

UNIVERSITETET I OSLO

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Eksamen i: KJM1120

Eksamensdag: 7. desember 2015

Tid for eksamen: kl. 14:30 (4 timer)

Oppgavesettet er på 5 + 4 sider (totalt 9 sider inklusive 4 sider vedlegg)

Vedlegg: Formler og konstanter; Frostdiagram; Ellinghamdiagram; det periodiske system.

Tillatte hjelpemidler: Enkel (grafisk) kalkulator uten kommunikasjon.

Kontroller at oppgavesettet er komplett før du begynner.

Hver av de 11 nummererte oppgavene teller likt (vekt 1).

Full uttelling innebærer at reaksjonslikninger er korrekt balansert og gjelder under de angitte betingelsene (husk å angi aggregattilstand; s, l, g; samt aq, solv når dette er aktuelt). Produkter i vandig miljø skal representere reelle kjemiske situasjoner (dissosiert, protonert, osv.).

Oppgave 1

Betrakt de seks forbindelsene Pb_3O_4 , Mn_3O_4 , CsO_2 , BaO_2 , TiO_2 , CaC_2 .

(i) Hva er oksidasjonstrinnet til kationet i hver enkelt av disse seks forbindelsene?

$\text{Pb(II)}_2\text{Pb(IV)O}_4$, $\text{Mn(II)Mn(III)}_2\text{O}_4$, Cs(I)O_2 , Ba(II)O_2 , Ti(IV)O_2 , Ca(II)C_2 .

Angivelse av midlere oksidasjonstrinn for bly og for mangan (2,67) gir ikke uttelling. Det trekkes selvsagt ikke dersom man oppgir oksidasjonstrinn for oksygen i peroksid og hyperoksid; men dette kreves ikke – det er det ikke spurt om.

(ii) Jern danner trihalogenidene FeF_3 , FeCl_3 og FeBr_3 . Derimot eksisterer ikke FeI_3 . Foreslå en mulig forklaring på den manglende eksistensen av FeI_3 .

Fe(III) er oksiderende, og vil kunne oksidere lett oksiderbart jodid I(-I) til elementært jod. Fe(III) og I(-I) kan derfor ikke sameksistere i en og samme kjemiske forbindelse.

Oppgave 2 (vekt 1)

Betrakt de tre karbonforbindelsene Na_4C , SiC og CO_2 .

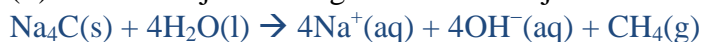
(i) For hver av disse tre forbindelsene angi om de i hovedsak er ioniske, kovalente eller polar kovalente med hensyn på kjemisk binding.

Na₄C: karbid; ioniske bindinger (stor forskjell i elektronegativitet; Na(+I) stort, lite polariserende.

SiC: Karbid; kovalente bindinger

CO₂: Molekyl, oksid, polarkovalente bindinger

(ii) Skriv reaksjonslikning for hva som skjer ved reaksjon mellom Na₄C og vann.



(iii) Skriv reaksjonslikning for hva som skjer når CO₂ ledes ned i overskudd av vann.



Karbonsyre er en svak syre; pK_a = 3,6 for sistnevnte likevekt. Bemerk midtre likevekt er sterkt forskjøvet mot venstre. Disse detaljer er ikke påkrevd for fullgodt svar.

Oppgave 3 (vekt 1)

(i) Betrakt de fire forbindelsene NaOH, Ba(OH)₂, B(OH)₃ og Cu(OH)₂.

Hvilket av disse fire hydroksidene er mest kovalent i henhold til Fajans regler? Gi en kort begrunnelse.

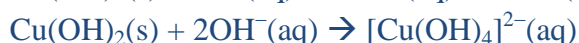
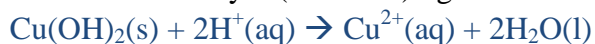
Alle forbindelsene har likt anion (OH⁻), så vi kan bruke 2 av Fajans 3 regler; i) Kation er mer polariserende jo mindre størrelse (ioneradius) og jo høyere (formell) ladning

(oksidasjonstrinn), ii) Ved ellers liknende forhold, så er et kation mer polariserende om det ikke har edelgasskonfigurasjon.

