



TMT4110 KJEMI

LØSNINGSFORSLAG TIL ØVING NR. 10, VÅR 2011

OPPGAVE 1

- a) (i) $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$: $E^\circ = -2,71 \text{ V}$, $n = 1$
(ii) $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$: $E^\circ = -2,87 \text{ V}$, $n = 2$
(iii) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$: $E^\circ = 0,16 \text{ V}$, $n = 1$
(iv) $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$: $E^\circ = 0,0 \text{ V}$, $n = 1$ (pr. def. Hydrogenelektroden er referanseelektrode)
(v) $\text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-(\text{aq})$: $E^\circ = 0,40 \text{ V}$, $n = 4$ (Her er det flere forskjellige mulige formuleringer.)
(vi) $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$: $E^\circ = 1,23 \text{ V}$, $n = 2$
- b) (i) $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$: $E^\circ = -2,71 \text{ V}$, $n = 1 \times (-2) \Rightarrow 2 \text{Na}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$: $E^\circ = 2,71 \text{ V}$
 $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$: $E^\circ = 0,0 \text{ V}$, $n = 1 \times 1 \Rightarrow 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$: $E^\circ = 0,0 \text{ V}$
Totalreaksjon: $2 \text{Na}(\text{s}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ $E^\circ = 2,71 \text{ V}$, $n = 2$
- (ii) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$: $E^\circ = 0,16 \text{ V}$, $n = 1$ $\times (-2)$
 $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,23 \text{ V}$, $n = 2$ $\times 1$
- $2 \text{Cu}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$: $E^\circ = -0,16 \text{ V}$
 $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,23 \text{ V}$
Totalreaksjon:
 $2 \text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $E^\circ = 1,07 \text{ V}$, $n = 2$

Merk: Når man snur en halvreaksjon, endres fortegnet, men man endrer ikke potensialet ved å multiplisere reaksjonsligningen med en faktor. Potensialet er nemlig ikke en molar størrelse, slik som f. eks. entalpi, entropi eller energi.

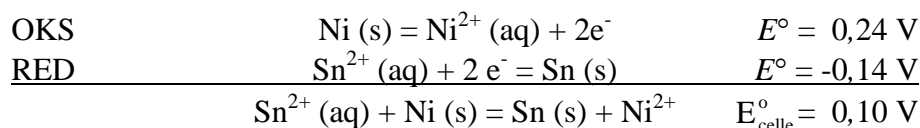
Spørsmål: Hvordan skal man vite hvilken reaksjon som skal snus?

Svar: Dersom cellereaksjonen går frivillig, skal cellepotensialet være positivt. Blir derimot E negativ, må man snu totalreaksjonen og fortegnet.

OPPGAVE 2



Halvcellereaksjonene er:



Cellespenningen E_{celle} følger av Nernsts lov:

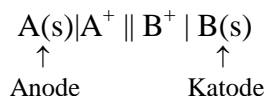
$$E_{\text{celle}} = E_{\text{celle}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = 0,10 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1,0}{1,0 \times 10^{-4}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{celle}} = 0,10 - 0,12 = \underline{-0,02 \text{ V}}$$

Da $E_{\text{celle}} < 0$ vil cellereaksjonen ved de angitte betingelser være:



