



NTNU
NORGES TEKNISK- VITENSKAPELIGE UNIVERSITET
INSTITUTT FOR MATERIALTEKNOLOGI

Faglig kontakt under eksamen:
Institutt for materialteknologi, Gløshaugen
Kjell Wiik; Tel.: 73594082/Mob. tel.: 922 65 039

EKSAMEN
TMT4110 og TMT4112 KJEMI
Torsdag 18. august, 2011
Tid: kl. 0900 – 1300 (4 timer)
LØSNINGSFORSLAG

Hjelpebidrifter: C – Bestemt, enkel kalkulator, med tomt minne.
 Aylward & Findlay: SI Chemical Data (SI-CD)

Oppgave 1.

Etan kan spaltes til eten og hydrogen i følge ligningen:



- a) Beregn ΔG° og ΔH° til reaksjonen ved 25°C. Vil reaksjonen være endoterm eller eksoterm? Hvordan vil likevekten forskyves når vi øker temperaturen?

$\Delta G^\circ = 68 - (-32) = 100 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ = 52 - (-84) = 136 \text{ kJ/mol}$. $\Delta H^\circ > 0$ dvs. endoterm rx. Likevekt vil forskyves mot høyre ved økende T .

- b) Beregn likevektskonstanten ved 25°C.

$\Delta G^\circ = -RT \ln K$. $K = \exp(-100000/(8,314 \cdot 298)) = 2,96 \cdot 10^{-18}$

- c) Beregn likevektskonstanten ved 727°C når vi antar at ΔH° og ΔS° til reaksjonen er uavhengig av temperaturen.

$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ $\rightarrow \ln K_2 = \ln (2,96 \cdot 10^{-18}) - (136000/8,314)((1/(273+727)) - (1/298))$ $\rightarrow K_2 = 0,16$

- d) En evakuert, varmebestandig beholder fylles med etan med trykk 2,0 atm ved 25°C. Beholderen lukkes og varmes opp til 727°C. Hva blir partialtrykkene til C₂H₆, C₂H₄ og H₂ når likevekt har innstilt seg ved 727°C dersom vi anvender likevektskonstanten beregnet i spørsmål c)?

P_2 er trykk til C₂H₆ ved 727°C før dekomponering. Ideell gasslov:

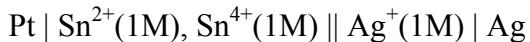
$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1} \rightarrow P_2 = ((273 + 727)/298)2,0 = 6,71 \text{ atm. Før dekomp.: } P_{C_2H_6} = 6,71 \text{ atm, } P_{C_2H_4} = P_{H_2} = 0. \\ \text{Etter dekomp.: } P_{C_2H_6} = 6,71 - x, P_{C_2H_4} = P_{H_2} = x. \text{ Likevekt: } K_2 = (P_{C_2H_4} P_{H_2}) / P_{C_2H_6} = x^2 / (6,71 - x) = 0,16. \rightarrow x = P_{C_2H_4} = P_{H_2} = 0,96 \text{ atm, } P_{C_2H_6} = 6,71 - 0,96 = 5,75 \text{ atm.}$$

- e) Utled et uttrykk for likevektskonstanten til reaksjonen hvor totaltrykket ved likevekt er inkludert. Bruk dette uttrykket til å gjøre rede for om likevekten forskyves mot høyre eller venstre når vi øker totaltrykket ved å minske volumet (temperaturen er konstant).

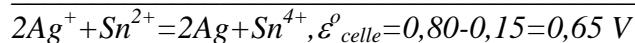
$P_{H_2} = x_{H_2} P_t, x_{H_2} = \text{Molbrøk H}_2, P_t = \text{Totaltrykket. } K = (x_{H_2} P_t x_{C_2H_4} P_t) / x_{C_2H_6} P_t = ((x_{H_2} x_{C_2H_4}) / x_{C_2H_6}) P_t. \text{ For at likevektskonstanten skal forbli konstant må } x_{C_2H_4} x_{H_2} \text{ avta relativt til } x_{C_2H_6}, \text{ dvs. likevekten forskyves til venstre.}$

Oppgave 2.

Gitt følgende galvaniske celle ved 25°C:



- a) Skriv cellereaksjonen og beregn cellepotensialet til cella.



- b) Hvilken type elektrode er Pt-elektroden? Angi hvilke elektroder som er anode og katode samt polartitet.

Pt er inert elektrode og anode med negativ polaritet. Ag er katode med positiv polaritet.

