

# Eksamenstest 4

Steen Bender 3. December 2024

```
In [33]: # Import stuff for code
import numpy as np
import pandas as pd
from IPython.display import Markdown as md
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib as mpl
from usefull_functions import *

mpl.rcParams["font.size"] = 22
```

## Opgave 1 - Ligevægte

Mælkesyre ( $C_3H_6O_3$ ) er en svag monovalent syre der ved  $25^\circ C$  har syrestyrkekonstanten  $K_A = 1,45 \cdot 10^{-4} M$ , vands ionprodukt er  $K_V = 1,0 \cdot 10^{-14} M^2$ .

a) Beregn  $pK_A$  for mælkesyre og  $pK_B$  for mæleksyres korresponderende base.

$$pK_a = -\log(K_A)$$

$$pK_b = 14 - pK_a$$

$$pK_a = -\log(1,45 \cdot 10^{-4}) = 3,84$$

$$pK_b = 14 - 3,84 = 10,16$$

b) Beregn  $[H^+]$ ,  $[HA]$  samt  $[A^-]$  i en  $0,100 M$  opløsning af mælkesyre.



HA	H+	A-
0,100	0	0
-x	+x	+x
0,100-x	x	x

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = 1,45 \cdot 10^{-4}$$

$$1,45 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{0,100 - x}$$

$$x = 0,004$$

$$[H^+] = [A^-] = 0,004M, [HA] = 0,096M$$

c) Beregn fordelingen mellem mælkesyre og dennes korresponderende base i blod (pH = 7,40).

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

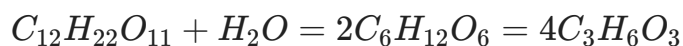
$$7,40 = 3,84 + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

$$3,56 = \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

$$10^{3,56} = \frac{[A^-]}{[HA]} = 3642$$

Korreponderende base er 3642 gange mere end mælkesyre, derfor er der 'kun' dette i blodet. \_\_\_\_

Pufferkapaciteten af blod er faktisk ret lav, nemlig kun 38,5 mM med pK<sub>A</sub> = 7,4. Et menneske indeholder 5 L blod. Sukker har en molvægt på 342,30 g/mol, og forbrændes anaerobt ved denne reaktion:



d) Hvor meget mælkesyre dannes det ved anerob forbrænding af 10 g sukker

$$\frac{10g}{342,30g/mol} = 0,029mol$$

$$0,029mol * 4 = 0,117mol$$

e) Hvor meget ændres pH i blodet ved anaerob forbrænding af 10 g sukker

$$n(\text{Buffer i blod}) = 5L * 38,5mM = 0,193mol$$

$$7,40 = 7,4 + \log\left(\frac{0,193}{0,193}\right)$$

↓

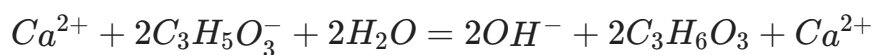
$$pH = 7,40 + \log\left(\frac{0,193 - 0,117}{0,193 + 0,117}\right)$$

$$pH = 7,40 + \log\left(\frac{0,076}{0,310}\right)$$

$$pH = 7,40 + \log(0,245) = 7,40 - 0,61 = 6,79$$

Calciumlaktat  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  er letopløseligt og bruges til berigelse af soyamælk, havremælk m.m.

f) Beregn pH af en 0,050 M opløsning af calciumlaktat i vand.



