



Institutt for materialteknologi

Eksamensoppgave i TMT4110 Kjemi

LØSNINGSFORSLAG

Faglig kontakt under eksamen: Førsteamanuensis Hilde Lea Lein

Tlf.: 735 50880

Eksamensdato: 28. mai 2013

Eksamenstid (fra-til): 09:00-13:00

Hjelpemiddelkode/Tillatte hjelpemidler:

**C – Bestemt, enkel kalkulator, med tomt minne.
Aylward & Findlay: SI Chemical Data**

Annen informasjon:

Målform/språk: Bokmål

Antall sider: 5 inkludert forside og formelliste

Antall sider vedlegg: -

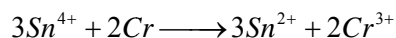
Kontrollert av:

Dato

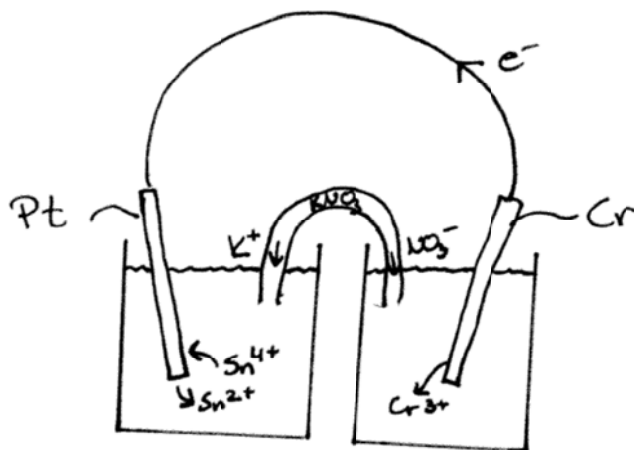
Sign

Oppgave 1.

En galvanisk celle er gitt av totalreaksjonen:

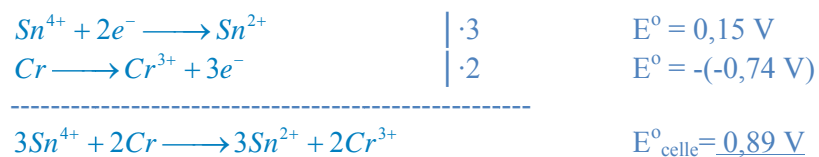


- a) Tegn den galvaniske cellen, og angi spesielt elektrodematerialer og retning for elektron- og ionebevegelse (også i saltbroa).



- b) Angi delreaksjonene i cella, beregn E° , ΔG° og K for totalreaksjonen ved 25°C .

Delreaksjoner (og totalreaksjon er gitt ved):



$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -6 \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 0,89 \text{ V} = \underline{-515 \text{ kJ}}$$

Ved likevekt er:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{-515 \cdot 10^3 \text{ J}}{8,31451 \text{ J/K} \cdot 298 \text{ K}} = 207,9$$

$$K = \underline{2,04 \cdot 10^{90}}$$

Et annet batteri er gitt ved: $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} (0,50 \text{ M}) || \text{Ag}^+ (2,1 \text{ M}) | \text{Ag}$. Massen av hver elektrode er 100,0 g og volumet til hver halvcelle er 1,0 L.

- c) Angi delreaksjoner og totalreaksjonen.



d) Beregn reelt cellepotensial ved de gitte betingelsene.

$$E^\circ_{\text{celle}} = 0,80 \text{ V} - 0,34 \text{ V} = 0,46 \text{ V} \text{ og } Q = [\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2$$

$$E_{\text{celle}} = E^\circ_{\text{celle}} - \frac{0,0592}{n} \cdot \log Q = 0,46 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{0,5}{2,1^2} = \underline{\underline{0,49 \text{ V}}}$$

e) Beregn cellepotensialet etter at en strøm på 5,0 A har gått gjennom cellen i en time.

