



NTNU
NORGES TEKNISK- VITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR MATERIALTEKNOLOGI

Faglig kontakt under eksamen:

Kjell Wiik; Tel.: 73594082/Mob. tel.: 922 65 039

Bokmål
(Nynorsk tekst s. 7-12)

EKSAMEN
TMT4112 KJEMI
Fredag 18. desember, 2009
Tid: kl. 0900 – 1300 (4 timer)

LØSNINGSFORSLAG

Hjelpemidler: B2-Typegodkjent kalkulator med tomt minne, i henhold til utarbeidet liste. Aylward & Findlay: SI-Chemical Data. (referert til som "SI-CD" i teksten)

Sensur i uke 2 (2010).

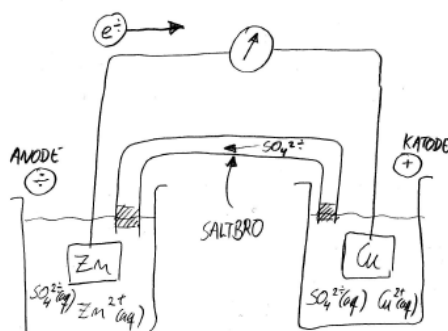
Oppgave 1. (Elektrokjemi)

a) Følgende cellediagram beskriver en galvanisk celle:

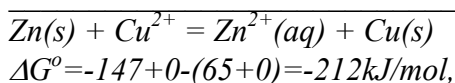


Konsentrasjonen av metallioner er etablert ved å løse hhv. kopper- og sink sulfat i vann.

- i) Tegn den galvaniske cellen og angi hva som er anode og katode samt hvordan elektroner og ioner beveger seg. Oppgi også polaritet (+ eller -) på elektrodene.

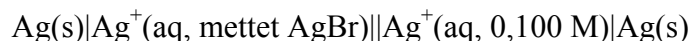


- ii) Skriv opp totalreaksjonen og beregn ΔG° for denne reaksjonen. Hva er standard celledøspenning basert på beregnet fri energi?



$$\Delta G^\circ = nFE^\circ, E^\circ = \Delta G^\circ / nF = (-212000) / (2 \cdot 96485) = -1,10 \text{ V}$$

- b) For cellen:



Har man målt en celledøspenning lik 0,305V ved 25°C.

- i) Beregn $[\text{Ag}^+]$ i den mettede AgBr-løsningen.

$$\text{Ag(s)}_A + \text{Ag}^+(\text{aq})_K = \text{Ag(s)}_K + \text{Ag}^+(\text{aq})_A$$

$$E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q = E^\circ - (RT/nF) \ln ([\text{Ag}^+(\text{aq})_A] / [\text{Ag}^+(\text{aq})_K])$$

$$\ln ([\text{Ag}^+(\text{aq})_A]) = (nF(E^\circ - E) / RT) + \ln ([\text{Ag}^+(\text{aq})_K])$$

$$= ((1 \cdot 96485(0 - 0,305)) / (8,314 \cdot 298)) + \ln(0,1) = -14,18$$

$$[\text{Ag}^+(\text{aq})_A] = \exp(-14,18) = 6,94 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

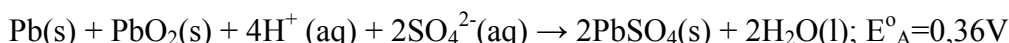
- ii) Beregn løselighetsproduktet, K_{sp} , for AgBr ved 25°C.

$$\text{AgBr(s)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]; [\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 6,94 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$K_{sp} = (6,94 \cdot 10^{-7})^2 = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

- c) Når et tradisjonelt bilbatteri (blyakkumulator) leverer strøm kan vi skrive totalreaksjonen som følger:

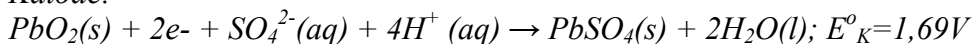


- i) Angi anode og katodereaksjonen og beregn standard cellepotensial ut fra data i SI-CD

