



NTNU
NORGES TEKNISK- VITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR MATERIALTEKNOLOGI

Faglig kontakt under eksamen:

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

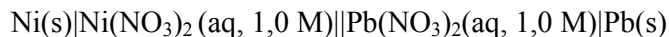
Bokmål
(Nynorsk tekst s. x-y)
LØSNINGSFORSLAG
EKSAMEN
TMT4112 KJEMI
Tirsdag 13. desember, 2011
Tid: kl. 0900 – 1300 (4 timer)

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

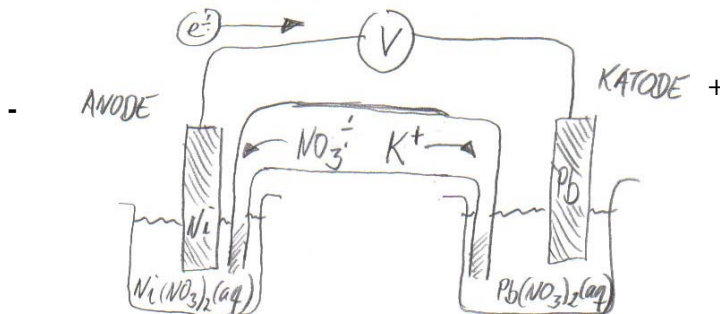
Sensur i uke 2 (2012).

Oppgave 1. (Elektrokjemi)

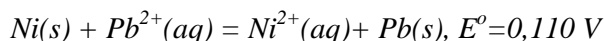
a) Følgende cellediagram beskriver en galvanisk celle:



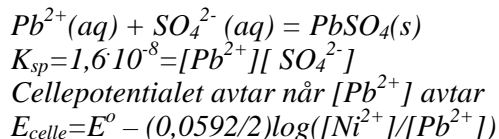
- i) Tegn den galvaniske cellen og angi hva som er anode og katode samt hvordan elektroner og ioner beveger seg. Oppgi også polaritet (+ eller -) på elektrodene.



- ii) Skriv opp totalreaksjonen og beregn standard cellespenning ved 25°C.



- b) Høyre halvcelle tilsettes noe $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$. Beskriv det som skjer ved en reaksjonslikning og gi en begrunnelse for i hvilken retning du forventer at cellepotensialet endres (øker eller avtar?).



- c) Væskevolumet i høyre halvcelle er 100 mL og endres ikke i nevneverdig grad ved tilsats av $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$. Benytt løselighetsdata tabulert i SI-CD og beregn hvor mange gram $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$ som må tilsettes for at cellespenningen skal bli null ($E_{\text{celle}} = 0$).

Nernst likning:

$$E_{\text{celle}} = E^{\circ} - (0,0592/2) \log([\text{Ni}^{2+}]/[\text{Pb}^{2+}]) = 0$$

$$\rightarrow \log[\text{Pb}^{2+}] = \log([\text{Ni}^{2+}] - (0,1102/0,0592))$$

$$\rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = 1,923 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{sp} = 1,6 \cdot 10^{-8} = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\text{Fra løselighetsproduktet følger: } [\text{SO}_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-8} / 1,923 \cdot 10^{-4} = 8,320 \cdot 10^{-5}$$

Massebalanse n_{SO_4} :

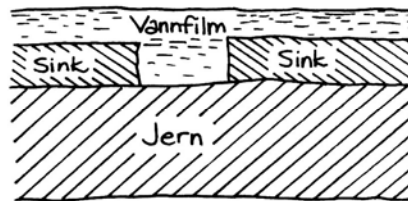
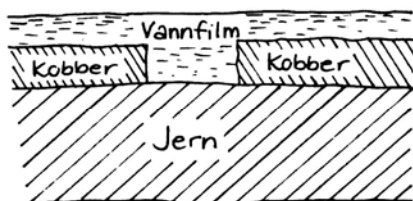
$$n_{\text{SO}_4}^{2-} = n_{\text{SO}_4}^{2-} \text{ (i likevekt med bly sulfat)} + n_{\text{Pb}}^{2+} \text{ (mengde sulfat dersom alt bindes til Pb}^{2+} \text{ i løsning)} - n_{\text{Pb}}^{2+} \text{ (Pb}^{2+} \text{ som ikke danner sulfat)} = 8,320 \cdot 10^{-5} \cdot 100 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 100 \cdot 10^{-3} - 1,923 \cdot 10^{-4} \cdot 100 \cdot 10^{-3}$$

$$= 0,10001 \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot n_{\text{SO}_4}^{2-} = 142,00 \cdot 0,10001 = 14,202 \text{ g}$$

Oppgave 2. (Korrosjon)

- a) Figuren viser to jernplater, belagt med hhv. kobber og sink. Begge jernplatene er dekket med en oksygenrik vannfilm og begge har skader i belegget der vannfilmen kommer i direkte kontakt med jernet.