B(OH)₃ og Cu(OH)₂ er de mest aktuelle kandidatene for diskusjon av størst andel av kovalent bidrag i den kjemiske bindingen.

B(OH)₃ har det minste kationet og er kationet med høyest ladning. Vil derfor anta at denne forbindelsen er den mest kovalente. Cu(II) i Cu(OH)₂ har ikke edelgasskonfigurasjon og skal få større bidrag av kovalens enn korresponderende M(II) ioner med lik radius og edelgasskonfigurasjon. Konkluderer at B(OH)₃ har større andel kovalens i den kjemiske bindingen enn Cu(OH)₂ grunnet mye mindre kation og høyere formell ladning (høyere ladningstetthet).

(ii) Cu(OH)₂ er amfotær. Skriv reaksjonslikninger som viser reaksjonene med henholdsvis et stort overskudd syre (6 M HCl) og med et stort overskudd base (6 M NaOH).



(iii) Borsyre, B(OH)₃, er en Lewis syre. Skriv reaksjonslikning for hva som skjer når fast B(OH)₃ løses i vann.



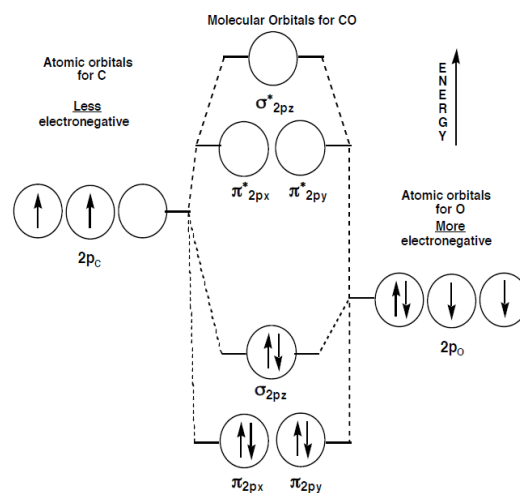
Oppgave 4 (vekt 1)

(i) Beskriv kortfattet struktur og bindingsforhold for de to viktigste allotrope formene av grunnstoffet karbon.

De to viktigste allotrope formerne er diamant og grafitt.

Diamant har en tredimensjonal krystallstruktur av karbontetraedere (C-C avstander 154 pm; enkeltbindinger). Alle bindingene er sterke kovalente bindinger; sp^3 hybridisert. Grafitt har en sjiktstruktur. De todimensjonale grafenlagene består av karbon 6 ringer der karbon C-C avstandene er 141 pm, mens avstanden mellom grafenlagene er 335 pm. I lagene er det 120° C-C-C vinkler på grunn av sp^2 hybridisering. Det fjerde valenselektronet fra karbon inntar halvfulle p_z orbitaler vinkelrett på lagene og er årsak til god elektrisk ledningsevne. Grafenlagene holdes sammen av svake van der Waalske interaksjoner, mens karbonatomene holdes sammen av sterke kovalente bindinger i grafenlagene.

(ii) Benytt LCAO-teorien (linear combination of atomic orbitals) og tegn et MO-diagram (molekylorbitaldiagram) for CO molekylet.



(iii) Hva skjer når man varmer (a) karbon i oksyngengass og (b) nitrogen i oksyngengass ved høye temperaturer. Skriv likninger for eventuelle reaksjoner.

- (a) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$
 (b) $N_2(g) + O_2(g)$; Ingen reaksjon

Oppgave 5 (vekt 1)

(i) Det eksisterer en rekke oksosyrer av klor. Betrakt $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$ og $HClO_4$. Anslå pK_a verdiene for disse fire oksosyrene.

