

Name: _____

Code: _____

Teoretisk prøve



9. juli 2022
Reykjavík, Island

Exam instructions

- Check that your name and country code has been written on each exam sheet.
- This exam booklet contains a cover page and 54 question pages. There are 7 problems in total.
- The exam time is 5 hours. Do not begin before the "START" command has been issued.
- Use the pen (not a pencil!) that you have been provided.
- Read through the whole problem before beginning to answer it; there might be useful information at the end of the problem.
- Write all answers into the boxes provided. Answers written outside the boxes will not be graded. If you need scratch paper, use the backsides of the question papers.
- Write all calculations into the answer boxes. You WILL NOT receive full marks without writing out the calculation.
- When you have finished the exam, give it to the exam supervisor.
- You must stop writing immediately after the "STOP" command has been given. Stay in your seat until you have been given permission to leave.

Constants and formulas

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

Universal gas constant $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

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

Zero on the Celcius scale = 273.15 K

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

Planck's constant $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

Mass of electron $m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Speed of light $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$

nm = 10^{-9} m

pm = 10^{-12} m

Å = 10^{-10} m

Energy of a photon:	$E = hc/\lambda$
Ideal gas equation:	$pV = nRT$
The first law of thermodynamics:	$\Delta U = q + w$
Enthalpy H:	$H = U + PV$
Entropy S:	$S = k_b \ln W$
The change of entropy:	$\Delta S = q_{\text{rev}}/T$
Gibbs free energy:	$G = H - TS$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ $\Delta G^\circ = -zFE_{\text{cell}}^\circ$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
Reaction quotient Q for a reaction: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Variation of enthalpy with temperature:	$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ(T_2 - T_1)$
Variation of entropy with remperature:	$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$
Nernst-Peterson equation:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$
Clausius-Clapeyron equation:	$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
Kelvin equation:	$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{\rho R T r}$

Temperature coefficient of standard cell potential:	$\frac{dE_{cell}^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta_r S^{\circ}}{zF}$
Langmuir isotherm equation:	$\theta = aP/(1 + aP)$
Arrhenius equation:	$\ln k = \ln A - E_a/RT$
Integrated rate law:	
Zero order:	$[A] = [A]_0 - kt$
First order:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Second order:	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Half-life for a first order process:	$t_{1/2} = \ln 2/k$
Half-life for a second order process:	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$
Temperature dependence of the rate constant:	$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
Lambert-Beer equation:	$A = \varepsilon lc$
Acidic effective coefficient:	$\alpha_{Y(H)} = 1 + [H^+] \beta_1^H + [H^+]^2 \beta_2^H + \dots + [H^+]^6 \beta_6^H$
Coexisting ion effect coefficient:	$\alpha_{Y(N)} = 1 + [N] K_{NY}$
Concentration of metal ion at stoichiometric point:	$pM'_{sp} = 1/2(\lg K'_{MY} - \lg c_M^{sp})$
Bragg's law:	$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

Name:

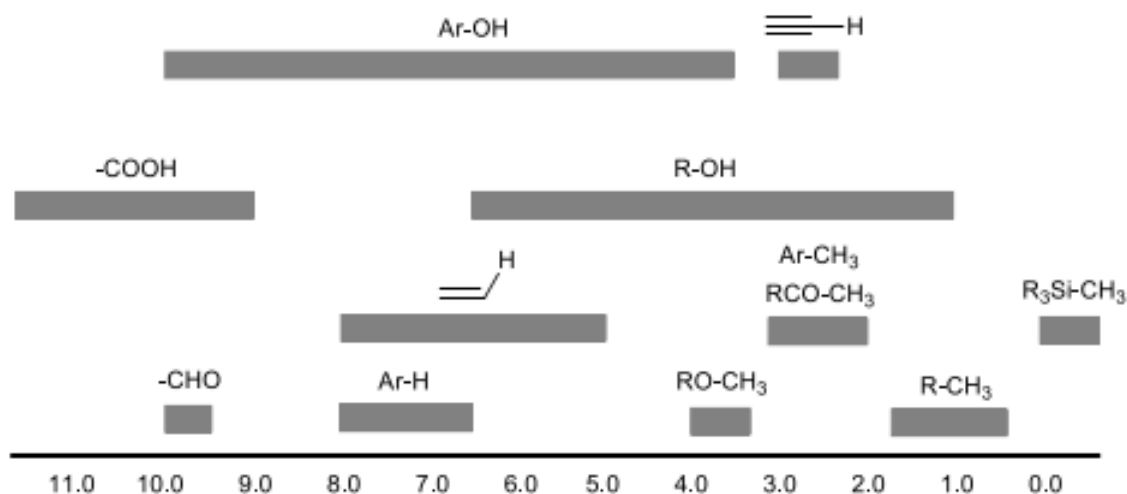
Code:

The periodic table

1												18					
1 H 1.008	2											2 He 4.003					
3 Li 6.941	4 Be 9.012											13 B 10.81	14 C 12.01	15 N 14.01	16 O 16.00	17 F 19.00	18 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 32.06	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 65.39	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	38 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 120.9	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	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	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)



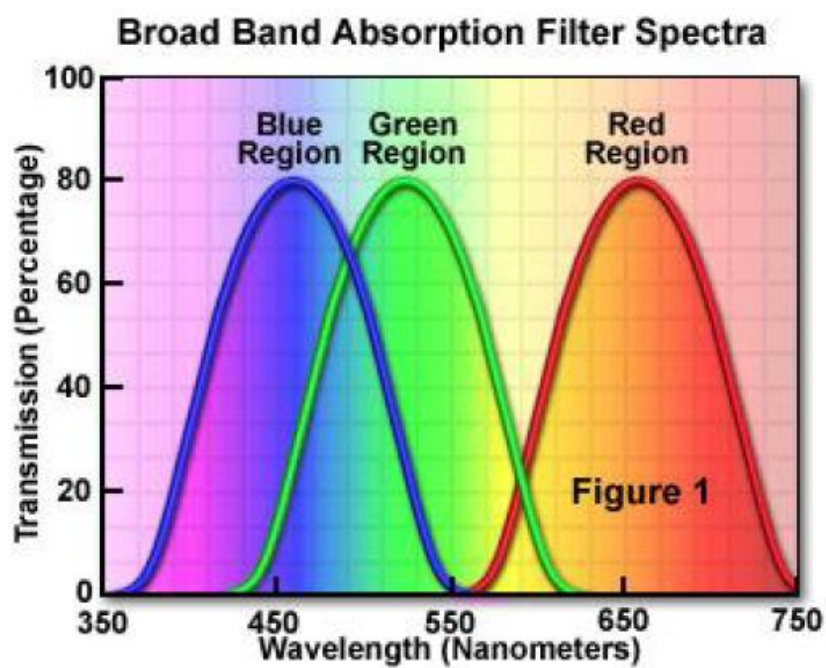
H–H coupling constants (in Hz)

Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4–20
$R_2H_aC—CR_2H_b$	2–12
$RH_aC=CRH_b$	cis: 7–12; trans: 12–18
$R_2C=CH_aH_b$	0.5–3
$H_a(CO)—CR_2H_b$	1–3
$RH_aC=CR—CR_2H_b$	0.5–2.5

IR spectroscopy table

Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600–3200	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
$C\equiv N$ (stretching)	2250	strong
$C\equiv C$ (stretching)	2260–2100	variable
C=O (stretching)	1850–1690	strong
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

Visible light spectrum

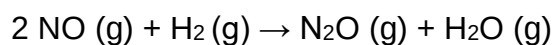


Oppgave 1 8.0 % av total poengsum

a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	Oppgave 1	%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	100	8.0

Oppgave 1: Reaksjonskinetikk

NO reagerer med H_2 ved høye temperaturer under dannelse av N_2O ifølge reaksjonen



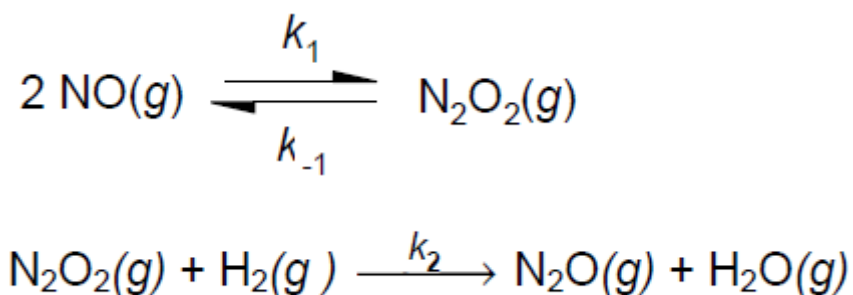
Tabellen viser starthastigheter for dannelse av N_2O ved 820°C , og ved ulike partialtrykk (p) som indikert. Bruk trykk i atmosfærer og tid i sekunder som enheter i denne oppgaven.