Ca <sup>2+</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>
0,050	0,100	1e-7	0	0,050
-	-x	+x	+x	-

$$0,050 \mid 0,100-x \mid 1e-7+x \mid x \mid 0,050 \mid$$

$$K_a = 10^{-3,86} = 0.000138038$$

$$K_a * K_b = K_v = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Fra pKa = 3,86 set på wikipedia

$$K_b = \frac{K_v}{K_a} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,38 \cdot 10^{-4}} = 7,25 \cdot 10^{-11}$$

$$7,25 \cdot 10^{-11} = \frac{x \cdot (10^{-7} + x)}{0,100 - x}$$

$$x = 2,64 \cdot 10^{-6}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log(10^{-7} + 2,64 \cdot 10^{-6}) = 14 - 5,56 = 8,42$$

---

## Opgave 2 - pH

I skal fremstille en buffer med en bufferstyrke på 0,333 M, som kan holde fysiologisk på pH = 7,5, og med isotonisk salt. I har følgende reagenser til rådighed: 1M NaOH, NaCl, MES, CHES, HEPES, PBS, og TRIS. Alle bufferne er på syreformen.

a) Hvilke to reagenser kan I ikke bruge, svaret begrundes alene med pKa

---

pKa:

MES: 6,15

CHES: 9,30

HEPES: 3,0 & 7,5

BPS: ~7,4

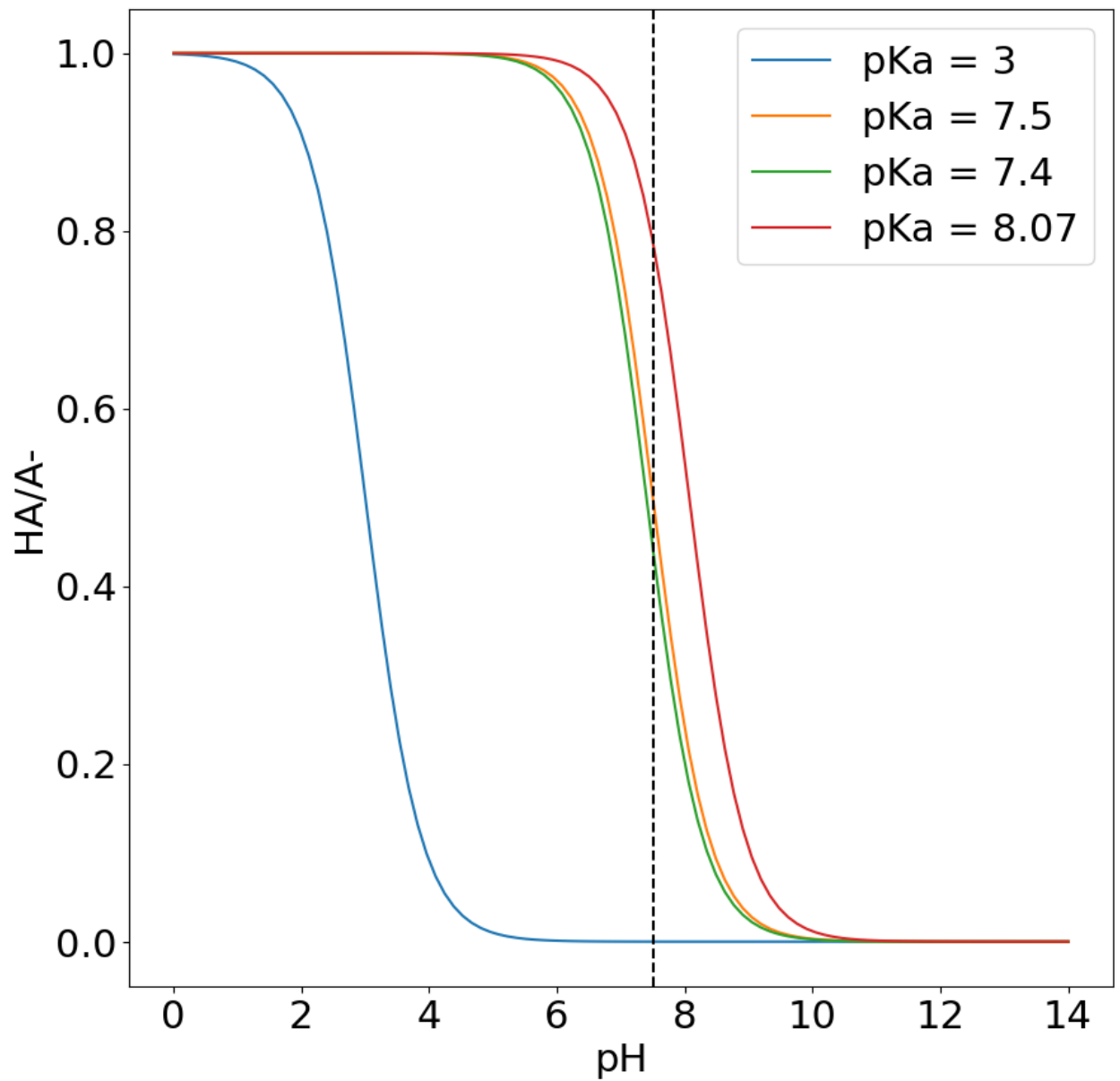
TRIS: 8,07

MES og CHES kan ikke bruges, da de har en pKa på 6,15 og 9,30, hvilket er udenfor det ønskede interval. \_\_\_\_

b) For alle de svage syrer plottes et Bjerrum diagram. Den ønskede pH angives på plottet. Der må bruges én graf i besvarelsen.

```
In [34]: pkas = [3, 7.5, 7.4, 8.07]
pHs = np.linspace(0, 14, 1000)
fig, ax = plt.subplots(figsize=(10, 10))
_ = plot_bjerrum_diagram(pkas, ax=ax)
ax.axvline(7.5, color="black", linestyle="--")
```

```
Out[34]: <matplotlib.lines.Line2D at 0x32d0535e0>
```



c) Forslå en opskrift på bufferen.

**DPBS 1x, no calcium, no magnesium<sup>[2]</sup>**

Salt	Concentration (mmol/L)	Concentration (g/L)
