NTNU
Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet

Fakultet for naturvitenskap og teknologi
Institutt for materialteknologi

TMT4110 KJEMI

LØSNINGSFORSLAG TIL EKSAMEN MAI 2007

OPPGAVE 1

a) - pH defineres som den negative logaritmen til hydrogenionkonsentrasjonen: pH = -log $[H^+]$. - Tilsvarende defineres pK_a som den negative logaritmen til syrekonstanten.
- 0,036 M HNO_2. $K_a = 7{,}08\times10^{-4}$.
Dominerende spesier ved likevekt: HNO_2, NO_2^-, H_2O, H^+.
Sur løsning. Antar at vi kan se bort fra vannets egendissosiasjon.

	$HNO_2 \rightleftarrows$	H^+ +	NO_2^-	
Før:	0,036	0	0	M
Endring:	$-x$	$+x$	$+x$	M
Etter:	$0{,}036-x$	x	x	M

$$\frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 7{,}08\times10^{-4} \qquad \frac{x^2}{0{,}036-x} = 7{,}08\times10^{-4}$$

Antar $x << 0{,}036$

$x^2 = 0{,}036\times7{,}08\times10^{-4} = 2{,}55\times10^{-5}$ $\qquad x = [H^+] = 5{,}05\times10^{-3}$ $\qquad$ pH = 2,3

Kontroll av antagelsen: $\frac{5{,}05\times10^{-3}}{0{,}036} = 14{,}0\ \%$

Avviket er over 10%-grensen. Antagelsen holder ikke. Løser 2. gradsligningen

$$x^2 + 7{,}08\times10^{-4}\,x - 2{,}55\times10^{-5} = 0$$

(Positiv rot): $\boldsymbol{x = 4{,}7\times10^{-3}}$ $\qquad$ pH = **2,33**

b) $CH_3COOH\ (aq) + NO_2^-\ (aq) \rightleftarrows CH_3COO^-\ (aq) + HNO_2\ (aq)$

Her skimter vi to syrelikevekter:

$CH_3COOH\ (aq) \rightleftarrows H^+(aq) + CH_3COO^-\ (aq)$		$K_{a,\,HAc} = 1{,}74\times10^{-5} = -\log 4{,}76$
$HNO_2\ (aq) \rightleftarrows H^+(aq) + NO_2^-\ (aq)$	$\times(-1)$	$K_{a,\,HNO2} = 7{,}08\times10^{-4} = -\log 3{,}15$
$CH_3COOH\ (aq) + NO_2^-\ (aq) \rightleftarrows CH_3COO^-\ (aq) + HNO_2\ (aq)$		

$$K = \frac{K_{a,CH_3COOH}}{K_{a,HNO}} = \frac{1{,}74\times10^{-5}}{7{,}08\times10^{-4}} = \mathbf{0{,}025} \qquad \left(\frac{10^{-4,76}}{10^{-3,15}}\right) = 10^{-1,61}$$

OPPGAVE 2

a)

	$NH_4NO_3\ (s)$ =	NH_4^+ +	$NO_3^-\ (aq)$	
$\Delta H°_f$	-366	-133	-207	kJ mol^{-1}
$\Delta S°$	151	111	147	J K^{-1} mol^{-1}

$\Delta H°_r$ = **26 kJ**; $\qquad \Delta S°_r$ = **107 J K^{-1}**

$\Delta G°_r = \Delta H°_r - T\,\Delta S°_r = 26000 - 298\times107 =$ **-6 kJ**

Prosessen er frivillig trass i at reaksjonsentalpien er ganske stor og positiv.

Oppløsningsprosessen er endoterm idet det opptas en varmemengde på 26000 J pr. mol NH_4NO_3 (s) som løses. Denne varmemengde tas fra vannløsningen som dermed blir avkjølt.