- i) Angi katodereaksjonen (reaksjonslikning) samt hvor denne reaksjonen finner sted i de to tilfellene



Reaksjonene finner sted på Cu i figuren til venstre og på Fe i figuren til høyre.

- ii) Angi anodereaksjonene (reaksjonslikninger) samt hvor de finner sted i de to tilfellene.

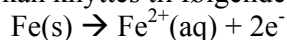
Venstre figur: $\text{Fe}(s) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ hvor Fe er i kontakt med vannfilmen

Høyre figur: $\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$ hvor sink er i kontakt med vannfilmen

- iii) I hvilket tilfelle anser du at jernplaten er best beskyttet mot korrosjon?
Begrunn svaret.

Høyre figur gir korrosjonsbeskyttelse (venstre snarere tvert imot), da sink er mindre edel enn jern, gir katodisk beskyttelse og er selv en offeranode.

- b) Korrosjonshastigheten for en gitt ståltype kan uttrykkes som en korrosjonsstrømtetthet (strømstyrke pr. arealenhet) lik $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\mu\text{A}=10^{-6}\text{A}$). Anta at korrosjonsstrømmen kan knyttes til følgende halvreaksjon:



Og beregn korrosjonshastigheten for en stålplate med areal lik $2,00 \text{ m}^2$ uttrykt i:

- i) mengde (gram) jern korrodert pr. år.

$$\text{Areal} = 2,00 \text{ m}^2 = 2,00(100\text{cm})^2 = 20.000\text{cm}^2$$

$$I = 20.000 \cdot 100 \cdot 10^{-6} \text{ A} = 2,00 \text{ A} = 2,00 \text{ C/sec}$$

$$\rightarrow \# \text{mol Fe pr. sec} = n_{\text{Fe}}^* = 2/(96485 \cdot 2) = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol Fe pr. sec}$$

$$\rightarrow m_{\text{Fe pr. sec}} = 1,04 \cdot 10^{-5} \cdot 55,85 = 5,79 \cdot 10^{-4} \text{ g/sec}$$

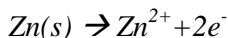
$$\rightarrow m_{\text{Fe pr. år}} = 5,79 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 10^{-4} = 18.259 \text{ g Fe pr. år}$$

- ii) mm jernplate korrodert pr. år. Antar at korrosjonen finner sted kun på den ene platesiden og at den er jevnt fordelt på hele arealet samt at arealet forblir uendret. Stålets tetthet er $7,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ regnet som rent jern.

$$d \cdot 20.000 \cdot 7,86 = 18259 \text{ g} \rightarrow d = 0,12 \text{ cm} = 1,16 \text{ mm}$$

- c) En oljeplattform i stål skal beskyttes mot korrosjon i sjøvann ved å benytte offeranoder. Offeranodene kan her antas å være ren sink og i denne oppgaven antar vi at 100% av massen kan utnyttes til å gi effektiv beskyttelsesstrøm. Den delen av plattformen som skal beskyttes har et overflateareal på 20.000 m^2 og krever en strømtetthet på $0,150 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

- i) Hvor mange kg offeranoder går med til å produsere en gjennomsnittlig beskyttelsesstrøm på 1 A over en periode på ett år?



$$M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Zn}} = ((1 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 365) / (96485 \cdot 2)) \cdot 65,4 = 10688 \text{ g} = 10,7 \text{ kg}$$

- ii) Hvor mange kg offeranoder kreves pr. år for katodisk beskyttelse av hele plattformen?

$$0,150 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot 20.000 \text{ m}^2 = 3000 \text{ A}$$

$$\text{Dvs.: } m_{\text{Zn, tot}} = 10,7 \text{ kg} \cdot 3000 = 32.064 \text{ kg}$$

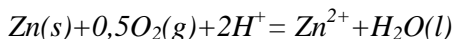
d) Du har valget mellom jern, sink, kobber og aluminium som mulig konstruksjonsmateriale til en anvendelse hvor materialet er i kontakt med en vannløsning som er mettet på oksygen samt at pH vil være konstant lik 5. Benytt vedlagte Pourbaixdiagram til å besvare følgende:

- i) Gi en begrunnelse for hvilke metaller som kan benyttes som konstruksjonsmateriale ved de gitte betingelser, gitt at korrosjon ikke skal være et problem.

