



NTNU  
NORGES TEKNISK- VITENSKAPELIGE UNIVERSITET  
INSTITUTT FOR MATERIALTEKNOLOGI

Faglig kontakt under eksamen:

Kjell Wiik; Tel.: 73594082/Mob. tel.: 922 65 039

**Bokmål**  
(Nynorsk tekst s. x-y)

**EKSAMEN**  
**TMT4112 KJEMI**  
Tirsdag 18. desember, 2012  
Tid: kl. 0900 – 1300 (4 timer)

**LØSNINGSFORSLAG**

*Hjelpemidler:* B2-Typegodkjent kalkulator med tomt minne, i henhold til utarbeidet liste. Aylward & Findlay: SI-Chemical Data. (referert til som "SI-CD" i teksten)

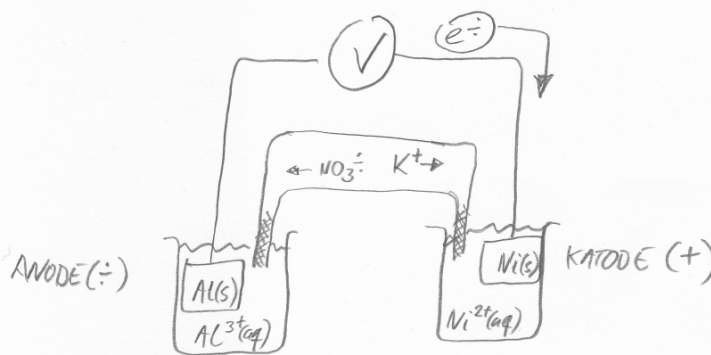
*Sensur i uke 3 (2013).*

**Oppgave 1. (Elektrokjemi)**

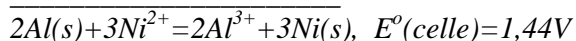
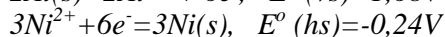
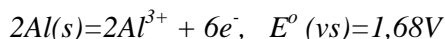
a) Følgende cellediagram beskriver en galvanisk celle:



- i) Tegn den galvaniske cellen og angi hva som er anode og katode samt hvordan elektroner og ioner beveger seg. Oppgi også polaritet (+ eller -) på elektrodene.

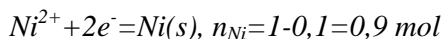


ii) Skriv opp totalreaksjonen og beregn standard cellespenning ved 25°C.



b) Den galvaniske cellen leverer strøm og etter 2 dager (48 timer) er konsentrasjonen til nikkelt i høyre halvcelle endret til 0,1M. Væskevolumene i både høyre og venstre halvcelle er 1 L hver og konstant.

i) Beregn den gjennomsnittlige strøm (enhet Ampere) som cellen leverer i løpet av 2 dager.



$$q_{el} = It \Rightarrow I = (0,9 \cdot 2 \cdot 96485) / (2 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60) = 1,0A$$

ii) Beregn hva cellepotensialet vil være etter 2 dager.

$$[Al^{3+}]_{t=2dager} = 1 + (2/3) \cdot 0,9 = 1,6M$$

$$[Ni^{2+}]_{t=2dager} = 1 - 0,9 = 0,1M$$

$$E_{celle} = E^o_{celle} - (RT/nF) \ln Q = 1,44 - ((8,314 \cdot 298 / 6 \cdot 96485) \ln((1,6)^2 / (0,1)^3))$$

$$= 1,44 - 0,034 = 1,406V$$

c) Vi går nå tilbake til utgangspunktet slik cellen er beskrevet i a) og bytter ut høyre halvcelle med en mettet vannløsning av Ni(OH)<sub>2</sub> (nikkelhydroksid). Ni(s) elektroden beholdes. Det målte cellepotensialet viser nå E<sub>celle</sub> = 1,284V. Beregn løselighetsproduktet til nikkelt hydroksid basert på måling av cellepotensialet. Sammenlikn verdien med den du finner i SI-CD og kommenter (kort!).

$$E_{celle} = E^o_{celle} - (RT/nF) \ln Q = E^o_{celle} - (RT/nF) \ln([Al^{3+}]^2 / [Ni^{2+}]^3)$$

$$\Rightarrow [Ni^{2+}] = \exp(-(nF(E^o_{celle} - E_{celle}) / 3RT))$$

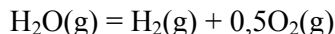
$$= \exp(-(6 \cdot 96485(1,44 - 1,284) / 3 \cdot 8,314 \cdot 298)) = 5,313 \cdot 10^{-6}$$

$$\Rightarrow K_{SP} = [Ni^{2+}][OH^-]^2 = [Ni^{2+}](2[Ni^{2+}])^2 = 4(5,313 \cdot 10^{-6})^3 = 6,0 \cdot 10^{-16},$$

Sammenfallende med verdi rapportert i SI-CD.

