

## TMT4110 KJEMI



### LØSNINGSFORSLAG TIL EKSAMEN AUGUST 2007

#### OPPGAVE 1

- a) - pH defineres som den negative logaritmen til hydrogenionkonsentrasjonen:  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ . - Tilsvarende defineres  $\text{p}K_a$  som den negative logaritmen til syrekonstanten.



$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1,74 \times 10^{-5} \quad (1)$$

$$\text{Massebalanse:} \quad [\text{HAc}]_0 = 0,020 = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] \quad (2)$$

$$\text{Ladningsbalanse:} \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] \quad (3)$$

$$\text{Antagelse:} \quad \text{Siden HAc er en syre, antas at } [\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$\text{Det vil si at} \quad [\text{H}^+] \approx [\text{Ac}^-]$$

$$[\text{HAc}] = 0,020 - [\text{Ac}^-] \approx 0,020 - [\text{H}^+] \quad (2)$$

$$\text{Innsettes i (1)} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,020 - [\text{H}^+]} = 1,74 \times 10^{-5} \quad (1)$$

$$\text{Løsning av 2. gradslign.: } [\text{H}^+]^2 + 1,74 \times 10^{-5} [\text{H}^+] - 3,48 \times 10^{-7} = 0$$

$$\text{gir} \quad [\text{H}^+] = \frac{1}{2} (-1,74 \times 10^{-5} + \sqrt{(1,74 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 3,48 \times 10^{-7}}) = 5,8 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = -\log(5,8 \times 10^{-4}) = 3,24$$

$$\text{Kontroll av antagelser: } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,24}} = 10^{-10,76} \ll 10^{-3,24}$$

Antagelsen stemmer

Vi kunne dessuten gjøre antagelsen:  $[\text{HAc}] \gg [\text{Ac}^-]$  fordi HAc er en syre og lite dissosiert. Det vil si at

$$[\text{HAc}] = 0,020 - [\text{Ac}^-] \approx 0,020$$

Setter vi det inn i ligning (1), får vi

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,020} = 1,74 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 0,020 \times 1,74 \times 10^{-5} = 3,48 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = 5,9 \times 10^{-4}$$

Denne verdien atskiller seg bare 1,7% fra den vi fant ved en mer omstendelig beregning.

Når vi løser 0,020 mol HAc og 0,010 mol NaAc i 1 liter vann, har vi **overskudd** av en **svak** syre.

Antagelser: (i)  $[H^+] \gg [OH^-]$  (syreoverskudd) og (ii)  $[H^+] \ll [Na^+]$  (syren er svak).  
Følgelig er  $0,010 \approx [Ac^-]$ .

(Dette ser vi også direkte av reaksjonsligningen  $HAc + OH^- \rightarrow Ac^- + H_2O$ : for hver  $OH^-$  som forbrukes, dannes én  $Ac^-$ .  
 $[HAc] = 0,020 - [Ac^-] \approx 0,010$

$$(1) \quad \frac{[H^+] \times 0,010}{0,010} = 1,74 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 1,74 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log [1,74 \times 10^{-5}] = \mathbf{4,76}$$

Antagelsene prøves:

$$(i) [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[10^{-4,74}]} = 10^{-9,26} \rightarrow [H^+] \gg [OH^-]$$

$$(ii) [H^+] = 1,74 \times 10^{-5} \ll [Na^+] = 10^{-2}$$

- b) - En bufferløsning er karakterisert ved at pH endrer seg lite ved tilsats av moderate sterk syre eller sterk base.

$$K_{HAc} = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$\text{Her er } [Ac^-] \approx 1 \text{ M, og } [HAc] \approx 1 \text{ M} \quad [H^+] = K_{HAc} = 1,74 \times 10^{-5} \text{ M} \quad pH = \mathbf{4,76}$$

$$- [OH^-] = 0,1 \text{ M} \quad [H^+] \times [OH^-] = 10^{-14} \quad [H^+] = 10^{-13} \text{ M} \quad \mathbf{pH = 13}$$

•



Fordi vi har overskudd av HAc, kan vi regne at reaksjonen går praktisk talt til høyre.

Etter reaksjonen vil vi da ha

$$[HAc] = 0,9 \text{ M; } [Ac^-] = 1,1 \text{ M. Det gir}$$

$$[H^+] = K_{HAc} \times \frac{0,9}{1,1} = 1,5 \times 10^{-5}, \quad \mathbf{pH = 4,8}$$

- Vi ser at pH har endret seg lite. Løsning b1 er en bufferløsning.