Anode:

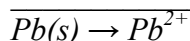


Katode:



$$E^\circ_{\text{celle}} = E^\circ_A + E^\circ_K = 0,36 \text{ V} + 1,69 \text{ V} = 2,05 \text{ V}$$

- ii) For å starte en bil må bilbatteriet levere en strøm på 450 A i 10 sekunder. Beregn hvor mange gram bly (metall) som må oksideres til 2-verdige blyioner (i PbSO_4) i denne prosessen.



$$n_{e^-} = (It)/F = (450 \cdot 10 / 96485) = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol elektroner}$$

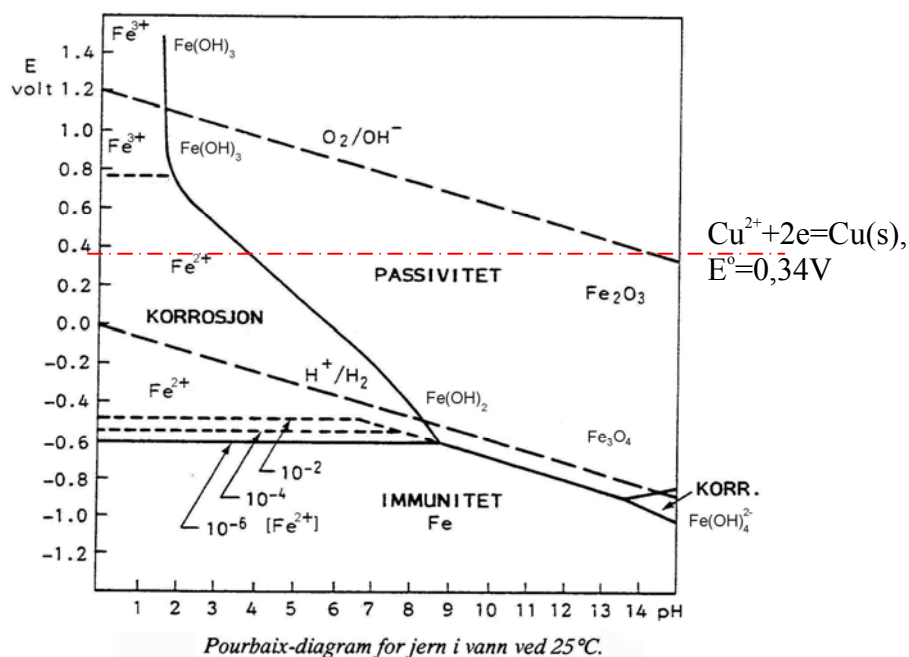
$$m_{\text{Pb}} = n_{\text{Pb}} M_{\text{Pb}} = (n_{e^-}/2) M_{\text{Pb}} = (4,66 \cdot 10^{-2} / 2) 207,19 = 4,83 \text{ g}$$

Oppgave 2. (Korrosjon)

- a) En lagertank av jern (Fe) er nedgravd i fuktig jord med rikelig tilgang på oksygen. Angi tre mulige måter å beskytte lagertanken mot korrosjon.

Maling, offeranode (f.eks. Mg eller Zn), påsette spenning

- b) Figuren nedenfor viser Pourbaix-diagrammet for jern i vann ved 25°C.



- i) Med utgangspunkt i diagrammet forklar meget kort hva begrepene "Passivitet" og "Immunitet" betyr.

Passivitet: Det dannes et tett oksidsjikt på overflaten som beskytter mot videre korrosjon.

Immunitet: Termodynamisk ikke mulig å få korrosjon ($\Delta G > 0$, $E_{\text{celle}} < 0$)

- ii) Betong er et sprøtt materiale og må forsterkes med armeringsjern når det benyttes som bygningsmateriale. Anta at en eventuell katodereaksjon foregår uten tilgang på oksygen og gi et begrunnet svar på hvilket krav som må stilles til betongens pH-verdi dersom ikke armeringsjernet skal "tæres bort" av korrosjon.