40 g NH_4NO_3 er $\frac{40\text{g}}{80{,}0\text{ g mol}^{-1}}$ = 0,5 mol. Løsningen inneholder 0,5 mol ammoniumioner og 0,5 liter vann, som kan regnes som 500 g vann. 500 g vann omregnet til mol blir $\frac{500\text{g}}{18\text{ g mol}^{-1}}$ = 27,8 mol. I alt blir det 0,5 mol natriumnitrat og 27,8 mol vann..

$$\boldsymbol{\Delta T} = \frac{q}{nC_P} = \frac{0{,}5\text{ mol} \times 26000\text{ J mol}^{-1}}{75\ \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times (0{,}5 + 27{,}8)\text{ mol}} = \mathbf{6{,}3\ K}$$

$$\boldsymbol{T} = 25\ °\text{C} - 6{,}3\ °\text{C} = \mathbf{18{,}7\ °C}$$

b) $\Delta G° = -RT \ln K_w = -8{,}314 \times 298 \ln 10^{-14} = 79867\text{ J} \approx \mathbf{80\ kJ}$

Samme resultat får man ved å slå opp verdier for $\Delta G°$ i SICD for reaktanter og produkter, og regne ut på vanlig måte: (-157+237) = 80 kJ

For å beregne ΔG under de øvrige betingelsene bruker vi ligningen $\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q$.

$Q = [H^+] \times [OH^-]$.

Når $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M og $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-7}$ M, har vi likevekt. Da er $Q = K$, og dermed $\mathbf{\Delta G = 0}$.

Når $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}$ M og $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-4}$ M, er $Q \neq K$, og dermed $\Delta G \neq 0$

$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q = \Delta G° + RT \ln [H^+] \times [OH^-] = \Delta G° + RT \ln 1{,}0 \times 10^{-3} \times 1{,}0 \times 10^{-4}$ = 80000 J + 8,314×298 J×1,0×10^{-7} = 80000 J – 40000 J = **40 kJ**

Når $[H^+] = 1{,}0 \times 10^{-12}$ M og $[OH^-] = 1{,}0 \times 10^{-8}$ M, er også $Q \neq K$, og dermed $\Delta G \neq 0$

$\Delta G = \Delta G° + RT \ln Q = \Delta G° + RT \ln [H^+] \times [OH^-] = \Delta G° + RT \ln 1{,}0 \times 10^{-12} \times 1{,}0 \times 10^{-8}$ = 80000 J + 8,314×298 J×1,0×10^{-20} = 80000 J – 114096 J = **- 34,1 kJ**

OPPGAVE 3

a)

$$Cr_2O_7^{2-} + C_2O_4^{2-} = Cr^{3+} + CO_2$$

Reduksjon av krom $\quad Cr_2O_7^{2-} = 2\ Cr^{3+}$

Balanserer oksygen $\quad Cr_2O_7^{2-} = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Balanserer H^+ $\quad Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Balanserer e^- $\quad Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$ (1)

Oksidasjon av karbon $\quad C_2O_4^{2-} = 2\ CO_2 + 2\ e^-$ (2)

Kombinerer (1) og (2)

$$\left.\begin{array}{c} Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \\ C_2O_4^{2-} = 2\ CO_2 + 2\ e^- \end{array}\right| \times 3$$

$$\mathbf{Cr_2O_7^{2-} + 3\ C_2O_4^{2-} + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 6\ CO_2 + 7\ H_2O}$$

$$Mn^{2+} + H_2O_2 = MnO_2 + H_2O$$

Oksidasjon av mangan $\quad Mn^{2+} = MnO_2 + 2\ e^-$

Balanserer O og H	$Mn^{2+} + 2\ H_2O = MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^-$
Reduksjon av oksygen	$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- = 2\ H_2O$

$$Mn^{2+} + H_2O_2 + 2\ H_2O + 2\ H^+ = MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ H_2O$$

