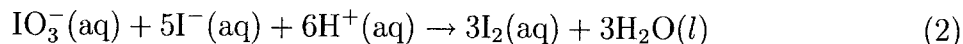


Januar 2002

Opgave III (Kinetik)

Reaktionen



indgår i en velkendt metode til kvantitativ bestemmelse af iodat i vandig opløsning, hvor stofmængden af det reducerede iod findes ved thiosulfattitrering.

Følgende elementarreaktioner har været foreslået som hastighedsbestemmende for bruttoreaktionen (2):



10) Opskriv et udtryk for $d[\text{I}_2\text{O}_3^{2-}]/dt$ og anvend steady-state (stationaritets-) princippet på den ustabile ion $\text{I}_2\text{O}_3^{2-}$ til at finde et udtryk for $[\text{I}_2\text{O}_3^{2-}]$.

Vi definerer reaktionshastigheden for (2) som $v = -d[\text{IO}_3^-]/dt$. Ved anvendelse af stationaritetsprincippet er v givet ved følgende udtryk

$$v = \frac{k_1(k_2 + k_3[\text{I}^-])}{k_{-1} + k_2 + k_3[\text{I}^-]} [\text{I}^-][\text{IO}_3^-] \quad (6)$$

11) Udled udtrykket (6) for reaktionshastigheden v .

Eksperimentelt finder man følgende hastighedsudtryk:

$$v = k' [\text{IO}_3^-][\text{I}^-] \quad \text{ved lave værdier af } [\text{I}^-]$$

$$v = k'' [\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^2 \quad \text{ved høje værdier af } [\text{I}^-]$$

12) Hvilke betingelser skal hastighedskonstanterne k_{-1} , k_2 og k_3 opfylde for at forklare, at bruttoreaktionen for små $[\text{I}^-]$ bliver af første orden med hensyn til $[\text{I}^-]$? (Betingelserne bør formuleres som uligheder af typen \gg eller \ll). Angiv tillige et udtryk for k' .

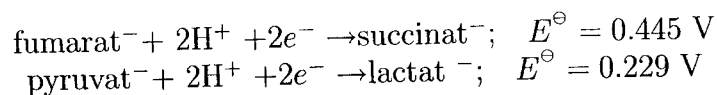
13) Hvilke betingelser skal hastighedskonstanterne k_{-1} , k_2 og k_3 tilfredsstille for at forklare, at bruttoreaktionen for høje $[\text{I}^-]$ bliver af anden orden med hensyn til $[\text{I}^-]$? Angiv tillige et udtryk for k'' .

Skriftlig prøve i Kemi G-F (Fysisk kemi)

29 Maj 2002 kl. 9⁰⁰ – 13⁰⁰

Opgave II (Elektrokemi)

8a) Opskriv cellereaktionen for fumarationens reaktion med lactat ved 25°C, ud fra reduktions elektrodeprocesserne



8b) Beregn $\Delta_r G^\ominus$ for reaktionen ved 25°C. Den elektromotoriske kraft E , for en celle med cellereaktionen fra spm. 8a varierer med temperaturen, idet dE^\ominus/dT ved 25°C for cellen er

$$dE^\ominus/dT = 2.18 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}.$$

9) Beregn $\Delta_r H^\ominus$ for cellereaktionen 25°C.

Ved en (biokemisk) proces ved 25°C og 1 bar, givet ved cellereaktionen fra spm. 8a udførtes et nyttearbejde (på omgivelserne) på 10 kJ mol⁻¹.

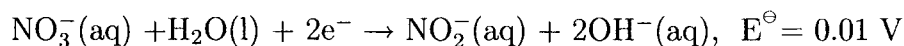
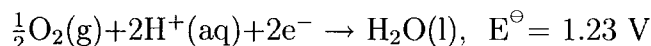
10) Beregn den varme som afgives til omgivelserne ved en saadan proces ved en omsætning af et mol (extent).

Skriftlig prøve i Kemi G-F (Fysisk kemi)

Torsdag 2. januar 2003 kl. 9⁰⁰ – 13⁰⁰

Opgave II (Elektrokemi)

6) Opskriv celleprocessen for oxidation af nitritionen, NO_2^- (aq), til nitrationen, NO_3^- (aq), i en vandig opløsning ud fra elektrodeprocesserne:



7) Opskriv Nernst's ligning for EMK for celleprocessen udtrykt ved standard elektrodepotentialerne og aktiviteterne af komponenterne i celleprocessen når aktivitetskoefficienterne for vand og $\text{O}_2(\text{g})$ kan sættes til 1.

