

Skriftlig eksamen i Kemi F2 (Fysisk kemi)

Onsdag 16 April 2008

Læs først denne vejledning!

Du får udleveret to eksemplarer af dette opgavesæt. Kontroller først, at begge hæfter virkelig indeholder 8 sider samt (sidste side) 1 side millimeterpapir. Det ene eksemplar tjener som din kladde og kan beholdes. Det andet eksemplar skal du aflevere med eksamensnummer og svar på opgaverne. Hvert spørgsmål er forsynet med det antal point, der opnås ved rigtig besvarelse. Der kan i alt opnås 100 point. På den afsatte plads under hvert enkelt spørgsmål skal du foruden svaret anføre de anvendte formler og så mange mellemregninger, at det fremgår, hvorledes du er kommet til dit svar. Hvis du finder det nødvendigt, kan du også skrive en kort kommentar. Hvis pladsen ikke slår til, må du gerne benytte den blanke side til venstre for spørgsmålet.

Du må gerne anvende blyant ved besvarelsen.

Sædvanlige hjælpemidler er tilladt, dog ikke computer:

Lærebøger, noter, egne noter, lommeregner, molekylbyggesæt.

Eksamensnummer

Konstanter:

Gaskonstanten $R = 8,315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$,

Faradays konstant $F = 9,649 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$,

Nernsts konstant $N = RT \ln 10 / F = 0,05915 \text{ V}$ ved 25° C .

Opgave 1.
Energetik for svovlbakterier.

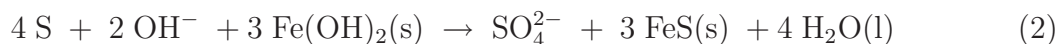
(a) Processen



hvor svovl disproportionerer til sulfat og hydrogensulfid, er foreslået som mulig energikilde for visse bakterier. Vis ved anvendelse af nedenstående tabelværdier, at processen er endergon ved standardbetingelser. (5 point).

	$\frac{G^\circ}{\text{kJ/mol}}$
S(s)	0
SO ₄ ²⁻	-742
S ²⁻	86
OH ⁻	-157
H ⁺	0
H ₂ O(l)	-237
H ₂ S(g)	-33
Fe(OH) ₂ (s)	-483
FeS(s)	-100

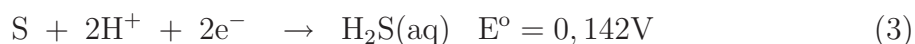
(b) En disproportionering af svovl forløber imidlertid næppe ved standardbetingelser. Processen foregår i nærværelse af jern(II)ioner, der udfælder jern(II)sulfid. Da dette er meget tungtopløseligt, vil sulfidkoncentrationen være meget lille. En mere realistisk opskrivning af processen er



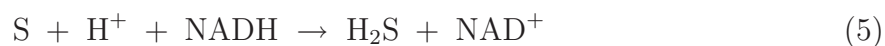
Beregn ΔG for denne proces ved stationære aktiviteter
 $b(\text{SO}_4^{2-}) = 0,100 \text{ mol/kg}$; $\text{pH} = 8,00$. (25° C). (Der skal ikke tages hensyn til aktivitetskoefficienter). (10 point).

(c) For processen $\text{ADP} + \text{P} \rightarrow \text{ATP}$ sættes $\Delta G = 50,0 \text{ kJ/mol}$. Antager man, at ATP kan genereres fra ADP ved direkte kobling til processen (2), skal man angive, hvor mange molekyler (n) ATP, der kan dannes ved koblingen (per 4 molekyler svovl). (5 point).

(d) Svovl kan erstatte oxygen ved oxidering af NADH. Vi har redoxsystemerne



Beregn ΔG° for reaktionen



(5 point).

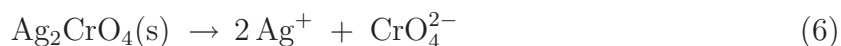
e) Beregn det reducerede standardpotential E° for svovlsystemet , ligning 3. (5 point).

f) Beregn den reducerede standard Gibb's energi ΔG° for processen 5. (5 point).

Opgave 2.

Opløselighedsprodukt

Processen



har ligevægtskonstanten (opløselighedsproduktet)

$$K_{sp} = \frac{\left(\frac{b(\text{Ag}^+)}{b^{\circ}}\right)^2 \frac{b(\text{CrO}_4^{2-})}{b^{\circ}}}{a(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}))} = 8,9 \cdot 10^{-12} \quad (7)$$

ved 25° C, hvor $b^{\circ} = 1(\text{mol/kg})$. En elektrokemisk celle har opbygningen



Her er venstre elektrode en referenceelektrode med potentialet 0,746 V og saltbroen er angivet med lodrette dobbeltstreger. Elektrolytten i højre celle indeholder en vandig opløsning af Na_2CrO_4 med molaliteten 0,0100 mol/kg.

a) Hvis der ikke taget hensyn til aktivitetskoefficienter, hvilken molalitet for Ag^+ beregner man da for højre halvcelle (ved elektrodeligevægt)? Beregn hermed E for cellen, når standardpotentialet for $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ er 0,7791 V. (5 point).

b) Opløseligheden af $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ er så lille i højre halvcelle, at ionstyrken kan beregnes alene ved hjælp af Na_2CrO_4 . Hvis der tages hensyn til aktiviteternes afhængighed af ionstyrken med den simple Debye-Hückel formel $\log \gamma_i = -0,509z_i^2\sqrt{I}$ fås en anden værdi for molaliteten af Ag^+ end under a). Beregn E for cellen når der tages hensyn til aktivitetskoefficienternes afvigelse fra 1. (10 point).

