

Chemistry for Life,
Chemistry for better Life



Teoretisk Prøve DK



2006. 7. 7
Gyeongsan, Korea

Generelle instruktioner

- Skriv dit navn og "code number" på hver eneste svarark.
- Du har 5 timer til hele prøven. Hvis du ikke standser efter der er sagt STOP risikerer du, at få nul point for prøven.
- Skriv svarene og udregningerne i de tilhørende bokse på svararkene.
- Der er ikke nødvendigvis stigende sværhedsgrad af spørgsmålene i de enkelte opgaver.
- Brug kun den kuglepen og den lommeregner du har fået udleveret.
- Der er 24 sider opgaver og 19 sider svarark.
- Du kan altid bede om at få den originale "English-language version" af opgaverne.
- Du skal bede om tilladelse til at gå på toilettet.
- Efter afslutning af prøven skal alle ark, såvel opgaver som svarark, puttes i kuerten, som lukkes og limes til.
- Forbliv på din plads indtil du får lov til at forlade lokalet.

Periodic Table of Elements

with atomic masses

1 H 1.01	<i>Periodic Table of Elements</i> <i>with atomic masses</i>																2 He 4.00
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											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	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 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262

Grundlæggende konstanter, formler og omregningsfaktorer

Gaskonstanten $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Faradays konstant $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Standard tryk: $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Standard temperatur: $T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$

Avogadrokonstanten $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Plancks konstant $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Lysets fart $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \qquad \Delta G = -n \cdot F \cdot E$$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \qquad \Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q \quad \text{with } Q = \frac{\text{product of } c(\text{products})}{\text{product of } c(\text{reactands})}$$

$$\Delta H(T_1) = \Delta H^0 + (T_1 - 298,15 \text{ K}) \cdot C_p \quad (C_p = \text{constant})$$

Arrhenius ligningen $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Ideal gas loven $pV = nRT$

Nernst ligningen $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$

Beer- Lamberts lov $A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon c d$

$$V(\text{cylinder}) = \pi r^2 h$$

$$A(\text{kugleoverflade}) = 4 \cdot \pi r^2$$

$$V(\text{kugle}) = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$$

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ A} \cdot \text{V} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$$

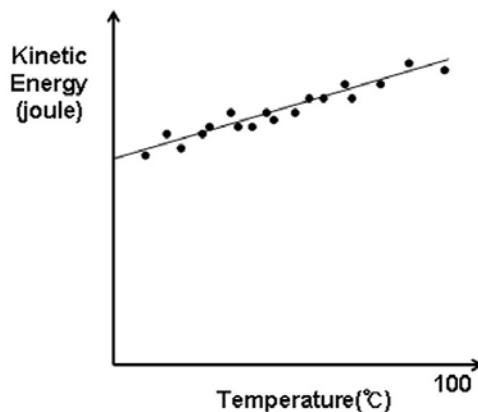
**Opgave 1. Avogadro's tal
pts)**

(5

Små sfæriske vanddråber forstøves i argon gas. Ved 27°C , er hver dråbe 1,0 mikrometer i diameter, og der foregår kollisioner med argonatomerne. Antag, at der ikke forekommer kollisioner mellem vanddråberne. Middelhastigheden (root-mean-square) for disse dråber blev bestemt til at være 0,50 cm/s ved 27°C . Densiteten af vanddråben er $1,0 \text{ g/cm}^3$.

- 1-1. Beregn den gennemsnitlige kinetiske energi ($mv^2/2$) for disse dråber ved 27°C . Volumen for en kugle er givet ved $(4/3) \cdot \pi \cdot r^3$, hvor r er kuglens radius.

Hvis temperaturen ændres vil dråbestørrelsen og hastigheden af dråben ligeledes ændres. Hvis den gennemsnitlige kinetiske energi for hver dråbe afbildes som funktion af temperaturer mellem 0°C og 100°C viser det sig, at der er en lineær sammenhæng. Antag, at kurven også er lineær under 0°C .



Ved termisk ligevægt vil den gennemsnitlige kinetiske energi være den samme, uafhængig af partiklernes masse (equipartialteoremet). Det betyder, at den termiske energi for partiklen er lig med partiklens kinetiske energi.

Den specifikke varmekapacitet, ved konstant volumen, er for argon (atom masse 40 u) $0,31 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1-2. Beregn Avogadrokonstanten uden at bruge idealgas-loven, gaskonstanten eller Boltzmann's konstant.

Opgave 2. Påvisning af hydrogen

(5 pts)

Hydrogen findes overalt i universet. Liv i universet er baseret på tilstedeværelsen af hydrogen.

- 2-1. Der findes omkring 10^{23} stjerner i universet. Antag, at der er sammensat som vores sol (radius, 700.000 km; densitet, $1,4 \text{ g/cm}^3$; 3/4 hydrogen og 1/4 helium efter masse). Beregn antallet af stellare protoner i universet med kun et betydende ciffer.

I 1920'erne, opdagede Cecilia Payne, ved spektralanalyse af lys fra stjerner, at hydrogen er det mest udbredte grundstof i de fleste stjerner.

- 2-2. Den elektroniske energi for hydrogenatomet, som angiver energien i forhold til uendelig afstand mellem protonen og elektronen er givet ved

$$E_n = -C \cdot \frac{1}{n^2} \text{ hvor } n \text{ er hovedkvantetallet og } C \text{ er en konstant. For at}$$

detektere overgangen $n=2 \rightarrow n=3$ (656,3 nm i Balmer-serien), skal elektronen i grundtilstanden først eksiteres til tilstanden med $n = 2$. Beregn bølgelængden (i nm) for absorptionslinien i stjernelys, der svarer til overgangen $n=1 \rightarrow n=2$.

- 2-3. Ifølge Wien's forskydningslov er bølgelængden (λ) svarende til den maksimale lysintensitet udsendt fra et sort legeme med den absolutte temperatur (T) givet ved $\lambda \cdot T = 2,9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$. Beregn overflade temperaturen for en stjerne, hvis sort-legeme-udstråling har maksimal intensitet svarende til $n = 1 \rightarrow n = 2$ eksitationen af hydrogen.

Grundtilstanden for hydrogen opsplittes i to (hyperfinstruktur-niveauer) på grund af vekselvirkningen mellem det magnetiske moment for protonen og det magnetiske moment for elektronen. I 1951 opdagede Purcell en spektrallinie ved frekvensen 1420 MHz svarende til overgangen mellem de to hyperfinstruktur-niveauer for hydrogen i det interstellare rum.

- 2-4. Hydrogen i det interstellare rum kan ikke eksiteres elektronisk af stjernelys. Men den kosmiske baggrundsstråling, der svarer til temperatu-

ren 2,7 K, kan forårsage overgange mellem hyperfinstrukturniveauerne. Beregn temperaturen for et sort legeme, hvis maksimale intensitet svarer til overgangen med frekvensen 1420 MHz.

