NTNU
Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet

Fakultet for naturvitenskap og teknologi
Institutt for materialteknologi
Seksjon uorganisk kjemi

TMT4110 KJEMI

LØSNINGSFORSLAG TIL EKSAMEN MAI 2006

OPPGAVE 1

a)

$$\mathbf{Al\ (s) + 3\ H^+ = Al^{3+} + \tfrac{3}{2}\ H_2\ (g)}$$

$$\mathbf{Zn\ (s) + 2\ H^+ = Zn^{2+} + \ H_2\ (g)}$$

Vanndamptrykket i hydrogengassen: 17,5 Torr. $P_{H_2} = (756\text{-}17{,}5) \approx 740$ Torr

Antall mol hydrogen: $n = \dfrac{PV}{RT} = \dfrac{740 \times 2{,}81}{760 \times 0{,}082 \times 293} =$ **0,114 mol**

x mol Al + y mol Zn

$x \times 3/2$ mol $H_2 + y$ mol $H_2 = 0{,}114$ mol H_2

(x mol× 27 g mol^{-1}) + (y mol × 65,4 g mol^{-1}) = 4,36 g

$1{,}5\,x + y = 0{,}114$	× (65,4)
$27x + 65{,}4y = 4{,}36$	× (-1)

$98{,}1\,x - 27\,x = 7{,}46\text{-}4{,}36 = 3{,}10$

$x = 0{,}0436$ mol Al; $y = 0{,}0486$ mol Zn

Molbrøk av hydrogen: $\dfrac{x}{x+y} = \dfrac{0{,}0436}{0{,}0436 + 0{,}0486} =$ **0,473**

Molbrøk av sink: $\dfrac{y}{x+y} = \dfrac{0{,}0486}{0{,}0436 + 0{,}0486} =$ **0,527**

OPPGAVE 2

a) 0,75 M HA (HA=propionsyre) $K_{a,HA} = 10^{-4,87}$

$$HA = H^+ + A^-$$

$$[H^+] = [A^-]$$

$$\frac{H^+ \quad A^-}{[HA]} = 10^{-4,87} \qquad (1)$$

Antagelser: I $[H^+] >> 10^{-7}$

II $[H^+] << [HA]_o$

$$[H^+] = [A^-]$$

$$[H^+]^2 = 0{,}75 \times 10^{-4,87} = 10^{-4,99}$$

$[H^+] = 10^{-2,50}$ **pH = 2,50**

Kontroll av antagelser: Antagelse I: OK

Antagelse II: $10^{-2,50} << 0{,}75 = 10^{-0,12}$ OK

b) pH = 5,5 Sur løsning tilsatt NaOH brukes opp

$$HA + OH^- = A^- + H_2O$$

Ligning (1): $\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{10^{-4,87}}{[H^+]} = \frac{10^{-4,87}}{10^{-5,5}} = 4,27$

x mL 0,75 M HA + y mL 1,0 M NaOH → 1000 L buffer

$x + y = 1000$ x mL syre + (1000-x) mL NaOH

$[HA] = \left(0,75 \frac{mol}{L} \times \frac{1\ L}{1000\ mL}\right) x - \left(1,00 \frac{mol}{L} \times \frac{1\ L}{1000\ mL}\right) y$

$[A^-] = \left(1,00 \frac{mol}{L} \times \frac{1\ L}{1000\ mL}\right) y$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{\left(\frac{1,00\ mol}{1000\ mL}\right) y}{\left(\frac{0,75\ mol}{1000\ mL}\right) x - \left(\frac{1,00\ mol}{1000\ mL}\right) y} = \frac{1,00y}{0,75x - 1,00y} = \frac{1000 - x}{0,75x - (1000 - x)} = 4,27$$

$$\frac{1000 - x}{0,75x + x - 1000} = \frac{1000 - x}{1,75x - 1000} = 4,27$$

1000-x = 7,47x-4270 $x = \frac{5270}{8,47}$ = **622 mL syre**

y = (1000-622) mL = **378 mL NaOH**

OPPGAVE 3

a) $C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$

1 mol: $\Delta H°_r$ = -394 kJ **Det utvikles 394 kJ varme**

Spesifikk varmekapasitet for CO_2 (g) = 37 J mol^{-1} K^{-1}

Kalorimeterligningen: $q = C_P \times \Delta T$

$$\Delta T = \frac{q}{C_P} = \frac{394000\ J}{37\ J\ K^{-1}} = 10650\ K$$

$$\boldsymbol{T} = 10650 + 298 \approx \mathbf{11000\ K}$$

b)