Rydde opp i H_2O og H^+ :

$$Mn^{2+} + H_2O_2 = MnO_2 + 2\ H^+$$

Basisk miljø skapes ved å legge til OH^- på begge sider

$$Mn^{2+} + H_2O_2 + 2\ OH^- = MnO_2 + 2\ H^+ + 2\ OH^-$$

$$\mathbf{Mn^{2+} + H_2O_2 + 2\ OH^- = MnO_2 + 2\ H_2O}$$

Grunnstoff Cr reduseres fra oksidasjonstall +6 til +3. Grunnstoff C oksideres fra oksidasjonstall +3 til +4.
Grunnstoff O reduseres fra oksidasjonstall -1 til -2. Grunnstoff Mn oksideres fra oksidasjonstall +2 til +4.

b) Galvanisk celle

$\frac{1}{2}\ O_2\ (g) + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2O$	$E_1^\circ = +1{,}23$ V	
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	$E_2^\circ = +0{,}77$ V	$\times(-2)$
$\frac{1}{2}\ O_2\ (g) + 2\ H^+ + 2\ e^- = H_2O$	$E_1^\circ = +1{,}23$ V	
$2\ Fe^{2+} = 2\ Fe^{3+} + 2\ e^- =$	$-E_2^\circ = -0{,}77$ V	

$\mathbf{\frac{1}{2}\ O_2\ (g) + 2\ H^+ + 2\ Fe^{2+} = 2\ Fe^{3+} + H_2O}$ $\quad E° = 0{,}46$ V

Oksygenelektroden vil være positive pol

$$E = E° - \frac{0{,}0592}{2}\log\frac{\left[Fe^{3+}\right]^2}{\left[Fe^{2+}\right]^2 \times 1 \times 1} = \boldsymbol{E°} \text{ for } [Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]$$

OPPGAVE 4

a) Vi antar at hastighetsloven har formen

$$\text{hastighet} = k[NO]^x\ [H_2]^y$$

De oppgitte data brukes til å bestemme x og y. Når reaktantenes orden er bestemt, kan vi beregne k fra hvilket som helst sett av hastigheter og konsentrasjoner. Til slutt kan vi ved hjelp av hastighetsloven beregne hastigheten for enhver konsentrasjon av NO og H_2.

Forsøk 1 og 2 viser at når vi dobler konsentrasjonen av NO ved konstant konsentrasjon av H_2, kvadreres hastigheten, r.

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{5{,}0\times10^{-5}\ \text{M s}^{-1}}{1{,}3\times10^{-5}\ \text{M s}^{-1}} \approx 4 = \frac{k\left(10{,}0\times10^{-3}\ \text{M}\right)^x\left(2{,}0\times10^{-3}\ \text{M}\right)^y}{k\left(5{,}0\times10^{-3}\ \text{M}\right)^x\left(2{,}0\times10^{-3}\ \text{M}\right)^y}$$

Derfor er $\dfrac{\left(10{,}0\times10^{-3}\ \text{M}\right)^x}{\left(5{,}0\times10^{-3}\ \text{M}\right)^x} = 2^x = 4 \qquad 2^x = 4 \qquad x = 2$

Reaksjonen er 2. orden i NO.

Forsøk 2 og 3 viser at dersom $[H_2]$ dobles ved konstant [NO], dobles hastigheten

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{10{,}0\times10^{-5}\ \text{M s}^{-1}}{5{,}0\times10^{-5}\ \text{M s}^{-1}} = 2 = \frac{k\left(10{,}0\times10^{-3}\ \text{M}\right)^x\left(4{,}0\times10^{-3}\ \text{M}\right)^y}{k\left(10{,}0\times10^{-3}\ \text{M}\right)^x\left(2{,}0\times10^{-3}\ \text{M}\right)^y}$$

Det vil si at $\frac{(4{,}0\times10^{-3}\ \mathrm{M})^y}{(2{,}0\times10^{-3}\ \mathrm{M})^y} = 2^y = 2$ $\qquad 2^y = 2 \qquad y = 1$

