TMT4110 KJEMI



LØSNINGSFORSLAG TIL ØVING NR. 6, Vår 2015

OPPGAVE 1

a) Vi kombinerer den vanlige løselighetslikevekten for kvikksølv(II)hydroksid (oppgitt: 3.6·10⁻²⁶) med reaksjonen for dannelse av kvikksølvkloridkomplekset (egentlig navn på komplekset: tetrakloromerkurat) (tabell 22 i SICD):

$$Hg(OH)_{2}(s)$$
 = $Hg^{2^{+}} + 2OH^{-}$ $K_{sp,Hg(OH)_{2}}$
+ $Hg^{2^{+}}$ + $4Cl^{-}$ = $HgCl_{4}^{2^{-}}$ $K_{HgCl_{4}^{2^{-}}}$
 $Hg(OH)_{2}(s)$ + $4Cl^{-}$ = $HgCl_{4}^{2^{-}} + 2OH^{-}$ (1) $K_{(1)}$

Likevektskonstanten for den kombinerte reaksjonen finnes ved å multiplisere likevektskonstantene for delreaksjonene:

$$K_{(1)} = K_{\text{sp,Hg OH } 2} \cdot K_{\text{HgCl}_{4}^{2-}} = 3,6 \cdot 10^{-26} \cdot 10^{15.6} = \underline{1,43 \cdot 10^{-10}}$$
b) $\text{Hg(OH)}_{2} \text{ (s)} + 4 \text{ Cl}^{-} = \text{HgCl}_{4}^{2-} + 2 \text{ OH}^{-}$ (1) $K_{(1)}$

$$\text{Vi har at: } K_{(1)} = \frac{C_{\text{HgCl}_{4}^{2-}} \cdot C_{\text{OH}^{-}}^{2}}{C_{\text{OH}^{-}}^{4}}.$$

Fra (1) ser vi at når 1 mol $Hg(OH)_2$ løser seg dannes det 1 mol $HgCl_4^{2-}$ og 2 mol OH^- . Finner antall mol $Hg(OH)_2$:

$$n_{\text{Hg(OH)}_2} = \frac{m_{\text{Hg(OH)}_2}}{M_{\text{Hg(OH)}_2}} = \frac{0.30g}{234.6g / mol} = 1.279 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Siden vi løser det i 1 L H_2O vil n = C.

Finner da $C_{\rm CF}$ fra likevektsuttrykket:

$$C_{\text{CI}} = \sqrt[4]{\frac{C_{\text{HgCl}_{4}^{2}} \cdot C_{\text{OH}}^{2}}{K_{(1)}}} = \sqrt[4]{\frac{1,279 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 1,279 \cdot 10^{-3})^{2}}{1,43 \cdot 10^{-10}}} = 2,77 \,\text{mol/L}$$

(Strengt tatt har vi her kun tatt med Cl⁻-ionene i løsningen, og ikke de som er bundet i kvikksølvkomplekset. Hvis vi i tillegg tar hensyn til at det er litt klor i komplekset, vil mengden NaCl øke med ca. 0,2 g.)

c) HCl er en sterk syre og ville ha løst Hg(OH)₂ i store mengder vha. følgende reaksjon:

$$Hg(OH)_2(s) + 2 H^+ = Hg^{2+} + 2 H_2O$$

OPPGAVE 2

a) Løselighet:
$$s = \frac{6.8 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{78.1 \text{ g} / \text{mol} \cdot 0.250 L} = 3.48 \cdot 10^{-4} M$$

