

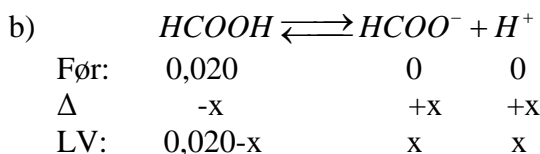


## TMT4110 KJEMI

### LØSNINGSFORSLAG TIL ØVING NR. 6, Vår 2011

#### OPPGAVE 1

- a) Sterk syre, fullstendig dissosioert.  
 $\text{pH} = -\log(0.0020) = 2,7$



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 10^{-3,74} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0,020 - x} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{C}^0 - x \approx \text{C}^0 \Rightarrow \frac{x \cdot x}{0,020} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

$$x = 0.001897 = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = \underline{2.72}$$

$$\text{Avrunding ok? } \frac{0,001897}{0,020} \cdot 100\% = 9,5\%$$

Tallet er noe høyt (over 5%) og regnestykket bør løses uten tilnærming:

$$\frac{x \cdot x}{0,020 - x} = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

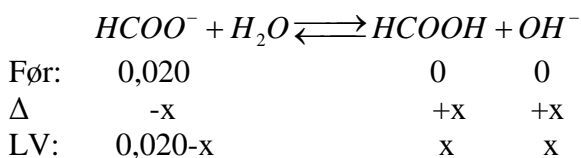
$$x^2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot (0,020 - x)$$

$$x^2 + 1,8 \cdot 10^{-4} x - 3,6 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$x = 1.809 \cdot 10^{-3} = [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = \underline{2.74}$$

- c)  $\text{NaHCOO} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{Na}^+$



HCOOH er en svak syre og likevekten er forskjøvet mot høyre. Vannets egenprotolyse vil ikke bidra mye til  $[OH^-]$  og vi kan anta at  $[OH^-] \approx [HCOOH]$

$$K_b = \frac{[OH^-][HCOOH]}{[HCOO^-]} = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,74}} = 5.495 \cdot 10^{-11}$$

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0,020 - x} \approx \frac{x \cdot x}{0,020} = 5.495 \cdot 10^{-11}$$

$$x = 1.048 \cdot 10^{-6} = [OH^-]$$

$$pOH = 5.98 \Rightarrow pH = 8.02$$

Avrunding ok.

## OPPGAVE 2

a) Løselighet:  $s = \frac{6,8 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{78,1 \text{ g/mol} \cdot 0,250 \text{ L}} = 3,48 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = (3,48 \cdot 10^{-4}) \cdot (2 \cdot 3,48 \cdot 10^{-4})^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

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

$$[F^-] = 2s + 0,010$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = s \cdot (2s + 0,010)^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

$$2s \ll 0,001 \Rightarrow s \cdot (0,010)^2 = 1,69 \cdot 10^{-10}$$

$$s = 1,69 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

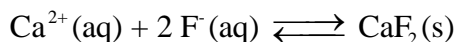
c) Etter sammenblanding, men før eventuell utfelling:

$$[Ca^{2+}] = c_1 \cdot V_1 / V_2 = 0,0020 \text{ M} \cdot 1,0 \text{ L} / 2,0 \text{ L} = 0,0010 \text{ M}$$

$$[F^-] = c_1 \cdot V_1 / V_2 = 0,0020 \text{ M} \cdot 1,0 \text{ L} / 2,0 \text{ L} = 0,0010 \text{ M}$$

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

$$Q > K_{sp} \Rightarrow \text{utfelling} \quad Ca^{2+}(\text{aq}) + 2 F^-(\text{aq}) = CaF_2(\text{s})$$



Før:     0,0010     0,0010

LV:         x         0,0010 - 2 \cdot (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:

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

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

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

Hvis ikke må man bruke suksessive approksimasjoners metode:

1. approx:  $(2x - 0.0010) = 0 \quad x_1 = 0.0005 \text{ M}$

Dvs. (tilnærmet) fullstendig utfelling av  $\text{F}^-$ .

