



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. 6-9)

EKSAMEN
TMT4112 KJEMI
Fredag 10. desember, 2010
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)

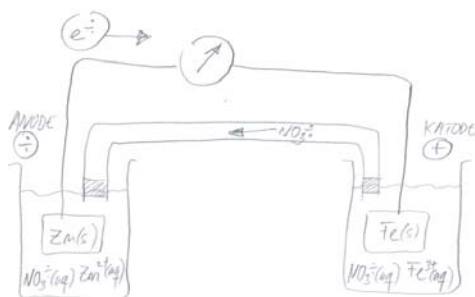
Sensur i uke 1 (2011).

Oppgave 1. (Elektrokjemi)

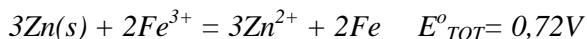
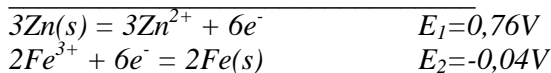
a) Følgende cellediagram beskriver en galvanisk celle:



- 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.



iii) Sink- og jernelektroden koples sammen (elektrisk kontakt) slik at det går en strøm i kretsen. Etter en viss tid er konsentrasjonen av Fe^{3+} halvert, beregn cellepotensialet.

$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} - (0,0592/n) \log Q; Q = [\text{Zn}^{2+}]^3 / [\text{Fe}^{3+}]^2 \\ 0,5 \text{ mol } \text{Fe}^{3+} \text{ forbrukt gir } 0,5(3/2) \text{ mol } \text{Zn}^{2+} \text{ dannet} \\ Q &= (1 + 0,5(3/2))^3 / (1 - 0,5)^2 = 21,438 \\ E &= E^{\circ} - (0,0592/6) \log (21,438) = 0,72V - 0,013V = 0,707V \end{aligned}$$

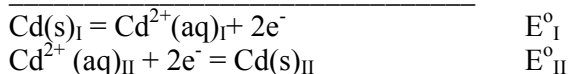
b) Gitt følgende celle ved 25°C:



i) Hvilken type celle er dette?

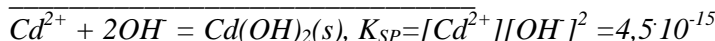
Konsentrasjonscelle

ii) Beregn cellepotensialet til cellen



$$\begin{aligned} \text{Cd}(s)_{\text{I}} + \text{Cd}^{2+}(\text{aq})_{\text{II}} &= \text{Cd}^{2+}(\text{aq})_{\text{I}} + \text{Cd}(s)_{\text{II}} \quad E_{\text{TOT}}^{\circ} = 0 \\ E_{\text{celle}} &= E^{\circ} - (0,0592/2) \log ([\text{Cd}^{2+}]_{\text{I}} / [\text{Cd}^{2+}]_{\text{II}}) = 0 - (0,0592/2) \log (0,10/1) = 0,030V \end{aligned}$$

iii) Venstre halvcelle tilsettes en konsentrert KOH løsning og det felles ut et fast stoff. Skriv reaksjonslikning for hva som skjer og gi en begrunnelse for hvorvidt potensialet øker eller avtar når KOH tilsettes.



Potensialet avtar, se Nernst likning over

Dette beror imidlertid på en trykkfeil, egentlig skulle KOH tilsatsen gjøres i venstre halvcelle. Potensialet ville da øke. Det blir gitt beskjed om trykkfeilen på eksamen. Men i prinsippet får man gi riktig både på avtagende og økende potensial.

- iv) Etter tilsats av den konsentrerte KOH løsningen til venstre halvcelle ble ΔG til cellereaksjonen bestemt til $\Delta G = -19,30$ kJ/mol Cd. Beregn pH i venstre halvcelle etter tilsats av KOH basert på ΔG samt data i SI-CD (Tab. 19).

