

MATR359 Kiinteän olomuodon kemia / Solid state chemistry

Tentti / Exam 7.5.2024 Marianna Kemell.

THIS SIDE = FINNISH. TURN PAGE FOR ENGLISH VERSION!

1. Selitä lyhyesti:
 - a) Polymorfismi
 - b) Kiinteä liuos
 - c) Gibbsin faasisääntö

2. a) Miksi kidevirheitä muodostuu?

b) Selitä mitä ovat Frenkel-virhe ja Schottky-virhe. Mainitse kummallekin virheelle esimerkki materiaalista, jossa kyseinen kidevirhe on tavallinen.

3. a) Kuparin (Cu) ja piin (Si) sähkönjohtavuuksissa on suuri ero. Mistä se johtuu?

b) Miksi lämpötilan vaikutus sähkönjohtavuuteen on näillä materiaaleilla erilainen?

4. Kuvaile zeoliittien rakenteita, ominaisuuksia ja sovelluksia.

5. Kiinteän olomuodon reaktiot ovat yleensä hitaita ja vaativat korkean lämpötilan ja pitkän reaktioajan. Selitä miksi. Miten niitä voidaan nopeuttaa?

MATR359 Solid state chemistry / Kiinteän olomuodon kemia
Exam / Tentti 7.5.2024 Marianna Kemell.

THIS SIDE = ENGLISH. TURN PAGE FOR FINNISH VERSION!

1. Describe briefly:
 - a) Polymorphism
 - b) Solid solution
 - c) Gibbs phase rule

2. a) Why do crystal defects form?

b) Explain what are Frenkel defect and Schottky defect. For both defects, give an example of a material where the defect is common.

3. a) The electrical conductivities of copper (Cu) and silicon (Si) are very different. What is the reason for the difference?

b) Why is the effect of temperature on the electrical conductivity different for these two materials?

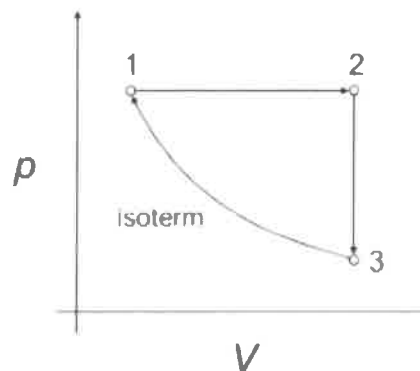
4. Describe the structures, properties and applications of zeolites.

5. Solid state reactions generally require high temperatures and long reaction times. Explain why. What can be done to increase the reaction rate?

Besvara alla fyra frågor. Skriv ditt namn och ditt studentnummer på den övre kanten av alla konceptpapper. Med på provet får man ha med sig skrivredskap, räknemaskin, tabellbok, samt en A4-sida med anteckningar.

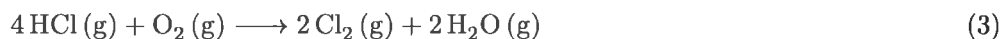
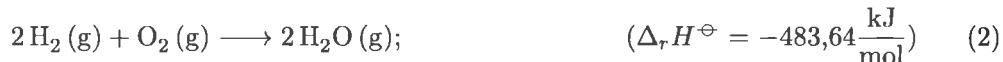
1. Två mol idealgas genomgår det i grafen visade kretsloppet. Alla steg är reversibla. Besvara och motivera följande frågor:

- Vad kan du säga om $\oint U$ för kretsloppet?
- Är $\oint w$ och $\oint q$ positiva, negativa, eller noll för hela kretsloppet?
- Beräkna ΔU , w och q för alla steg och summera resultaten i en tabell.



(1,0 p. + 2,0 p. + 3,0 p. = 6 p.)

2.



- Bestäm $\Delta_r H^\ominus$ och $\Delta_r U^\ominus$ för reaktion (3) med reaktionerna (1) och (2) som utgångspunkt. Standardentalpier gäller för $T = 25^\circ \text{C}$.
- Vilken egenskap hos entalpin och inre energin förutsätter dessa beräkningar?
- Utför systemet arbete på omgivningen eller omgivningen på systemet?