Ph bør ca. ligge i intervallet: $9 < pH < 13$. Dvs. i området hvor det dannes 3-verdig jern og overflaten til armeringsjernet passiveres.

- iii) To mulige katodereaksjoner er angitt i diagrammet, hhv. uten tilgang og med tilgang på oksygen. Angi halvreaksjonene (på reduksjonsform) som beskriver disse to katodereaksjonene.

$2H^+(aq) + 2e^- = H_2(g)$, dvs. uten tilgang på oksygen.

$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- = 4OH^-(aq)$, dvs. med tilgang på oksygen.

- iv) Vis (kort) hvordan Nernst likning kan benyttes til å generere linjen for katodereaksjonen som finner sted ved tilgang på oksygen. (Tips: Du antar at aktiviteten av oksygen oppløst i H_2O er 1. Kfr. også Tabell 21 i SI-CD).

$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- = 4OH^-(aq)$; $E^\circ = 0,4V$

Nernst likning:

$$E = E^\circ - (0,0591/n) \log[OH^-]^4$$

$$= E^\circ - 0,0591 \log[OH^-] = E^\circ + 0,0591 \cdot pOH$$

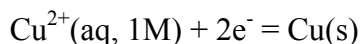
$$pH + pOH = 14$$

$$= E^\circ + 0,0591(14 - pH)$$

$$= 0,4 + 0,83 - 0,0591 \cdot pH$$

$\Rightarrow E = 1,23 - 0,0591 \cdot pH$ (dvs. rett linje med vinkelkoeffisient $-0,0591$ som krysser ordinaten ($pH=0$) ved $1,23V$).

- v) Lag en skisse hvor du viser hvor linjen (potensialet) for halvcelle reaksjonen:



vil ligge i i forhold til de stiplede linjene H^+/H_2 og O_2/OH^- . Benytt så dette enkle Pourbaix diagrammet til å avgjøre hva som skjer når metallisk kopper (Cu) ligger i en løsning av 1 M $CuSO_4(aq)$ ved $pH=2$ og tilgang på oksygen.

$Cu^{2+}(aq, 1M) + 2e^- = Cu(s)$; $E^\circ = 0,34V$

Se horisontal stiplet linje i Pourbaix diagrammet. Ved tilgang på oksygen vil Cu korrodere ved alle pH. $E^\circ_{celle} > 0$

- vi) Beskriv hva som skjer dersom det er fravær av oppløst oxygen i $CuSO_4$ -løsningen over. pH er fremdeles lik 2.

Cu vil være immunt, dvs. $E^\circ_{celle} < 0$

Oppgave 3. (Termodynamikk)

Vi tar utgangspunkt i følgende likevekt (dekomponering av $N_2O_4(g)$):



Termodynamiske data finner du i SI-CD og du kan anta at reaksjons-entalpier og -entropier er uavhengig av temperatur.

a) Beregn likevektkonstanten for reaksjonen ved $25^\circ C$.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = 251 - 98 = 4,0 \text{ kJ/mol}$$

$$K = \exp(-\Delta G^\circ / RT) = \exp(-4000 / (8,314 \cdot 298)) = 0,2$$

b) Anta at totaltrykket er 1,00 atm og beregn ved hvilken temperatur ($^\circ C$) likevektsblandingen vil inneholde like mye av hver av de to gassene (tenk mol når du tenker mengde!).