Her ble det en trykkfeil, tilsatsen skulle gjøres i venstre halvcelle. Dersom man beregner på basis av trykkfeilen får man:

$$\Delta G = -nFE; E = -(-19300/(2 \cdot 96485)) = 0,100V$$

$$E_{\text{celle}} = E^0 - (0,0592/2) \log([Cd^{2+}]_I/[Cd^{2+}]_{II}) = 0 - (0,0592/2) \log(0,10/[Cd^{2+}]) = 0,100V$$

Dette gir en meningsløs konsentrasjon: $[Cd^{2+}]_{II} = 23899M$.

Behandler man dette videre får man: $K_{SP} = [Cd^{2+}][OH]^{-2} = 4,5 \cdot 10^{-15}$

$$[OH] = (4,5 \cdot 10^{-15}/23899)^{0,5} = 4,34 \cdot 10^{-10}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log(4,34 \cdot 10^{-10})) = 14 - 9,36 = 4,64$$

Egentlig skulle altså tilsatsen av KOH gjøres i venstre halvcelle, dette gir følgende pH beregninger:

$$\Delta G = -nFE; E = -(-19300/(2 \cdot 96485)) = 0,100V$$

$$E_{\text{celle}} = E^0 - (0,0592/2) \log([Cd^{2+}]_I/[Cd^{2+}]_{II}) = 0 - (0,0592/2) \log([Cd^{2+}]_I/1) = 0,100V$$

Dette gir: $[Cd^{2+}]_I = 4,18 \cdot 10^{-4}M$.

Behandler man dette videre får man: $K_{SP} = [Cd^{2+}][OH]^{-2} = 4,5 \cdot 10^{-15}$

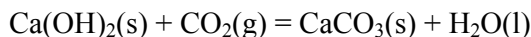
$$[OH] = (4,5 \cdot 10^{-15}/4,18 \cdot 10^{-4})^{0,5} = 3,28 \cdot 10^{-6}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log(3,28 \cdot 10^{-6})) = 14 - 5,48 = 8,52$$

Det blir gitt beskjed om trykkfeilen på eksamen, men i prinsippet får man gi riktig svar på begge versjoner, dvs. både $pH = 4,64$ og $pH = 8,52$.

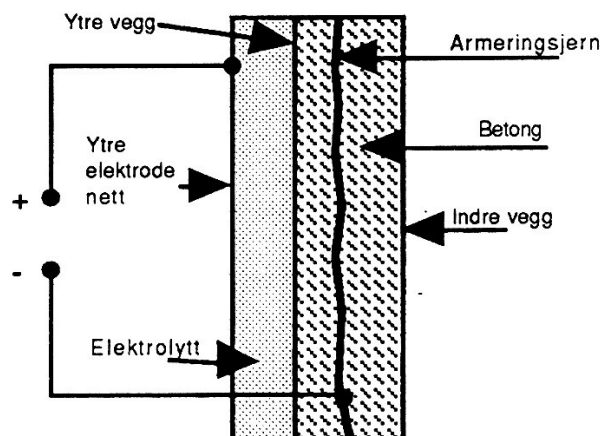
Oppgave 2. (Korrosjon)

I frisk betong er armeringsjernet beskyttet mot korrosjon av den alkaliske sementen ($Ca(OH)_2$). Med tiden reagerer $Ca(OH)_2$ med CO_2 i luften og sementen karbonatiseres:



Denne prosessen medfører at pH i betongen synker fra ca. 14 før karbonatiseringen til under 9,5 og jernet er da ikke lenger korrosjonsbeskyttet (av oksidlaget). Dannelse av korrosjonsprodukter på armeringsjernet kan bl.a. medføre oppsprekking av betongen.

