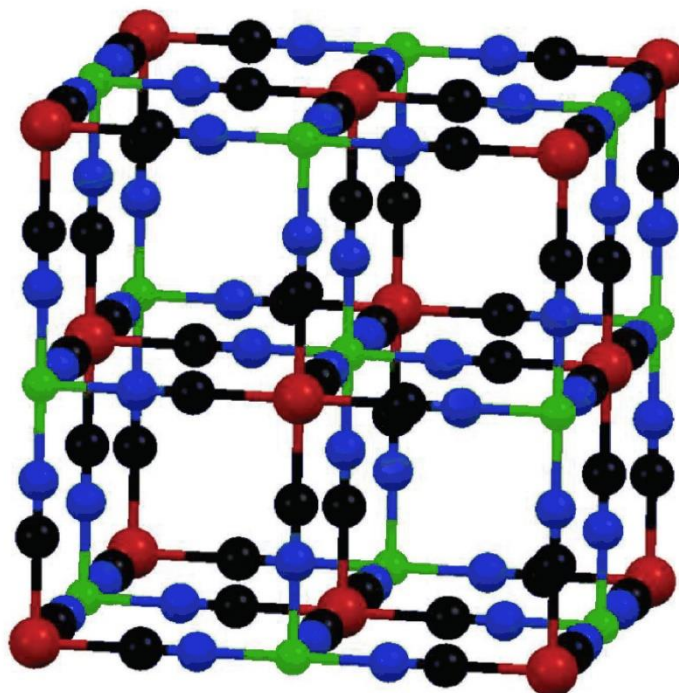
Data for entalpi og entropi er ved 1 bar og 25 °C.

- a. Det finnes flere metoder for å minke mengden CO_2 som slippes ut i atmosfæren fra prosesser som forbrenning av olje og naturgass eller fra produksjonen av kunstgjødsel og sement. En relativt ny metode er selektiv adsorpsjon av CO_2 . Absorbert CO_2 kan da enten bli ført ned i grunnen og lagret eller bli gjenbrukt i kjemiske prosesser.

Det kubiske materialet $\text{K}_a\text{Cu}^{\text{II}} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{2/3}$ kan enten bli brukt til å adsorbere CO_2 gass og så desorbere gassen. Hva er den støkiometriske konstanten “a” i materialet? Marker svaret ditt med en “X”.

$a = 0$	☐	$a = 1/3$	☐
$a = 1$	☐	$a = 2/3$	☐
$a = 2$	☐	$a = 4/3$	☐
$a = 3$	☐		

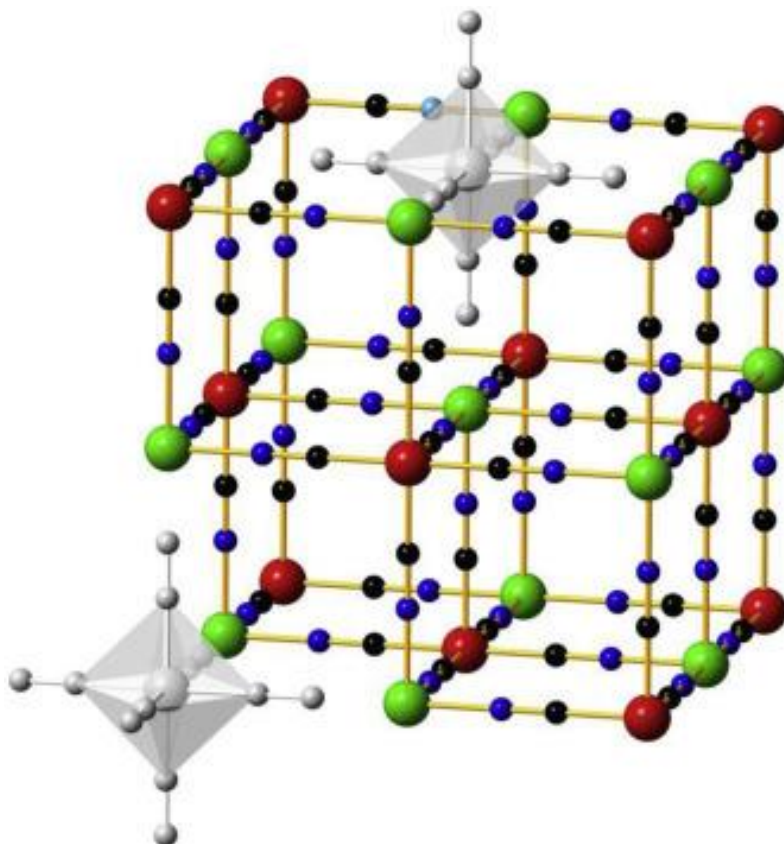
- b. En modell av krystallstrukturen av det kubiske materialet er vist i Figur 1 under, hvor sidelengden er 10 Å. De lilla kulene representerer tilsammen grunnstoffene K^+ og Cu^{2+} , de røde representerer Fe^{2+} , grønne representerer N og svarte representerer C. Bruk strukturen under til å fylle inn antall atomposisjoner for hvert grunnstoff for hver type posisjon (hjørne, kant, sideflate) som beskrevet i tabellen under, og deretter hvor mange atomer det er per enhetscelle av hvert grunnstoff.



Figur 1. En tilnærmet modell av enhetscellen av det kubiske materialet $K_aCu^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_{2/3}$. De grønne kulene representerer grunnstoffene K^+ og Cu^{2+} samme, de røde representerer Fe^{2+} , blå representerer N og svarte representerer C. Sidelengden er 10 Å.

Atomposisjon	K^+ og Cu^{2+}	Fe^{2+}	N	C
Hjørne	-			
Kant			24	
Sideflate		6		24
Innsiden av cella	1			
Totalt antall <u>atomer</u> per enhetscelle		4		

- c. Den kubiske strukturen over korresponderer ikke til den empiriske formelen $K_aCu^II[Fe^II(CN)_6]_{2/3}$. I den virkelige struktur er det færre $[Fe^II(CN)_6]$ grupper (som skjematisk vist i Figur 2 under).