- c) Beregn likevektskonstanten til cella ved 25°C.

$$\mathcal{E}^\circ_{\text{celle}} - (0,0592/n) \log K = 0, K = 10^{((2,0,65)/0,0592)} = 1,08 \cdot 10^{22}.$$

- d) Beregn cellepotensialet for cella ved 25°C når:
 $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}(0,3\text{M}), \text{Sn}^{4+}(0,3\text{M}) \parallel \text{Ag}^+(0,5\text{M}) | \text{Ag}.$

$$\mathcal{E}^\circ_{\text{celle}} - (0,0592/2) \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Ag}^+]^2} \right) = 0,65 \\ (0,0592/2) \log \left(\frac{[0,3]}{[0,3][0,5]^2} \right) = 0,63 \text{ V}$$

- e) Vi tilsetter en KBr-løsning til Ag|Ag⁺(0,5M) – halvcellen i spørsmål d). AgBr(s) felles ut og etter utfellingen er Br⁻-konsentrasjonen 0,01M. Beregn konsentrasjonen av Ag⁺ for cella: Pt | Sn²⁺(0,3M), Sn⁴⁺(0,3M) || Ag⁺ | Ag etter utfelling av sølvbromid gitt at ΔG = -7,22 kJ for cellereaksjonen. Beregn

løselighetsproduktet til AgBr(s) og angi % avvik (positivt/negativt) i forhold til verdi tabulert i SI-CD.

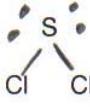
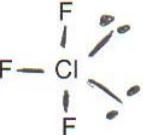
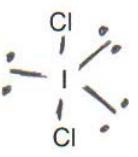
$$\text{AgBr}(s) = \text{Ag}^+(aq) + \text{Br}^-(aq), [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = K_{sp}, [\text{Ag}^+] = K_{sp}/[\text{Br}^-], \Delta G = -nF\varepsilon \rightarrow \varepsilon = -(-7,72 \cdot 10^3 / (2 \cdot 96487)) = 0,04 \text{ V} = \varrho_{celle} - (0,0592/2) \log(([\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}][\text{Ag}^+]^2)) = 0,65 - (0,0592/2) \log((0,3)/(0,3[\text{Ag}^+]^2)) = 0,65 - (0,0592/2) \log(1/(K_{sp}/[\text{Br}^-]^2)) = 0,65 - (0,0592/2) \log(0,01/K_{sp})^2 \rightarrow K_{sp} = 4,58 \cdot 10^{-13}, [\text{Ag}^+] = 4,58 \cdot 10^{-13} / 0,01 = 4,58 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Oppgave 3.

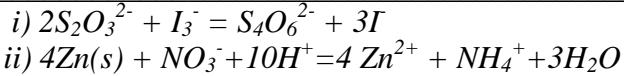
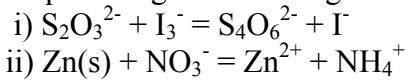
- a) Vis hvordan man ved hjelp av VSEPR-modellen kan angi strukturer for følgende forbindelser:



Hvor mange ledig elektronpar (lone pairs) er det i hver forbindelse? Hvilken struktur får forbindelsene? Hvordan er bindingsvinklene i forbindelsene?

Forbindelse	# valens e ⁻	# ledige elektronpar	Struktur	Bindingsvinkel
PF_3	8	1	Trigonalt pyramidale 	$\angle \text{F-P-F} < 109^\circ$
SCl_2	8	2	Vinklet molekyl (analog H_2O) 	$\angle \text{Cl-S-Cl} < 109^\circ$
ClF_3	10	2	Trigonalt Bipyratidalt "Bøyd T" 	$\angle \text{F-Cl-F} < 90^\circ$
ICl_2^-	10	3	Trigonalt Bipyratidalt Lineært 	$\angle \text{Cl-I-Cl} = 180^\circ$

b) Kompletter og balanser følgende reaksjonsligninger i sur løsning:

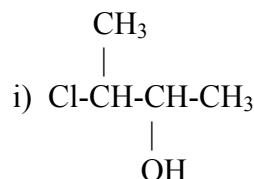


c) 0,1M benzenkarboksylsyre ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) titreres med 0,1M NaOH. Beregn pH ved ekvivalenspunktet. Hvilke indikatorer kan du bruke?

Ekvivalenspunktet svarer til en 0,05M løsning av $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{OH}^-$, $K_b = ([\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{OH}^-])/[\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}] = (x)(x)/0,05$, $pK_a = 4,2 \rightarrow pK_a + pK_b = 14 \rightarrow pK_b = 9,8$, $[\text{OH}^-]^2 = 1,58 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05 = 7,9 \cdot 10^{-12}$, $[\text{OH}^-] = 2,81 \cdot 10^{-6}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}/2,81 \cdot 10^{-6} = 3,56 \cdot 10^{-9} \rightarrow \text{pH} = 8,45$. Indikator for eksempel: Kreosol rødt ($pK_a = 8,3$)

Oppgave 4.

a) Angi riktig navn for følgende organiske molekyler:

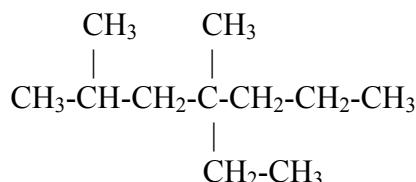
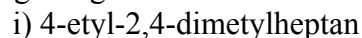