Dersom skadene på betongen ikke er for store kan betongen til en viss grad repareres ved en elektrokjemisk realkaliseringsmetode, dette ble bl.a. gjort på sentralbyggene på Gløshaugen for mange år siden (1993). Ved realkaliseringsmetoden legges en pastaformet elektrolytt (for eksempel Na_2CO_3) samt trådformet elektrodenett av stål på utsiden av betongen (ytte vegg). Elektrodenettet på betongens utside koples til (+)polen på en likestrømskilde, mens armeringsjernet inne i betongen koples til (-)polen, slik som figuren viser:



Vi antar at følgende elektrodereaksjoner finner sted:

På armeringsjernet: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

På det ytre elektrodenettet: $2\text{OH}^- = 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

a) Anta at pH i betongen var 9 før realkaliseringen og 14 etterpå. Beregn endringen i antall mol OH^- ioner i et volum på 1,0 L rundt armeringsjernet.

$$[\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{pH}=9} = (10^{-14}/10^{-9}) = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{pH}=14} = (10^{-14}/10^{-14}) = 1,00 \text{ M}$$

$$\Delta n_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 1,00 \text{ mol}$$

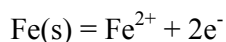
b) Ved elektrolysen (realkaliseringsprosessen) anvendes en strømtetthet på $1,0 \text{ A/m}^2$. Tykkelsen av betongområdet vi ønsker å realkalisere er 5 mm. Beregn hvor lenge strømmen må anvendes for å oppnå en pH-endring fra 9 til 14. (Vi antar forenklet at betongen er så porøs at hele betongvolumet er tilgjengelig for OH^- ionene).

Volum av 1 m^2 porøs betong med tykkelse 5 mm: $V = 1 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 5 \text{ L}$. Dvs. vi trenger $n_{\text{OH}^-} = 5 \text{ mol}$

Reaksjon: $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- = 0,5\text{H}_2 + \text{OH}^-$

Dvs. det må overføres 5 mol elektroner: $q_{\text{el}} = It = n_e F$; $t = (n_e F)/I = (5 \cdot 96485/1) = 482425$ sekunder = 134 timer = 5,6 dager

c) Vi antar at jernet korroderer (aktivt) etter følgende elektrodeprosess ved pH=9:

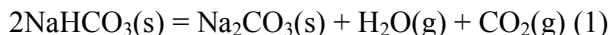


Anta at Fe^{2+} -konsentrasjonen er bestemt av løselighetsproduktet for Fe(OH)_2 og bestem elektrodepotensialet for denne halvreaksjonen

$$\begin{aligned}
 Fe(s) &= Fe^{2+} + 2e^- \\
 K_{sp} &= [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 4,1 \cdot 10^{-15} \\
 [OH^-] &= (10^{-14}/10^{-9}) = 1 \cdot 10^{-5} M \\
 [Fe^{2+}] &= 4,1 \cdot 10^{-15} / (1 \cdot 10^{-5})^2 = 4,1 \cdot 10^{-5} M \\
 E_{ox} &= E_{Fe/Fe^{2+}} - (0,0592/2) \log([Fe^{2+}]/a_{Fe}) = 0,44V - (0,0592/2) \log(4,1 \cdot 10^{-5}/1) = 0,57V
 \end{aligned}$$

Oppgave 3. (Termodynamikk)

Vi tar utgangspunkt i natriumbikarbonat ("bakepulver") og følgende likevekt:



a) Beregn ΔG° og likevektskonstanten til reaksjon (1) ved 25°C.

	$2NaHCO_3(s)$	$=Na_2CO_3(s)$	$+H_2O(g)$	$+CO_2(g)$	ΔH°_{rx}	ΔS°_{rx}	ΔG°_{rx}
$\Delta H^\circ/(kJ/mol)$	2(-951)	-1131	-242	-394	135		
$\Delta S^\circ/(J/K \cdot mol)$	2 102	135	189	214		334	
$\Delta G^\circ/(kJ/mol)$	2(-851)	-1044	-229	-394			35

$$\Delta G^\circ_{rx} = 35 kJ/mol$$

$$\Delta G^\circ_{rx} = -RT \ln K; K = \exp(-\Delta G^\circ_{rx}/RT) = \exp(-35000/(8,314 \cdot 298)) = 7,33 \cdot 10^{-7}$$

b) Anta at ΔH° og ΔS° for reaksjon (1) er uavhengig av temperatur og beregn ved hvilken temperatur partialtrykkene til både vann og karbondioksid er 2,0 bar (Dvs.: $P_{CO_2} = P_{H_2O} = 2,0$ bar).

