TMT4110 KJEMI



LØSNINGSFORSLAG TIL ØVING NR. 11, VÅR 2015

OPPGAVE 1

- a) Lewisstrukturen til et molekyl representerer fordelingen av valenselektroner mellom atomene i molekylet. Vi finner strukturen utfra antall bindende og frie elektronpar knyttet til et atom. I de fleste stabile forbindelser danner atomene edelgasskonfigurasjon. Gjør da følgende:
 - finn antall valenselektroner til molekylet ved å legge sammen valenselektronene fra alle atomene i molekylet.
 - lag bindinger mellom atomene ved å dele elektronpar. Kan være både enkelt-, dobbelt- eller trippelbinding.
 - fordel resten av elektronene slik at oktett-regelen er oppfylt. (NB: Avvik fra oktettregelen finnes. Elementer fra og med periode 3 (f.eks. I, se deloppgave b) kan ha flere enn åtte elektroner rundt seg, noe som kan forklares på to måter. For det første er atomene store nok til at det er plass til flere enn åtte elektroner rundt dem, og i tillegg har de d-orbitaler som kan delta i kjemiske bindinger.)

 c) For noen molekyler finnes det flere enn en mulig plassering av enkelt- og dobbeltbindinger. For disse tegnes resonansstrukturer som skilles med ↔.
 Resonansstrukturene gjør flere bindinger i molekylet like og energien er lavere enn for hver bidragsyter. Man oppnår et mer realistisk bilde av molekylet.

- d) Strukturen gir info om det er enkelt-, dobbelt- eller trippelbinding og angir derfor relativ bindingsstyrke.
- e) HOCl₃
- f) Valensskallelektronrepulsjonsteorien (VSEPR). I et molekyl vil elektronparene rundt sentralatomet være anordnet i rommet slik at frastøtningen mellom dem blir minimal. Antallet elektronpar rundt sentralatomet vil da bestemme hva slags geometrisk anordning de vil få. Ledige/frie elektronpar og dobbelt- (trippelt-) bindinger vil kreve større plass på sentralatomet og perturbere molekylstrukturen slik at bindingsvinkler mellom bindende elektronpar blir mindre enn forventet.
- g) ICl₂: Trigonal bipyramidalt utgangspunkt. Tre frie elektronpar i de ekvatorielle posisjonene => lineært molekyl, 180° bindingsvinkel HClO₃: Tetraedrisk utgangspunkt. Ett fritt elektronpar gir trigonal pyramide-formet molekyl. Vinkel O-Cl-O < 109° pga. at fritt elektronpar krever mer plass enn enkeltbindinger. SO₃: Trigonalt plant molekyl. 120°.

OPPGAVE 2

a)

SF₄:

$$6 e^{-} + 4*7e^{-} => 34 e^{-}$$

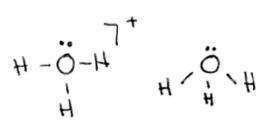
5-koordinert => trigonalt bipyramidalt utgangspunkt

Ledig elektronpar i ekvatoriell posisjon som tar mer plass en atomer => bøyer molekylet => **sagkrakk/ vippehuske** m/vinkler noe mindre enn i ideell struktur

$$H_3O^+$$
:
6 e⁻ + 3*1e⁻ - 1e⁻ => 8 e⁻

4-koordinert => tetraedrisk utgangspunkt

Ledig elektronopar i ene posisjonen => **Trigonal pyramidal** m/ vinkler noe mindre enn 109°



$$IF_4$$
:
7 e⁻ + 4*7e⁻ + 1 e⁻ => 36 e⁻

6-koordinert => oktaedrisk utgangspunkt.

Ledig elektronpar i aksielle posisjoner => **Plankvadratisk** m/vinkler = 90°



Dipolmoment: H₃O⁺ og SF₄

b)

Ionisering: $X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}$

Ioniseringsenergier øker mot høyre og avtar nedover

Elektronaffinitet: $X(g) + e^{-} \rightarrow X^{-}(g)$ Generelt høyest lengst til høyre

(Svaret finnes også i SI)

c) Avhengig av hvor mange C'er som er bundet til N'et i den funksjonelle –NH₂-gruppa.

OPPGAVE 3

a) <u>Kovalent binding:</u> Elektroner er delt mellom atomene ved å danne elektronpar (hvert atom bidrar). Tiltrekning mellom protoner og elektroner. Mellom ikke-metalliske atomer. Eks: H₂, CO₂, CO.

<u>Ionebinding:</u> Ioneforbindelser mellom kationer og anioner. Valenselektronene fra kationet er overført (fullstendig) til anionet. Tiltrekning mellom kationer (metalliske) og anioner (ikke-metalliske). Kan sees på som pakking av kuler (NB: størrelsen). Esk: NaCl, KCl, K₂SO₄.

<u>Metallbinding:</u> Valenselektronene deles mellom alle kjernene. Kan sees på som kationer i en sjø av elektroner. Gjør at de leder strøm og varme godt. Tiltrekning mellom kationer og elektroner. Eks: Cu, Fe, Ag, ...

b) Elektronegativitet (EN) angir atomets evne til å til å holde på elektroner (negativ ladning). Høy EN øverst til høyre i periodesystemet, lav nede til venstre. Stor forskjell i EN (> 1,5) mellom to atomer i en forbindelse indikerer ionebinding. Liten forskjell indikerer kovalent binding.

OPPGAVE 4

a) NH₃: Totalt 8 valenselektroner.

- => tetraedrisk utgangspunkt
- => ledig elektronpar tar mer plass, dvs. H-N-H vinkel < 109°
- => Trigonal pyramidal m/ H-N-H vinkel < 109° (107°)

b)

c) CH₄: ideelt tetraeder, bindingsvinkel 109,5°.