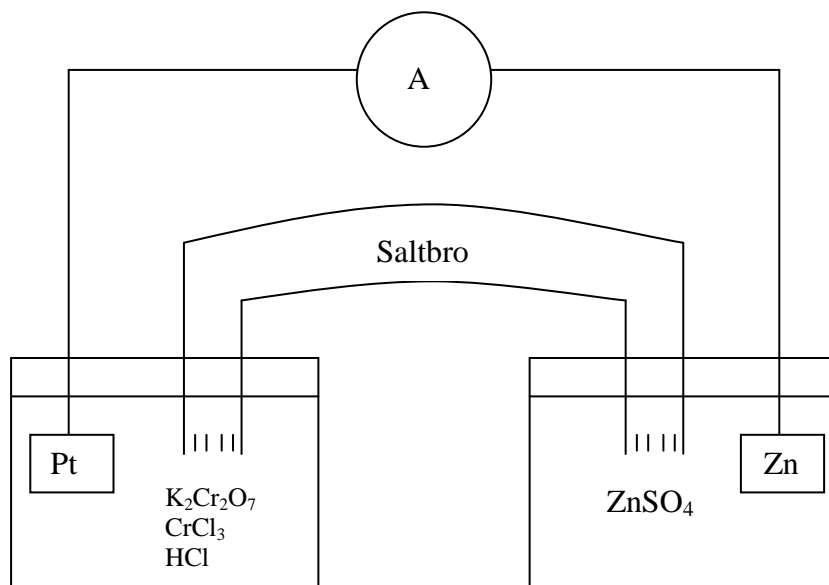
Det skal her fremheves at når vi for enkelthet skriver



så refererer alltid denne skrivemåte seg til hva som er anode og katode under standard-betingelser. Den refererer seg ikke til hva som er anode og katode under ikke-standard-betingelser. Fra (1) følger: Sn-elektroden er anoden.

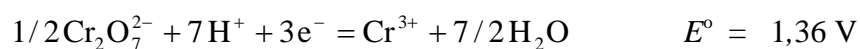
OPPGAVE 3

a)

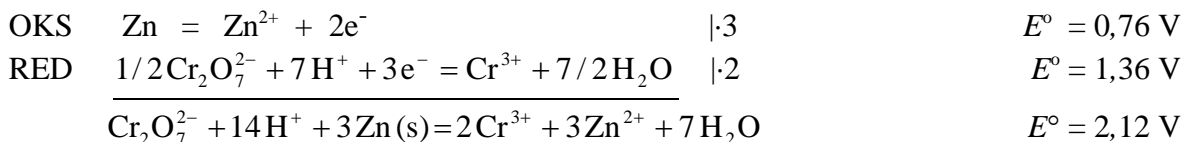


I venstre kammer har vi de aktive komponentene $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} og H^+ sammen med ikke aktive ioner (K^+ og Cl^-) for å balansere ladningen. Siden $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ og Cr^{3+} ikke kan fungere som en elektrode må en inert leder bli brukt. Ofte velges platina.

b) Halvcellereaksjonene er gitt på reduksjonsform, og E° er gitt i SI CD



Således får vi at den galvaniske cellens halvcellereaksjoner blir:



Elektronene går fra Zn-elektroden til Pt-elektroden, således blir Pt-elektroden (inert elektrode) positiv pol.

Cellepotensialet E_{celle} under ikke-standard betingelser gis ved å beregne E_{celle} ved hjelp av Nernsts ligning for cellereaksjon under standard betingelser:

$$E_{\text{celle}} = E_{\text{celle}}^\circ - \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 \times [\text{Zn}^{2+}]^3}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times [\text{H}^+]^{14}}$$

$$E_{\text{celle}} = 2,12 - \frac{0,059}{6} \log \frac{0,5^2 \times 1,0^3}{0,5 \cdot 0,1^{14}} = 1,99 \text{ V}$$

Cellepotensialet, $E_{\text{celle}} = 1,99 \text{ V}$

Ved **anoden** foregår det **oksidasjon**.

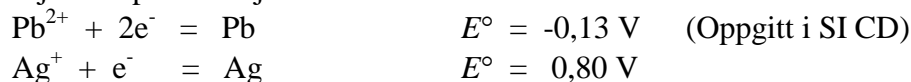
Anionene vandrer til **anoden**.

Her **forlater** elektronene cellen.

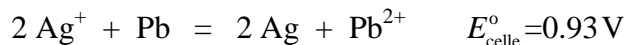
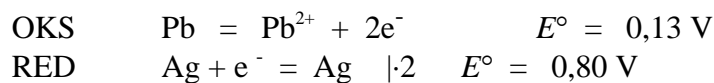
Anoden er **negativ** i en galvanisk celle.