Syrestyrken øker fra $HOCl \rightarrow HClO_4$

$[(OH)_nXO_m]$ ($m = 0, 1, 2, 3$) regel i læreboka s 163 eller Pauling regel: $pK_a = 8 - 5p$

$HClO$: $m = 0 \rightarrow pK_a = 8$ (Pauling regel: $pK_a = 8$)

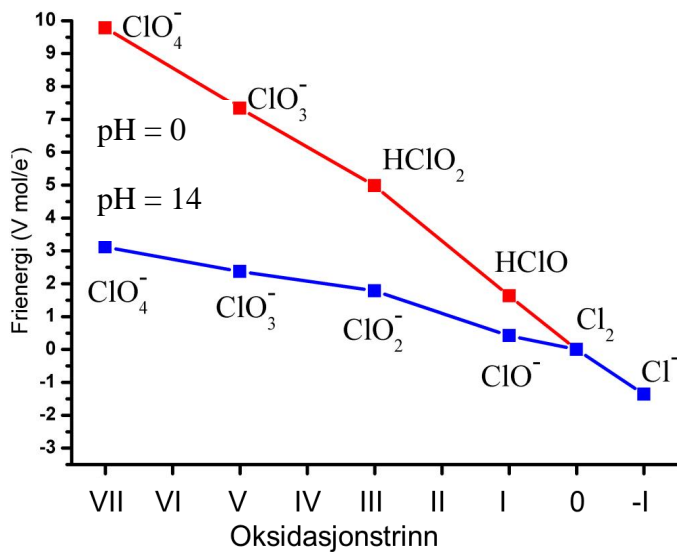
$HClO_2$: $m = 1 \rightarrow pK_a = 2$ (Pauling regel: $pK_a = 3$)

$HClO_3$: $m = 2 \rightarrow pK_a = -1$ (Pauling regel: $pK_a = -2$)

$HClO_4$: $m = 3 \rightarrow pK_a = -8$ (Pauling regel: $pK_a = -7$)

Det er ikke stilt krav til forklaring, dvs relasjonene angitt over (m betraktninger eller Paulings regler) kreves ikke for fullgodt svar

(ii) Betrakt Frostdiagrammet (se under eller vedlegg 2) for klor i surt miljø (pH = 0) og i basisk miljø (pH = 14).



Vurder om klorgass vil disproportionere i noen vesentlig grad ved pH = 0 og ved pH = 14 (punktene for Cl⁻ i surt og basisk miljø sammenfaller i diagrammet). Begrunn svaret.

Ser av Frostdiagrammet at Cl₂ ligger høyere enn linje som forbinder punktene for ClO⁻ og Cl⁻ i basisk miljø. Dermed vil Cl₂ disproportionere til ClO⁻ og Cl⁻. Graden av dette kan beregnes fra likevektskonstanten (dvs. ΔG⁰, E⁰, K relasjonene). Visuelt sees fra Frostdiagrammet at dette ikke er situasjonen i surt miljø.

Bemerk: ingen beregninger er påkrevd for fullgodt svar.

(iii) Hvorfor er Cl₂ et like sterkt oksidasjonsmiddel i surt og basisk miljø, se Frostdiagrammet (punktene for Cl⁻ i surt og basisk miljø sammenfaller i diagrammet)?

Reduksjonen av Cl₂ til Cl⁻ er ikke pH avhengig, dvs. hverken H⁺ eller OH⁻ inngår i halvcellereaksjonen.

Oppgave 6 (vekt 1)

(i) ΔG⁰ for reaksjonen 2Ni(s) + O₂(g) ⇌ 2NiO(s) er -239 kJ/mol ved 1000 °C. Hva er pO₂ ved likevekt for den angitte reaksjonen ved 1000 °C?

(Hint: Sett opp uttrykket for hvordan pO₂ avhenger av K i dette tilfellet.)