	HCl (g)	=	HCl (aq)	
$\Delta H°_f$	-92		-167	kJ mol^{-1}

$$\mathbf{\Delta H°_r} = -167 + 92 = \mathbf{-75\ kJ}$$

$$\mathbf{\Delta T} = \frac{q}{C_P} = \frac{75000\ J}{75 \frac{J}{K\ mol} \times (1 + 55,5)\ mol} = \mathbf{18\ K}$$

$$\boldsymbol{T} = 273+18 = 291\ K$$

OPPGAVE 4

a) $ClO_3^- + Sb\ (s) \rightarrow HClO_2\ (aq) + SbO^+$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+V}{ClO_3^-} + 2\ e^- \rightarrow \overset{+III}{HClO_2} & \times 3 \\ \overset{0}{Sb\ (s)} \rightarrow \overset{+III}{SbO^+} + 3e^- & \times 2 \end{array}$$

$$3\ ClO_3^- + 2\ Sb\ (s) \rightarrow 3\ HClO_2 + 2\ SbO^+$$

Sur løsn., bal. med H^+ og H_2O: $5\ H^+ \rightarrow H_2O$

$$\mathbf{3\ ClO_3^- + 2\ Sb\ (s) + 5\ H^+ \rightarrow 3\ HClO_2 + 2\ SbO^+ + H_2O}$$

$$MnO_4^- \rightarrow O_2\ (g) + MnO_4^{2-}$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+VII}{MnO_4^-}\ e^- \rightarrow \overset{+VI}{MnO_4^{2-}} & \times 4 \\ \text{Basisk løsn., bal. med } OH^- \text{ og } H_2O\text{:}\quad \overset{-II}{4\ OH^-} \rightarrow \overset{0}{O_2\ (g)} + 4e^- + 2\ H_2O & \times 1 \end{array}$$

$$\mathbf{4\ MnO_4^- + 4\ OH^- \rightarrow 4\ MnO_4^{2-} + O_2\ (g) + 2\ H_2O}$$

Legg merke til at de to halvreaksjonene vi balanserer med, fines i tabell 21, side 138 og 139, SICD.

b) Halvcelle nr. 1: Sinkelektrode dypper i en løsning med pH=5,83
Halvcelle nr. 2: Sinkelektrode dypper i en løsning med pH=8,76
Siden det er oppgitt at løsningen er i likevekt med $Zn(OH)_2$:

$$Zn(OH)_2 = Zn^{2+} + 2\ OH^- \quad | \quad K_{sp} = 3{,}8\times10^{-17}$$

$$\left[Zn^{2+}\right] = \frac{3{,}8\times10^{-17}}{\left[OH^-\right]^2} = \frac{10^{-16{,}42}}{\left[OH^-\right]^2}$$

Halvcelle nr. 1: pOH = 8,17 $\quad [OH^-] = 10^{-8{,}17} \quad [Zn^{2+}] = \dfrac{3{,}8\times10^{-17}}{\left(10^{-8{,}17}\right)^2} = 0{,}83$

Halvcelle nr. 2: pOH = 5,24 $\quad [OH^-] = 10^{-5{,}24} \quad [Zn^{2+}] = \dfrac{3{,}8\times10^{-17}}{\left(10^{-5{,}24}\right)^2} = 1{,}15\times10^{-6}$

$$E = -\frac{0{,}059}{2}\log\frac{\left(10^{-8{,}17}\right)^2}{\left(10^{-5{,}24}\right)^2} = 0{,}0295\ (16{,}34 - 10{,}48) = \mathbf{0{,}173\ V}$$

Alternativt: $E = -\dfrac{0{,}059}{2}\log\dfrac{\left[OH^-\right]_1}{\left[OH^-\right]_2} = -\dfrac{0{,}059}{2}\log\dfrac{10^{-8{,}17}}{10^{-5{,}24}} = 0{,}173$ V etc.