**Oppgave 2. (Termodynamikk)**

a) Følgende reaksjon skal studeres (merk at vann foreligger som gass/vanndamp)

i) Beregn  $\Delta H^\circ$  og  $\Delta S^\circ$  for reaksjonen ved  $25^\circ\text{C}$ .

	$\text{H}_2\text{O(g)}$	$=\text{H}_2\text{(g)}$	$+1/2\text{O}_2\text{(g)}$	$\Delta H_{rx}/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S_{rx}/(\text{J/Kmol})$
$\Delta H^\circ$	-242	0	0	<b>242</b>	
$\Delta S^\circ$	189	131	0,5 205		<b>44,5</b>

ii) Beregn likevektskonstanten ved  $25^\circ\text{C}$ . I hvilken retning er likevekten forskjøvet?

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \rightarrow \ln K = -(242000 - 298,15 \cdot 44,5) / (8,314 \cdot 298,15) = -92,27$$

$$\rightarrow K = 8,4 \cdot 10^{-41}, \text{Dvs. likevekt sterkt forskjøvet mot venstre.}$$

iii) Anta at du varmer opp ren  $\text{H}_2\text{O(g)}$  ved konstant trykk (1 bar) til en gitt temperatur T. Etter en viss tid er likevekt innstilt og det observeres at 2% av opprinnelig  $\text{H}_2\text{O(g)}$  er dissosiert (spaltet) til hydrogen og oksygen som angitt ved reaksjonen over. Beregn totaltrykket (2 desimaler) ved likevekt samt temperaturen T vanndampen ble varmet opp til. Du kan anta at reaksjons-entalpier og -entropier er uavhengig av temperaturen.

	$\text{H}_2\text{O(g)}$	$=\text{H}_2\text{(g)}$	$+1/2\text{O}_2\text{(g)}$
Før	$p_{\text{H}_2\text{O}}=1$	0	0
Etter	$p_{\text{H}_2\text{O}}-p_{\text{H}_2}$ $=1-0,02$	$p_{\text{H}_2}$ $=0,02$	$p_{\text{O}_2}=0,5p_{\text{H}_2}$ $=0,5 \cdot 0,02$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2} = (1 - 0,02) + 0,02 + (0,5 \cdot 0,02) = 1,01 \text{ bar}$$

$$\text{Ved likevekt: } K = (p_{\text{H}_2} (0,5 p_{\text{H}_2})^{0,5}) / (p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}) = (0,02 (0,5 \cdot 0,02)^{0,5}) / (1 - 0,02) = 2,04 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \rightarrow T = -\Delta H^\circ / (R (\ln K - (\Delta S^\circ / R)))$$

$$= -242000 / (8,314 (\ln 2,04 \cdot 10^{-3} - (44,5 / 8,314))) = 2521 \text{ K} = 2248^\circ\text{C}$$

b) Magnesiumkarbonat dekomponer i luft til karbondioksid og magnesiumoksid (magnesia) ved  $T > 139^\circ\text{C}$ :Beregn partialtrykket til  $\text{CO}_2$  i atmosfæren (enhet bar). Du kan igjen anta at reaksjons-entalpier og -entropier er uavhengig av temperaturen.

	$\text{MgCO}_3\text{(s)}$	$=\text{MgO(s)}$	$+ \text{CO}_2\text{(g)}$	$\Delta H_{rx}/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S_{rx}/(\text{J/Kmol})$
$\Delta H^\circ$	-1096	-602	-394	<b>100</b>	
$\Delta S^\circ$	66	27	214		<b>175</b>

$$K = p_{\text{CO}_2}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \rightarrow \ln K = -(1/R) (\Delta H^\circ / T - \Delta S^\circ)$$

$$= -(1/8,314) ((100000/412,15) - 175) = -8,13 \rightarrow p_{\text{CO}_2} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

- c) Ved beregninger hvor gasser inngår antar vi vanligvis at de oppfører seg ideelt og benytter den ideelle gasslov. Nevn 2 kriterier som må være oppfylt for at en gass skal oppføre seg ideelt.

i) Ingen krefter mellom gassmolekylene/atomene

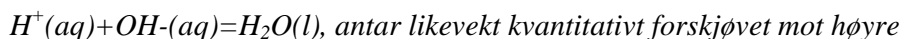
ii) Antar at gassmolekylene/atomene ikke okkuperer noe volum

### Oppgave 3. (Syrer/baser, titrering og buffere)

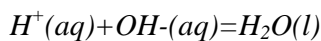
Figuren nedenfor viser et tradisjonelt oppsett for titrering med byrette (titrant) og erlenmeyerkolbe.