$K = 1/pO_2$; K kan vi finne gjennom relasjonen: $\Delta G^0 = -RT \ln K$

$\ln K = -\Delta G^0/RT = 239000 \text{ J mol}^{-1}/(1273\text{K} \times 8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) = 22,58$

$K = 6,40 \times 10^9$

$K = 6,40 \times 10^9 = 1/pO_2 \rightarrow pO_2 = 1,56 \times 10^{-10} \text{ atm}$

(ii) En CO/CO₂ gassblanding (mengdeforhold 1/2 og totaltrykk 1 atm) ved 1000 °C gir ved likevekt pO₂ = 2,55 × 10⁻¹⁴ atm. Vil dette pO₂-likevektstrykket kunne redusere NiO til elementært Ni ved 1000 °C?

Hvis du ikke lykkes i å løse delspørsmål (i), benytt da at pO₂ = 1,00 × 10⁻¹⁰ atm for reaksjonen 2Ni(s) + O₂(g) ⇌ 2NiO(s) ved likevekt ved 1000 °C.

For å redusere NiO(s) til Ni(s) må pO₂ < 1,56 × 10⁻¹⁰ atm.

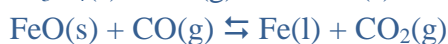
CO/ CO₂ gassblandingen inneholder $2,55 \times 10^{-14}$ atm O₂ når likvekten har innstilt seg. Det betyr at CO/ CO₂ gassblandingen ikke inneholder nok O₂ til at NiO vil forbli oksidert; dvs. at CO/ CO₂-gassblandingen er så reduserende at NiO vil bli redusert til Ni.

(iii) Betrakt reaksjonen $2C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$ i et Ellinghamdiagram (se vedlegg 3) og redegjør for hvorfor karbon blir et bedre reduksjonsmiddel ved høyere temperaturer.

$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T\Delta S$; For denne reaksjonen dannes flere gasmolekyler enn det forbrukes; dvs at entropien øker og at $\Delta G^\circ(T)$ blir mer negativ jo høyere T er. Dette er motsatt av hva som er tilfellet når produktet er et fast stoff. Således fremstår karbon som sterkere og sterkere reduksjonsmiddel relativt til metalloksider jo høyere temperaturen er.

Oppgave 7 (vekt 1)

(i) Jern kan fremstilles i en kontinuerlig prosess med utgangspunkt i Fe₂O₃, kull og kalkstein. Angi den stegvise reduksjonen av jernoksidet Fe₂O₃ til jern gjennom reaksjonslikninger.



Bemerk: det spørres kun om stegvis reduksjon av jern. Likningene med CaCO₃ og C vurderes positivt når tatt med, men kreves ikke for fullgodt svar.

(ii) Forklar kortfattet variasjonen i smeltepunkt for de tre metallene i tabellen nedenfor. Se bort fra eventuelle ulikheter i atomarrangement (krystallstruktur).

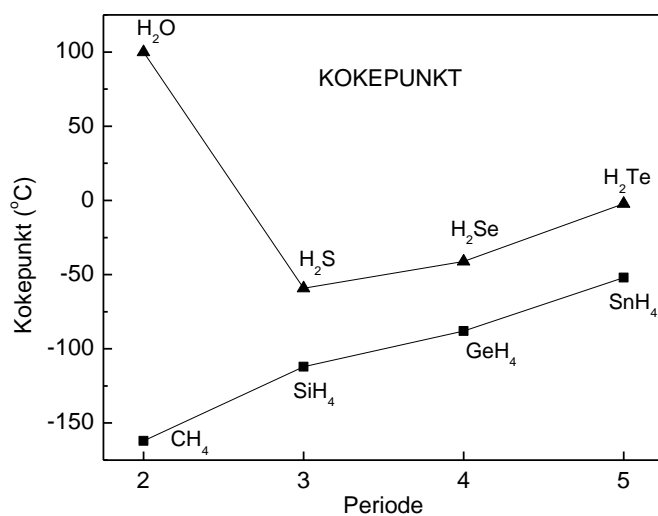
	K	Ca	Fe
Smeltepunkt (°C)	64	839	1538

Når vi flytter oss nedover i en (s- eller p-blokk) gruppe vil radiusen til atomene (ionene) øke samtidig som vi ikke får flere elektroner til disposisjon for bindingsdannelse. Dette medfører at bindingsstyrken avtar, og smeltepunktet synker.