Figur 2. En illustrasjon av det kubiske materialet $K_aCu^II[Fe^II(CN)_6]_{2/3}$ som mangler noen $[Fe(CN)_6]$ grupper. De grønne kulene representerer K^+ og Cu^{2+} grunnstoffene tilsammen, rød representerer Fe^{2+} , blå representerer N, svart representerer C og hvit representerer de tomme plassene for de manglende gruppene. Sidelengden er 10 Å.

Anta at den empiriske formelen $K_aCu^II[Fe^II(CN)_6]_{2/3}$ er korrekt, og at hver enhetscelle inneholder totalt 4 K^+ og Cu^{2+} kationer (samlet, ikke 4 av hvert ion). Hvor mange Cu^{2+} , K^+ , Fe^{2+} , C og N vil det nå være pr. enhetscelle? Oppgi svaret med 2 signifikante sifre. Det er ikke mulig å bruke Figur 2 for å løse denne oppgaven; du må regne ut svaret.

Navn:

Kode:

$\text{Cu}^{2+} =$ _____

$\text{K}^{+} =$ _____

$\text{Fe}^{2+} =$ _____

$\text{C} =$ _____

$\text{N} =$ _____

d. Beregn tettheten av det kubiske materialet.

Hvis du ikke har funnet en tetthet for det kubiske materialet kan du bruke $0,8 \text{ g/cm}^3$ i resten av denne oppgaven, og angi tydelig at du har brukt denne oppgitte verdien for tettheten.

- e. Maksimalt absorbert CO_2 i det kubiske materialet er $4,5 \text{ mmol/g}$ (dvs $4,5 \text{ mmol CO}_2$ per gram av det kubiske materialet) og materialet kan gjenbrukes mange ganger uten tap av effektivitet. Hvor mange CO_2 molekyler per enhetscelle tilsvarer dette? Rund av svaret ditt til to desimaler.

- f. Partialtrykket av en gass over sin korresponderende væske er større enn damptrykket. Marker den/de korrekte setningen(e) under med en "X".

Partialtrykket påvirker ikke
kondensering/fordamping av en
forbindelse.

☐

Partialtrykket til gassen vil synke.

☐

Noe av væsken vil være
fordampet.

☐

Damptrykket til gassen vil øke.

☐

Noe av gassen vil kondensere til
væske.

☐

Damptrykket til gassen vil synke.

☐

Partialtrykket til gassen vil øke.

☐

- g. Varmen fra desorpsjon av CO_2 ble målt til å være omtrent $\Delta_{\text{des}}H = +30 \text{ kJ/mol}$ for materialet. Det kubiske materialet var plassert slik at eksosen fra forbrenning av olje passerte gjennom materialet for å samle opp CO_2 gassen ved en temperatur på 298,2 K. Ved denne temperaturen er damptrykket (adsorpsjonstrykket) antatt å være 14 kPa for CO_2 . Materialet ble så plassert i et miljø hvor CO_2 ble utvunnet/ekstrahert. Hva vil partialtrykket (ved likevekt) av CO_2 være i miljøet hvor utvinningen foregikk hvis utvinningstemperaturen er 353,2 K og desorpsjonen følger Clausius-Clapeyrons likning/relasjon?
- Anta at desorpsjonsprosessen er gitt ved $\text{CO}_2 (\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$.

- h.** Den adsorberte gassen kan bli brukt til mange forskjellige formål, for eksempel til å danne metanol. Metanol kan videre bli brukt som startmateriale for å produsere mer kompliserte karbonbaserte molekyler, eller direkte som drivstoff. I en av prosessene produseres metanol kun fra karbondioksid og vann. Skriv den balanserte reaksjonen for denne prosessen.

- i. I denne metoden bobles CO_2 gass gjennom vann for å danne en blanding av H_2O (g) og CO_2 (g), som så strømmer over en fotokatalytisk overflate (f.eks. TiO_2 dekket med et lag kobber som blir bestrålt med fotoner/lys).

Beregn $\Delta_r H^0$ for reaksjonen og angi om reaksjonen avgir varme eller ikke.

Proessen **avgir** varme

☐

Proessen **avgir ikke** varme

☐

j. Beregn $\Delta_r G^0$ for reaksjonen ved 298 K. Er reaksjonen spontan?

Reaksjonen er spontan

☐

Reaksjonen er ikke spontan

☐

k. Hvis den tilførte solenergien er 1 kW i løpet av 1 time (1 kWh), og energieffektiviteten til metanolomdanningen/reaksjonen er 1.2 %, hvor mange mol metanol vil produseres i løpet av en time?

1. Hvis strømmen av karbondioksidgass er 28 ml/min og 43 % av karbondioksidet reagerer til metanol, hva er det minste partialtrykk av karbondioksid som trengs ved 25 °C? Karbondioksid kan antas å fungere som en ideell gass. Kan dette trykket bli tilført direkte fra det kubiske materialet (se spørsmål g) uten ekstra trykk?

Trykket **kan bli tilført** direkte fra det kubiske materialet

☐

Trykket **kan ikke bli tilført** fra det kubiske materialet

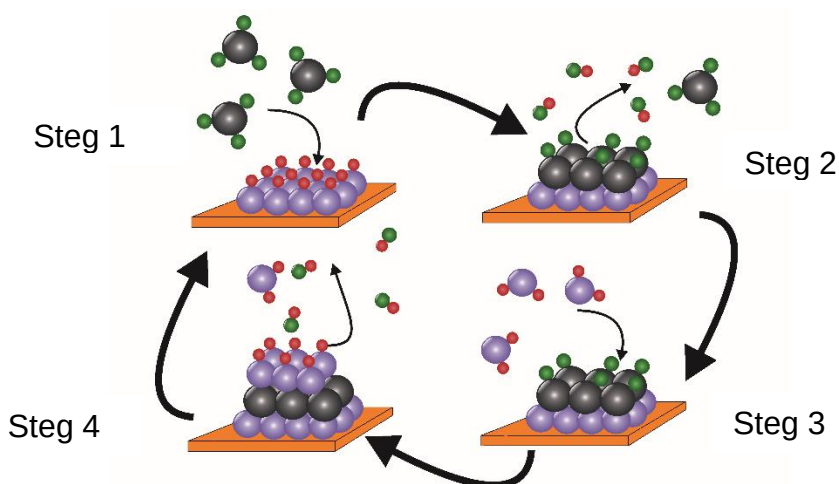
☐

Oppgave 6 7.0 % av total poengsum

A			b						Oppgave 6	%
i	ii	iii	i	ii	iii	iv	v	vi		
10	10	10	10	10	10	10	10	10	90	7.0