$$[\text{F}^-]^2 = \frac{1.69 \cdot 10^{-10}}{0.0005} = 3.38 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{F}^-] = 5.81 \cdot 10^{-4} = 2x_2 - 0.0010$$

$$x_2 = 7.90 \cdot 10^{-4}$$

2. approx:  $x_2 = 7.90 \cdot 10^{-4}$

$$[\text{F}^-]^2 = \frac{1.69 \cdot 10^{-10}}{7.90 \cdot 10^{-4}} = 2.13 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{F}^-] = 4.63 \cdot 10^{-4} = 2x_3 - 0.0010$$

$$x_3 = 7.31 \cdot 10^{-4}$$

3. approx:  $x_3 = 7.31 \cdot 10^{-4}$

$$[\text{F}^-]^2 = \frac{1.69 \cdot 10^{-10}}{7.31 \cdot 10^{-4}} = 2.31 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{F}^-] = 4.81 \cdot 10^{-4} = 2x_4 - 0.0010$$

$$x_4 = 7.40 \cdot 10^{-4}$$

3. approx:  $x_4 = 7.40 \cdot 10^{-4}$

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

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = x \cdot (2x - 0.0010)^2 = 7.40 \cdot 10^{-4} \cdot (2 \cdot 7.40 \cdot 10^{-4} - 0.0010)^2 = 1.70 \cdot 10^{-10} = K_{sp}$$

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

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

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

### OPPGAVE 3

a) 6 L 0,1 M gir:  $n = c \cdot V = 0,6 \text{ mol NaOH}$ .

0,6 mol NaOH tilsvarer:  $m = n \cdot M = 0,6 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} = 24 \text{ g NaOH}$ .

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

$$m_{\text{NaOH}} = \rho \times V \times 0,4$$

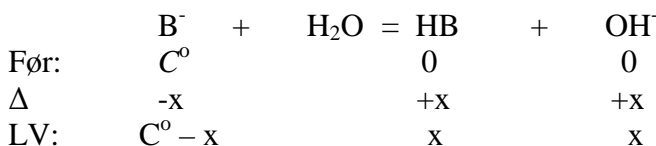
der  $\rho$  er tettheten til løsningen og  $V$  er volumet til løsningen

$$\Rightarrow V = \frac{m_{\text{NaOH}}}{\rho \cdot 0,4} = \frac{24 \text{ g}}{1.43 \text{ g/mL} \cdot 0,4} = 42 \text{ mL}$$

- b)  $K_a = 10^{-4,20}$  for benzosyre

Reaksjonen  $\text{NaOH} + \text{HB} = \text{NaB} + \text{H}_2\text{O}$  tilsvarer  $5 \times 10^{-3}$  mol NaB løst i vann til  $V = 150 \text{ mL}$  ved ekvivalenspunktet.

$$\Rightarrow C_B^o = \frac{5 \times 10^{-3}}{0,150} = 0,0333 \text{ M}$$



$$K_b = \frac{x^2}{0,0333 - x} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,20}} = 10^{-9,80}$$

$$\Rightarrow x = 2,3 \cdot 10^{-6} \Rightarrow C_{\text{OH}^-} = 2,3 \times 10^{-6}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 5,63 \Rightarrow \underline{\text{pH} = 8,4}$$

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

Kresolrødt og tymolblått.

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

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

Vi får:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V} = \frac{n_{\text{HB}}}{V} = \frac{4,095 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,03840 \text{ L}} = \underline{0,1066 \text{ M}}$$

## OPPGAVE 4

- Energi kan ikke forsvinne eller oppstå, bare omdannes. Energiøkningen i et system er tilført varme minus arbeid utført på omgivelsene. Det er flere mulige likeverdige formuleringer, for eksempel  $\Delta E = q - w$ , energiøkningen er varme tilført minus arbeid utført på omgivelsene.
- At entalpiendringen er uavhengig av veien.
- Hvis en reaksjon **c** er summen av to reaksjoner **a** og **b**, vil  $\Delta H_c = \Delta H_a + \Delta H_b$
- Varmeinnhold
- $\Delta H$  gir beskjed om varmeutviklingen fra en kjemisk reaksjon (eventuelt den varmeutviklingen som hadde funnet sted dersom reaksjonen hadde skjedd).