OPPGAVE 5

a) $\boldsymbol{K_{sp}(Hg(OH)_2) = 3{,}6\times10^{-26}}$ $\qquad$ $\mathbf{Hg(OH)_2\ (s) = Hg^{2+} + 2\ OH^-}$

$$Hg(OH)_2\ (s) + 4\ Cl^- = HgCl_4^{2-} + 2\ OH^- \qquad (1)$$

Her dannes kompleksionet $HgCl_4^{2-}$ med stabilitetskonstanten $K = 10^{15{,}6}$ (tabell 20A)

$$Hg(OH)_2 = Hg^{2+} + 2\ OH^- \quad | \quad K_{sp}(Hg(OH)_2) = 3{,}6\times10^{-26}$$

$$\frac{Hg^{2+}(s) + 4\,Cl^- = HgCl_4^{2-} \quad | \; K = 10^{15,6}}{Hg(OH)_2(s) + 4\,Cl^- = HgCl_4^{2-} + 2\,OH^-} \qquad (1)$$

$\boldsymbol{K_1} = K \times K_{sp} = 10^{15,6} \times 3,6 \times 10^{-26} = \mathbf{1,43 \times 10^{-10}}$

$\boldsymbol{\Delta G°} = -RT \ln K = -8,314 \times 298 \times \ln 1,43 \times 10^{-10} \approx \mathbf{56\ kJ}$

b) $\dfrac{\left[HgCl_4^{2-}\right]\left[OH^-\right]^2}{\left[Cl^-\right]^4} = 1,43 \times 10^{-10}$

0,20 g $Hg(OH)_2 = \dfrac{0,20}{234,6} = 8,53 \times 10^{-4}$ mol

$$\left[Cl^-\right]^4 = \frac{\left[HgCl_4^{2-}\right]\left[OH^-\right]^2}{1,43\times10^{-10}} = \frac{\left(8,53\times10^{-4}\right)\left(2\times8,53\times10^{-4}\right)^2}{1,43\times10^{-10}} = 17,36$$

$\left[Cl^-\right] = 2,04$ mol $\qquad m_{NaCl} = 2,04 \times 58,4 = \mathbf{119\ g}$

Tilsats av HCl i stedet for NaCl ville ha forskjøvet likevekten lenger mot høyre

OPPGAVE 6

a) ΔG_f° **er mer negativ for α-HgS enn for β-HgS.**

	α-HgS (s)	+ O_2 (g)	= Hg (g)	+ SO_2 (g)	
ΔH_f°	-58	0	61	-297	kJ mol^{-1}
$S°$	82	205	175	248	J K^{-1} mol^{-1}

$\boldsymbol{\Delta H_r^o = -178\ kJ}$ $\qquad$ $\boldsymbol{\Delta S_r^o = 136\ J\ K^{-1}}$

Det dannes 2 mol gass av 1 mol gass. $\qquad$ **Stor positiv ΔS**

b) $\boldsymbol{\Delta G°} = \Delta H° - T\,\Delta S° = -178\,000 - 900 \times 136 \approx \mathbf{-\ 300\ kJ}$

ΔG° kan ikke regnes uavhengig av temperaturen. ΔG°(298 K) kan ikke brukes.