2-5. Wien dannede hydrogenioner ved at aflade hydrogengas ved meget lav temperatur og bestemme forholdet e/m (ladning/masse), som viste sig at være det største for de forskellige gasser han undersøgte. I 1919 bombarderede Rutherford nitrogen med alpha-partikler og observerede udsendelsen af en positiv ladet partikel, som viste sig at være den hydrogenion, som Wien havde fundet. Rutherford kaldte partiklen for en "proton". Udfyld det manglende for reaktionen på svararket.

Opgave 3. Interstellar kemi
pts)

(5

Tidlig interstellar kemi menes at have været årsagen til liv på jorden. Molekyler kan dannes i rummet via heterogene reaktioner på overfladen af støvpartikler, ofte kaldet interstellare iskorn (ice grains) (IIGs). Man forestiller sig en reaktion mellem H og C atomer på overfladen af IIG-overfladen der danner CH. Produktet, CH, kan enten deadsorbere (frigives) fra overfladen eller reagere videre, gennem overflade vandring (migration), med adsorberede H atomer og danne CH₂, CH₃, etc.

Afhængig af, hvor energirig et molekyle er, når det "springer" fra sit bundne site, forlader det enten overfladen permanent (deadsorption) eller returnerer til en ny position på overfladen (migration). Hastigheden for deadsorption og migrations spring følger Arrhenius-ligningen, $k = A \exp(-E/RT)$, hvor k er hastighedskonstanten for enten deadsorption eller migrations-spring, A er springfrekvensen og E er aktiveringsenergien for den pågældende hændelse.

3-1. Deadsorption af CH fra IIG-overfladen følger ligningerne for første ordens reaktionskinetik. Beregn den gennemsnitlige opholdstid, som CH har på IIG-overfladen ved 20 K. Antag, at $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ and $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3-2. Vi vil forsøge at beregne den korteste tid, det vil tage for en CH enhed, at bevæge sig fra sin begyndelsesposition til den modsatte side af et IIG ved på hinanden efterfølgende migrations-spring. Antag, at aktiveringsenergien for migration (E_{mig}) er $6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, og at et IIG er en kugle med radius $0,1 \text{ } \mu\text{m}$. Hvert migrations-spring har en længde på $0,3 \text{ nm}$. Vis dine udregninger og vælg dit svar blandt forslagene (a)-(e) nedenfor.

(a) $t \leq 1 \text{ dag}$ (b) $10 \text{ dage} \leq t \leq 10^2 \text{ år}$ (c) $10^3 \text{ år} \leq t \leq 10^6 \text{ år}$

(d) $10^7 \text{ år} \leq t \leq 10^{10} \text{ år}$ (e) $t \geq 10^{11} \text{ år}$

3-3. Betragt reaktionen mellem CO og H₂ under dannelse af H₂CO. Aktiveringsenergien på en metalkatalysator-overflade er 20 kJ·mol⁻¹, hvilket danner formaldehyd (methanal) med en hastighed på 1 molekyle/s per site ved 300 K. Beregn en skønnet hastighed af formaldehyddannelsen per site, hvis reaktionen finder sted ved 20 K.

3-4. Hvilken kombination angiver udelukkende sande udsagn? Du må kun markere en kombination med en cirkel.

(a) De fleste CH enheder deadsorberer fra IIG overfladen, inden de når at møder andre reaktanter ved overflade-migration.

(b) IIG kan assistere ved omdannelsen af simple molekyler til mere sammensatte molekyler i det interstellare rum.

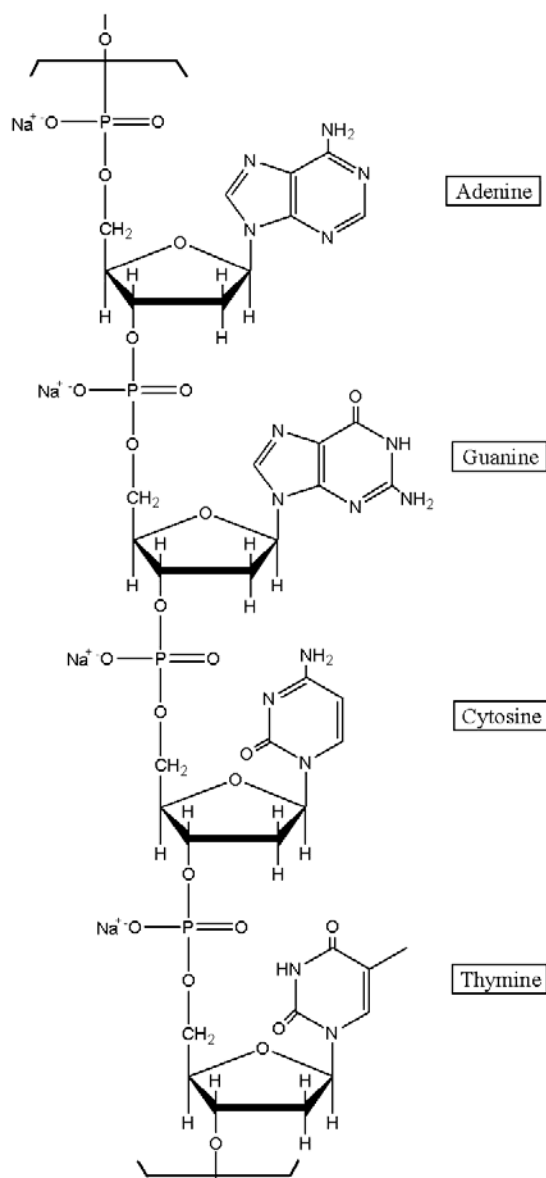
(c) For at reaktionen på overfladen af et IIG kan foregå med en rimelig hastighed i løbet af universets levetid (1×10^{10} år), må der ikke være nogen reaktionsenergi-barriere eller den må være negligerbar.

(a) (b) (c) (a, b) (a, c) (b, c) (a, b, c)

Opgave 4. DNA's kemi

(5 pts)

4-1. I 1944 isolerede Oswald Avery et genetisk materiale og viste ved elementaranalyse, at stoffet var natriumsaltet af deoxyribonukleinsyre. Et DNA-udsnit med den molare masse $M = 1323,72$ g/mol er vist nedenfor.



Under antagelse af, at der er ækvivalente mængder tilstede af de fire baser i DNA, skal du bestemme antallet af H atomer pr. P atom. Beregn med tre betydende cifre den forventede teoretiske masseprocent af H bestemt ved elementaranalyse af DNA.

