



TMT4110 KJEMI

LØSNINGSFORSLAG TIL EKSAMEN MAI 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.

- 0,036 M HNO_2 . $K_a = 7,08 \times 10^{-4}$.

Dominerende spesier ved likevekt: HNO_2 , NO_2^- , H_2O , H^+ .

Sur løsning. Antar at vi kan se bort fra vannets egendissosiasjon.

	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$			
Før:	0,036	0	0	M
Endring:	-x	+x	+x	M
Etter:	0,036-x	x	x	M

$$\frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = 7,08 \times 10^{-4} \quad \frac{x^2}{0,036 - x} = 7,08 \times 10^{-4}$$

Antar $x \ll 0,036$

$$x^2 = 0,036 \times 7,08 \times 10^{-4} = 2,55 \times 10^{-5} \quad x = [\text{H}^+] = 5,05 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = 2,3$$

$$\text{Kontroll av antagelsen: } \frac{5,05 \times 10^{-3}}{0,036} = 14,0 \%$$

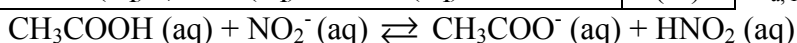
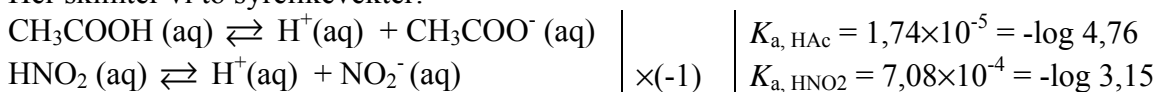
Avviket er over 10%-grensen. Antagelsen holder ikke. Løser 2. gradsligningen

$$x^2 + 7,08 \times 10^{-4} x - 2,55 \times 10^{-5} = 0$$

$$(\text{Positiv rot}): x = 4,7 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = 2,33$$

- b) $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{HNO}_2(\text{aq})$

Her skimter vi to syrelikevekter:



$$K = \frac{K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}}}{K_{a, \text{HNO}_2}} = \frac{1,74 \times 10^{-5}}{7,08 \times 10^{-4}} = 0,025 \quad \left(\frac{10^{-4,76}}{10^{-3,15}} \right) = 10^{-1,61}$$

OPPGAVE 2

- a) $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$

ΔH_f°	-366	-133	-207	kJ mol^{-1}
ΔS°	151	111	147	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

$$\Delta H_r^\circ = 26 \text{ kJ}; \quad \Delta S_r^\circ = 107 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = 26000 - 298 \times 107 = -6 \text{ kJ}$$

Prosessen er frivillig trass i at reaksjonsentalpien er ganske stor og positiv.

Oppløsningsprosessen er endoterm idet det opptas en varmemengde på 26000 J pr. mol NH_4NO_3 (s) som løses. Denne varmemengde tas fra vannløsningen som dermed blir avkjølt.

$$40 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 \text{ er } \frac{40 \text{ g}}{80,0 \text{ g mol}^{-1}} = 0,5 \text{ mol. Løsningen inneholder 0,5 mol}$$

ammoniumioner og 0,5 liter vann, som kan regnes som 500 g vann. 500 g vann omregnet til mol blir $\frac{500 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 27,8 \text{ mol}$. I alt blir det 0,5 mol natriumnitrat og 27,8 mol vann..

$$\Delta T = \frac{q}{nC_p} = \frac{0,5 \text{ mol} \times 26000 \text{ J mol}^{-1}}{75 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \times (0,5 + 27,8) \text{ mol}} = 6,3 \text{ K}$$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} - 6,3 \text{ }^\circ\text{C} = 18,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

b) $\Delta G^\circ = -RT \ln K_w = -8,314 \times 298 \ln 10^{-14} = 79867 \text{ J} \approx 80 \text{ kJ}$

Samme resultat får man ved å slå opp verdier for ΔG° i SICD for reaktanter og produkter, og regne ut på vanlig måte: $(-157 + 237) = 80 \text{ kJ}$

For å beregne ΔG under de øvrige betingelsene bruker vi ligningen $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$.

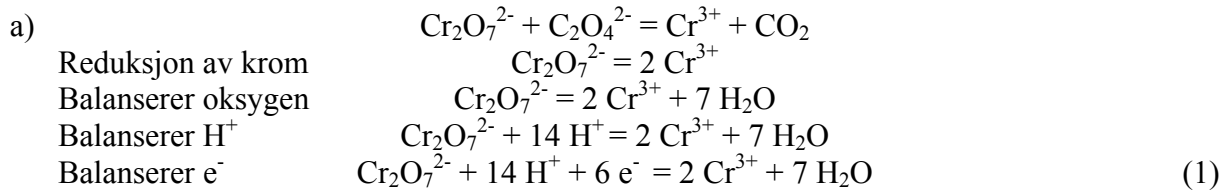
$$Q = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-].$$

Når $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ og $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$, har vi likevekt. Da er $Q = K$, og dermed $\Delta G = 0$.