OPPGAVE 4

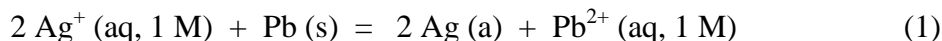
a) Halvreaksjonene på reduksjonsform blir:



Cellereaksjon er frivillig når $E^\circ > 0$. Da er $\Delta G^\circ < 0$ siden $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$. Således blir halvreaksjonene ved elektrodene:



Cellereaksjonen under standard betingelser blir:



Vi skal imidlertid finne cellepotensialet under ikke-standard betingelser (dvs. $[\text{Pb}^{2+}] = 0,10 \text{ M}$ og $[\text{Ag}^+] = 0,10 \text{ M}$).

For å finne den korrekte cellereaksjonen under ikke-standard betingelser anvendes Nernsts ligning på (1) og E_{celle} beregnes: (vi ser om E_{celle} blir positiv eller negativ.)

Nernsts ligning:
$$E_{\text{celle}} = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \quad n = \text{mol elektroner}$$

Vi får:

$$E_{\text{celle}} = 0,93 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,10}{0,10^2} = 0,90 \text{ V}$$

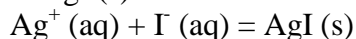
Da $E_{\text{celle}} > 0$ er også cellereaksjonen under ikke-standard betingelser lik (1).

Fra cellereaksjonen følger at elektroner "går" fra Pb-elektroden til Ag-elektroden. Således blir Ag-elektroden positiv pol.

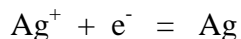
Vi kan for den oppgitte galvaniske cellen skrive:



b) Når KI settes til $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ vil $\text{AgI}(\text{s})$ utfelles. Vi får reaksjonsligningen



c) Halvcellepotensialet i høyre halvcelle kan fortsatt bli bestemt ut fra halvcelle-reaksjonen



Cellepotensialet E_{celle} kan da gis ut fra Nernsts ligning

$$E_{\text{celle}} = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ag}^{+}]^2}$$

hvor $[\text{Pb}^{2+}] = 0,10 \text{ M}$ (som tidligere), mens $[\text{Ag}^{+}]$ er Ag^{+} -konsentrasjonen etter tilsats av KI. $[\text{Ag}^{+}]$ gis av uttrykket for løselighetsproduktet, K_{sp} .

$$[\text{Ag}^{+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{I}^{-}]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{0,020} = 4,15 \times 10^{-15}$$

$[\text{Ag}^{+}]$ innsatt i Nernsts ligning gir E_{celle} .

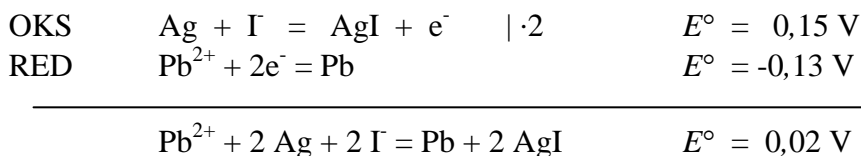
$$E_{\text{celle}} = 0,93 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,10}{(4,15 \times 10^{-15})^2} = 0,11 \text{ V}$$

Alternativ løsning:

Den skarpe iakttagelse vil legge merke til at vi etter tilsats av KI også har $\text{AgI}(\text{s})$ og I^{-} i tillegg til Ag^{+} til stede i "høyre" halvcelle. Således får vi faktisk en alternativ halvcellereaksjon som på reduksjonsform blir:



Vi får videre en alternativ cellereaksjon ut fra en tilsvarende betraktning som over.



Anvendes Nernsts ligning på den alternative cellereaksjon (utledet under standard betingelser) finner vi at E_{celle} blir:

$$E_{\text{celle}} = E_{\text{celle}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2} = 0,02 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,10 \times 0,020^2} = -0,11 \text{ V}$$

Dette vil egentlig fortelle oss at etter tilsats av KI vil den virkelige celle-reaksjonen være:



Her er $E_{\text{celle}} = 0,11 \text{ V}$ (som beregnet over!)

