Fördjupningsuppgifter i kemi – del 1 av 2

Senast uppdaterat 2025-12-18

Innehållsförteckning

Fördjupningsuppgifter i kemi – del 1 av 2 1

Innehållsförteckning 1

1 Inledning 2

2 Utförande 2

3 Material 2

4 NMR-spektroskopi 3

4.1 Teori 3

4.2 Uppgifter 7

5 Termokemi 24

5.1 Teori 24

5.2 Uppgifter 28

6 Elektrokemi 36

6.1 Teori 36

6.2 Uppgifter 43

SVENSKA KEMISAMFUNDET
The Swedish Chemical Society

Stockholms universitet

KRC
Kemilärarnas resurscentrum

1 Inledning

Detta material är framtaget för att få en bättre förståelse för tre svåra koncept inom gymnasiekemin, nämligen NMR-spektroskopi, termokemi och elektrokemi.

Materialet är sammanställt hösten 2025 av Maja Johansson och Mohammad Mirmohades från Kemiolympiadnämnden. Samtliga uppgifter är från tidigare prov från Sveriges kemiolympiad men några av uppgifterna är modifierade för att passa detta material bättre. De inledande teoridelarna är skrivna av Maja och Mohammad.

2 Utförande

I materialet nedan finns det uppgifter hämtade ur kemiolympiadproven mellan 2008–2025 på olika teman där svårighetsgraden ökar successivt. Materialet är indelat i olika delar:

Första delen omfattar uppgifter om NMR-spektroskopi, totalt 18 uppgifter.

Andra delen omfattar uppgifter om termokemi, totalt 11 uppgifter.

Tredje delen omfattar uppgifter om elektrokemi, totalt 9 uppgifter.

I ett separat dokument (Fördjupningsuppgifter i kemi – del 2 av 2) finns uppgifter om organisk kemi.

3 Material

Det material som är tänkt att användas för att lösa uppgifterna i detta häfte är penna, sudd, skrivhäfte/papper, miniräknare och formelsamling (med periodiska systemet).

4 NMR-spektroskopi

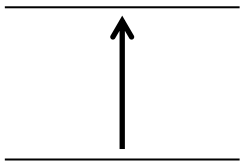
4.1 Teori

NMR-spektroskopi står för Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (svenska: kärnmagnetisk resonansspektroskopi) och är en *kvalitativ* analysteknik som används inom organisk kemi för att identifiera ett organiskt ämne eller bestämma strukturen på ett tidigare okänt ämne.

Att det är en spektroskopisk teknik innebär att man använder sig av elektromagnetisk strålning (ljus) och dess interaktion med materia för att identifiera ämnet i fråga. I fallet med NMR-spektroskopi använder man sig av radiovågor med en frekvens mellan 100-1000 MHz (våglängd ungefär mellan 30 cm och 3 m).

I NMR-spektroskopi utnyttjar man att vissa atomkärnor har ett magnetiskt moment, dvs de är som små magneter. Då sägs de nämligen vara NMR-aktiva. De vanligaste NMR-aktiva atomkärnorna som man brukar undersöka är protium (^{1}H) som över 99 % av väteatomer består av och kol-13 (^{13}C) som 1,1 % av kolatomer består av. Notera dock att många atomkärnor saknar ett magnetiskt moment såsom syre-16 (^{16}O) och kol-12 (^{12}C), vilket gör dem till NMR-inaktiva, och kan därmed inte undersökas med NMR-spektroskopi.

När man utsätter NMR-aktiva atomkärnor för ett yttre magnetfält så kommer atomkärnans energinivå bero på vilken riktning det magnetiska momenten är riktat åt. Pga kvantmekaniken kan magnetiska momentet bara anta två riktningar, en är att den är i samma riktning som det yttre magnetiska fältet (vilket är ett lägre energitillstånd) och det andra är ett det är i motsatt riktning till det yttre magnetiska fältet (vilket är ett högre energitillstånd). Denna energiskillnad är väldigt liten, även med väldigt starka yttre magnetiska fält, och motsvaras av energin i radiovågor. Därmed kan radiovågor av matchande energimängd och därmed frekvens (eftersom energi och frekvens är proportionella till varandra) excitera en NMR-aktiv atomkärna från det lägre energitillståndet till det högre. Denna energiskillnad beror på hur starkt magnetfält som atomkärnan utsätts för. Ju starkare magnetfältet är, desto större blir energiskillnaden mellan det lägre och det högre tillståndet.



Energiskillnad: $\Delta E = h\nu$

Figur 1. Energiskillnaden mellan två energitillstånd. För att få atomkärnan att hamna i ett högre energitillstånd måste elektromagnetisk strålning som motsvarar energiskillnaden tillföras, där h står för Plancks konstant och ν står för strålningens frekvens.

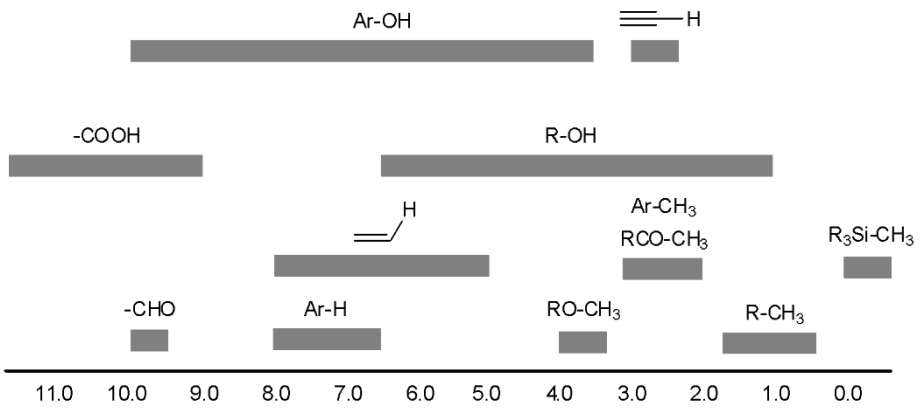
Laddningar i rörelse genererar också magnetiska fält, därmed genererar elektronerna som rör sig runt atomkärnor magnetiska fält och dessa magnetiska fält motverkar det yttre magnetiska fältet, dvs elektronerna **skärmar** atomkärnan från det yttre magnetfältet. Det innebär att ju högre elektrontäthet man har över en atom desto mer skärmad kommer atomkärnan att vara och desto lägre frekvens kommer den att absorbera. Om atomkärnan som undersöks befinner sig nära elektronegativa atomer kommer de elektronegativa atomerna att minska skärmningen, dvs **avskärma**, atomkärnan så att den absorberar ljus med en högre frekvens. Aromatiska ringar, där elektronerna är delokaliserade över en sexring, har också samma effekt som elektronegativa atomer och avskärmar också atomkärnor.

Istället för att åskådliggöra ett NMR-spektrum med *frekvens* på x-axeln använder man en *normaliserad frekvensaxel* där alla frekvenser har normaliserats gentemot frekvensen hos ett referensprov, oftast tetrametylsilan, TMS ($Si(CH_3)_4$).

$$\delta = \frac{\nu_{prov} - \nu_{referens}}{\nu_{referens}}$$

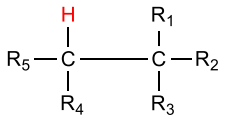
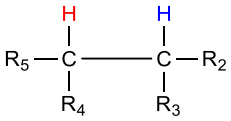
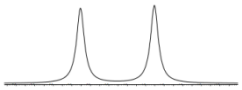
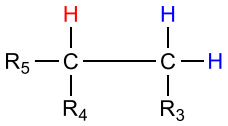
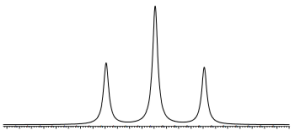
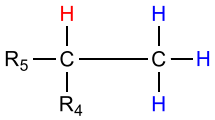
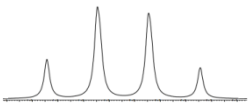
Figur 2. Det kemiska skiftet, δ, bestäms genom att subtrahera frekvensen hos ett prov med en referensfrekvens, ofta tetrameylsilan. Därefter divideras differensen med referensfrekvensen så att man får en normaliserad frekvensaxel.

Anledningen till att man gör detta är för att frekvensen beror på hur starkt det yttre magnetfältet är och därmed kommer samma ämne ha olika frekvenstoppar beroende på hur starkt magnetfält som används. Eftersom olika instrument använder olika starka magnetfält kan detta orsaka förvirring när man tittar på samma ämne med två olika instrument. Genom att normalisera frekvensvärdena så kommer man få samma värden oavsett vad man använder för yttre magnetfält, man kallar detta normaliserade värde för kemiskt skift, δ. Eftersom kemiska skiftet är normaliserat (Hz/Hz) har den ingen enhet och eftersom absorptionsfrekvensen endast varierar väldigt lite beroende på atomens elektronomgivning så anger man det kemiska skiftet i miljondelar, ppm. Det kemiska skiftet anger alltså vilken elektronomgivning som atomkärnan har.



Figur 3. Typiska kemiska skift för väteatomer i ppm där tetrametylsilan (TMS) är referens.

Toppens area eller integral är proportionell till hur många atomkärnor som finns och därmed hur många radiovågor som absorberas, dvs man kan använda topparean för att ta reda på det **relativa** antalet atomkärnor i ett prov.

	Antal grannar	**Toppar**	**Mönster**
	N = 0	1 topp: singlett (s)	en enda topp
	N = 1	2 toppar: dublett (d)	
	N = 2	3 toppar: triplett (t)	
	N = 3	4 toppar: kvartett (q)	

Figur 4. Toppsplittringen för olika organiska molekyler. Splittringen av toppen för det röda vätekärnan beror på hur många vätegrannar den har (anges i blått). n grannar ger en splittring av signalen till n+1 toppar.

Slutligen har de närliggande atomkärnornas magnetiska moment, dvs atomkärnor med maximalt tre bindningars avstånd från varandra, också en liten påverkan på varandra och beroende på deras inbördes riktning kan de t.ex. förstärka eller försvaga varandra. Man säger då att atomkärnorna är kopplade och detta leder till

att toppar kan bli splittrade och tack vare toppsplittringen kan man ta reda på hur många atomkärnor av samma sort som är deras grannar. Detta är dock vanligast för ^{1}H-NMR spektroskopi. Notera att enbart atomkärnor som inte är **kemiskt ekvivalenta**, dvs inte absorberar vid exakt samma frekvens, kan splittra varandra. Därmed kan man ofta inte se någon splittring av väteatomer som befinner sig på samma kolatom i och med att de, tack vare den fria roterbarheten runt C-C enkelbindningar, har exakt samma omgivning och är därmed kemiskt ekvivalenta.

Sammanfattningsvis är NMR-spektroskopi en kraftfull analysteknik som ger riklig med information om ämnet:

1) Kemiskt skift ger information om atomkärnornas omgivning
2) Topparean ger information om det relativa antalet atomkärnor
3) Toppsplittringen ger information om antalet atomkärnor som finns som grannar

4.2 Uppgifter

4.2.1) Hur många toppar finns i ett ^{1}H-NMR-spektrum för $C(CH_3)_4$?

(i) 1 (ii) 2 (iii) 3 (iv) 4 (v) 12

4.2.2) Vilken av nedanstående organiska föreningar har tre olika protonmiljöer i ett ^{1}H-NMR?

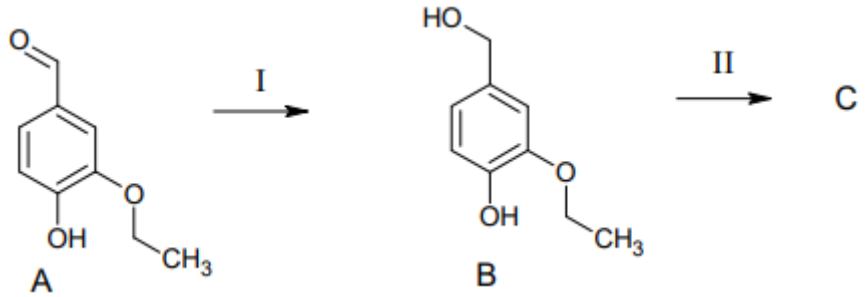
(i) CH_3Cl (ii) CH_3OCH_3 (iii) $CH_3CH_2CH_3$ (iv) CH_3CH_2CHO

4.2.3) ^{1}H–NMR-spektret för en okänd förening som har molekylformeln $C_3H_5Cl_3$ visar bara två signaler vid δ 2,20 ppm (3H-singlett) och δ 4,02 ppm (2H-singlett). Vilken struktur är mest trolig?

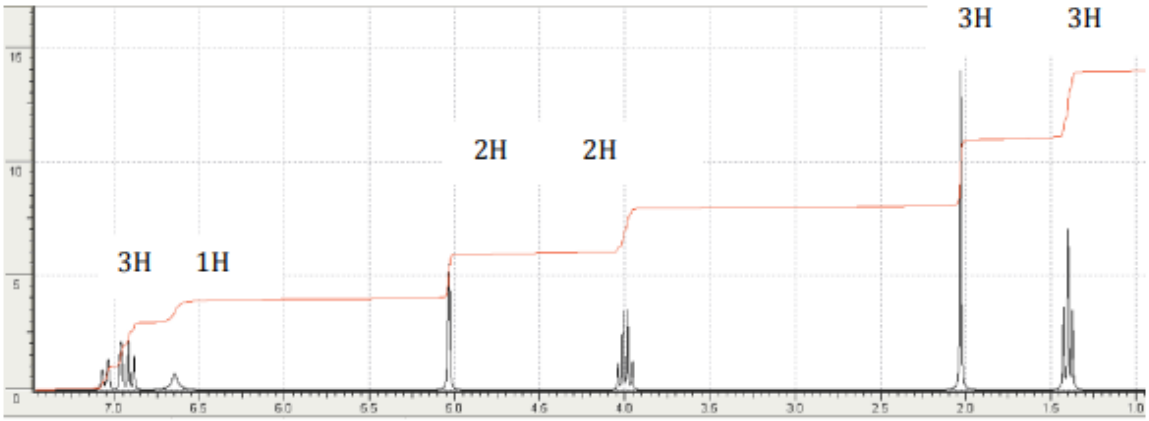
a) $Cl_3C–CH_2–CH_3$ b) $ClH_2C–CCl_2–CH_3$ c) $ClH_2C–CHCl–CH_2Cl$

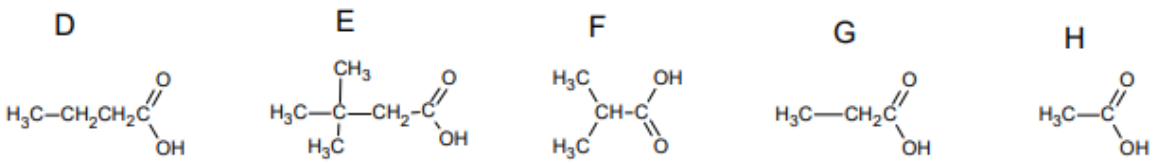
d) $ClH_2C–CH_2–CHCl_2$ e) $Cl_2HC–CHCl–CH_3$

4.2.4)



Vid reaktion II som sker i reaktionsschemat ovan bildas förening C genom en kondensationsreaktion mellan ämne B och en karboxylsyra. Vid analys av förening C erhålls nedanstående NMR-spektrum. Obs! Antalet protoner har utritats för respektive topp. Vilken av nedanstående karboxylsyror D-H är det som reagerar och bildar förening C?