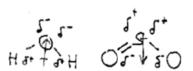
H₂O: tetraedrisk plassering av 4 elektronpar, bøyd molekyl, det ikke-bindende elektronparet trenger større plass bindingsvinkel mindre enn 109,5°.

BF₃: tre elektronpar plassert med 120° vinkel, trigonalt plant molekyl.

XeF₄: seks elektronpar rundt sentralatomet, oktaedrisk plassert, plankvadratisk molekyl fordi de to frie elektronparene plasseres over og under molekylplanet. Bindingsvinkel 90°.

SO₂: tre elektronpar rundt sentralatomet, trigonal plan geometri, bøyd molekyl, det ikke-bindende elektronparet trenger større plass, bindingsvinkel mindre enn 120°.

d)

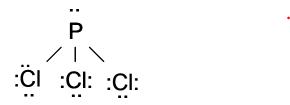


e) Vann har to enkeltbindinger mellom O og H samt to ledige elektronpar på O. Elektronpar krever mer plass enn bindinger og disse vil skyve bindingene mot hverandre. Dermed blir vinkelen mellom H-O-H mindre enn tetraedervinkelen.

OPPGAVE 5

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. Lewisstruktur og VSEPR-teori tilsier tetraedrisk symmetri med vinkler på litt mindre enn 109°, siden det ledige elektronparet på P krever større plass enn bindingene mellom P og Cl. Molekylformen kalles trigonal pyramide.



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

 PCl_3 er en mellomvariant av Cl_2 og NaCl, dvs. polar kovalent binding. Dipolmomentet er årsaken til at molekylet kondenserer lettere enn Cl_2 og er en væske ved romtemperatur ($T_{kokepunkt}$ =76°C).

OPPGAVE 6

a) Halvreaksjonene på reduksjonsform blir:

$$Pb^{2+} + 2e^{-} = Pb$$
 $E^{\circ} = -0.13 \text{ V}$ (Oppgitt i SI CD)
 $Ag^{+} + e^{-} = Ag$ $E^{\circ} = 0.80 \text{ V}$

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

OKS Pb = Pb²⁺ + 2e⁻
$$E^{\circ}$$
 = 0,13 V
RED Ag + e⁻ = Ag |·2 E° = 0,80 V

$$2 \text{ Ag}^+ + \text{ Pb} = 2 \text{ Ag} + \text{ Pb}^{2+} \qquad E_{\text{celle}}^{\text{o}} = 0.93 \text{ V}$$

Cellereaksjonen under standard betingelser blir:

$$2 \text{ Ag}^+(\text{aq}, 1 \text{ M}) + \text{Pb}(\text{s}) = 2 \text{ Ag}(\text{a}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}, 1 \text{ M})$$
 (1) Vi skal imidlertid finne cellepotensialet under ikke-standard betingelser (dvs. $[\text{Pb}^{2+}] = 0.10 \text{ M} \text{ og} [\text{Ag}^+] = 0.10 \text{ M}$).

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:
$$E_{\text{celle}} = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{\left[\text{Pb}^{2+} \right]}{\left[\text{Ag}^{+} \right]^{2}}$$
 $n = \text{mol elektroner}$
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 AgNO₃ (aq) vil AgI (s) utfelles. Vi får reaksjonsligningen Ag^{+} (aq) + I^{-} (aq) = AgI (s)
- c) Halvcellepotensialet i høyre halvcelle kan fortsatt bli bestemt ut fra halvcelle-reaksjonen $Ag^+ + e^- = Ag$

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

$$E_{\text{celle}} = E^o - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Pb^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

hvor $[Pb^{2+}] = 0.10 \text{ M}$ (som tidligere), mens $[Ag^+]$ er Ag^+ -konsentrasjonen <u>etter</u> tilsats av KI. $[Ag^+]$ gis av uttrykket for løselighetsproduktet, K_{sp} .

$$\left[Ag^{+}\right] = \frac{K_{sp}}{\left[I^{-}\right]} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{0.020} = 4.15 \times 10^{-15}$$

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

$$E_{\text{celle}} = 0.93 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.10}{(4.15 \times 10^{-15})^2} = \frac{0.11 \text{ V}}{}$$

Alternativ løsning:

Den skarpe iakttager vil legge merke til at vi etter tilsats av KI også har AgI (s) og Γ i tillegg til Ag⁺ til stede i "høyre" halvcelle. Dermed får vi faktisk en alternativ halvcellereaksjon som på reduksjonsform blir:

$$AgI(s) + e^{-} = Ag(s) + I^{-}$$
 $E^{\circ} = -0.15 \text{ V}$ (oppgitt i SI)

Vi får videre en <u>alternativ cellereaksjon</u> ut fra en tilsvarende betraktning som over.

OKS
$$Ag + I^{-} = AgI + e^{-} | \cdot 2$$
 $E^{\circ} = 0.15 \text{ V}$
RED $Pb^{2+} + 2e^{-} = Pb$ $E^{\circ} = -0.13 \text{ V}$
 $Pb^{2+} + 2 Ag + 2 I^{-} = Pb + 2 AgI$ $E^{\circ} = 0.02 \text{ V}$

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

$$E_{\text{celle}} = E_{\text{celle}}^{o} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{\left[Pb^{2^{+}}\right] \times \left[\Gamma\right]^{2}} = 0,02 - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,10 \times 0,020^{2}} = -0,11 \text{ V}$$

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

$$Pb + 2 AgI = Pb^{2+} + 2 Ag + 2I^{-}$$

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.