Eksperiment	Starttrykk (atm)		Hastighet for dannelse av N_2O (atm s^{-1})
	p_{NO}	p_{H_2}	
1	0.16	0.08	$1.14 \cdot 10^{-4}$
2	0.08	0.08	$2.86 \cdot 10^{-5}$
3	0.08	0.24	$8.70 \cdot 10^{-5}$

- a. Bestem den eksperimentelle hastighetsloven og beregn hastighetskonstanten med enheter.

- b. Estimér tiden det tar å redusere partialtrykket av H_2 til 10% av utgangsverdien dersom reaksjonen starter med $p_{\text{NO}} = 1.0 \text{ atm}$ og $p_{\text{H}_2} = 0.002 \text{ atm}$.

En foreslått mekanisme for denne reaksjonen er



En teoretisk hastighetslov kan utledes fra denne mekanismen ved hjelp av noen enkle tilnærminger. En metode kalles *pre-equilibrium metoden*, mens *steady-state tilnærming* er mer generell. Vi skal nå se nærmere på begge disse metodene for å utlede hastighetsloven.

I *pre-equilibrium metoden* antas det at det første trinnet er det raske trinnet, og dessuten at likevekten blir etablert før reaksjon nummer to starter.

- c. Finn et uttrykk for likevektkonstanten K_{eq} for det første trinnet både ved hjelp av i) partialtrykk, og ii) hastighetskonstanter k_1 og k_{-1} .

i)

ii)

- d. Skriv ned hastighetsloven (r_2) for trinn to i mekanismen ved hjelp av partialtrykk.

- e. Hva er mellomproduktet i denne mekanismen?

- f. Utled den teoretiske hastighetsloven fra denne mekanismen ved å bruke *pre-equilibrium tilnærmingen* slik den er formulert over. Hastigheten skal uttrykkes kun ved hjelp av partialtrykk for reaktanter og/eller produkter, samt hastighetskonstantene k_1 , k_{-1} og k_2 .

Steady-state tilnærmingen sier at under hoveddelen av en reaksjon så vil konsentrasjonen av alle mellomprodukter (her symbolisert ved B) være liten og konstant (dvs $d[B]_{\text{total}}/dt = 0$). *Steady-state tilnærmingen* er mer generell enn *pre-equilibrium* metoden siden den *ikke* antar at den første likevekten er mye raskere enn trinn to (men det antas fremdeles at trinn to er det hastighetsbestemmende trinnet). Vi skal nå bruke *steady-state tilnærmingen* for å utlede den teoretiske hastighetsloven for den samme reaksjonen som vi så på over.

- g. Bruk mekanismen til å finne uttrykk for i) hastighet for dannelse av mellomproduktet (dvs positiv(e) bidrag til $d[B]/dt$), og ii) hastighet for forbruk av mellomproduktet (dvs negativ(e) bidrag til $d[B]/dt$). Disse skal uttrykkes ved hjelp av partialtrykk og hastighetskonstanter k_1 , k_{-1} og k_2 .

i)

$$d[B]_{\text{dannelse}}/dt =$$

ii)

$$d[B]_{\text{forbruk}}/dt =$$

- h. Bruk *steady-state tilnærmingen* til å utlede en teoretisk hastighetslov for reaksjonen. Start med å bruke definisjonen av reaksjonshastighet ved å se på dp_{H_2}/dt og trinn to i mekanismen. Bruk *steady-state tilnærmingen* ved å anta at $d[B]_{\text{dannelse}}/dt = d[B]_{\text{forbruk}}/dt$, hvor B er mellomproduktet identifisert i deloppgave e.

- i. Ved hvilken av følgende betingelser vil hastighetsloven for *steady-state tilnærmingen* bli lik som for den enklere *pre-equilibrium tilnærmingen*? Marker ditt svar med "X".

$k_1 \gg k_2$



$k_2 \gg k_1$



$k_{-1} \gg k_2$



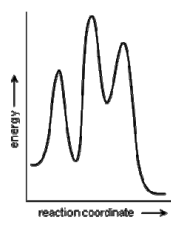
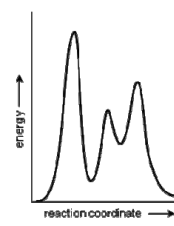
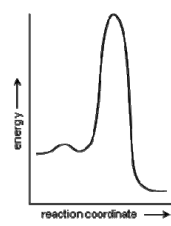
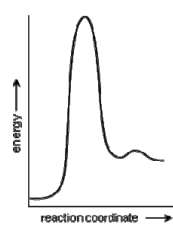
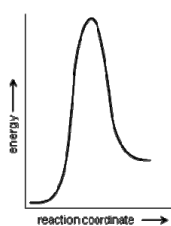
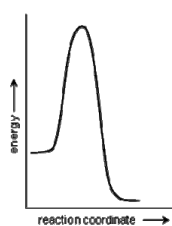
$k_{-1} \ll k_2$



$k_1 \approx k_2$



j. Hvilken av følgende energiprofiler beskriver reaksjonen? Marker ditt svar med "X".



Oppgave 2 9.0 % av totalen

	a	b	c	d	e		f		Problem 2	%
					i	ii	i	ii		
	10	10	10	10	5	5	10	10		
g		h	i		j		k	l		
i	ii		i	ii	i	ii				
5	5	10	10	10	5	5	10	10	70 + 70 = 140	9.0

Oppgave 2: Komplekse likevekter i løsninger

Hint: I likevektsberegningene i deloppgave **c**, **f** og **i** er det anbefalt å bruke passende tilnærminger.

Vi ser først på titreringen av sinkioner med EDTA ved pH 10.00 (bufret med ammoniakk og ammoniumklorid). Vi bruker solokromsvart som indikator. Likevektsskonsentrasjonen til ammoniakk er 0,100 mol/L ved endepunktet til titreringen.

I titreringsreaksjonen danner sinkioner komplekser med EDTA (Y^{4-}) i forholdet 1:1. Komplekset har stabilitetskonstant $\log K = 18,0$. Sinkioner danner i sidereaksjoner også komplekser med NH_3 . Stabilitetskonstantene for disse kompleksene er $\log \beta_1 = 2,21$, $\log \beta_2 = 4,50$, $\log \beta_3 = 6,86$ and $\log \beta_4 = 8,89$. Der tallet i senket skrift refererer til antallet ammoniakkmolekyler som er bundet til ett sinkion. I andre sidereaksjoner danner EDTA protonerte varianter helt opp til to H_6Y^{2+} med $pK_{a1} = 0,0$, $pK_{a2} = 1,5$, $pK_{a3} = 2,00$, $pK_{a4} = 2,69$, $pK_{a5} = 6,273$ and $pK_{a6} = 10,948$.