$$K = P_{H_2O} \cdot P_{CO_2} = 2 \cdot 2 = 4 \text{ bar}; \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K$$

$$T = \Delta H^\circ / (\Delta S^\circ - R \ln K) = 135000 / (334 - 8,314 \ln 4) = 419 K = 145^\circ C$$

c) Anta at du ønsker å dekomponere så mye $NaHCO_3(s)$ som mulig, benytt Le Chateliers prinsipp og argumenter for hvilket trykk (høyt/lavt) og temperatur (høyt/lav) du vil benytte

Lavt trykk (systemet responderer med å produsere mer gass). Høy temp. (Reaksjonen er endoterm)

d) En evakuert beholder blir tilført $NaHCO_3(s)$ i overskudd ved 115°C og likevekten (1) innstiller seg. Anta igjen at ΔH° og ΔS° for reaksjon (1) er uavhengig av temperatur og beregn totaltrykket, P_{TOT} , ved 115°C.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K$$

$$\rightarrow \ln K = 1/R (\Delta S^\circ - (1/T) \Delta H^\circ) = -1,66 \rightarrow K = 0,1901$$

$$K = P_{H_2O} \cdot P_{CO_2}; P_{H_2O} = P_{CO_2} = x; x^2 = K$$

$$P_{H_2O} = P_{CO_2} = x = (0,1901)^{0,5} = 0,44 \text{ bar}$$

$$P_{tot} = P_{H_2O} + P_{CO_2} = 0,87 \text{ bar}$$

Oppgave 4. (Syrer/baser, titrering og buffere)

a) Beregn pH i 0,200 M HCN.

$$\begin{aligned} \text{HCN}(aq) &= \text{H}^+(aq) + \text{CN}^-(aq) \\ [\text{H}^+] &= [\text{CN}^-] = x = (K_a \cdot [\text{HCN}])^{0,5} = (10^{-9,21} \cdot 0,200)^{0,5} = 1,11 \cdot 10^{-5} \\ \text{pH} &= 4,95 = 5,0 \end{aligned}$$

b) Anta at du vil lage en bufferløsning med utgangspunkt i følgende løsninger: 0,200 M HCN og 0,200 M NaOH. Hvilket blandingsforhold vil du bruke hvis du skal framstille en bufferløsning med like stor bufferkapasitet overfor sterke syrer som sterke baser. Hva blir pH i en slik blanding?

$$\begin{aligned} \text{Blandingsforhold: } n_{\text{HCN}}/n_{\text{NaOH}} &= 2/1 \\ [\text{HCN}] &= [\text{CN}^-]; K_a = ([\text{H}^+][\text{CN}^-])/[\text{HCN}] = [\text{H}^+] \\ [\text{H}^+] &= K_a = 10^{-9,21}; \text{pH} = \text{p}K_a = 9,21 \end{aligned}$$

c) I denne oppgaven skal du titrere HCN med den sterke basen NaOH(aq). Konsentrasjonen til den sterke basen (titrator) er 0,200 M. Startvolumet til den svake syren er 50,0 mL og utgangskonsentrasjonen er 0,200 M. Hvor mye (mL) NaOH må du tilsette for å komme til ekvivalenspunktet? Hva er pH i dette punktet?