mol e^- gått i løpet av en time:

$$Q = I \cdot t = n_e \cdot F$$

$$Q = I \cdot t = 5,0 \text{ A} \cdot 1 \text{ h} \cdot 3600 \text{ s/h} = 18000 \text{ C}$$

$$n_e = Q/F = 18000 \text{ C} / 96485 \text{ C/mol} = 0,187 \text{ mol}$$

Konsentrasjonene endres dermed:

$$\text{Cu}^{2+}: \text{Før: } n = c \cdot V = 0,50 \text{ M} \cdot 1,0 \text{ L} = 0,50 \text{ mol}$$

$$\Delta: n_{\text{Cu}^{2+}} = 0,187 \text{ mol} / 2 = 0,093 \text{ mol}$$

$$\text{Etter: } 0,50 \text{ mol} + 0,093 \text{ mol} = 0,593 \text{ mol} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = n/V = 0,593 \text{ M}$$

$$\text{Ag}^+: \text{Før: } n = c \cdot V = 2,1 \text{ M} \cdot 1,0 \text{ L} = 2,1 \text{ mol}$$

$$\Delta: n_{\text{Cu}^{2+}} = -0,187 \text{ mol}$$

$$\text{Etter: } 2,1 \text{ mol} - 0,187 \text{ mol} = 1,91 \text{ mol} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = n/V = 1,91 \text{ M}$$

$$E_{\text{celle}} = E^\circ_{\text{celle}} - \frac{0,0592}{n} \cdot \log Q = 0,46 \text{ V} - \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{0,593}{1,91^2} = \underline{\underline{0,48 \text{ V}}}$$

f) Hva blir massen til hver av elektrodene etter den timen hvor strømmen på 5,0 A har gått?

$$\Delta n_{\text{Cu}^{2+}} = \Delta n_{\text{Cu}} = 0,093 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Cu}} = n \cdot M = 0,093 \text{ mol} \cdot 63,55 \text{ g/mol} = 5,93 \text{ g}$$

$$\text{Ny masse: } 100,0 \text{ g} - 5,9 \text{ g} = \underline{\underline{94,1 \text{ g}}}$$

$$\Delta n_{\text{Ag}^+} = \Delta n_{\text{Ag}} = -0,187 \text{ mol}$$

$$M_{\text{Ag}} = n \cdot M = 0,187 \text{ mol} \cdot 107,9 \text{ g/mol} = 20,1 \text{ g}$$

$$\text{Ny masse: } 100,0 \text{ g} + 20,1 \text{ g} = \underline{\underline{120,1 \text{ g}}}$$

g) Hva hadde skjedd dersom løsningene i cellekammerne ikke hadde vært adskilt av en saltbro? Forklar kvalitativt.

Da ville løsningene blitt blandet (fri flyt av ioner). Kobberelektroden ville blitt mer og mer dekket av Ag(s) pga oksidasjonen/reduksjonen skjer her. Vi ville ikke fått noe strøm ut og det ville ikke vært noe fungerende batteri.

Oppgave 2.

Ammoniumklorid i fast form føres inn i en lukket beholder på 1,0 L. Deretter evakueres beholderen. Ved oppvarming vil ammoniumkloridet kunne spaltes, og ammoniakk og hydrogenklorid (begge i gassfase) vil kunne dannes.

a) Skriv reaksjonsligning.



b) Beregn ΔH° og ΔS° for denne reaksjonen. Kommenter verdien for ΔS° .

$$\Delta H^\circ = -46 \text{ kJ} - 92 \text{ kJ} - (-314 \text{ kJ}) = 176 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ = 193 \text{ J/K} + 187 \text{ J/K} - 95 \text{ J/K} = 285 \text{ J/K}$$

ΔS° er stor og positiv, som forventet da man går fra et stoff i fast fase (med stor orden) til to molekyler i gassfase (stor uorden).