Name:

Code:

- a. Uttrykk likevektskonstantene til alle de ti sidereaksjonene nevnt over på formen: «symbol = uttrykk = verdi»

Sidereaksjoner vil bli tatt hånd om av sidereaksjonskoeffisientene. Koeffisienten for sinksidereaksjoner er den totale konsentrasjonen av sink uten sink-EDTA-komplekset delt på likevektskonsentrasjonen av frie sinkioner. Koeffisienten for EDTA-sidereaksjoner er den totale konsentrasjonen av EDTA uten sink-EDTA-komplekset delt på likevektskonsentrasjonen av fullstendig deprotonert EDTA. Sidereaksjonskoeffisientene uttrykkes som henholdsvis $\alpha(\text{Zn})$ og $\alpha(\text{Y})$.

b. Gi uttrykkene for sidereaksjonskoeffisientene.

Name:

Code:

c. Regn ut verdiene for sidereaksjonskoeffisientene ved endepunktet for titreringane.

De totale konsentrasjonene av sink og EDTA uttrykkes som henholdsvis $C(\text{Zn})$ og $C(\text{Y})$. Den totale konsentrasjonen av sink er 0,00100 M ved endepunktet for titreringen.

- d. Uttrykk stabilitetskonstanten til sink-EDTA-komplekset på formen «symbol = uttrykk = verdi». Uttrykk de totale konsentrasjonene av sink og EDTA ved endepunktet til titreringen som funksjoner av sidereaksjonskoeffisientene. Bruk formen «symbol = uttrykk = verdi». Uttrykk verdien til den totale konsentrasjonen med parameteren X gitt som $X = C(\text{Y})/C(\text{Zn})$.

Indikatoren solokromsvart (SB, eng: Solochrome Black) er også en del av systemet, men finnes i en ekstremt liten total konsentrasjon sammenlignet med de andre komponentene, så det trenger ikke å tas i betraktning i noen av de ovennevnte ligningene. Indikatoren danner et 1:1-kompleks med sink, sterkere enn ammoniakk-kompleksene, men svakere enn EDTA-komplekset. Fargen på komplekset er annerledes (fiolett) enn den frie indikatoren (blå). På grunn av disse funksjonene erstattes indikatoren, bundet til sink i begynnelsen av titreringen, av EDTA på endepunktet, og en fargeendring i løsningen observeres. En betinget verdi for stabilitetskonstanten til sink-SB-komplekset, gyldig under de nøyaktige forholdene ved titreringsendepunktet, er $\log\beta = 10,98$.

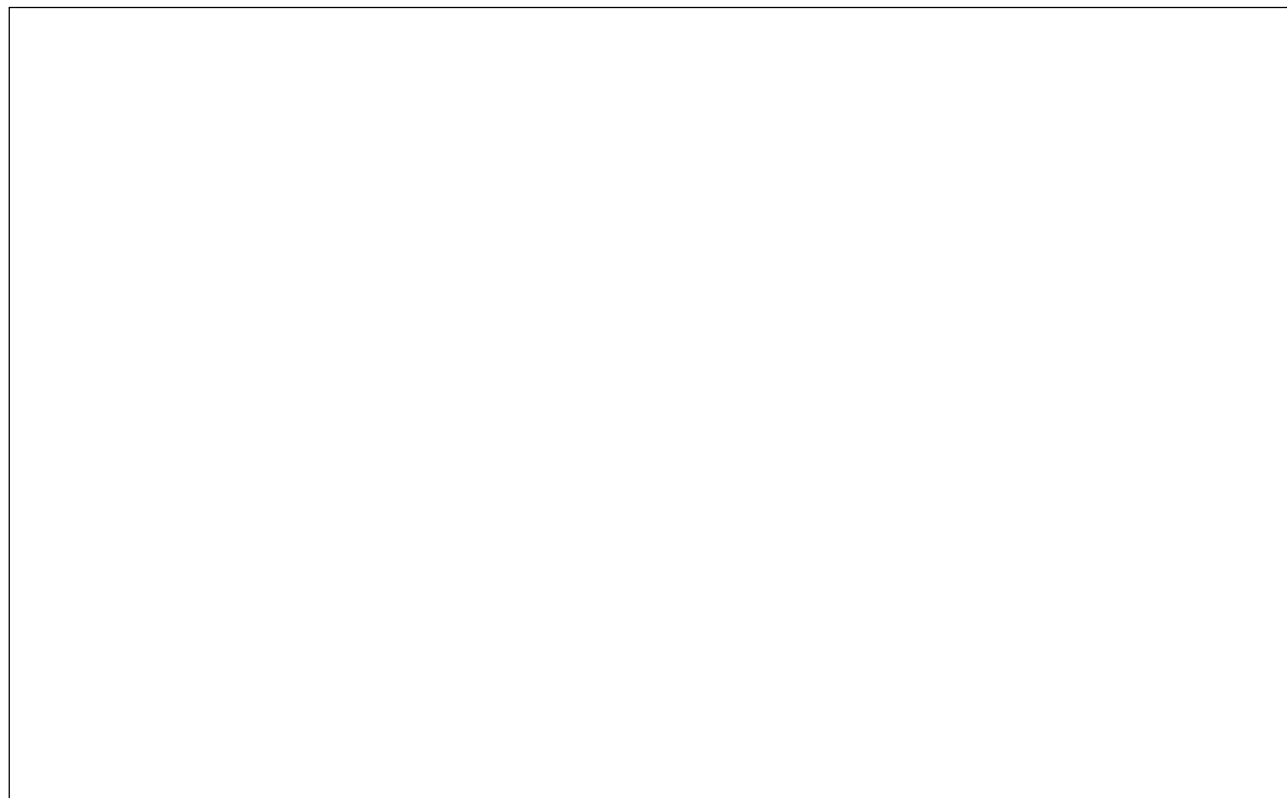
e. Regn ut $[Zn^{2+}]$ når i) 1/11 og ii) 10/11 av indikatoren ikke lengre er i kompleks med sink.

i.

Name:

Code:

ii.



Name:

Code:

- f. Regn ut titreringsfeilen for de to verdiene i punkt i over dersom det teoretiske forbruket er 20.00 ml. Dersom du ikke fullførte noen av beregningene i punkt i over, så bruk disse verdiene: **i)** – 5.00 %, **ii)** + 2.00 %.

i.

ii.

- g.** Regn ut forbruket av titrant ved de to titreringsfeilene du fant i **f** når det teoretiske forbruket av EDTA er 20,00 mL. Dersom du ikke klarte å finne titreringsfeilene i **f** kan du bruke følgende verdier: **i)** $-0,50\%$, **ii)** $+0,10\%$.

i.

ii.

h. I hvilket tilfelle er resultatet mer nøyaktig? Merk svaret ditt med en «X».

Endepunktet noteres ved den første dråpen som permanent endrer litt på fargen til løsningen.

☐

Endepunktet noteres ved den siste dråpen som fortsatt endrer fargen til løsningen.

☐

Til slutt skal vi se på en lignende titrering av magnesiumioner ved eksakt samme betingelser. Magnesiumioner har ingen sidereaksjoner. Stabilitetskonstanten til magnesium-EDTA-komplekset er $\log K = 8,79$. Den totale konsentrasjonen av magnesium er $0,00100 \text{ mol/L}$ ved endepunktet av titreringen. En verdi for stabilitetskonstanten til magnesium-SB-komplekset ved disse betingelsene er $\log \beta = 5,67$.

i. Regn ut titreringsfeilen når **i)** $1/11$ og **ii)** $10/11$ er fritt fra komplekset.
i.

Name:

Code:

ii.

- j.** Regn ut forbruket ved de to feilene du fikk i **i** når det teoretiske forbruket er 20,00 mL. Dersom du ikke kom fram til noen verdi for feilene i **i** kan du bruke disse: **i)** –5,00 %, **ii)** +2,00 %.

i.

ii.

