TMT4110 KJEMI



LØSNINGSFORSLAG TIL ØVING NR. 4, VÅR 2015

OPPGAVE 1

a)
$$V = 250 \text{ mL}$$
, $c = 0.150 \text{ M}$
 $m_{KMnO4} = n \cdot M = c \cdot V \cdot M = 0.150 \text{ M} \cdot 0.250 \text{ L} \cdot 158,0 \text{ g/mol} = 5.93 \text{ g}$

b)
$$NO_2(g) + MnO_4 \longrightarrow NO_3 + MnO_2$$

Ja, dette er en red-oks-reaksjon. Mn blir redusert (+7 til +4) mens N blir oksidert (+4 til +5)

c) Halvreaksjoner:

$$MnO_4^- + 3e^- \longrightarrow MnO_2$$

 $NO_2 \longrightarrow NO_3^- + e^-$

Legger sammen halvreaksjonene (ganger oksidasjonsreaksjonen med 3 for å få likt antall elektroner):

$$MnO_4^- + 3NO_2 \longrightarrow MnO_2 + 3NO_3^-$$

Balanserer oksygen med H₂O:

$$MnO_4^- + 3NO_2 + H_2O \longrightarrow MnO_2 + 3NO_3^-$$

Balanserer tilslutt hydrogen med H⁺:

$$MnO_4^- + 3NO_2 + H_2O \longrightarrow MnO_2 + 3NO_3^- + 2H^+$$

d) PV = nRT

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{2.36atm \cdot 0,200L}{0,08206LatmK^{-1}mol^{-1} \cdot (273,15+22,36)K)}$$
$$n = 1.95 \cdot 10^{-2}mol$$

OPPGAVE 2

a)
$$NH_4HS(s) = H_2S(g) + NH_3(g)$$

Likevekten gir $n_{\rm H_2S} = n_{\rm NH_3}$. Partialtrykkene $P_{\rm H_2S}$ og $P_{\rm NH_3}$ ved likevekt gis av Daltons lov.

$$P_{\rm H_2S} = x_{\rm H_2S} \cdot P_{\rm t} = \frac{n_{\rm H_2S}}{n_{\rm H_2S} + n_{\rm NH_3}} \cdot P_{\rm t} = \frac{n_{\rm H_2S}}{n_{\rm H_2S} + n_{\rm H_2S}} \cdot P_{\rm t} = \frac{1}{2} \cdot 0,750 = \underline{0,375} \, \text{atm}$$

$$\uparrow \quad \uparrow$$

$$molbr \phi k \quad total-$$

$$H_2S \quad trykk$$

Da $n_{\rm H_2S} = n_{\rm NH_3}$ må $P_{\rm H_2S} = P_{\rm NH_3}$ siden V og T er konstant. $\Rightarrow P_{\rm NH_3} = \underline{0.375}$ atm. Likevektskonstanten ved 75°C blir:

$$K = P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{NH}_3} = 0.375^2 = \underline{0.141}$$

b) Totaltrykket P_t etter tilsats av NH₃ (g) er $P_t = 0.960$

):
$$P_{\text{NH}_3} = 0.960 - P_{\text{H}_2\text{S}}$$

Innsettes P_{NH_3} og $P_{\text{H}_2\text{S}}$ i likevektsuttrykket får vi

$$K = P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}}(0,960 - P_{\text{H}_2\text{S}}) = 0,141$$

som gir $P_{H_2S} = 0.779$ atm og $P_{H_2S} = 0.181$ atm.

(NB: Konstant temperatur gir uforandret K!)

Ifølge Le Chateliers prinsipp er $P_{\rm H_2S}$ = 0,779 atm umulig. Tilsettes NH₃(g) vil NH₃(g) reagere med H₂S(g) for å gjenopprette likevekt. Før NH₃(g) tilsettes, er $P_{\rm H_2S}$ = 0,375 atm. Derfor vil vi vente at $P_{\rm H_2S}$ < 0,375 atm.

Den eneste mulige løsningen er at likevektstrykket $P_{H,S} = 0.181$ atm

c) Antall mol H_2S , n_{H_2S} , før tilsats av NH_3 (g) gis ved hjelp av den ideelle gasslov.