Elektrolytopløsningen indeholder andre ioner end dem der indgår i celleprocessen. Aktivitetskoefficienten, γ , for en ion med ladningen z i en elektrolytopløsning med ionstyrken I er i følge Debye-Hückels grænselov givet ved:

$$\log \gamma = -z^2 A \sqrt{I} \quad (7)$$

hvor $A=0.509$ for $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

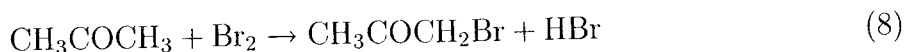
8) Hvorledes påvirkes cellens elektromotoriske kraft, E , ved tilsætning af $\text{NaCl}(\text{s})$ til elektrolytopløsningen, når ionstyrken er så lille at man kan anvende Debye-Hückels grænselov? (Svaret skal begrundes.)

Bakterien *Nitrobacter agilis* kan oxidere NO_2^- til NO_3^- med O_2 . Vi ønsker at bestemme under hvilke omstændigheder denne proces (som beskrevet ved celleprocessen fra spm. 6) er spontan. pH i bakterien antages at være 7 og vands ionprodukt kan sættes til 10^{-14} ved 25°C . Aktiviteten af vand i bakterien sættes til 1, og oxygens partialtryk til 0.2095 bar.

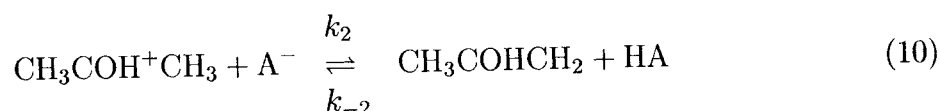
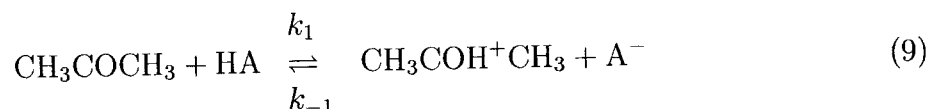
9) Bestem for hvilke forhold, $b(\text{NO}_3^-)/b(\text{NO}_2^-)$, af de molale koncentrationer af nitrat og nitrit i bakterien processen er spontan ved 25°C .

Opgave III (Kinetik)

Bromeringen af acetone, CH_3COCH_3 :



foregår i vandig opløsning ved tilsætning af en stærk syre, HA. Følgende elementarreaktioner har været foreslået som hastighedsbestemmende for bruttoreaktionen (4):



10) Opskriv et udtryk for reaktionshastigheden af bruttoprocessen (4), udtrykt som dannelseshastigheden af $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$, samt udtryk for steady-state betingelserne for de to mellemprodukter.

11) Vis, ved anvendelse af steady-state (stationaritets-) princippet for mellemprodukterne, at reaktionshastigheden, v , kan udtrykkes ved:

$$v = \frac{k_1 k_2 k_3 [\text{HA}] [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{Br}_2]}{k_{-1} k_{-2} [\text{HA}] + (k_{-1} + k_2) k_3 [\text{Br}_2]} \quad (12)$$

12) Eksperimentelt finder man at reaktionen er syrekatalyseret og første orden med hensyn til koncentrationen af acetone, og med en reaktionshastighed der er uafhængig af bromkoncentrationen. For hvilken forudsætning er disse tre observationer gyldige? (Svaret skal begrundes for alle tre observationer).

Skriftlig prøve i Kemi G-F (Fysisk kemi)

Mandag 26 Maj 2003 kl. 9⁰⁰ – 13⁰⁰

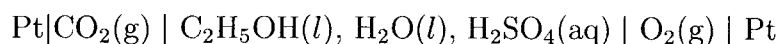
Opgave I (Blandinger og elektrokemi)

Tabel 1: Termodynamiske data ved 25 °C.

Kemisk forbindelse	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
--------------------	---	---	---

Molmassen af H_2O : 18.0152 g mol⁻¹ og molmassen af $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 46.07 g mol⁻¹.

Ethanol benyttes som brændstof, til erstatning for benzin. Det kan enten tilsættes direkte til benzin eller forbrændes i en brændselscelle. En brændselscelle til forbrænding af ethanol kan bestå af to platinelektroder i en svovlsur 96% (vægtprocent) ethanol blanding: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$, $\text{H}_2\text{O}(l)$



7) Opskriv elektrodeprocesserne for cellen, således at den tilsvarende cellereaktion netop bliver forbrændingsreaktionen for ethanol.