- k. Hvorfor er de to titreringsfeilene så mye større for bestemmelsen magnesium enn for bestemmelsen av sink? Velg det mest rimelige alternativet og merk svaret ditt med en «X».

Fordi magnesiumioner ikke har sidereaksjoner, noe sink har.

☐

Fordi stabilitetskonstanten til magnesium-EDTA-komplekset er mye mindre enn stabilitetskonstanten til sink-EDTA-komplekset.

☐

Fordi stabilitetskonstanten til magnesium-SB-komplekset er mye mindre enn stabilitetskonstanten til sink-SB-komplekset.

☐

Fordi forholdet mellom stabilitetskonstantene til EDTA-komplekset og SB-komplekset er mye mindre for magnesium enn for sink.

☐

- I. Hvordan kan du nå en titreringsfeil på 0 på en pålitelig måte i magnesiumtitreringen? **Velg de to mest rimelige alternativene** og merk svarene dine med en «X».

Ved å ta endepunktet som den første dråpen som permanent endrer litt på fargen på løsningen.

☐

Ved å ta endepunktet som den første dråpen som permanent endrer litt på fargen på løsningen og korrigere som i oppgave j.

☐

Ved å ta endepunktet som den siste dråpen som fortsatt endrer fargen på løsningen.

☐

Ved å ta endepunktet som den siste dråpen som fortsatt endrer fargen på løsningen og korrigere som i oppgave j.

☐

Ved å lage en fargesammenligning av Na_2MgY og SB og ta endepunktet ved dråpen som lager den likeste fargen i titreringskolben.

☐

Ved å regne ut hvor stor del av indikatoren som må være ute av kompleks for at titreringsfeilen skal være 0 og så notere både første og siste dråpe som forandrer fargen på løsningen og til slutt regne ut det riktige resultatet i følge likevektsberegningene.

☐

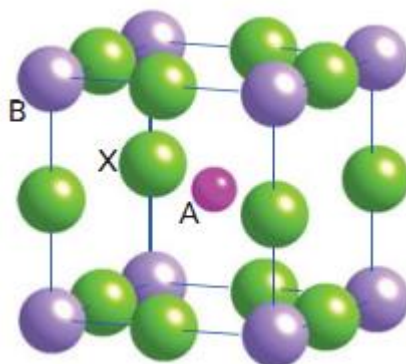
Oppgave 3 8.0 % av total poengsum

a	b	c		d	Problem 3	%
		i	ii			
10	10	10	10	10		
e	f	g	h	i		
10	10	10	10	10	50+ 50 = 100	8.0

Problem 3: Solceller av perovskitter

Solceller basert på perovskitter er lovende kandidater for framtidens teknologi for å høste solenergi. De kan fange solstråler med opp mot 25% effektivitet, og er dermed nesten like effektive som solceller av fast silisium.

En perovskitt har en kubisk krystallstruktur og formel ABX_3 , der A og B er kationer, ofte av forskjellig størrelse, som ligger i forskjellige hulrom i strukturen, og **X er et anion**. X er ofte oksygen eller et halid. En av de mest populære perovskittene for solceller er $CH_3NH_3PbI_3$ eller $MAPbI_3$, der bly er B-kationet og methylammoniumion (MA) er A-kationet. Perovskittstrukturen er vist under i Figur 3.1



Figur 3.1. Enhetscellen til perovskittstrukturen..

Name:

Code:

- a)** Angi hvor mange atomer av hver type (A, B og X) som er i enhetscellen i Figur 3.1. Vis utregningene dine.

A =

B =

X =

b) Kryss av for de riktige påstandene i boksen.

Figur 3.1 viser en primitiv
enhetscelle for
perovskittstrukturen.

☐

Strukturen i figur 3.1 er flatesentrert
kubisk (FCC) for X.

☐

Strukturen i figur 3.1 er romsentrert
kubisk (BCC) for A.

☐

Strukturen i figur 3.1 ville vært
romsentrert kubisk (BCC) for A OG B
dersom de var av samme grunnstoff.

☐

Strukturen i figur 3.1 er enkel
kubisk (SC) for A.

☐

Strukturen i figur 3.1 har forskjellige
sidelengder.

☐

A-atomene har koordinasjonstall 4
av X-atomer.

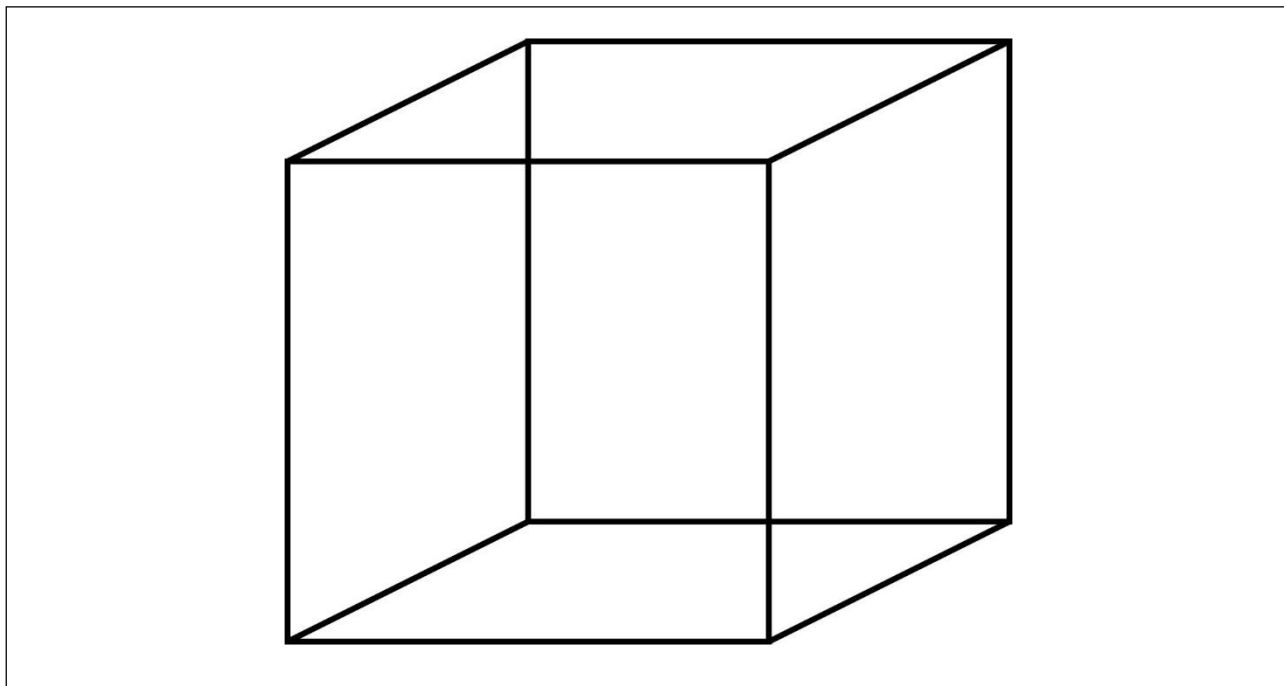
☐

Enhetscellen i figur 3.1 inneholder 8
gitterpunkter.

☐

c)

- i. Tegn den kubiske enhetscellen (samme størrelse som i figur 3.1) som oppstår om gitteret i figur 3.1 blir translateret/forflyttet slik at A-atomet havner i det fremre, nederste venstre hjørne i enhetscellen. **NB! Gi de forskjellige grunnstoffene forskjellig form/farge eller merk dem A, B og X.**



- ii. Man kan is at B-atomene ligger i hull skapt av X-atomene. Hva er geometrien i disse hullene? (Dette kan løses uavhengig av i.) Merk svarene dine med «X».

