# 2024 분석화학1 중간고사 work note

## 외워야 할 식들

1. propagation of uncertainty : 절대 불확정도의 첫 번째 자리가 유효 숫자의 가장 작은 자리

$y = x^a \rightarrow \%e_y = a\%e_x$, $y = \log x \rightarrow e_y = e_x / \ln 10\, x$, $y = 10^x \rightarrow e_y = (\ln 10)\, y e_x$

2. 가설검정

| 검정의 이름 | 목적 | retain할 조건 | 자유도 |
|---|---|---|---|
| t-test | 평균의 유의성 | $t_{calc} < t_{table}$ | $n-1$ |
| F-test | 분산(=표준편차$^2$)의 유의성 | $F_{calc} < F_{table}$ | $n_1 + n_2 - 2$ |
| Q-test | 특정 값의 outlier의 유의성 | $Q_{calc} > Q_{table}$ | (측정횟수) $n-1$ |
| Grubbs test | | $G_{cal} < G_{table}$ | (측정횟수) $n$ |

① F-test 이후 t-test 진행

$F_{calc} = \frac{s_2^2}{s_1^2} < F_{table}$ 인가?

예

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 2)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}, \qquad t_{calc} = \frac{|\overline{x_1} - \overline{x_2}|}{s_{pooled}}\sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

아니오

$$t_{calc} = \frac{|\overline{x_1} - \overline{x_2}|}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}}, \qquad d.o.f = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1}}$$

3. 최소 자승법

$$D = \begin{pmatrix} \sum_i (x_i)^2 & \sum_i (x_i) \\ \sum_i (x_i) & n \end{pmatrix} \qquad m = \begin{vmatrix} \sum_i x_i y_i & \sum_i x_i \\ \sum_i y_i & n \end{vmatrix} / D \qquad b = \begin{vmatrix} \sum_i (x_i)^2 & \sum_i x_i y_i \\ \sum_i x_i & \sum_i y_i \end{vmatrix} / D$$

uncertainty in $m$ and $b$ :

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_i (d_i - \bar{d})^2}{n-2}} \text{ (자유도가 2이므로)}, \quad s_m^2 = \frac{s_y^2 n}{D}, \quad s_b^2 = \frac{s_y^2 \sum_i (x_i^2)}{D}$$

4. 극단적인 pH의 완충 용액

$$[\mathrm{A^-}] = \mathrm{F_{A^-}} + [\mathrm{H^+}] + [\mathrm{OH^-}]$$
$$[\mathrm{HA}] = \mathrm{F_{HA}} + [\mathrm{OH^-}] - [\mathrm{H^+}]$$
$$\overline{[\mathrm{A^-}] + [\mathrm{HA}] = \mathrm{F_{A^-}} + \mathrm{F_{HA}}}$$

매우 산성인 경우 $[\mathrm{HA}] = \mathrm{F_{HA}} - [\mathrm{H^+}]$

매우 염기성인 경우 $[\mathrm{HA}] = \mathrm{F_{HA}} + [\mathrm{OH^-}]$

5. 이온 분위기

① 왜 생기는가? 이온성 염의 수용액은 전기적으로 [ ]이다. 하지만, 국부적인 조성을 보면 양이온 주위에는 [ ]이온이 더 많이 존재하고, 음이온 주위에는 [ ]이온이 더 많이 존재한다. 따라서, 국부적으로 봤을 때는 전하의 [ ]이 발생한다.

② 수용액에서 실제 용액은 이온에 그 이온의 [ ]를 더한 것으로 존재하며, 따라서 이온의 전하는 [ ]하여 알짜 인력은 순수한 양이온과 음이온 사이의 인력보다 [ ]다. → 이온이 해리된 형태로 ( 더 / 덜 ) 존재하고자 한다.

# 2024 분석화학1 중간고사 work note

## [불확정도의 전파]

① 실제 규칙 : 절대 불확정도의 첫 번째 자리는 계산 결과의 유효 숫자의 합의 마지막 자리와 일치

② 불확정도 전파 규칙의 요약 : 덧셈은 절대 불확정도를, 곱셈/나눗셈은 상대 불확정도의 제곱의 합에 근호

| 함수 | 불확정도 |
|---|---|
| $y = x^a$ | $\%e_y = a(\%e_x)$ |
| $y = \log x$ | $(e_x/x)(1/\ln 10)$ |
| $y = 10^x$ | $e_y = (\ln 10)\, y\, (e_x)$ |

Q. Find the absolute and percent relative uncertainty of the answers and express each answer with a reasonable number of significant figures.