- a) Du skal titrere en sterk base med en sterk syre.

i) Angi hvilken reaksjon som beskriver titreringen.



- ii) I byretten har du HCl(aq) med konsentrasjon 0,10M mens i erlenmeyerkolben har du en ukjent mengde NaOH(aq). Du måler pH kontinuerlig mens du tilsetter HCl (aq) dråpevis og ved pH=7,0 har du tilsatt nøyaktig 50 ml av den sterke syren. Beregn hvor mange mol NaOH(aq) det var i erlenmeyerkolben.



Antar at all  $H^+$  som tilsettes før ekvivalenspunktet omsettes til  $H_2O(l)$

Dvs. ved ekvivalenspunktet har vi tilsatt like mange mol  $H^+(n_{H^+})$  som det var mol  $OH^-(n_{OH^-})$  i utgangspunktet

$$n_{OH^-} = [HCl(aq)] \cdot V_{HCl} = 0,10 \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 0,0050 \text{ mol}$$

- b) I denne oppgaven skal en svak syre (Eddiksyre= $HAc=CH_3COOH$ ) titreres med en sterk base (NaOH(aq)). Utgangskonsentrasjonene er hhv.  $[HAc]=0,20 \text{ M}$  og  $[NaOH]=0,10 \text{ M}$  og volumet av den svake syren ved start er 25 ml.

i) Beregn pH i den svake syren før titreringen begynner

$$pK_{HAc}=4,76; HAc(aq)=H^+(aq)+Ac^-(aq), K_{HAc}=\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}=\frac{[H^+]^2}{[HAc]}$$

$$pH=-\log[H^+]=-\log([HAc]K_{HAc})^{0,5}=-\log(0,2 \cdot 10^{-4,76})^{0,5}=2,7$$

ii) Hvor mange ml NaOH må tilsettes for at HAc skal få maks bufferkapasitet.

«Titrer reaksjonen»:  $OH^-(aq) + HAc(aq) = H_2O(l) + Ac^-(aq)$ , før ekvivalenspunktet går denne reaksjonen kvantitativt, dvs. at all  $OH^-$  tilsatt omsettes til  $H_2O(l)$ . Maks

bufferkapasitet får vi når:  $[HAc]=[Ac^-]$ , dvs. halveis mellom «start» og

ekvivalenspunktet:  $n_{HAc} = 25 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 = 0,0050 \text{ mol}$

Konverterer halvparten  $\rightarrow n_{NaOH} = 0,0050/2 \rightarrow$

$$V_{NaOH} = n_{NaOH}/C_{NaOH} = 0,0050/(2 \cdot 0,1) = 25 \text{ mL}$$

iii) Beregn pH i ekvivalenspunktet.

Ved ekvivalenspunktet er all  $\text{HAc}(\text{aq})$  konvertert til  $\text{Ac}^-(\text{aq})$  (den korresponderende base) og  $\text{pH}$  blir da «diktert» av den svake basen:  $\text{Ac}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HAc}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ . Vi må derfor først finne  $[\text{Ac}^-]$  ved ekvivalenspunktet. Vi vet at antall mol  $\text{Ac}^- (n_{\text{Ac}^-})$  er identisk med antall mol  $\text{HAc} (n_{\text{HAc}}^0)$  som vi startet med:

$$n_{\text{Ac}^-} = n_{\text{HAc}}^0 = [\text{HAc}] V_{\text{HAc}} = 0,20 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 0,0050 \text{ mol}$$

Siden  $[\text{NaOH}]$  er halvparten (0,10 M) av  $[\text{HAc}]$  (0,20 M) må vi tilsette 2 ganger utgangsvolumet til den svake syren for å komme til ekvivalenspunktet:

$$V_{\text{Ekv}} = V_{\text{HAc}} + V_{\text{NaOH}} = 25 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 25 \cdot 10^{-3} = 75 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