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	8.1	1.15
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1.5	0.2
$\text{NaCl}$	137	8.0
$\text{KCl}$	2.7	0.2

**DPBS 1x, calcium, magnesium<sup>[2]</sup>**

Salt	Concentration (mmol/L)	Concentration (g/L)
$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	8.1	1.15
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	1.5	0.2
$\text{NaCl}$	137	8.0
$\text{KCl}$	2.7	0.2
$\text{CaCl}_2$	0.9	0.1
$\text{MgCl}_2$	0.5	0.1

\_\_\_ PBS buffer står for 'phosphate buffered saline' er isotonisk, men koncentrationen af fosfat er kun 10 mM og derfor for lav.

Vi bruger HEPES i stedet,  $\text{pK}_a = 7,48$

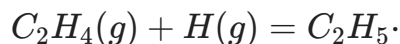
Isotonisk saltvand Google --> 0,9% NaCl = 0,154 M NaCl

(HEPES) Google --> 238,30 g/mol

$\text{pK}_a = \text{pH} \Leftrightarrow [\text{A}] = [\text{HA}]$ , så vi skal bruge 0,666 M HEPES og 0,333 (+ 0,666) M NaOH  
Vi laver 1 L

## Opgave 3 - Termodynamik og kinetik

En metode til at lave polyethylen (tænk fryseposer) er at starte en kædereaktion med brint radikaler



$k$ [cm <sup>3</sup> /(molec·s)]	2.00e13	2.98e13	4.01e13	6.31e13	9.43e13	11.34e13	14.52e13
T [K]	198	216	234	258	283	298	320

a) Bestem reaktionsordenen og opskriv et godt bud på hastighedsudtrykket. Der må bruges én graf i besvarelsen.

$$k \left[ \frac{cm^3}{n \cdot s} \right]$$

Så 'k' er VOLUME over MOL gange SEKUND

eller:

$$k[M^{-1} \cdot s^{-1}]$$

$$Rate = k \cdot [C_2H_4] \cdot [H]$$

$$Enheden \text{ for } k = \frac{Enheden \text{ for Rate}}{Enheden \text{ for } [Konsentration]^{reaktionsorden}}$$

Enheden af Rate er givet ved  $M/s$  so for at dette opholdes

Så for at Raten kan overholdes til at være  $M/s$  skal reaktionsordenen være 2, da  $[C_2H_4]$  og  $[H]$  begge er i mol.