Smeltepunktet øker fra K til Ca (og fra Rb til Sr) fordi antall elektroner som bidrar til binding doubles samtidig som størrelsen på atomet (kationet) avtar litt.

Smeltepunktet for Fe er høyt pga et stort antall 4s og 3d elektroner tilgjengelig for metallbinding (og hybridisering; også 4p-orbitaler er aktuelle i denne sammenhengen). Fe har samtidig en relativt liten atomradius.

(iii) Diskuter bindingsforhold og trender for variasjonen i kokepunktene til de binære hydrogenforbindelsene innen gruppe 14 og innen gruppe 16; se figur under. Merk: Du skal ikke sammenlikne forbindelser fra gruppe 14 med forbindelser fra gruppe 16.

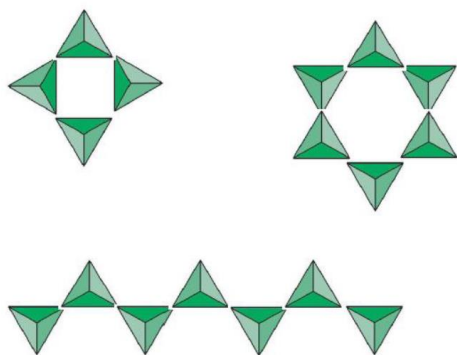


Binære hydrogenforbindelser innen gruppene 14 og 16 danner kovalente/polarkovalente molekyler. Bindingene innad i molekylene er sterke. Kokepunktvariasjon er bestemt av van der Waals krefter. Dispersive krefter øker nedover i en gruppe, og dermed øker kokepunktet nedover i begge gruppene. Gruppe 16 hydrogenforbindelsene er mer polare enn de i gruppe 14. Dette er spesielt tydelig for H₂O som lager en anomali i gruppetrenden ved å ha høyere kokepunkt enn H₂S. Dette skyldes sterke H-bindinger mellom H₂O-molekylene.

Oppgave 8 (vekt 1)

(i) I fast tilstand er svovelatomene til SO₃(s) tetraedrisk omgitt av oksygenatomer (slik som i sulfat). Hva slags sammenknytting av (sulfat)tetraedrene kan foreligge når O/S forholdet er 3? Forklar kortfattet.

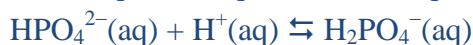
Vi vil danne uendelige 2D kjeder eller ringer, slik vi gjør for slikater med O/Si = 3.



(ii) Cu₃(PO₄)₂ er tungtløselig. Imidlertid løses stoffet lett ved tilsetning av syre. Sett opp reaksjonslikninger og forklar hvorfor.



Ved tilsetning av syre, så protonerer vi fosfatet ved:

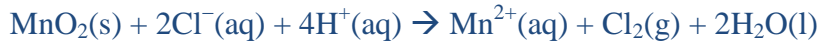




Dette fjerner fosfatet fra produktsiden i første likning, og derfor vil mer av kobber(II)fosfatet løses opp som følge av Le Châteliers prinsipp.

Oppgave 9 (vekt 1)

(i) Beskriv en måte for å fremstille klorgass i laboratoriet. Angi reaksjonslikninger.

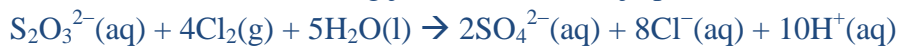


(Bruk av tilsvarende oksidasjonsmidler blir også godkjent)

Også fremstilling ved elektrolyse skal vurderes som fullgodt (forutsatt balanserte likninger).

(ii) Ved eksperimentelt arbeid med halogener skal man ha tilgjengelig et reduksjonsmiddel som kan uskadeliggjøre halogenet i tilfellet det skulle vise seg nødvendig. Velg et passende reduksjonsmiddel for destruksjon av klor og jod ved sure betingelser. Angi reaksjonslikninger.