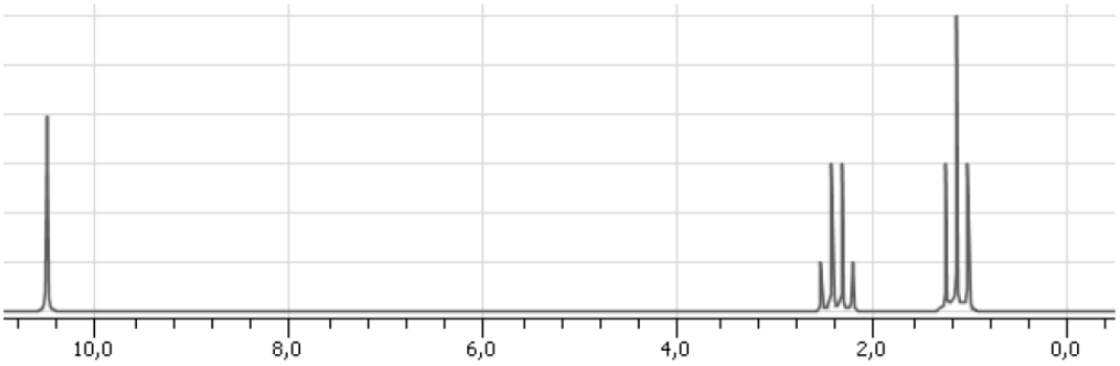




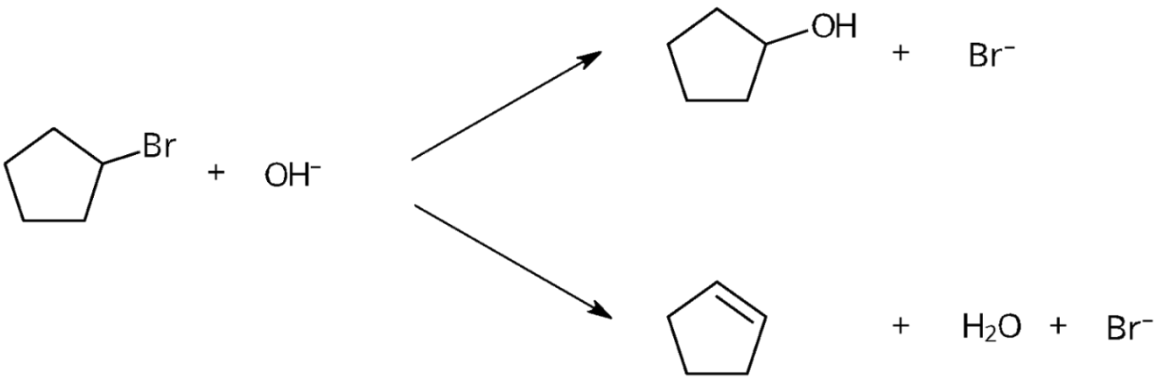
4.2.5) Propen används som utgångsämne för många kemiska produkter. Bland annat bildas polymeren polypropen från propen.

a) I en syntes adderas vatten till propen. Då kan det bildas två produkter, A och B. Rita strukturformlerna för produkterna A och B.

b) Föreningarna A och B separeras från varandra. En av dessa oxideras med ett kraftigt oxidationsmedel till förening C. Figuren nedan visar ^{1}H-NMR-spektrat till förening C. Rita strukturformel för förening C.



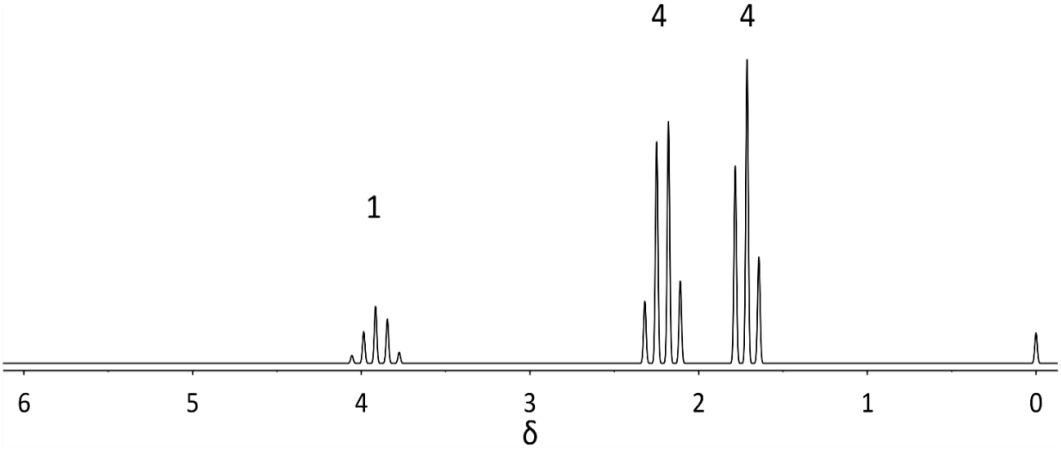
4.2.6) Då man låter den sekundära alkylbromiden A få reagera med en stark bas får man en blandning av den sekundära alkoholen B och alkenen C.



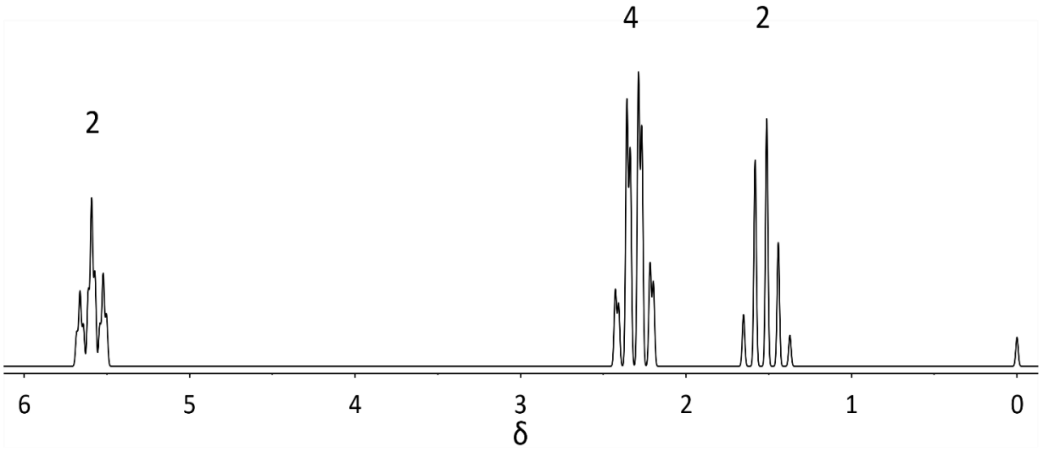
Man kan använda NMR för att bestämma vilka ämnen som är A, B respektive C. Nedan ser du ^{1}H-NMR–spektra med integralvärden för alla ämnen A, B och C.

Vilket ^{1}H-NMR spektrum hör till bromcyklopentan, cyklopentanol respektive cyklopenten? Se spektrumen nedan.

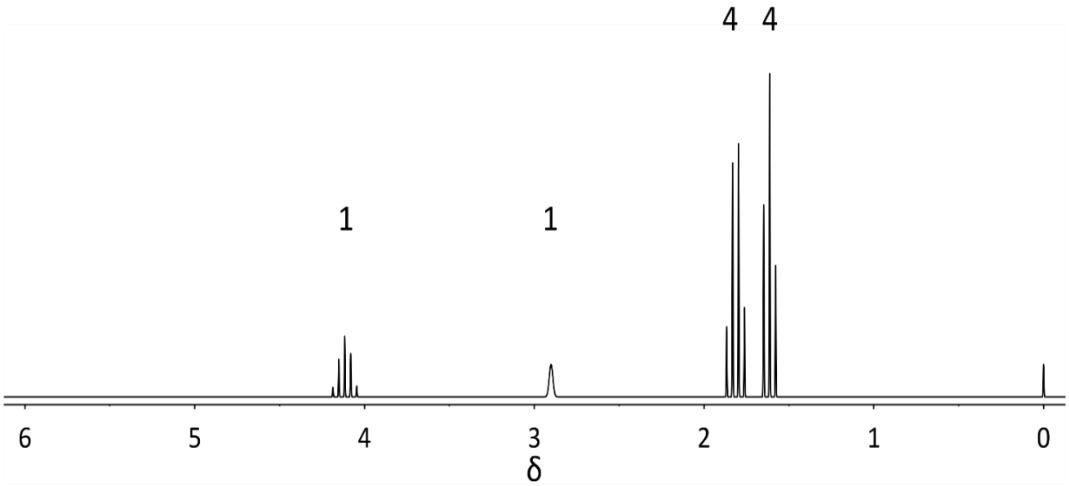
Spektrum 1



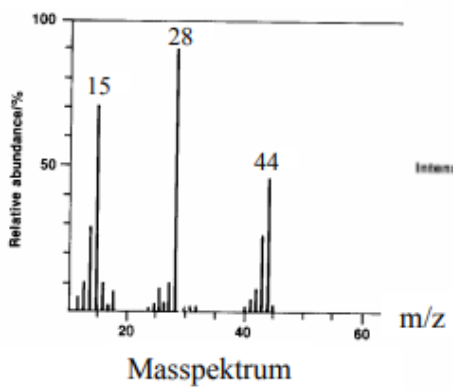
Spektrum 2

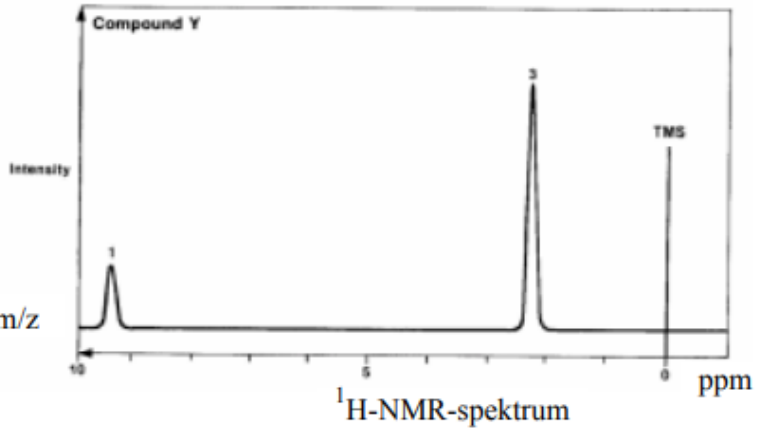


Spektrum 3



4.2.7) Man vill bestämma strukturformeln för en förening Y. För den skull tar man upp ^{1}H-NMR- och masspektrum för föreningen. Dessa spektra visas nedan. I masspektrumet är M^+ (molekyljonen) = 44. Ange namn och strukturformel för Y.

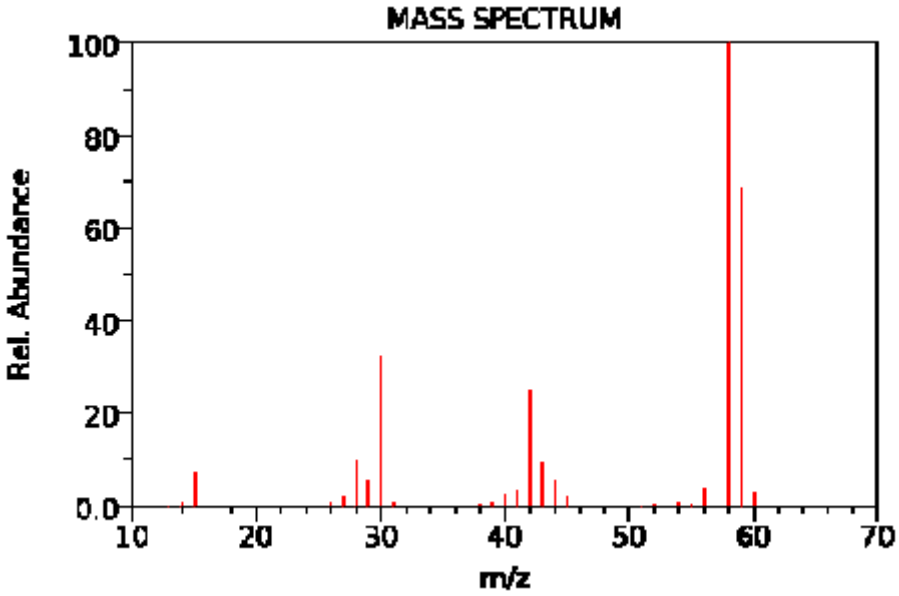




4.2.8) Vissa växter av släktena oxlar (Sorbus) och hagtorn (Crataegus) har en kvalmig doft som kommer från en organisk förening. Samma doft förekommer även hos fisk. Den speciella fiskdoften kan man dölja genom att sänka pH. Detta är nog en av orsakerna till att man ofta serverar citron till fisk, eftersom den organiska föreningen är en bas. Följande analys utförs för att bestämma föreningens empiriska formel. Analysen visar att föreningen endast innehåller kol, väte och kväve. Vid förbränning av 0,125 g av föreningen bildas 0,172 g H_2O och 0,279 g CO_2.

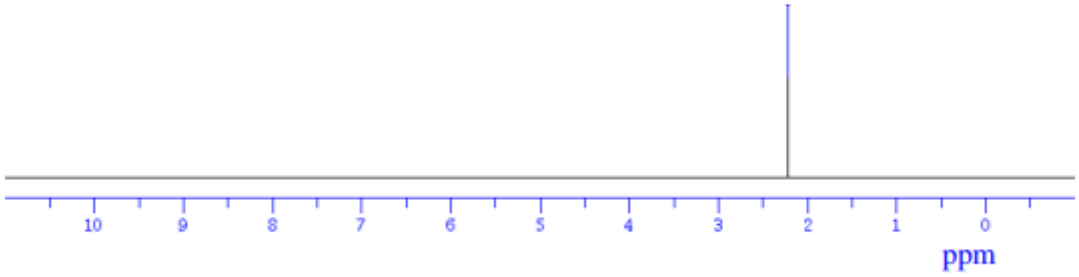
a) Beräkna föreningens empiriska formel.

b) Bestäm föreningens molekylformel med hjälp av nedanstående masspektrum. Motivera ditt svar.



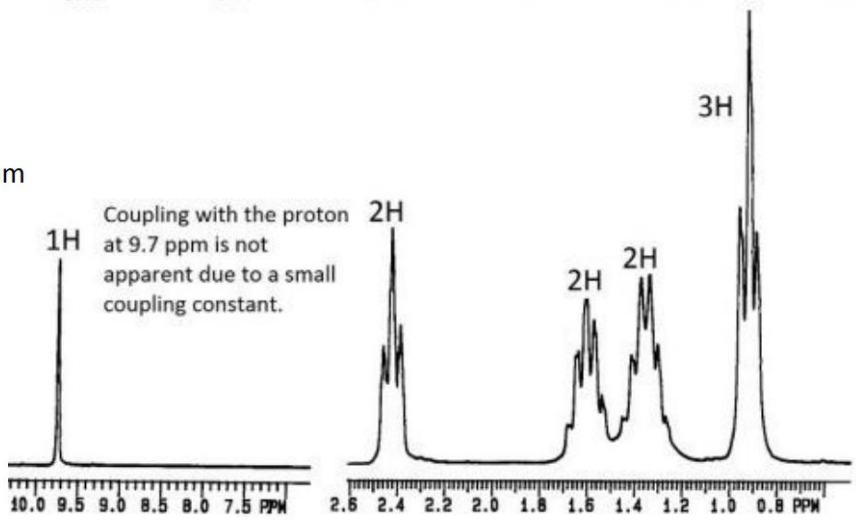
c) Det finns fyra isomera föreningar med denna molekylformel. Rita strukturformler för de fyra isomererna.

d) Vilken av isomererna i c har nedanstående ^{1}H NMR-spektrum. Motivera ditt svar.

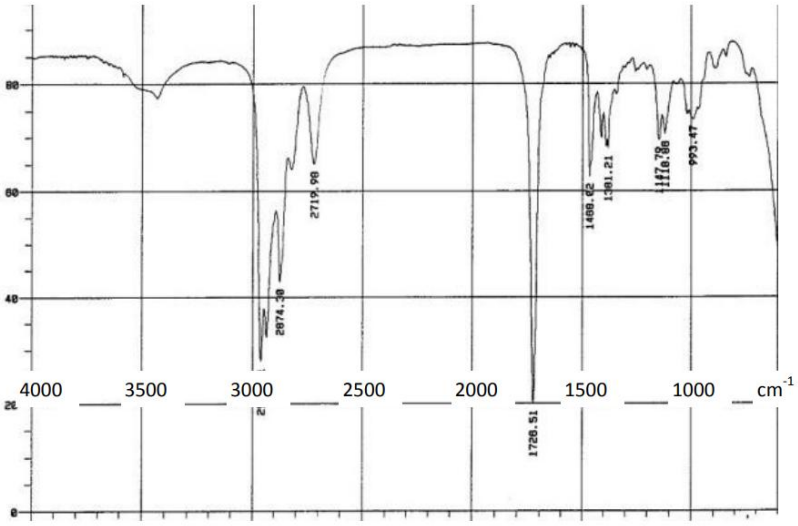


4.2.9) Vilken förening med formel $C_5H_{10}O$ har IR-spektrumet och ^{1}H-NMR-spektrumet som visas nedan? Rita strukturformeln för denna förening. Ringa in de två grupper av H-atomer som ger NMR-signaler vid 1,6 ppm och 1,35 ppm.