Icosahedral



Decahedral



Tetrahedral



Octahedral

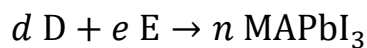


Cubic



Under syntese av MAPbI_3 tillages to forløperløsninger som inneholder kjemikaliene D og E, som deretter blandes med molart forhold 3:1 D:E og røres over natten i DMF. Overskuddet

vaskes vekk og MAPbI_3 -krystaller gjenstår. Den ubalanserte reaksjonsligningen er vist under.



- d)** Blandingen av D og E inneholder 50.85 masseprosent av D før løsemiddelet tilsettes. Kjemisk analyse av denne blandingen avslørte at den består av 67.65 masseprosent I og 10.26 masseprosent MA. Oppgi den kjemiske sammensetningen til D og E. Før DMF tilsettes inneholder løsningen kun MA, Pb og I og ingen andre stoffer.

Name:

Code:

De syntetiserte krystallene ble undersøkt med XRD (røntgendiffraksjon) og det ble bestemt at enhetscelleparameteren a er $a = 6.13 \text{ \AA}$. Dette ble avgjort ved å se på (114)-planet ved diffraksjonsvinkel 32.3° .

e) Hva slags bølgelengde ble brukt i dette eksperimentet? Oppgi svaret i nm.

Atomradier kan bli estimert ved å studere krystallstrukturer.

f) Beregn den maksimale teoretiske radiusen til I⁻-ionene, ved å bruke hard-kule-metoden der atomene berører hverandre i enhetscellen.

Goldschmidt-toleransefaktoren (t) kan brukes til å forutsi strukturen til perovskitter. Om $t = 1$ vil perovskitten sannsynligvis krystallisere til en kubisk struktur. Formelen til Goldschmidt-faktoren er gitt under.

$$t = \frac{r_{MA} + r_I}{\sqrt{2}(r_{Pb} + r_I)}$$

- g)** Estimér radiusen til iod ved bruk av Goldschmidt-faktoren. Bruk radiene $Pb=1.19 \text{ \AA}$ og $MA = 2.57 \text{ \AA}$, samt at $MAPbI_3$ krystalliserer til en kubisk struktur.

- h) En krystall med masse $1.229\ \mu\text{g}$ ble brukt i solcellen. Hvor mange enhetsceller fra figur 3.1 ($a = 6.13\ \text{\AA}$) tilsvarer det?

Et annet navn for solceller er fotovoltaiske enheter. Solceller fungerer på en lignende måte som batterier, men i stedet for å skape strøm/energi fra kjemiske reaksjoner, kommer energien fra absorpsjon av lys.

I perovskittsolcellen blir et foton fra sola absorbert av perovskitten, og det fører til at et elektron blir eksitert fra den høyeste fylte orbitalen (HOMO) til den laveste tomme orbitalen (LUMO). Elektronet blir deretter transportert fra solcellen til en elektrisk krets, og kan bli brukt til å lade elektriske apparater. For at eksitasjonen skal kunne skje må energien til fotonet være lik energiforskjellen mellom HOMO- og LUMO-orbitalene. Energiforskjellen mellom HOMO og LUMO bestemmer altså hvilken bølgelengde av lys som blir absorbert. Energien til HOMO og LUMO kan endres ved små endringer i krystallstrukturen og størrelsen til perovskittkrystallen.

- i) Beregn bølgelengden til lyset som absorberes av solcellen når energinivåene er gitt ved $E_{\text{HOMO}} = -8.88 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ og $E_{\text{LUMO}} = -6.15 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Oppgi hvilken farge av synlig lys som denne energien omtrentlig korresponderer til ved å merke svaret ditt med «X».

Blue

☐

Green

☐

Red

☐

Fotonkonverteringseffektiviteten (PCE) angir hvor mye av den absorberte fotonenergien som blir konvertert til elektrisk strøm – med andre ord, hvor effektiv solcellen er.

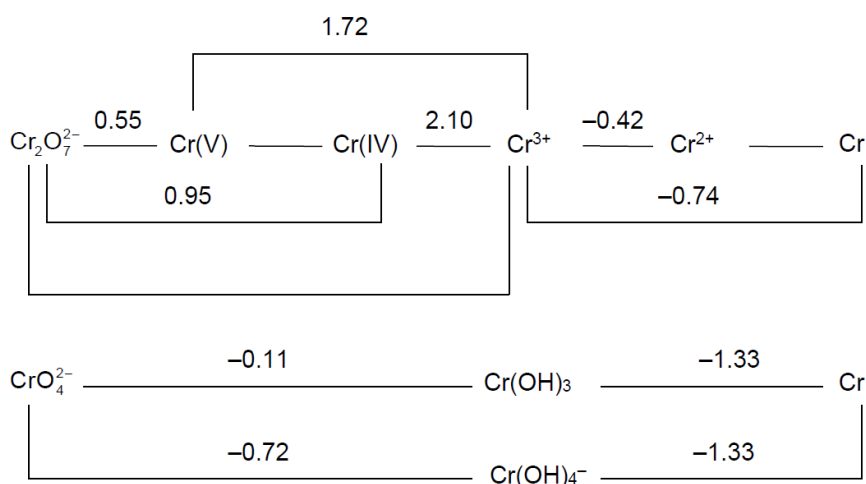
- j) Anta at PCE er 25.45% for solcellen i oppgave i), og at 20% av de innkommende fotonene fra sola blir absorbert av solcellen. Beregn antallet fotoner som trengs for å generere nok energi til en gjennomsnittlig husstand på Island over et år, altså $1.74 \cdot 10^{11} \text{ J}$.

Oppgave 4 9.0 % av total poengsum

a	b	c	d	e	f	g	Oppgave 4	%
10	10	10	10	10	10	10	70	9.0

Oppgave 4: Elektrokjemi og termodynamikk

Et Latimerdiagram viser standard reduksjonspotensial for en rekke av reduksjoner/oksidasjoner mellom ulike oksidasjonstilstander av et grunnstoff. Latimerdiagrammene for en rekke kromforbindelser i surt miljø (pH=0, øverst) og basisk miljø (pH=14, nederst) er som følger:



- a. Fyll inn de tre manglende tallene i det øverste Latimerdiagrammet. Vis hvordan du regner ut svarene.

$$\text{Cr(V)} - \text{Cr(IV)} =$$

$$\text{Cr}^{2+} - \text{Cr} =$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} - \text{Cr}^{3+} =$$

- b. Er Cr(V) og Cr(IV) stabile med tanke på mulig disproporsjonering? Marker ditt svar med "X" i passende svarboks. Hvis svaret er **nei**, skriv ned en reaksjonsligning (kun balansert med hensyn på krom er nok) og begrunn ditt svar ved å regne ut standard cellepotensial E°_{cell} .

Cr (V):

Yes

☐

No

☐

Cr (IV):

Yes

☐

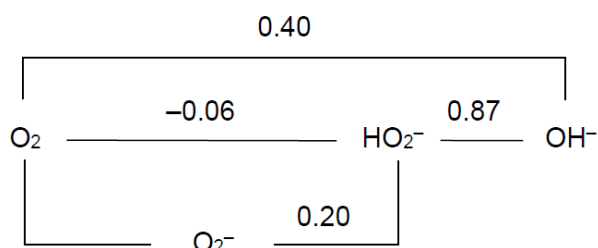
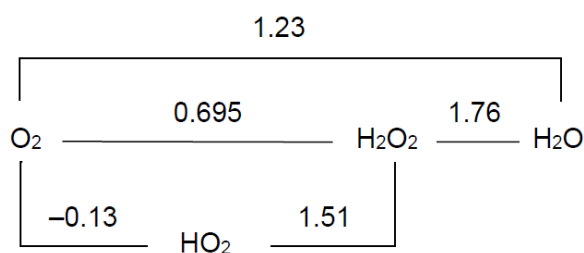
No

☐

- c. Skriv **balansert** reaksjonsligning for disproporsjonering av Cr^{2+} , og beregn likevektskonstanten for reaksjonen ved 298 K.