$$-\Delta H = q_{\text{utviklet}}$$

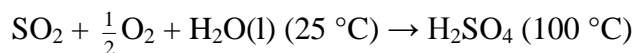
f)  $\Delta H^\circ(\text{rx}, 25^\circ\text{C}) = -814 \text{ kJ} - (-297 \text{ kJ} + 1/2 \times 0 \text{ kJ} - 286 \text{ kJ}) = \underline{-231 \text{ kJ}}$

g)  $\Delta H = \sum C_p^\circ \Delta T$  for alle komponentene.

$$\sum C_p^\circ (\text{reaktanter}) = (40 + 1/2 \times 29 + 75) \text{ J/K} = 129,5 \text{ J/K}$$

$$\Delta H = \sum C_p^\circ \Delta T = 129,5 \text{ J/K} \times 75 \text{ K} = 9712,5 \text{ J} = \underline{9,7 \text{ kJ}}$$

h) Man tar utgangspunkt i at entalpien er en tilstandsfunksjon. Betrakt følgende reaksjon:



$\Delta H$  for reaksjonen kan vi finne på to måter: enten ved at vi først varmer opp reaktantene og lar dem reagere ved  $100^\circ\text{C}$ , eller ved at vi lar dem reagere ved  $25^\circ\text{C}$  og så varmer opp produktene til  $100^\circ\text{C}$ . Svaret må bli det samme i begge tilfellene, for  $\Delta H$  er en tilstandsfunksjon. Hvis alle stoffene er i standardtilstand, får vi:

$$\Delta H (\text{oppvarming av reaktanter}) + \Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ(\text{rx}, 25^\circ\text{C}) + \Delta H (\text{oppvarming av produkter})$$

Dette kan vi skrive som:

$$\sum C_p^\circ (\text{reaktanter}) \times \Delta T + \Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ(\text{rx}, 25^\circ\text{C}) + \sum C_p^\circ (\text{produkter}) \times \Delta T$$

Eller:

$$\Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ(\text{rx}, 25^\circ\text{C}) + \sum C_p^\circ (\text{produkter}) \times \Delta T - \sum C_p^\circ (\text{reaktanter}) \times \Delta T$$

Siden

$$\Delta C_p^\circ = \sum C_p^\circ (\text{produkter}) - \sum C_p^\circ (\text{reaktanter})$$

er

$$\Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ(\text{rx}, 25^\circ\text{C}) + \Delta C_p^\circ \times \Delta T$$

som vi skulle bevise.

For å finne verdien av  $\Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C})$ :

$$\Delta C_p^\circ = \sum C_p^\circ (\text{produkter}) - \sum C_p^\circ (\text{reaktanter}) = 139 \text{ J/K} - 129,5 \text{ J/K} = 9,5 \text{ J/K}$$

$$\Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C}) = -231 \text{ kJ} + 0,0095 \text{ kJ} \times 75 \text{ K} = -230,29 \text{ kJ} \approx \underline{-230 \text{ kJ}}$$

i) Forskjellen er ca 1 kJ, eller knapt 0,5 %.

Legg merke til at benevnningen i denne beregningen refererer til reaksjonsligningene slik de er skrevet. Vi skriver derfor kJ og ikke kJ/mol fordi antall mol varierer fra specie til specie.

