

NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE
UNIVERSITET
INSTITUTT FOR MATERIALTEKNOLOGI



Faglig kontakt under eksamen:
Institutt for Materialteknologi, Gløshaugen
Professor Kjell Wiik, tlf.: 73 59 40 82, mob.: 92 26 50 39

LØSNINGSFORSLAG
EKSAMEN I EMNE TMT4110 KJEMI
Lørdag 12. juni 2010
Tid: 9:00-13:00

Hjelpemidler: B2-typegodkjent kalkulator, med tomt minne, i henhold til utarbeidet liste
Aylward & Findlay: SI Chemical Data

Sensuren faller i uke 26

OPPGAVE 1

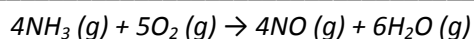
- a) Ranger følgende gasser etter størrelsen på deres varmekapasitet og forklar hvorfor det er forskjell:
Ar, CO₂ og H₂.

CO₂ > H₂ > Ar. Årsaken er mer komplekse molekyler har flere vibrasjoner som kan absorbere energi.

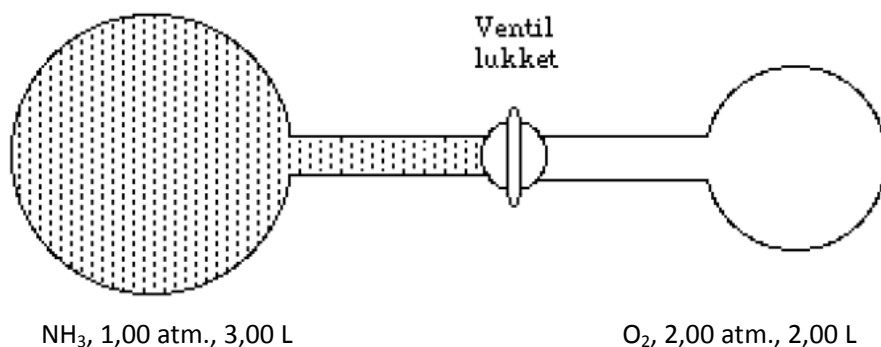
- b) Hvilke gasser i a) er drivhusgasser? Forklar kort.

CO₂ er de eneste av de nevnte som er drivhusgasser da de absorberer IR stråling. (For å absorbere IR må molekylet ha en vibrasjon som gir endring i dipolmomentet)

- c) Gitt reaksjonen: NH₃ (g) + O₂ (g) → NO (g) + H₂O (g).
i) Sett opp en balansert reaksjonslikning for denne reaksjonen.



- ii) Hvis en blander 3,00L NH_3 gass ved 1,00 atm. og 2,00L O_2 ved 2,00 atm. (se figur), hva er partialtrykkene av NH_3 og O_2 i beholderen (5,00L) etter blanding (åpen ventil), men før reaksjonen finner sted? Hva er totaltrykket?



Antar $T=298\text{ K}$ (trenger det ikke, men gjør det enklere)

NH_3 : $PV=nRT \rightarrow 1,00\text{ atm} \cdot 3,00\text{ L} = n \cdot 298 \cdot 0,08206\text{ Latm/molK} \Rightarrow n=0,1226\text{ mol}$

$PV=3,00\text{ atm} \cdot L=nRT$

O_2 : $PV=nRT \rightarrow 2,00\text{ atm} \cdot 2,00\text{ L} = n \cdot 298 \cdot 0,08206\text{ Latm/molK} \Rightarrow n=0,1636\text{ mol}$

$PV=4,00\text{ atm} \cdot L=nRT$

PNH_3 : $PV=nRT$: $P \cdot 5,00\text{ L} = 3,00\text{ atm} \cdot L \Rightarrow P=3/5=\underline{0,6\text{ atm}}$

PO_2 : $PV=nRT$: $P \cdot 5,00\text{ L} = 4,00\text{ atm} \cdot L \Rightarrow P=4/5=\underline{0,8\text{ atm}}$

$P_{\text{TOT}}=\text{PNH}_3 + \text{PO}_2=0,6\text{ atm} + 0,8\text{ atm}=\underline{1,4\text{ atm}}$

- iii) Hvis en antar at reaksjonen går til en av reaktantene er brukt opp, hva er da partialtrykket til de forskjellige speciene i beholderen?