(3,0 p. + 2,0 p. + 1,0 p. = 6 p.)

3. Antracen ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (s)) är en polyaromatisk molekyl som bildas naturligt vid flera förbränningsprocesser. Vi undersöker dess oxidering med en bombkalorimeter. Kalorimetern innehöll 1 kg vatten, vars värmekapacitet är $C_p = 75,29 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$. Under reaktionen uppvärms vattnet i kalorimetern från 20°C till $21,9^\circ \text{C}$.

- Beräkna ΔH och ΔS .
- Beräkna omgivningens entropiförändring.
- Vad är den lägsta temperaturen där reaktionen är spontan? Notera att ΔS inte är en konstant.

Tips: I c)-punkten är det nödvändigtvis inte det lättaste sättet att lösa ut T analytiskt.

(2,0 p. + 1,0 p. + 3,0 p. = 6 p.)

4. En kemist lagar mat. Kemisten håller en liter vatten i en tryckkokare som värms upp så att trycket blir 2 atm. För vatten gäller $\Delta_{\text{vap}}H = 44,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.
- Vad är fördelen med att använda en tryckkokare? Förklara med Clausius-Clapeyrons ekvation som utgångspunkt.
 - Det tillsätts salt i kastrullen ända tills $x_{\text{NaCl}} = 0,01$. Vad händer med ångtrycket och kokpunkten? . Förklara även varför.
 - Vilken ekvation beskriver vattnets ångtryck bättre i denna situation? Raoult eller Henry?

(2,0 p. + 3,0 p. + 1,0 p. = 6 p.)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V};$$

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{\frac{-\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Besvara alla fyra frågor. Skriv ditt namn och ditt studentnummer på den övre kanten av alla konceptpapper. Med på provet får man ha med sig skrivredskap, räknemaskin, tabellbok, samt en A4-sida med anteckningar.

1. Beskriv kort följande begrepp:

- Kinetisk gasteori
- Kollisionsteori
- Faktorer som påverkar ett ämnes flödes hastighet
- Diffusionskontrollerade reaktioner

(1,5 p. + 1,5 p. + 1,5 p. + 1,5 p. = 6 p.)

2. För följande reaktionskedja gäller $k_1 \ll k_2$.



- Av vilken ordning är reaktion (1)?
- Skriv hastighetsuttrycken för ICl, H₂, HI, HCl, och I₂. (alla separat)
- Skriv nettoreaktionen. Vilket ämne är en intermediär?
- Vad bygger Steady-State -approximationen på?
- Använd dig av Steady-State -approximationen och visa att $\frac{d[\text{I}_2]}{dt} \approx k_1[\text{H}_2][\text{ICl}]$.

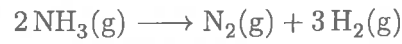
(0,5 p. + 1 p. + 1 p. + 1 p. + 2,5 p. = 6 p.)

3. Pyrolysisreaktionen för etylklorid är av första ordningen. Reaktionens hastighetskoefficient är $k = 2,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ vid en temperatur på 750 K. Frekvensfaktorn är $A = 3,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

- Beräkna aktiveringsenergin E_a .
- Härled det integrerade hastighetsuttrycket. Efter vilket tidsintervall finns det 10% kvar av den ursprungliga koncentrationen av etylklorid?
- Hur mycket bör man höja temperaturen för att reaktionen skall bli dubbelt så snabb?

(1,0 p. + 3,0 p. + 2,0 p. = 6 p.)

4. Ammoniak sönderfaller på en het platinayta enligt följande reaktion:



- a) Vad menas med heterogen katalys?
b) Visa med hjälp av Langmuirisotermen att följande uttryck gäller för fria adsorptionsställen:

$$1 - \theta = \frac{1}{1 + Kp}$$

- c) Vätets adsorption på platinaytor är betydligt effektivare än ammoniakens. Vilka är de fysikaliska förutsättningarna för att följande hastighetsuttryck skall gälla?

$$\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dt} = -2k_r \frac{K_{\text{NH}_3} p_{\text{NH}_3}}{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}$$

$$\text{Tips: } \theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

(2 p. + 1 p. + 3 p. = 6 p.)