## OPPGAVE 2

- a) - Løselighetsproduktet for et salt  $A_xB_y$  er  $K_{sp} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$

- Løselighetsproduktet for  $Ca(OH)_2$ ,  $K_{sp, Ca(OH)_2} = 6,4 \times 10^{-6}$

$$\text{Likevektsligning:} \quad Ca(OH)_2 (s) = Ca^{2+} + 2 OH^- \quad (1)$$

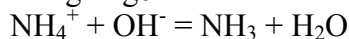
- Vi antar at det løses så mye hydroksid at vi kan se bort fra bidraget av  $OH^-$  ioner fra vannets egendissosiasjon. Støkiometrien (1) gir da at  $[OH^-] = 2 [Ca^{2+}]$

$$K_{sp, Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 = [Ca^{2+}](2[Ca^{2+}])^2 = 6,4 \times 10^{-6}$$

$$[Ca^{2+}] = \mathbf{1,2 \times 10^{-2}}$$

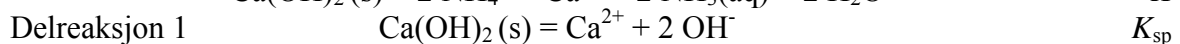
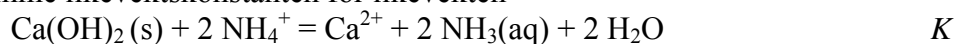
(Svaret viser at antagelsen ovenfor var berettiget.)

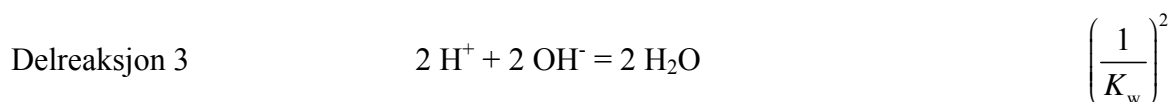
- Når løsningen tilsettes ammoniumioner, fjernes hydroksidionene i likevekt (1) etter ligningen



**Likevekt (1) drives altså over mot høyre. Ammoniumionet er en svak syre,  $pK_a = 9,24$ .**

- Vi skal bestemme likevektskonstanten for likevekten





Summering av delreaksjonene gir totalreaksjonen ovenfor, og for denne er likevektskonstanten

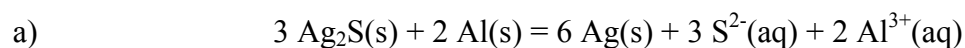
$$K = K_{\text{sp}} \times \left(K_{\text{NH}_4^+}\right)^2 \times \left(\frac{1}{K_w}\right)^2 = \frac{6,4 \times 10^{-6} \times (10^{-9,24})^2}{10^{-28}} = \mathbf{2,1 \times 10^4}$$

- b) Et kation med høy ladning og/eller liten radius vil ordne de omkringliggende vannmolekyler i løsningen slik at den negative enden av molekylet vender mot det positive ionet. (Jf. Coulombs lov.) Dermed kan hydrogenioner bli avstøtt.

Vannmolekylene omkring kationet virker dermed som en syre: kationet blir ”surt”.

- Siden anioner har negativ ladning, vil de ha tendens til å trekke til seg hydrogenioner, med andre ord: virke som baser.
- Salter som gir sur løsning:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ .  
Salter som gir basisk løsning:  $\text{NaAc}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .  
Salter som gir nøytral løsning:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ .

### OPPGAVE 3



$$\Delta G^\circ = 3\Delta G_{\text{f}}^\circ[\text{S}^{2-}(\text{aq})] + 2\Delta G_{\text{f}}^\circ[\text{Al}^{3+}(\text{aq})] - 3\Delta G_{\text{f}}^\circ[\text{Ag}_2\text{S(s)}]$$

$$\{3 \times 86 + 2(-492) - 3(-41)\} \text{ kJ} = \mathbf{-603 \text{ kJ}}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G_{\text{f}}^\circ}{RT} = \frac{603000}{8,314 \times 298} = 243,4 \quad K = \mathbf{2 \times 10^{106}}$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta G_{\text{f}}^\circ}{nF} = \frac{603000}{6 \times 96485} = 243,4$$

b)

	$t_{\text{kp}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{kp}}/\text{K}$	$\Delta H_{\text{vap}}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H_{\text{vap}}/T$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Benzen	80,1	353,1	31,0	87,1
Heksan	68,7	341,7	30,8	90,1
Kvikksølv	357	630	59,0	93,7
Toluen	110,6	383,6	35,2	91,7

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{T} = \Delta S_{\text{vap}}^\circ$$

De fleste væsker har nokså lik struktur, så forskjellen i entropi fra væske til gass er også nokså lik.