Husk at anvendelsen av Nernsts ligning på en gitt cellereaksjon forteller oss den korrekte "reaksjonsretning" til cellereaksjonene. Når $E_{\text{celle}} > 0$, går alltid celle-reaksjonen fra venstre til høyre!

Til slutt skal det nevnes at det artige med den alternative løsning for å beregne E_{celle} er at vi ikke trenger å vite løselighetsproduktet til AgI! Faktisk ved å sammenligne de to løsningsforslag ser vi at vi kan beregne løselighetsproduktet direkte. Således anvendes den galvaniske celle-type over, i likhet med konsentrasjonsceller, til å bestemme løselighetsprodukter.

OPPGAVE 5

Regner først ut halvcellepotensialet til hydrogen og jern fra Nernsts ligning:

$$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g})$$

$$E_{\text{H}} = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 0 - \frac{0,0592}{2} \times \log \frac{1}{[\text{H}^+]^2} = -0,0592 \times \text{pH} = -0,24 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Fe}$$

$$E_{\text{Fe}} = E^{\circ} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} = -0,44 - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{1}{1,0 \cdot 10^{-4}} = -0,56 \text{ V}$$

$$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 (\text{g}) \quad E_{\text{H}} = -0,24 \text{ V}$$

$$\text{Fe} + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2 (\text{g}) + \text{Fe}^{2+} \quad E_{\text{celle}} = 0,32 \text{ V}$$

$$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \quad E_{\text{Fe}} = 0,56 \text{ V}$$

Jernet vil korrodere fordi $E_{\text{celle}} \geq 0$

OPPGAVE 6

- | | | |
|--|------------------------------------|---------|
| a) (i) $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ | $E^{\circ} = 0,77 \text{ V}$ | $n = 1$ |
| (ii) $\text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Zn} (\text{s})$ | $E^{\circ} = -0,76 \text{ V}$ | $n = 2$ |
| (iii) $2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$ | $E^{\circ} = 0 \text{ V pr. def.}$ | $n = 2$ |
| (iv) $\text{Cl}_2 (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$ (Cl ₂ er løst i vann) | $E^{\circ} = 1,40 \text{ V}$ | $n = 2$ |
| (v) $\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- (\text{aq})$ (Cl ₂ er gassform) | $E^{\circ} = 1,36 \text{ V}$ | $n = 2$ |

- b) Cellereaksjon: $2 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + \text{Zn} (\text{s}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + \text{Zn}^{2+} (\text{aq})$
 $E^{\circ} = 0,77 - (-0,76) = 1,53 \text{ V}$

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log Q = 1,53 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Zn}]} =$$

$$1,53 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,01^2 \times 0,01}{0,01^2 \times 1} = 1,53 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log 0,01 = 1,53 \text{ V} - 0,0592/2 \cdot (-2) \\ = 1,59 \text{ V}$$

$$\text{c) } E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q = -0,76 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \\ -0,76 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,1}{1} = -0,73 \text{ V}$$

$$\text{d) } E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q = 0 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{H}_2(\text{g})]}{[\text{H}^+]^2} = -\frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{(10^{-7})^2} = \\ -0,41 \text{ V}$$

$$\text{e) } \Delta E / \Delta \text{pH} \approx 0,06 \text{ V}$$

$$\text{f) } E^\circ \text{ endrer seg ikke}$$

$$\text{g) } E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q = 0,04 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}_2]} = 0,04 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,01}{1} = 0,10 \text{ V}$$

$$\text{h) } E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q = 0 \Rightarrow E^\circ = \frac{0,0592}{n} \log Q \Rightarrow 0,04 = \frac{0,0592}{n} \log Q$$

$$\log Q = 0,04 \times \frac{2}{0,0592} = 1,35 \Rightarrow Q = 22,4 = \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}_2]} = \frac{1}{[\text{Cl}_2]}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,045 \text{ M}$$