Reaksjonen er 1. orden i H_2. Hastighetsloven er altså gitt ved

$$\textbf{\textit{hastighet}} = \boldsymbol{k[NO]^2[H_2]}$$

Hastighetskonstanten k kan beregnes ved å bruke data fra hvilken som helst av forsøkene. Vi omordner hastighetsloven

$$k = \frac{hastighet}{[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{H_2}]}\ \mathrm{M^{-2}\ s^{-1}}$$

Vi benytter data fra forsøk 2

$$k = \frac{5{,}0\times10^{-5}\ \mathrm{M\ s^{-1}}}{(10{,}0\times10^{-3}\ \mathrm{M})^2(2{,}0\times10^{-3}\ \mathrm{M})} = \mathbf{2{,}5\times10^2\ /M^2\ s}$$

Reaksjonshastigheten = $(2{,}5\times10^2\ /\mathrm{M}^2\ \mathrm{s})(12{,}0\times10^{-3}\ \mathrm{M})^2(6{,}0\times10^{-3}\ \mathrm{M})$ = $\mathbf{2{,}2\times10^{-4}\ M/s}$

b) For å kunne reagere må molekyler som kolliderer med hverandre, ha en samlet kinetisk energi som er større eller lik en minsteverdi, som vi kaller aktiveringsenergien.

Ligningen som gir sammenhengen mellom hastighetskonstanten og aktiveringsenergien står i formelarket.

$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ $\qquad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$.

Setter opp en ligning for hver av to temperaturer:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Subtrahering av ln k_2 fra ln k_1 gir

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}\right)$$

Innsetting av tallverdier:

$$\ln\frac{3{,}46\times10^{-2}\mathrm{s^{-1}}}{k_2} = \frac{50{,}2\times10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}}}{8{,}314\ \mathrm{J\ K^{-1}mol^{-1}}}\left[\frac{298\ \mathrm{K}\text{-}350\ \mathrm{K}}{(298\ \mathrm{K})(350\ \mathrm{K})}\right] = 3{,}01$$

$$\frac{3{,}46\times10^{-2}\ \mathrm{s^{-1}}}{k_2} = e^{-3{,}01} = 0{,}0493$$

$$k_2 = \mathbf{0{,}702\ s^{-1}}$$

Aktiveringsenergien kan senkes ved å bruke en katalysator. Det er et stoff som øker en kjemisk reksjons hastighet ved å åpne en alternativ reaksjonsveg uten selv å bli forbrukt.

OPPGAVE 5

a)

	2 Hg (g)	+ O_2 (g)	= 2 HgO (s)	
$\Delta H°_f$	61	0	-91	kJ mol^{-1}
$\Delta S°$	175	205	70	J K^{-1} mol^{-1}
$\Delta G°_f$	32	0	-59	kJ mol^{-1}

$\Delta H°_r$ = 2 mol × (-91 kJ mol^{-1}) – 2 mol ×61 kJ mol^{-1} = **-304 kJ**

$\Delta S°_r$ = 2 mol×70 J K^{-1} mol^{-1} – 2 mol×175 J K^{-1} mol^{-1}– 1 mol × 205 J K^{-1} mol^{-1}= **-415 J K^{-1}**
$\Delta G°_r$ = 2 mol × (-59 kJ mol^{-1}) – 2 mol × 32 kJ mol^{-1} = **-182 kJ**

$$\ln K_{298} = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = -\frac{-182000}{8,314 \times 298} = 73,5$$

$\boldsymbol{K_{298} = 8 \times 10^{31}}$

$$\ln K_{600} = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = -\frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H_r^\circ}{T} - \Delta S_r^\circ\right) = -\frac{1}{8,314}\left(\frac{-304000}{600} + 415\right) = 11,03$$

$\boldsymbol{K_{600} = 61425}$

$\ln K = 0$ $\Delta G°_r = 0$ $\Delta G°_r = \Delta H°_r - T\,\Delta S°_r$

$$T = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} = \frac{304000}{415} = 732 \text{ K}$$

b) – Elektronegativitet er evnen et atom har til å trekke til seg elektronene i en kjemisk binding.
- Elektronegativiteten øker fra venstre mot høyre i en periode, og nedenfra og opp i en gruppe.
- Atomer med vidt forskjellig elektronegativitet vil gjerne danne ionebindinger, har bindingen ionekarakter. Atomer med nokså lik elektronegativitet vil gjerne danne polare kovalente bindinger. Atomer med lav elektronegativitet vil gjerne danne metallbinding.