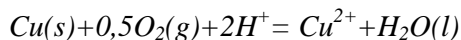
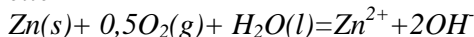
Fe og Al. Det er drivende kraft for dannelse av passivt skikt for begge metallene. Dersom Fe eksponeres i O₂-fattig vann kan aktiv korrosjon finne sted.

- ii) Angi balanserte korrosjonsreaksjoner (redoks) for de metaller som er uegnet.

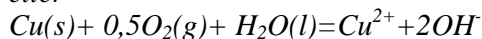
Uegnede metaller, Zn og Cu:



eller

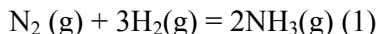


eller



Oppgave 3. (Termodynamikk og gasser)

Dannelsen av ammoniakk kan beskrives ved følgende reaksjonslikning:



- a)** Beregn ΔH° og ΔS° for reaksjon (1) ved 25°C.

				$\Delta H^\circ_{\text{Rx}}$	$\Delta S^\circ_{\text{Rx}}$
	$\text{N}_2(\text{g})$	$+3\text{H}_2(\text{g})$	$=2\text{NH}_3(\text{g})$		
ΔH°	0	0	2(-46)	-92 kJ/mol	
ΔS°	192	3 131	2 193		-199 J/K mol

- b) Vil molforholdet mellom ammoniakk og nitrogen ($n_{\text{NH}_3}/n_{\text{N}_2}$) i gassen ved likevekt øke, være konstant eller avta når en øker temperaturen ved konstant totaltrykk. Svaret skal begrunnes.

$n_{\text{NH}_3}/n_{\text{N}_2}$ avtar. Temperatur øker dvs. reaksjon går i endoterm retning og mer N_2 dannes.

- c) Vil molforholdet mellom ammoniakk og nitrogen ($n_{\text{NH}_3}/n_{\text{N}_2}$) i gassen ved likevekt øke, være konstant eller avta når en øker totaltrykket ved konstant temperatur. Svaret skal begrunnes.

$n_{\text{NH}_3}/n_{\text{N}_2}$ øker. For å motvirke trykkøkning går reaksjon i retning av færrest antall, dvs. mer NH_3 dannes.

- d) Anta at ΔH° og ΔS° for reaksjon (1) kan anses å være uavhengig av temperatur og beregn den temperatur der likevektskonstanten $K=0,010$.

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

$$T = \Delta H^\circ / (\Delta S^\circ - R \ln K) = (-92.000) / (-199 - 8,314 \ln 0,01) = 572,5 \text{ K} = 299,3^\circ \text{C}.$$

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

- a) Beregn pH i 0,020 M NH_4Cl (ammoniumklorid). Angi hvilke approksimasjoner du anvender ved beregningen.

$\text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightarrow \text{NH}_4^+(aq) + \text{Cl}^-$, lettløselig salt. Ammoniumionet er en svak syre:

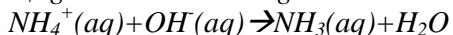


Antar at $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+]$, dvs. bundet av støkiometrien og at mindre enn 5 % av den svake syrene har dissosiert. $\rightarrow K_a = 10^{-9,24} = [\text{H}^+]^2 / [\text{NH}_4^+]$, $\text{pH} = -\log(10^{-9,24} \cdot 0,020)^{0,5} = 5,47$

- b) Anta at du titrerer 250 mL av løsningen i delspørsmål a) med den sterke basen 0,100 M NaOH.

- i) Halvveis mellom "start" og ekvivalenspunktet har løsningen størst bufferkapasitet. Beskriv med ord hvorfor vi her har høyest bufferkapasitet samt beregn pH i dette punktet.