I KJM1120-laben ble klor og jod redusert ved hjelp av tiosulfat:



Fullverdig besvarelse må ha riktig aggregattilstand på klor og jod, og reduksjonen av jod med tiosulfat må danne tetrationsat.

Svovelsyring (eller sulfitt) kan også brukes.

Fullgodt svar også ved bruk av andre egnede reduksjonsmidler. Oppgaven stiller ikke krav til at dette skal være metoder benyttet i KJM1120 kurset.

Oppgave 10 (vekt 1)

(i) Vurder på grunnlag av CFSE-(krystallfeltstabiliseringsenergi-)betraktninger om Co(III) lav-spinn kationer i ZnCo_2O_4 vil foretrekke tetraedriske eller oktaedriske omgivelser. Begrunn svaret.

$\text{Co(III)} = 3d^6$ og $\text{Zn(II)} = 3d^{10}$. Det innebærer at vi trenger kun å gjøre vurderingen for Co(III) siden CFSE for Zn(II) for er 0. Vi benytter videre at $\Delta_{\text{tet}} = 4/9 \Delta_{\text{okt}}$. Fra formelen ser vi at vi har to Co(III). Et av disse må uansett ha oktaedriske omgivelser i en spinell; $\text{A}(\text{tet})\text{B}(\text{okt})_2\text{O}_4$. Altså trenger vi kun å vurdere Co(III) tetraedrisk opp mot Co(III) oktaedrisk. En kompliserende faktor er at kobalt kan være høyspinn eller lavspinn. Oppgaveteksten angir at i vårt tilfellet er kobolt lavspinn.

Bemerk: Oppgaven forenkler og angir at man velger at Co(III) er lav-spinn, dvs. uansett om det er oktaedrisk eller tetraedrisk koordinert. Dersom man skulle gjøre betraktninger også om lav/høy-spinn ville dette ha vært spesifikt angitt i oppgaveteksten.

Tetraedrisk: LS med 4 elektroner i e-orbitaler og 2 i t-orbitaler:

$$\text{CFSE}(\text{Co-III-tetraedrisk}) = 4 (-3/5\Delta_{\text{tet}}) + 2 (2/5\Delta_{\text{tet}}) = (-8/5\Delta_{\text{tet}}) = (-32/45\Delta_{\text{okt}})$$

Oktaedrik: LS med alle 6 elektroner i t_{2g} orbitaler.

$$\text{CFSE}(\text{Co-III-oktaedrisk}) = 6 (-2/5\Delta_{\text{okt}}) + 0 (3/5\Delta_{\text{okt}}) = (-12/5\Delta_{\text{okt}})$$

Konklusjon: Co(III) vil være oktaedrisk koordinert i ZnCo_2O_4 .

(ii) Basert på krystallfeltteori, hva slags magnetiske egenskaper forventes for kompleksionene

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$ og $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})$? Gi en kort begrunnelse.

Begge kompleksene er basert på Fe(II) som er et d^6 ion.

Lavspinn d^6 vil ha null uparrede elektroner; alle 6 elektroner i t_{2g} orbitaler, og er dermed diamagnetisk. Høyspinn d^6 vil ha fire elektroner i t_{2g} orbitaler, og to i e_g orbitaler; totalt sett fire uparrede elektroner og dermed paramagnetisk.

Av de to kompleksionene, så har $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ligander (cyanido) som setter opp sterkt elektrisk felt, noe som favoriserer lav-spinn situasjonen. Vannligandene for $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ gir moderat felt, og vil stabilisere høy-spinn tilstand. Konklusjon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ er diamagnetisk, mens $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ er paramagnetisk.

(iii) Høy-spinn Mn(III) kationer har ofte et deformert oktaeder som koordinasjonspolyeder; og har da for eksempel 4 normale Mn–X og 2 lange Mn–X bindingsavstander. Hva er årsaken til dette?

Mn(III) er et $3d^4$ ion. I høy-spinn tilstand vil et elektron innta en av de to e_g orbitalene. Man kan da få en såkalt Jahn-Teller deformasjon ved at dette elektronet okkuperer f.eks. d_{z^2} orbitalene og skyver de to ligandene langs z-aksen lenger unna. Dermed kommer denne d_{z^2} orbitalen lavere i energi. Resultatet er energimessig stabilisering gjennom deformasjon av koordinasjonspolyedret.