Oppgave 6: ALD av BiFeO₃

Atomlagsavsetting (Atomic layer deposition, (ALD)) er en teknikk for å avsette tynne filmer av faste materialer. Denne teknikken har vært avgjørende for utviklingen av stadig kraftigere datamaskiner og smarttelefoner. Teknikken ble utviklet i Finland av Dr. Tuomo Suntola, og han vant Milleniumsprisen for oppfinnelsen i 2018. Avsettingsprosessen (Figur 1) er basert på sekvensielle overflatereaksjoner: Steg 1: Et metallkompleks, f.eks. trimetylaluminium $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (en ALD-forløper) reagerer med en overflate. Steg 2: All ureagert forløper og flyktige biprodukter fra reaksjonen blir renset/skylt ut fra reaksjonskammeret ved hjelp av en inert gass. Steg 3: En sekundær forløper (vann i tilfellet for deponering av Al_2O_3) blir pulset inn i kammeret og reagerer med overflaten som fra før er mettet og dekt med trimetylaluminium. Steg 4: All ureagert sekundær forløper og flyktige biprodukter renses/skylles vekk på nytt slik at ett lag av Al_2O_3 dannes. Til sammen kaller vi disse fire stegene en *syklus*.



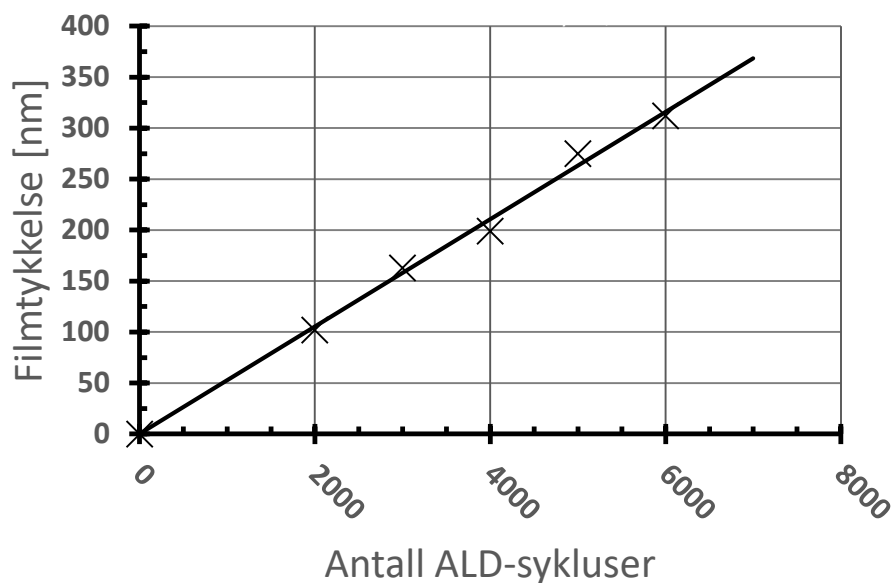
Figur 1: En ALD-syklus.

Følgende informasjon kan være nyttig for å løse oppgaven:

Volumet av en heksagonal enhetscelle er $V = abc \sin \beta$

- a. En av de største fordelene med ALD sammenlignet med mange andre teknikker for avsetting av tynne filmer er at filmtykkelsen kan kontrolleres utelukkende ved å velge

ønsket antall ALD-sykluser. På den annen side er kanskje den største ulempen at teknikken er treg. Figuren under viser hvordan tykkelsen til en tynn film av ZrO_2 avhenger av antallet ALD-sykluser. Du finner de samme dataene i tabellen under figuren.



Antall ALD-sykluser	0	2000	3000	4000	5000	6000
Filmtykkelse [nm]	0	102	163	199	275	312

- i. Beregn hvor mye (i tykkelse) ZrO_2 -film som blir avsatt i løpet av en ALD-syklus. Denne parameteren kjenner vi som *vekst per syklus* (growth per cycle, GPC). Basert på svaret ditt på dataene i figuren og tabellen over.

GPC = _____

- ii. Dersom tidene for ALD-pulse/rensesequensen er 0.5 s – 2 s – 0.5 s – 2 s, hva blir veksthastighet for denne prosessen (i nm/s)?

veksthastighet = _____

- iii. De tregeeste kontinentalplatene, f.eks. Eurasia, flytter seg ca 1 cm i året ved jordens overflate. Beregn hastigheten til Eurasia ved jordens overflate og marker med en "X" hvilken mekanisme som er raskest; forflytning av Eurasia, eller vekst av tynne filmer av ZrO_2 med ALD.

Forflytningshastighet for Eurasia $\approx$ _____

ALD vokser raskere

☐

Eurasia beveger seg raskere

☐

b. ALD kan benyttes til å avsette en rekke binære oksider, f.eks. Al_2O_3 og ZrO_2 , men også mange mer komplekse materialer. Uorganiske perovskitter er en materialklasse som er av interesse for mange ALD-kjemikere. Disse materialene kan ha mange interessante egenskaper, slik som ferroelektrisitet og superledningsevne.