Konsentrasjonen til  $[\text{Ac}^-]$  ved ekvivalenspunktet blir da:

$$[\text{Ac}^-] = n_{\text{Ac}^-} / V_{\text{Ekv}} = 0,0050 / 75 \cdot 10^{-3} = 0,0667 \text{ M}$$

$$\text{p}K_{\text{a}} + \text{p}K_{\text{b}} = 14 \rightarrow \text{p}K_{\text{b}} = \text{p}K_{\text{Ac}^-} = 14 - 4,76 = 9,24$$

$$K_{\text{Ac}^-} = ([\text{OH}^-][\text{HAc}]) / [\text{Ac}^-] = [\text{OH}^-]^2 / [\text{Ac}^-]; \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(K_{\text{Ac}^-} [\text{Ac}^-])^{0,5}$$

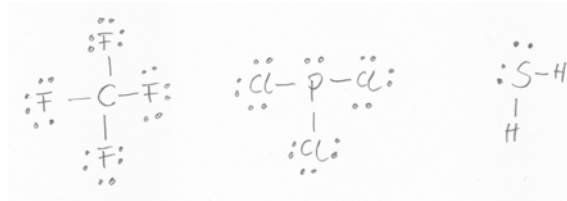
$$= -\log(10^{-9,24} \cdot 0,0667)^{0,5}$$

$$= 5,21 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5,21 = 8,79$$

#### Oppgave 4. (Kjemisk binding og organisk kjemi)

a) Ta utgangspunkt i følgende molekyler:  $\text{CF}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , og besvar spørsmålene nedenfor

i) Tegn Lewisstrukturen for alle molekylerne.



ii) Benytt VSEPR-teorien og tegn molekylgeometrien (inkludert "lone pair") til alle molekylerne inkludert navnsetting av strukturene.

**TABLE 13.9**  
Structures of Molecules That Have Four Electron Pairs Around the Central Atom

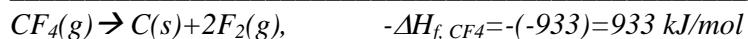
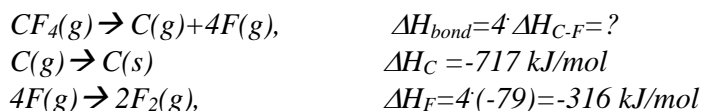
Electron-Pair Arrangement	Molecular Structure
	 Tetrahedral
	 Trigonal pyramid
	 V-shaped (bent)

$\text{CF}_4$  tilsvarende tetrahedral ( $A=\text{C}$ ),  $\text{PCl}_3$  tilsvarende trigonal pyramid ( $A=\text{P}$ ) mens  $\text{H}_2\text{S}$  tilsvarende V-shape bent ( $A=\text{S}$ )

- iii) Ranger vinklene ( $\angle \text{Cl-P-Cl}$ ,  $\angle \text{H-S-H}$  og  $\angle \text{F-C-F}$ ) etter stigende tallverdi og grunnngi rangeringen.

-----  
 $\angle \text{H-S-H}$  (To «lone pair» gir markant reduksjon av den ideelle tetraedervinkel:  $92^\circ$ ),  $\angle \text{Cl-P-Cl}$  (Et «lone pair», den ideelle tetraedervinkel reduseres noe:  $100^\circ$ ),  $\angle \text{F-C-F}$  (Ingen «lone pair» gir ideell tetraedervinkel:  $109,5^\circ$ )  
 -----

- b) Bindingsentalpien til et to atomig molekyl,  $\text{XY(g)}$ , er definert ved reaksjonen:  $\text{XY(g)} \rightarrow \text{X(g)} + \text{Y(g)}$ . Jo større entalpi (positivt tall) dess sterkere X-Y-binding. Beregn bindingsentalpien pr. C-F binding i  $\text{CF}_4$  basert på dannelsesentalprier tabulert i Tabell 5 i SI-CD (Tips: Hess' lov). Sammenlikn svaret med verdier tabulert i Tabell 11 i SI-CD og beregn eventuelt % avvik.



$4 \Delta H_{\text{C-F}} + \Delta H_{\text{C}} + \Delta H_{\text{F}} = -\Delta H_{\text{f, CF}_4}$

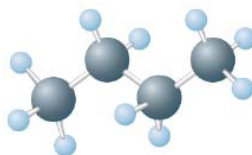
$\Delta H_{\text{C-F}} = 1/4(-\Delta H_{\text{f, CF}_4} - \Delta H_{\text{C}} - \Delta H_{\text{F}}) = 1/4(933 - (-717) - (-316)) = 492 \text{ kJ/mol C-F bindinger}$

Tabell 11:  $\Delta H_{\text{C-F}} = 492 \text{ kJ/mol C-F bindinger}$ . 0% avvik, tyder på at bindingsentalprier er basert på dannelsesentalprier i Tab. 5.