 $K_{sp} = \left[Ca^{2+} \right] \left[F^{-} \right]^{2} = (3.48 \cdot 10^{-4}) \cdot (2 \cdot 3.48 \cdot 10^{-4})^{2} = 1.69 \cdot 10^{-10}$

b)
$$[Ca^{2+}] = s$$

 $[F^-] = 2s + 0.010$
 $K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = s \cdot (2s + 0.010)^2 = 1.69 \cdot 10^{-10}$
 $2s << 0.001 => s \cdot (0.010)^2 = 1.69 \cdot 10^{-10}$
 $s = 1.69 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

c) <u>Etter</u> sammenblanding, men <u>før</u> eventuell utfelling: $[Ca^{2^{+}}] = c_1 \cdot V_1 / V_2 = 0,0020 \text{ M} \cdot 1,0 \text{ L} / 2,0 \text{ L} = 0,0010 \text{ M} \\ [F^{-}] = c_1 \cdot V_1 / V_2 = 0,0020 \text{ M} \cdot 1,0 \text{ L} / 2,0 \text{ L} = 0,0010 \text{ M}$

$$Q = [Ca^{2+}][F^{-}]^{2} = 0,0010 \cdot 0,0010^{2} = 1,0^{-9}$$

$$Q > K_{sp} = \text{ utfelling } Ca^{2+}(aq) + 2 F^{-}(aq) = CaF_{2}(s)$$

$$Ca^{2+}(aq) + 2 F^{-}(aq) \rightleftharpoons CaF_{2}(s)$$

Før: 0,0010 0,0010 LV: x 0,0010-2·(0,0010-x) = 2x-0,0010

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^{-}]^2 = x \cdot (2x - 0,0010)^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

Hvis man har en kalkulator som kan løse 3. gradsligninger eller har en solve-funksjon, får man enkelt ut svaret:

$$x = 7.40 \cdot 10^{-4}$$

$$[Ca^{2+}] = 7.40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

 $[F^{-}] = 2x - 0.0010 = 4.81 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Hvis man ikke har en kalkulator som løser 3. gradsligninger, har man andre muligheter. En av dem er **suksessive approksimasjoners metode:**

1. approx:
$$(2x-0,0010) = 0$$
 $x_1 = 0,0005$ M Dvs. (tilnærmet) fullstendig utfelling av F⁻.
$$[F^-]^2 = \frac{1,69 \cdot 10^{-10}}{0,0005} = 3,38 \cdot 10^{-7}$$

$$[F^-] = 5,81 \cdot 10^{-4} = 2x_2 - 0,0010$$

$$x_2 = 7,90 \cdot 10^{-4}$$
 2. approx: $x_2 = 7,90 \cdot 10^{-4}$
$$[F^-]^2 = \frac{1,69 \cdot 10^{-10}}{7,90 \cdot 10^{-4}} = 2,13 \cdot 10^{-7}$$

$$[F^-] = 4,63 \cdot 10^{-4} = 2x_3 - 0,0010$$

$$x_3 = 7,31 \cdot 10^{-4}$$
 3. approx: $x_3 = 7,310 \cdot 10^{-4}$
$$[F^-]^2 = \frac{1,69 \cdot 10^{-10}}{7,31 \cdot 10^{-4}} = 2,31 \cdot 10^{-7}$$

$$[F^-]^2 = 4,81 \cdot 10^{-4} = 2x_4 - 0,0010$$

$$x_4 = 7,40 \cdot 10^{-4}$$
 3. approx: $x_4 = 7,40 \cdot 10^{-4}$

Er tallet ok? Sjekker ved å bruke massevirkningsloven og ser om beregnede konsentrasjoner gir K_{sp} :

$$\left[Ca^{2+}\right]\left[F^{-}\right]^{2} = x \cdot (2x - 0,0010)^{2} = 7,40 \cdot 10^{-4} \cdot (2 \cdot 7,40 \cdot 10^{-4} - 0,0010)^{2} = 1,70 \cdot 10^{-10} = K_{sp}$$

 K_{sp} ok og konsentrasjonene er riktige. (Kunne eventuelt fortsette en/flere runder til inntil kontrollen gir K_{sp} .)

$$[Ca^{2+}] = 7.40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

 $[F^{-}] = 2x - 0.0010 = 4.81 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

En annen mulighet er **Newtons metode** (trolig kjent fra Matematikk 1):

Vi ønsker å løse ligningen f(x) = 0, hvor $f(x) = x(2x-0.0010)^2 - 1.69 \cdot 10^{-10}$. Da kan løsningen finnes ved iterasjonsformelen

$$x_{n+1} = x_n - f(x_n)/f'(x_n),$$

hvor f'(x) er den deriverte av f(x). Ved f.eks. å velge $x_0 = 0.001$ får man etter et par runder på kalkulatoren at $x_3 = 7.4 \cdot 10^{-4}$ som er samme svar som over.