OPPGAVE 6

a) Alle atomer som inngår i kjemiske forbindelser søker å oppnå 8 elektroner i ytterste skall (8 ”valenselektroner”). Dette er en elektronkonfigurasjon som tilsvarer en edelgass, og benevnes deretter. Unntak: Hydrogen søker en elektronkonfigurasjon på 2 elektroner. Atomer med færre enn 4 valenselektroner (2 og 3) må nøye seg med færre enn 8 elektroner i ytterste skall. Jf. $AlCl_3$ nedenfor. Atomer med d-elektroner (fra og med 4. periode har plass til mer enn 8 elektroner i ytterste skall. Jf I_3^- -ionet nedenfor.

$SiCl_4$.
Si: 4 valenselektroner. Cl: 7 valenselektroner
Sum valenselektroner: 4 + 4×7 = 32
4 bindinger: 8 elektroner
Resten, 24 elektroner, fordeles med 6 på hvert Cl-atom, 6×4 = 24.
De 4 bindingene søker størst mulig innbyrdes avstand. De peker derfor mot de fire hjørnene av et likesidet tetraeder.
Tetraedrisk molekyl. Bindingsvinkel 109,5°

$AlCl_3$
Al: 3 valenselektroner, Cl: 7 valenselektroner
Sum valenselektroner: 3 + 3×7 = 24
3 bindinger: 6 elektroner
Resten, 18 elektroner, fordeles med 6 på hvert Cl-atom, 6×3=18
De 3 bindingene søker størst mulig innbyrdes avstand. De peker derfor mot de tre hjørnene av en likesidet trekant.
Plant trigonal molekyl. Bindingsvinkel 120°

$H_2C{=}CH_2$

Hvert karbon er bundet til to hydrogenatomer og ett annet karbonatom.
C: 4 valenselektroner, H: 1 valenselektron
Sum valenselektroner: $2\times4 + 4 \times 1 = 12$
6 bindinger: 12 elektroner. (Dobbeltbindingen har 2 elektronpar.)
VSEPR-modellen betrakter dobbeltbindingen som en enkeltbinding, slik at hvert C-atom anses som omgitt av tre bindende par og ingen ensomme par. Anordningen rundt hvert C-atom blir derfor plan trigonal, akkurat som $AlCl_3$. Bindingsvinklene ventes å bli 120°.

I_3^-
Antar et lineært ion. Hvert I atom har 7 elektroner
Sum valenselektroner: $3\times7 = 21$. I tillegg 1 elektron for ioneladningen.
2 bindinger: 4 elektroner. Rest: 18 elektroner. Av disse går 16 til de tre atomene for å oppfylle oktettregelen. De to siste danner et femte elektronpar rundt sentralatomet. (I står i 5. periode og kan ha 5 elektronpar.) De 5 elektronparene har en plan bipyramidal konfigurasjon. Det vil se at 3 par danner en likesidet trekant, som danner basis i hver sitt tetraeder, og de 2 siste parene peker mot hjørnet i hvert sitt tetraeder. Ionet er **lineært**

b) Homopolymer: En polymer sammensatt av kun én type monomer.
Kopolymer: En polymer som inneholder to eller flere monomere.

Polyetylen: $-(-CH_2-CH_2-)_n-$

Polyvinylklorid: $-(-CH_2-CH(Cl)-)_n-$

Polystyren: $-(-CH_2-CH(\text{Bensenring})-)_n-$

Nylon er en kopolymer av heksametylendiamin (eller bare et diamin) og adipinsyre (en dikarboksylsyre)

Homopolymere: Polyetylen, polyvinylklorid, polystyren.
Kopolymere: Nylon