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot V}{RT} = \frac{0,375 atm \cdot 100 L}{0,08206 Latm / Kmol \cdot 348,15 K} = 1,31 \,\text{mol}$$

Antall mol H₂S, n_{H_2S} , etter tilsats blir:

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}} \cdot V}{RT} = \frac{0.181 atm \cdot 100 L}{0.08206 Latm / Kmol \cdot 348.15 K} = 0.633 \,\text{mol}$$

$$NH_4HS (s) = H_2S (g) + NH_3 (g)$$
 \leftarrow

Reduksjon i antall mol H₂S er lik økningen i antall mol NH₄HS (s).

Økningen i mol NH₄HS (s):
$$n = (1,31 - 0,633)$$
 mol = 0.68 mol

Økningen i vekt NH₄HS (s):
$$m = n \cdot M_{NH_4HS} = 0.68 \text{mol} \cdot 51.1 \text{ g/mol} = 34.7 \text{ g}$$

OPPGAVE 3

I en brutto reaksjonslikning tar vi med hele den kjemiske formelen for de forbindelser eller grunnstoff som deltar i reaksjonen.

En netto reaksjonslikning inneholder kun de forbindelser som deltar i reaksjonen. For vandige løsninger med ioner blir derfor ioner som ikke deltar utelatt.

$$2 \text{ AgNO}_3 (aq) + Cu (s) = Cu(NO_3)_2 (aq) + 2 \text{ Ag (s)}$$

blir derfor netto reaksjonslikning:

$$2 \text{ Ag}^+(aq) + \text{Cu}(s) = \text{Cu}^{2+}(aq) + 2 \text{ Ag}(s)$$

OPPGAVE 4

Fra den ideelle gasslov følger at antall mol av den ukjente gass C_rH_m er:

$$n_{\text{C}_{,\text{H}_{m}}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1,00atm \cdot 1,00L}{0,08206LatmK^{-1}mol^{-1} \cdot 373,15K} = 0,0327 \,\text{mol}$$

Vi kan skrive rx:

$$C_r H_m (g) + O_2 (g) = r CO_2 + \frac{m}{2} H_2 O_2$$

1,43 g 1,18 g

Vi kan skrive:

$$n_{C_r H_m} = n_{\text{CO}_2} \cdot MF = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot MF = 0,0327$$

$$n_{C_r H_m} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{r} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{m_2} = 0,0327$$

$$\Rightarrow \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{r} = 0,0327 \text{ og } \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{m/2} = 0,0327$$

$$r = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_1} \cdot 0.0327} = \frac{1.43 \,\text{g}}{44.0 \,\text{g} / \text{mol} \cdot 0.0327} = 1$$

$$\Rightarrow$$

$$m = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 2}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 0,0327} = \frac{1,18g \cdot 2}{18,0g / mol \cdot 0,0327} = 4$$

Den ukjente forbindelsen er CH₄ (metan).

OPPGAVE 5

- a) $pH = -log\{[H^+]\} = 2$
- b) pH = 12
- c) pH = (ca.) 7, NaCl påvirker pH lite (i praksis blir pH litt over 8).
- d) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. En alternativ ligning er $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. Men ligningene blir generelt enklere hvis man bruker H^+ og ikke H_3O^+ , derfor bruker alle kjemikere H^+ , selv om H_3O^+ formelt sett er riktigere.
- e) $HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$

f)
$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]}$$

- g) $10^{-4.76}$ (SI tabell 22; pKa = 4.76)
- h) 10^{-3} , 10^4 .
- i) $K_a = [H^+][Ac^-]/[HAc] = 10^{-4.76}$; $[Ac^-]$ og [HAc] er oppgitt i oppgaven, og kan settes rett inn i formelen.

 $[H^{+}] = K_a [HAc]/[Ac^{-}] = 10^{-4.76} \cdot 0.1/0.1 = 10^{-4.76} \implies pH = 4.76.$ Svaret er uavhengig av konsentrasjonene, så lenge de to er like.

Svaret er uavnengig av konsentrasjonene, så lenge de to er like.

Kommentar: Noen av dere har lært å bruke "bufferligningen" eller Hasselbach– Hendersons ligning for å regne ut pH i slike tilfeller. Ikke bruk slike "lettvinte" løsninger. Dere kan løse alle pH–oppgaver med en enkelt ligning,

$$K_a = [H^+][Ac^-]/[HAc]$$

I denne ligningen er logikken helt klar. Bruker dere "lettvinte" løsninger må hver av dem læres utenat, og det blir langt mer tungvint i lengden. For ikke å snakke om hvor lett det er å gjøre feil. I de utledede ligningene er ikke logikken så klar, og det gjør at

man lett kan få feil fortegn eller feil plassering av de ulike leddene i formelen uten å oppdage det selv.

j) Når HAc spaltes, dannes det like mye H⁺ og Ac⁻.