4-2. Chargaff ekstraherede de separerede baser og bestemte deres koncentrationer ved hjælp af UV absorptionsmålinger. Lambert-Beers lov blev brugt til at bestemme stofmængdekonzentrationen. Chargaff observerede følgende stofmængdeforhold for baserne i DNA:

$$\begin{array}{ll} \text{Adenine/guanine} = 1,43 & \text{thymine/cytosine} = 1,43 \\ \text{Adenine/thymine} = 1,02 & \text{guanine/cytosine} = 1,02 \end{array}$$

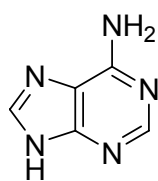
Ud fra Chargaff's opdagelse af, at visse base næsten findes i forholdet en til en blev det foreslået, at disse baser findes som par i DNA. Watson og Crick skrev i 1953 i deres epokegørende artikel fra *Nature*: "Det har ikke undgået vores opmærksomhed, at den specifikke parring vi har postuleret fører til en mulig kopieringsmekanisme for det genetiske materiale."

Tegn strukturer for disse basepar fundet i DNA. Angiv hydrogenbindingerne mellem baserne med stiplede linier. Udelad grundskellet (deoxyribose-phosphatdelen).

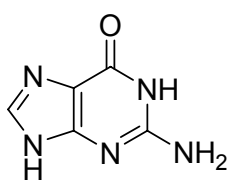
4-3. Mutationer kan forekomme ved baseparring, der er anderledes end de ovennævnte.

Tegn strukturer for tre mulige muterede basepar. Udelad igen grundskellet (deoxyribose-phosphatdelen).

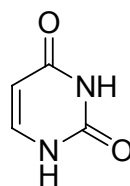
4-4. Muligheden for dannelse af purin og pyrimidin baser i den præbiologiske atmosfære på Jorden ud fra HCN, NH₃, and H₂O er blevet eftergjort i laboratoriet. Skriv det mindste antal af HCN og H₂O, som er nødvendige for dannelsen af nedenstående forbindelser.



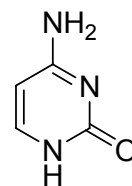
adenine



guanine



Uracil



cytosine

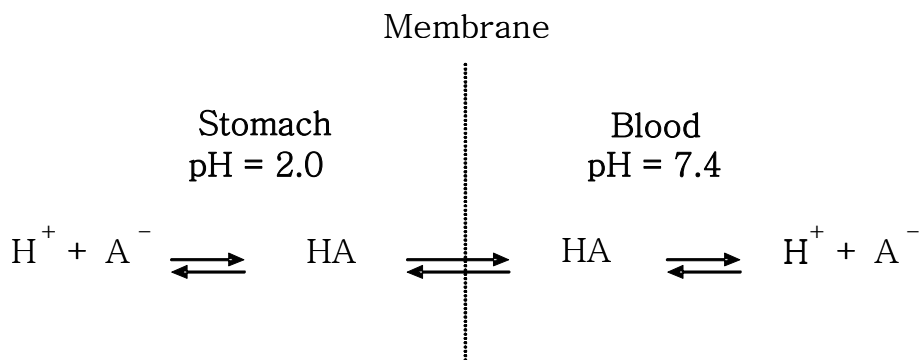
Opgave 5. Syre-base kemi

(5 pts)

5-1. Beregn $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HSO_4^-]$, and $[SO_4^{2-}]$ i en $1,0 \times 10^{-7}$ M opløsning af svovlsyre ($K_w = 1,0 \times 10^{-14}$, $K_2 = 1,2 \times 10^{-2}$ ved $25^\circ C$). I dine udregninger kan du bruge masse- og ladningsbalance ligninger. Resultatet angives med to betydende cifre.

5-2. Beregn det volumen 0,80 M NaOH opløsning, der skal tilsættes til en 250 mL vandig opløsning, som indeholder 3,48 mL koncentreret phosphorsyre, for at fremstille en puffer med $pH = 7,4$. Resultatet angives med tre betydende cifre. (H_3PO_4 (aq), masseprocent = 85 %, densiteten = 1,69 g/mL, $M = 98,00$ g/mol) ($pK_1 = 2,15$, $pK_2 = 7,20$, $pK_3 = 12,44$).

5-3. Effektiviteten af et lægemiddel afhænger meget af dets evne til at blive absorberet i blodbanen. Syre-basekemi spiller en vigtig rolle for absorptionen af lægemidler.



Antag at ion-formen (A^-) af et lægemiddel, som kan regnes som en svag syre ikke gennemtrænger membranen, hvorimod den neutrale form (HA) ubesværet kan krydse membranen. Antag yderligere at ligevægten indstiller sig så koncentrationen af HA er den same på begge sider af membranen. Beregn forholdet mellem total koncentrationen ($[HA] + [A^-]$) af aspirin (acetylsalicylsyre, $pK = 3,52$) i blodet og i maven.

Opgave 6. Elektrokemi

(5 pts)

Vand er et meget stabilt molekyle, udbredt på hele Jorden og essentiel for liv. Derfor troede man længe at vand var et grundstof (ligesom O_2). Men efter opfindelsen af den galvaniske celle in 1800 lykkedes det for Nicholson og Carlyle at sønderdele vand til hydrogen og oxygen ved elektrolyse.

- 6-1. Vand kan opfattes som hydrogen oxideret af oxygen. Derfor kan hydrogen dannes ved reduktion af vand, idet der anvendes en vandig opløsning af natriumsulfat. Dette sker ved den platinelektrode, der er forbundet til den negative pol på batteriet. Under reaktionen bliver opløsningen tæt ved elektroden basisk. Opskriv et afstemt halvcellereaktionskema for reduktion af vand ved denne elektrode.
- 6-2. Vand kan opfattes som oxygen reduceret af hydrogen. Derfor kan oxygen dannes ved oxidation af vand ved platinelektroden. Dette sker ved den platinelektrode, der er forbundet til den positive pol. Opskriv et afstemt halvcellereaktionskema for oxidation af vand ved denne elektrode.
- 6-3. Hvis man anvender kobber som elektroder, dannes der i begyndelsen gas ved den ene elektrode ved elektrolysen. Opskriv et afstemt halvcellereaktionskema for den reaktion, der finder sted ved den elektrode, hvor der ikke dannes gas.

Andre ioner i opløsning der kan reduceres er natriumionen. Reduktion af natriumionen til metallisk natrium kan ikke finde sted in vandige opløsninger fordi vand vil blive reduceret først. Det lykkedes dog for Humphrey Davy i 1807, at fremstille metallisk natrium ved elektrolyse af smeltet natriumchlorid.

6-4. På baggrund af ovenstående observationer skal du forbinde halvcellereaktionerne med det rigtige standard reduktionspotentiale (i volt).