BiFeO_3 er en *multiferroisk* perovskitt. Enhetscelleparameterne for BiFeO_3 er gjengitt i tabellen under:

Enhetscelle- parametere	Verdi
$a = b$	0,5642 nm
c	1,412 nm
$\alpha = \gamma$	90 °
β	120 °
ρ	8,007 g/cm ³

- i. Antall formelenheter per enhetscelle kalles for Z. Hva er verdien av Z for krystallinsk BiFeO_3 ?

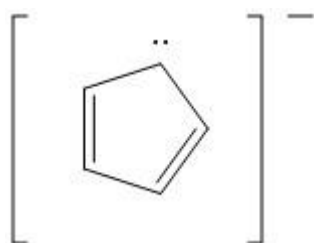
Z = _____

- ii. Skriv elektronkonfigurasjoner for grunnstoffene Fe og Bi.

Fe:

Bi:

BiFeO_3 kan avsettes med ALD ved å bruke f.eks. $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ som vismutforløper og et syklopentadienyl jernkompleks som jernforløper, kombinert med ozon som oksygenkilde. Syklopentadienylliganden er illustrert i figuren under. Sammensetningen av grunnstoffer (i masseprosent) i syklopentadienyl-jernkomplekset er gitt i tabellen under.



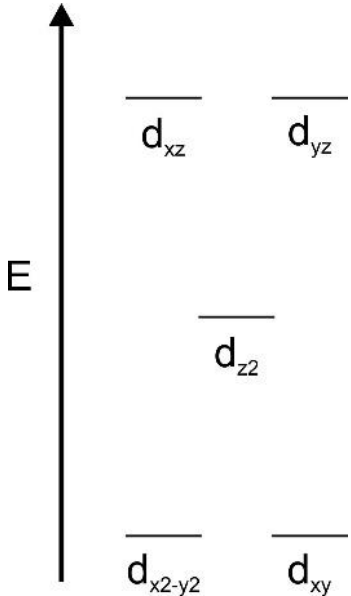
Sammensetning av grunnstoffer	
Grunnstoff	m%
Fe	30,02
C	64,56
H	5,42

- iii. Hva er den kjemiske formelen for syklopentadienyl-jernkomplekset? Komplekset har ikke flere metallsenter.

Formel = _____

På grunn av sin uvanlige struktur har syklopentadienyl-jernkomplekset d-orbitalsplitting som vist i diagrammet i boksen under.

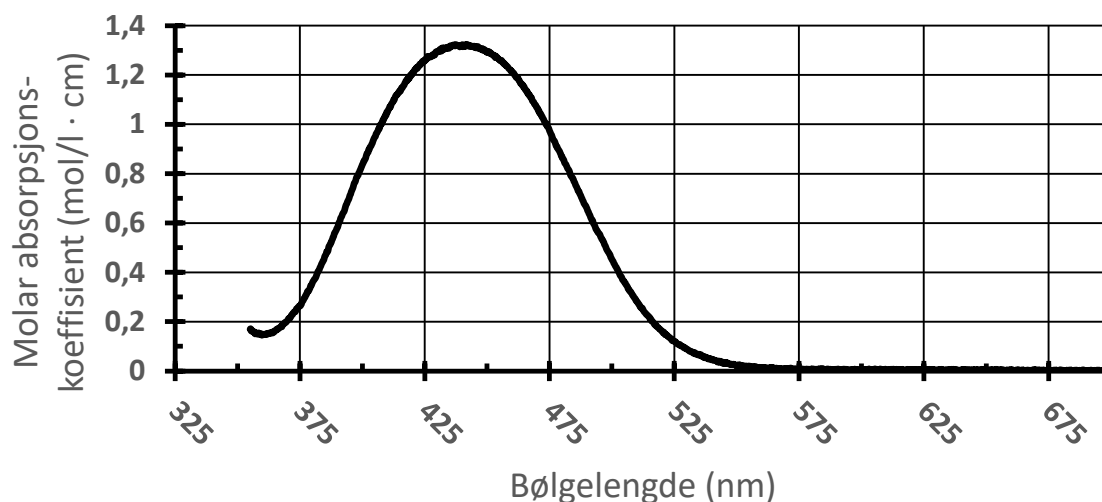
- iv. Fyll inn energidiagrammet med d-elektroner fra jernsenteret. Er dette komplekset paramagnetisk eller diamagnetisk? Marker svaret ditt med en "X".



Diamagnetisk ☐

Paramagnetisk ☐

Figuren under illustrerer den molare absorpsjonskoeffisienten for syklopentadienyl-jernkomplekset løst i sykloheksan som funksjon av bølgelengde.

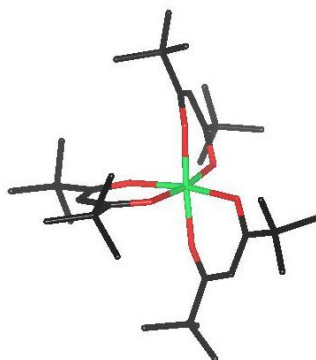
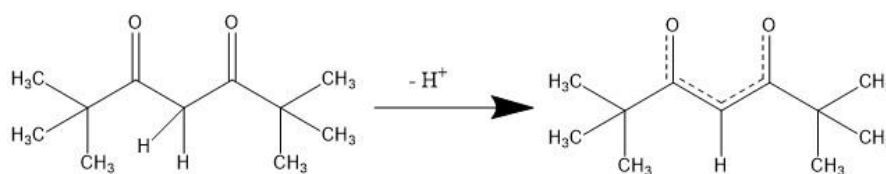


v. Hva er fargen til syklopentadienyl-jernkomplekset? Marker riktig svar med en "X".

Velg kun én farge.

Lilla	Blå	Grønn	Gul	Oransje	Rød
☐	☐	☐	☐	☐	☐

En annen velkjent ALD-forløper for jern er komplekset $\text{Fe}(\text{thd})_3$. Dannelsen av thd-liganden ved deprotonering av Hthd (2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptandion) er illustrert under, sammen med strukturen til $\text{Fe}(\text{thd})_3$ -komplekset.