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]} = \frac{x \cdot x}{0, 1 - x} = 10^{-4.76}$$

$$x << 0.1 => 0.1-x \approx 0.1$$

$$\frac{x^2}{0.1} = 10^{-4.76} = > x = \sqrt{10^{-4.76} \cdot 0.1} = 1.318 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = 2.88$$

k) Konstanter er konstante, og påvirkes ikke av pH (bare av temperatur).

OPPGAVE 6

a) Vi har følgende likninger i systemet:

HAcs + H₂O = H₃O⁺ + Acs
$$K_a = \frac{C_{Acs} \cdot C_{H_3O^+}}{C_{HAcs}} = 3,30 \times 10^{-4}$$
 (1)

Massebalanse HAcs:
$$C_{\text{HAcs}}^{\text{o}} = C_{\text{HAcs}} + C_{\text{Acs}}^{\text{.}}$$
 (2)

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$$
 $C_{H_2O^+} \cdot C_{OH^-} = K_w = 10^{-14}$ (3)

Ladningsbalanse:
$$C_{\rm H_3O^+} = C_{\rm OH^-} + C_{\rm Asc^-}$$

(4)

Massebalansen for HAcs uttrykker at en del av syren i løsning er overført til Acs-, mens resten foreligger som HAcs. Siden atomer ikke kan oppstå eller forsvinne (loven om materiens konstans) må summen av konsentrasjonene av HAcs og Acs- (partikler som innholder Acs) være lik den totale konsentrasjon av syre. Likevekten for vannets selvionisering er gitt i likning (3). En vannløsning er alltid elektrisk nøytral. Det totale antall positive ladninger må være like stort som det totale antall negative ladninger. Dette er uttrykt i likning (4).

Det er meget brysomt å løse dette likningsettet uten å gjøre noen forenklede antagelser. Approksimasjonene går ut på å neglisjere den minste addenden i en sum av to konsentrasjoner. Dette ser vi gjelder for likning (2) og (4).

Hvis vi først antar at protolysen av HAcs bidrar mer til $C_{{\rm H}_3{\rm O}^+}$ enn vannets selvionisering får vi fra likning (4): $C_{{\rm H}_3{\rm O}^+} \gg C_{{\rm OH}^-} \Rightarrow C_{{\rm H}_3{\rm O}^+} = C_{{\rm Acs}^-}$. Fra verdien på K_a ser vi at nevneren er ca. 3000 ganger større enn telleren. Vi antar derfor $C_{{\rm HAcs}} \gg C_{{\rm Acs}^-} \Rightarrow C_{{\rm HAcs}} = C_{{\rm HAcs}}^{\rm o}$ som følger fra likning (2).

Vi bruker derfor følgende antagelser:

$$1. C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{Acs}^-}$$

2.
$$C_{\text{HAcs}} = C_{\text{HAcs}}^{\text{o}}$$

Benytter disse antagelsene i likning (1) og får:

$$\frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{C_{\text{HAcs}}} = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{3,60 \times 10^{-3}} = 3,30 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow C_{\mathrm{H}_{3}\mathrm{O}^{+}} = 1,09 \times 10^{-3} \qquad \Rightarrow \qquad \underline{\mathrm{pH}} = 2,96 \qquad \qquad (\mathrm{pH} = -\log C_{\mathrm{H}_{3}\mathrm{O}^{+}})$$

Sjekker antagelsene:

1.
$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{Acs}^-} \text{ er OK da } 1,09 \times 10^{-3} \text{ M} \gg \frac{10^{-14}}{9,38 \times 10^{-4}} \text{ M}$$

2.
$$C_{\text{HAcs}} = C_{\text{HAcs}}^{\text{o}} \text{ er } \frac{\text{ikke}}{\text{oK}} \text{ oK da } 1,09 \times 10^{-3} < 3,6 \times 10^{-3}$$

Vanligvis regner man med at man kan neglisjere en addend som er mindre enn 5 % av svaret. I dette tilfellet er $C_{\text{Acs}} > \frac{1}{20} C_{\text{HAcs}}$ i likning (2). Årsaken til at antagelse 2 ikke gikk her er at K_a og $C_{\text{HAcs}}^{\text{o}}$ lå for nær hverandre i verdi. Når $K_a > 10^{-3} \cdot C^{\circ}$ kan antagelse 2 som regel ikke brukes.