For hver NH_3 bruker man $5/4\text{ O}_2$: Har $0,1636/0,1226=1,33$ ganger så mye O_2 som NH_3 , så NH_3 blir brukt opp først. Dermed er $\underline{\text{PNH}_3=0}$

PO_2 : $n=0,1636-5 \cdot 0,1226/4=0,01035 \Rightarrow PV=nRT \Rightarrow P=0,01405 \cdot 0,08206 \cdot 298/5=\underline{0,05\text{ atm}}$

Evt: $\text{PO}_2=0,8-(0,6 \cdot 5/4)=\underline{0,050\text{ atm}}$

PNO : Dannes en NO for hver NH_3 . Dermed vil PNO være lik PNH_3 før reaksjon: $\text{PNO}=\underline{0,6\text{ atm}}$

PH_2O : Det dannes $1,5\text{ H}_2\text{O}$ per NO , dermed blir $\text{PH}_2\text{O} = 0,6\text{ atm} \cdot 1,5 = \underline{0,9\text{ atm}}$

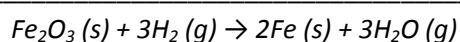
OPPGAVE 2

- a) Ved hvilken temperatur (høy, lav, uavhengig) går en vilkårlig reaksjon når: 1) ΔS er positiv og ΔH er negativ, 2) ΔS er negativ og ΔH er positiv, 3) ΔS er positiv og ΔH er positiv, 4) ΔS er negativ og ΔH er negativ.
-

Ved å bruke $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ finner man:

- 1) Spontan ved alle temperaturer
- 2) Ikke spontan ved noen temperatur
- 3) Spontan ved høye temperaturer
- 4) Spontan ved lave temperaturer

- b) Skriv den balanserte reaksjonen for reduksjon av jernoksid (Fe_2O_3) med hydrogen og dannelsen av metallisk jern og vanndamp, og beregn ΔS° for reaksjonen ved å anta at reaksjonsentropier er uavhengig av temperatur. Er endringen i entropi som forventet? Forklar.

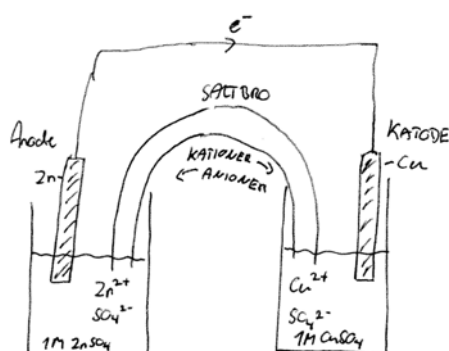
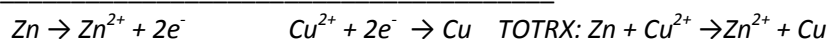


$$\Delta S^\circ \approx 141 \text{ J/K}$$

Dersom vi antar at entropi primært er knyttet til gassfasen (forenkling) ville man her forventet ingen endring i entropi siden det dannes like mange gassmolekyler som det konsumeres. I dette tilfellet dannes det imidlertid et mer komplekst gassmolekyl (H_2O) som har flere mulige bevegelser / vibrasjoner og derfor høyere entropi, derav en netto økning i entropi.

OPPGAVE 3

- a) Du har en celle med to halvceller. Den ene halvcellen er en sinkstav plassert i en sinkulfatløsning (1 M) og den andre halvcellen er en kobberstav plassert i en kobbersulfatløsning (1 M).
- i) Tegn den galvaniske cellen og vis hvilken vei ioner og elektroner går, skriv opp halvreaksjonene, totalreaksjonen og vis hva som er anode og katode.



- ii) Beregn standard cellepotensial og ΔG° for reaksjonen over.