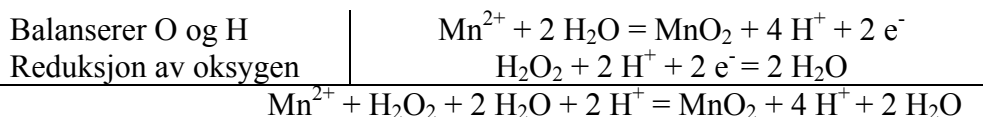
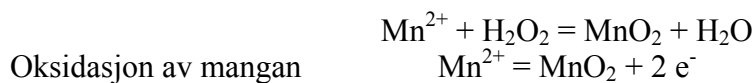
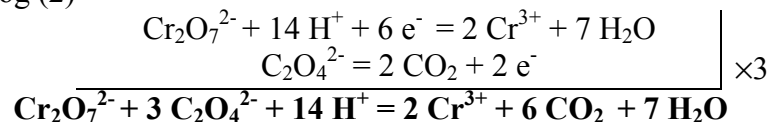
Når $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ og $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, er $Q \neq K$, og dermed $\Delta G \neq 0$
 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = \Delta G^\circ + RT \ln 1,0 \times 10^{-3} \times 1,0 \times 10^{-4} =$
 $80000 \text{ J} + 8,314 \times 298 \text{ J} \times 1,0 \times 10^{-7} = 80000 \text{ J} - 40000 \text{ J} = 40 \text{ kJ}$

Når $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-12} \text{ M}$ og $[\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-8} \text{ M}$, er også $Q \neq K$, og dermed $\Delta G \neq 0$
 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = \Delta G^\circ + RT \ln 1,0 \times 10^{-12} \times 1,0 \times 10^{-8} =$
 $80000 \text{ J} + 8,314 \times 298 \text{ J} \times 1,0 \times 10^{-20} = 80000 \text{ J} - 114096 \text{ J} = -34,1 \text{ kJ}$

OPPGAVE 3



Kombinerer (1) og (2)



Det vil si at $\frac{(4,0 \times 10^{-3} \text{ M})^y}{(2,0 \times 10^{-3} \text{ M})^y} = 2^y = 2$ $2^y = 2$ $y = 1$

Reaksjonen er 1. orden i H_2 . Hastighetsloven er altså gitt ved

$$\text{hastighet} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

Hastighetskonstanten k kan beregnes ved å bruke data fra hvilken som helst av forsøkene.

Vi omordner hastighetsloven

$$k = \frac{\text{hastighet}}{[\text{NO}]^2[\text{H}_2]} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Vi benytter data fra forsøk 2

$$k = \frac{5,0 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}}{(10,0 \times 10^{-3} \text{ M})^2 (2,0 \times 10^{-3} \text{ M})} = 2,5 \times 10^2 \text{ /M}^2 \text{ s}$$

$$\text{Reaksjonshastigheten} = (2,5 \times 10^2 \text{ /M}^2 \text{ s})(12,0 \times 10^{-3} \text{ M})^2 (6,0 \times 10^{-3} \text{ M}) = 2,2 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

- b) For å kunne reagere må molekyler som kolliderer med hverandre, ha en samlet kinetisk energi som er større eller lik en minsteverdi, som vi kaller aktiveringsenergien.

Ligningen som gir sammenhengen mellom hastighetskonstanten og aktiveringsenergien står i formelarket.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Setter opp en ligning for hver av to temperaturer:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2}$$

Subtrahering av $\ln k_2$ fra $\ln k_1$ gir

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

Innsetting av tallverdier:

$$\ln \frac{3,46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{k_2} = \frac{50,2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left[\frac{298 \text{ K} - 350 \text{ K}}{(298 \text{ K})(350 \text{ K})} \right] = 3,01$$

$$\frac{3,46 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{k_2} = e^{-3,01} = 0,0493$$

$$k_2 = 0,702 \text{ s}^{-1}$$

Aktiveringsenergien kan senkes ved å bruke en katalysator. Det er et stoff som øker en kjemisk reaksjons hastighet ved å åpne en alternativ reaksjonsveg uten selv å bli forbrukt.