$$\Delta H^\circ_{rx} = 2 \cdot 33 - 9 = 57 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ_{rx} = 2 \cdot 240 - 304 = 176 \text{ J/K mol}$$

$$P_{N_2O_4} + P_{NO_2} = 1,0 \text{ atm}$$

$$P_{N_2O_4} = P_{NO_2}$$

$$\Rightarrow P_{N_2O_4} = P_{NO_2} = 0,5 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow K = (P_{NO_2})^2 / P_{N_2O_4} = (0,5)^2 / 0,5 = 0,5$$

$$\Delta G^\circ_{rx} = \Delta H^\circ_{rx} - T \Delta S^\circ_{rx} = -RT \ln K$$

$$\Rightarrow T = \Delta H^\circ_{rx} / (\Delta S^\circ_{rx} - R \ln K) = 57000 / (176 - 8,314 \ln 0,5) = 313,6 \text{ K} = 40^\circ C$$

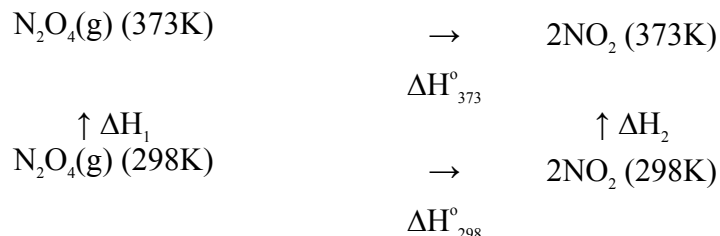
c) Anta at du ønsker å dekomponere så mye $N_2O_4(g)$ som mulig, benytt Le Chateliers prinsipp og argumenter for hvilket trykk (høyt/lavt) og temperatur (høy/lav) du ville benytte.

Lavt trykk (systemet responderer ved å dekomponere mer N_2O_4 for å øke trykket) og høy temperatur ($\Delta H > 0$).

d) Beregn reaksjonsentalpien for reaksjon (1) ved $100^\circ C$ ved også å ta hensyn til den spesifikke varmekapasiteten til de to gass-speciene. Benytt data fra SI-CD, du kan

anta at varmekapasitetene er uavhengig av temperaturen i det aktuelle temperaturintervallet.

Siden entalpien er en tilstandsfunksjon er den uavhengig av reaksjonsveien (f.eks. Hess' lov).



$$\Delta H_1 + \Delta H^\circ_{373} - \Delta H_2 - \Delta H^\circ_{298} = 0$$

$$\Delta H^\circ_{373} = \Delta H_2 - \Delta H_1 + \Delta H^\circ_{298}$$

$$\Delta H_1 = C_{p, \text{N}_2\text{O}_4}(T_2 - T_1) = 77(373 - 298) = 5,775 \text{ kJ}$$

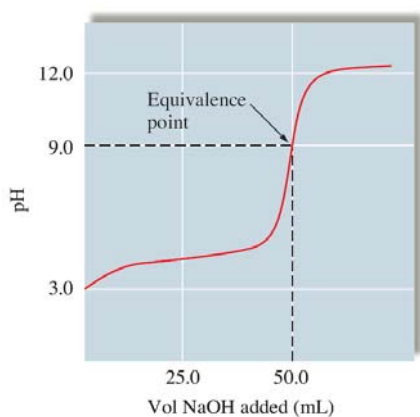
$$\Delta H_2 = C_{p, \text{NO}_2}(T_2 - T_1) = 2 \cdot 37(373 - 298) = 5,550 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ_{373} = \Delta H_2 - \Delta H_1 + \Delta H^\circ_{298} = 5,550 - 5,775 + 57 = -0,225 + 57 = 56,775$$

(Reaksjonsentalpien endres ca. 0,4%. Dvs. god antagelse å anta temperaturuavhengige reaksjonsentalpier i dette temperaturintervallet).

Oppgave 4. (Syrer/baser, titrering og buffere)

- a) Tegn en typisk titrerkurve med utgangspunkt i titrering av en svak syre med en sterk base. (Kun ute etter den karakteristiske "signaturen" til kurven, du behøver ikke å angi noen tallverdier).

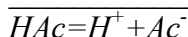


- b) Dersom en sterk syre titreres med en sterk base hva er da pH ved ekvivalenspunktet? (Begrunn svaret).

