



NTNU
NORGES TEKNISK- VITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR MATERIALTEKNOLOGI

Faglig kontakt under eksamen:

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

EKSAMEN
TMT4112 KJEMI
Lørdag 14. august, 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)

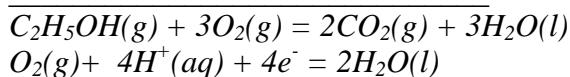
Sensurfrist: 3 uker.

Oppgave 1. (Elektrokjemi)

En promilletest utføres med et alkoholmeter som fungerer som en brenselcelle (i Zumdahl omtalt som "fuel cell") med etanol (C_2H_5OH) som brensel. $1,0 \text{ cm}^3$ utåndet luft (med etanol damp) passerer brenselcellen og etanolen oksiderer til karbondioksid og vann av oksygenet i luften. Innholdet av etanol i den utåndede luften beregnes fra ladningen som cellen produserer i løpet av en viss tid. Anta at cellereaksjonen kan skrives som følger:



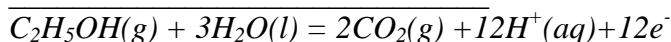
- a) Balanser reaksjonslikningen (1) for cellen, og skriv halvreaksjonen for reduksjon av oksygen til vann i sur løsning.



- b) Beregn ΔG° og E° for cellereaksjonen (1) ved å benytte termodynamiske data ved 25°C gitt i SI-CD.

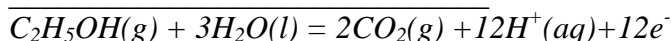
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{celle}} &= 3(-237) + 2(-394) - 3(0) - (-168) = -1331 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G^\circ_{\text{celle}} &= -nF E^\circ_{\text{celle}} \rightarrow E^\circ_{\text{celle}} = 1331000 / (12 \cdot 96485) = 1,15 \text{ V} \end{aligned}$$

- c) Skriv halvreaksjonen ved anoden hvor etanol oksideres til karbondioksid i sur vandig løsning. Hvilket fortegn har anoden i brenselcellen?

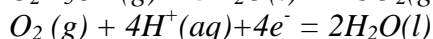


Anode=Negativ

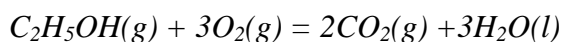
- d) Benytt den beregnede E° fra spm. b) og data gitt i SI-CD for reduksjon av $\text{O}_2(g)$ til vann i sur løsning til å beregne E° for reduksjon av $\text{CO}_2(g)$ til $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$ i sur løsning ved 25°C .



E°_I



E°_{II}



E°_{III}

$$E^\circ_{III} = E^\circ_I + E^\circ_{II} \Rightarrow E^\circ_I = E^\circ_{III} - E^\circ_{II} = 1,15 - 1,23 = -0,080\text{V}$$

E° for reduksjon for reduksjon av CO_2 til $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: $E^\circ = -E^\circ_I = 0,080\text{V}$

- e) Beregn innholdet (i mol og i ppm (million-deler av volumet)) av gassformig etanol i $1,0\text{ cm}^3$ av den utåndede luften (25°C og 1 atm) dersom det ble målt en total strømmengde (ladning) på $470 \cdot 10^{-6}\text{ C}$ fra cellen. (Hint: Vi antar fullstendig reaksjon av all etanolen og at det utveksles 12 elektroner for hvert etanolmolekyl som oksideres ved anoden).

Ladning: $q = n z F \Rightarrow n = q / (z F) = 470 \cdot 10^{-6} / (12 \cdot 96485) = 4,059 \cdot 10^{-10}\text{ mol/mL}$ (dvs. # mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ i 1 mL luft).