c) Beregn likevektstrykkene ved 25°C.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -RT \ln K$$

$$\Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT} = -\frac{176 \cdot 10^3 \text{ J} - 298 \text{ K} \cdot 285 \text{ J/K}}{8,31451 \text{ J/K} \cdot 298 \text{ K}} = -36,76$$

$$K = 1,09 \cdot 10^{-16}$$

$$K = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} = 1,09 \cdot 10^{-16}$$

$$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = \sqrt{1,09 \cdot 10^{-16}} = 1,04 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$$

d) Ved hvilken temperatur vil systemet være i likevekt med et totaltrykk på 2,0 atm?

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{HCl}} + P_{\text{NH}_3} = 2 \text{ atm} \Rightarrow P_{\text{NH}_3} = P_{\text{HCl}} = 1 \text{ atm}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -RT \ln 1 = 0 \quad \text{pga } K = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}} = 1 \Rightarrow \ln 1 = 0$$

$$\Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = 0$$

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 176 \cdot 10^3 \text{ J} / 285 \text{ J/K} = 617,5 \text{ K} = \underline{\underline{320^\circ\text{C}}}$$

- e) Hvor mange mol gass er da dannet? Tenk at samme reaksjon skjer i et åpent kammer og at samme antall mol gass dannes. Hvor stort arbeid er gjort på omgivelsene under denne reaksjonen? Anta ideell oppførsel.

$$PV = nRT$$

$$n_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{tot}} V}{RT} = \frac{2,0 \text{ atm} \cdot 1,0 \text{ L}}{0,08206 \text{ LatmK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 617,5 \text{ K}} = \underline{\underline{0,0395 \text{ mol}}}$$

$$w = -P\Delta V = -\Delta n \cdot RT = -0,0395 \text{ mol} \cdot 8,31451 \text{ J/Kmol} \cdot 617,5 \text{ K} = \underline{\underline{-202,6 \text{ J}}} (= -0,203 \text{ kJ})$$

- f) Ved hvilke betingelser (trykk og temperatur) bør prosessen kjøres ved for å få størst mulig utbytte?

Endoterm rx \Rightarrow høy temp forskyver LV \rightarrow

Dannes masse gass \Rightarrow lavt P forskyver LV \rightarrow

\Rightarrow høy T og lavt P

Oppgave 3.

- a) KMnO_4 er et kraftig oksidasjonsmiddel. Skriv balansert nettoligning når denne reagerer med $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ og danner CO_2 i tillegg til toverdige Mn.



+ O og H:

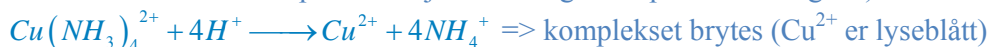


- b) Mn sammen med blant annet Cu, Co og Ni kan danne ikke-støkiometriske oksider og sulfider. Hva kjennetegner en ikke-støkiometrisk forbindelse? Hvorfor er det oftest overgangsmetaller som danner slike forbindelser?

Ikke-støkiometrisk forbindelse: Ikke heltallsforhold mellom atomene i forbindelsen. Oppstår oftest hos overgangsmetallene da disse kan ha varierende oksidasjonstall, noe som er grunnlaget for at ikke-støkiometriske forbindelser oppstår

- c) Hvis en lyseblå løsning av Cu^{2+} tilsettes en dråpe NH_3 , felles det ut et lyseblått bunnfall. Dersom man tilsetter mer NH_3 løses bunnfallet og løsningen blir knallblå. Dersom man

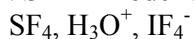
deretter tilsetter nok HCl vil løsningen bli lyseblå igjen. Hvordan kan disse tre trinnene forklares? Skriv reaksjonsligninger.



d) Forklar kort bakgrunnen for VSEPR-modellen.