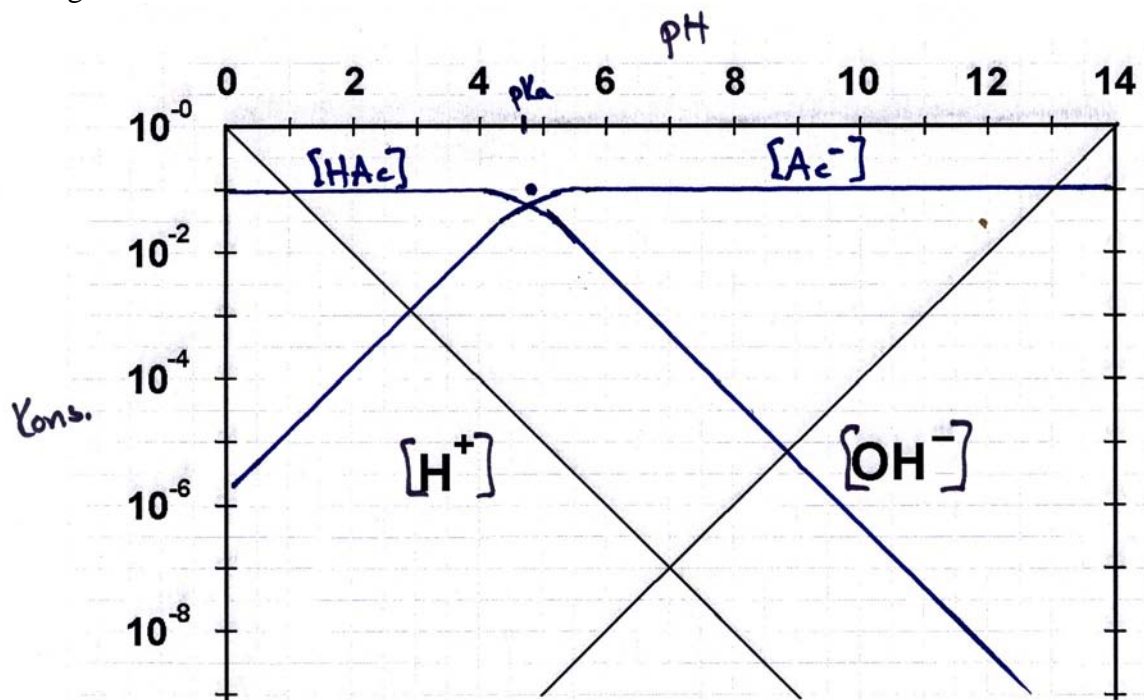
Husk at  $\Delta H$  for en reaksjon  $aA + bB = cC + dD$  er

$$c \text{ mol} \times \Delta H_{f,C} \text{ kJ/mol} + d \text{ mol} \times \Delta H_{f,D} \text{ kJ/mol} - a \text{ mol} \times \Delta H_{f,A} \text{ kJ/mol} - b \text{ mol} \times \Delta H_{f,B} \text{ kJ/mol}$$

Den endelige benevning for  $\Delta H$  er derfor kJ.

## OPPGAVE 5

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

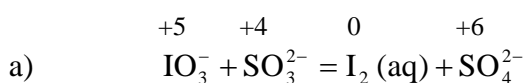


- g)  $\text{pH}$  er en variabel, og kan være alt fra 0 til 14.
- h) Fordi  $\text{HAc} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ , og vi får dermed dannet like mye av hver. Se krysningspunktet ved ca.  $\text{pH} 2,9$ , der  $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-]$ .
- i) Tilsetter sterk syre.
- j) Fordi  $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HAc} + \text{OH}^-$ , og vi får dermed dannet like mye  $\text{HAc}$  og  $\text{OH}^-$ . Se krysningspunktet ved ca.  $\text{pH} 9$ , der  $[\text{HAc}] = [\text{OH}^-]$ .
- k) Tilsetter sterk base.
- l)  $[\text{HAc}] = [\text{Ac}^-]$  der linjene krysser hverandre, ved  $\text{pH} = \text{p}K_a$ .

## OPPGAVE 6

Oppgaven kan løses ved hjelp av **halvreaksjonsmetoden** (men andre metoder også mulig, jf forelesningene):

1. Skriv ligningene for oksidasjons- og reduksjons-halvreaksjonene.
2. For hver halvreaksjon:
  - a. Balanser alle elementene unntatt hydrogen og oksygen
  - b. Balanser oksygen ved å bruke  $\text{H}_2\text{O}$
  - c. Balanser hydrogen ved å bruke  $\text{H}^+$
  - d. Balanser ladningen ved å bruke elektroner.
3. Hvis nødvendig multipliser en eller begge halvreaksjonene med et heltall slik at antall elektroner blir det samme i oksidasjons og reduksjonsreaksjonen.
4. Summer halvreaksjonene og stryk det som er likt på begge sider av ligningen.
5. Hvis løsningen er basisk, tilsettes  $\text{OH}^-$  til begge sider av ligningen (slik at  $\text{H}^+$  og  $\text{OH}^-$  reagerer til  $\text{H}_2\text{O}$ ) og eliminerer antall  $\text{H}_2\text{O}$  molekyler som er likt på begge sider av ligningen.
6. Sjekk at elementene og ladningene balanserer.