Molbrøk $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ i utåndet luft:

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / (n_{\text{luft}} + n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}) = P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} / (P_{\text{luft}} + P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = n R T / V = (4,059 \cdot 10^{-10} \cdot 8,314 \cdot 298) / (1 \cdot 10^{-3} \cdot 101325) = 9,925 \cdot 10^{-6}\text{ atm}$$

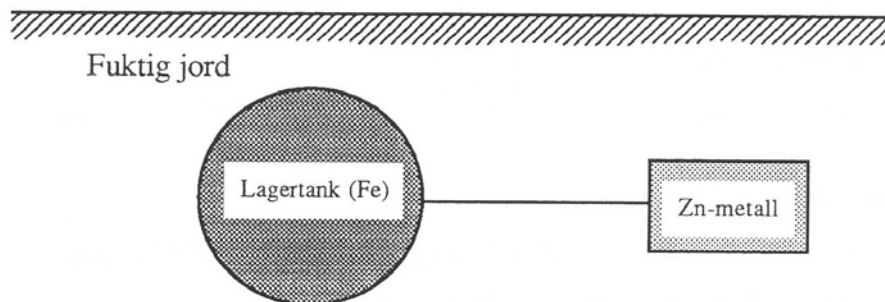
$$P_{\text{luft}} + P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = P_{\text{tot}} = 1\text{ atm}$$

$$\Rightarrow X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 9,925 \cdot 10^{-6} / 1 = 9,925 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Konsentrasjon i ppm: } 9,925 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6 = 10\text{ ppm}$$

Oppgave 2. (Korrosjon)

Metaller kan beskyttes mot korrosjon ved å la et annet metall korrodere i stedet for metallet som skal beskyttes. Figuren viser en nedgravd lagertank av jern (Fe) som beskyttes ved å etablere elektrisk kontakt mellom lagertank og Zn-metall. Anta at det på det ene metallet kun finner sted en oksidasjonsprosess, mens en reduksjonsprosess finner sted på det andre metallet.



- a) Hva kaller man denne type korrosjonsbeskyttelse og hvilken betegnelse benytter man på Zn-metallet i dette tilfellet?

Katodisk beskyttelse, offeranode.

- b) I det etterfølgende kan du selv velge om lagertanken befinner seg i surt, nøytralt eller basisk miljø. Angi de aktuelle halvreaksjoner (anode og katode prosesser) som finner sted på hhv. Fe og Zn når:

- i) Det er fravær av oppløst O_2 i den fuktige jorden

Anode reaksjon på Zn: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. Katode reaksjon på Fe: $H^+ + e^- \rightarrow 1/2H_2(g)$ (sur) eller $H_2O + e^- \rightarrow 1/2H_2(g) + OH^-$ (nøytral/basisk)

- ii) Det er rikelig tilgang på O_2 i den fuktige jorden.

Anode reaksjon på Zn: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$. Katode reaksjon på Fe: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (sur) eller $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ (nøytral/basisk)

- iii) Jorden er knusktørr (dvs. fravær av H_2O)

Elektrolytten mangler, ingen korrosjonsprosesser finner sted.

- c) Angi polariteten på metallene når elektrokjemiske reaksjoner finner sted. I hvilken retning vandrer elektronene?

Fe er positiv, Zn er negativ. Elektronene vandrer fra Zn til Fe

- d) Beskriv kort hva som skjer dersom Zn-metallet erstattes av Ni-metall.

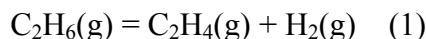
Ni-metall blir katodisk beskyttet. Fe blir offeranode fordi Ni er mer edelt enn Fe

- e) Anta at det befinner seg et amperemeter (strøm-måler) i den elektriske kretsen mellom de to metallene Fe og Zn. Beregn mengde Zn-metall (1 kg) som forbrukes pr. år dersom det måles en midlere korrosjonsstrøm lik 153 mA.

1,634 kg

Oppgave 3. (Termodynamikk)

Etan kan spaltes til eten og hydrogen:



- a) Beregn ΔH° og ΔG° for reaksjon (1) ved 25°C. Er reaksjonen eksoterm eller endoterm? Hvordan vil likevekten forskyves når temperaturen økes?

$\Delta H^\circ = 136 \text{ kJ/mol}$ (dvs. endoterm reaksjon); $\Delta S^\circ = 121 \text{ J/K mol}$; $\Delta G^\circ = 100 \text{ kJ/mol}$
 Likevekt forskyves mot høyre når temperatur øker.

- b) Beregn likevektskonstanten til reaksjon (1) ved 25°C.

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_T, K = \exp(-\Delta G^\circ_T / RT) = 3,0 \cdot 10^{-18}$$

- c) Beregn likevektskonstanten til reaksjon (1) ved 727°C når vi antar at ΔH° og ΔS° til reaksjonen er uavhengig av temperaturen.