Fysikaalisen kemian laboratoriotöiden loppuputenti (26.4.2019 klo 12-14)

Merkitse vastauspaperiin nimesi, opiskelijanumerosi ja minkä kurssin loppukoetta suoritat.

Fysikaalisen kemian työt (osa 1) tai vanhojen opetussuunnitelmien mukaiset TD-työt tai I-työt

1. TD2-työssä mitataan laimenemis-, liukenemis- ja reaktiolämpöjä liuoskalorimetrilla.
 - a) Mittaus ei ole adiabaattinen eli lämpöä siirtyy jonkin verran systeemistä ympäristöön (tai toisin päin). Miten lämmön siirtoa yritetään kuitenkin minimoida mittauslaitteistossa ja kuinka lämmön siirto otetaan huomioon mittausdatan käsittelyssä?
 - b) Onko työssä entalpian muutoksen laskemisessa käytetty ominaislämpökapasiteetti muotoa C_p vai C_v ? Mitä alaindeksit tarkoittavat? Miten ominaislämpökapasiteetti määritetään ko. työssä?

(4 + 2 p.)

2. TD6-työssä määritetään tonic-veden kiniinipitoisuus ja kiniinin virittyneen tilan elinaika
 - a) Miten tonic-veden kiniinipitoisuus määritetään? Piirrä yksinkertainen kaaviokuva, jolla havainnollistat fluoresenssispektrometrin toiminnan.
 - b) Miten sammuttaja-aine (NaCl) vaikuttaa fluoresenssiin? Mitä kertalukua sammutusreaktio on?

(4 + 2 p.)

3. TD4-työssä tutkitaan pyrolyysireaktion kinetiikkaa.
 - a) Miten (minkälaisella mittauksella) reaktion etenemistä seurataan ko. työssä? Miten mittausdatasta saadaan määritettyä pyrolyysireaktion reaktionopeuskerroin?
 - b) Mittapisteet asettuvat yleensä aika hyvin työhjeessa annetun mallin mukaiselle suoralle. Laskettu reaktionopeuskertoimen arvo saattaa kuitenkin poiketa lasketusta kirjallisuusarvosta hyvinkin > 50%. Mitä luulet, mistä tämä voi johtua?

(4 + 2 p.)

25

Kvanttikemian loppukoe 28.8.2020

9:00 - 13:00
B409

1. Hyväksyttävällä Schrödingerin yhtälön aaltofunktiolla on tiettyjä ominaisuuksia. Mitä ne ovat ja miksi ne ovat, mitä ne ovat?

Mitkä seuraavista funktioista eivät voi olla hyväksyttäviä aaltofunktioita? Perustele vastaukset huolellisesti.

- a) $\psi = x$, $x \geq 0$ ja $\psi = 0$ muualla
- b) $\psi = x^2$
- c) $\psi = e^{-|x|}$
- d) $\psi = e^{-x}$
- e) $\psi = \cos x$
- f) $\psi = \sin|x|$
- g) $\psi = e^{-x^2}$
- h) $\psi = 1-x^2$, $-1 \leq x \leq 1$, ja $\psi = 0$ muualla.

2. a) Käsittele lyhyesti ajan käsitettä kvanttimekaniikassa.

b) Kaksiatomisen molekyylin pyörimistä tasomaisella pinnalla voidaan mallintaa jäykkänä tasomaisena pyörijänä, jonka sidospituus on r . Ajanhetkellä $t = 0$ systeemiä kuvaava aaltofunktion

on $\Psi(\phi, t = 0) = \sqrt{\frac{4}{3\pi}} \cos^2 \phi$. Osoita, että aaltofunktio normittuu. Mitä arvoja ja millä

todennäköisyydellä kulmaimpulssimomentti saa? Mikä on kulmaimpulssimomentin odotusarvo? Ovatko edellä mainitut todennäköisyydet ajasta riippumattomia, kun aaltofunktio muuttuu muodosta $\Psi(\phi, t = 0)$ muotoon $\Psi(\phi, t)$? Perustele vastaukset. (Vihje: hyödynnä tehtäväpaperin lopussa olevaa Eulerin kaavaa).