OPPGAVE 5

- a)
- | | | |
|--------------------|---|------------------------------------|
| | $2 \text{ Hg (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = 2 \text{ HgO (s)}$ | |
| ΔH°_f | 61 0 -91 | kJ mol^{-1} |
| ΔS° | 175 205 70 | $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| ΔG°_f | 32 0 -59 | kJ mol^{-1} |
- $$\Delta H^\circ_r = 2 \text{ mol} \times (-91 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2 \text{ mol} \times 61 \text{ kJ mol}^{-1} = -304 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_r = 2 \text{ mol} \times 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 2 \text{ mol} \times 175 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \mathbf{-415 \text{ J K}^{-1}}$$

$$\Delta G^\circ_r = 2 \text{ mol} \times (-59 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2 \text{ mol} \times 32 \text{ kJ mol}^{-1} = \mathbf{-182 \text{ kJ}}$$

$$\ln K_{298} = -\frac{\Delta G^\circ_r}{RT} = -\frac{-182000}{8,314 \times 298} = 73,5$$

$$\mathbf{K_{298} = 8 \times 10^{31}}$$

$$\ln K_{600} = -\frac{\Delta G^\circ_r}{RT} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H^\circ_r}{T} - \Delta S^\circ_r \right) = -\frac{1}{8,314} \left(\frac{-304000}{600} + 415 \right) = 11,03$$

$$\mathbf{K_{600} = 61425}$$

$$\ln K = 0 \qquad \Delta G^\circ_r = 0 \qquad \Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ_r}{\Delta S^\circ_r} = \frac{304000}{415} = 732 \text{ K}$$

- 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.
 - Atomer med vidt forskjellig elektronegativitet vil gjerne danne ionebindinger, har bindingen ione karakter. Atomer med nokså lik elektronegativitet vil gjerne danne polare kovalente bindinger. Atomer med lav elektronegativitet vil gjerne danne metallbinding.

OPPGAVE 6

- a) Alle atomer som inngår i kjemiske forbindelser søker å oppnå 8 elektroner i ytterste skall (8 "valenselektroner"). Dette er en elektronkonfigurasjon som tilsvarer en edelgass, og benevnes deretter. Unntak: Hydrogen søker en elektronkonfigurasjon på 2 elektroner. Atomer med færre enn 4 valenselektroner (2 og 3) må nøye seg med færre enn 8 elektroner i ytterste skall. Jf. AlCl_3 nedenfor. Atomer med d-elektroner (fra og med 4. periode) har plass til mer enn 8 elektroner i ytterste skall. Jf. I_3^- -ionet nedenfor.

SiCl_4 .

Si: 4 valenselektroner. Cl: 7 valenselektroner

Sum valenselektroner: $4 + 4 \times 7 = 32$

4 bindinger: 8 elektroner

Resten, 24 elektroner, fordeles med 6 på hvert Cl-atom, $6 \times 4 = 24$.

De 4 bindingene søker størst mulig innbyrdes avstand. De peker derfor mot de fire hjørnene av et likesidet tetraeder.

Tetraedrisk molekyl. Bindingsvinkel $109,5^\circ$

AlCl_3

Al: 3 valenselektroner, Cl: 7 valenselektroner

Sum valenselektroner: $3 + 3 \times 7 = 24$

3 bindinger: 6 elektroner

Resten, 18 elektroner, fordeles med 6 på hvert Cl-atom, $6 \times 3 = 18$

De 3 bindingene søker størst mulig innbyrdes avstand. De peker derfor mot de tre hjørnene av en likesidet trekant.

Plant trigonal molekyl. Bindingsvinkel 120°

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

Hvert karbon er bundet til to hydrogenatomer og ett annet karbonatom.

C: 4 valenselektroner, H: 1 valenselektron

Sum valenselektroner: $2 \times 4 + 4 \times 1 = 12$

6 bindinger: 12 elektroner. (Dobbeltbindingen har 2 elektronpar.)

VSEPR-modellen betrakter dobbeltbindingen som en enkeltbinding, slik at hvert C-atom anses som omgitt av tre bindende par og ingen ensomme par. Anordningen rundt hvert C-atom blir derfor plan trigonal, akkurat som AlCl_3 . Bindingsvinklene ventes å bli 120° .

I_3^-

Antar et lineært ion. Hvert I atom har 7 elektroner

Sum valenselektroner: $3 \times 7 = 21$. I tillegg 1 elektron for ioneladningen.

2 bindinger: 4 elektroner. Rest: 18 elektroner. Av disse går 16 til de tre atomene for å oppfylle oktettregelen. De to siste danner et femte elektronpar rundt sentralatomet. (I står i 5. periode og kan ha 5 elektronpar.) De 5 elektronparene har en plan bipyramidal konfigurasjon. Det vil se ut at 3 par danner en likesidet trekant, som danner basis i hver sitt tetraeder, og de 2 siste parene peker mot hjørnet i hvert sitt tetraeder. Ionet er **lineært**

b) Homopolymer: En polymer sammensatt av kun én type monomer.

Kopolymer: En polymer som inneholder to eller flere monomere.

Polyetylen: $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$

Polyvinylklorid: $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$

Cl

Polystyren: $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$

Bensenring

Nylon er en kopolymer av heksametylendiamin (eller bare et diamin) og adipinsyre (en dikarboksylsyre)

Homopolymere: Polyetylen, polyvinylklorid, polystyren.

Kopolymere: Nylon