- vi. **Tegn** d-orbitalenerginivådiagram for komplekset $\text{Fe}(\text{thd})_3$, og sett navn på de ulike orbitalene. Dersom vi antar at thd-liganden splitter svakt (*weak field ligand*), slik som den nært beslektede acetylacetonatliganden, hva er da den maksimale verdien for spinnet for $\text{Fe}(\text{thd})_3$ -komplekset?

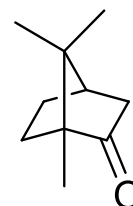
Spin = _____

Oppgave 7 10.5 % av total poengsum

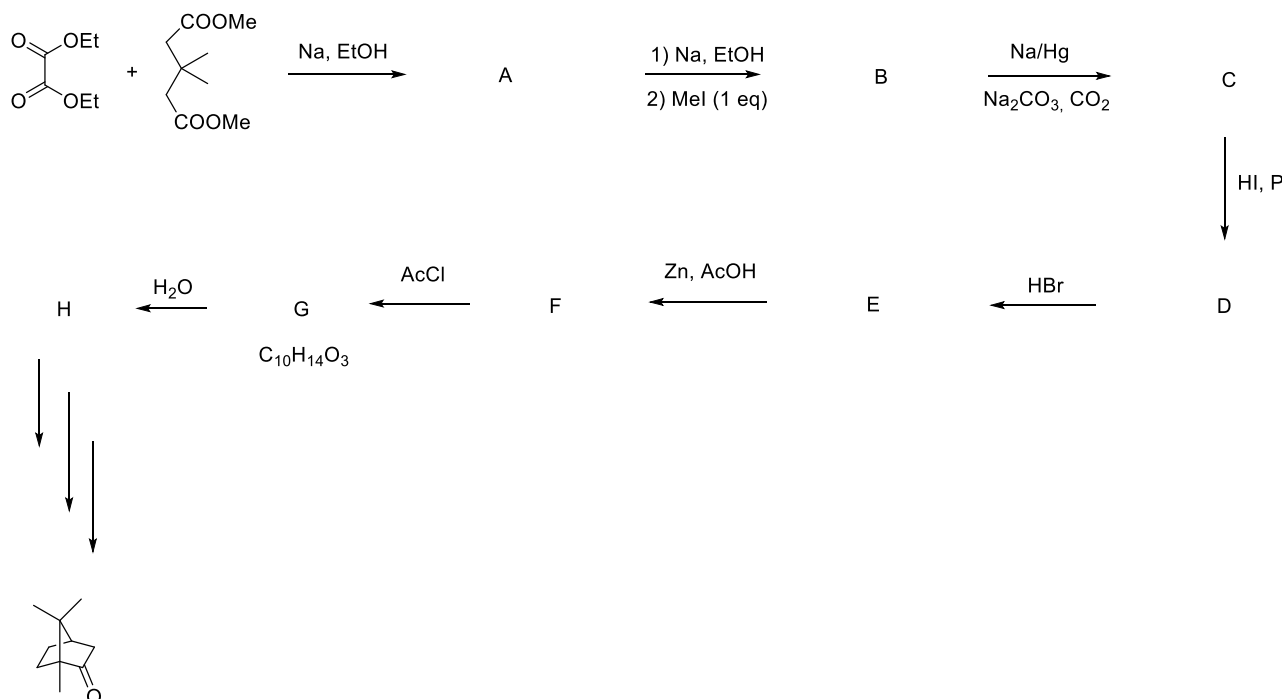
a	b	c	Oppgave 7	%
10	10	10	30	10.5

Problem 7: Komppa's totalsyntese av kamfer

Kamfer er et naturlig terpenoid som kan isoleres fra *Cinnamomum camphora*, som er et kamfetre. Det har vært brukt som tradisjonell medisin for mange sykdommer og symptomer, og er i dag aktiv ingrediens i flere midler mot hoste.



I det 19. århundre ble kamfer syntetisert i laboratorier, men strukturen til forløperen var ukjent. Dette endret seg i 1903 når den finske kjemikeren Gustav Komppa publiserte totalsyntesen for kamfersyre (struktur **H**). Arbeidet regnes som den første totalsyntese som er publisert.



Noen notater om syntesen ble funnet i Komppas labjournal:

- ❖ Forbindelse C er en diol som omdannes til et alken ved hjelp av HI og P
- ❖ AcCl er veldig effektivt for å danne et anhydrid fra estere