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 136000 - (727 + 273,15) 121 = 14982 \text{ J/mol}$$

$$K = \exp(-\Delta G^\circ_T / RT) = 0,165$$

- d) En evakuert beholder fylles med $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ med trykk 2,0 atm ved 25°C. Beholderen lukkes og varmes opp til 727°C. Hva blir partialtrykkene av $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ og $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ når likevekt er innstilt ved 727°C?

$$P_1/P_2 = T_1/T_2 \Rightarrow P_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{ før rx}} = 2 \cdot 1000/298 = 6,71 \text{ atm}$$

Før/etter betrakning etc. gir:

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,973 \text{ atm}$$

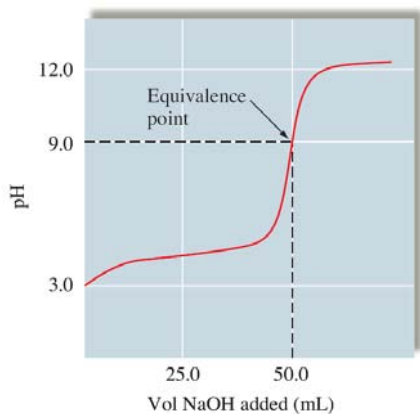
$$P_{\text{C}_2\text{H}_6} = 6,71 - 0,973 = 5,74 \text{ atm}$$

- e) I hvilken retning vil likevekten forskyves dersom totaltrykket økes ved å minske volumet ved konstant temperatur? Begrunn svaret.

LeChatelier: Systemet søker å redusere trykket \Rightarrow Likevekt forskyves mot reaktant siden hvor det er færrest antall mol gass

Oppgave 4. (Syrer/baser og titrering)

- a) Tegn en typisk titerkurve med utgangspunkt i titrering av en svak syre med en sterk base. (Kun ute etter den karakteristiske "signaturen" til kurven, du behøver ikke å angi noen tallverdier).



Ut fra konsentrert natronlut med 40 vekt% NaOH og tetthet $1,43 \text{ g cm}^{-3}$ skal vi lage 6,0 liter titerløsning med 0,1 M NaOH.

- b) Hvor stort volum av den konsentrerte løsningen må vi bruke?

$$V = (0,640,0) / (1,430,4) = 42,0 \text{ mL}$$

- c) Den løsningen vi har laget vil ikke være nøyaktig 0,100 M. Vi vil bruke benzoesyre (benzoic acid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Forkortet skrivemåte: HB) som standard-substans for bestemmelse av den nøyaktige konsentrasjon. Oppgitt syrekonstant $K_{\text{HB}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$. Anta at $5 \cdot 10^{-3}$ mol HB titreres mot 0,1 M NaOH og at totalvolumet idet ekvivalenspunktet nås er 150 mL. Beregn pH i ekvivalenspunktet.

Ved ekv. punkt er all syre forbrukt, dvs. konsentrasjon av den korresponderende base blir: $[B^-] = (5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) / (150 \text{ mL}) = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + 0,5 \cdot \log(K_b[B^-]) = 14 + 0,5 \log(10^{-9,8} \cdot 3,33 \cdot 10^{-2}) = 8,36$

- d) Angi et par ulike indikatorer egnet for titreringen.

Thymol blå (8,0-9,6)

Phenolphthalein (8,3-10,0)

- e) Molmassen for HB er 122,1 g/mol. En utveid mengde på 0,500 g HB ga et titervolum på 38,40 mL av vår NaOH-titrerløsning. Angi titerløsningens konsentrasjon med fire desimaler.

$$[\text{NaOH}] = (0,500 / 122,1) / 38,40 \text{ mL} = 0,1066 \text{ M}$$

Oppgave 5. (Kjemisk binding og organisk kjemi)

a) Forklar kort forskjellen mellom kovalent binding og ionebinding.

Kovalent binding: Elektronparet deles.

Ionebinding: "Fullstendig" overføring av elektron.

b) Med utgangspunkt i Paulings elektronegativitets-skala forklar hvorfor:

- i) Hovedgruppe I (alkalimetaller) og VII (halogener) danner stabile, ioniske forbindelser.