3. a) Spinnimatriisit ovat $S_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $S_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, $S_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. Osoita, että $S_+^2 = 0$ ja $S_-^2 = 0$. Selitä tulos.

b) Osoita, että kaksielektonisysteemin spinfunktiot $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2)$ ja $\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \beta_1\alpha_2)$ ovat ortogonaalisia. Onko kyseisellä systeemillä muita mahdollisia spinfunktioita? Jos vastaus on positiivinen, niin mitä ne ovat?

c) Tarkastellaan d -elektronia tilassa, jossa $j = 5/2$ ja $m_j = 3/2$. Esitä kytkeytynyt esitys kytkeytymättömän esityksen avulla.

4. a) Käsittele lyhyesti ensimmäisen kertaluvun ajasta riippumatonta häiriöteoriaa.

b) Jäykkä molekyyli, jonka hitausmomentti on I ja dipolimomentti μ , pyörii tasossa siten, että pyörimisakseli kulkee painopisteen kautta. Vaikuttakoon systeemiin lisäksi tasainen sähkökenttä F , joka häiritsee pyörijää siten, että Hamiltonin operaattoriin pitää lisätä häiriötermi $-\mu F \cos \varphi$, missä φ on pyörijään liittyvä kulmamuuttuja. Mikä on pyörijän energian lauseke häiritsemättömälle ja häiritylle systeemille, kun käytetään hyväksi ensimmäisen kertaluvun häiriöteoriaa.

5. Tarkastellaan molekyyli-ioneja H_2^+ ja H_2^- sekä molekyyliä H_2 . Mitkä ovat niiden

elektronikonfiguraatiot? Mitä ovat perustilojen termsymbolit ja sidosluvut? Mitä voit sanoa

yhdisteiden pysyvyydestä? Mitkä ovat avoin- ja mitkä suljettukuorisista systeemeistä? Jos ajatellaan kvanttikemiallisia elektroniverholaskuja, niin miten avoin- ja suljettukuoristen systeemien käsittely saattaisi erota toisistaan?

$$e^{\pm i\alpha} = \cos \alpha \pm i \sin \alpha$$

$$\hat{l}_{\pm} |l, m_l\rangle = \hbar [l(l+1) - m_l(m_l \pm 1)]^{\frac{1}{2}} |l, m_l \pm 1\rangle$$

Quantum Chemistry 1. exam February 24 2023

Chemicum A128, 9:00-12:00

1. One-dimensional quantum mechanical harmonic oscillator Hamiltonian of a diatomic molecule is $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{1}{2\mu}\hat{p}_x^2 + \frac{1}{2}f_2x^2$
 - (a) Define the operator \hat{p}_x and parameters μ and f_2 with their explicit expressions and describe in a few words their physical interpretations. What is the volume element for integration?
 - (b) Compute the commutators $[\hat{H}, \hat{T}]$ and $[\hat{H}, \hat{V}]$.
 - (c) Explain carefully what physically the results in (b) mean.
2. Two-dimensional quantum mechanical vibrational harmonic oscillator Hamiltonian is $\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y = (\frac{1}{2\mu}\hat{p}_x^2 + \frac{1}{2}f_2x^2) + (\frac{1}{2\mu}\hat{p}_y^2 + \frac{1}{2}f_2y^2)$
 - (a) Give an example of a molecular system that is described by this Hamiltonian model. What is the value of $[\hat{H}_x, \hat{H}_y]$? Interpret the result.
 - (b) What are the energies and the wavefunctions of the Hamiltonian?
 - (c) What is the degeneracy of this system, if the total vibrational quantum number is 5?
3. A quantum mechanical particle is in a box with the width l and infinitely high walls.
 - (a) Derive the energy level expression $E_n = \frac{n^2h^2}{8ml^2}$.
 - (b) The particle is in a state described by the wavefunction $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2$, where the eigenfunction ψ_i corresponds to E_i in (a). Is this state a stationary one? What is the expectation value of the energy? What is the value and probability if we make a single measurement of the energy?
 - (c) Let $t > 0$ s. Give the wavefunction $\Psi(x, t)$ as a linear combination of the time-independent eigenfunctions ψ_i , when the wavefunction is given in (b) at $t = 0$ s. Does $\Psi(x, t)$ describe a stationary state? What is the expectation value of the energy? What is the outcome if we make a single measurement of the energy?