	$t_{\text{kp}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{kp}}/\text{K}$	$\Delta H_{\text{vap}}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H_{\text{vap}}/T$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Etanol	78,3	351,3	43,0	122,4

Vann	100,0	373,0	44,0	118
------	-------	-------	------	-----

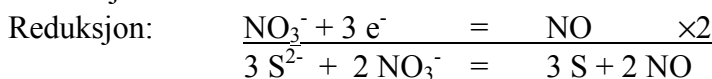
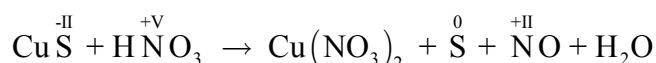
I etanol og vann har vi hydrogenbindinger. Det gir en mer ordnet struktur i væsken enn det vi finner i forbindelsene ovenfor. Dermed blir  $\Delta S_{\text{vap}}^0$  større for etanol og vann.

### Oksygenelektroden vil være positive pol

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

## OPPGAVE 4

a)

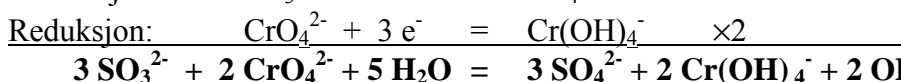
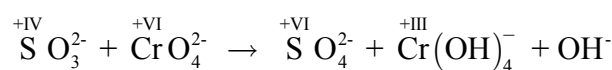


Ligningen balanseres med hensyn på  $\text{H}_2\text{O}$ , og de ureagerte  $\text{NO}_3^-$ -ionene legges til på hver side



**Grunnstoff S oksideres fra oksidasjonstrinn -II til oksidasjonstrinn 0**

**Grunnstoff N reduseres fra oksidasjonstrinn +V til oksidasjonstrinn +2**



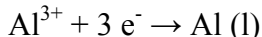
**Grunnstoff S oksideres fra oksidasjonstrinn +IV til oksidasjonstrinn +VI**

**Grunnstoff Cr reduseres fra oksidasjonstrinn +VI til oksidasjonstrinn +III**

- I en galvanisk celle omdannes kjemisk energi til elektrisk energi gjennom en frivillig kjemisk reaksjon mens vi i en elektrolysecelle bruker elektrisk energi til å gjennomføre en ikke-frivillig reaksjon.

Hvis vi brukte vekselstrøm under elektrolyse, ville de spesies vi får redusert i det ene øyeblikket bli oksidert igjen i det neste når polariteten reverseres.

- Aluminium metall produseres elektrolytisk ved følgende reaksjon:



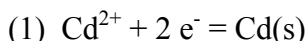
Dersom strømutflyttet er 100% (teoretisk verdi), produseres  $n_{\text{Al}}$  mol i hver celle pr. døgn

$$n_{\text{Al}} = \frac{1}{3} n_e = \frac{q}{3F} = \frac{I \times t}{3F}$$

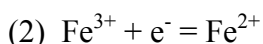
$$m_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} \cdot M_{\text{Al}} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Al}}}{3F} = \frac{305000 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 27,0}{3 \cdot 96485} \text{ g} = 2,458 \text{ kg}$$

- b) - Cellen må ha saltbro mellom de to halvcellene og metallisk ledning mellom elektrodene som dypper ned i elektrolytt.

Halvcellereaksjoner:

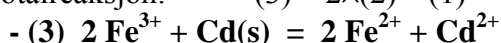


$$E^\circ_1 = -0,40 \text{ V}$$



$$E^\circ_2 = +0,77 \text{ V}$$

Totalreaksjon: (3) = 2×(2) – (1)



Standard cellepotensial:  $\Delta E^\circ_{\text{celle}} = E^\circ_2 - E^\circ_1 = 1,17 \text{ V}$

Platinaelektroden er positiv pol.

$$\begin{aligned} \bullet \quad \Delta E_{\text{celle}} &= \Delta E^\circ_{\text{celle}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = 1,17 - \frac{0,059}{2} \log \left[ \left( \frac{1}{0,001} \right)^2 \cdot 1,05 \right] \\ &= 1,17 - \frac{0,059}{2} \times 6,02 = 0,99 \text{ V} \end{aligned}$$

## OPPGAVE 5

- a) En første ordens reaksjon har hastighetsuttrykk som avhenger av konsentrasjonen av den aktuelle reaktant i første potens.

$$r = \frac{dC_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = kC_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

som integrert gir

$$\ln C_{\text{N}_2\text{O}_5} = -kt + \ln C^\circ_{\text{N}_2\text{O}_5}$$

hvor  $C^\circ_{\text{N}_2\text{O}_5}$  er konsentrasjonen av  $\text{N}_2\text{O}_5$  (g) ved  $t = 0$

- I et diagram avsetter vi  $\ln C_{\text{N}_2\text{O}_5}$  (g) som funksjon av tiden  $t$ . Dersom vi får en rett linje, er reaksjonen av første orden med hensyn på  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Diagrammet gir en rett linje.