Vi benytter derfor bare antagelse 1.

$$1. C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{Acs}}$$

Omformer likning (2) samtidig som man benytter antagelse 1 og får:

$$C_{\text{HAcs}} = C_{\text{HAcs}}^{o} - C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,60 \times 10^{-3} - C_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Dette gir:

$$K_a = \frac{C_{\text{Acs}} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{HAcs}}} = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{C_{\text{HAcs}}^{\text{o}} - C_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{3,60 \times 10^{-3} - C_{\text{H}_3\text{O}^+}} = 3,30 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 9,38 \times 10^{-4} \text{ M og} \quad \underline{\text{pH}} = 3,03$$

b) Vi har følgende likninger i systemet.

MOR+ H₂O = HMOR⁺ + OH⁻
$$K_b = \frac{C_{\text{HMOR}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{MOR}}} = 1,60 \times 10^{-6}$$
(1)

Massebalanse MOR:
$$C_{MOR}^{o} = C_{MOR} + C_{HMOR}^{+}$$
 (2)

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^- C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-} = K_w = 10^{-14}$$
 (3)

Ladningsbalanse:
$$C_{\rm H_3O^+} + C_{\rm HMOR^+} = C_{\rm OH^-}$$

(4)

Vi bruker samme argumentasjon som under a) og får følgende antagelser:

1.
$$C_{\text{OH}^-} \gg C_{\text{H,O}^+} \Rightarrow C_{\text{HMOR}^+} = C_{\text{OH}^-}$$

2.
$$C_{\text{MOR}} \gg C_{\text{HMOR}^+} \Rightarrow C_{\text{MOR}} = C_{\text{MOR}}^{\text{o}}$$

2.
$$C_{\text{MOR}} \gg C_{\text{HMOR}^+} \Rightarrow C_{\text{MOR}} = C_{\text{MOR}}^{\text{o}}$$

Dette gir: $\frac{C_{\text{HMOR}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{MOR}}} = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_{\text{MOR}}^{\text{o}}} = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{7.5 \times 10^{-3}} = 1,60 \times 10^{-6}$

$$\Rightarrow C_{OH^-} = 1,10 \times 10^{-4} \qquad \text{pOH} = 3,96$$

$$pH = 14,00 - pOH = 10,04$$

Sjekker antagelsene:

1.
$$C_{\text{HMOR}^+} = C_{\text{OH}^-} \text{ er OK da } 1,10 \times 10^{-4} \gg \frac{10^{-14}}{1.10 \times 10^{-4}}$$

2.
$$C_{\text{MOR}} = C_{\text{MOR}}^{\text{o}}$$
 er OK da $1,10 \times 10^{-4} \ll 7,50 \times 10^{-3}$

Ved å inkludere vannets selvionisering får vi følgende likninger: c)

$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^- \qquad C_{HCl}^o = C_{Cl^-} = 10^{-7}$$
 (1)

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^- C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-} = K_w = 10^{-14}$$
 (2)

Ladningsbalanse
$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{OH}^-} + C_{\text{CI}^-}$$
 (3)

Saltsyre er fullstendig dissosiert i vannløsning, og konsentrasjonen av Cl⁻ er lik totalkonsentrasjonen av HCl, likning (1).

Kombinerer vi (1) og (3) får vi: $C_{\rm OH^-} = C_{\rm H_3O^+} - 10^{-7}$ og denne innsatt i (2) gir:

$$K_{\rm w} = C_{{\rm H}_3{\rm O}^+} \cdot C_{{\rm OH}^-} = C_{{\rm H}_3{\rm O}^+} \cdot \left(C_{{\rm H}_3{\rm O}^+} - 10^{-7}\right) = 10^{-14}$$

$$C_{{\rm H}_3{\rm O}^+}^2 - 10^{-7} C_{{\rm H}_3{\rm O}^+} - 10^{-14} = 0$$

$$\Rightarrow C_{\rm H_3O^+} = 1,62 \times 10^{-7} \,\rm M$$