Reduktion af kobberion (Cu^{2+})	· ----- ·	+0,340
Reduktion af oxygen	· ·	-2,710
Reduktion af vand	· ·	-0,830
Reduktion af natriumion (Na^+)	· ·	0,000
Reduktion af hydrogenion	· ·	+1,230

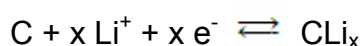
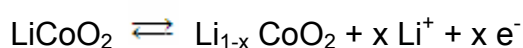
Elektrodepotentialet påvirkes af andre reaktioner som finder sted omkring elektroden. Potentialet af en Cu^{2+}/Cu elektrode i en 0,100 M Cu^{2+} opløsning ændres i takt med, at der udfældes $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Besvar med tre betydende cifre følgende problemer: (Temperaturen er 25°C . $K_v = 1,00 \times 10^{-14}$ at 25°C)

6-5. Udfælningen af $\text{Cu}(\text{OH})_2$ begynder ved $\text{pH} = 4,84$. Beregn opløselighedsprouktet af $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

6-6. Beregn standard reduktionspotentialet for $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$.

6-7. Beregn elektrodepotentialet ved $\text{pH} = 1,00$.

Lithiumcobaltoxid og carbon (grafit) er de aktive bestanddele i henholdsvis den positive og negative elektrode, i et genopladeligt lithium batteri. Under afladning/opladning, forløber følgende reversible halvcellereaktioner.



Den totale energi, der kan oplagres i batteriet, kan måles i mAh. Et batteri mærket 1500 mAh kan således levere en strøm på 100 milli ampere i 15 timer.

6-8. Grafit har lithium liggende mellem sine lag. Antag at 6:1 er det maksimale forhold mellem carbon og lithium i en sådan struktur. Beregn den teoretiske ladning der kan oplagres i 1,00 gram grafit med lithium liggende mellem lagene. Angiv svaret i mAh/g med tre betydende cifre.

Opgave 7. Hydrogen Økonomi

(4 pts)

Hydrogen er mere energi tæt end carbon, målt efter masse. Derfor har der historisk set været en bevægelse mod brændstof med et højere hydrogenindhold: kul \rightarrow olie \rightarrow naturgas \rightarrow hydrogen. Produktionsprisen og sikker opbevaring af hydrogen er de to største hindringer for en succesfuld start på en hydrogen økonomi.

7-1. Betragt hydrogen i en cylinder ved trykket 80 MPa og 25 °C. Anvend idealgasloven til at beregne densiteten af hydrogen i cylinderen angivet i kg/m³.

7-2. Beregn forholdet mellem den dannede varme, ved afbrænding af samme masse af henholdsvis hydrogen og carbon. (Forskellen ligger i stor grad i det faktum at den mest udbredte isotop af hydrogen ikke har nogen neutron og ikke har nogen indre elektronskal). $H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -286$ kJ/mol, $H^\circ(\text{CO}_2(g)) = -394$ kJ/mol.

7-3. Beregn det teoretisk maksimale arbejde der kan dannes ved afbrænding af 1 kg hydrogen: (a) fra en elektrisk motor der bruger en hydrogen brændselscelle og (b) fra en varmemaskine der arbejder med $T_{\text{cold}} = 25$ °C og $T_{\text{hot}} = 300$ °C. Nyttevirkningen (arbejde udført/varme modtaget) af en ideal varmemaskine der arbejder mellem T_{cold} og T_{hot} er givet ved $[1 - T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}]$.

$$S^\circ_{298}[\text{H}_2(g)] = 131 \text{ J/(K mol)}$$

$$S^\circ_{298}[\text{O}_2(g)] = 205 \text{ J/(K mol)}$$

$$S^\circ_{298}[\text{H}_2\text{O}(l)] = 70 \text{ J/(K mol)}$$

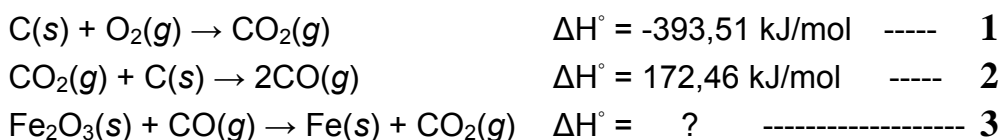
Hvis brændselscellen arbejder med effekten 1 W og ved standardhvile-spændingen, hvor lang tid vil den elektriske motor køre og med hvilken strømstyrke?

Opgave 8. Jernoxiders kemi

(5 pts)

Jerns kerne er en af de mest stabile af alle kerner, derfor findes den i det indre af de røde kæmpestjerner, hvor syntesen af mange livsvigtige grundstoffer (som C, N, O, P, S, etc.) finder sted. Derfor er jern, et af de tunge grundstoffer, ganske udbredt i Universet. Jern er også meget udbredt på Jorden.

8-1. Udviklingen af en teknologi for reduktionen af jernoxid til jern er et af de store trin i vores civilisationens udvikling. De vigtigste reaktioner der finder sted i en højovn (blast furnace) er angivet nedenfor.



8-1-1. Angiv hvad der er reduktionsmidlet i hver af reaktionerne.

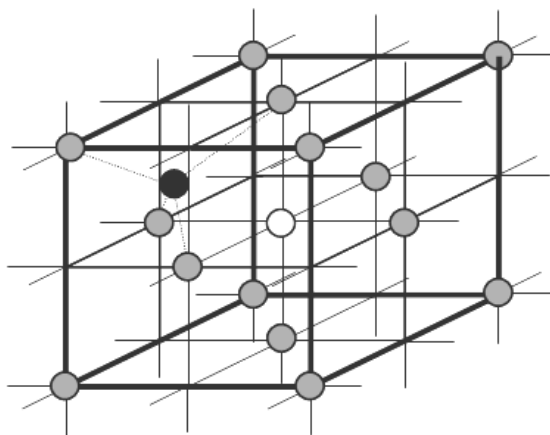
8-1-2. Afstem reaktionsskema 3 og beregn ligevægtskonstanten for reaktion **3** ved 1200 °C. ($H^\circ(Fe_2O_3(s)) = -824,2 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ(\text{J/mol/K})$: $Fe(s) = 27,28$, $Fe_2O_3(s) = 87,40$, $C(s) = 5,74$, $CO(g) = 197,674$, $CO_2(g) = 213,74$)

8-2. I fremstillingen af celadonske lervarer, sker der ved brændingen en delvis reduktion af Fe_2O_3 til en blanding af oxiderne Fe_3O_4 og FeO . Mængden af de forskellige oxider er knyttet til den "mystiske" farve som celadonske lervarer har.