- d. Skriv reaksjonsligninger for *reduksjon* av henholdsvis $\text{Cr}(\text{OH})_3$ og Cr^{3+} i basisk og sur løsning. Kombinér de to halvreaksjonene til én enkelt reaksjonsligning med positiv E°_{cell} . Bruk dette, og det faktum at løseligheten av $\text{Cr}(\text{OH})_3$, dvs en mettet løsning av $\text{Cr}(\text{OH})_3$ i likevekt med fast utfelt stoff beskriver et system i likevekt, til å beregne løselighetskonstanten (K_{sp}) for $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Følgende er gitt for hydrogenperoksid ved pH 0 (øverste diagram) og pH 14 (nederste diagram):



- e. Skriv ned en balansert reaksjonsligning og det tilhørende standard cellepotensial som viser hva som skjer når Cr(VI), Cr(III) and H₂O₂ blandes ved pH = 0

Reaksjonen nevnt over skjer faktisk i to trinn, med dannelse av en kromforbindelse som heter krom(VI) oksid peroksid, med molekylformel CrO₅. I denne forbindelsen vil sentralatomet danne bindinger med ulik valsens til oksygen (for å kunne ha den formelle oksidasjonstilstanden +VI); og som navnet antyder, inneholder forbindelsen to kopier av peroksidenheten –O–O–.

Name:

Code:

f. Tegn strukturformelen til CrO_5 .

g. Skriv ned balanserte reaksjonsligninger for de to trinnene nevnt over når dikromat reagerer med hydrogenperoksid for å danne CrO_5 som et kortlivet mellomprodukt. *Hint:* Det første trinnet er **ikke** en redoksreaksjon, kun en substitusjonsreaksjon hvor peroksidenheter binder til krom som vist i strukturformelen til CrO_5 . Trinn to er en redoksreaksjon som danner de endelige produktene.

Oppgave 5 8.0 % av total poengsum

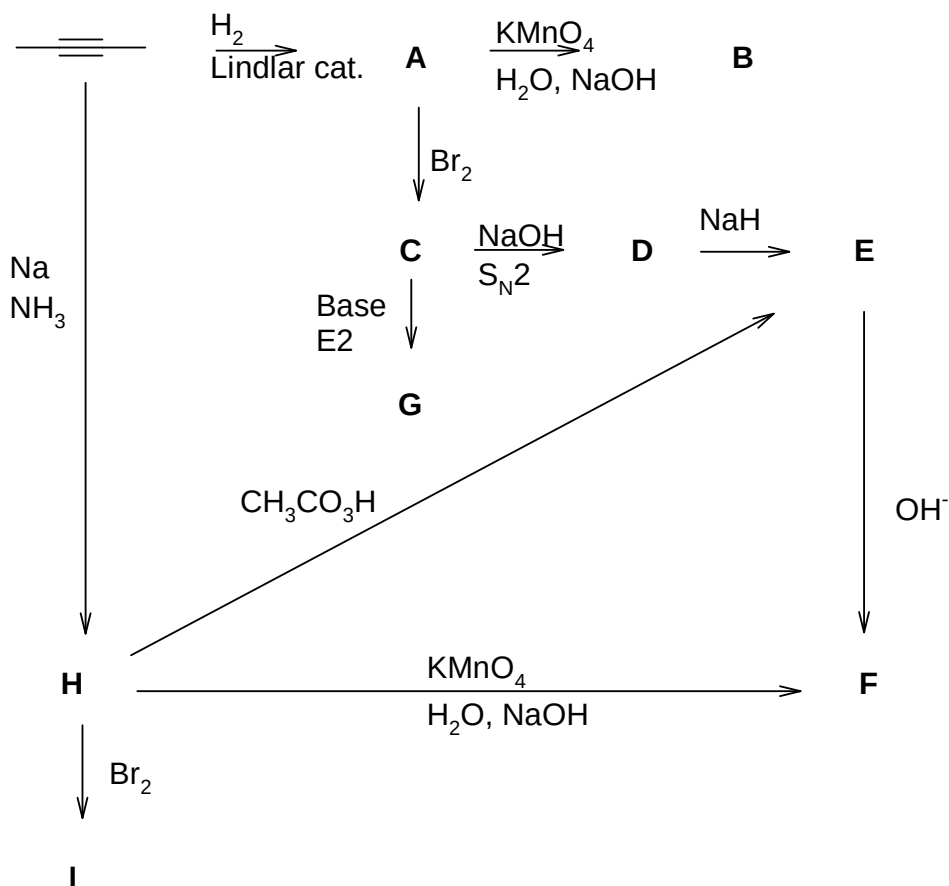
A	B	C	D	E	F	G	H	I	Oppgave 5	%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	90	8.0

Oppgave 5: Isomerer overalt!

Enkelte ganger er det viktig å vurdere muligheten for dannelse av isomerer i en kjemisk reaksjon når man skal velge startmaterialer til en syntese.

Med utgangspunkt i but-2-yn er det muligheter for dannelse av flere forskjellige forbindelser, og mange av disse inneholder kirale karbonatomer. Startmaterialet er selv ikke optisk aktivt. I løpet av syntesen vil enkelte kirale karbonatomer komme til i strukturen. Når man utfører synteser som resulterer i kirale sentra, vil man ofte ende opp med en racemisk blanding, i stedet for kun én av flere mulige isomerer.

Tegn strukturene til hver forbindelse **A** til **I** i skjemaet nedenfor. Hvis forbindelsen er en stereoisomer, tegn begge isomerer. Inkluder stereokjemi når dette er relevant.



Name:

Code:

Tegn strukturene til forbindelser **A-I**:

A
B
C
D
E

Name:

Code:

F

G

H

I

Oppgave 6 9.0 % av total poengsum

a	b		c	d	e				Problem 6	%
	i	ii			i	ii	iii	iv		
10	10	10	10	10	10	10	10	10		
f	g	h	i	j		k				
				i	ii	i	ii			
10	10	10	10	10	10	10	10	90 + 90 = 180	9.0	

Oppgave 6: En ukjent prøve

En forsker ryddet en lab og fant en umarkert flaske som inneholdt et hvitt salt (**A**) med totalt volum 1.3 cm^3 . Hun prøvde å løse saltet i litt vann ved hjelp av en magnetrører, uten suksess. Når hun derimot tilsatte konsentrert saltsyre begynte saltet umiddelbart å løse seg opp og dannet en klar løsning (**B**). Når hun kom tilbake etter lunsj så hun at løsningen hadde blitt brun. Hun skrudde av røringa, og de brune delene sank til bunnen og etterlot en klar blågrønn løsning (**C**).

Hun samlet sammen det brune, metalliske pulveret og varmet det til over $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ i en oksygenfri atmosfære, til det smeltet og dannet et brunaktig metall (**D**). Ved å måle den lave elektriske motstanden kunne hun bekrefte at metallet besto av kun ett grunnstoffet, samt hvilket grunnstoff det var snakk om.

Ved tilsats av sølvnitratløsning til **C** ble løsningen klart blå (**E**), og et hvitt bunnfall (**F**) oppsto og sank til bunnen. Etter at dette bunnfallet ble fjernet og natriumklorid ble tilsatt løsningen **E**, ble løsningen blågrønn igjen. Etter tilsats av mer natriumklorid ble løsningen grønn (**G**).

a) Hvilket grunnstoff «M» var metallet **D**?

Sølv	Jern	Messing	Kobber	Zink	Aluminium
☐	☐	☐	☐	☐	☐

b) M^+ -ionene til grunnstoffet M disproporsjonerer spontant i vandige løsninger. Når noe disproporsjonerer blir det både oksidert og redusert i samme reaksjon.