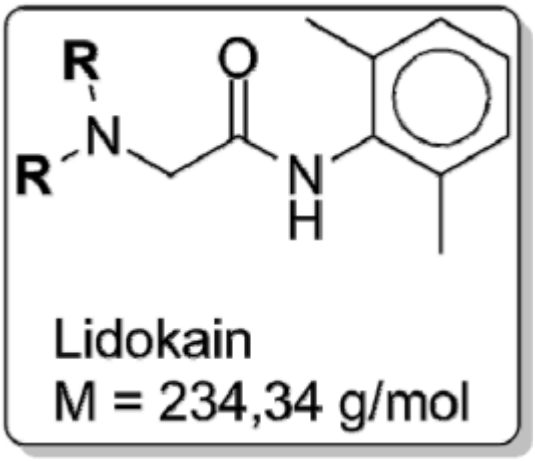
NMR-spektrum



IR-spektrum



4.2.10) Lidokain är ett lokalbedövningsmedel som uppfanns i början av 1940-talet av de svenska kemisterna Nils Löfgren och Bengt Lundqvist på Stockholms högskola. Rättigheterna till preparatet såldes till läkemedelsföretaget Astra (numera Astra-Zeneca) vilket betraktas vara Astras viktigaste historiska händelse. En elementaranalys av lidokain gav följande masshalter som resultat: 71,76 % kol, 9,46 % väte, 11,95 % kväve och 6,83 % syre.

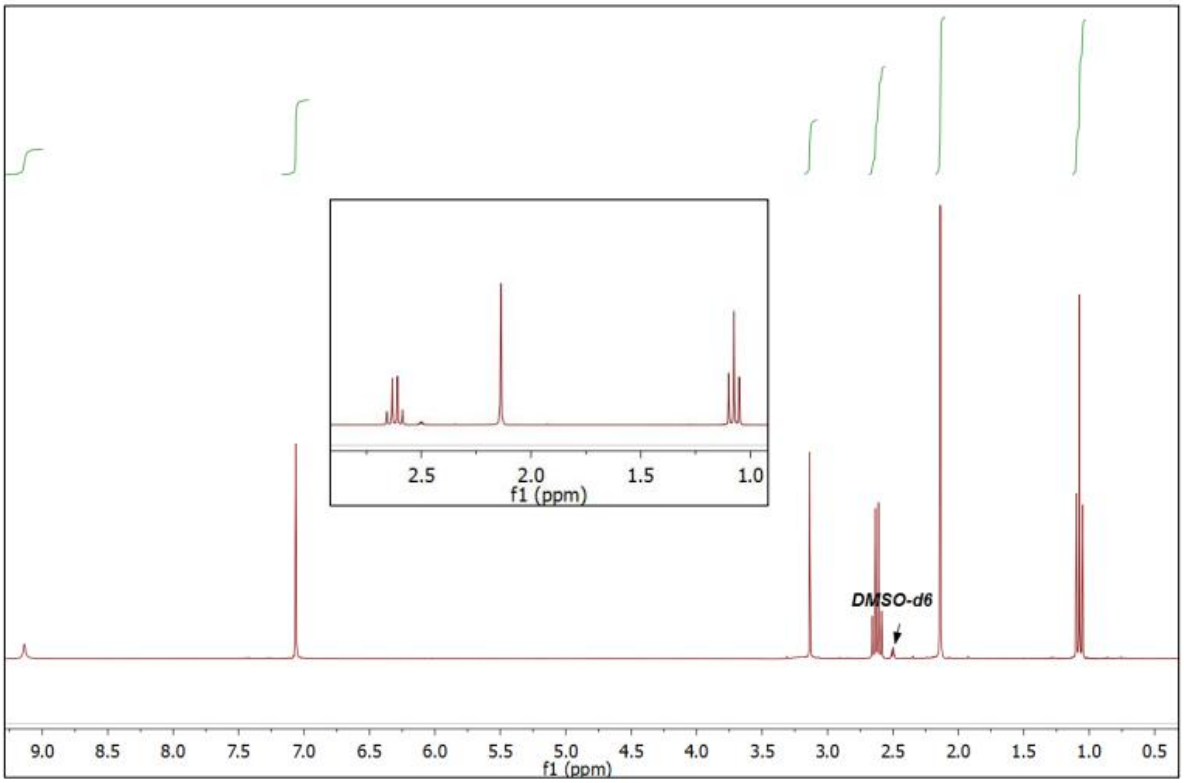


a) Bestäm lidokains molekylformel.

b) Nedan visas även ^{1}H-NMR-spektrum för lidokain. Ange för varje topp antalet väteatomer och vilken typ av splittringsmönster (singlett, dubblett, triplett etc.) de har.

c) Para ihop varje topp i spektrumet med motsvarande väten i lidokains struktur (redovisas i de fullständiga lösningarna). Rita upp lidokains struktur på svarsblanketten.

1H-NMR upptaget i deutererad dimetylsulfoxid (DMSO-d6).



4.2.11) Vid analys av lakvatten från en soptipp isolerades en förening med molekylformeln $C_{20}H_{30}O_4$ (A).

Då en formelenhet av föreningen behandlades med natriumhydroxidlösning och därefter med syra erhölls en formelenhet $C_8H_6O_4$ (B) och två formelenheter $C_6H_{14}O$ (C).

Vid ^{1}H-NMR-analys visades att B hade väteatomer med två olika positioner i föreningen: en singlett (vid 13,5 ppm) som innehåller 2 väten och en singlett (vid 8,2 ppm) som innehåller 4 aromatväten.

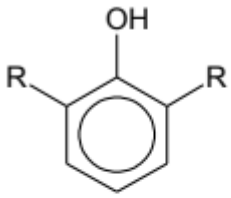
När förening C oxiderades erhölls en keton. Vid elimination av vatten från C bildades en alken (D) som vid addition av HBr gav 3-brom-3-metylpentan.

$$C_{20}H_{30}O_4\ (\mathbf{A}) \xrightarrow[H^+]{NaOH(aq)} C_8H_6O_4\ (\mathbf{B}) + 2\ C_6H_{14}O\ (\mathbf{C})$$

$$C_6H_{14}O\ (\mathbf{C}) \xrightarrow{-H_2O} C_6H_{12}\ (\mathbf{D}) \xrightarrow{HBr} \text{3-brom-3-metylpentan}$$

Rita strukturformler för föreningarna A – D.

4.2.12) Propofol är ett kraftigt lugnande ämne och bedövningsmedel. Man ger medlet i sprutform i små doser på 1-3 mg/kg kroppsvikt som lugnande medel och lite högre doser vid operationer som bedövningsmedel. Medvetandet försvinner eller sänks rejält av propofol. Propofol var den sista medicinen musikern Michael Jackson fick innan han avled.

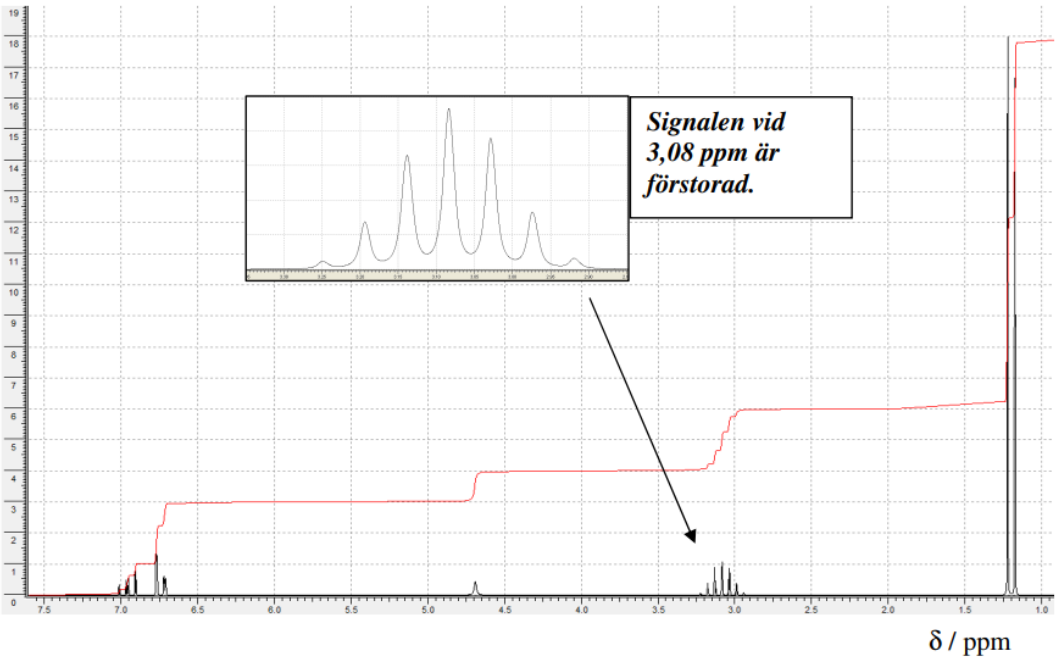


Propofol
M = 178,3 g/mol
pK_a=11,1 vid 25°C

a) Vid en elementaranalys av propofol visar det sig att propofol har sammansättningen 80,85% kol, 10,18% väte och 8,97% syre. Bestäm propofols molekylformel.

b) Nedan visas också ^{1}H-NMR-spektrum för propofol. Relatera topparna i spektrumet till väteatomerna i propofol. Ange för varje topp antalet väteatomer och vilken grupp väteatomerna tillhör. Utnyttja härvid splittringen av topparna och integraler.

NMR-Spektrum

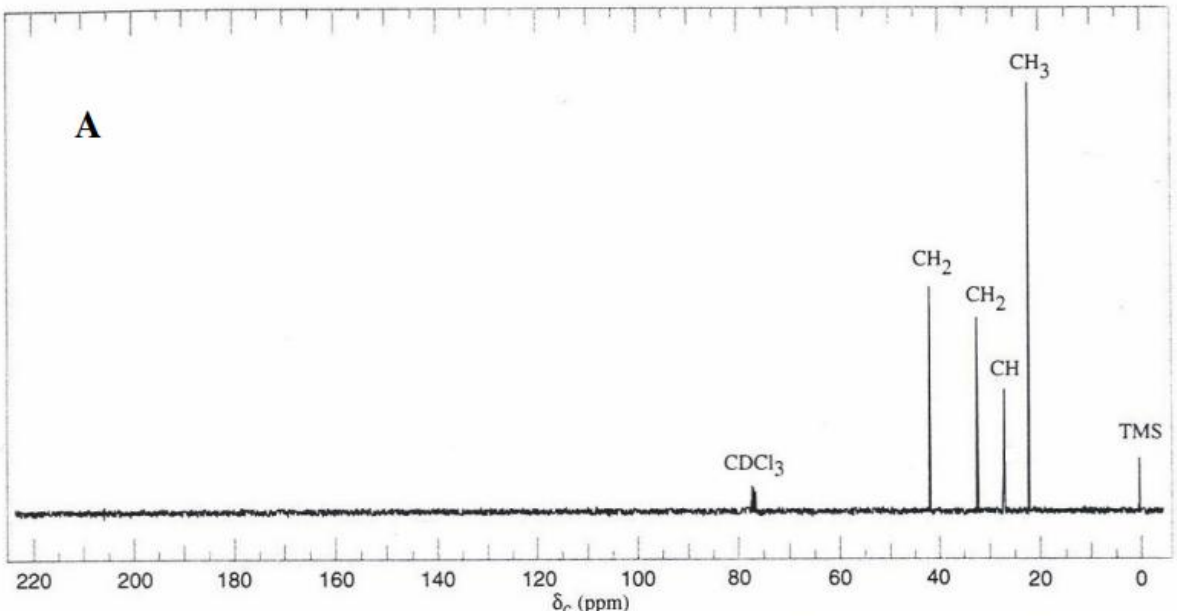


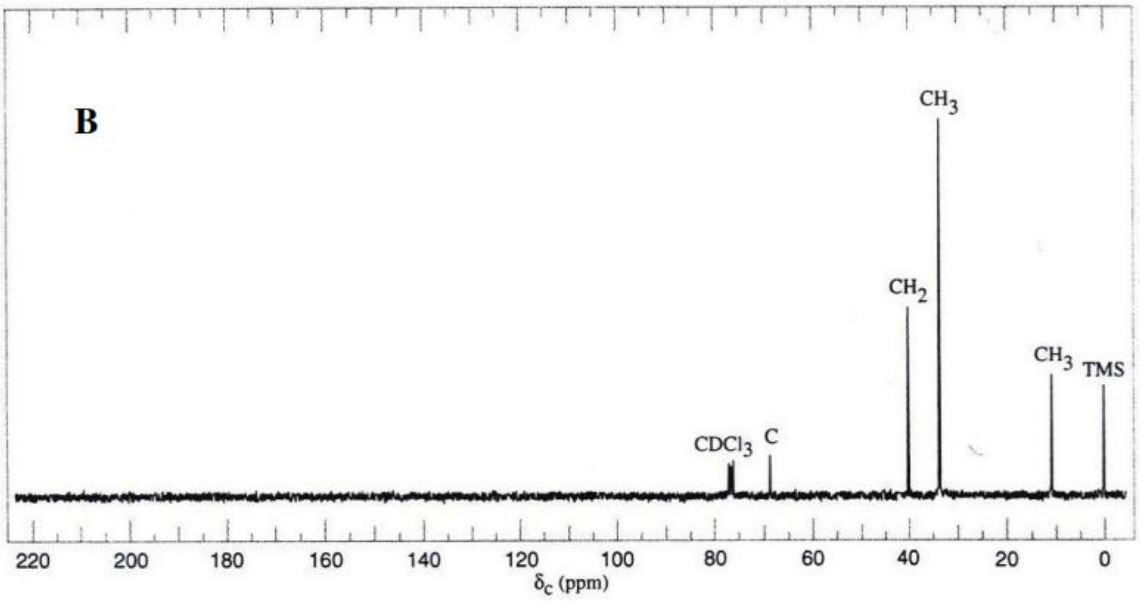
c) Rita upp strukturformeln för propofol.

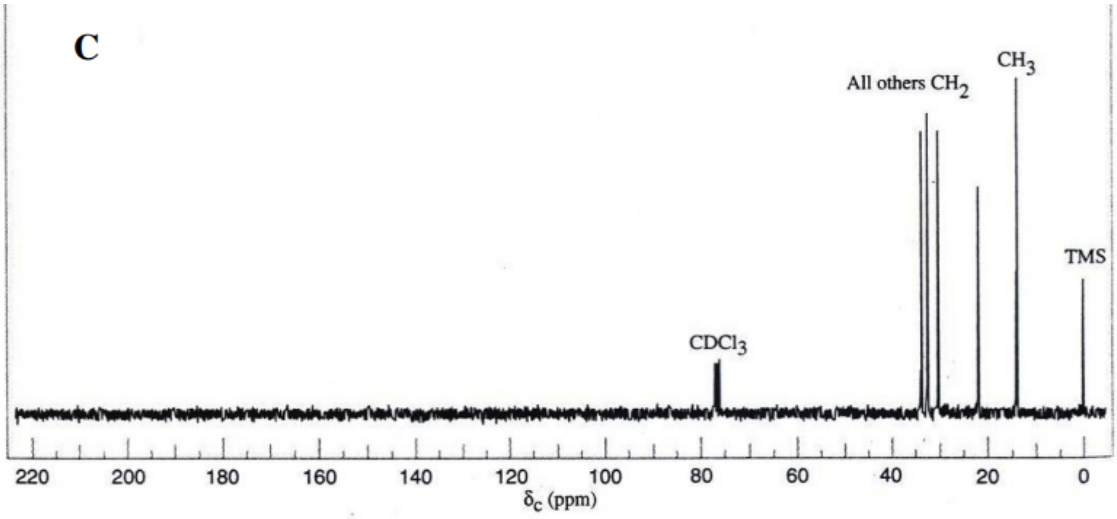
4.2.13) Uppgiften handlar om föreningar med summaformeln $C_5H_{11}Br$.

a) Hur många strukturisomerer finns det med summaformeln $C_5H_{11}Br$? Endast antal krävs.