$$\begin{aligned} \text{HCN} + \text{OH}^- &= \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \\ n_{\text{NaOH}} &= 50 \cdot 10^{-3} \cdot 0,200 = 0,0100 \text{ mol} \\ V_{\text{NaOH}} &= n_{\text{NaOH}}/[\text{NaOH}] = 0,0100/0,200 = 0,0500 \text{ L} = 50 \text{ mL} \\ \text{Ekvivalenspunkt: } \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} &= \text{HCN} + \text{OH}^- \\ n_{\text{CN}^-} &= n_{\text{OH}^-} = 0,0100 \text{ mol} \\ V_{\text{tot}} &= V_{\text{HCN}} + V_{\text{NaOH}} = 50 \text{ mL} + 50 \text{ mL} = 100 \text{ mL} \\ [\text{CN}^-] &= 0,0100/(100 \cdot 10^{-3}) = 0,100 \text{ M} \\ K_b &= [\text{HCN}][\text{OH}^-]/[\text{CN}^-] = x^2/[\text{CN}^-]; K_a K_b = 10^{-14} \rightarrow K_b = 10^{-14}/K_a \\ x &= (K_b [\text{CN}^-])^{0,5} = ((10^{-14}/10^{-9,21})0,100)^{0,5} = 1,27 \cdot 10^{-3} \\ \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log(1,27 \cdot 10^{-3})) = 11,1 \end{aligned}$$

Oppgave 5. (Kjemisk binding og organisk kjemi)

a) Ta utgangspunkt i en molekylær forbindelse med sammensetning AB. Velg hvilket av følgende utsagn som er korrekt og argumenter kort hvorfor (Maks to setninger).

- i) Temperatur for smeltepunkt og kokepunkt øker når forskjellen i elektronegativitet mellom A og B øker.

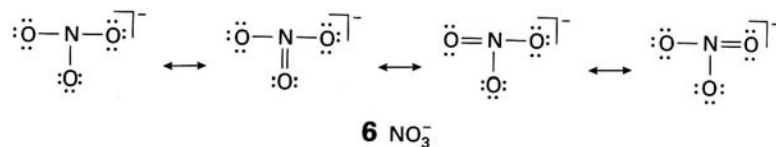
Korrekt utsagn. Forskjell i elektronegativitet øker dipolmomentet og derved tiltrekningskreftene mellom molekylene.

- ii) Smeltepunkt og kokepunkt avtar når forskjellen i elektronegativitet mellom A og B øker.

Ikke korrekt!

b) Ta utgangspunkt i ionet NO_3^- .

i) Tegn Lewisstrukturen til molekylet



ii) For både å oppfylle oktettregelen samt ta hensyn til likeverdighet i bindingsstyrke gir man denne strukturen et spesielt navn, hvilket?

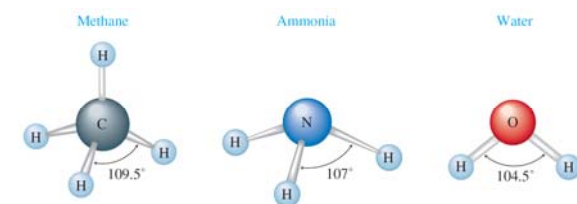
Resonansstruktur

c) Ta utgangspunkt i følgende molekylære forbindelser: CH_4 , CF_4 , XeF_4

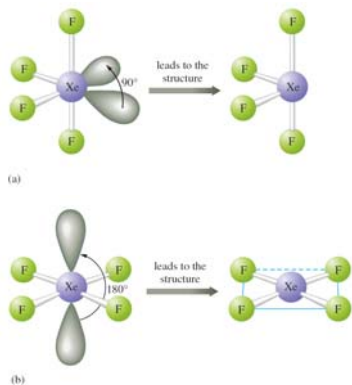
i) Tegn Lewisstruktur for alle molekylene.