Dekomponeringen er en **første ordens reaksjon** med hensyn på  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

- Vi har at (se ovenfor)  $\ln C_{\text{N}_2\text{O}_5} = -kt + \ln C^\circ_{\text{N}_2\text{O}_5}$ , og ved  $t = t_1$  er  $C = \frac{1}{2} C^\circ$

$T(^{\circ}\text{C})$	$T(\text{K})$	$\frac{1}{T}(\text{K})$	$k(\text{s}^{-1})$	$\ln k$
20	293	$3,41 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-5}$	-10,82
30	303	$3,30 \times 10^{-3}$	$7,3 \times 10^{-5}$	-9,53
40	313	$3,19 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-4}$	-8,22
50	323	$3,10 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-4}$	-7,00
60	333	$3,00 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	-5,84

Diagrammet av  $\ln(k)$  mot  $\frac{1}{T}$  gir at stigningstallet er  $-1,2 \times 10^4$ . Siden

$$\text{stigningstallet} = -\frac{E_a}{R}$$

så er  $E_a = -R(\text{stign.tall}) = -(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(-1,2 \times 10^4) \text{ K} = 1,0 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$

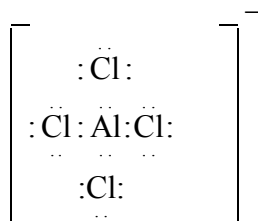
- b) – Elektronegativitet er evnen et atom har til å trekke til seg elektronene i en kjemisk binding.
- Elektronegativiteten øker fra venstre mot høyre i en periode, og nedenfra og opp i en gruppe.
  - Atomere med vidt forskjellig elektronegativitet vil gjerne danne ionebindinger, har bindingen ionekarakter.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

polare kovalente bindinger. Atomer med lav elektronegativitet vil gjerne danne metallbinding.

## OPPGAVE 6

- a) – Hvert atom i forbindelsen søker å oppnå edelgasskonfigurasjon hvis mulig. Det vil si åtte valenselektroner (4 par) i ytterste skall. For de fleste atomer i 2. periode er det ikke nok elektroner til

– AsH <sub>3</sub>	As: 5 elektroner	1×5 = 5 valenselektroner
	H: 1 elektron	<u>3×1 = 3</u> valenselektroner
		8 valenselektroner
OF <sub>2</sub>	O: 6 elektroner	1×6 = 6 valenselektroner
	F: 7 elektroner	<u>2×7 = 14</u> valenselektroner
		20
AlCl <sub>4</sub> <sup>–</sup>	Al: 3 elektroner	1×4 = 3 valenselektroner
	Cl: 7 elektroner	4×7 = 28 valenselektroner
	Ioneladning	<u>1</u> elektron
		32 valenselektroner
CO <sub>3</sub> <sup>2–</sup>	C: 4 elektroner	1×4 = 4 valenselektroner
	O: 3 elektroner	3×6 = 18 valenselektroner
	Ioneladning	<u>2</u> elektroner
		24 valenselektroner



Karbonationet har tre C-O bindinger: 6 elektroner. Hvert O-atom har 3 elektronpar som tilhører bare det. 3×6= 18 elektroner. Sum 24 valenselektroner.

I VSEPR-modellen søker elektronparene størst mulig innbyrdes avstand.

For AsH<sub>3</sub> vil det si at de tre As-H bindingene vil danne bindingsvinkler på 120°.

Molekylet er plant trigonalt.

OF<sub>2</sub> molekylet med 2 bindinger vil danne et lineært molekyl.

AlCl<sub>3</sub><sup>–</sup> ionet danner 4 Al-Cl bindinger. Bindingsvinkler 109°. Molekylet er tetraedrisk.

CO<sub>3</sub><sup>2–</sup> -ionet danner 3 C-O bindinger. Plant trigonalt molekyl

- b) – sp<sup>3</sup>-hybridisering, eksempel etan, CH<sub>4</sub>. Se fig. 22.1 i Zumdahl  
 sp<sup>2</sup>-hybridisering, eksempel eten, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Se fig. 22.7 i Zumdahl.  
 sp-hybridisering, eksempel etyn, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Se fig. 22.10 i Zumdahl.  
 Det dannes følgende typer forbindelser: alkaner, alkener, alkyner.

De to formene av sykloheksan vises i Zumdahl, fig. 22.6 a og b. ("Stol" og "båt"). I båtformen kommer to hydrogen så vidt nær hverandre at det oppstår frastøtning mellom dem. Stolformen er derfor mest stabil.