Hvilket resultere i en hastighedskonstant på  $k = [M^{-1} \cdot s^{-1}]$

b) Lav et Arrhenius plot of bestem  $E_a$  og  $A$ .

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$y = a + bx$$

```
In [35]: T = np.array([198, 216, 234, 258, 283, 298, 320]) # Temperature in Kelvin
k = np.array([2.00e13, 2.98e13, 4.01e13, 6.31e13, 9.43e13, 11.34e13, 14.52e13])
# Rate constant in cm³/(molec·s)
```

```

inv_T = 1 / T
ln_k = np.log(k)

slope, intercept = np.polyfit(inv_T, ln_k, 1)
R = 8.314 # J/(mol·K)
Ea = -slope * R
A = np.exp(intercept)

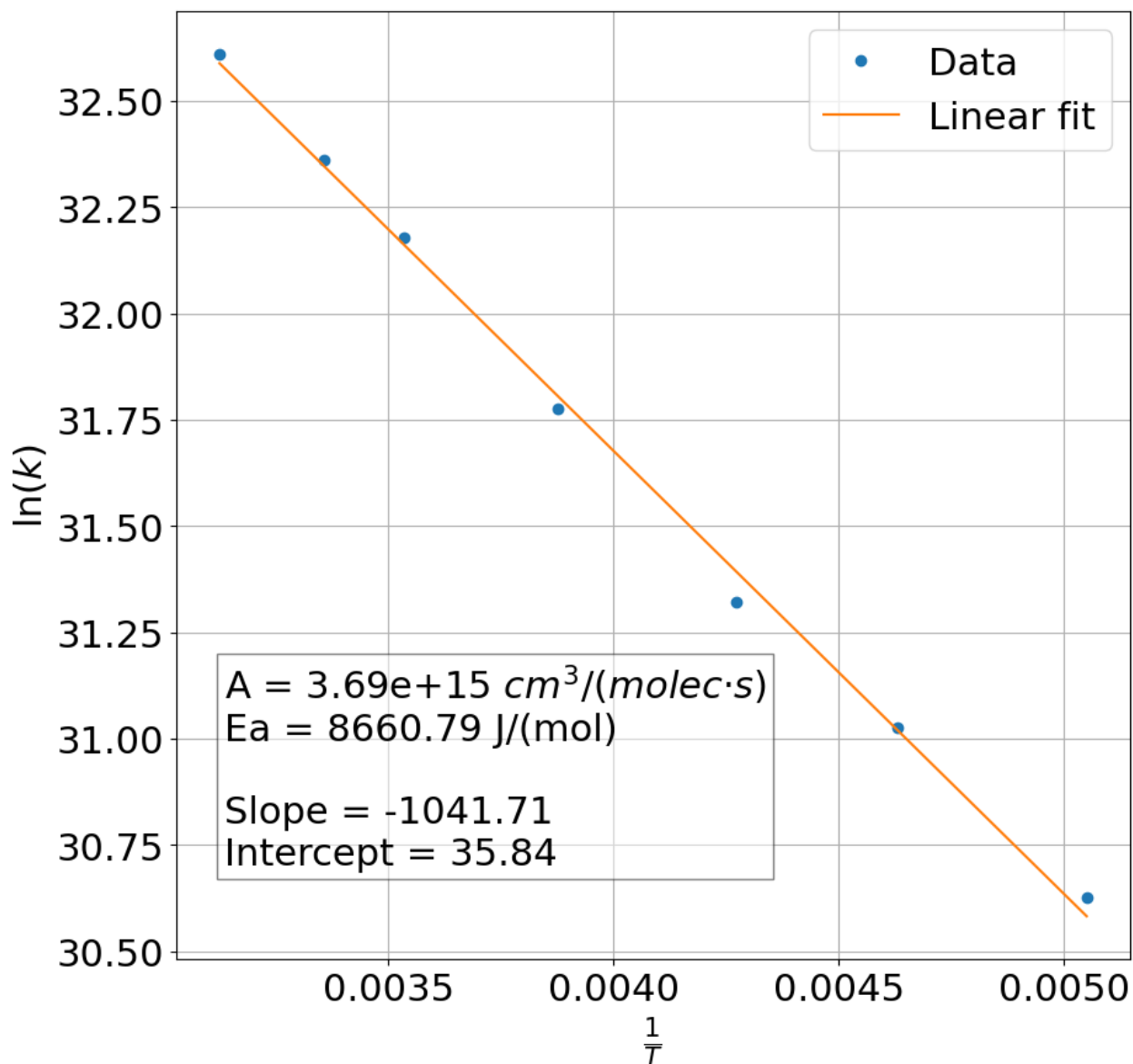
text = f"A = {A:.2e} cm^3/(molec·s)\nEa = {Ea:.2f} J/(mol)\n\nSlope = {"

fig, ax = plt.subplots(figsize=(10, 10))
ax.plot(inv_T, ln_k, "o", label="Data")
ax.text(
    0.05,
    0.1,
    text,
    transform=ax.transAxes,
    fontsize=22,
    bbox=dict(facecolor="white", alpha=0.5),
)
ax.plot(inv_T, slope * inv_T + intercept, label="Linear fit")
ax.set_xlabel(r"$\frac{1}{T}$")
ax.set_ylabel(r"$\ln(k)$")
ax.grid()
ax.legend()