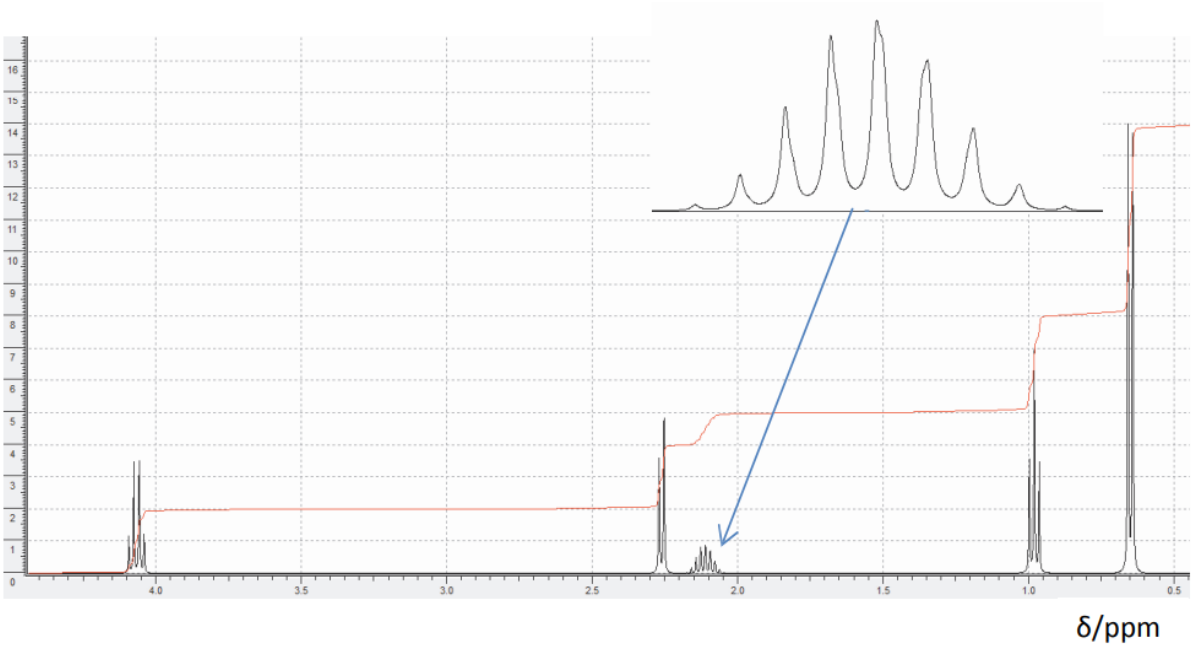
b) Nedan ges ^{13}C-NMR för tre isomerer av $C_5H_{11}Br$ (A, B och C). Rita strukturformler för A, B och C och namnge dem med systematiska namn. (TMS används som referens och $CDCl_3$ som lösningsmedel vid mätningen.)


A
CH3
CH2
CH2
CH
TMS
CDCl3
220 200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0
δc (ppm)


B
CH3
CH2
CH3
TMS
CDCl3
C
220 200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0
δc (ppm)

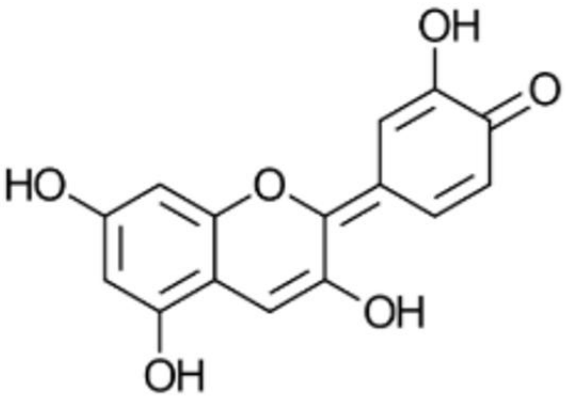

C
All others CH2
CH3
TMS
CDCl3
220 200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0
δc (ppm)

4.2.14) Valeriana, ett naturläkemedel mot sömnlöshet. Valerianaplantan har länge använts som ett naturläkemedel mot sömnlöshet. Forskare har kunnat hitta flera sömnverkande substanser i plantan. En av huvudkomponenterna är en enprotonig karboxylsyra som har en genomträngande lukt av ost och fotsvett. Den illaluktande syran har använts i parfymindustrin för att tillsammans med etanol framställa en ester vilket har doften av äpple. Estern har molekylformlen $C_7H_{14}O_2$. Nedan visas ett ^{1}H-NMR spektrum av estern.



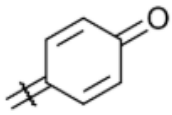
Bestäm strukturen på estern. Basera ditt svar på signalernas integraler, kemiskt skift och kopplingsmönster.

4.2.15) Antocyaniner är en grupp färgämnen som ofta förekommer i naturen som glukosiderade antocyanidiner. Dessa färgämnen förekommer i många blommor, frukter och bär och ger upphov till bland annat den starka färgen i växter så som blåklint, rosor och pelargoner men även i bär som jordgubbar, blåbär och hallon. Nedan visas strukturen för antocyanidinen *cyanidin*.

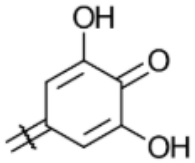


Cyanidin

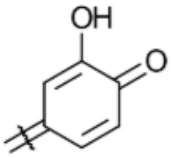
Cyanidin, delfinidin, pelargonidin och petunidin är alla antocyanidiner vars strukturer är identiska bortsett från övre högra ringen. Nedan visas strukturerna för denna ring i respektive ämne.



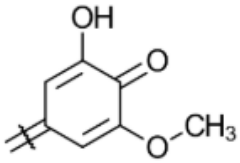
Pelargonidin



Delfinidin



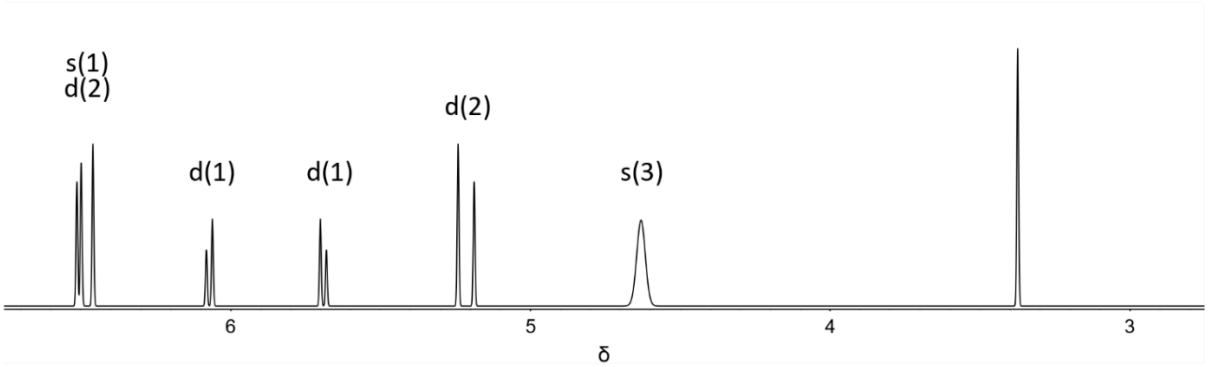
Cyanidin



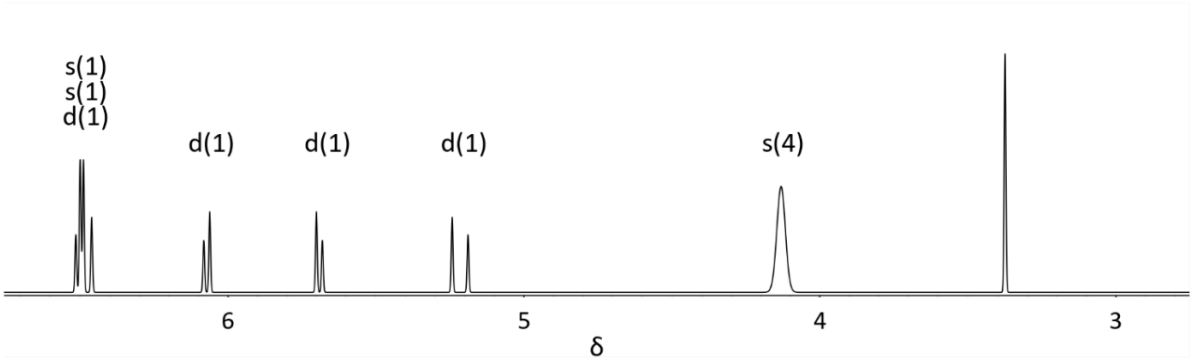
Petunidin

Nedan visas fyra ^{1}H-NMR-spektrum, A-D. Avgör vilket spektrum som hör till pelargonidin, delfinidin, cyanidin respektive petunidin.

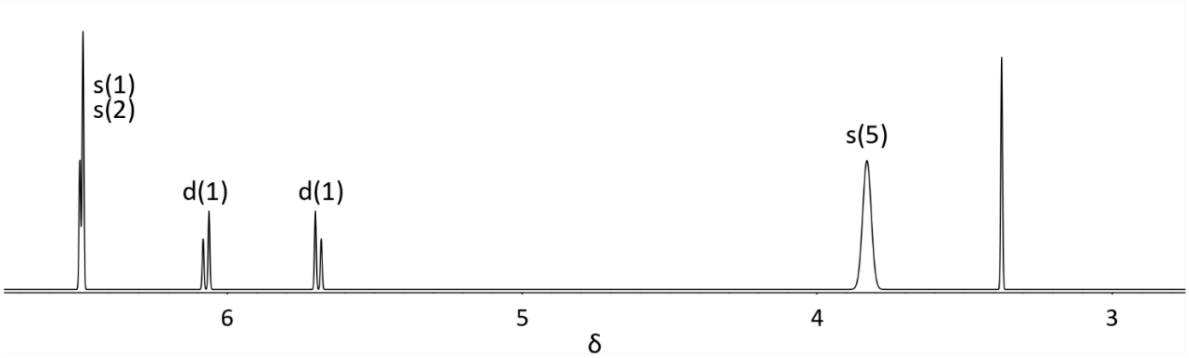
A



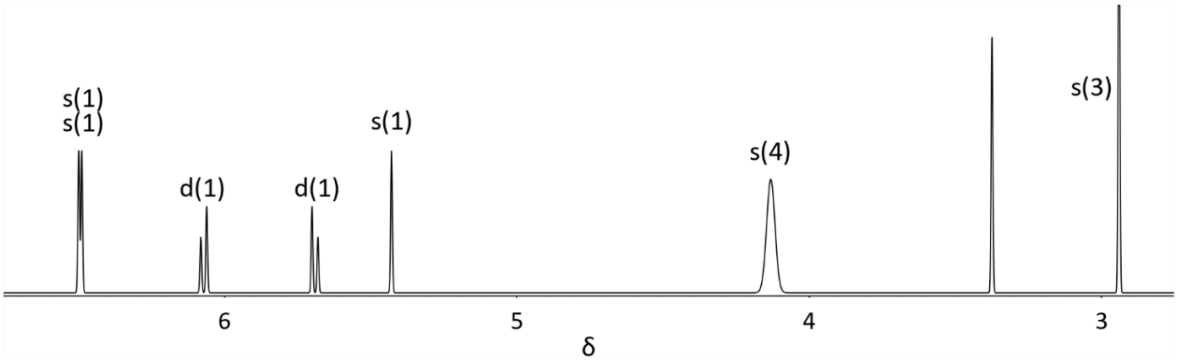
B



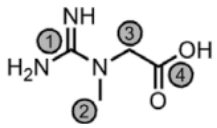
C



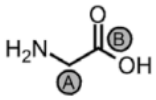
D



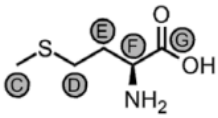
4.2.16) Aminosyran kreatin är ett av de vanligaste näringstillskotten som idrottare använder. Kreatin sägs ha många fördelar för de som tränar, men det är väldigt omdebatterat vilka fördelar som faktiskt är sanna och vilka som är överdrivna. Ytterligare ett problem med kreatin är att det är svårt för kroppen att ta upp kreatin från kosten i några större mängder. Kreatins struktur ses här bredvid: I kroppen reagerar kreatin till kreatinfosfat (CrP) som kroppen använder för att lagra energi i musklerna. CrP kan omvandla adenosindifosfat (ADP) till adenosintrifosfat (ATP) som är kroppens energikälla och behövs både när man tränar och när man sedan bygger upp musklerna. Kreatin syntetiseras i kroppen av tre andra aminosyror: glycin, metionin och arginin.



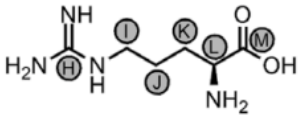
kreatin



glycin



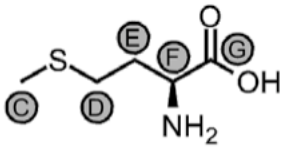
metionin



arginin

Den kemiska strukturen av kreatin kan analyseras med ^{1}H NMR (kärnmagnetisk resonans), där lösningsmedlet är deuterium-inmärkt vatten där vanligt väte, H= ^{1}H har ersatts med isotopen D= ^{2}H. Isotopen ^{2}H har både en proton och en neutron i kärnan vilket ger vätekärnan helt andra magnetiska egenskaper så att dess signal blir osynlig i ^{1}H-NMR. Väteatomer i kreatin som är bundna till kväve- och syreatomer reagerar med det deuterium-inmärkta vattnet, så att dessa väteatomer byts ut mot deuterium, vilket gör dem osynliga i ^{1}H-NMR spektrumet (inklusive andra väteatomers kopplingar till deuterium). Det är som om det inte finns några väteatomer på N och O atomerna i ^{1}H-NMR spektrumet. I ^{1}H-NMR ger alla väteatomer som har samma kemiska omgivning (sitter på en och samma C, N eller O atom) upphov till en signal (vid ett specifikt kemiskt skift). Signalens utseende beror på hur många väteatomer, n, det finns på atomen 2 bindningar bort (grannatomens väten). Signalen splittras upp i en så kallad multiplett med (n+1) stycken toppar, där avståndet är detsamma mellan topparna. Intensiteten på respektive topp (arean under topparna) ges av Pascals triangel, vilket visas i tabellen.

n	Relativ intensitet av topparna	Multiplett signal
0	1	singlett
1	1 : 1	dublett
2	1 : 2 : 1	triplett
3	1 : 3 : 3 : 1	kvartett
4	1 : 4 : 6 : 4 : 1	kvintett

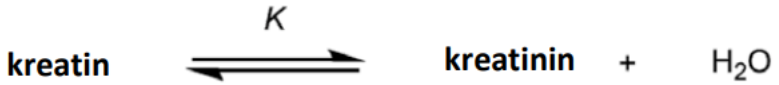


metionin

a) Vilken multiplett signal (singlett, dublett etc.) skulle väteatomerna på kolatomerna C, D och F på aminosyran metionin ge i ett ^{1}H-NMR spektrum.