Følgende "titrerlikning" kan vi anta går kvantitativt:



$$n_{\text{NH}_4^+}^0 = 0,020 \text{ M} \cdot 250 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}}^{\text{halv}} = 0,5 \cdot n_{\text{NH}_4^+}^0 = 0,5 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$V_{\text{NaOH}}^{\text{halv}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,100 \text{ M} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ L}$$

$$V^{\text{halv}} = 250 \text{ mL} + 25 \text{ mL} = 275 \text{ mL}$$

$$K_a = [\text{NH}_3][\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+]$$

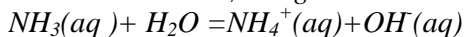
Halvveis mellom "start" og ekvivalenspunktet er $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$

$$\rightarrow [\text{H}^+] = K_a \cdot [\text{NH}_4^+] / [\text{NH}_3] = K_a \rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = 9,24$$

Dvs. helt unødvendig med beregningene ovenfor.

ii) Beregn pH i løsningen ved ekvivalenspunktet.

Ved ekvivalenspunktet er all syre forbrukt, dvs. konvertert til ammoniakk. Tar utgangspunkt i konsentrasjonen til ammoniakk (svak base) som reagerer med vann og danner en basisk løsning:



$$n_{\text{NaOH}}^{\text{Ekv}} = n_{\text{NH}_4^+}^0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V_{\text{NaOH}}^{\text{Ekv}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} / 0,100 \text{ M} = 0,050 \text{ L}$$

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{NaOH}}^{\text{Ekv}} + V_{\text{NH}_4^+}^0 = 0,050 \text{ L} + 0,250 \text{ L} = 0,300 \text{ L}$$

$$K_b = K_w / K_a = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_3]; [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\rightarrow p\text{OH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (K_w [\text{NH}_3] / K_a)^{0,5} = -\log ((10^{-14} / 10^{-9,24}) (5,0 \cdot 10^{-3} / 0,300))^{0,5} = 3,27$$

$$\rightarrow \text{pH} = 14 - p\text{OH} = 14 - 3,27 = 10,73$$

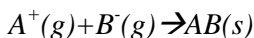
Oppgave 5. (Kjemisk binding og organisk kjemi)

a) Gi en begrunnelse for hvorfor dipolmentene for molekylene øker i rekkefølgen: HBr, HCl og HF.

Forskjell i elektronegativitet øker fra venstre til høyre, dvs. graden av ladningsforskyvning øker og derved øker også dipolmomentet.

b) Gitter energi.

i) Ta utgangspunkt i en generell ionisk forbindelse AB(s) og angi reaksjonen som definerer gitterenergien (lattice energy) til forbindelsen.



ii) Med utgangspunkt i definisjonen i delspørsmål i) beregn gitterenergien til NaCl(s) basert på data tabulert i SI-CD.

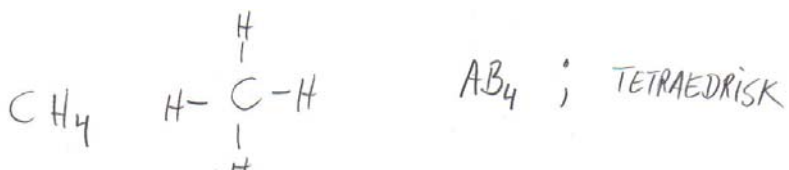
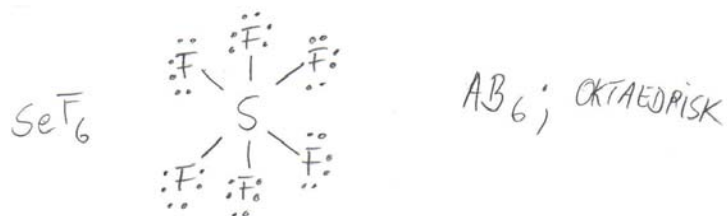
	$\text{Na}^+(\text{g})$	$+\text{Cl}^-(\text{g})$	$\rightarrow \text{NaCl}(\text{s})$	$\Delta H^\circ_{\text{lattice}}$
ΔH°	609	-234	-411	-786 kJ/mol

c) Hva betyr VSEPR og hva kan vi utlede av VSEPR-modellen?

Valence Shell Electron Pair Repulsion. Molekylstrukturer kan utledes.

d) Ta utgangspunkt i følgende forbindelser: O_3 , CO_2 , CN^- , SeF_6 , ICl_4^- , CH_4 .