```

Out[35]: <matplotlib.legend.Legend at 0x32d052e60>

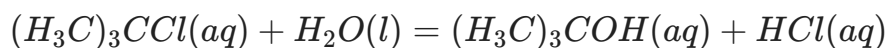




c) Kommenter på størrelsen af  $E_a$ .

8 kJ/mol er en lav aktivereingsenergi, hvilket ofte ses for radikalreaktioner \_\_\_\_

Reaktionen mellem solventet og 0,0465 M tert-butylklorid blev monitoreret ved at titrere 5 mL af reaktionsblandingen med 0,025 M NaOH:



t [h]	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.5	8.0	10.0
V NaOH [mL]	0.65	1.28	1.85	2.35	3.32	4.18	4.88	5.70	6.40	7.22

d) Omregn dataserien til t [s] mod  $[(H_3C)_3CCl]$  [M].

5 ml = 0,005 L reaktions blanding  $c(^tBuCl) = 0,0465\text{ M}$

$$n(HCl) = n(NaOH) = V(NaOH) \cdot [NaOH] = V(NaOH) \cdot 0,025M$$

$$c(^tBuCl) = c(^tBuCl) - n(NaOH)/5$$

```
In [ ]: tid = np.array([0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.5, 8.0, 10.0]) # Tid
V_NaOH = np.array(
    [0.65, 1.28, 1.85, 2.35, 3.32, 4.18, 4.88, 5.70, 6.40, 7.22]
) # NaOH-volumen i mL
c_NaOH = 0.025 # Koncentration af NaOH i M
V_blanding = 5 # Volumen af reaktionsblandingen i mL
c_start_tBuCl = 0.0465 # Oprindelig koncentration af tBuCl i M

# Beregning af n(NaOH) i mmol
n_NaOH = V_NaOH * c_NaOH # mL * M -> mmol

# Beregning af [tBuCl] (M) over tid
c_tBuCl = c_start_tBuCl - n_NaOH / V_blanding

data = pd.DataFrame(
    {
        "Tid (h)": tid,
        "Tid (s)": tid * 3600,
        "V_NaOH (mL)": V_NaOH,
        "n_NaOH (mmol)": n_NaOH,
        "[tBuCl] (M)": c_tBuCl,
    }
)

data
```

```
Out [ ]:
```