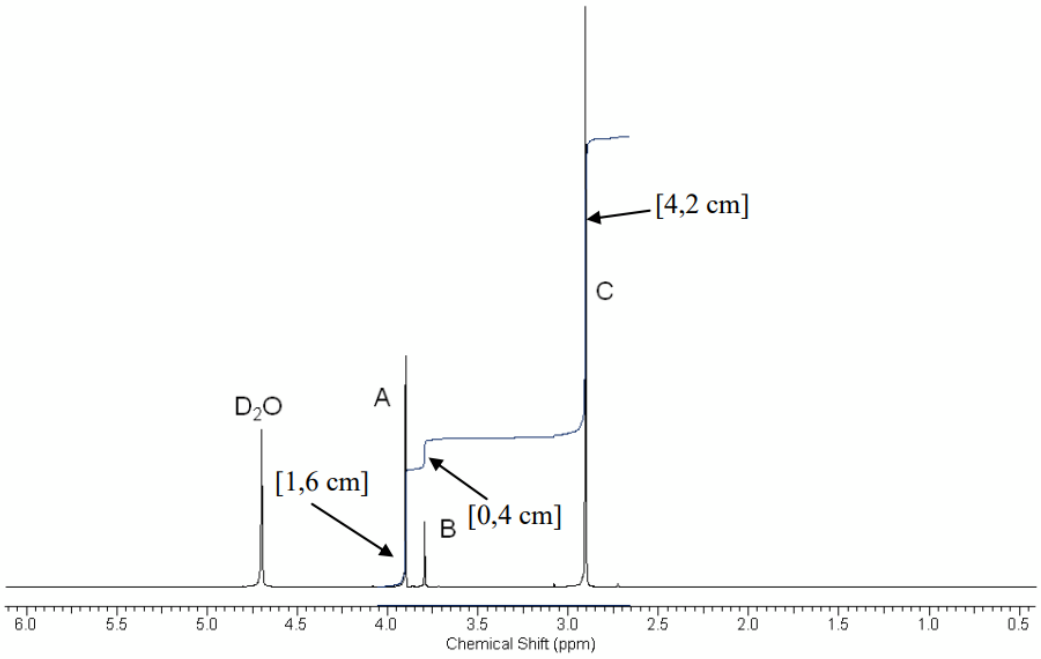
b) Diastereotopa väteatomer är väteatomer på samma kolatom, men som ändå befinner sig i olika kemiska omgivningar (ger upphov till två olika signaler i ^{1}H-NMR spektrumet). Om en kolatom har två väteatomer och de väteatomerna är diastereotopa så måste den kolatomen ha minst en grannkolatom med 4 olika substituenter (4 olika atomgrupper). Vilka av kolatomerna A-M för glycin, metionin och arginin ovan har diastereotopa väteatomer (dvs. vilka av kolatomerna A-M har en granne med 4 olika substituenter)?

I kroppen kan kreatin även forma den cykliska molekylen kreatinin. De båda molekylerna är i jämvikt (jämviktskonstanten beror bland annat på lösningens pH). Kreatinin kan inte användas av kroppen utan filtreras ut via njurarna. Jämvikten för kreatin och kreatinin löst i vatten kan ses nedan.



Nedan ses ett ^{1}H-NMR spektrum för en blandning av kreatin och kreatinin i en lösning av tungt vatten (D_2O). Arean under signalen är proportionell mot hur många väteatomer som ger upphov till den signalen. Höjdökningen (anges i spektrumet) på den tunna (blå) linjen som går från vänster till höger genom topparna A-C, i spektrumet nedan, motsvarar arean under topparna (integralen av topparna). För varje ny topp ökar alltså höjden på den blå linjen lika mycket som storleken på arean av den nya toppen.

c) Bestäm jämviktskonstanten K för bildandet av kreatinin med hjälp av arean under lämpliga signaler A, B respektive C. Signalen A kommer enbart från kreatinin, signalen B kommer enbart från kreatin och signalen C kommer från både kreatin och kreatinin. Både signalen A och B kommer från väteatomerna i en CH_2-grupp och signal C kommer från väteatomerna i en CH_3-grupp.



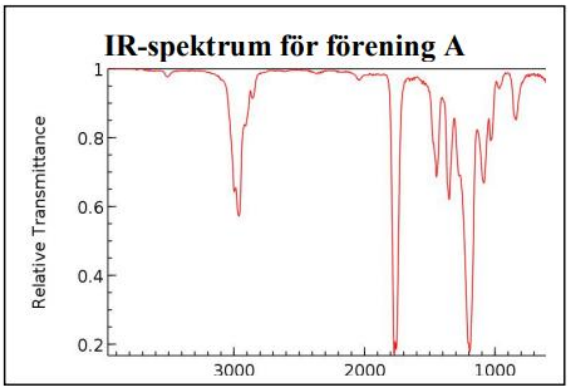
4.2.17) En organisk förening A innehåller endast kol, väte och syre. Vid fullständig förbränning av 2,000 g A erhålls 4,000 g koldioxid och 1,636 g vatten. Föreningen (A) har en molmassa på mellan 85 - 90 g/mol.

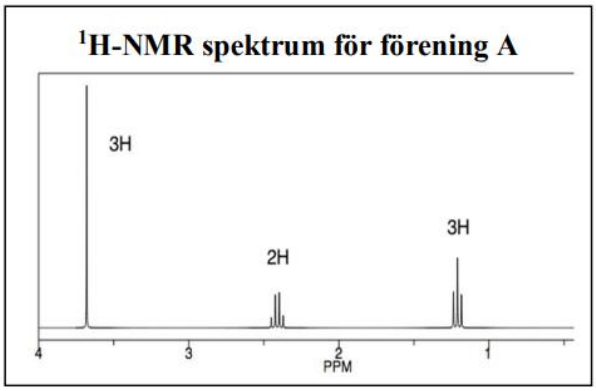
a) Beräkna föreningens molekylformel.

Föreningen ger varken sur eller basisk reaktion med BTB. Föreningen reagerar inte med bromvatten. När man har föreningen och tillsätter lika delar vatten bildas två stycken olika skikt i en separertratt. Föreningen har en kokpunkt på 80°C. Nedan ses IR-spektrum för föreningen samt ett ^{1}H-NMR spektrum.

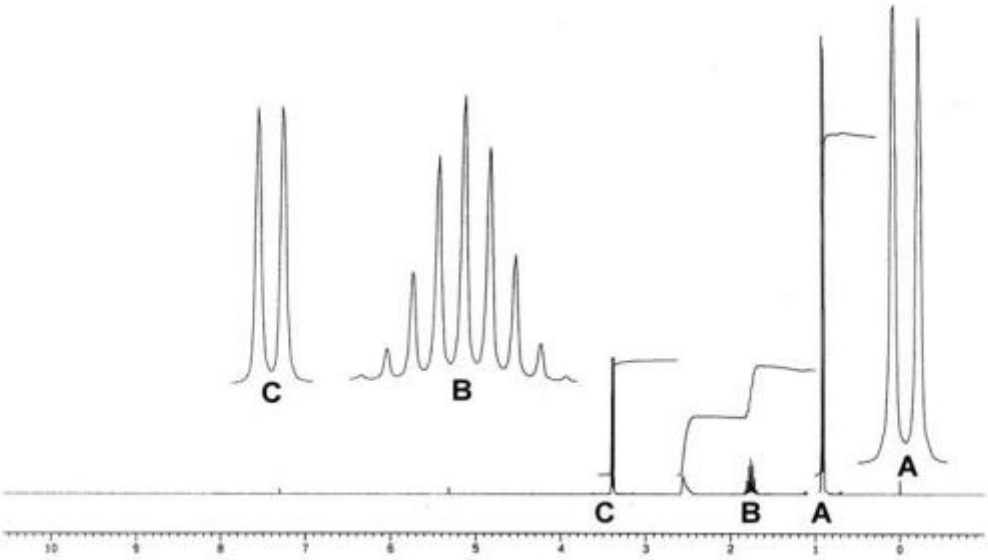
b) Rita en strukturformel för föreningen på svarsblanketten. Motivera ditt svar med hjälp av det bifogade NMR- och IR-spektrumet samt information som anges i texten ovan.

c) Namnge din förening.





4.2.18) Kärnmagnetisk resonansspektroskopi, eller NMR-spektroskopi, är en för kemisten oumbärlig teknik som möjliggör strukturbestämning av såväl små organiska molekyler till hela proteiner. Du ska i denna uppgift bestämma strukturen för förening 1-7 genom att använda dig av informationen nedan. Förening 1-7 har alla samma molekylformel, $C_4H_{10}O$, men de har olika kemiska, strukturella och spektroskopiska egenskaper. Förening 5, 6 och 7 har lägre kokpunkt än förening 1-4. Förening 1-4 har en bred absorptionstopp vid vågtalet 3300 cm^{-1} i deras IR-spektrum. Förening 2 kan förekomma som olika optiska isomerer. Nedan visas ^{1}H NMR spektrumet för förening 3:



^{1}H-NMR spektrum för förening **3**. Splittringsmönstret för **A, B** och **C** visas i förstorad skala.

^{1}H NMR-spektrumet för både förening 4 och 5 består endast av två distinkta signaler. ^{1}H NMR-spektrumet för förening 5 ger upphov till följande data:

Kemiskt skift (ppm)	Splittringsmönster	Relativ intensitet
1,21	Triplett (t)	3
3,47	Kvartett (q)	2

^{13}C NMR spektrumet för förening 6 uppvisar fyra distinkta signaler, medan förening 7 endast uppvisar tre signaler.

a) Ange de systematiska namnen på förening 1-4.

b) Rita skelettformeln (streckformeln) för förening 1-7.

5 Termokemi

5.1 Teori

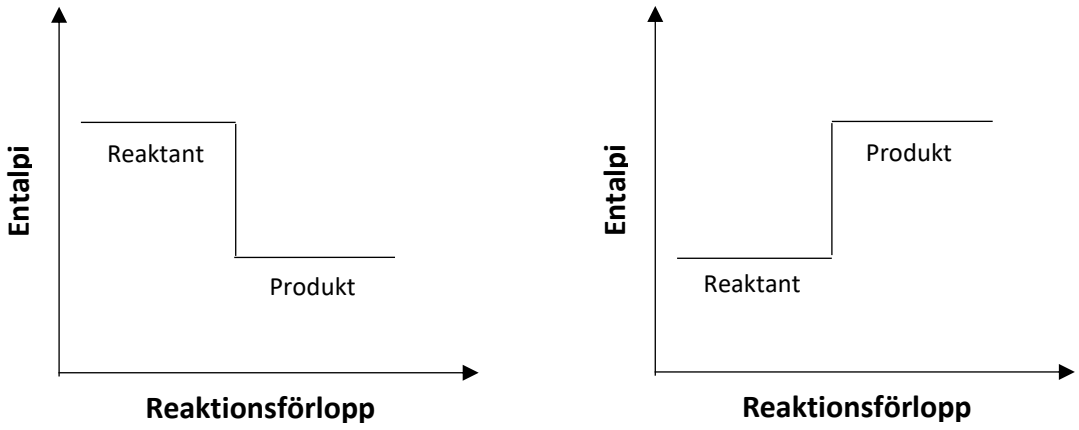
Energi kan beskrivas som förmågan att utföra rörelse. I grunden kommer energi i tre olika former, nämligen **lägesenergi** (potentiell energi), **rörelseenergi** (kinetisk energi) och **strålningsenergi**. Alla energiformer kan därmed klassificeras som en av dessa. Eftersom atomer och elektroner är så små så har gravitationskraften en otrolig svag inverkan på dessa, samtidigt är den starka och svaga kärnkraften något som verkar på atomkärnor. Därmed är den enda relevanta kraften inom kemi den elektromagnetiska kraften. I grund och botten är alltså interaktionen mellan positivt laddade protoner och negativt laddade elektroner det som styr alla processer inom kemi. Denna **elektrostatiska lägesenergi** som förekommer mellan protoner och elektroner kallas för **kemisk energi** när vi pratar om ett stort antal atomer, dvs när vi är på makroskopisk nivå, medan när vi tittar på ett fåtal eller enstaka atomer, dvs när vi är på mikroskopisk nivå, pratar vi istället om elektrostatisk lägesenergi.

På samma sätt så har också alla atomer en **rörelseenergi** som bestäms av temperaturen. **Temperaturen** är nämligen ett mått på medelrörelseenergin hos atomerna och över absoluta nollpunkten har därmed alla atomer en rörelseenergi som är slumpmässig riktad vilket gör att ett objekt kan vara orörlig totalt sett medan dess atomer rör sig i många olika riktningar. Denna energiform kallas för **värmeenergi** när vi pratar om många atomer, dvs på makroskopisk nivå, medan vi pratar om rörelseenergi när vi tittar på enstaka eller ett fåtal atomer, dvs på mikroskopisk nivå. Notera att värmeenergi och temperatur inte är samma sak, t.ex. så har 2 kg vatten vid 20 ^{o}C dubbelt så mycket värmeenergi som 1 kg vatten vid samma temperatur. Däremot är ju temperaturen densamma i båda fallen.

I termokemin är det användbart att skilja på det vi studerar, vi kallar detta för **systemet**, och **omgivningen**. Omgivningen är allt som inte är en del av systemet. Systemet och omgivningen är alltså tillsammans hela universum.

Entalpi, H, är systemets inre energi, dvs summan av värmeenergin och den kemiska energin i ett system. Om entalpin minskar i en kemisk process säger man att den processen är **exoterm**, $\Delta H<0$, om entalpin istället ökar säger man att den är **endoterm**, $\Delta H>0$, och om entalpin är oförändrad säger man att processen är **isoentalpisk,** $\Delta H=0$.

Termodynamikens första huvudsats (energiprincipen) säger att energi varken kan bildas eller förstöras utan enbart omvandlas. Det betyder att om entalpin minskar så



Figur 5. Till höger syns en exoterm process och till höger en endoterm process.

behöver omgivningens energi öka med samma mängd och vice versa. Vi kommer alltså fram till att i en exoterm process avges energi till omgivningen medan det istället i en endoterm process tas upp energi från omgivningen. Denna energi är ofta värmeenergi.

Tabell 1. Bildningsentalpin hos olika ämnen.

Ämne	**Bildningsentalpi, ΔH_f (kJ/mol)**
H_2O (l)	-286
HCl (g)	-92
NaCl (s)	-411
NO (g)	+90
CO_2 (g)	-394
CO (g)	-111
CH_4 (g)	-74
NH_3 (g)	-46
O_2 (g)	0
N_2 (g)	0
C_{grafit} (s)	0

Entalpi är en tillståndsstorhet vilket innebär att den enbart beror på det aktuella tillståndet hos systemet och är oberoende av hur tillståndet har uppnåtts. Detta leder till **Hess lag** vilket säger att för en kemisk process så beror entalpiskillnaden enbart på entalpin i starttillståndet och entalpin i sluttillståndet och är oberoende av vilken väg reaktionen tar. Detta gör att vi kan räkna ut vilken entalpiändring som helst förutsatt att vi definierar en nollnivå för entalpin. Denna nollnivå har kemister definierat som entalpin hos grundämnen när de befinner sig i deras fria form (under standardförhållanden, dvs 25 °C och 1 bar). Om ett grundämne förekommer i flera olika allotroper brukar den mest vanliga allotropen ha noll entalpi, så t.ex. har entalpin hos grafit och inte diamant definierats som noll, men för fosfor är det vit fosfor och inte röd eller svart fosfor som definierats som nollnivån även om den är den minst stabila allotropen av fosfor. Med denna definition kan vi nu ange **bildningsentalpin** för vilket ämne som helst vilket är entalpiändringen för att bilda 1 mol av ett ämne från dess ingående grundämnen i deras fria form.

Entalpin (ΔH) för en godtycklig reaktion är:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{f,\ produkter} - \sum \Delta H_{f,\ reaktanter}$$

där $\Sigma\Delta H_{f,produkter}$ är summan av bildningsentalpierna hos produkterna och $\Sigma\Delta H_{f,reaktanter}$ är summan av bildningsentalpierna hos reaktanterna.

Förbränningsentalpi är entalpiändringen för att förbränna en mol av ett bränsle med syre till koldioxid och vatten.

Entropi, S, är ett mått på antalet konfigurationer som ett system kan befinna sig i under ett givet tillstånd. Ju fler konfigurationer som beskriver tillståndet som systemet är i desto högre entropi har systemet och desto mer sannolikt är det att ha just det tillståndet hos systemet. Entropin är därmed ett mått på hur sannolikt ett tillstånd är. Detta leder oss till termodynamikens andra huvudsats.

Termodynamikens andra huvudsats säger att för ett isolerat system, dvs ett system som inte kan utbyta materia eller energi med sin omgivning, så ökar *alltid* entropin. Eftersom universum är ett isolerat system så kan vi komma fram till att entropin alltid ökar i universum, dvs universum går mot ett mer sannolikt tillstånd.

Däremot kan entropin lokalt minska för ett system om det motsvaras av en större entropiändring i omgivningen så att entropin totalt sätt ökar.

Precis som entalpin kan man fastställa en nollnivå för entropin. Det har man bestämt som det tillstånd där ämnen har minimal entropi, dvs där ämnen endast kan beskrivas av en enda konfiguration och det sker vid absoluta nollpunkten. Vid absoluta nollpunkten har därmed alla ämnen entropin noll. När temperaturen ökar ökar dock entropin hos ett ämne. Gaser har generellt mycket högre entropi än vätskor som i sin tur har högre entropi än fasta ämnen, därmed kan man på ett enkelt sätt ta reda på om entropin i en kemisk reaktion ökar eller minskar genom att se om antalet gaspartiklar har ökat eller minskat i reaktionen.