3. A study is seeking to model the performance of primary school pupils in a shared exam. The performance of pupils from school i is denoted by X_i , $i = 1, \dots, k$.

The performance X_i is assumed to depend on global exam-specific effect $\theta_0 \sim N(\mu, \sigma_0^2)$, as well as a school-specific effect $\theta_i \sim N(0, \sigma^2)$, $i = 1, \dots, k$. These are all assumed to be independent. Here $N(\mu, \sigma^2)$ denotes a univariate normal distribution with mean μ and variance σ^2 .

Assuming $X_i = \theta_0 + \theta_i$, evaluate the following quantities:

- i. $\mathbb{E}(X_i)$.
 - ii. $\mathbb{V}(X_i)$.
 - iii. $\text{Cov}(X_i, X_j)$, $i \neq j$.
4. Let $\hat{\theta}_1$ and $\hat{\theta}_2$ be two independent estimators with corresponding standard errors $\text{se}(\hat{\theta}_1)$ and $\text{se}(\hat{\theta}_2)$.
- i. Evaluate the standard error $\text{se}(\hat{\theta}_1 - \hat{\theta}_2)$.
 - ii. Explain how you could use this to construct an approximate $1 - \alpha$ confidence interval for $\theta_1 - \theta_2$.
 - iii. Explain how you can use this to perform a Wald test at approximate level α for testing against the null $H_0 : \theta_1 = \theta_2$.
5. An e-commerce company is developing their site by running experiments. They run 5 different versions of their site on Monday, Tuesday, Wednesday, Thursday and Friday, a different one on each day. They observe the average amount of purchases of the visitors to decide which version is the best, and start using that in production (as well as as a basis for the next round of experiments). Despite a lot of effort, the company is unhappy with the results and has hired you as a consultant to improve their process.
- i. What weaknesses are there in the experimental approach the company is using?
 - ii. How could you improve the data collection to increase the likelihood of identifying which of the 5 versions would likely yield the largest sales when applied in production and predicting if they are likely to improve the sales over the existing design?
 - iii. Which methods would you propose using to analyse the data collected using the procedure you proposed in (ii).

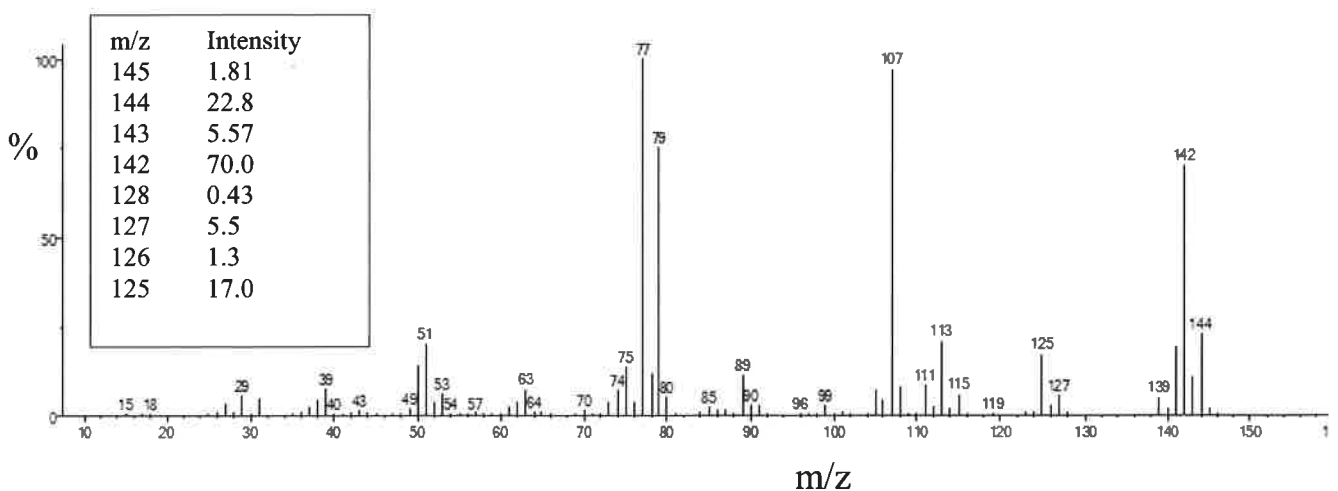
KEM334 Massaspektrometria/Mass Spectrometry (5 op/cr)