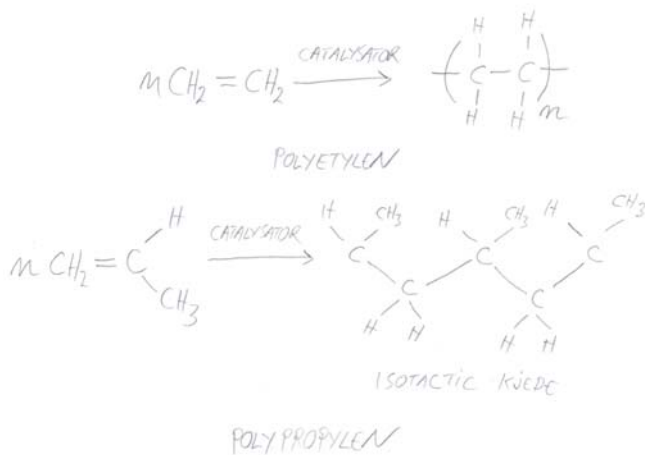
Se Fig. under c)ii): Både i CH_4 og CF_4 har vi 4 bindende elektronpar rundt sentralatomet (C). I XeF_4 er det 6 elektronpar rundt sentralatomet (Xe), to av disse parene er ikke-bindende (= "lone pairs").

ii) Benytt VSEPR-teorien og tegn molekylgeometrien (inkludert "lone pair") til forbindelsene. Angi også bindingsvinklene (H-C-H , F-C-F og F-Xe-F).



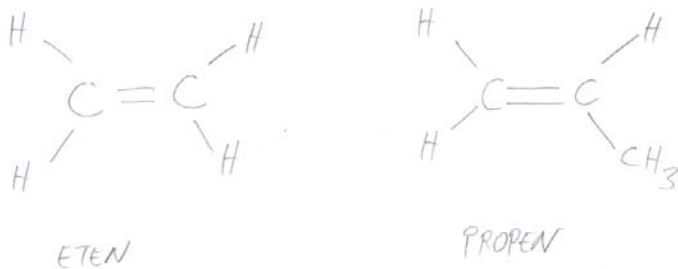
CF_4 har samme struktur som metan





Plankvadratisk er den stabile strukturen til XeF_4

$$\angle \text{HCH} = 109,5^\circ ; \angle \text{FCF} = 109,5^\circ ; \angle \text{FXeF} = 90^\circ$$



iii) Hvilke av forbindelsene vil du forvente har et dipolmoment?

Sentrosymmetriske strukturer, ingen har dipolmoment

d) Litt organisk kjemi:

i) Tegn strukturformelen for hhv. eten (etylen) og propen (propylen).

ii) Polymerene polyetylen og polypropylen framstilles av monomerene etylen og propylen. Skisser kort hvordan man tenker seg polymeriseringsprosessen for disse to polymerene.

iii) Polypropylen (isotactisk kjede) er vesentlig sterkere enn polyetylen, gi en kort begrunnelse for hvorfor.

Isotactiske kjeder av polypropylen kan pakkes ganske tett → Mer krystallinsk og derfor sterkere og hardere enn polyetylen.

FORMELSAMLING

Formel	Kommentar
$PV = nRT$	Den ideelle gasslov
$P_i = n_iRT/V$; $P_i = X_i P_{\text{tot}}$; $P_{\text{tot}} = \sum P_i$	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.
$\Delta H^{\circ}_T \cong \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta C_p^{\circ} \Delta T$	Eksakt hvis ΔC_p° er konstant.
$\ln K_1/K_2 = (-\Delta H/R) (1/T_1 - 1/T_2)$	van 't Hoff. ΔH og ΔS 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.
$\Delta S^{\circ}_T \cong \Delta S^{\circ}_{298} + \Delta C_p^{\circ} \Delta \ln T$	Eksakt hvis ΔC_p° er konstant.
$G = H - TS$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Gibbs energi = - T $\Delta S_{\text{univers}}$
$\Delta G_T \cong \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$	Eksakt hvis ΔH og ΔS 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_{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