VSEPR-modellen = valensskall-elektronpar-frastøtnings-modellen. Elektronpar frastøter hverandre \Rightarrow plasseres lengst mulig fra hverandre i rommet.
 \Rightarrow gir molekylgeometrier på en enkel måte

e) Bruk VSEPR-modellen til å gi molekylstrukturene for følgende molekyler:



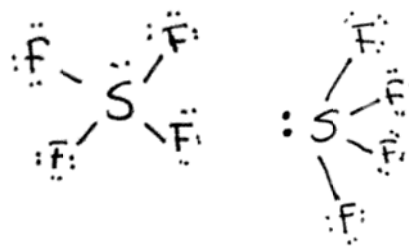
Har noen av molekylene et dipolmoment? Tegn i tilfelle inn dipolmomentene.

SF_4 :



5-koordinert \Rightarrow trigonalt bipyramidalt utgangspunkt

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

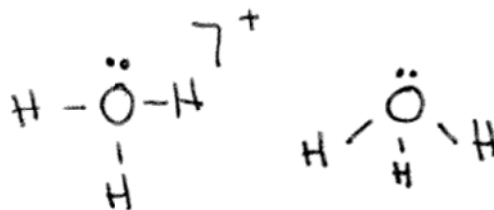


H_3O^+ :



4-koordinert \Rightarrow tetraedisk utgangspunkt

Ledig elektronpar i ene posisjonen
 \Rightarrow **Trigonal pyramidal** m/ vinkler noe mindre enn 109°

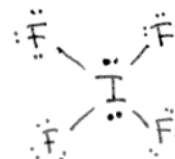


IF_4^- :

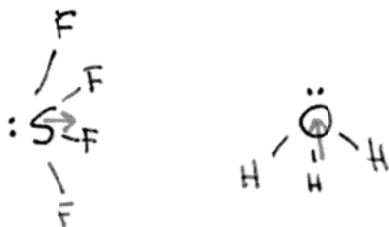


6-koordinert \Rightarrow oktaedrisk utgangspunkt.

Ledig elektronpar i aksielle posisjoner
 \Rightarrow **Plankvadratisk** m/vinkler $= 90^\circ$



Dipolmoment: H_3O^+ og SF_4



- f) Angi hvordan ioniseringsenergier og elektronaffiniteter defineres (ved reaksjonsligning), og angi generelt hvordan disse varierer i det periodiske system.

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

Ioniseringsenergier øker mot høyre og avtar nedover

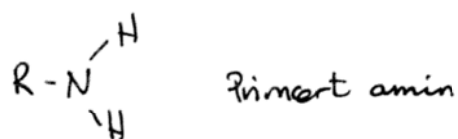
Elektronaffinitet: $\text{X}(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$

Generelt høyest lengst til høyre

(Svaret finnes også i SI)

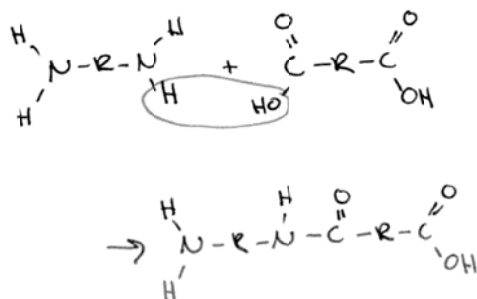
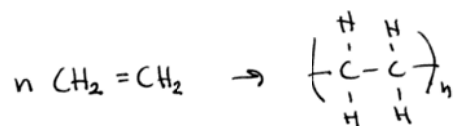
- g) Hva mener vi med et primært, sekundært og tertiært amin? Tegn generelle eller konkrete eksempler.

Avhengig av hvor mange C'er som er bundet til N'et i den funksjonelle $-\text{NH}_2$ -gruppa.



- h) Angi de to generelle typene mekanismer for en polymerisasjonsreaksjon.