OPPGAVE 3

a) 6 L 0,1 M gir: $n = c \cdot V = 0,6$ mol NaOH. 0,6 mol NaOH tilsvarer: $m = n \cdot M = 0,6$ mol \times 40 g/mol = 24 g NaOH.

Løsningen inneholder 40 wt% NaOH. Massen til NaOH kan da uttrykkes som:

$$m_{\text{NaOH}} = \rho \times V \times 0.4$$

der ρ er tettheten til løsningen og V er volumet til løsningen

$$\Rightarrow V = \frac{m_{\text{NaOH}}}{\rho \cdot 0.4} = \frac{24g}{1.43g / mL \cdot 0.4} = 42mL$$

b) $K_a = 10^{-4,20}$ for benzosyre Reaksjonen NaOH + HB = NaB + H₂O tilsvarer 5×10^{-3} mol NaB løst i vann til V = 150 mL ved ekvivalenspunktet.

$$\Rightarrow$$
 $C_{\rm B}^{\rm o} = \frac{5 \times 10^{-3}}{0.150} = 0.0333 \,\mathrm{M}$

$$B^{-} + H_{2}O = HB + OH^{-}$$
Før: $C^{0} = 0 = 0$
 $\Delta -x +x +x +x$
 $LV: C^{0} -x = x = x$

$$K_{\rm b} = \frac{x^2}{0.0333 - x} = \frac{K_{\rm w}}{K_{\rm a}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.20}} = 10^{-9.80}$$

$$\Rightarrow x = 2.3 \cdot 10^{-6} \Rightarrow C_{OH} = 2.3 \times 10^{-6}$$

$$\Rightarrow$$
 pOH= 5,63 \Rightarrow pH = 8,4

c) SI, tabell 23 s.144 Omslag ved pH omlag 8,4

Kresolrødt og tymolblått.

d)
$$M_{\text{HB}} = 122,1 \text{ g/mol}$$
 $m_{\text{HB}} = 0,500 \text{ g}$

$$\Rightarrow n_{\text{HB}} = \frac{m}{M} = \frac{0,500 \text{ g}}{122,1 \frac{\text{g}}{\text{s}}} = 4,095 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Vi får:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{n_{\text{HB}}}{V} = \frac{4,095 \cdot 10^{-3} \, mol}{0.03840 L} = \frac{0,1066 \, \text{M}}{0.03840 L}$$

OPPGAVE 4

I følge SI Chemical Data er $K_a = 10^{-4.76}$ for HAc. For en buffer kan vi skrive:

$$C_{\rm H_3O^+} = \frac{C_{\rm HAc}}{C_{\rm Ac^-}} \cdot K_{\rm a} = \frac{C_{\rm HAc}^{\rm o}}{C_{\rm Ac^-}^{\rm o}} \cdot K_{\rm a} \tag{1}$$

Vi antar at $C_{\text{HAc}} = C_{\text{HAc}}^{\text{o}}$ og $C_{\text{Ac}}^{\text{o}} = C_{\text{Ac}}^{\text{o}}$ siden reaksjonene (2) og (3) nedenfor begge er sterkt forskjøvet mot venstre.

$$HAc + H_2O = H_3O^+ + Ac^- K_a = 10^{-4,76}$$
 (2)

Ac- + H₂O = HAc + OH
$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-9.24}$$
 (3)

Vi blander x mL 0,1 M HAc og y mL 0,1 M NaAc.

$$\Rightarrow x + y = 100 \text{ mL} \tag{4}$$

Vi har at 1000 mL 0,1 M HAc tilsvarer 0,1 mol HAc.