- i. Skriv reaksjonsligningene for oksidasjon og reduksjon når M^+ disproporsjonerer til et brunt metal og en blå vannløsning. Inkluder elektronene som trengs for å balansere ligningene.

Reaksjon 1, reduksjon av M^+ :

Reaksjon 2, oksidasjon av M^+ :

- ii. Standard reduksjonspotensial E^0 er 0.521 V for reaksjon 1, og 0.153 V for reaksjon 2. Beregn E^0 for den totale disproporsjoneringsreaksjonen i løsning **B**.

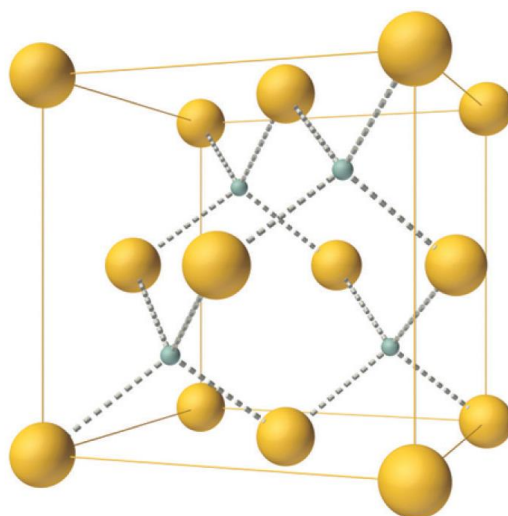
- c) Hva er det hvite bunnfallet **F**?

- d) Skriv ned reaksjonsligningen for når løsningen **C** reagerer med $AgNO_3$ og danner bunnfallet **F**. Inkluder tilskuerioner og aggregattilstander.

Name:

Code:

- e) Enhetscellen til det originale hvite saltet **A** er kubisk med gitterparameter $a = 0.542 \text{ nm}$, og er vist i figur 6.1.



Figur 6.1. Den kubiske enhetscellen til det hvite saltet **A**, med sidelengde $a = 0.542 \text{ nm}$.

- i. Hvor mange gule og hvor mange grå atomer er det i hver enhetscelle?

Gule:

Grå:

Name:

Code:

- ii. Basert på svarene dine i oppgave **a)**, **c)**, **d)** og **e)** i., hva er den kjemiske formelen til det hvite saltet **A**?

- iii. Om enhetscellen kun besto av de gule atomene, hva ville navnet/klassen være?

Enkel kubisk	Flatesentrert kubisk	Romsentrert kubisk
☐	☐	☐

- iv. Man kan si at de små grå atomene ligger i hulrom dannet av de gule atomene. Hva kalles formen på disse hulrommene?

Kubisk	Oktaedrisk	Tetraedrisk	Trigonal
☐	☐	☐	☐

Name:

Code:

- f) Anta at de gule atomene er pakket så nærme hverandre som mulig. Hva er den maksimale radiusen til de gule atomene? Vis utregningen din.

Name:

Code:

- g)** Ved bruk av svaret i **f)**, hva er den maksimale radiusen til de grå atomene? Vis utregningen din.

Name:

Code:

Om du ikke fant den kjemiske formelen til saltet **A** i oppgave **e) ii.** kan du bruke de molare massene $M_{\text{gul}} = 44.8 \text{ g/mol}$ og $M_{\text{grå}} = 54.1 \text{ g/mol}$ for de følgende oppgavene **h)** og **i).**

h) Bruk enhetscellen for å finne tettheten til saltet **A**. Oppgi svaret i g/cm^3 og vis utregningene dine.

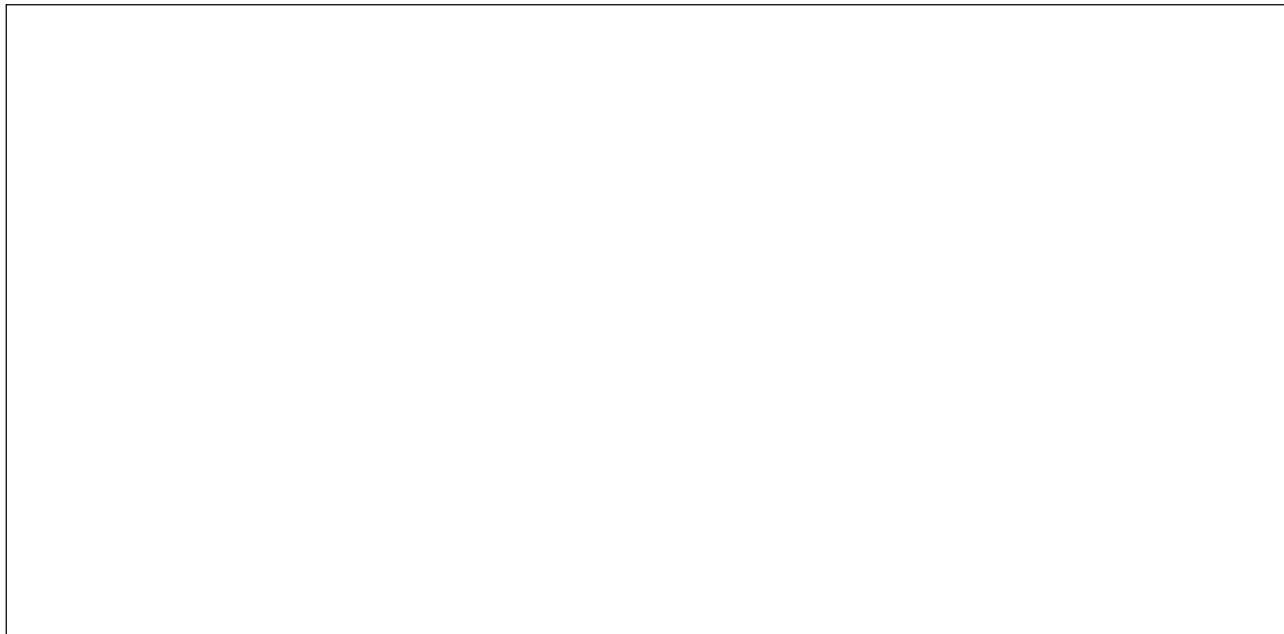
- i) Om det hvite saltet **A** hadde volum 1.3 cm^3 , hvor mange gram AgNO_3 må tilsettes løsning **C** for å danne 7.20 g av bunnfallet **F**? Saltet **F** har $K_{\text{sp}} = 1.77 \cdot 10^{-10}$. Vis utregningene dine. Om du ikke fant tettheten i oppgave **h**) kan du bruke tetthet 5.2 g/cm^3 i denne oppgaven ved behov.

Name:

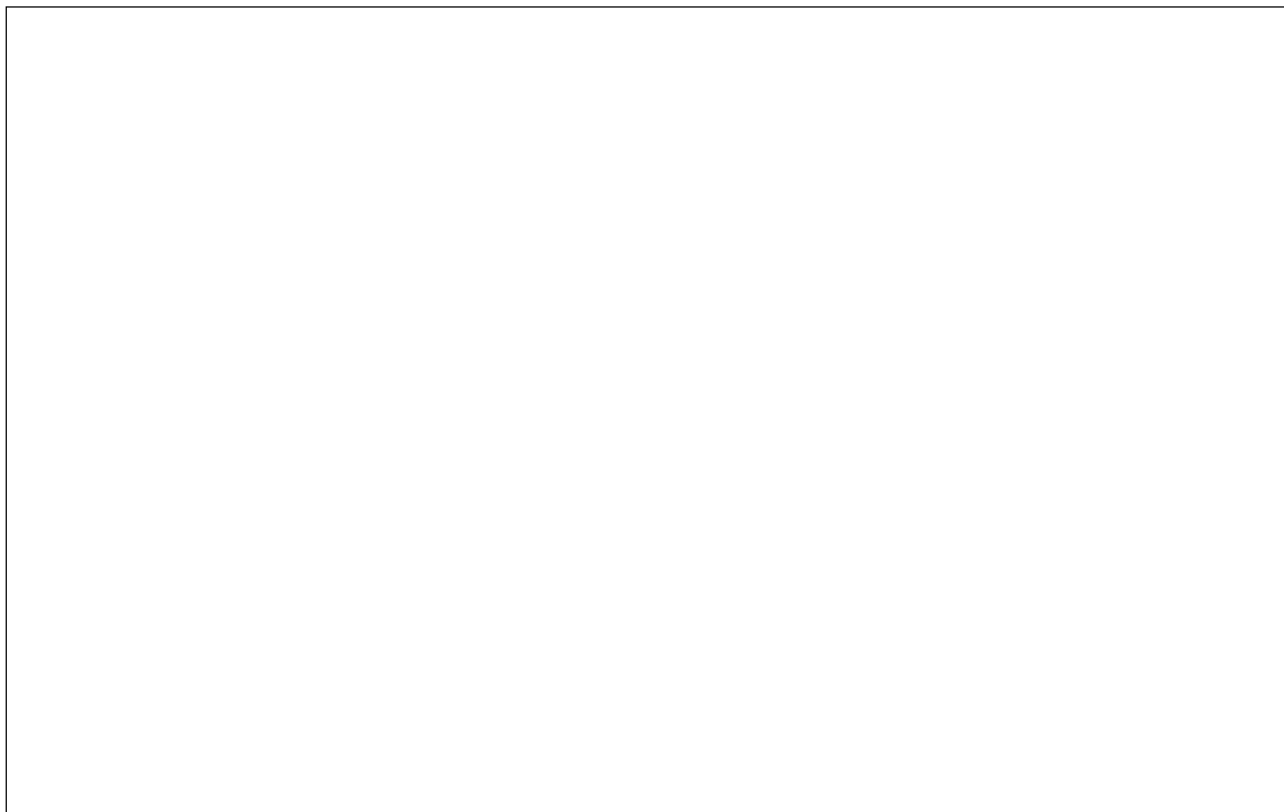
Code:

j) Metallet M^{x+} i løsning **E** har elektronkonfigurasjon d^9 i ytterste skall og har dannet et oktaedrisk kompleks med vannmolekyler.

i. Tegn komplekset med korrekt geometri.



ii. Tegn elektronkonfigurasjonen til d-elektronene i dette komplekset. Indiker hvilke orbitaler som danner e_g og t_{2g} . Merk den oktaedriske splittingen med Δ_o .



Name:

Code:

k) I løsning **G** har M^{x+} -ionene dannet et tetraedrisk kompleks med kloridionene.

- i. Skriv ned den kjemiske formelen for dette tetraedriske komplekset, og bruk natriumioner som ladningsbalanserende motioner.

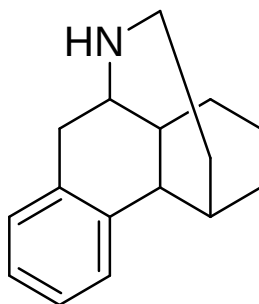
- ii. Tegn elektronkonfigurasjonen til d-elektronene i det tetraedriske komplekset. Marker orbitalene d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} og d_{z^2} i tegningen din.

Oppgave 7 9.0 % av total poengsum

A	B	C	D	E	F	G	H	I	Oppgave 7	%
10	10	10	10	10	10	10	10	10	90	9.0

Oppgave 7: Syntese av morfinan

Morfinan utgjør grunnkjelettet i den kjemiske strukturen til flere opioider, inkludert en av de mest velkjente, nemlig morfin. Strukturen til morfinan er vist i Figur 7.1:

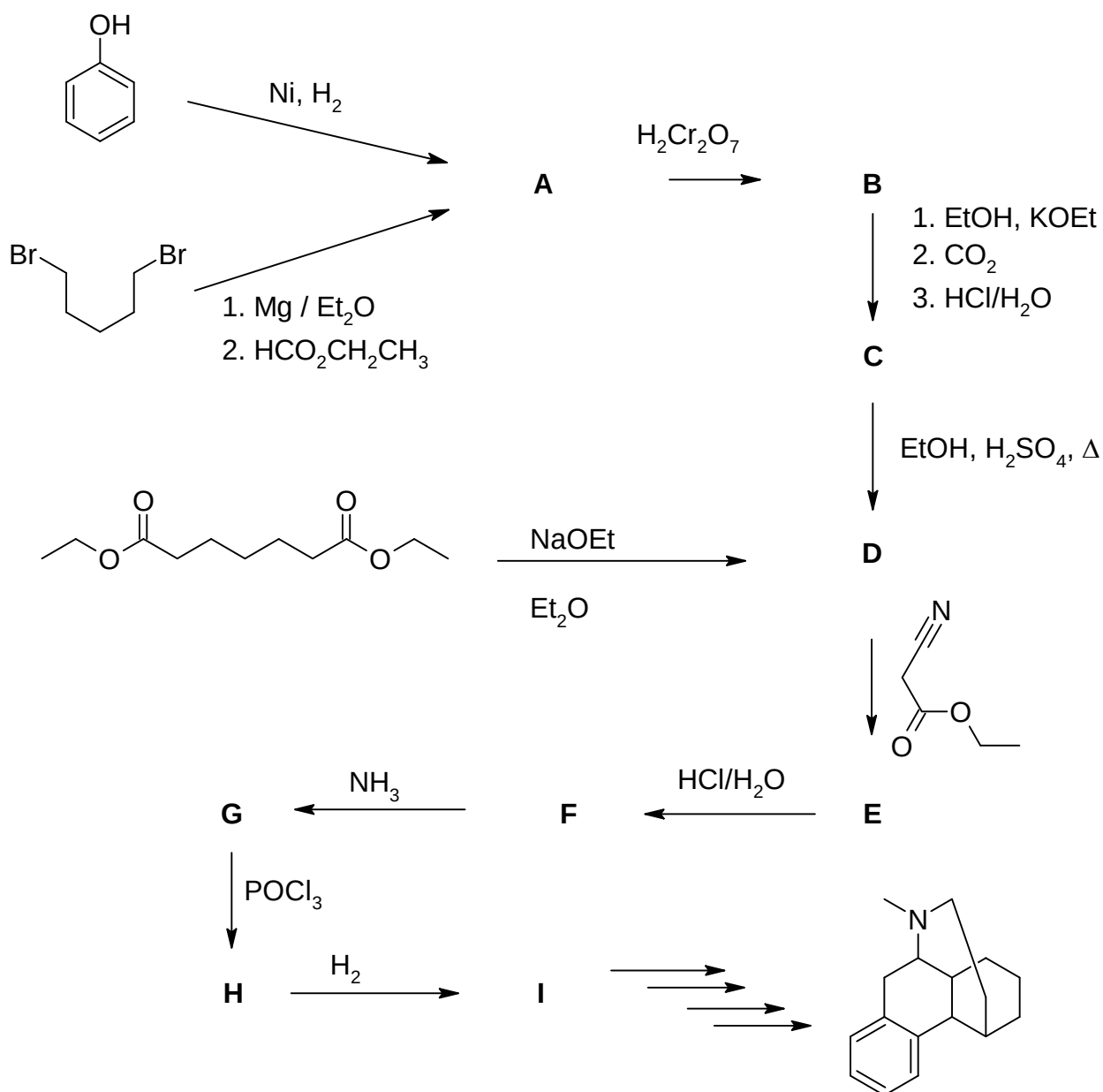


Figur 7.1. Morfinan

For å syntetisere metylderivatet av morfinan, er det flere mulige synteseruter, slik som vist nedenfor (neste side).

Name:

Code:



Tegn strukturene til forbindelser A-I:

A	B
---	---

Name:

Code:

C	D
E	F
G	H
I	

Eksamensslutt.