Oppgave 11 (vekt 1)

(i) Forklar mekanismen for sterk farge av permanganationet, MnO_4^- (aq).

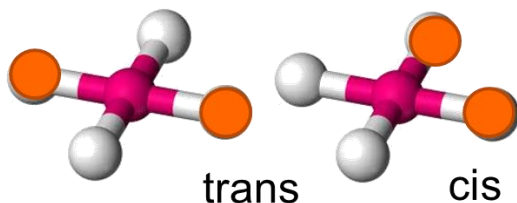
I permangant har man såkalt charge transfer som årsak for eksitasjon/farge. Dvs elektroner eksiteres fra orbitaler forbundet med ligandene og til tomme d-nivåer. Dette gir sterk farge (er tillatte overganger).

(ii) Hvorfor er $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ nær fargeløst, kun svakt rosa?

Mn^{2+} er et $3d^5$ ion, høy-spinn; et elektron i alle fem d-orbitaler. En eksitasjon vil kreve endring av spinn. Slik overganger er ikke sannsynlige; spinn-forbudt omvandling i henhold til kvantemekanikken. (Videre er d-d eksitasjoner Laporte-forbudte omvandlinger). Derfor svak farge.

(iii) Betrakt det plankvadratiske komplekset $[\text{PtX}_2\text{Z}_2]$. Skisser isomere former for komplekset.

Se figur for cis og trans isomere former



(iv) Skriv systematisk navn for hvert av kompleksionene $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ og $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Tetracyanidoaurat(III) eller Tetracyanidoaurat(-1)

Diamminølv(I) eller Diamminølv(+1)

Et svar er egentlig enten riktig eller feil, men skjønn skal vises slik at også delvis riktige svar honoreres bedre enn helt feil svar eller intet svar.

Vedlegg:

Vedlegg 1: Formler og konstanter

$$E = E^{\circ} - (RT/nF)\ln([\text{produkter}]/[\text{reaktanter}])$$

$$E = E^{\circ} - (0,0592/n)\log([\text{produkter}]/[\text{reaktanter}]) \text{ (ved } 25^{\circ}\text{C, og p\aa "log" form)}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

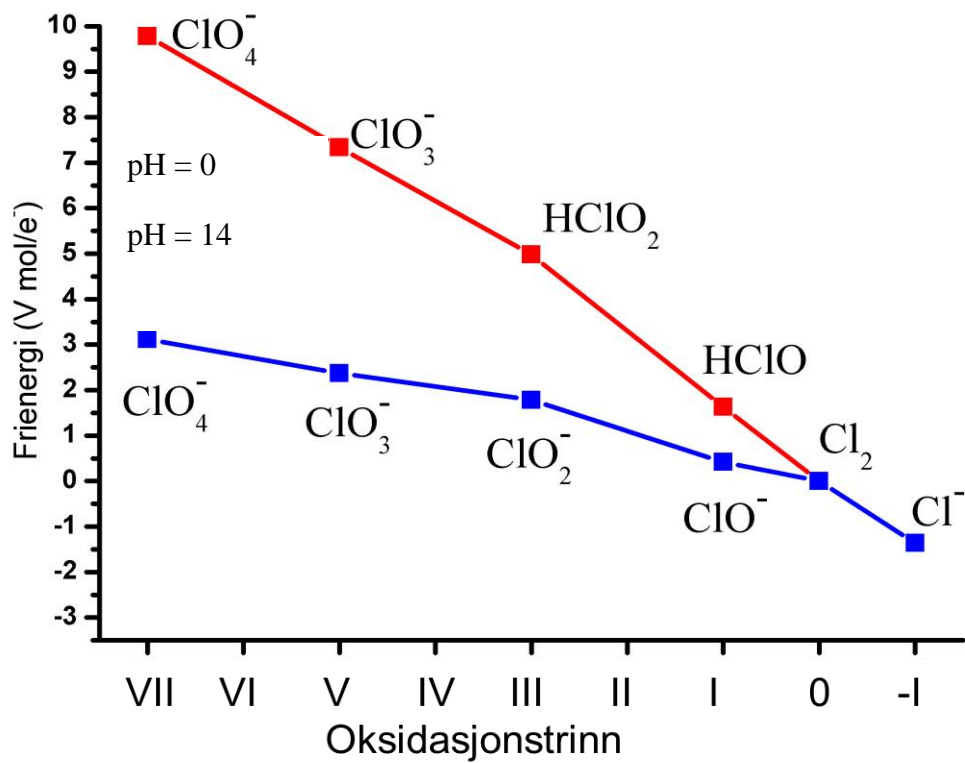
$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln K$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