8) Opskriv et udtryk for cellens elektromotoriske kraft E som funktion af komponenternes partialtryk og aktiviteterne i den svovlsure 96 % ethanolopløsningen, og beregn værdien af E ved 25 °C når $P_{\text{O}_2} = 20 \text{ kPa}$ og $P_{\text{CO}_2} = 10 \text{ kPa}$ når aktivitetskoefficienterne for ethanol og vand kan sættes til 1. (Bemærk det er aktivitetskoefficienterne der sættes til 1)

En traditionel bilmotors arbejdsydelse, $-w$, opgives oftest i forhold til forbrændingsvarmen, $-q_p$, af brændstoffet og forholdet mellem disse to størrelser er typisk 10%. For forbrændingen i bilmotoren kan $\Delta_c H \approx \Delta_c H^\ominus$. En brændselscelle med ethanol, koblet til en elmotor omsætter 50% af processens Gibbs energi til mekanisk energi.

9) Beregn $-w$ ved 25 °C ved forbrænding af et mol ethanol.

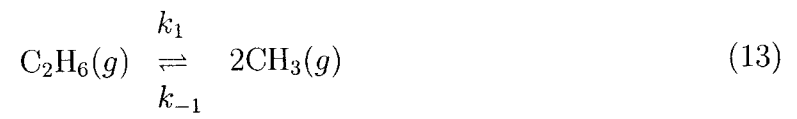
a) I en traditionel bilmotor:

b) For en elbil med brændselscelle som beskrevet i spm. 8:

c) Diskuter (kort) relevansen af at angive ydelsen i spm. a) som % af forbrændingsvarmen.

Opgave II Kinetik)

Hastighedskonstanten, k_1 for reaktionen



er $1.57 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ved 1000 K. $\Delta_f G^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6(g)) = 109.55 \text{ kJ mol}^{-1}$ og $\Delta_f G^\ominus(\text{CH}_3(g)) = 159.74 \text{ kJ mol}^{-1}$.

10) Beregn K_c for reaktionen .

11) Beregn k_{-1} .

Skriftlig prøve i Kemi G-F (Fysisk kemi)

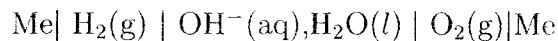
Fredag 2. januar 2004 kl. 14⁰⁰ – 18⁰⁰

Opgave I (Elektrokemi)

Tabel 1: Termodynamiske data ved 25 °C.

Kemisk forbindelse $\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$ $\Delta_f G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$ $S_m^\ominus / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ $C_{p,m}^\ominus / \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
Molmassen af H₂O: 18.015 g mol⁻¹. Molmassen af KOH: 56.11 g mol⁻¹.

Hydrogen/oxygen cellen



benyttedes i Apollo måneprojektet som strømkilde. Elektrolytten var konc. KOH ved 200 °C og et tryk på 20-40 atm, og elektroderne (Me) var porøst Ni. Celleprocessen er



1) Beregn cellens standard elektromotoriske kraft, E^\ominus , ved 25 °C ved anvendelse af data fra Tabel 1.

2) Opskriv et udtryk for cellens elektromotoriske kraft, E , når alle aktivitetskoefficienterne kan sættes til 1.

3) Beregn cellens elektromotoriske kraft, E , ved 25 °C for $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 40$ bar, og $[\text{KOH}] = 10$ M. Massefylden af elektrolytopløsningen kan sættes til 1.3 kg/l.

4) Beregn E^\ominus ved 200 °C ved hjælp af alle termodynamiske data i Tabel 1, når varmekapaciteterne kan regnes konstant i temperaturintervallet [25 °C, 200 °C].

Skriftlig prøve i Kemi G-F (Fysisk kemi)

Mandag 24 Maj 2004 kl. 10⁰⁰ – 14⁰⁰

Opgave I (Ligevægt og kinetik)

Tabel 1: Termodynamiske data ved $T_1 = 500$ K.

Kemisk forbindelse	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
I(g)	75.990	191.533	20.786
I ₂ (g)	0	279.920	37.464

$C_{p,m}^\ominus$ for I(g) og I₂(g) kan regnes konstant i temperaturintervallet $[T_1, T_2] = [500\text{K}, 550\text{K}]$. Vi betragter dissociationen af iodmolekyler til iodatomer i gasfasen:



1) Opskriv udtryk for reaktionsenthalpien, $\Delta_r H^\ominus$, og reaktionsentropien, $\Delta_r S^\ominus$, som funktion af temperaturen, og beregn $\Delta_r H^\ominus$ og $\Delta_r S^\ominus$ ved $T_2 = 550$ K ved hjælp af data fra Tabel 1.