Gibbs fria energi, G, är definierat som:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

För att förstå vad Gibbs fria energi är så kan vi skriva om den som ekvationen nedan:

$$\Delta G_{system} = \Delta H - T \cdot \Delta S_{system} =$$

$$-T \cdot \Delta S_{omgivning} - T \cdot \Delta S_{system} = -T \cdot \Delta S_{total}$$

Eftersom entalpiändringen hos ett system är ett mått på entropiändringen i omgivningen (när ett system avger värmeenergi till omgivningen så sprids den koncentrerade kemiska energin i systemet till utspridd värmeenergi och ökar omgivningens entropi och vice versa) så kan vi se att förändringen i Gibbs fria energi

är ett mått på huruvida en process kan ske av sig själv eller inte. Om en process ökar universums entropi så kan vi se från ekvationen ovan att den fria energin minskar. Vi säger då att den processen är **spontan** eller **exergon,** $\Delta G<0$. Om en process istället minskar universums entropi säger vi att den är **icke-spontan** eller **endergon**, $\Delta G>0$.

Vi kan med andra ord omformulera termodynamikens andra huvudsats med fri energi istället för entropi. Den fria energin minskar *alltid* för alla processer i universum, pga att entropin alltid ökar. Fri energi är så som vi människor upplever energi, vi använder ord i vardagen som att energi ”förbrukas” och att man har ”slut på energi”. Det vi syftar på är alltså inte energin som inte kan ta slut utan istället den fria energin som hela tiden minskar i universum. Den fria energin är därmed ett mått på det maximala arbetet som vi kan erhålla från en given process. Ett system i jämvikt (t.ex. termisk jämvikt eller kemisk jämvikt) har nått maximal entropi, eller minimal fri energi och mer fri energi kan därmed inte erhållas från systemet.

Det går dock att utföra icke-spontana (endergona) processer i naturen förutsatt att den fria energi som tillförs från omgivningen för att utföra processen är större än ökningen av den fria energin hos systemet (så att den fria energin totalt sätt minskar). Exempel på icke-spontana processer är elektrolysreaktioner där fri energi tillförs som elektrisk energi, fotosyntesen där fri energi tillförs som synligt ljus, bildande av ozon högt upp i atomosfären där fri energi tillförs som UV-strålning eller anabola processer i kroppen där hydrolysen av ATP tillför fri energi för att utföra en icke-spontan kemisk process.

5.2 Uppgifter

5.2.1) Vad kallas en reaktion som frigör värme?

a) endemisk b) empirisk c) endoterm

d) fusion e) exoterm

5.2.2) En reaktion där de ingående ämnena befinner sig i standardtillstånd är spontan vid temperaturer under 43,5°C och icke-spontan vid temperaturer över 43,5°C. Vad säger det om värdena på ΔH och ΔS?

(i) Värdena på både ΔH och ΔS är positiva.

(ii) Värdet på ΔH är positivt och värdet på ΔS är negativt.

(iii) Värdet på ΔH är negativt och värdet på ΔS är positivt.

(iv) Värdena på både ΔH och ΔS är negativa.

5.2.3) Vilken reaktion har det lägsta (mest negativa) värdet på entalpiändringen, ΔH? Alla ämnen befinner sig i standardtillstånd (trycket 1 bar) och temperaturen är 25 °C.

a) $LiF\ (s) \rightarrow Li^+\ (g) + F^-\ (g)$

b) $Li^+\ (g) + F^-\ (g) \rightarrow LiF\ (s)$

c) $NaCl\ (s) \rightarrow Na^+\ (g) + Cl^-\ (g)$

d) $Na^+\ (g) + Cl^-\ (g) \rightarrow NaCl\ (s)$

5.2.4) När divätesulfid, H_2S (g) förbränns i syrgas bildas H_2O (g) och SO_2 (g). Använd nedan givna bildningsentalpier för att beräkna den energi som frigörs när 1 mol H_2S förbränns.

$H_2\ (g) + S\ (s) \rightarrow H_2S\ (g)$ ΔH = –21 kJ

$S\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g)$ ΔH = –297 kJ

$H_2\ (g) + ½O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (g)$ ΔH = –242 kJ

a) –76 kJ b) 34 kJ c) –560 kJ d) –34 kJ e) –518 kJ f) 76 kJ

5.2.5) Beräkna entalpiändringen, ΔH, för reaktionen:

$MnO_2\ (s) + C\ (s) \rightarrow Mn\ (s) + CO_2\ (g)$

med hjälp av följande entalpiändringar:

$C\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)\ \Delta H = -394$ kJ

$Mn(s) + O_2\ (g) \rightarrow MnO_2\ (s)\ \Delta H = -520$ kJ

Svara i kJ/mol Mn.

5.2.6) En strid pågår mellan Pokémonkaraktärerna Blastoise och Charizard. Blastoise kan skjuta iväg ett hårt skott av vatten med hastigheten (massflödet) 554 kg/s och temperaturen 25°C. En träff skulle kraftigt skada Charizard. För att vinna striden behöver Charizard spruta ut eld för att förånga allt vatten från Blastoise, men då detta är ansträngande vill Charizard först räkna ut den minsta effekten som han behöver producera för att lyckas med detta.

Energin som krävs för att värma vattnet till kokpunkten är $\Delta H_{25\text{->}100}$=5680 J/mol och för att förånga vattnet är $\Delta H_{förångning}$=40,66 kJ/mol.

Med vilken effekt (J/s) behöver Charizard spruta ut eld för att förånga detta stora massflöde vatten på 554 kg/s?

a) $4{,}6 \cdot 10^4$ J/s b) $2{,}6 \cdot 10^7$ J/s c) $4{,}6 \cdot 10^8$ J/s

d) $1{,}4 \cdot 10^9$ J/s e) $4{,}6 \cdot 10^5$ J/s

5.2.7) En varm dag då naturaren Lisa smaskade på sin isglass Calippo Cola från GB började hon fundera på om hon kunde gå ner i vikt bara genom att äta glassen. Hon läste på innehållsförteckning och såg att glassen innehåller mest vatten och socker. Isglassen väger 105 g och innehåller 22 g kolhydrater, 0 g protein och 0 g fett. Frysen som glassen låg i håller en temperatur på -18°C. Lisa lyckades också ta reda på att det åtgår 528 J/g för att tina och värma vatten från –18°C till 37°C.

a) Skriv reaktionsformeln för fullständig förbränning av strösocker, sukros, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

b) Hur mycket värmeenergi frigörs vid förbränningen av kolhydraterna i en Calippo Cola? Antag att kolhydraterna helt domineras av sukros. Förbränningsentalpin för sukros är –5637 kJ/mol.

c) Hur mycket energi behövs för att smälta isglassen och värma den till kroppstemperatur? Antag här att glassen enbart består av fruset vatten och i början har samma temperatur som frysen.

d) Kommer Lisa att gå ner i vikt på grund av att hon åt glassen?

5.2.8) Förbränning av fossila bränslen såsom bensin och diesel bidrar till att förstärka växthuseffekten på vår planet. Transportsektorn står för 16 % av detta bidrag. Det talas därför om att hitta alternativa drivmedel som kan ersätta fossila bränslen och vätgas är ett sådant alternativ.

Vätgas förbränns till vattenånga som inte bidrar till att förstärka växthuseffekten. Utöver detta har vätgas också flera andra fördelar som drivmedel jämfört med fossila bränslen. Den är nämligen det energitätaste kemiska bränslet per massenhet, med nästan 3 gånger mer energiinnehåll än i motsvarande massa bensin. Den förbränns väldigt rent och bildar inte sotpartiklar eller andra avgaser i förbränningsprocessen. Den har också förmågan att förbrännas i bränsleceller som har högre verkningsgrad än förbränningsmotorer och som omvandlar den kemiska energin direkt till elektrisk energi, precis som i ett batteri.

Idag framställs dock 96 % av vätgasen från fossila bränslen i en industriell process som heter ångreformering. I den reaktionen erhålls en blandning av vätgas och kolmonoxid från metan och vattenånga i närvaro av en nickelkatalysator.

$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g) \qquad \Delta H = +206\ \text{kJ}$

Problemet med ångreformering är att den använder fossila bränslen och i slutändan bildas koldioxid som bidrar till att förstärka växthuseffekten, man kallar därför vätgasen som produceras genom ångreformering för grå vätgas.

Idag framställs 4 % av vätgasen genom elektrolys av vatten. Men även denna vätgas behöver inte vara förnybar eftersom elektriciteten kan komma från kraftverk som förbränner fossila bränslen såsom kolkraftverk. För att bilda grön vätgas som är helt förnybar behöver elektriciteten också komma från hållbara energikällor såsom solceller eller vindkraft.

Anta därför att du vill framställa vätgas med hjälp av solceller i ett fält med måtten 200 m x 300 m som du helt kan täcka med solceller med en verkningsgrad på 20 %. Solinstrålningen under en solig dag är i genomsnitt 1000 W/m^2, och solen skiner effektivt i 8 timmar.

Energin som genereras av solcellerna används för att driva en elektrolysör, en apparat som spjälkar vatten till vätgas $H_2(g)$ och syrgas $O_2(g)$ vid 25 °C:

$H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$

Under standardförhållanden, som antas råda här, är reduktionspotentialen för reduktionen av syre till vatten, E^0 = 1,23 V. Elektrolysören har en verkningsgrad på 75 %.

Hur många mol vätgas bildas under en genomsnittlig solig dag?

5.2.9) Vatten är en polär molekyl och dess polaritet ändras med temperaturen. Vid högre temperaturer har vatten en lägre polaritet än vid lägre temperaturer. Detta innebär att organiska salter som natriumacetat (NaAc) har en högre löslighet i vatten vid högre temperaturer.

Vid tillverkningen av handvärmare kokade man en natriumacetatlösning för att öka koncentrationen av natriumacetat så att den motsvarar den maximala lösligheten vid 70 °C. Man får då en lösning av natriumacetat som är *mättad* vid 70 °C. Lösningen får sedan långsamt svalna till rumstemperatur, det vill säga ca 20 °C, utan att fast natriumacetat bildas. Man har då fått *en övermättad lösning*.

Lösligheten av natriumacetat i vatten är $s_{m,20}$ = 0,464 g/cm^3 vid 20 °C respektive $s_{m,70}$ = 1,173 g/cm^3 vid 70 °C.

För att en natriumacetatkristall ska kunna fällas ut ur en lösning krävs mycket energi. Det krävs mer energi, E_1, för att fälla ut det första kristallkornet direkt i lösningen än vad som krävs för att fälla ut det första kristallkornet på en skrovlig yta, E_2. Vid rumstemperatur är den tillgängliga energin mindre än E_1 men större än E_2, så det behövs en skrovlig yta för att kristallerna ska kunna fällas ut i den övermättade lösningen. Detta är anledningen till att natriumacetaten inte direkt fälls ut ur lösningen då man låter den varma lösningen svalna till rumstemperatur. I handvärmare brukar man placera ett metallbleck, som man böjer, för att skapa en skrovlig yta där natriumacetatet kan fällas ut vid rumstemperatur. Vid utfällningen utvecklas värme.

a) När ett fast ämne löses upp i ett lösningsmedel så avges eller upptas värme. Beräkna upplösningsentalpin, ΔH_{sol}, då fast natriumacetat löses upp i vatten;

NaAc(s) → NaAc(aq)

Bildningsentalpierna är:

$\Delta H_{f,NaAc(s)}$ = –1 603,0 kJ/mol och $\Delta H_{f,NaAc(aq)}$ = –1 583,3 kJ/mol.

b) Ange om upplösningen av NaAc(s) i vatten är en endoterm eller exoterm process.

(i) Exoterm (ii) Endoterm

c) Värmekapaciteten, C_p, för ett material anger hur mycket energi det krävs för att öka temperaturen av en viss mängd av ett material en grad. Anta att värmekapaciteten för hela värmekudden är C_p = 31 J/K samt att värmekapaciteten är konstant under hela utfällningsreaktionen. Vad blir då sluttemperaturen i handvärmaren efter utfällningen om temperaturen är 20 °C när man böjer på metallblecket och totalt sett 4,5 g NaAc faller ut?

5.2.10) ”Solar-Jet” är ett projekt där man forskar på att göra flygbränsle av koldioxid och vatten med hjälp av solljus som energikälla. Projektet bygger på att omvandla koldioxid och vattenånga till syntesgas (en blandning av CO och H_2) under avlägsnandet av O_2, som är en biprodukt. Detta uppnås med energin från en solreaktor som fokuserar och koncentrerar solljus där reaktionen är följande:

$CO_2 + H_2O \rightarrow CO + H_2 + O_2$

Syntesgas kan bilda kolväten i den så kallade Fischer-Tropsch-processen. I denna katalytiska process reagerar kolmonoxid och vätgas och bildar alkaner och vatten.

a) Skriv en balanserad reaktionsformel för Fischer-Tropsch-processen då det bildas en alkan med n kolatomer, C_nH_{2n+2}.

I ”Solar-Jet” ingår följande processteg för att bilda syntesgas och syrgas:

Steg 1. Cerium(IV)oxid värms till mycket hög temperatur i ”solreaktorn”, vilket reducerar oxiden till en icke-stökiometrisk förening enligt:
$CeO_2(s) \rightarrow CeO_{2-\alpha}(s) + \frac{\alpha}{2}O_2(g)$

där α är ett icke-heltal mycket mindre än 1. Den bildade syrgasen avlägsnas före steg 2.

Steg 2. Temperaturen i “solreaktorn” sänks. Vattenånga och koldioxid leds in i ”solreaktorn” och reduceras till syntesgas. $CeO_{2-\alpha}(s)$ oxideras tillbaka till $CeO_2(s)$.
En mindre pilotanläggning innehöll 127 gram CeO_2 och kördes under följande experimentella förhållanden:

Steg 1. Körtid: 26 minuter
Solstrålningen effekt: 3,60 kW
Totalvolym syrgas som bildas vid rumstemperatur och normalt tryck: 367 cm^3.

Steg 2. Körtid: 34 minuter
Solstrålningen effekt: 0,80 kW

I uppgift b) - c) kan du använda molvolymen 24,8 dm^3, som gäller vid normalt tryck och rumstemperatur, för de gaser som är inblandade.

Den verkliga volymen producerad syntesgas under experimentet var 747 cm^3 med ett H_2:CO-förhållande på 1,70:1 (vid rumstemperatur och normalt tryck).

b) Beräkna substansmängden vätgas som producerades.

c) Beräkna substansmängden kolmonoxid som producerades.

Den viktigaste faktorn för att avgöra om processen är ekonomisk försvarbar är hur effektivt solenergin omvandlas till ”användbar energi”.

Detta kan definieras som:

$$Effektivitet = \frac{Använd\ energi\ för\ att\ producera\ syntesgas}{Total\ solenergi}$$

d) Beräkna den totala solenergi som använts i experimentet för att producera syntesgas.

(1 W = 1 J/s)

Ett mått på ”använd energi” kan anses vara den energi som frigörs när den bildade koloxiden resp. vätgasen i syntesgasen fullständigt förbränns till koldioxid resp. vatten. Förbränningsentalpierna för CO och H_2 ges nedan:

Förbränningsentalpier	CO(g)	H_2(g)
$\Delta_c H^o$ / kJ/mol	– 283	– 286

e) Beräkna ur förbränningsentalpierna den energi som frigörs när syntesgasen som bildades under experimentet genomgår fullständig förbränning.

f) Beräkna effektiviteten hos solenergireaktorn vid denna körning.

Bensin innehåller vanligtvis lättare alkaner i jämförelse med flygbränsle. Det genomsnittliga antalet kolatomer i bensin är 8 och i flygbränsle är 12.

g) Uppskatta förbränningsentalpin ($\Delta_c H^o$) för dodekan (n = 12) ur förbränningsentalpin för heptan (n = 7); $\Delta_c H^o$ = – 4816 kJ/mol respektive oktan (n = 8); $\Delta_c H^o$ = – 5470 kJ/mol.

h) Beräkna entalpiändringen för tillverkning av dodekan från syntesgas. Använd Hess lag.