Tentti/exam 8.3.2023 (2 h exam)

Alkuaineiden yleisimpiä isotooppeja [Most common isotopes of elements]: ^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{19}F , ^{23}Na , ^{31}P , ^{32}S , ^{35}Cl , ^{39}K , ^{79}Br

Pidempiä ja yksityiskohtaisempia vastauksia odotetaan kysymyksiin 1 ja 2. Vain kirjoitusvälineet ja laskin sallitaan tentissä. [Longer and more detailed answers are expected for questions 1 and 2. Only writing tools and calculator are allowed in the exam.]

- Sähkösumutus-ionisaatio (ESI). Selosta sen toimintaperiaate, ionisaatiokammion rakenne, tärkeimmät optimoitavat parametrit ja sovellukset.** [Electrospray ionization (ESI). Explain its operation principle, structure of the ionization chamber, most important parameters that need to be optimized and applications.] {3 p}
- Tandem-massaspektrometria (MS/MS). Miten analysointityyppi vaikuttaa mittausjärjestelyyn?** [Tandem mass spectrometry (MS/MS). How does analyser type affect to the measurement setup?] {3 p}
- Vastaa lyhyesti seuraaviin** [Answer shortly to the following questions]:
 - Mikrokanavalevydetektorin toimintaperiaate.** [Operating principle of microchannel plate detector.] {1 p}
 - Kylmä elektronipommitus-ionisaatio.** [Cold electron impact ionization.] {1 p}
 - Turbo- ja diffuusiopumppujen toimintaerot.** [Operational differences between turbo and diffusion pumps.] {1 p}
- a) Selvitä alla olevan MS-spektrin (EI) perusteella yhdisteen molekyylikaava ja rakenne? Kuinka tarkkaan voit selvittää yhdisteen rakenteen? Anna esimerkki, millainen yhdiste voisi tulla kyseeseen. Perustele vastauksesi!** [According to EI mass spectrum below, what is the molecular formula and structure of the compound? How well can you define the structure? Give an example what kind of compound it could be. Justify your answer!]{1.5 p}



Jatkuu toisella puolella/ continues on the other side!

4. b) Fosforylaasi b:n proteiinkompleksi ajettiin ESI-MS-tekniikalla käyttäen 0.1% *m*-nitrobentsyylialkoholia kontrolloimaan moninkertaisesti varautuneiden ionien muodostumista. Laske alla olevasta positiivisesta sähkösumutusspektristä varaukset havaituille piikeille (protonoituja analyyttimolekyylejä) sekä yhdisteen moolimassa. Mikä on X:llä merkityn piikin m/z -arvo? {1,5 p}

[Protein complex of phosphorylase *b* was run with ESI-MS containing 0.1% *m*-nitrobenzyl alcohol to control formation of multiply charged ions. From the positive electrospray spectrum (below) calculate the charges for the observed peaks (protonated analyte molecules) as well as the molar mass of the compound. What is the m/z -value of the peak marked with X?] {1.5 p}