	Tid (h)	Tid (s)	V_NaOH (mL)	n_NaOH (mmol)	[tBuCl] (M)
0	0.5	1800.0	0.65	0.01625	0.04325
1	1.0	3600.0	1.28	0.03200	0.04010
2	1.5	5400.0	1.85	0.04625	0.03725
3	2.0	7200.0	2.35	0.05875	0.03475
4	3.0	10800.0	3.32	0.08300	0.02990
5	4.0	14400.0	4.18	0.10450	0.02560
6	5.0	18000.0	4.88	0.12200	0.02210
7	6.5	23400.0	5.70	0.14250	0.01800
8	8.0	28800.0	6.40	0.16000	0.01450
9	10.0	36000.0	7.22	0.18050	0.01040

e) Bestem reaktionsorden og hastighedskonstant. Der må bruges tre grafer i besvarelsen

```
In [ ]: fig, ax = plt.subplots(1, 3, figsize=(30, 10))
y = data["[tBuCl] (M)"]
x = data["Tid (s)"]
ax[0].plot(x, y, "o")
ax[0].set_xlabel("Tid (s)")
ax[0].set_ylabel("[tBuCl] (M)")
ax[0].grid()

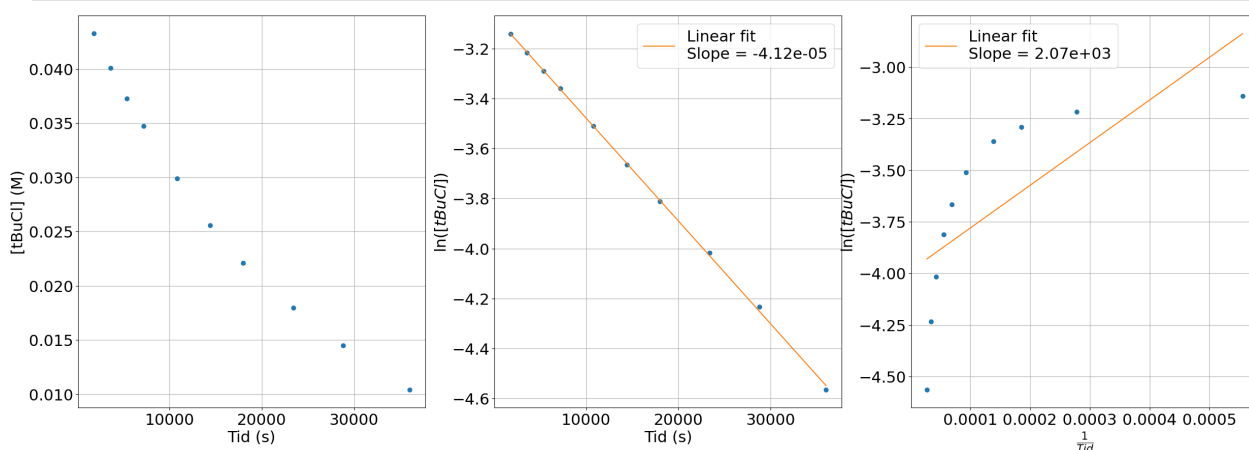
y = np.log(data["[tBuCl] (M)"])
x = data["Tid (s)"]
ax[1].plot(x, y, "o")
ax[1].set_xlabel("Tid (s)")
ax[1].set_ylabel(r"$\ln([tBuCl])$")
ax[1].grid()

slope, intercept = np.polyfit(x, y, 1)
ax[1].plot(x, slope * x + intercept, label="Linear fit\nSlope = {:.2e}".f
ax[1].legend()

y = 1 / data["Tid (s)"]
x = np.log(data["[tBuCl] (M)"])
ax[2].plot(y, x, "o")
ax[2].set_xlabel(r"$\frac{1}{Tid}$")
ax[2].set_ylabel(r"$\ln([tBuCl])$")
ax[2].grid()

slope, intercept = np.polyfit(y, x, 1)
ax[2].plot(y, slope * y + intercept, label="Linear fit\nSlope = {:.2e}".f
ax[2].legend()

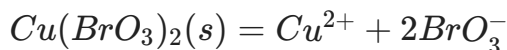
plt.show()
```