Opgave 3.

Kinetik

For en 2. ordens kinetik af typen $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ har man generelt

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}] \quad (9)$$

a) Hvis man indfører $[\text{A}] = [\text{A}_0] - x$ og $[\text{B}] = [\text{B}_0] - x$ kan ligning 9 integreres. Ved forsøgets start er $[\text{A}_0] = 0,100\text{mol/L}$ og $[\text{B}_0] = 0,055\text{mol/L}$. Efter 94 sekunder er $[\text{A}] = 0,63[\text{A}_0]$. Beregn hastighedskonstanten k . (5 point).

b) Hvis $[B]$ er meget større end $[A_0]$ kan man sætte $[B] = [B_0]$. Herved simplificeres integrationen af ligning (9) til en simpel 1. ordens kinetik. Hvis B specielt er H_2O kan man sætte $[B] = [B_0] = 55,5 \text{ mol/L}$. I en sådan situation målttes en konstant (tidsuafhængig) halveringstid for A til 82 sekunder. Beregn hastighedskonstanten k i udtrykket (9). (5 point).

Kloratomer kan reagere med alkaner, f. eks.



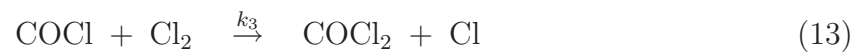
Hastighedskonstanten k kan måles ved en række temperaturer med resultatet;

T/K	270	370	470	570	670
$k \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$3,43 \cdot 10^{-10}$	$3,77 \cdot 10^{-10}$	$3,99 \cdot 10^{-10}$	$4,13 \cdot 10^{-10}$	$4,23 \cdot 10^{-10}$

c) Bestem aktiveringsenergien E_a for reaktionen (10) under anvendelse af koordinatsystemet på sidste side i dette sæt. (10 point).

d) Ved tropospausen (mellem troposfæren og stratosfæren) i ca. 11 km højde er temperaturen ca. 220 K. Beregn hastighedskonstanten k for (10) ved denne temperatur. (5 point).

e) For reaktionen $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$, hvor klor og CO danner fosgen, har man foreslået mekanismen:



Antag ligevægt i (11), dvs

$$\frac{[\text{Cl}]^2}{[\text{Cl}_2]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (14)$$

og dermed

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right) [\text{Cl}_2]} \quad (15)$$

Anvend stationaritetsprincippet på $[\text{COCl}]$ og vis, at dannelseshastigheden for COCl_2 , $v = k_3[\text{COCl}][\text{Cl}_2]$ bliver

$$v = \frac{k_2 k_3 \sqrt{\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right) [\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]}{k_{-2} + k_3 [\text{Cl}_2]} \quad (16)$$

(10 point).

(fortsættes)

Opgave 4.

Overblik

I de følgende bokse er der et spørgsmål, der skal besvares med enten ja eller nej (sæt kryds ved hvert spørgsmål. Der kan godt være flere 'ja'-svar i hvert skema.).

a) Hvis en proces $A \rightarrow B$ skal kunne forløbe spontant (ved konstant P og T), **skal** der gælde:

	ja	nej
$\Delta S = S_B - S_A$ er positiv		
$\Delta H = H_B - H_A$ er negativ		
$\Delta G = G_B - G_A$ er negativ		
Varmeudviklingen er positiv		
Varmeudviklingen er negativ		
Arbejdet W er nul		

(Fik du sat 6 krydser?). (5 point).

b) Hvis en reaktion har det støkiometriske skema



er hastighedsudtrykket af A **altid**

	ja	nej
1. ordens kinetik		
2. ordens kinetik		
3. ordens kinetik		
5. ordens kinetik		
Uafhængigt af støkiometrien		

(Fik du sat 5 krydser?). (5 point).

c) For reaktioner i ligevægt, med alle reaktanter og produkter opløst i vandig fase, gælder der **altid**

	ja	nej
Alle reaktanters aktiviteter er positive		
Alle reaktanters aktivitetskoefficienter er positive		
Alle reaktanters aktivitetskoefficienter er mindre end 1		
Alle produkters aktiviteter er negative		
Alle produkters aktivitetskoefficienter er større end 1		

(Fik du sat 5 krydser?).

(5 point).

Koordinatsystem til opgave 3.