Beregnes fra halvreaksjonene



$$E^\circ = 1,10 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 * 96485 * 1,10 = -212 \text{ kJ}$$

- iii) Med tiden vil $[\text{Zn}^{2+}]$ øke til 1.7 M. Anta 1 L av hver løsning. Hva er da vektøkningen til kobberstaven og hva blir det nye cellepotensialet?

44,5 g

$$E = E^\circ - (0.0591/2 * \log(1,7/0,3)) = 1,077. \text{ Reduseres } 22 \text{ mV, dvs. nytt cellepotensial: } 1,078 \text{ V.}$$

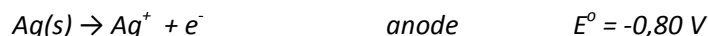
- b) Beskriv og tegn en konsentrasjonscelle med utgangspunkt i AgNO_3 -løsninger (0.05 M og 1 M) og Ag elektroder. Hva er katode og anode? Bestem standard cellepotensial og cellepotensialet ved 25°C.

I en konsentrasjonscelle vil konsentrasjonsforskjellen utjevnes og elektroner transporteres mellom halvcellene og vi har en galvanisk celle.

Det må fjernes Ag^+ fra 1M løsningen som skjer ved

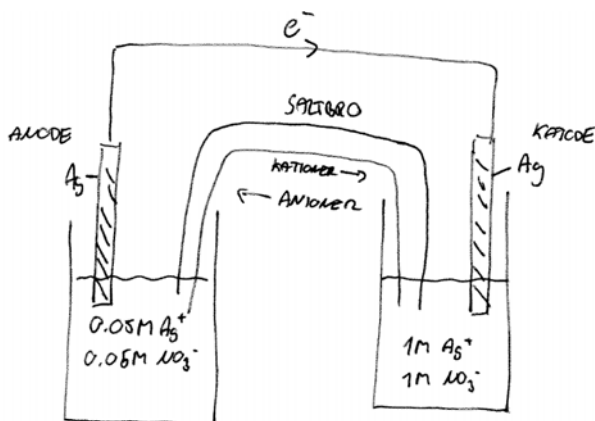


og dannes Ag ved 0.05 M løsningen som skjer ved



Standard cellepotensial $E^\circ = 0 \text{ V}$ (alltid for konsentrasjonsceller)

$$\text{Cellepotensial} = E = E^\circ - (0.0591/1 * \log(0,05/1)) = 0,077 \text{ V}$$



- c) Anta at du kan deponere 476 mg jordalkalimetall fra dets klorid på katoden ved å elektrolisere ved konstant strøm 3.0 A i 21 min. Hvilket metallklorid er dette?

$$3A \cdot 21 \text{ min} \cdot 60 \text{ s/min} = 3780 \text{ C.}$$

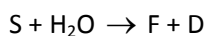
$$\text{Antall elektroner: } 0,03876 \text{ mol e}^-.$$

$$\text{Siden Gruppe 2 brukes 2 e- for hvert kation. Dette gir } 0,03876 \text{ mol} / 2 = 0,01938 \text{ mol kation.}$$

$$0,476 \text{ g} / 0,01938 \text{ mol} = 24,55 \text{ g/mol} = \text{Mg. Riktig svar } \text{MgCl}_2$$

OPPGAVE 4

- a) Hydrolyse av sukrose (S) til fruktsukker (F) og druesukker (D) i sur vandig løsning er gitt ved følgende reaksjon:



Reaksjonen er første orden med hensyn på (S) og vi antar at vannmengden er så stor at den kan regnes som konstant. Ved 25°C er hastighetskonstanten $3.47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Hvor lang tid tar det å hydrolysere

- i) halvparten av 1 kg sukrose

Hydrolysen har en halveringstid dvs:

$$t = t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{3.47 \cdot 10^{-3}} \text{ min} = 200 \text{ min}$$

- ii) 75% av 100 g sukrose

$$75\% = \frac{3}{4} \text{ har hydrolysert, } \frac{1}{4} \text{ er igjen etter 2 halveringstider} = 400 \text{ min}$$

$$\frac{\ln 4}{k} = \frac{\ln 4}{3.47 \cdot 10^{-3}} \text{ min} = 400 \text{ min}$$

b) For reduksjon av NO_3^- med MoCl_6^{2-} i en vandig løsning er følgende reaksjonsmekanisme foreslått:



i) Hvilke intermediat(er) opptrer i delreaksjonene?