Fe_3O_4 (magnetit) er selv et blandet oxid bestående af Fe^{2+} and Fe^{3+} ioner og tilhører gruppen af forbindelser med den generelle formel AB_2O_4 . Oxidionerne danner et fladecentreret kubisk (face-centered cubic) system. Figuren viser mønstret af oxidioner (grå cirkler) og repræsentative pladser for divalente A og trivalente B kationer. Den mørke cirkel repræsenterer en tetrahedral plads og

den hvide cirkel en octahedral plads.



8-2-1. Hvor mange octahedrale pladser (til ioner) er der i en AB_2O_4 enhed? Husk at nogle af pladserne deles af flere nabo enheder.

AB_2O_4 kan antage en normal- eller en omvendt-spinel struktur. I normal-spinel strukturen, optager to B ioner to af de octahedrale pladser og en A ion en af de tetrahedrale pladser. I en omvendt-spinel struktur, optager en af de to B ions en tetrahedral plads. Den anden B ion og den ene A ion optager octahedrale pladser.

8-2-2. Hvilken procentdel af de tetrahedrale pladser er besat af enten en Fe^{2+} eller en Fe^{3+} ion i Fe_3O_4 ?

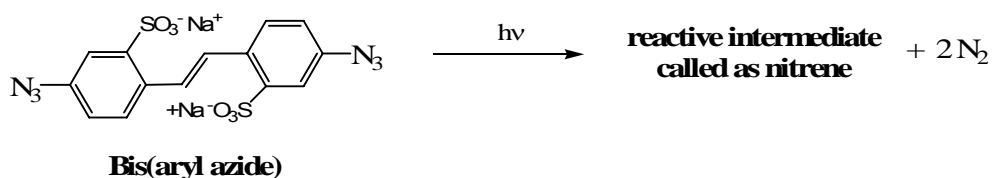
8-2-3. Fe_3O_4 har en omvendt-spinel struktur. Tegn krystalfelt opsplitningsmønstret (crystal field splitting pattern) for Fe^{2+} og udfyld det med de relevante elektroner. Bemærk at elektron parringsenergien er større end den octahedral felt opsplitning.

Opgave 9. Fotolithografisk proces

(5 pts)

Fotolithografi er en proces der anvendes i halvleder fabrikationen til at overføre et mønster fra en fotomaske til overfladen af et substrat. I en typisk fotolithografi proces, projekteres lys gennem en maske, som definerer et bestemt kredsløb, over på en silicium skive *coated* med et tyndt lag af fotoresistor.

- 9-1. De første fotoresistorer var baseret på fotokemien som danner et reaktivt intermediat fra bis(aryl azid). Mønstret bliver muligt gennem en krydskoblings (cross-linking) reaktion af nitrener skabt ud fra azider.

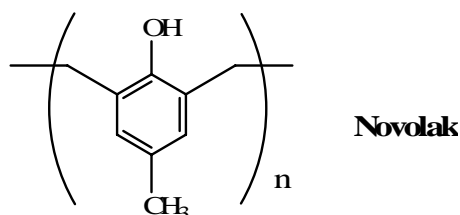


- 9-1-1. Tegn to mulige Lewis strukturer af CH_3-N_3 , som er den simpleste forbindelse der har samme aktive funktionelle gruppe som bis(aryl azid). Husk at anføre de formelle ladninger.

- 9-1-2. Tegn Lewis strukturen for den nitren (intermediat) der dannes ud fra CH_3-N_3 .

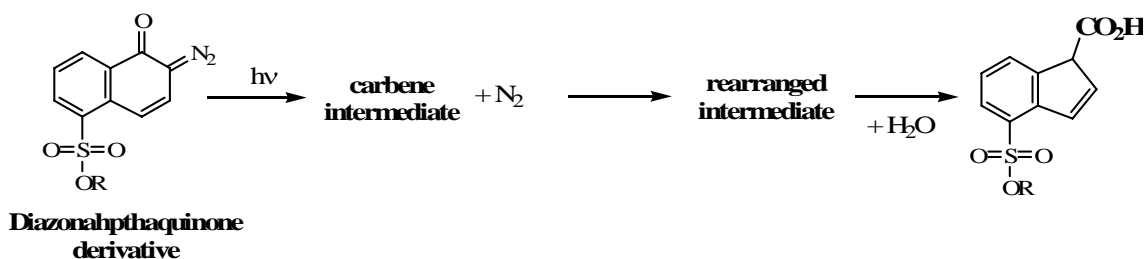
- 9-1-3. Tegn strukturen for to mulige produkter, når nitrenen fra CH_3-N_3 reagerer med ethen på gasform (CH_2CH_2).

- 9-2. Fotoresistorer bestående af Novolak polymere, udnytter syre til at ændre deres opløselighed. Syrekomponenten kan dannes fotokemisk fra diazonaphthaquinon. Faktisk er "Novolaks" en godt eksempel på en moderne "positiv" fotoresistor.



Ved belysning vil diazonaphthaquinon gennemgå en fotokemisk sønder-

deling efterfulgt af en omlejring som sluttelig danner en carboxylsyre.

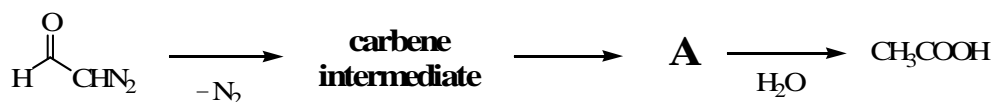


9-2-1. Tegn tre Lewis strukturer for diazoacetaldehyd (se nedenfor), som er den simpleste forbindelse, der har samme aktive funktionelle gruppe som diazonaphthaquinon. Husk at anføre de formelle ladninger.

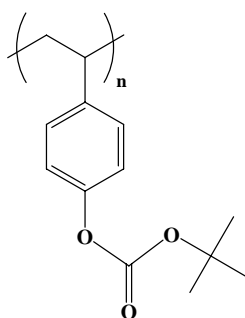


diazoacetaldehyd

9-2-2. Tegn en Lewis struktur for det omlejrrede intermediat, A (se nedenfor), som er dannet ud fra diazoacetaldehyd efter det har mistet N_2 . A opfylder Lewis' oktet regel og danner eddikesyre CH_3COOH ved reaktion med vand