Dvs. $x \text{ mL } 0,1 \text{ M HAc tilsvarer } \frac{x \cdot 0,1}{1000} = x \cdot 10^{-4} \text{ mol HAc}$ $y \text{ mL } 0,1 \text{ M Ac}^- \text{ tilsvarer } y \cdot 10^{-4} \text{ mol Ac}^-$

Da bufferens volum er 100 mL er derfor

$$C_{\text{HAc}}^{\text{o}} = \frac{x \cdot 10^{-4}}{0,100} \text{ M}$$
 og $C_{\text{Ac}}^{\text{o}} = \frac{y \cdot 10^{-4}}{0,100} \text{ M}$

Setter vi inn dette i (1) samtidig som vi vet at bufferens pH skal være lik 5,30 som betyr at $C_{\rm H_3O^+} = 10^{-5,30}$ og $K_{\rm a} = 10^{-4,76}$, får vi:

$$10^{-5,30} = \frac{\frac{x \cdot 10^{-4}}{0,100}}{\frac{y \cdot 10^{-4}}{0,100}} \cdot 10^{-4,76} \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{10^{-5,30}}{10^{-4,76}} = 10^{-0,54}$$
 (5)

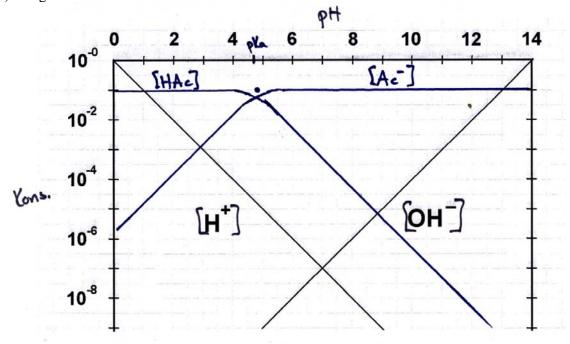
Kombinasjon av (4) og (5) gir: $\frac{x}{100 - x} = 10^{-0.54}$

$$\Rightarrow$$
 $x = 22,4 \text{ mL}$ $y = 77,6 \text{ mL}$

Vi må blande 22,4 mL 0,1 M HAc og 77,6 mL 0,1 M NaAc.

OPPGAVE 5

- a) $K_a = [H^+] [Ac^-]/[HAc] \Rightarrow [Ac^-]/[HAc] = K_a/[H^+] = 10^{-4,76}/10^{-7,76} = 10^3$ (Husk: $10^a \times 10^b = 10^{a+b}$)
- b) [HAc] << [Ac^-], slik at [Ac^-] \approx ([Ac^-] + [HAc]) = 0,100 mol/L \Rightarrow $K_a = [H^+] [Ac^-]/[HAc] <math>\Rightarrow$ [HAc] = [H^+] [Ac^-]/ $K_a = 10^{-7.76} \times 0,100 / 10^{-4.76} = 10^{-4}$
- c) [Ac⁻] er uendret mens [HAc] minker med en faktor 10 for hver pH-enhet for pH > 7. Det betyr at log [HAc] mot pH blir en rett linje med stigningstall -1.
- d) $[HAc]/[Ac^{-}] = [H^{+}]/K_a = 10^{-1.76}/10^{-4.76} = 10^{3}$
- e) [HAc] er uendret mens [Ac⁻] øker med en faktor 10 for hver pH-enhet for pH < 2. Det betyr at log [Ac⁻] mot pH blir en rett linje med stigningstall +1.
- f) Diagrammet skal se ut som nedenfor.



- g) Fordi $HAc \rightarrow H^+ + Ac^-$, og vi får dermed dannet like mye av hver. Se krysningspunktet ved ca. pH 2,9, der $[H^+] = [Ac^-]$.
- h) Tilsetter sterk syre.
- i) Fordi $Ac^- + H_2O \rightarrow HAc + OH^-$, og vi får dermed dannet like mye HAc og OH⁻. Se krysningspunktet ved ca. pH 9, der [HAc] = [OH⁻].
- j) Tilsetter sterk base.

k) $[HAc] = [Ac^{-}]$ der linjene krysser hverandre, ved $pH = pK_a$.