F.eks titrere HCl med NaOH. Ved ekvivalenspunktet er det tilsatt like mye H^+ som OH ($H^+ + OH = H_2O$). Dvs vi har en nøytral løsning, $pH=7$, med løst koksalt ($NaCl(aq)$).

c) I denne oppgaven skal du titrere eddiksyre ($CH_3COOH = HAc$) med den sterke basen $NaOH(aq)$. Konsentrasjonen til den sterke basen (titranden) er 0,10 M. Startvolumet til den svake syren er 50,0 mL og utgangskonsentrasjonen er 0,20 M.

i) Beregn den svake syrens pH før tilsats av $NaOH$.



$$K_a = 10^{-4,76} = ([H^+][Ac^-])/[HAc]^0 = [H^+]^2/[HAc]^0$$

$$\Rightarrow [H^+] = (K_a [HAc]^0)^{0,5} = (10^{-4,76} \cdot 0,20)^{0,5} = 1,9 \cdot 10^{-3} M$$

$$pH = -\log(1,9 \cdot 10^{-3}) = 2,7$$

ii) Hvor mye (mL) $NaOH$ må du tilsette for å komme til ekvivalenspunktet og hva er pH i dette punktet?

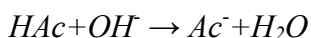
$$n_{HAc} = 0,20 \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} = 0,010 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{OH^-} = 0,010 \text{ mol (dvs. tilsatt mengde ved ekvivalenspunktet)}$$

$$\Rightarrow V_{NaOH} = 0,010 \text{ mol} / 0,10 M = 0,100 \text{ L}$$

$$V_{\text{ekv. punkt}} = V_{NaOH} + V_{HAc} = 0,100 + 0,050 = 0,150 \text{ L}$$

Titrer reaksjonen:



Ved ekvivalenspunktet er all HAc forbrukt, protolyse av den svake basen Ac^- (med basekonstant K_b) vil da definere pH i løsningen:



$$K_b = [OH^-]^2/[Ac^-], K_b = K_w/K_a$$

$$\Rightarrow [OH^-] = (K_b [Ac^-])^{0,5} = ((K_w/K_a) [Ac^-])^{0,5} = ((10^{-14}/10^{-4,76}) \cdot (0,010/0,150))^{0,5}$$

$$= 6,194 \cdot 10^{-6} M$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log(6,194 \cdot 10^{-6})) = 8,8$$

iii) Hvilken indikator vil du benytte til denne titreringen (kfr. SI-CD)? Begrunn svaret.

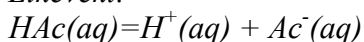
Jo svakere en syre er jo mindre er pH-intervallet for den vertikale delen av titrerkurven. Dvs. at man bør benytte en indikator hvor "midtpunktet" av indikatoren treffer ca. pH ved ekvivalenspunktet (i dette tilfellet $pH=8,8$). Mulige indikatorer er: Thymol blue (8,0-9,6) og Phenolphthalein (8,3-10).

iv) Forklar kort hva en buffer er. Beregn pH hvor bufferkapasiteten er størst i denne titreringen.

En buffer er en løsning som motsetter seg endring i pH når OH^- eller H^+ tilsettes=Blanding av en svak syre og dens korresponderende base (Eks.:Blande

sammen HAc og NaAc). Bufferkapasiteten er størst når det er like store konsentrasjoner av den svake syren og basen: $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$. Dvs. svarende til midtveis mellom start titrering og ekvivalenspunktet (dvs. $V_{\text{NaOH}} = 0,050\text{L}$).

Likevekt:



$$\Rightarrow K_a = 10^{-4,76} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} ; [\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = K_a = 10^{-4,76} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = -\log K_a = -\log(10^{-4,76}) = 4,76$$

Oppgave 5. (Kjemisk binding og organisk kjemi)

a) Forklar kort forskjellen mellom kovalent binding og ionebinding.