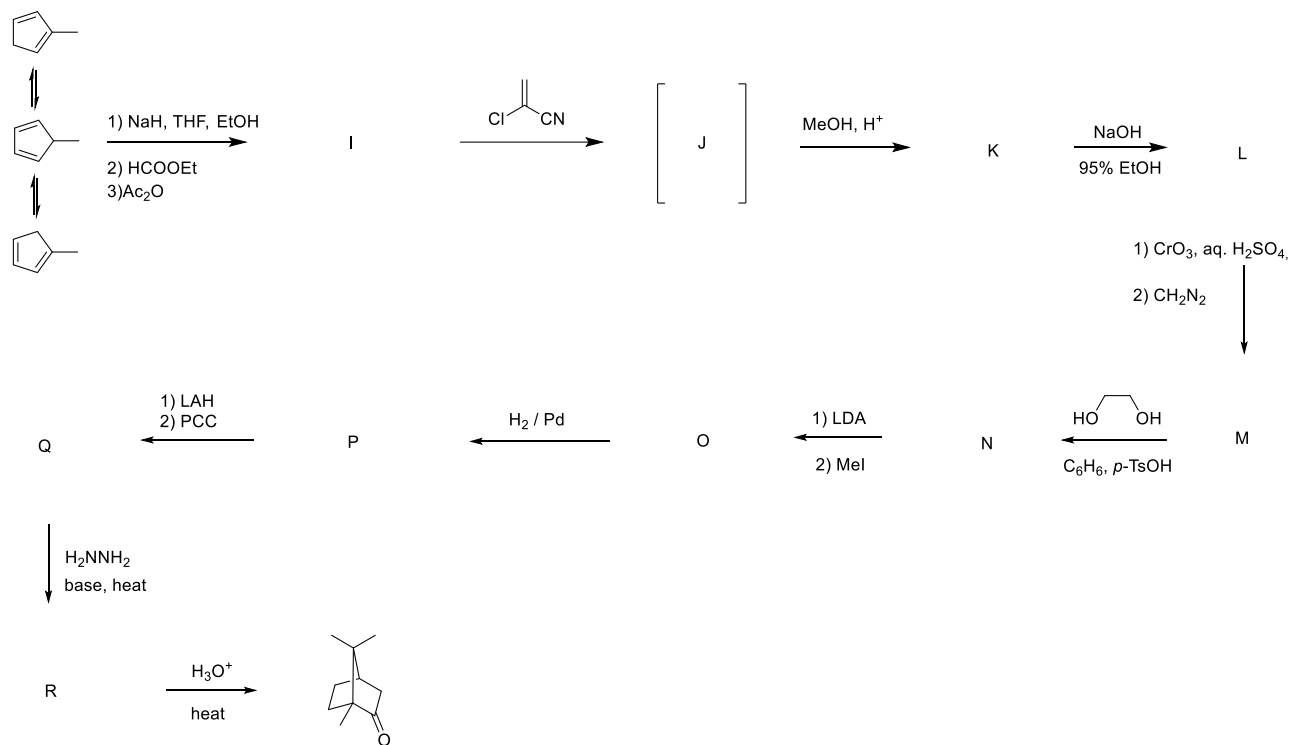
Navn:

Kode:

a. Tegn strukturformler for forbindelsene A-H

A	B
C	D
E	F
G	H

Etter Komppas pionerarbeid har det vært flere strategier for syntese av kamfer. En tilnærming er å starte med det svært reaktive metylsyklopentadien.



Notater for syntesen:

- ❖ J er et mellomprodukt som danner acetalet K ved bruk av metanol i sur løsning.
- ❖ CrO₃ oksiderer acetal til karboksylsyre som igjen danner ester med diazometan (CH₂N₂)

Navn:

Kode:

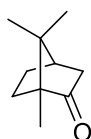
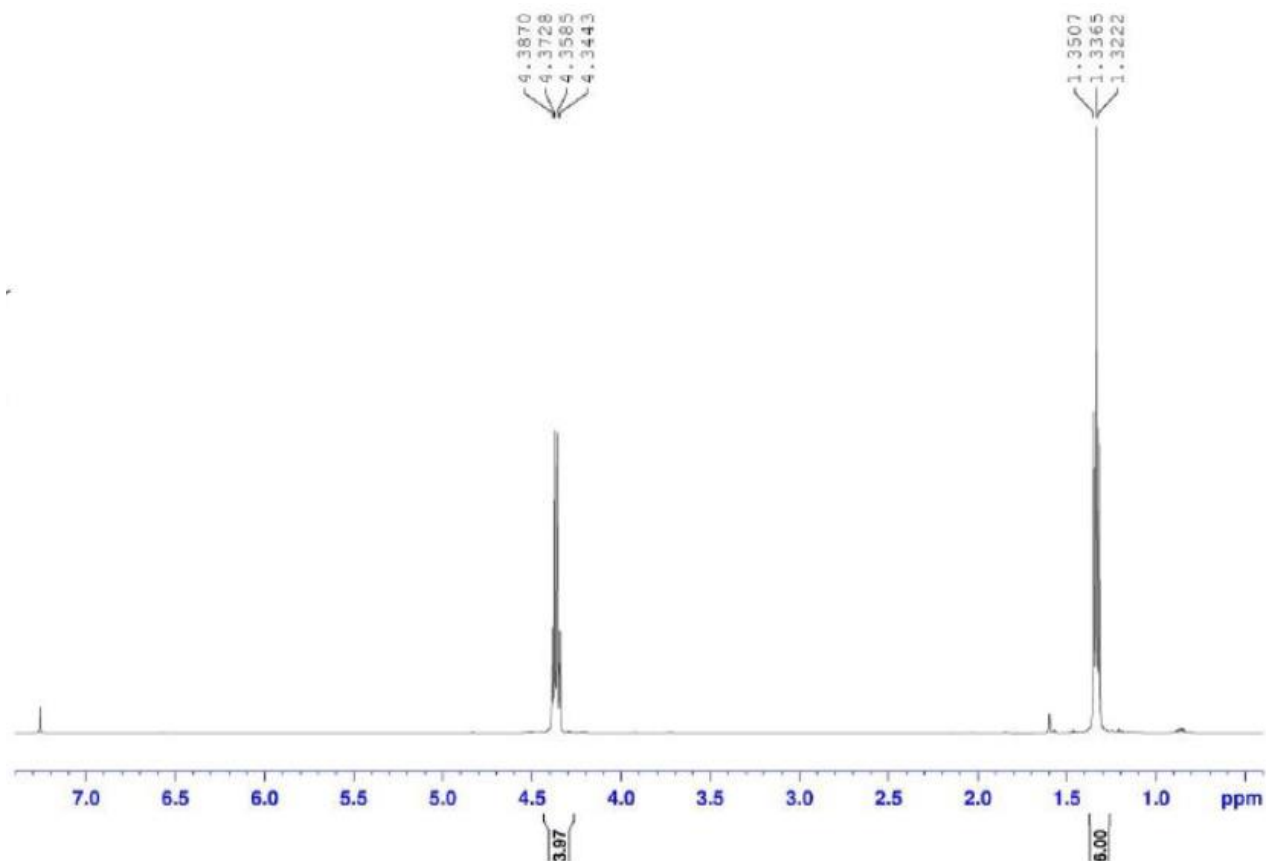
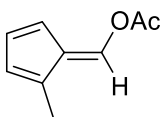
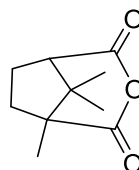
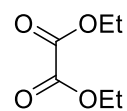
b. Tegn strukturformler for forbindelsene I-R