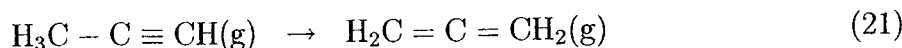
2) Beregn værdien af ligevægtskonstanten, K , for (1) ved 550 K.

De gasfaser, der optræder i opgaven, kan betragtes som *ideale*. Med anvendelse af koncentrationer kan massevirkningsloven for reaktion (1) omskrives til:

$$\frac{[\text{I}(\text{g})]^2}{[\text{I}_2(\text{g})]} = K_c \quad (20)$$

3) Udled sammenhængen mellem K_c og K og beregn værdien af K_c .

I₂ katalyserer omlejringen af propyn ved gasfasereaktionen:



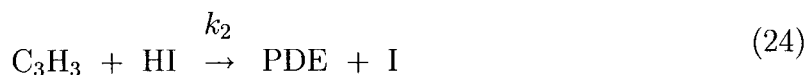
som vi her forkorter til



Ved målinger (Trans. Far. Soc. 1971, **67**, 2085) af hastigheden, $v(t)$, for omlejringen (3) fandt man:

$$v = k[\text{PY}][\text{I}] \quad (23)$$

Ligning (5) blev forklaret ved følgende reaktionsmekanisme:



4) Vis, ved anvendelse af stationaritetsprincippet (steady-state approximationen), at mekanismen (6)-(8) medfører hastighedsudtrykket (5) og angiv et udtryk for k .

5) Angiv reaktionsordenen for bruttoreaktionen (3), samt vis at man ud fra kendskab til koncentrationen $[\text{I}_2(\text{g})]$ af iod og værdien af halveringstiden, $t_{1/2}$, for reaktionen kan bestemme værdien af k i (5).

Eksperimentelt fandt man at værdien af hastighedskonstanten, k , i reaktionen (5) i temperaturintervallet [550K, 600K], kunne angives som:

$$\log_{10}(k/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 10.99 - 5296/(T/\text{K}) \quad (24)$$

6) Beregn aktiveringsenergien, E_a , og den præeksponentielle faktor, A , for reaktionen (5).

Vi vender til sidst tilbage til ligning (2), dvs. til den termodynamiske beskrivelse med anvendelse af koncentrationer af ioddissociationen i ligevægt.

7) Vis at for denne gasfasereaktion mellem ideale gasser gælder at

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta_r U}{RT^2} \quad (24)$$

hvor $\Delta_r U$ betegner ændringen af den indre energi, U , for reaktionen (2)

Facit liste til puljeopgaver

Vinter 2002

Opgave III

spm 12: $k_2 \gg k_3[I^-]$;

spm 13: $k_{-1} \gg k_3[I^-] \gg k_2$;

Sommer 2002

Opgave II

spm 8b: $\Delta_r G^\circ = -41.68$ kJ/mol;

spm 9: $\Delta_r H^\circ = -40.427$ kJ/mol;

spm 10: $Q_p = 30.427$ kJ/mol;

Vinter 2003

Opgave II

spm 8: Påvirkes ikke!;

spm 9: forhold $< 8 \times 10^{12}$, dvs nitrit er føde for bakterierne;

Opgave III

spm 12: $k_{-1} k_2[HA] \ll (k_{-1} + k_2)k_3[Br_2]$;

Sommer 2003

Opgave I

spm 8: $E = 1.159$ V;

spm 9a: $-w = 137$ kJ/mol; spm 9b: $-w = 671$ kJ/mol;

Opgave II

spm 10: $K_c = 1.302 \times 10^{-13}$ mol/l;

spm 11: $k_{-1} = 1.205 \times 10^{10}$ l/(mol s);

Vinter 2004

Opgave I

spm 1: $E^\circ = 1.2288 \text{ V}$;

spm 3: $E = 1.305 \text{ V}$;

spm 4: $E^\circ = 1.088 \text{ V}$;

Sommer 2001

Opgave I

spm 1: $\Delta_r H^\circ = 152.185 \text{ kJ/mol}$ og $\Delta_r S^\circ = 103.538 \text{ J/K/mol}$;

spm 2: $K(T_2) = 9.02 \times 10^{-10}$;

spm 3: $K_c = 1.972 \times 10^{-11} \text{ M}$;

spm 5: 1 orden, $t_{1/2} = \ln(2)/(k(K_c[I_2])^{1/2})$;

spm 6: $A = 9.77 \times 10^{10} \text{ l/(mol s)}$; $E_a = 101.39 \text{ kJ/mol}$;