Kovalent binding: Elektronparet deles.

Ionebinding: "Fullstendig" overføring av elektron.

b) Med utgangspunkt i Paulings elektronegativitets-skala forklar hvorfor:

i) Hovedgruppe I (alkalimetaller) og VII (halogener) danner stabile, ioniske forbindelser.

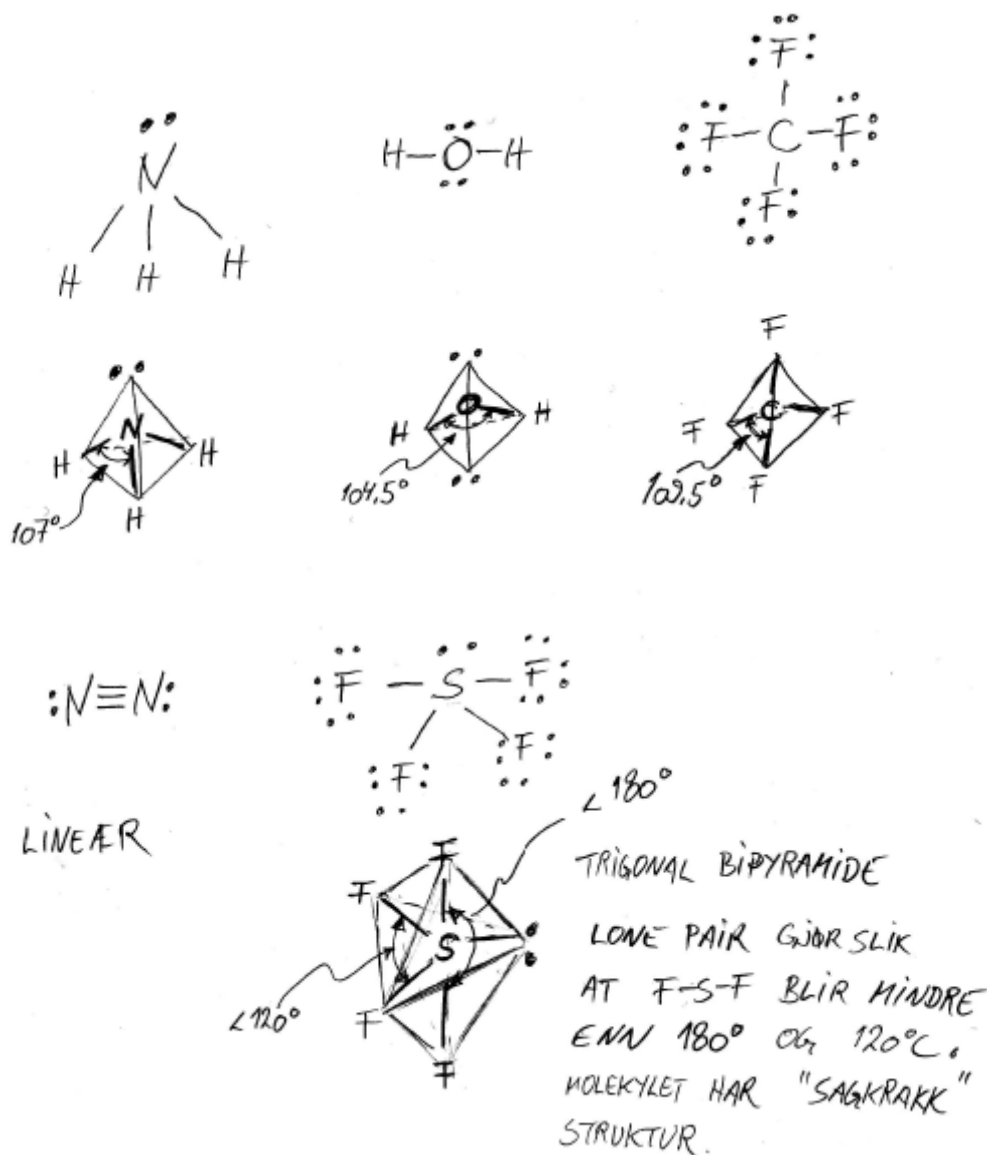
Alkalimetaller har lav ioniseringsenergi og avgir gjerne et elektron og oppfyller oktettregelen. Halogener har høy elektronaffinitet og tar gjerne opp et elektron og oppfyller derved oktettregelen. Eks.: Ionisk forbindelse NaCl . Det er energetisk gunstig å overføre et elektron fra Na (danne Na^+) til Cl (danner Cl^-).