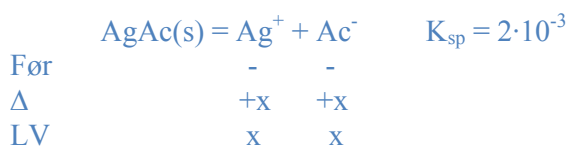
Addisjonspolymerisasjon og kondensasjonspolymerisasjon.



Oppgave 4.

- a) Beregn løseligheten av sølvacetat, $\text{AgCH}_3\text{COO(s)}$ eller forkortet AgAc(s) , i rent vann og i 0,15 M NaAc (se her bort fra Ac^- 's videre reaksjon med vann). Kommenter og begrunn denne forskjellen.

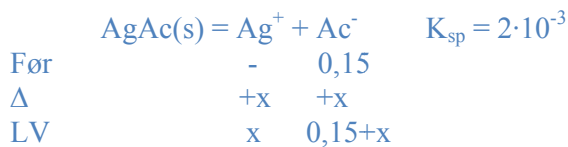
I rent vann:



$$\Rightarrow K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Ac}^-] = x^2 = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$x = \text{løselighet} = 0,045 \text{ mol/L}$$

I 0,15 M NaAc:



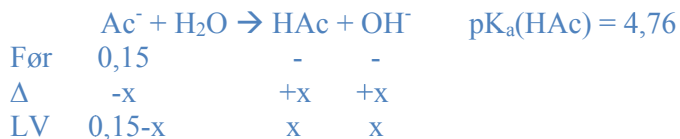
$$\Rightarrow K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Ac}^-] = x \cdot (0,15+x) = 2 \cdot 10^{-3}$$

Løser 2.gradsligninga og får:
 $x = \text{løselighet} = 0,012 \text{ mol/L}$

Lavere løselighet av AgAc i 0,15 M NaAc enn i vann. Ac^- er fellesion \Rightarrow fellesioneffekten.
Løser mindre når ett av ionene allerede er tilstede.

b) Bestem pH i 0,15M NaAc.

0,15 M NaAc:



$$K_b(\text{Ac}^-) = K_w/K_a = 10^{-14}/10^{-4,76} = 5,75 \cdot 10^{-10}$$

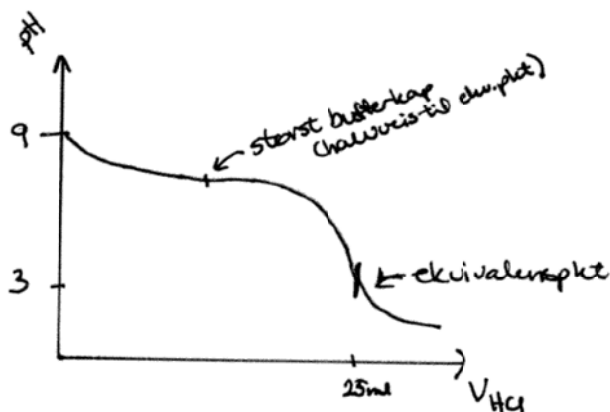
$$K_b = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{x^2}{0,15-x} = 5,75 \cdot 10^{-10} \quad 0,15-x \approx 0,15$$

$$x^2 = 5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 0,15 \Rightarrow x = 9,29 \cdot 10^{-6} = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = 1,08 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\log 1,08 \cdot 10^{-9} = \underline{8,97}$$

c) 25 ml av basen i b) titreres med 0,15M HCl. Skisser titreringskurven, og angi hvor på kurven bufferkapasiteten er størst og hvor ekvivalenspunktet er. Beregn pH i ekvivalenspunktet og foreslå en egnet indikator.