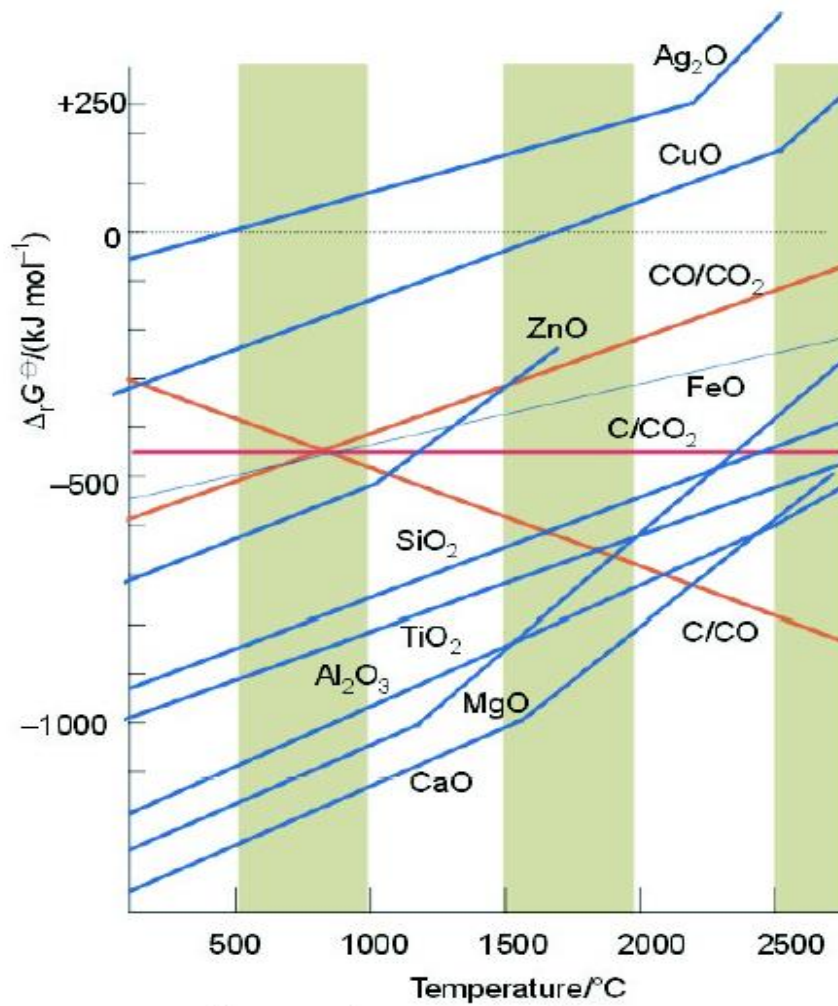
$$R = 8,31446 \text{ J}\times\text{K}^{-1}\times\text{mol}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ C}\times\text{mol}^{-1} = 96485 \text{ J}\times\text{V}^{-1}\times\text{mol}^{-1}$$

Vedlegg 2. Frostdiagram til oppgave 5



Vedlegg 3. Ellinghamdiagram til oppgave 6



Ellingham-diagram

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La [*]	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac ^{**}	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uuq									

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

*

**