(a) $(4.97(\pm 0.05) - 1.86(\pm 0.01))/21.1(\pm 0.01) = ?$

(b) The volume delivered by a buret is the difference between final and initial readings. Suppose that the initial reading is 0.05mL and the final reading is 17.88mL. What is the volume delivered?

(c) $\sqrt{3.1415(\pm 0.035\%)}$

(d) You prepared a 0.250M NH3 solution by diluting 8.45(±0.04) mL of 28.0(±0.5)wt% NH3(density = 0.899(±0.003)g/mL) up to 500.0(±0.2mL). Find the uncertainty in 0.250M. (Ignore the uncertainty associated with the molecular mass of NH3, 17.0305g/mol.

(e) Consider the function pH=-log[H+], where [H+] is the molarity of H+. For pH=5.21±0.03, find [H+].

(f) $\dfrac{1.76(\pm 0.03) \times 1.89(\pm 0.02)}{0.59(\pm 0.02)}$

(a) 괄호 안부터 먼저 계산하면 $e_3 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2} = \sqrt{0.05^2 + 0.01^2} = 0.05_1$, 따라서 $4.97(\pm 0.05) - 1.86(\pm 0.01) = 3.11(\pm 0.05_1)$

이때 분수 계산을 위해 $\%e_3 = \dfrac{0.05_1}{3.11} \times 100(\%) = 1._6\%$, $\%e_4 = \dfrac{0.01}{21.1} \times 100(\%) = 0.04_7\%$

따라서 계산 결과의 불확정도 $\%e_5 = \sqrt{(1._6\%)^2 + (0.04_7\%)^2} = 1._6\%$

따라서 $\dfrac{3.11(\pm 0.05_1)}{21.1(\pm 0.01)} = \dfrac{3.11(\pm 1._6\%)}{21.1(\pm 0.04_7\%)} = 0.147_4(\pm 1._6\%) = 0.147_4(\pm 0.002_4) = 0.147 \pm (0.002)$

(b) Vi=0.05(±0.01) mL, Vf=17.88(±0.01) mL

따라서 $e_3 = \sqrt{e_1^2 + e_2^2} = \sqrt{2 \times (0.01)^2} = 0.01_4$, $\triangle V = 17.38(\pm)0.01_4$ mL = 17.4±0.01mL

(c) $\%e_y = \dfrac{1}{2}(\%e_x) = \dfrac{1}{2} = 0.017_5\%$ ∴ 답 = $1.7724_2(\pm 0.017_5\%) = 1.7724_2(\pm 0.0003_1) = 1.7724(\pm 0.0003)$

(d) 풀이 참고

$$\begin{aligned} \text{1mL 당 순수한 암모니아의 몰수} &= 0.899(\pm 0.003)\frac{\text{용액 1g}}{\text{용액 1mL}}\frac{28.0(\pm 0.5)\text{g NH}_3}{\text{100g 용액}}\frac{1}{17.0305\text{g/mol}} \\ &= 0.899(\pm 0.3_3\%)\frac{\text{용액 1g}}{\text{용액 1mL}}\frac{28.0(\pm 1._8\%)\text{g NH}_3}{\text{100g 용액}}\frac{1}{17.0305\text{g/mol}} \\ &= 0.0147_8(\pm 1._8\%)\,\text{mol NH}_3/\text{용액 1mL} \end{aligned}$$

$$\text{NH}_3\text{ 용액의 농도} = \frac{0.0147_8(\pm 1.8\%)\dfrac{\text{1 mol NH}_3}{\text{1mL 용액}} \times 8.45(\pm 0.4_7\%)\,\text{mL 용액}}{0.5(\pm 0.04\%)\,\text{L}} = 0.249_8(\pm 0.19\%)\text{M} = 0.249_8(\pm 0.004_7)\text{M} = 0.250(\pm 0.005)\text{M}$$

(e) $\dfrac{1.76(\pm 0.03) \times 1.89(\pm 0.02)}{0.59(\pm 0.02)} = \dfrac{1.76(\pm 1._7\%) \times 1.89(\pm 1._1\%)}{0.59(\pm 3._4\%)} = 5.6_4(\pm 4._0\%) = 5.6_4(\pm 0.2_3) = 5.6(\pm 0.2)$

# 2024 분석화학1 중간고사 work note

## [정규분포 곡선해석]

※ 가우스 분포의 식 : 확률변수 $X \sim N(m, \sigma^2)$인 경우

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

표준화시킨 경우 :

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}}$$

(단, $z = \frac{x-\bar{x}}{s}$)

이를 표준화(standarization of distribution)이라고 하며, 표준화 변수를 이용한다.