3-kloro-2 butanol



3-heksen

b) Tegn følgende forbindelser:



ii) 2-pentanon



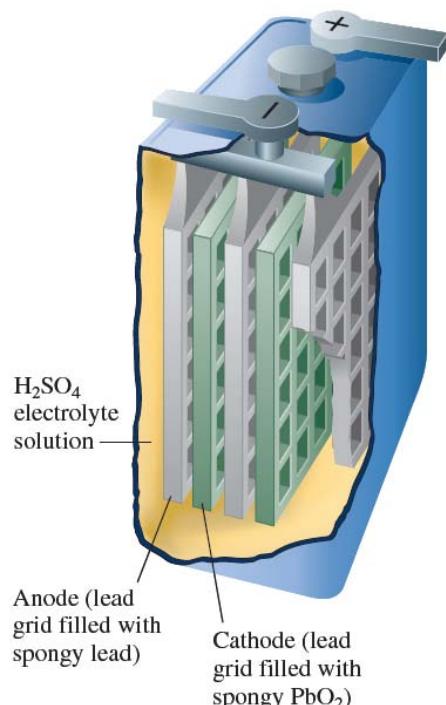
c) Hva er betingelsen for at et organisk molekyl skal kunne vise cis-trans isomeri?

Dobbeltbinding C=C (hindret rotasjon)

Oppgave 5.

a) Forklar kort hvordan et blybatteri fungerer. Hva er hovedforskjellen på et slikt type batteri kontra et tørrcellebatteri?

-
- *Anode:* $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2 e^-$
 - *Katode:* $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - *Elektrolytt: Svovelsyreløsning*
 - *Elektroder: Pb og PbO₂/Pb*
 - -28°C til $+30^\circ\text{C}$
 - *ca 2 V*
 - *Vanligvis: 6 celler kobles i serie => 12 V*



- *Elektrolytten definerer hvorvidt batteriet karakteriseres som et våtcellebatteri (som i blyakumulatoren: H₂SO₄(aq)) eller tørrcellebatteri hvor elektrolytten består av en (fuktig) pasta (engelsk: paste).*

- b) Forklar hva vi mener med en offeranode. Gi ett eksempel på materiale som kan være en offeranode for et stålrør.

Offeranode består av et metall mindre edelt enn det som skal beskyttes. På dette metallet foregår anodereaksjone, dvs. metallet går i oppløsning, produserer elektroner som "benyttes" til katodereaksjonen som typisk vil foregå på det metallet som beskyttes. Eksempel offeranoder for stål: Zn og Mg.

- c) Forklar hvorfor et stålrør som er i kontakt med sjøvann korroderer mens det samme røret ikke korroderer i tørr luft.

For at korrosjon skal finne sted må en elektrolytt være tilstede; i tørr luft "mangler" elektrolytten.

- d) Tenk deg at du kopler sammen metallisk jern og metallisk nikkel (galvanisk kontakt) og graver dette ned i fuktig jord med rikelig tilgang på oksygen. Et år etter graver du metallene opp.

- i) Gi en beskrivelse av hva du sannsynligvis observerer.

Fe er betydelig korrodert, i motsetning til Ni.

- ii) Angi hvilke anode- og katodereaksjoner som sannsynligvis har funnet sted på de ulike metallene.

*Anodereaksjon: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$ og deretter
 $4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + (4+2n)H_2O(l) \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot nH_2O(s = \text{rust}) + 8H^+(aq)$. Katodereaksjon (på Ni):
 $O_2(\text{løst i } H_2O) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$*

- iii) Ut fra hva du observerer hva vil du kalle jernet i dette tilfellet?

Offeranode

Oppgave 6.

Svar kort på følgende:

- a) Hva er en bufferløsning og hvordan kan denne framstilles?

En bufferløsning motsetter seg endring i pH. En blanding av relativt høye konsentrasjoner av hhv. en svak syre (HA) og dens korresponderende svake bas (A^-) er en bufferløsning.

- b) Forklar hva som menes med en syre-base-indikator.

De vanligste indikatorene er komplekse molekyler som selver svake syrer (HIn). Avhenig av syrekonstanet skifter de farge i ulike pH-interval, dvs. pH er entydig definert i området hvor fargeskiftet finner sted.

- c) Hvilke krefter holder en ioneforbindelse sammen?

Coulombske.

- d) Hvilke krefter holder en kovalent forbindelse sammen.

Elektronpar ("egentlig" også coulombske krefter, det negative elektronparet er etablert i området mellom de positive atomkjerner.

- e) Hva er et amfotært stoff?

Både syre- og base-egenskaper.

- f) Hvordan defineres molbrøk?

Gitt binær blanding av A og B. Molbrøk til A i blandingen blir da: $X_A = n_A / (n_A + n_B)$

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
$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$	$\Delta C_p^\circ \approx 0$
$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$	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