Ekvivalenspunkt: $\text{Ac}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HAc}$ Fullst rx, $n_{\text{syre}} \text{ tilsatt} = n_{\text{base}}$ i kolben

Beregn ny «startkonsentrasjon» av HAc:

$$[\text{HAc}] = n_{\text{base}}/V_{\text{tot}} = 0,15 \text{ M} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \text{ L} / 50 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 0,075 \text{ M}$$

pH:

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{x^2}{0,075 - x} = 10^{-4,76} \quad 0,075 - x \approx 0,075$$

$$x = 1,14 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\log 1,14 \cdot 10^{-3} = \underline{2,94}$$

Indikator: Metylul, $pK_a = 3,1$

- d) i) På lab'en gjorde dere en papirkromatografisk separasjon og påvisning av fire kationer av overgangsmetaller. Beskriv kort bakgrunnen for metoden og hvordan de ulike ionene ble separert.

Metoden baserer seg på selektive fellingsreaksjoner. Et papir er bærer for den stasjonære væskefasen. De ulike ionene/komponentene bringes oppover på papiret når elueringsvæska stiger, med en hastighet som er like stor eller mindre enn væska (avh av løselighet i væska). Papiret behandles så med ulike reagenser for å fremkalle kromatogrammet. Fargede komplekser eller utfellinger gjør at vi kan gjenkjenne de ulike kationene.

- ii) Skriv nettoligninger når Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} -ioner i forsøket fuktes med Na_2S .



- e) Koke- og smeltepunktet til dette ikke-metalliske grunnstoffet er ekstremt høyt. Grunnstoffet er lett og hardt, og danner den svake syren H_3XO_3 . Viktigste bruk er i varmebestandig glass, for eksempel PYREX-glass. Grunnstoffet danner særegne forbindelser med hydrogen, bl.a. X_2H_6 .

- i) Hvilket grunnstoff er dette?

- ii) Elementet kan danne det stabile $XC l_3$. Hva er det som er særegent med forbindelsen og hvorfor oppstår dette?

- i) Elementet er B.

- ii) Elektronunderskuddsforbindelse. Ikke full oktett, men kun 6 e^- rundt sentralatom. Oppstår av geometriske grunner => ikke plass til flere atomer rundt et så lite sentralatom.

- f) Den viktigste bruken av grunnstoffet er i stållegeringer da det gir stålet en helt spesiell egenskap. Forbindelsene med dette grunnstoffet er oftest fargede. Det rene grunnstoffet fås fra reduksjon med C. XO_4^- er et kraftig oksidasjonsmiddel.

- i) Hvilket grunnstoff er dette?

- ii) Hvilken egenskap i stålet er det snakk om?

- i) Elementet er Mn.
- ii) Gir hardt og seigt stål.

FORMEL	KOMMENTAR
$PV = nRT$	Ideell gass
$P_i = n_i RT/V \quad (P_T = \sum_i P_i)$	Partialtrykk av i
$C = q / \Delta T$	Varmekapasitet
$\Delta E = q + w$	Endring i indre energi
$H = E + PV$	Entalpi
$\Delta H = q_p$	Konstant P . Bare volumarb.
$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{produkter}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{reaktanter})$	Husk støkiometriske koeffisienter
$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ \times \Delta T$	ΔC_p° konstant
$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$	ΔH og ΔS konstant
$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$	Entropiendring
$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ \ln \left(\frac{T}{298,15} \right)$	ΔC_p° konstant
$G = H - TS$	Gibbs energi. Fri energi.
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Endring i fri energi ved konstant T
$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	$\Delta C_p^\circ \approx 0$ Reaksjonskvotient, Q
$G = G^\circ + RT \ln a$	Aktivitet (relativ), a
$\Delta G^\circ = - RT \ln K$	Likevektskonstant, K
$\Delta G = - nFE$	Cellepotensial, E
$Q = It = n_e F$	Elektrisk ladning
$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q, \quad 25^\circ \text{C}$	Nernsts ligning
$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = k[A]^l [B]^m [C]^n [D]^p$	Reaksjonshastighet for $aA + bB \rightarrow cC + dD$
Total orden = $l + m + n + p$	
$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$	Hastighetskonstant, k Aktiveringsenergi, E_a