▶ 정규 분포에서 확률은 면적을 적분으로 계산해서 얻을 수 있다.

Q. The graphs below are bar graph and Gaussian curve describing the lifetimes of a set of light bulbs.

$$\bar{x} = 845.2\,\mathrm{h},\quad \mathrm{s} = 94.2\,\mathrm{h}$$

(a) calculate the fraction of bulbs expected to have a lifetime greater than 1,005.3h.

(b) What fraction of bulbs is expected to have a lifetime between 789.1 and 901.7h?

(cd) The manufacturer of the bulbs offers to replace free of charge any bulb that burns out in less than 700 hours. If she plans to sell a million bulbs, calculate the minimum number of light bulbs required for replacements.

(a) 표준화하면 $z_1 \equiv \frac{x_1-\bar{x}}{s} = \frac{1{,}005.3\mathrm{h}-845.2\mathrm{h}}{94.2\mathrm{h}} = 1.70_0 \approx 1.7 \quad \therefore \quad P(x \geq 1{,}005.3\,\mathrm{h}) = P(z \geq z_1 = 1.70) = 0.5 - 0.4554 = 0.0446$

(b) 표준화하면 $z_2 \equiv \frac{x_2-\bar{x}}{s} = \frac{789.1\mathrm{h}-845.2\mathrm{h}}{94.2\mathrm{h}} = -0.595_5 \approx -0.6$, $z_3 \equiv \frac{x_3-\bar{x}}{s} = \frac{901.7\mathrm{h}-845.2\mathrm{h}}{94.2\mathrm{h}} = 0.599_7 \approx 0.6$

따라서 $P(789.1\mathrm{h} \leq x \leq 901.7\mathrm{h}) = P(-0.6 \leq z \leq 0.6) = 2P(0 \leq z \leq 0.6) = 2 \times 0.1915 = 0.383$

(c) 표준화하면 $z_4 \equiv \frac{x_4-\bar{x}}{s} = \frac{700\mathrm{h}-845.2\mathrm{h}}{94.2\mathrm{h}} = -1.541_4 \approx -1.5$ 따라서 $P(z \leq z_4 = -1.5) = P(z \geq 1.5) = 0.5 - 0.4332 = 0.0668$

이때 1,000,000개를 파려고 하므로 이중 1,000,000 × 0.0668 = 66,800개는 700시간 안에 고장난다.

또한 66,800개 중 66,800 × 0.0668 = 4,462.24 ≒ 4,462개는 700시간 안에 고장난다.

또한 4,462개 중 4,462 × 0.0668 = 303.416 ≒ 303개는 700시간 안에 고장난다.

또한 303개 중 303 × 0.0668 = 20.24 ≒ 20개는 700시간 안에 고장난다.

또한 20 × 0.0668 = 1.336 ≒ 1개는 700시간 안에 고장난다.

이를 모두 합하면, 66,800 + 4,462 + 303 + 20 + 1 = 71,586개의 전구가 적어도 교환을 위해 필요하다.

# 2024 분석화학1 중간고사 work note

## [가설검정]

| 이름 | 목적 |
|---|---|
| | 두 측정의 표준 편차가 유의하게 다르지 않을 때, 측정 결과 또한 비슷하다고 볼 수 있는가? |
| | 두 집단에서 분산의 차이를 비교하고 그 차이가 유의한지 검정하는 데 사용 |
| | 특정 값이 outlier인지 아닌지 판단하기 위해 사용 |

① F-test를 시행 → t-test를 시행 : $t_{calc} < t_{table}$인 경우 기각역, $t_{calc} > t_{table}$인 경우 채택역

- 표준편차가 유의하게 다른 경우($F_{calc} > F_{table}$)

$$t_{calc} = \frac{|\overline{x_1} - \overline{x_2}|}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}}, \quad \text{d.o.f} = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1}} = \frac{(e_1^2 + e_2^2)^2}{\frac{e_1^2}{n_1 - 1} + \frac{e_2^2}{n_2 - 1}}$$