ii) Kokepunktet til $\text{HF}(\text{l})$ er vesentlig høyere (20°C) enn kokepunktet til $\text{HCl}(\text{l})$ (-85°C).

Forskjellen i elektronegativitet er større i HF enn i HCl . HF vil derfor ha et større dipolmoment enn HCl , dvs at det vil være større elektriske krefter mellom HF -molekylene enn HCl -molekylene, dette viser seg da også i ulike kokepunkt.

c) Du skal ta utgangspunkt i følgende molekylære forbindelser: NH_3 , H_2O , CF_4 , N_2 , SF_4 .

- Tegn Lewisstruktur for alle molekylene.
- Forklar kort hva VSEPR-teorien går ut på og bestem molekylgeometrien til forbindelsene. Angi også bindingsvinklene.



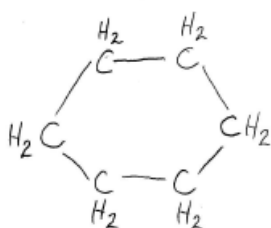
VSEPR-teorien (Valence Shell Electron Pair Repulsion): Frie elektronpar (lone pair) krever mer rom en bindende elektronpar. Dette har betydning for geometrien til molekylet (se over).

iii) Hvilke av forbindelsene vil du forvente har et dipolmoment?

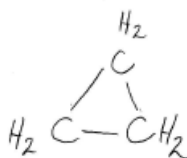
Med utgangspunkt i molekylgeometriene: NH_3 , H_2O , SF_4 .

d) Litt organisk kjemi:

i) Tegn strukturformelen for hhv. sykloheksan og syklopropan. Argumenter for hvilken av disse to forbindelsene du forventer er mest stabil.



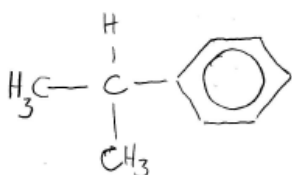
SYKLOHEKSAN



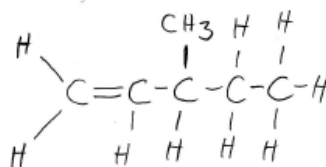
SYKLOPROPAN

C-C bindingene i syklopropan er mer "tøyd" enn i sykloheksan. Sykloheksan er derfor en mer stabil forbindelse.

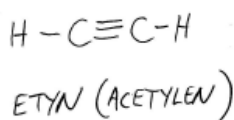
ii) Tegn strukturformelen for følgende forbindelser: 2-fenyl propan, 3-metyl-1-penten, etyn, 4-metyl-2-pentynt, trans-2-buten og polyetylen.



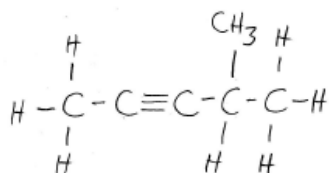
2-FENYL-PROPAN



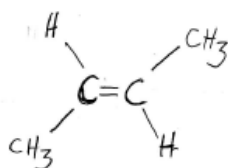
3-METYL-1-PENTEN



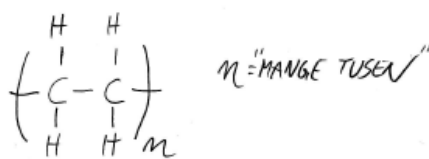
ETYN (ACETYLEN)