Balansere i sur løsning (dvs. tilgang på  $\text{H}^+$  og  $\text{H}_2\text{O}$ )

1. Halvreaksjonene

Oksidasjon (svovel går fra +4 til +6)



Reduksjon (jod går fra +5 til 0)



- 2a. Balanserer elementene unntatt H og O



- 2b. Balanserer oksygen ved å bruke vann



- 2c. Balanserer hydrogen ved å bruke  $\text{H}^+$

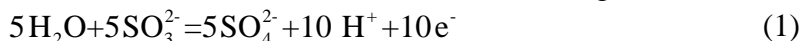


- 2d. Balanserer ladningen ved å bruke elektroner

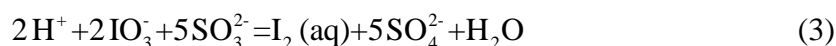
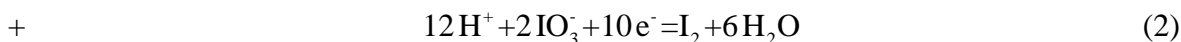
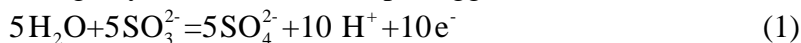




3. Multipliserer (1) med 5 slik at antall elektroner blir likt for (1) og (2)

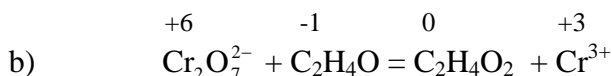


4. Summerer (1) og (2), og stryker det som er likt på begge sider.



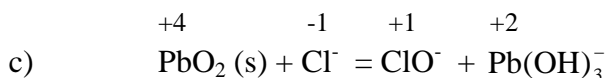
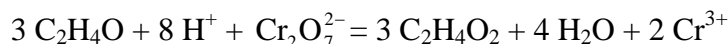
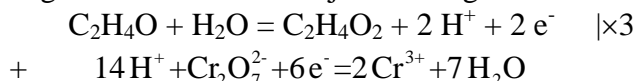
Punkt 5 faller bort da vi har en sur løsning.

6. Ser at elementene og ladningene balanserer.



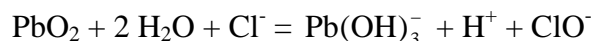
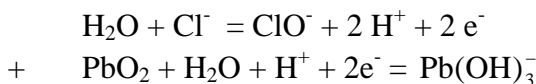
Balansere i sur løsning. Utfører samme trinn som i a) og får:

(Oksidasjon karbon går fra -1 til 0. Reduksjon: krom går fra +6 til +3)

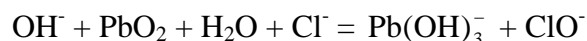


Balansere i basisk miljø (tilgang på  $\text{OH}^-$  og  $\text{H}_2\text{O}$ ). Utfører punkt 1 til 4 og får:

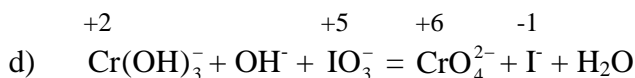
(Oksidasjon: Klor går fra -1 til +1. Reduksjon: Bly går fra +4 til +2.)



Utfører nå punkt 5 der det tilsettes  $\text{OH}^-$  til begge sider av ligningen slik at  $\text{H}^+$  og  $\text{OH}^-$  reagerer til vann. Vi får da:

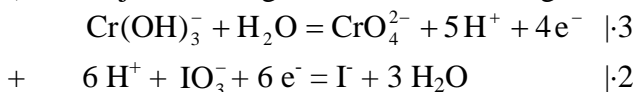


Elementene og ladningene balanserer.



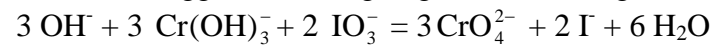
Vi har her indirekte oppgitt at det er basisk løsning. Utfører punkt 1 til 4 og får:

(Oksidasjon: Krom går fra +2 til +6. Jod går fra +5 til -1)





Tilsetter  $\text{OH}^-$  til begge sider av ligningen slik at  $\text{H}^+$  og  $\text{OH}^-$  reagerer til vann. Vi får da:



Elementene og ladningene balanserer.