- Tegn Lewisstruktur for alle molekylene.
- Benytt VSEPR-teorien og tegn molekylgeometrien (inkludert "lone pair") til forbindelsene. Angi også navn på de ulike strukturer (lineær, tetraedisk etc.).

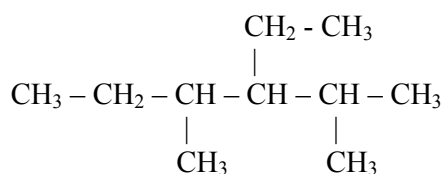


- Hvilket spesifikt navn vil du sette på elektronstrukturen til O_3 når du vet at alle bindingene i molekylet er like lange?

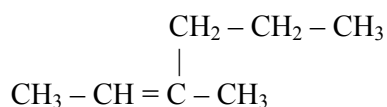
Resonansstruktur

e) Litt organisk kjemi:

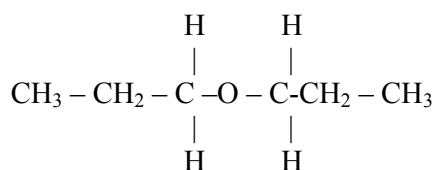
i) Angi systematisk navn på følgende forbindelser:



3-etyl-2,4-dimetylheksan



3-metyl-2-heksen



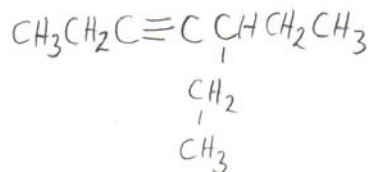
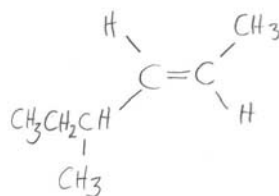
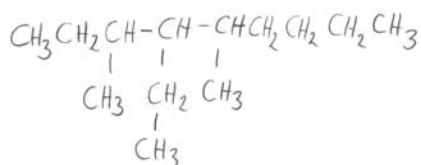
Dipropyleter

ii) Tegn strukturformelen til følgende forbindelser:

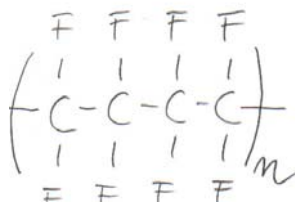
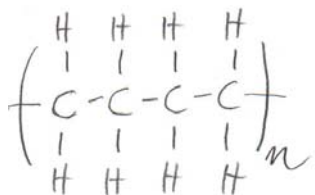
4-etyl-3,5-dimetylnonan

4-methyl-trans-2-heksen

5-etyl-3-heptyn



- iii) Skisser strukturformelen til hhv. polyetylen og teflon. Hva er årsaken til at teflon er vesentlig mer inert enn polyetylen?