## Opgave 4 - Elektrokemi

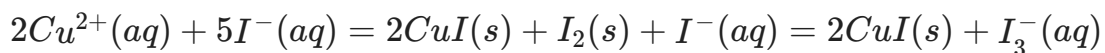
Kobber(II)bromat reagerer med iodid under sure betingelser.

a) Opskriv ligevægten der indstiller sig når Kobber(II)bromat opløses i 12 M saltsyre.

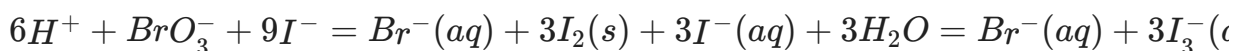


Kobber(II) bromat kan indeholde vand, og for at bestemme, hvor mange krystalvand der er i stoffet, reageres stoffet med iodid. Husk at iod reagerer med overskud af iodid og danner triiodid.

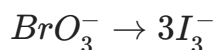
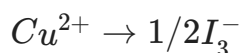
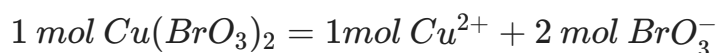
b) Opskriv og afstem ligevægten, hvor kobber(II) reagerer med iodid og danner kobber(I)iodid



c) Opskriv og afstem ligevægten, hvor bromat reagerer med iodid og danner bromid



d) Hvor mange mol triiodid dannes der når 1 mol kobber(II)bromat reagerer

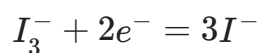
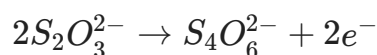
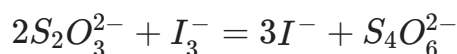


$$0,5 + 2 \cdot 3 = 6,5 \text{ mol } I_3^-$$


---

Mængden af triiodid kan bestemmes med titrering med thiosulfat. 84,55 mg kobber(II)bromat med X krystalvand i 8 mL 12 M HCl med 1 g KI, hvorved der straks dannes et hvidt fast stof. Denne opløsning titreres med 24,84 mL 0,1035 M natriumthiosulfat opløsning.

e) Opskriv og afstem ligevægten mellem triiodid og thiosulfat, beregn  $E_{celle}$  og  $\Delta G^\circ$  for reaktionen



$$E_{cell} = E_{I_3^-/I^-} - E_{S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}} = 0,15 - 0,08 = 0,07V$$

$$\Delta G^\ominus = -n \cdot F \cdot E_{cell} = -2 \cdot 96485 \cdot 0,07 = -13539J = -13,5kJ$$

$$k = e^{\frac{-\Delta G^\ominus}{RT}} = e^{\frac{13539}{8,314 \cdot 298}} = 236,19$$

f) Beregn stofmængden af opløst kobber(II)bromat

$$n(\text{thiosulfat}) = V(\text{thiosulfat}) \cdot c(\text{thiosulfat}) = 0,02484 \cdot 0,1035 = 0,00257mol$$

$$n(\text{triiodid}) = 1/2 \cdot n(\text{thiosulfat}) = 0,00129mol$$

$$n(Cu(BrO_3)_2) = n(\text{triiodid})/6,5 = 0,000198mol$$

g) Udregn molmassen og tallet X.

$$M = \frac{m}{n} = \frac{0,08455}{0,000198} = 427,98g/mol$$

$$M(Cu(BrO_3)_2) = 319,45g/mol \rightarrow \text{google}$$

$$X = \frac{M - M(Cu(BrO_3)_2)}{M(H_2O)} = \frac{427,98 - 319,45}{18,015} = 6,03$$