Alkalimetaller har lav ioniseringsenergi og avgir gjerne et elektron og oppfyller oktettregelen. Halogener har høy elektronaffinitet og tar gjerne opp et elektron og oppfyller derved oktettregelen. Eks.: Ionisk forbindelse NaCl. Det er energetisk gunstig å overføre et elektron fra Na (danne Na^+) til Cl (danner Cl^-).

- ii) Kokepunktet til HF(l) er vesentlig høyere (20°C) enn kokepunktet til HCl(l) (-85°C).

Forskjellen i elektronegativitet er større i HF enn i HCl. HF vil derfor ha et større dipolmoment enn HCl, dvs at det vil være større elektriske krefter mellom HF-molekylene enn HCl-molekylene, dette viser seg da også i ulike kokepunkt.

c) Det er ulike måter å definere gitterenergien til en ionisk krystall, MX. I Tabell 17 i SI-CD er gitterenergien definert slik: $\text{MX(s)} \rightarrow \text{M}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g})$. Entalpien for denne reaksjonen (dvs. gitterenergien) er angitt for en rekke ioniske forbindelser (salter) i Tabell 17. I denne oppgaven skal du ta utgangspunkt i litiumfluorid: LiF.

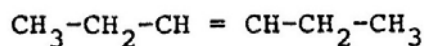
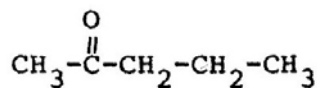
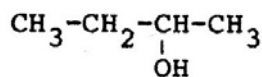
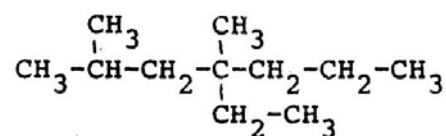
- i) Skisser en kretsprosess (ofte betegnet som Born-Haber kretsprosess) som gir deg en metode for å beregne gitterenergien til LiF(s) ut fra standard dannelsesentalpier tabulert i Tabell 5 i SI-CD. Alternativt kan du angi dette som en sum av delreaksjoner.
- ii) Ta utgangspunkt i kretsprosessen og beregn gitterenergien (entalpi) til LiF baser på entalpi data i Tabell 5 i SI-CD. Sammenlikn beregnet gitterenergi med tabulert verdi i Tabell 17 og kommenter svaret.

Reaksjon	$\Delta H^\circ_{298}/(\text{kJ/mol})$
$\text{LiF(s)} \rightarrow \text{Li(s)} + 1/2\text{F}_2(\text{g})$	616
$\text{Li(s)} \rightarrow \text{Li(g)}$	159
$\text{Li(g)} \rightarrow \text{Li}^+(\text{g}) + e^-$	$686 - 159 = 527$
$1/2\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{F(g)}$	79
$\text{F(g)} + e^- \rightarrow \text{F}^-(\text{g})$	$-255 - 79 = -334$
$\text{LiF(s)} \rightarrow \text{Li}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g})$	1047

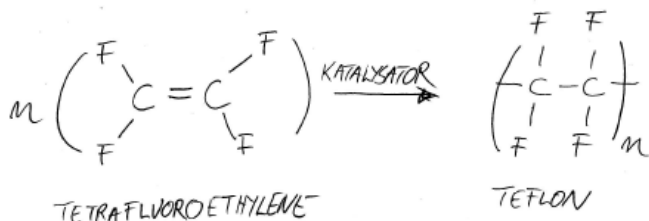
I Tabell 17 i SI-CD er følgende verdi tabulert for gitterenergien til LiF(s): 1047 kJ/mol. Dvs. at den tabulerte gitterenergi (Tab. 17) antagelig er beregnet med utgangspunkt i de samme data som er tabulert i Tab. 5. Vær oppmerksom på at Zumdahl definerer gitterenergien ved den reverserte reaksjon (s. 607), dvs. at gitterenergien skifter fortegn.

d) Litt organisk kjemi:

- i) Tegn strukturformelen til følgende forbindelser: 4-etyl-2,4-dimetylheptan; 2-butanol; 2-pentanon; 3-hexen.



- ii) Forklar kort hvordan man framstiller teflon.



Tar utgangspunkt i monomeren tetrafluoroetylen: C-F er sterkere bindinger enn C-H bindingene i polyetylen, teflon er derfor vesentlig mer inert 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