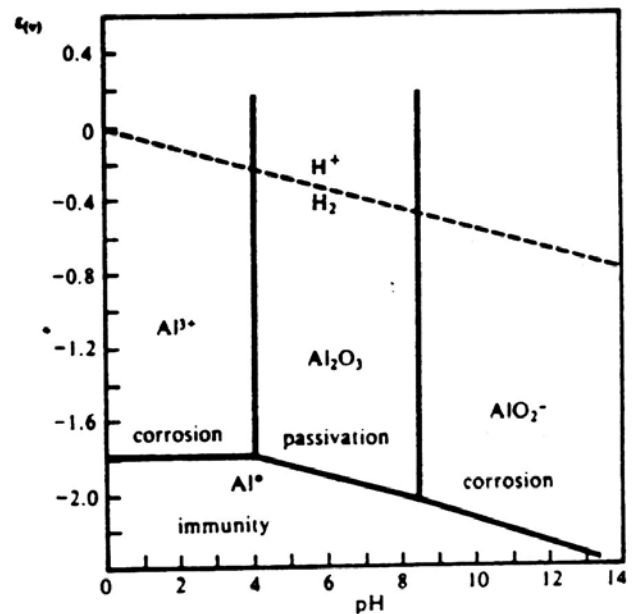
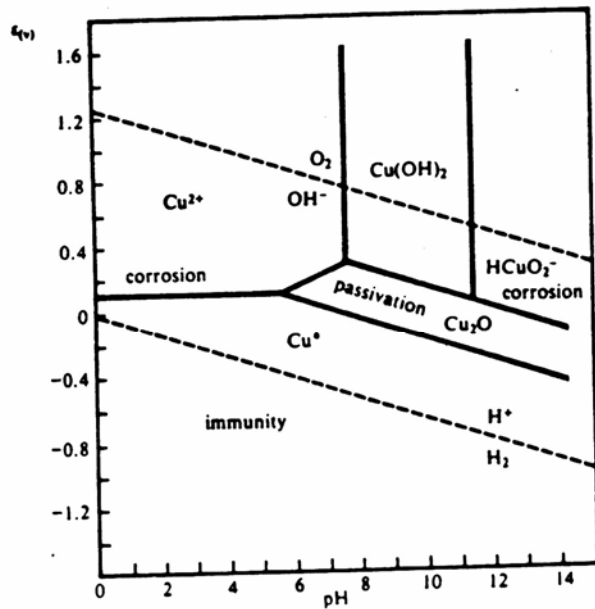
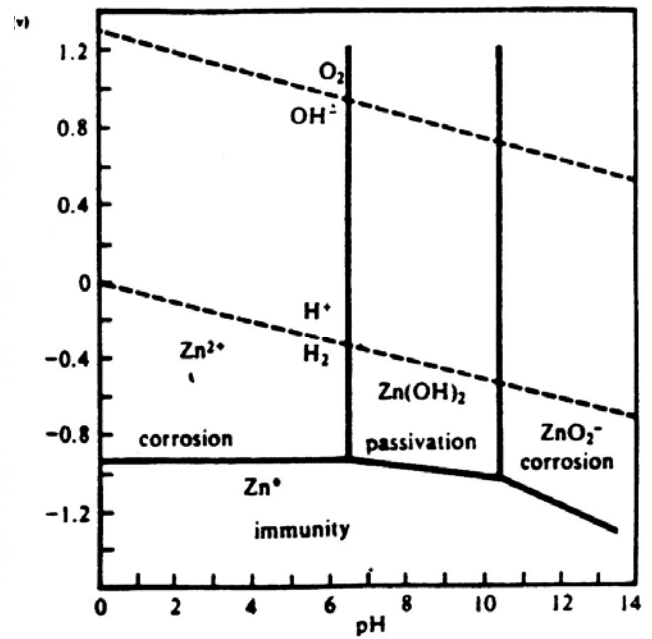
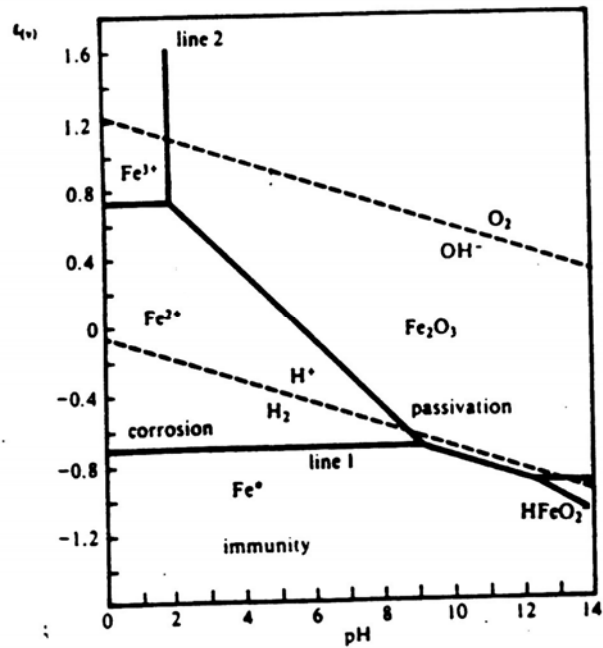
Større forskjell i elektronegativitet i C-F-bindingen → Sterkere binding

- iv) Nevn noen vanlige anvendelser av teflon.

-

Ikke-klebrige belegg (stekepanner, kokekar)
Elektrisk isolasjon

POURBAIX DIAGRAM TIL OPPGAVE 2



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.
$\Delta H^{\circ}_T \cong \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta C_p^{\circ} \Delta T$	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.
$\Delta S^{\circ}_T \cong \Delta S^{\circ}_{298} + \Delta C_p^{\circ} \Delta \ln T$	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