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = \frac{300000}{8,314\times900} = 40,1$$

$\boldsymbol{K = 10^{17,4}}$

OPPGAVE 7

a) - 2. ordens reaksjon har hastighetslov: Hastighet $= -\dfrac{d[A]}{dt} = k[A]^2$

- For at reaksjonen skal finne sted, må systemets energi overstige en minimumsverdi, *aktiveringsenergien.*
- Aktiveringsenergien kan reduseres ved hjelp av en katalysator,
- Eksempel.

b) $k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}$

$k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}}$

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

$$\ln\frac{1,1}{6,4} = -\frac{E_a}{8,314}\left(\frac{1}{823}-\frac{1}{898}\right) = -\frac{E_a}{8,314}\times 1,015\times 10^{-4}$$

$$\boldsymbol{E_a} = \frac{1,76}{1,22\times 10^{-5}} \approx \mathbf{144\ kJ}$$

OPPGAVE 8

a) Oktettregelen sier at atomene i 2. og 3. periode søker å oppnå 8 elektroner (edelgasskonfigurasjon) i ytterste skall.
Cl_2 – 2×7 = 14 elektroner. Full oktett rundt hvert Cl-atom i et 2-atomig molekyl.
NF_3 – N 5 elektroner 1×5 = 5
F 7 elektroner 3×7 = 21 Sum 26 elektroner
Full oktett rundt hvert F-atom (3×8=24) + 1 ledig elektronpar på N-atomet.
SO_2 – S 6 elektroner 1×6 = 6
O 6 elektroner 2×6 = 12 Sum 18 elektroner.
Med full oktett rundt hvert O-atom (16 elektroner) blir det kun 3 elektronpar rundt S-atomet. En av bindingene må gjøres til en dobbeltbinding. (Obs! Resonans!)
SeF_4 – Se 6 elektroner 1×6 = 6
F 7 elektroner 4×7 = 28 Sum 34 elektroner
Med full oktett rundt hvert F-atom (32 elektroner) blir det 5 elektronpar rundt Se-atomet[1], derav ett ledig.
Alle unntatt Cl_2 har dipolmoment.

b) Elektronparene i valensskallet søker størst mulig avstand mellom hverandre. Ikke-bindende elektronpar opptar større plass enn bindende. Dette gjør bindingsvinkelen mellom bindende par mindre enn den ideelle vinkel.
NF_3 – Trigonal pyramidal. Bindingsvinkelen noe mindre enn tetraedervinkelen
SO_2 – Vinklet molekyl. Bindingsvinkel 120°. 2 elektronpar i dobbeltbinding virker i denne sammenheng som en enkeltbinding. De tre atomene sitter i hjørnene av en likesidet trekant.

OPPGAVE 9

a) Elektronegativitet er et atoms evne til å trekke til seg elektroner.
Stor forskjell i elektronegativitet mellom atomer i en forbindelse tilsier polar binding (ionebinding). Liten forskjell tilsier ikke-polar binding (kovalent binding).
Van der Waalske bindinger er et fellesnavn for bindinger mellom molekylene i en gass.

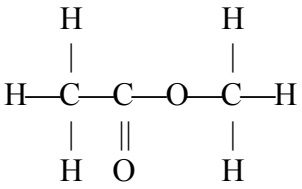
b) Na(s) – metallbinding. LiF(s) – ionebinding. CO_2 – kovalent binding i molekylene, van der Waals-krefter mellom molekylene. HCl (l) - kovalente bindinger i molekylene, hydrogenbindinger mellom molekylene. SiO_2 – tredimensjonal nettverkstruktur, Silisium tetraedrisk omgitt av 4 oksygen. - **Hydrogenbinding m/eksempler**

[1] Grunnstoff i 4. periode.

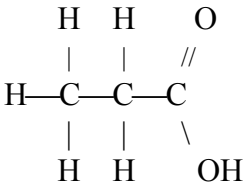
OPPGAVE 10

a) - 3-etyl-2.4-dimetylheksan 3-heksanon butyletanat

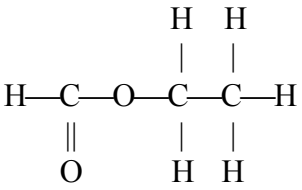
b)



metyletanat (metylacetat)



propansyre



etylmetanat (etylformiat)

Metoksyetanal

1-hydroksy-2-propanon

Etylformiat