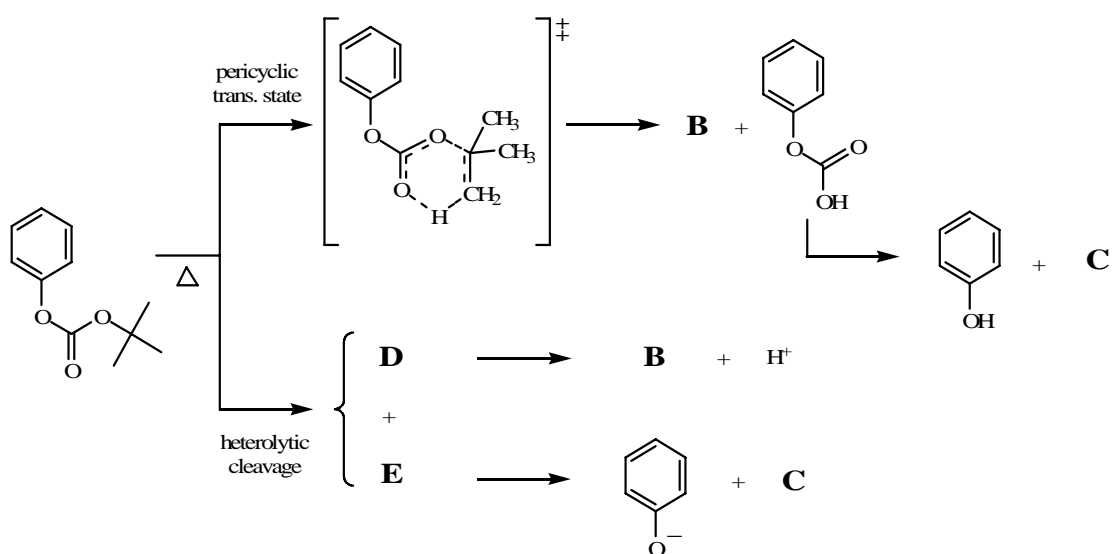


9-3. Avancerede fotoresistorer, som blev opfundet i 1982, var baseret på kemisk forstærkning. Den mest populære kemiske forstærkning for "positive" tonere involverer syrekatalyseret fjernelse af beskyttelsen af poly(*p*-hydroxystyren)-resin, som er beskyttet af forskellige syre følsomme beskyttelsesgrupper som fx *t*-butyloxycarbonyl (*t*-BOC).

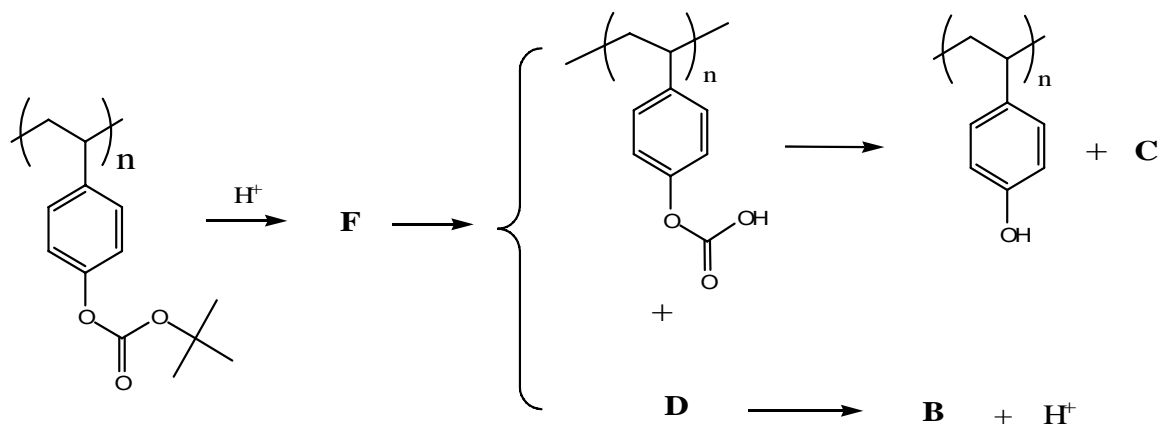


Termisk sønderdeling af carbonat-esteren sker normalt ved temperaturer godt over 150°C.

9-3-1. To mulige mekanismer er blevet foreslået for denne sønderdelingsreaktion som har en relativ høj aktiveringsenergi. Tegn de forventede intermedier og produkterne fra denne reaktion.



9-3-2. Tilstedeværelsen af spormængder (meget små mængder) af syre kan sænke reaktionstemperaturen til under 100°C. Tegn det forventede intermediat F stammende fra følgende kemiske forstærkningsreaktion som baseret på brugen af *t*-BOC.



Opgave 10. Naturstoffer – Strukturoplæring

(9 pts)



Planten lakridsrod
(*Glycyrrhiza. Uralensis*)



Lakridsrod (Licorice Root)

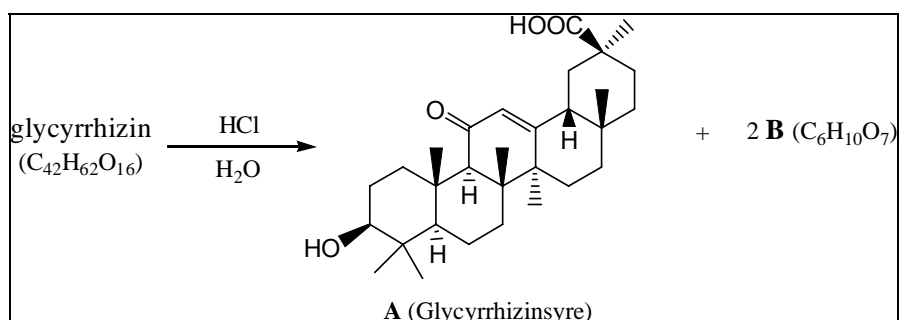
Aromastoffet, der kan isoleres fra lakridsrod (rødderne) er 50 – 150 gange sødere end normalt sukker.

Den vigtigste og hyppigst forekommende forbindelse, som er ansvarlig for sødeevnen og den medicinske effekt af lakrids er *glycyrrhizin* ($C_{42}H_{62}O_{16}$).

Ved neutralisation af *glycyrrhizin* med NaOH reagerer de i stoffmængdeforholdet 1:3 dvs. der skal bruges 3 mol NaOH pr. mol *glycyrrhizin*

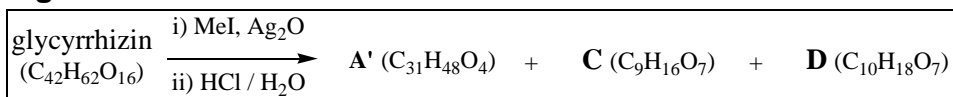
Ved sur hydrolyse af *glycyrrhizin*, fås *glycyrrhizinsyre* (**A** ($C_{30}H_{46}O_4$)) og **B** ($C_6H_{10}O_7$) i stoffmængdeforholdet 1:2 (figur 1).

Figur 1.