4-METYL-2-PENTYX



TRANS-2-BUTEN



POLYETYLEN (POLYETEN)

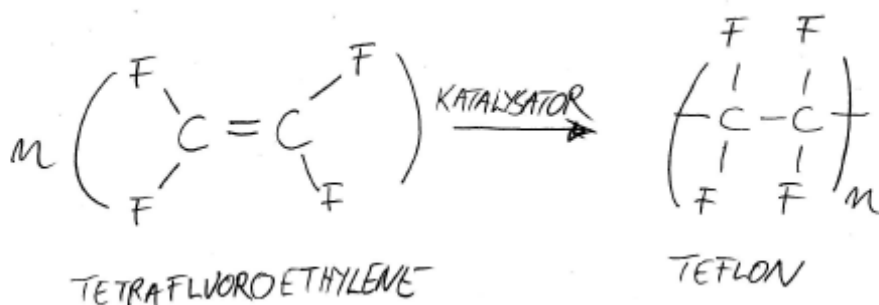
n = "MANGE TUSEN"

- iii) Man skiller mellom to typer polyetylen, hhv. LDPE og HDPE. Forklar hva som er forskjellen mellom dem.

LDPE=Low density polyethylene. Lav tetthet fordi kjedene har mange forgreininger som hindrer tett pakning av polymeren (Benyttes bl.a. til å framstille gjennomsiktig plastfilm til innpakkingsformål).

HDPE=High density polyethylene. Høy tetthet fordi kjedene stort sett er rette uten forgreininger og derfor pakker tettere. (Benyttes i stor utstrekning til framstilling av plastflasker).

- iv) Forklar kort hvordan man framstiller teflon.



C-F er sterke bindinger.

FORMELSAMLING

Formel	Kommentar
$PV = nRT$	Den ideelle gasslov
$P_i = n_iRT/V$; $P_i = X_i P_{\text{tot}}$; $P_{\text{tot}} = \sum P_i$	Partialtrykk av i; X_i er molbrøk av i.
$C_p = q / \Delta T$; $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$	C_p = varmekapasitet.
$\Delta E = q + w$	Pass på definisjon av fortegn for q og w.
$H = E + PV$	H = Entalpi.
$\Delta H = q$	q er her tilført varme.
$\Delta H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{produkter}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{reaktanter})$	Husk støkiometriske faktorer.
$\Delta H_T^\circ \cong \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ \Delta T$	Eksakt hvis ΔC_p° er konstant.
$\ln K_1/K_2 = (-\Delta H/R)(1/T_1 - 1/T_2)$	van 't Hoff. ΔH og ΔS konstant.
$\ln P_1/P_2 = (-\Delta_{\text{vap}} H/R)(1/T_1 - 1/T_2)$	Clausius-Clapeyron for væskers damptrykk.
$dS = q_{\text{rev}}/T$	S = Entropi.
$\Delta S_T^\circ \cong \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ \Delta \ln T$	Eksakt hvis ΔC_p° er konstant.
$G = H - TS$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Gibbs energi = $-T \Delta S_{\text{univers}}$
$\Delta G_T \cong \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$	Eksakt hvis ΔH og ΔS er konstant.
$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	Q er reaksjonskvotienten.
$\Delta G^\circ = -RT \ln K$	Fordi $\Delta G = 0$ ved likevekt.
$\Delta G = -nFE$	E = celledspenning.
$q_{\text{el}} = It$	Sammenheng mellom elektrisk strøm (I), tid (t) og elektrisk ladning (q_{el})
$E = E^\circ - (RT/nF) \ln Q$; $E = E^\circ - (0,0592/n) \log Q$	Nernst ligning; ved 25°C.
$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14}$	pH + pOH = 14.
$e^{(a+b)} = e^a \cdot e^b$; $\ln e^a = a$; $\ln(a/b) = \ln a - \ln b$	Regneregler for logaritmer og eksponenter