Intermediat: MoCl_5^-

ii) Utled en hastighetslov ($d[\text{NO}_2^-]/dt$) for reduksjon av NO_3^- med MoCl_6^{2-} på grunnlag av den oppgitte reaksjonsmekanismen.

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{MoCl}_5^-][\text{Cl}^-]}{[\text{MoCl}_6^{2-}]} \Rightarrow [\text{MoCl}_5^-] = \frac{K_1 [\text{MoCl}_6^{2-}]}{[\text{Cl}^-]}$$

$$r = \frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = r_2 = k_2 [\text{NO}_3^-][\text{MoCl}_5^-] = \frac{k_2 [\text{NO}_3^-] K_1 [\text{MoCl}_6^{2-}]}{[\text{Cl}^-]}$$

c) En førsteordens reaksjon har en hastighetskonstant på $8,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ved 0°C og $4,6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ved 20°C . Bestem reaksjonens aktiveringsenergi.

$$k = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \Rightarrow A = \frac{k}{e^{\frac{-E_a}{RT}}}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow \ln \frac{8,1 \times 10^{-2}}{4,6 \times 10^{-1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{293} \right)$$

$$E_a = 57750 \text{ J} = 57,8 \text{ kJ}$$

d) Hvordan fungerer en heterogen katalysator? Forklar kort.

En katalysator øker reaksjonshastigheten uten å forbrukes. En heterogen katalysator befinner seg i en annen fase enn de spesier den katalyserer, som oftes fast fase (solid).

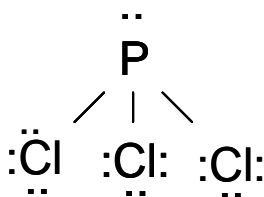
Med utgangspunkt i en gassfasereaksjon som katalyseres av en fastfase katalysator, for eksempel Pt, kan prosessen beskrives som følger: Reaktanten(e) må diffundere til den katalytiske overflaten (Pt), hvor adsorpsjon og reaksjon finner sted, deretter desorberes reaksjonsproduktet og difunderer videre. Reaksjonshastigheten vil være begrenset av katalysatorens overflateareal, dvs. 0-te ordens.

OPPGAVE 5

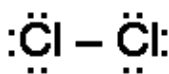
- a) NaCl, PCl₃ og Cl₂ er alle forbindelser mellom elementer i 3. periode, men de har ulik kjemisk binding. Angi bindingskarakter (type) for alle forbindelsene med utgangspunkt i elementenes elektronegativitet. Angi molekylstruktur for de ulike forbindelser in henhold til Lewis og VSEPR-modellene samt aggregattilstand. (Anta romtemperatur og standard trykk). Hvorfor er PCl₃ en væske i forhold til de andre to forbindelsene?

NaCl har ionisk binding og eksisterer som et salt uten diskrete molekyler.

PCl₃ er en væske med polar kovalent binding (noe ionekarakter), dette gir et molekyl med dipolmoment. Lewis og VSEPR tetraedisk symmetri, ~120° vinkler:

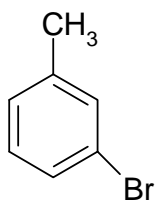


Cl₂ er en gas med kovalente bindinger i form av Cl₂-molekyler:

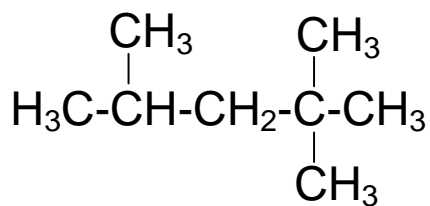


PCl₃ er en mellomvariant av Cl₂ og NaCl, dvs. polar kovalent binding. Dipolmomentet er årsaken til at molekylet kondenserer lettere enn Cl₂ og er en væske ved romtemperatur ($T_{\text{kokepunkt}}=76^{\circ}\text{C}$).