5.2.11) Denna fråga handlar om raketbränsle. Rovern Curiosity landade på mars i augusti 2012. Landningsmodulens raketmotorer hade ett bränsle som enbart bestod av hydrazin, N_2H_4. Detta är populärt hos NASA eftersom det inte bildas någon koldioxid. Hydrazinen leds över en lämplig katalysator och sönderdelas då till sina grundämnen. Det snabba bildandet av de heta gasformiga grundämnena utgör motorns drivkraft. Ammoniak kan bildas som en intermediär vid sönderdelningen.

Det första stridsflygplanet med raketmotor, Messerschmitt Me 163, drevs genom reaktionen mellan en hydrazin/metanol blandning och väteperoxid.

Väteperoxid reagerar med hydrazin enligt reaktionsformeln:

$N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4H_2O(l)$

a) Väteperoxid oxiderar metanol till koldioxid och vatten. Skriv en balanserad reaktionsformel för denna reaktion.

Hydrazin kombineras ofta med dikvävetetroxid, N_2O_4, i raketbränsle. Dessa två ämnen bildar en hypergolisk blandning, d.v.s. reaktanterna antänder spontant vid kontakt. NASA använde N_2H_4/N_2O_4 i många rymdfarkoster och det är troligt att de även kommer att användas i nästa generations farkoster.

b) De exoterma reaktioner som utnyttjas i raketmotorer ger kemiskt stabila produkter i form av snabbt expanderade gaser (vilket ger drivkraft). Föreslå vilka två reaktionsprodukter som bildas i reaktionen mellan N_2H_4 and N_2O_4.

Hydrazin kan framställas genom reaktion mellan ammoniak och väteperoxid.

$2NH_3(g) + H_2O_2(l) \rightarrow N_2H_4(l) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -241{,}0$ kJ/mol

Entalpiändringen då ett ämne bildas ur sina grundämnen kallas bildningsentalpi och betecknas ΔH_f. Följande värden på ΔH_f gäller:

$\Delta H_f(NH_3) = -46{,}1$ kJ/mol , $\Delta H_f(H_2O_2) = -187{,}8$ kJ/mol , $\Delta H_f(H_2O) = -285{,}8$ kJ/mol

c) Beräkna först $\Delta H_f(N_2H_4)$ och beräkna därefter entalpiändringen då hydrazin sönderdelas till N_2 och H_2.

Stridsflygplanet Messerschmitt Me 163 innehåller 225 dm^3 hydrazin och 862 dm^3 metanol. Entalpiändringen då hydrazin reagerar med väteperoxid är −622,2 kJ/(mol

hydrazin) och då metanol reagerar med väteperoxid −726,0 kJ/(mol metanol). Densiteten för N_2H_4 är 1,021 g/cm^3 och densitet för CH_3OH är 0,7918 g/cm^3.

d) Beräkna ur dessa data värmeenergin som utvecklas (avges) vid förbränningen av denna kvantitet raketbränsle. Anta att all hydrazin och metanol förbränns fullständigt.

6 Elektrokemi

6.1 Teori

Elektrokemi är det område som studerar kemiska processer där kemisk energi omvandlas till elektrisk energi och vice versa. Ett viktigt verktyg som används inom elektrokemin är oxidationstal. **Oxidationstal** är tal som vi tilldelas atomer och som anger den laddning som atomen skulle ha förutsatt att alla dess bindningar skulle vara jonbindningar. Dessa anges alltid som romerska siffror. Naturligtvis är inte alla bindningar jonbindningar så oxidationstal ger långtifrån en exakt bild av verkligheten men används ändå mycket inom kemin för att den ger en fingervisning om elektronfördelningen hos ett ämne som i sin tur ger information om egenskaper och reaktivitet. Det är också ett kraftfullt verktyg i balanseringen av **redoxreaktioner**, dvs reaktioner där oxidationstalet ändras hos atomer, samt ett bra sätt att namnge kemiska föreningar. För atomjoner är oxidationstalet helt enkelt laddningen på jonen men för oladdade molekyler och sammansatta joner bestämmer man oxidationstalet hos de enskilda atomerna genom att titta på hur en atom binder till andra atomer och anta att alla elektroner som delas mellan atomerna tillhör det mer elektronegativa atomslaget. Av detta följer några regler som ofta anges i läroböcker men som egentligen följer av hur oxidationstal är definierade:

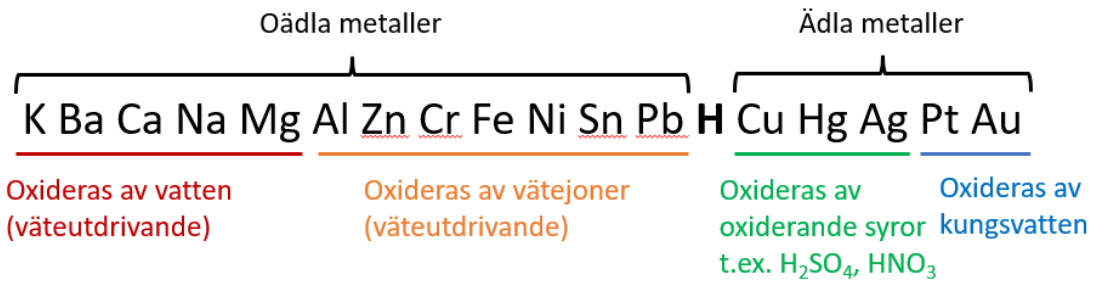
1) Oxidationstalet för grundämnen i deras fria form är alltid 0 (följer av att atomerna som binder ihop har samma elektronegativitet)
2) Oxidationstalet för väte när det är bundet till de flesta andra icke-metaller är +I, för att väte är mer elektropositivt än andra icke-metaller (undantaget är bor) men det är -I när det är bundet till metaller som hydridjoner eller till bor.
3) Oxidationstalet för syre är ofta -II när den är bunden till andra atomer eftersom syre är det näst mest elektronegativa atomslaget. Undantaget är föreningar där syre är bundet till sig själv (som i peroxider) eller när syre är bundet till det mer elektronegativa atomslaget, fluor.
4) Summan av oxidationstalen hos atomerna i en partikel motsvarar partikelns totalladdning.

Många redoxreaktioner är ganska svåra att balansera eftersom de innehåller många olika ämnen som reagerar med varandra. För att förenkla detta så använder man sig av oxidationstal för att balansera dessa. Vi kan nämligen använda den enkla principen att ökningen av oxidationstal hos ett visst atomslag (dvs en **oxidation**) måste motsvara minskningen av oxidationstal (dvs en **reduktion**) hos ett annat atomslag. Detta följer av att elektroner i kemiska sammanhang aldrig är helt fria utan är bundna till atomer, och om de lämnas ifrån en atom måste de hamna hos en

annan atom. I kemilärböcker anges ofta en lång rad regler för att balansera en redoxreaktion men egentligen är det bara tre enkla steg, nämligen att man ska först ser till att det finns **redoxbalans** i reaktionen, dvs att ökningen av oxidationstal hos ena atomslaget måste motsvara minskningen hos det andra atomslaget. Det andra är att det finns **laddningsbalans** i reaktionen, dvs att totalladdningen på reaktant- och produktsidan är densamma (elektroner kan ju inte gå upp i rök). Slutligen är det att man måste se till att det finns **massbalans** i reaktionen, dvs att det finns lika många atomer av varje sort på vardera sida (eftersom atomer inte kan gå upp i rök). Oftast anges detta i läroböcker som en uppsättning med regler:

1) Skriv upp kemisk formel för alla reaktanter och produkter
2) Ange oxidationstal för alla atomer och notera vilka atomslag som ändrar oxidationstal
3) Beräkna skillnaden i oxidationstal för de atomer som ändrar oxidationstal
4) Välj koefficienter så att ökningen och minskningen i oxidationstal är lika stora (steg 1-4 är alltså redoxbalans)
5) Tillsätt övriga atomer (förutom syre och väte) så att ni har samma antal på båda sidor (massbalans)
6) Balansera jonladdningar genom att på reaktantsidan tillsätta H^+/H_3O^+ i sura vattenlösningar eller OH^- i basiska vattenlösningar. I neutrala vattenlösningar tillsätts dessa joner istället på produktsidan. (laddningsbalans)
7) Balansera antalet väte- och syreatomer genom att tillsätta vattenmolekyler på den sida där det behövs. (massbalans)

Inom elektrokemi används ofta den **elektrokemiska spänningsserien** som beskriver hur lätt olika metaller oxideras. Oftast finns också väte med i den elektrokemiska spänningsserien i och med att väte (som enda icke-metall) också kan oxideras till positiva atomjoner och då kan också metallers reaktion med syror (dvs vätejongivare) undersökas:



Figur 5. Den elektrokemiska spänningsserien för ett utvalt antal metaller och väte.

Ju längre till höger som ett atomslag befinner sig desto svagare reduktionsmedel är grundämnet i dess fria form, dvs desto svårare är det att oxidera grundämnet till positiva joner. Då säger man också att metallen är ädlare, dvs mindre reaktiv i sin

fria, metalliska, form. Som man kan se i figur 5 är de oädlaste metallerna så oädla att den väldigt svaga syran *vatten* har förmågan att oxidera dem. För de mindre oädla metallerna så måste man ta till starkare syror som har förmågan att avge vätejoner till vattenmolekylen. För de ädla metallerna så har inte vätejoner möjlighet att oxidera dem överhuvudtaget. Man måste därför använda starkare oxidationsmedel såsom sulfatjonen (som kan oxidera koppar i heta koncentrerade lösningar), nitratjonen (som kan oxidera silver) och kungsvatten som har fömågan att oxidera de ädlaste metallerna platina och guld. Detta är tack vare den kombinerade effekten av den metallkomplexerande förmågan hos kloridjoner i saltsyra samt den oxiderande effekten av nitratjoner i salpetersyra. Notera dock att placeringen i den elektrokemiska spänningsserien inte enbart anger huruvida metallerna reagerar med syror eller inte utan också hur de reagerar med varandra. För att förstå detta bättre kan vi åskådliggöra den elektrokemiska spänningsserien för de joner som bildas när metallerna oxideras, se figur 6 nedan.

Oädla metaller — Ädla metaller

K^+ Ba^{2+} Ca^{2+} Na^+ Mg^{2+} Al^{3+} Zn^{2+} Cr^{2+} Fe^{2+} Ni^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} $\mathbf{H^+}$ Cu^{2+} Hg^+ Ag^+ Pt^{2+} Au^+

Figur 6. Den elektrokemiska spänningsserien för metaller i sin oxiderade form.

På samma sätt som tidigare kan vi nu se att ju längre till höger en jon förekommer i spänningsserien desto starkare oxidationsmedel är den och desto lättare har den att reduceras till sin metalliska form. Reaktiviteten ökar nu till alltså till höger. Om en metalljon som är ädlare hamnar i kontakt med en metall som är oädlare kommer de reagera med varandra i en redoxreaktion så att den ädlare metallen reduceras till fri metall medan den ädlare oxideras till metalljoner. För att åskådliggöra detta bättre pratar man ofta om ett **redoxpar,** i analogi med ett syra-baspar. Ett redoxpar är alltså ett ämne tillsammans med dess reduktions- eller oxidationsprodukt. Som exempel kan man ha redoxparet Zn^{2+}/Zn (den reducerade formen brukar anges sist i redoxparet).

Den elektrokemiska spänningsserien är ett förenklat sätt att se och lista ut reaktiviteten hos metaller och vätejoner men faktum är att många andra ämnen än metaller också kan delta i redoxreaktioner som inte åskådliggörs här. Dessutom kan övergångsmetallerna också delta i flera redoxreaktioner. Järn kan t.ex. oxideras till Fe^{2+} men också Fe^{3+} och reaktiviteten för de olika jonerna är helt olika vilket inte heller syns i den elektrokemiska spänningsserien som endast visar hur lätt metallen övergår till den jonform som den lättast bildar. För att kunna åskådliggöra allt detta men också beräkna hur mycket energi som kan erhållas från en viss redoxreaktion så använder man sig istället av normalpotentialtabeller.

Energiskillnaden för att transportera en laddning i ett elektriskt fält mäts som spänning, dvs energi per laddningsenhet, med SI-enheten volt som erhålls genom att dela SI-enheten för energi (joule) med SI-enheten för laddning (coulomb). För att mäta spänningen måste man alltså veta energiskillnaden mellan två punkter som laddningar rör sig mellan. Om vi däremot anger en viss punkt som referenspunkt och som per definition blir 0 volt (jämför med bildningsentalpier) och alla andra punkter jämförs med denna referenspunkt så pratar vi istället om potentialer. Potentialen är alltså spänningen i en punkt jämför med en fördefinierad referenspunkt. För att bestämma potentialen behöver man, till skillnad från spänningen, alltså bara känna till en punkt. Inom elektrokemi har man bestämt reduktionen av vätejoner till vätgas som referenspunkten, detta har alltså definierats som nollnivån och alla andra reaktioner jämförs med denna. **Normalpotentialer** är alltså potentialer som jämförts med reduktionen av vätejoner till vätgas. Anledningen till att man kallar de för *Normal*potentialer följer av att potentialen anges vid normaltillstånd, dvs 25 ^{o}C, atmosfärstryck och koncentrationen 1 mol/dm^3 för alla ingående ämnen. Notera att detta dock är långt från fallet i de flesta reaktioner, framförallt kan koncentrationerna variera stort. Därför anger inte normalpotentialer de korrekta potentialerna i dessa fall utan de måste räknas ut med **Nernst ekvation**.

Tabell 2. Normalpotentialer (kallas också för reduktionspotentialer eftersom det är reduktionsreaktioner som avses) för olika reduktionsreaktioner.

Reduktionsreaktion	Normalpotential, e^o (V)
Li^+ (aq) + e^- → Li (s)	-3,04
Na^+ (aq) + e^- → Na (s)	-2,71
Mg^{2+} (aq) + $2e^-$ → Mg (s)	-2,38
Al^{3+} (aq) + $3e^-$ → Al (s)	-1,66
Cr^{3+} (aq) + $3e^-$ → Cr (s)	-0,74
Fe^{2+} (aq) + $2e^-$ → Fe (s)	-0,44
$2H^+$ (aq) + $2e^-$ → H_2 (s)	0,00 (per definition)
Cu^{2+} (aq) + $2e^-$ → Cu (s)	+0,16
Fe^{3+} (aq) + e^- → Fe^{2+} (aq)	+0,77
Ag^+ (aq) + e^- → Ag (s)	+0,80
Br_2 (l) + $2e^-$ → $2Br^-$ (aq)	+1,07
O_2 (g) + $4H^+$ (aq) + $4e^-$ → $2H_2O$ (l)	+1,23
Cl_2 (g) + $2e^-$ → $2Cl^-$ (aq)	+1,36
MnO_4^- (aq) + $8H^+$ (aq) + $5e^-$ → Mn^{2+} (aq) + $4H_2O$ (l)	+1,49
F_2 (g) + $2e^-$ → $2F^-$ (aq)	+2,87

Man kan precis som tidigare för elektrokemiska spänningsserien använda en normalpotentialtabell för att bestämma om en reaktion är spontan eller icke-spontan. För att avgöra detta så kan man beräkna $E^o = e^o_{reduktion} - e^o_{oxidation}$. Om E^o har ett positivt värde är reaktionen spontan förutsatt att allt sker vid normaltillstånd. Om E^o istället är negativt så är reaktionen icke-spontan och den sker alltså inte av sig själv.