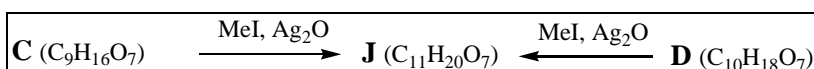
Hvis man methylerer *glycyrrhizin* med methyljodid (MeI) på hver eneste mulige position inden hydrolysen, vil man ved hydrolysen få dannet **A'** (methylglycyrrhizinat), **C** og **D** (figur 2). **B**, **C** og **D** findes som en blanding af både α -formen og β -formen (alfa/beta anomers).

Figur 2.



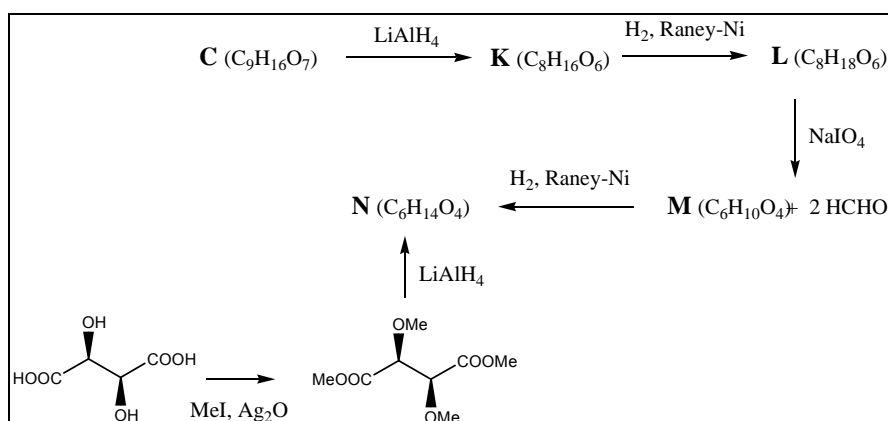
Ved yderligere methylering af **C** og **D** med MeI danner begge stoffet **J** (figur 3) - ligeledes som en blanding af både α -formen og β -formen.

Figur 3.



I strukturopløsningen (se figur 4) blev **C** reduceret med LiAlH₄ for at danne **K**, hvorefter **L** blev dannet ved yderligere reduktion af **K**. Oxidativ spaltning af nabo alkoholgrupperne på **L** med NaIO₄ danner et molekyle **M** og to molekyler formaldehyd (methanal) (stofmængdeforholdet 1:2). Reduktion af **M** danner **N**. Strukturen og stereokemien for **N** blev opklaret ved syntese af **N** ud fra D-(-)-vinsyre, ved methylering efterfulgt af en reduktion (se figur 4). Et ¹H-NMR spektrum af **L** viser to adskilte toppe for methylgrupperne. (dvs., der er ingen symmetri i L)

Figure 4.



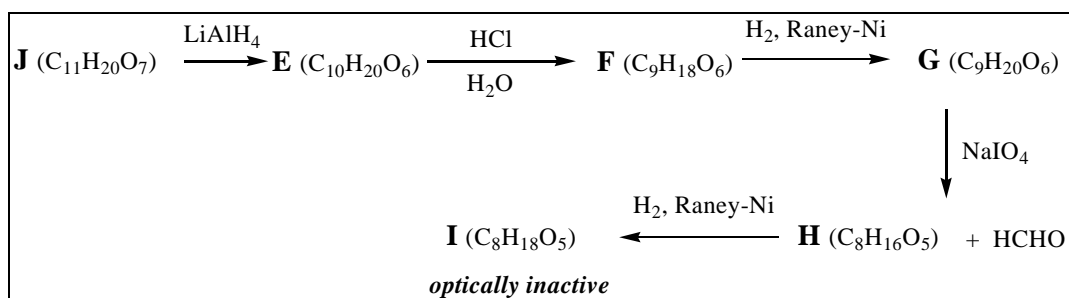
10-1. Færdiggør strukturerne for **L**, **M**, og **N** på svararket.

10-2. Hvor mange strukturer for **C** er mulige? **Færdiggør** mulige strukturer for **C** på svararket.

For at bestemme den korrekte struktur af **C**, blev nedenstående reaktionsrække udført (se figur 5.)

J reduceres til **E**, og sur hydrolyse af **E** danner **F**. Yderligere reduktion af **F** giver **G**, og oxidation af **G** med NaIO_4 danner et molekyle **H** samt et molekyle formaldehyd (stofmængdeforholdet 1:1). **I** fremkommer fra **H** ved reduktion. Af alle stofferne fra **A** til **I**, er **I** den eneste forbindelse, som er *optisk inaktiv* (figur 5).

Figur 5



10-3. Færdiggør strukturerne for **G** og **I**.

10-4. Hvilken af de strukturer du har tegnet i **10-2** er den korrekte struktur for **C**?

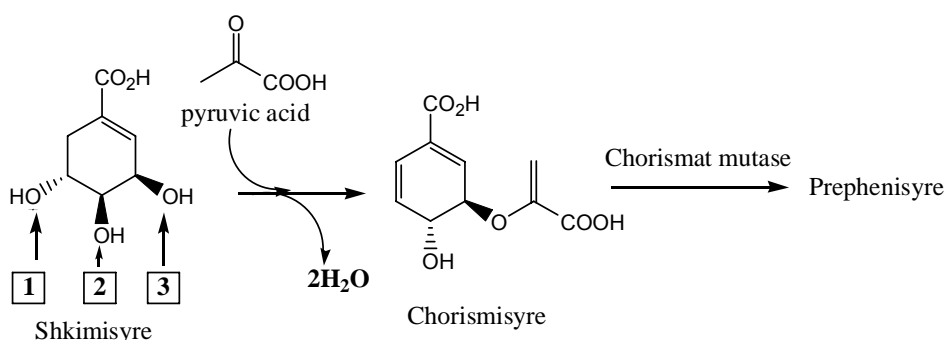
10-5. Færdiggør strukturerne for **B**, **D**, og **J**.

10-6. Færdiggør strukturen for glycyrrhizin.

Opgave 11. Enzymreaktion

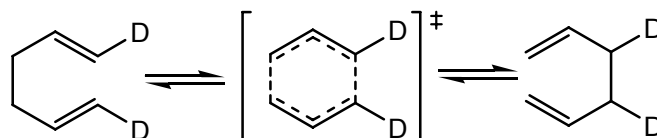
(7 pts)

Biosyntesen af shikimisyre er en vigtig vej til den naturlige dannelse af aminosyrer, alkaloider og heterocykliske forbindelser. I naturen omdannes shikimisyre til chorismisyre gennem en række af enzymatiske reaktioner. Dernæst katalyserer chorismat-mutase omdannelsen af chorismisyre til prephenidsyre, som er foreningspunktet for biosyntesen af aromatiske aminosyrer som tyrosin og phenylalanin.