I	J
K	L
M	N
O	P
Q	R

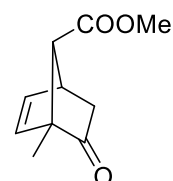
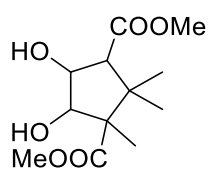
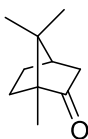
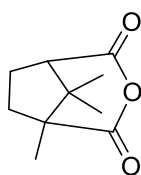
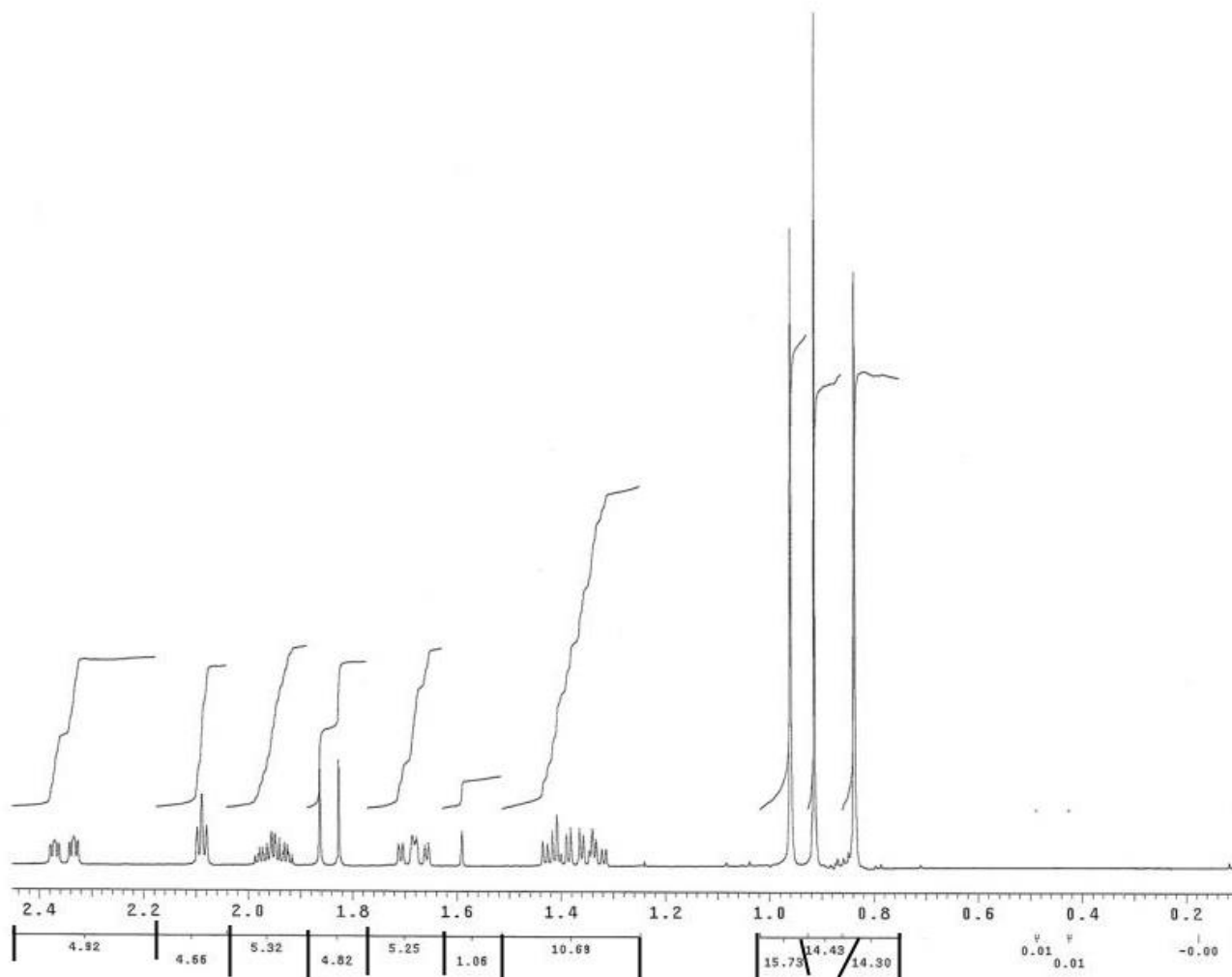
Senere har en av Komppas etterfølgere fortsatt familiens bedrifter i laboratoriet, og gjennomførte de to synteseveiene for dannelse av kamfer. Gustav Komppa hadde ikke tilgang til moderne analyseteknikker, men hadde heller ikke våre moderne problemer med å holde oversikt over for mye informasjon. Komppas tippoldebarn klarte å forveksle NMR and IR spektrene for ulike forbindelser.

c. Velg hvilke strukturer som passer til de viste spektrene.