Normalpotentialtabeller kan dock ge oss mycket mer information än så, för i **galvaniska celler** så utnyttjar man kemiska reaktioner för att få ut elektrisk ström. Galvaniska celler är alltså anordningar som omvandlar kemisk energi till elektrisk energi genom en redoxreaktion. En galvanisk cell består av en **negativ elektrod** (**minuspol**) och en **positiv elektrod** (**pluspol**). Den elektrod där oxidation sker kallas ofta för **anod** och den elektrod där reduktion sker kallas ofta för **katod**, därmed kan vi kalla minuspolen i en galvanisk cell för anod och pluspolen för en katod. Elektroderna har förmågan att transportera ström i form av elektroner, och där sker också redoxreaktioner. Dessutom finns det en lösning mellan dessa elektroder som kallas för **elektrolyt**. I elektrolyten överförs inte strömmen i form av elektroner utan istället som joner. Joner som färdas mot anoden kallas för anjoner (dvs negativa joner) och joner som färdas mot katoden kallas för katjoner (dvs positiva joner). I vissa fall kan det finnas två elektrolytlösningar, en för varje elektrod. Då sammanbinds dessa två elektrolytlösningar med en **saltbrygga** för att kretsen ska bli sluten och jonerna ska kunna färdas från anod till katod och vice versa. En galvanisk cell kan delas upp i två **halvceller** där det i den ena halvcellen sker en reduktion och i andra en oxidation. Ett samlingsnamn för encelliga eller flercelliga galvaniska celler, som seriekopplats för att generera mer spänning, är **batterier**. När minuspolen (anoden) och pluspolen (katoden) sammanbinds med en elektrisk sladd kommer elektroner passera genom sladden. Detta sker på så sätt att anoden avger negativt laddade elektroner som rör sig mot katoden, detta kallar vi för **elektrisk ström**. På så sätt kan energin som avges i redoxreaktionen utnyttjas genom att utföra arbete. Detta arbete kan användas för att driva olika saker som en lampa, en bil, en dator osv. När den galvaniska cellen används omvandlas alltså den kemiska energin som finns lagrad i den till elektrisk energi. Elektrolytens funktion är att sluta kretsen och där överförs negativt laddade joner till anoden samt positivt laddade joner till katoden för att balansera ut laddningsskillnaden som uppstår mellan elektroderna p.g.a. elektronernas förflyttning.

Man kan använda normalpotentialtabeller för att räkna ut spänningen hos galvaniska celler om man känner till vad **halvcellreaktionerna** i den galvaniska cellen är. Som exempel kan vi tänka oss följande halvcellreaktioner:

Anodreaktion: $Fe\ (s) \rightarrow Fe^{2+}\ (aq) + 2e^-$

Katodreaktion: Cu^{2+} (aq) + $2e^-$ → Cu (s)

Den **totala cellreaktionen** eller **totalreaktionen** för denna galvaniska cell är alltså:

Cu^{2+} (aq) + Fe (s) → Fe^{2+} (aq) + Cu (s)

Man kan då beräkna spänningen som erhålls från den galvaniska cell där dessa reaktioner sker från normalpotentialtabellen: $E^o = e^o_{katod} - e^o_{anod} = 0{,}16-(-0{,}44) = 0{,}60$ V. Den spänning som erhålls kallas för **elektromotorisk kraft (emk)** eller **elektromotorisk spänning (ems)**. Notera dock att denna uträkning av emk förutsätter att alla koncentrationer är vid normaltillstånd, dvs 1 mol/dm^3. Vid andra koncentrationer måste man använda Nernst ekvation för att bestämma emk. Man kan också illustrera detta med ett **cellschema**:

(-) Fe|Fe^{2+}(aq) || Cu^{2+} (aq)|Cu (s) (+)

Ett cellschema är alltså ett förenklat schema som visar sammansättningen i en galvanisk cell, där enkelstreck visar fasgräns (t.ex. mellan den fasta elektroden och den flytande elektrolyten) och dubbelstreck visar gräns mellan lösningar (som i detta fall måste skiljas åt med en saltbrygga för att inte elektrolyten ska reagera direkt med elektroderna).

I en galvanisk cell omvandlas som sagt den kemiska energin från en redoxreaktion till elektrisk energi och man kan då bestämma hur mycket spänning som erhålls från en normalpotentialtabell. En galvanisk cell består som tidigare nämnts av elektroder där redoxreaktionerna sker och elektroner transporteras, samt en elektrolyt som sammanbinder elektroderna och transporterar joner för att sluta kretsen. I en **elektrolytisk cell** omvandlas istället elektrisk energi från en yttre spänningskälla till kemisk energi vid elektroderna. På så sätt möjliggör en elektrolytisk cell att icke-spontanta reaktioner ($\Delta G^o > 0$) kan ske genom att fri energi tillförs som elektrisk energi. För att räkna ut den minimala spänning som behöver tillföras i en elektrolytisk cell för att utföra den kemiska processen kan vi återigen räkna ut detta från normalpotentialtabellen. Om vi t.ex. ska utföra omvändningen av reaktionen ovan, dvs:

Fe^{2+} (aq) + Cu (s) → Cu^{2+} (aq) + Fe (s)

Så kan vi konstatera att följande halvcellreaktioner behöver ske i den elektrolytiska cellen:

Anodreaktion: Cu (s) → Cu^{2+} (aq) + $2e^-$

Katodreaktion: Fe^{2+} (aq) + $2e^-$ → Fe (s)

Notera att anoden är där oxidation sker och katoden är där reduktion sker och att de därför har bytts ut jämfört med den galvaniska cellen. För att nu räkna ut spänningen som behöver tillföras kan vi då räkna: $E^o = e^o_{katod} - e^o_{anod} = (-0,44)-0,16 = -0,60$ V. Vi kan då konstatera att vi som minst behöver tillföra 0,60 V för att utföra denna reaktion. Men i verkligheten behöver vi tillföra mer än så. Notera också att vi inte kan göra detta i vattenlösning för att det är lättare att reducera vatten till vätgas än att reducera järn(II)joner till metallisk järn:

$2H_2O\ (l) + 2e^- \rightarrow 2OH^-\ (aq) + H_2\ (g)$ $\quad e^o = -0,41$ V (vid pH 7)

$Fe^{2+}\ (aq) + 2e^- \rightarrow Fe\ (s)$ $\quad e^o = -0,44$ V

Vi kan alltså se från dessa värden att reduktionen av vatten till vätgas sker lättare än reduktionen av järn(II)joner till metallisk järn och kommer därmed ske först. Vi kan alltså även använda normalpotentialtabellerna för att på detta sätt avgöra vilken reduktion som sker lättast genom att avläsa normalpotentialerna, ju högre normalpotential desto lättare sker reduktionen (och desto svårare att omvända reaktionen, dvs att oxidera produkten). Ett samlingsnamn för galvaniska och elektrolytiska celler är **elektrokemiska celler**, dvs enheter som omvandlar kemisk energi till elektrisk eller vice versa.

6.2 Uppgifter

6.2.1) Hur många elektroner behövs för att balansera följande halvcellsreaktion?

$XO_3^- + 6H^+ + ___e^- \rightarrow X^- + 3H_2O$

(i) 0 (ii) 2 (iii) 3 (iv) 4 (v) 6

6.2.2) Följande redoxreaktioner sker spontant:

$2Cr(s) + 3Fe^{2+}(aq) \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 3Fe(s)$

$Fe(s) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Pb(s)$

Vilken av följande partiklar är det starkaste reduktionsmedlet?

a) Cr(s) b) $Cr^{3+}(aq)$ c) $Pb^{2+}(aq)$ d) Pb(s) e) $Fe^{2+}(aq)$

6.2.3) Följande reaktioner sker spontant.

$Fe(s) + Cd^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cd(s)$

$Cd(s) + Sn^{2+}(aq) \rightarrow Cd^{2+}(aq) + Sn(s)$

$Sn(s) + Pb^{2+}(aq) \rightarrow Sn^{2+}(aq) + Pb(s)$

Vilken eller vilka av nedanstående partikelslag reagerar spontant med varandra?

a) $Sn(s) + Fe^{2+}(aq)$ b) $Cd(s) + Pb^{2+}(aq)$ c) $Fe(s) + Pb^{2+}(aq)$

d) $Pb(s) + Fe^{2+}(aq)$ e) $Cd(s) + Fe^{2+}(aq)$

6.2.4) Man elektrolyserar en vattenlösning av litiumsulfat. Skriv katodreaktionen.

6.2.5) Normalpotentialerna för två halvceller där järn ingår ges nedan.

$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ $E^o = -0{,}44$ V

$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$ $E^o = +0{,}77$ V

Skriv reaktionsformeln för totalförloppet i den galvaniska cell som kan erhållas av de två halvcellerna. Beräkna också den galvaniska cellens emk.

6.2.6) En av industrins mest kostsamma processer är tillverkning av aluminium. Anledningen är att det krävs tre elektroner för att få en aluminiumatom. Aluminium bryts som mineralet bauxit och aluminiumjonerna elektrolyseras i en smälta med kryolit vid 950°C enligt följande reaktion:

$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$

Hur lång tid tar det att framställa 1,00 ton aluminium om man har en elektrolyscell med strömstyrkan 10 000 A? Svara i timmar med tre gällande siffror.

$Q = I \cdot t$ och $Q = n(e^-) \cdot F$, där Q: Elmängd, I: Strömstyrka, t: Tid, $n(e^-)$: substansmängd elektroner som åtgår för att reducera aluminiumjonerna, F: Faradays konstant, 96 485 C/mol.

6.2.7) En lösning som innehåller joner har elektrisk ledningsförmåga eller konduktivitet. Den *molära konduktiviteten vid oändlig utspädning* Λ° är en storhet som brukar anges i enheten $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, där $1\ S = (1\ \Omega)^{-1}$, S = Siemens.

Lagen om joners oberoende förflyttning är ett empiriskt samband som relaterar den molära konduktiviteten vid oändlig utspädning hos en elektrolyt till ämnesspecifika konduktiviteter för jonerna som elektrolyten dissocieras till:

$$\Lambda_m^o = \sum_i \nu_i \lambda_i$$

v betecknar en jons stökiometriska koefficient i en enhet av elektrolyten, exempelvis är $v = 3$ för K^+ och $v = 1$ för PO_4^{3-} i K_3PO_4. λ är *den molära joniska konduktiviteten vid oändlig utspädning*, en ämnesspecifik koefficient för jonen. Lagen uttrycker den begränsande molära konduktiviteten som summan av bestående joners molära konduktiviteter vid oändlig utspädning multiplicerat med korresponderande stökiometriska koefficienter.

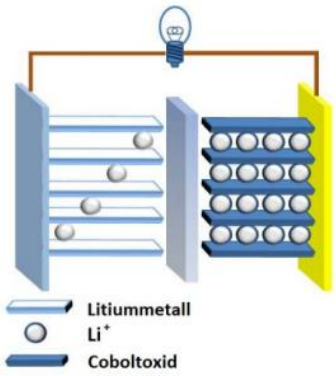
a) Bestäm den molära konduktiviteten vid oändlig utspädning för K_2SO_4 i H_2O.
$\lambda(K^+) = 73{,}5 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ och $\lambda(\frac{1}{2}SO_4^{2-}) = 80{,}0 \cdot 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

b) Ange den molära konduktiviteten vid oändlig utspädning för BaI_2 utifrån följande data för Λ° (enhet $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$):

Ämne	**Λ° ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)**
NaI	126,9
NaCl	126,4
$\frac{1}{2}BaCl_2$	139,9

c) Har en 0,01 mol/dm^3 lösning av NaCl högre konduktivitet än en 0,01 mol/dm^3 lösning av $MgSO_4$? Båda är vattenlösliga salter.

6.2.8) Nobelpriset i kemi 2019 gick till skapandet och utvecklandet av litiumbatterier. Ett litiumbatteri är ett uppladdningsbart batteri, som består av en katod, en anod, en elektrolyt och ett skikt som separerar katoden och anoden. Genom det separerade skiktet kan jonerna i elektrolyten röra sig men inte fria elektroner, se figur 1. Det finns flera varianter av litiumbatterier. I ett av dem utgörs den ena elektroden av litiumkoboltoxid och den andra elektroden av fast litium. Vid tillverkandet av litiumkoboltoxid värms litiumkarbonat med koboltoxid över 600 °C enligt nedanstående reaktionsformel:



Figur 1. Litiumkoboltoxidbatteri, redigerad version. Original taget från https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Basic_battery_charging.jpg

__Li_2CO_3 (s) + __Co_3O_4 (s) + __O_2 (g) → __ $LiCoO_2$ (s) +__CO_2 (g)

a) Ange oxidationstalen för kobolt och litium i de olika ämnena.

b) Balansera sedan reaktionsformeln för bildandet av litiumkoboltoxid. Lägsta möjliga heltalskoefficienter ska användas.

Cellschemat för den galvaniska cellen (batteriet laddas ur) är:

- Li (s) | Li^+ (aq) || Li^+ (aq) | $LiCoO_2$, CoO_2 (s) +

Vid urladdning av batteriet oxideras metalliskt litium till litiumjoner vid den negativa polen. Vid den positiva polen reduceras kobolt i CoO_2 och bildar $LiCoO_2$ tillsammans med litiumjoner från elektrolyten. När batteriet laddas upp genom att kopplas till ett laddningsaggregat, går reaktionerna vid elektroderna i motsatt riktning. Då kan batteriet liknas vid en elektrolyscell.

c) Skriv balanserade reaktionsformler för de elektrodreaktioner som sker vid höger respektive vänster elektrod vid urladdning av batteriet.

d) Skriv en balanserad reaktionsformel för den totala cellreaktionen vid urladdning av batteriet.

e) Elektroderna i såväl ett galvaniskt element som i en elektrolyscell benämns anod och katod. Vilka nedanstående påståenden stämmer?

(i) I cellschemat ovan är höger elektrod anod och vänster elektrod katod.

(ii) Vid uppladdning av cellen kopplas minuspolen på laddningsaggregatet till höger elektrod i cellschemat ovan och plusspolen till vänster elektrod.

(iii) Oavsett om man laddar (elektrolyscell) eller laddar ur batteriet (galvanisk cell) kallas den elektrod där det sker en oxidation för anod.

(iv) Den elektrod som är anod vid uppladdning av cellen blir katod vid urladdning.

f) Normalpotentialen för redoxparet Li^+ /Li är e^0 = -3,0 V och för redoxparet CoO_2 /$LiCoO_2$, e^0 = 1,5 V. Hur stor är batteriets EMK, (E^0)?

6.2.9) Man vill bestämma masshalten av de ingående metallerna i en kanna som består av en legering av silver, koppar och krom. 1,500 g av legeringen upplöses och man får en lösning som innehåller Ag^+, Cu^{2+} och Cr^{3+}-joner. Denna lösning späds till 0,500 dm^3. Man gör två olika försök med lösningen:

Försök 1. Man tar ut 50,0 cm^3 av lösningen som analyseras enligt följande: Först avlägsnas silver- och kopparjonerna helt ur lösningen. Sedan oxideras krom(III)jonerna fullständigt till kromat(VI)joner i basisk lösning med väteperoxid enligt nedanstående reaktionsformel:

(i) $OH^- + Cr^{3+} + H_2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$ *(reaktionsformeln är ej balanserad)*

Därefter tillsätts 25,00 cm^3 0,100 mol/dm^3 Fe^{2+}-lösning. Då sker följande reaktion:

(ii) $H^+ + Fe^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$ *(reaktionsformeln är ej balanserad)*

Överskottet av Fe^{2+}-joner titreras med permanganatjoner i sur lösning:

(iii) $Fe^{2+} + MnO_4^- + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$ *(reaktionsformeln är ej balanserad)*

Vid titreringen åtgår 17,20 cm^3 0,0200 mol/dm^3 permanganatlösning.

a) Balansera reaktionsformlerna (i) - (iii).

b) Beräkna masshalten i procent av krom i legeringen.

Försök 2. Man tar ut 200 cm^3 av den ursprungliga lösningen som därefter elektrolyseras. Då reduceras samtliga metalljoner i lösningen till metalliskt krom, koppar respektive silver på katoden.

c) Beräkna den totala massan av silver och koppar som bildas vid elektrolysen. (Om du inte har ett svar på uppgift b), använd en massa som motsvarar 10 % Cr i legeringen.)

d) Skriv reaktionsformler för de elektrodförlopp som sker vid reduktionen av respektive metalljon vid katoden. Ange substansmängden elektroner som går åt för att reducera 1 mol av respektive metalljon.

e) Antag att det elektrolyserade provet på 200 cm^3 innehåller x gram silver. Skriv ett uttryck för hur den totala substansmängden elektroner, $n(e^-)$, som åtgår vid reduktionen av de tre metalljonerna, beror på massan silver, x gram, i lösningen. Uttrycket ska inte innehålla några andra obekanta än x.

Under hela elektrolysen var strömstyrkan 2,0 A. Efter 785 sekunder var alla metalljoner i lösningen reducerade.

f) Beräkna substansmängden elektroner ur strömstyrkan och tiden. Använd sedan svaret i e) för att beräkna massan silver i det elektrolyserade provet och därefter masshalten i procent av koppar och silver i legeringen.

Ledning: Substansmängden elektroner, $n(e^-)$, kan beräknas ur sambandet:

$I \cdot t = n(e^-) \cdot F$ där I är strömstyrkan i ampere, t tiden i sekunder och F = 96485 C/mol är Faradays konstant.