TMT4110 KJEMI



LØSNINGSFORSLAG TIL ØVING NR. 4, VÅR 2011

OPPGAVE 1

a)
$$V = 250$$
 mL, $c = 0.150$ M $m_{KMnO4} = n \cdot M = c \cdot V \cdot M = 0.150$ M \cdot 0.250 L \cdot 158,0 g/mol = 5.93 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)
$$NH_4HS(s) = H_2S(g) + NH_3(g)$$
 (2)

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.

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

$$\uparrow \quad \uparrow$$

$$molbrøk total-
$$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. $\Rightarrow P_{\rm NH_3} = 0.375$ 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_2} og P_{H_2S} 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 $P_{H,S} = 0.779$ 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 $P_{\text{H}_2\text{S}} = 0.181 \text{ atm}$

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

$$n_{\rm H_2S} = \frac{P_{\rm H_2S} \cdot V}{RT} = \frac{0,375 atm \cdot 100 L}{0,08206 Latm / Kmol \cdot 348,15 K} = 1,31 \,\text{mol}$$

Antall mol H_2S , $n_{H,S}$, 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):
$$m = n \cdot M_{NH,HS} = 0.68 \text{mol} \cdot 51.1 \text{ g/mol} = 34.7 \text{ g}$$

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:

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

OPPGAVE 4

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

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

Vi kan skrive rx:

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

1,43 g 1,18 g

Vi kan skrive:

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

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

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

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

$$m = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 2}{M_{\text{H}_1\text{O}} \cdot 0.0327} = \frac{1.18 \, g \cdot 2}{18.0 \, g \, / \, mol \cdot 0.0327} = 4$$

Den ukjente forbindelsen er CH₄ (metan).

OPPGAVE 5

 \Rightarrow

- a) $pH = -log\{[H^+]\} = 2$
- b) pH = 12
- c) pH = (ca.) 7, NaCl påvirker pH lite (i praksis blir pH litt over 8).
- d) $H_2O \square H^+ + OH^-$. En alternativ ligning er $2 H_2O \square H_3O^+ + OH^-$. 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 \Box 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.

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,

$$K_{\rm a} = [{\rm H}^+][{\rm Ac}^-]/[{\rm HAc}]$$

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:
$$C_{\mathrm{H}_{3}\mathrm{O}^{+}} = C_{\mathrm{OH}^{-}} + C_{\mathrm{Asc}^{-}} \tag{4}$$

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

Vi bruker derfor følgende antagelser:

1.
$$C_{\text{H}_2\text{O}^+} = C_{\text{Acs}^-}$$

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

Benytter disse antagelsene i likning (1) og får:

$$\frac{C_{\rm H_3O^+}^2}{C_{\rm H_Acs}} = \frac{C_{\rm H_3O^+}^2}{3,60 \times 10^{-3}} = 3,30 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow C_{\mathrm{H}_3\mathrm{O}^+} = 1,09 \times 10^{-3} \qquad \Rightarrow \qquad \underline{\mathrm{pH}} = 2,96 \qquad (\mathrm{pH} = -\log C_{\mathrm{H}_3\mathrm{O}^+})$$

Sjekker antagelsene:

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

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

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

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

Dette gir:

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

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

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

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

Ladningsbalanse:
$$C_{\rm H_3O^+} + C_{\rm HMOR^+} = C_{\rm OH^-} \eqno(4)$$

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

1.
$$C_{\text{OH}^-} \square C_{\text{H}_3\text{O}^+} \Rightarrow C_{\text{HMOR}^+} = C_{\text{OH}^-}$$

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

Dette gir:
$$\frac{C_{\text{HMOR}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{MOR}}} = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_{\text{MOR}}^o} = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{7,5 \times 10^{-3}} = 1,60 \times 10^{-6}$$

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

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

Sjekker antagelsene:

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

2.
$$C_{\text{MOR}} = C_{\text{MOR}}^{\circ}$$
 er OK da 1,10×10⁻⁴ \Box 7,50×10⁻³

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

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

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

Ladningsbalanse
$$C_{\text{H,O}^+} = C_{\text{OH}^-} + C_{\text{Cl}^-}$$
 (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: $C_{\text{OH}} = C_{\text{H}_3\text{O}^+} - 10^{-7}$ og denne innsatt i (2) gir:

$$K_{\rm w} = C_{\rm H_3O^+} \cdot C_{\rm OH^-} = C_{\rm H_3O^+} \cdot \left(C_{\rm H_3O^+} - 10^{-7} \right) = 10^{-14}$$
$$C_{\rm H_3O^+}^2 - 10^{-7} C_{\rm H_3O^+} - 10^{-14} = 0$$

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