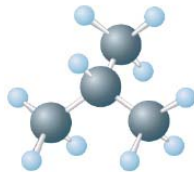
- c) Skisser molekylstrukturen til forbindelsene angitt nedenfor:

- i) Butan og 2-metyl propan. Hva har disse to forbindelsene felles?

-----  
 Begge molekylene har sammensetning  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , de er derfor isomere forbindelser



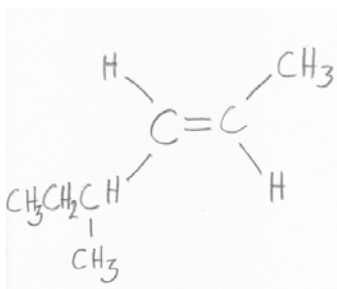
Butan



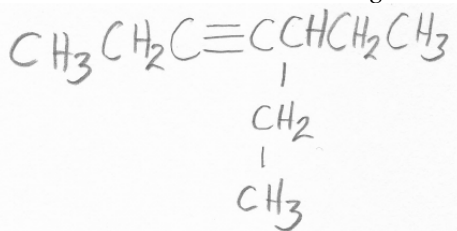
2-metyl-propan

-----

ii) 4-metyl-trans-2-heksen og 5-etyl-3-heptyn



Hydrogen er lokalisert på hver sin side av dobbeltbindingen → trans.



d) Skisser strukturformelen til hhv. polyetylen og teflon. Hva er årsaken til at teflon er vesentlig mer inert enn polyetylen?

Ethylene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Polyethylene	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$
Tetrafluoroethylene	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Teflon	$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$

Det er vesentlig større forskjell i elektronegativitet mellom C og F enn mellom C og H, C-F bindingen er derfor sterkere og teflon som sådan mer inert (dvs. reagerer ikke så lett med andre stoffer/komponenter).

## FORMELSAMLING

Formel	Kommentar
$PV = nRT$	Den ideelle gasslov
$P_i = n_iRT/V$ ; $P_i = X_i \cdot P_{\text{tot}}$ ; $P_{\text{tot}} = \sum P_i$	Partialtrykk av i; $X_i$ er molbrøk av i.
$C_p = q / \Delta T$ ; $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$	$C_p$ = varmekapasitet.
$\Delta E = q + w$	Pass på definisjon av fortegn for q og w.
$H = E + PV$	H = Entalpi.
$\Delta H = q$	q er her tilført varme.
$\Delta H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produkter}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{reaktanter})$	Husk støkiometriske faktorer.
$\Delta H^\circ_T \cong \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p^\circ \cdot \Delta T$	Eksakt hvis $\Delta C_p^\circ$ er konstant.
$\ln K_1/K_2 = (-\Delta H/R) (1/T_1 - 1/T_2)$	van 't Hoff. $\Delta H$ og $\Delta S$ konstant.
$\ln P_1/P_2 = (-\Delta_{\text{vap}}H/R)(1/T_1 - 1/T_2)$	Clausius-Clapeyron for væskers damptrykk.
$dS = q_{\text{rev}}/T$	S = Entropi.
$\Delta S^\circ_T \cong \Delta S^\circ_{298} + \Delta C_p^\circ \cdot \Delta \ln T$	Eksakt hvis $\Delta C_p^\circ$ er konstant.
$G = H - TS$ ; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Gibbs energi = - T $\cdot \Delta S_{\text{univers}}$
$\Delta G_T \cong \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$	Eksakt hvis $\Delta H$ og $\Delta S$ er konstant.
$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	Q er reaksjonskvotienten.
$\Delta G^\circ = -RT \ln K$	Fordi $\Delta G = 0$ ved likevekt.
$\Delta G = -nFE$	E = cellespenning.
$q_{\text{el}} = It$	Sammenheng mellom elektrisk strøm (I), tid (t) og elektrisk ladning ( $q_{\text{el}}$ )
$E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q$ ; $E = E^\circ - (0,0592/n) \log Q$	Nernst ligning; ved 25°C.
$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14}$	pH + pOH = 14.
$e^{(a+b)} = e^a \cdot e^b$ ; $\ln e^a = a$ ; $\ln(a/b) = \ln a - \ln b$	Regneregler for logaritmer og eksponenter