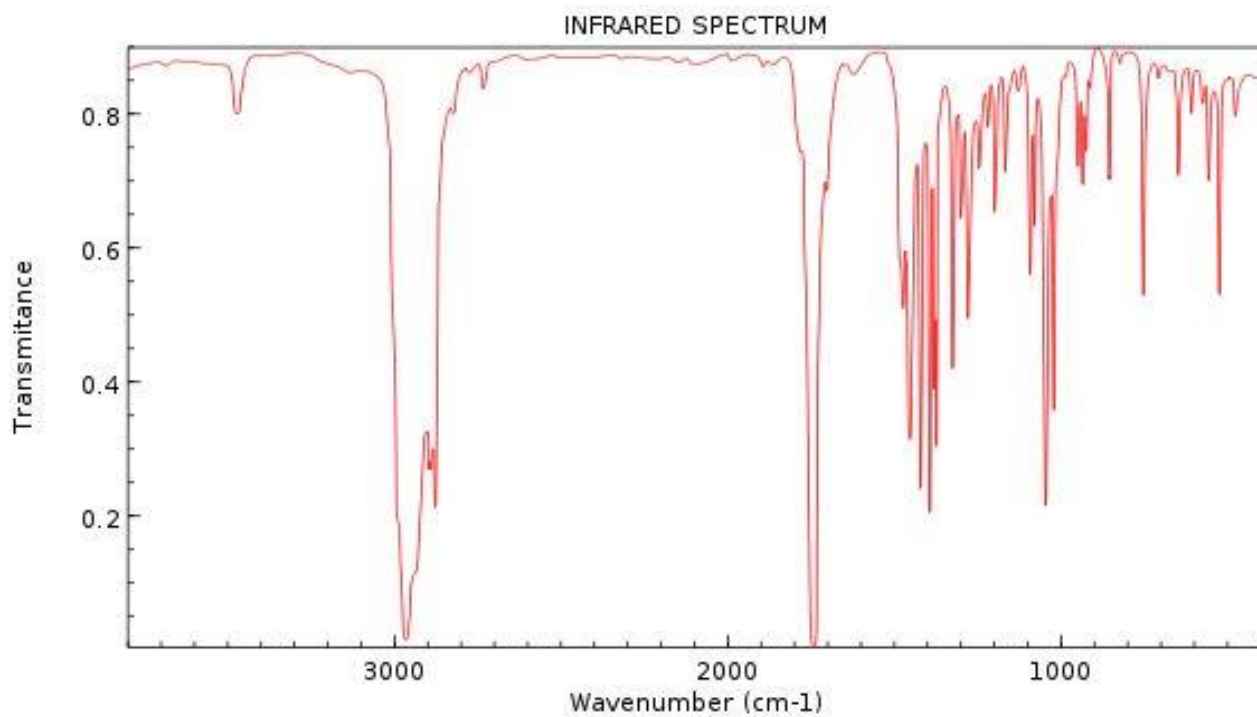
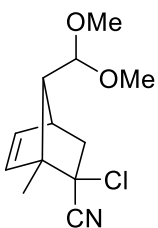
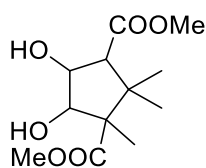
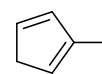
1) Hvilken forbindelse passer med ^1H NMR spekteret? Marker ditt svar med "X".


☐

☐

☐

☐

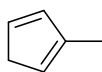
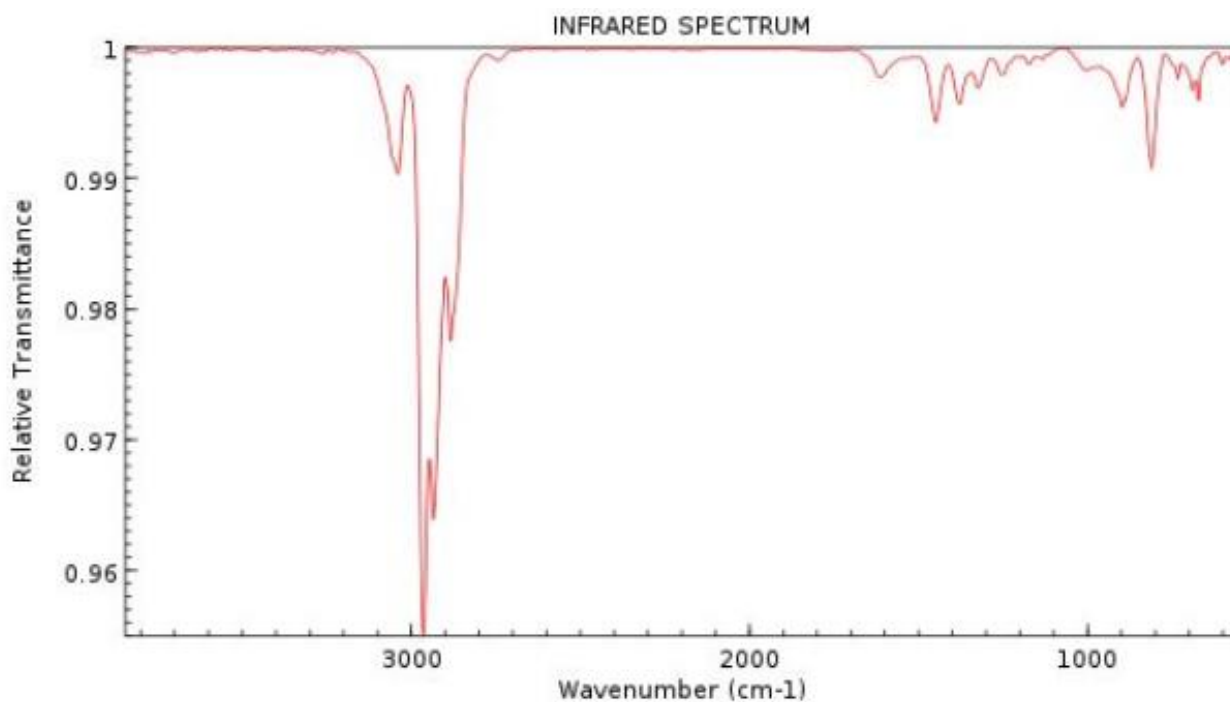
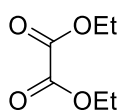
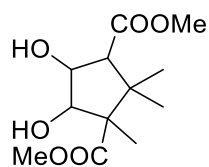
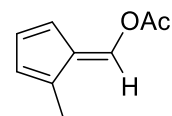
- 2) Hvilken forbindelse passer med ^1H NMR spekteret? Marker ditt svar med "X". (Alle shift er synlige i spekteret, det er ingen signaler over 2.4 ppm.)



3) Hvilken forbindelse passer med IR spekteret? Marker ditt svar med "X".

☐☐☐☐

4) Hvilken forbindelse passer med IR spekteret? Marker ditt svar med "X".

☐☐☐☐

End of exam.