- 표준편차가 유의하게 다르지 않은 경우($F_{calc} < F_{table}$)

$$t_{calc} = \frac{|\overline{x_1} - \overline{x_2}|}{s_{pooled}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}, \quad s_{pooled} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 - 1 + n_2 - 1}}$$

**Q.** The CdSe content(g/L) of nanocrystals was measured by two methods for six different samples. Are these two sets of results equivalent to the 95% confidence level?

| Sample | A | B | C | D | E | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Method 1 | 10.2 | 15.3 | 21.0 | 13.3 | 27.8 | 30.5 |
| Method 2 | 11.0 | 16.4 | 21.5 | 14.1 | 29.3 | 32.2 |

sol) mean 값과 stdev. 값을 구하고 시작해야 한다.

method 1에 대하여,

$$\overline{x_1} = \frac{10.2 + 15.3 + 21 + 13.3 + 27.8 + 30.5}{6} = 19.6_8,$$

$$s_1^2 = \frac{(19.6_8 - 10.2)^2 + (19.6_8 - 15.3)^2 + (19.6_8 - 21)^2 + (19.6_8 - 13.3)^2 + (19.6_8 - 27.8)^2 + (19.6_8 - 30.5)^2}{6 - 1} = 66.9_0$$

method 2에 대하여,

$$\overline{x_2} = \frac{11 + 16.4 + 21.5 + 14.1 + 29.3 + 32.2}{6} = 20.7_5$$

$$s_2^2 = \frac{(20.7_5 - 11)^2 + (20.7_5 - 16.4)^2 + (20.7_5 - 21.5)^2 + (20.7_5 - 14.1)^2 + (20.7_5 - 29.3)^2 + (20.7_5 - 32.2)^2}{6 - 1} = 73.5_1$$

따라서 F-test를 시행하면 $F_{calc} = \frac{73.5_1}{66.9_0} = 1.099$, 자유도가 차례대로 $n_1 - 1 = n_2 - 1 = 5$이므로 $F_{table} = 5.05 > F_{calc}$ → retain 가능!

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{66.9_0 \times 5 + 73.5_1 \times 5}{5 + 5 - 2}} = 9.36_8, \quad t_{calc} = \frac{|19.6_8 - 20.7_5|}{9.36_8} \sqrt{\frac{25}{5 + 5}} = 0.180_6 \ll t_{table}$$

따라서 두 method는 크게 다르지 않다.

# 2024 분석화학1 중간고사 work note

Q. A graduate student wishes to improve the precision of a new drug assay. This student finds that one method of sample preparation gives a measured concentration of $1.017(\pm 0.001_1) \times 10^{-6}\mathrm{M}$ for five replicate measurements of the drug, where the value in the parentheses represents one standard deviation of the overall population of results. A second method of sample preparation gives a drug concentration of $1.025(\pm 0.002_0) \times 10^{-6}\mathrm{M}$ for five replicate measurements of the same sample. Were there any significant improvements in the precision in going from one approach to the other when these results are compared at the 95% confidence level?

sol) 우선 F-test를 시행하자. $s_1^2 = 1._2 \times 10^{-18}$, $s_2^2 = 4._0 \times 10^{-18}$

따라서 $F_{calc} = \dfrac{4._0 \times 10^{-18}}{1._2 \times 10^{-18}} = 3._3$, d.o.f는 각각 5-1=4이므로 5.05 → 따라서 $F_{calc} < F_{table}$이므로 retain 가능하다!

고로 $s_{pooled} = \sqrt{\dfrac{s_1^2(n_1-1)+s_2^2(n_2-1)}{n_1+n_2-2}} = \sqrt{\dfrac{1._2 \times 10^{-18} \times 4 + 4._0 \times 10^{-18} \times 4}{8}} = 1._6 \times 10^{-9}$

따라서 $t_{calc} = \dfrac{|\overline{x_1} - \overline{x_2}|}{s_{pooled}} \sqrt{\dfrac{25}{5+5}} = \dfrac{|1.025 - 1.017| \times 10^{-6}}{1._6 \times 10^{-9}} \sqrt{\dfrac{25}{5+5}} = 7._9$

$t_{calc} > t_{table} = 2.306$이므로 측정은 유의하게 변화하였다. 따라서 이 측정이 보다 더 정밀한 측정이라고 설명할 수 있다.