11-1. Under omdannelsen af shikimisyre til chorismisyre forekommer der en kondensationsreaktion. Vælg den hydroxygruppe i shikimisyre der forsvinder under kondensationen, som kun er en af mange forløbende reaktioner.

11-2. Chorismat mutase omler chorismisyre til prephenisyre, uden at molekylformlen ændres. Chorismisyre bliver til prephenisyre gennem en Claisen-omlejring, som er en bestemt pericyklisk proces ligesom en Cope-omlejring, der er vist nedenfor:



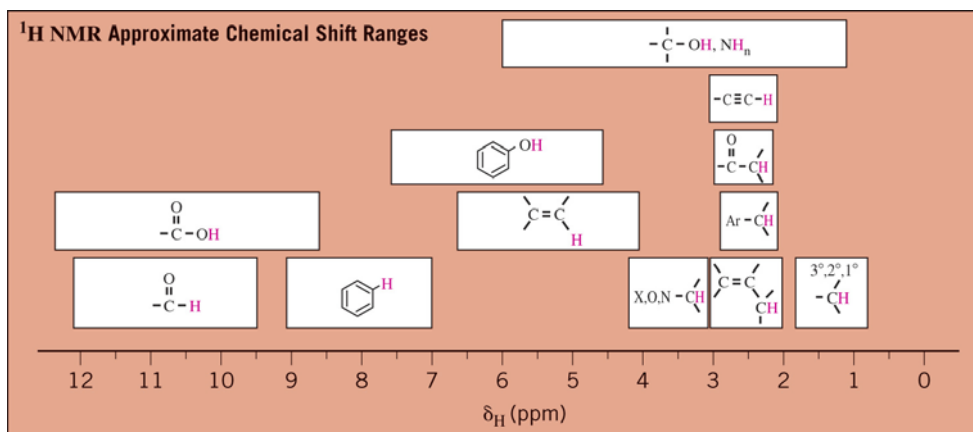
Baseret på de følgende spektrale data, Foreslå en struktur for prephenisyre.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 250 MHz): δ 6,01 (2H, d, $J = 10,4$ Hz), 5,92 (2H, dd $J = 10,4$, 3,1 Hz), 4,50 (1H, t, $J = 3,1$ Hz), 3,12 (2H, s). Bemærk, at der er tre protoner, som er blevet udskiftet meget hurtigt med D_2O , og to protoner ved $\delta = 3,12$, som udskiftes langsomt i prephenisyre. $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 75 MHz): δ 203,

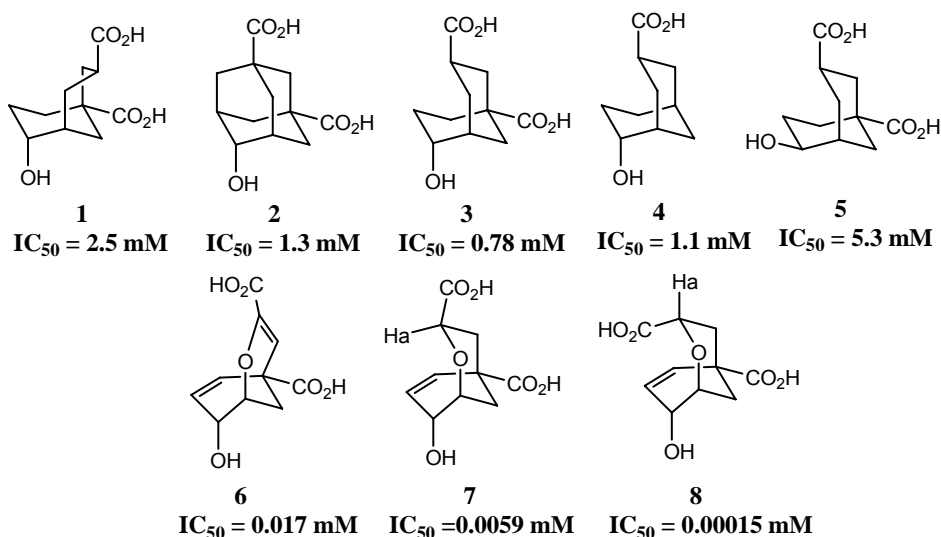
178, 173, 132 (to identiske carbonatomer), 127 (to identiske carbonatomer), 65, 49, 48.

Symbolforklaring:

δ , kemiske skift; H, integraler; d, dublet; dd, dublet af dubletter; J, koblingskonstant; t, triplet; s, singlet



Chorismat-mutase menes at stabilisere det dannede *transition state* i Claisen-omlejringen. Derfor er chorismat-mutase et interessant mål for design af inhibitorer. Inhibitorer, kaldet *transition state analoger* (TSA)-er ligner de rigtige transition states (TS, fx. stofferne i de kantede parenteser “[]” ovenfor) for reaktionen, og er designet til at besætte det aktive site. Adskillige inhibitorer blev designet og syntetiseret, og blandt disse viste det sig, at otte var mulige inhibitorer for enzymet. Jo lavere værdi for IC_{50} (inhibitor koncentration ved 50 % enzym aktivitet), jo bedre er inhibitoren.



11-3. Vælg alle korrekte udsagn baseret på struktur og IC_{50} værdi for de ovenstående inhibitorer. En forøgelse af IC_{50} med en faktor 5 betragtes som værende vigtig.

- (a) Placeringen (konfigurationen) af hydroxylgruppen spiller en vigtig rolle i TS og inhibitor design.
- (b) Tilstedeværelsen af begge carboxylgrupper er vigtig i TS og inhibitor design.
- (c) Transition state for reaktionen indeholder to sekslede ringe med den ene i stolkonformation og den anden i twist-bådkonformation.
- (d) **7** og **8** kan skelnes fra hinanden på basis af 1H -NMR-spektret for H_a .

11-4. Tegn *transition state* for omdannelsen af chorismisyre til prephenisyre på basis af informationerne om TSA strukturerne og deres IC_{50} værdier.

11-5. Sammenlignet med ukatalyseret termisk omdannelse gør chorismat mutase omdannelsen af chorismisyre til prephenisyre $1,0 \times 10^6$ gange hurtigere ved $25^\circ C$ ved at sænke aktiveringsenergien for reaktionen. Beregn hvor meget aktiveringsenergien falder ved $25^\circ C$ ved anvendelse af chorismat mutase.

$\Delta H^\ddagger_{\text{uncat}}$ er $86,9 \text{ kJ/mol}$ for den termiske omdannelse af chorismisyre til prephenisyre. Ved hvilken temperatur vil hastigheden for den *ukatalyserede* termiske omdannelse være den samme som hastigheden for den *enzym-katalyserede* omdannelse ved $25^\circ C$, hvis vi antager, at $E_a = \Delta H^\ddagger$.