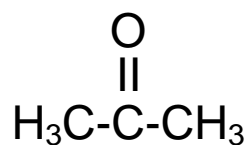
- b) Tegn molekylstrukturen til 3-bromo-toluen, 2,2,4-trimetylpentan (iso-oktan), aceton, 3-iodo-4-heptensyre og polyvinylklorid (PVC). Angi type hybridisering av karbonatomene i alle forbindelsene.
-



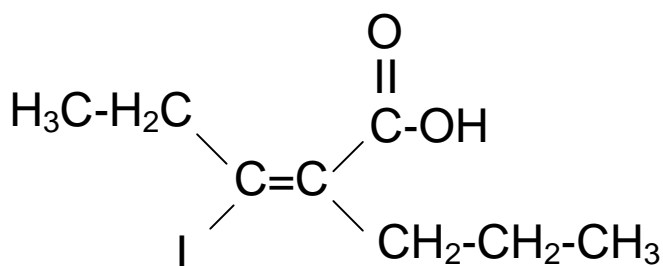
3-bromo-toluen



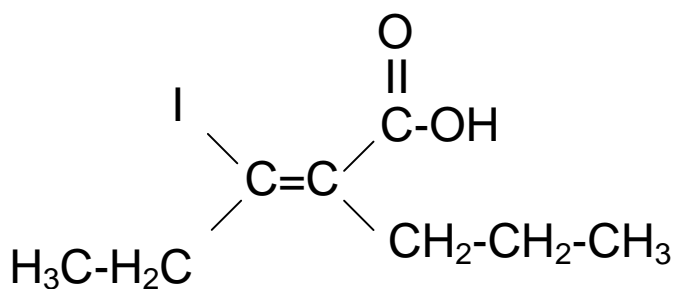
2,2,4-trimetylpentan



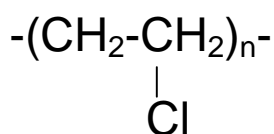
acetone



trans-3-iodo-4-heptensyre



cis-3-iodo-4-heptensyre



polyvinylklorid (monomer)

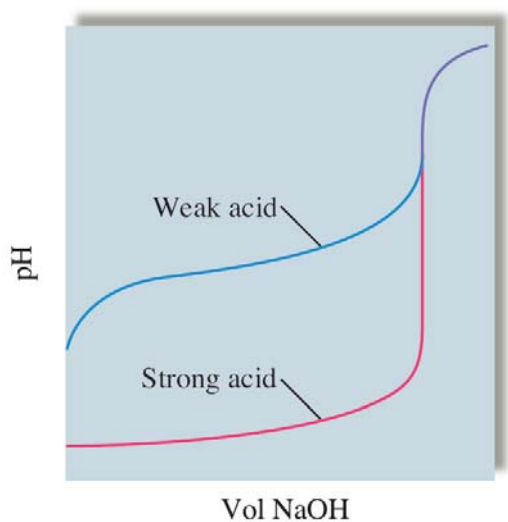
Bensenringen har delokaliserde elektroner, men har både sp^3 (enkelbinding) og sp^2 hybridisering (dobbelbinding)

2,2,4-trimetylpentan, acetone og polyvinylklorid er sp^3 hybridisert og 3-iodo-4-heptensyre er sp^2 hybridisert (dobbelbinding) og sp^3 (enkelbinding)

OPPGAVE 6

Blåsyre, HCN, er en svak syre.

- a) Tegn titrerkurven når blåsyre titreres med NaOH (sterk base).



Kun den svake syren skal tegnes inn

Titrercurve svak syre: $pK_a=9.21$

- b) Identifiser bufferområde og omslagspunkt, og beregn pH for disse.

Bufferområde: midt på den flate delen av "Weak acid" kurven i a)

$pH=pK_a=9.21$

Omslagspunkt: der kurven er brattest

pH beregning UTGÅR

- c) Angi en egnet indikator for denne titreringen.

UTGÅR

- d) Tegn titreringskurven for den treprotiske syren H_3PO_4 (fosforsyre) og merk av bufferområder og omslagspunkt.

Titrecurve for treprotisk syre