Q. Nitrite($NO_2^-$) was measured by two methods in rainwater and unchlorinated drinking water. The results ± standard deviation (number of samples) are given in the following table.

| | Gas chromatography | Spectrophotometry |
|---|---|---|
| Rainwater: | 0.069±0.005mg/L (n=7) | 0.063 ± 0.008mg/L(n=5) |
| Drinking water: | 0.078±0.007mg/L (n=5) | 0.087±0.008mg/L(n=5) |

(a) Do the two methods agree with each other at the 95% confidence level for both rainwater and drinking water?

(b) For each method, does the drinking water contain significantly more nitrite than the rainwater(at the 95% confidence level)?

# 2024 분석화학1 중간고사 work note

Q. Construct the best calibration curve using the following table and compute the uncertainty in each parameter $m$ and $b$.

**TABLE 4-6 Calculations for least-squares analysis**

| $x_i$ | $y_i$ | $x_iy_i$ | $x_i^2$ | $d_i(= y_i - mx_i - b)$ | $d_i^2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 2 | 1 | 0.038 46 | 0.001 479 3 |
| 3 | 3 | 9 | 9 | −0.192 31 | 0.036 982 |
| 4 | 4 | 16 | 16 | 0.192 31 | 0.036 982 |
| 6 | 5 | 30 | 36 | −0.038 46 | 0.001 479 3 |
| $\Sigma x_i = 14$ | $\Sigma y_i = 14$ | $\Sigma(x_iy_i) = 57$ | $\Sigma(x_i^2) = 62$ | | $\Sigma(d_i^2) = 0.076\,923$ |

sol)

① slope($m$)와 y-intercept($b$)를 계산하면

$$m = \frac{\begin{vmatrix} 57 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 62 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix}} = 0.61538,\quad b = \frac{\begin{vmatrix} 62 & 57 \\ 14 & 14 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 62 & 14 \\ 14 & 4 \end{vmatrix}} = 1.34615$$

→ best line : y = 0.61538x + 1.34615

② 이제는 slope와 y-intercept의 absolute uncertainty를 계산해 보자.

→ d.o.f = n-2 = 4-2=2이므로

$$s_y^2 = \frac{\sum_i (d_i - \bar{d})^2}{n-2} = \frac{\sum_i (d_i)^2}{n-2} = \frac{0.076923}{2} = 0.038462$$

▷ slope의 absolute uncertainty = $\frac{s_y^2 n}{D} = \frac{0.038462 \times 4}{52} = 0.0029586 => s_m = 0.05439$

▷ y-intercept의 absolute uncertainty = $\frac{s_y^2 \sum_i (x_i)^2}{D} = \frac{0.038462\,(62)}{52} = 0.045859 \;\rightarrow\; s_b = 0.21415$

▶ $y = 0.62(\pm 0.05)x + 1.3(\pm 0.2)$

# 2024 분석화학1 중간고사 work note

## [용해도 평형]

① 예) $CaSO_4(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ ($K_{sp} = \qquad\qquad = 2.4 \times 10^{-5}$)

- 수용액에 고체 염이 존재한다면 그 구성 이온들은 용해도 평형을 만족해야 한다.
- 평형에서 녹지 않은 고체 염의 양은 일정하다.
- 만일 용액에 초기에 투입된 구성 이온들의 농도곱이 용해도곱 상수를 초과한다면, 침전이 발생한다.

② 이온의 선택적 침전(selective precipitation of ions)

(사용 조건) 같은 이온을 양이온이나 음이온으로 갖는 염의 경우 반대 이온의 선택적 침전이 가능하다.

K가 [      ] 이온이 침전    모두 침전된 뒤에    K가 [      ] 이온이 침전

Q. A solution contains 0.0500M $Ca^{2+}$ and 0.0300M $Ag^{+}$. Can 99% of the $Ca^{2+}$ be precipitaed by sulfate without precipitating $Ag^{+}$? What will be the concentration of $Ca^{2+}$ when $Ag_2SO_4$ begins to precipitate? (Hint: $pK_{sp}(CaSO_4) = 4.62$, $pK_{sp}(Ag_2SO_4) = 4.83$)

▶ **정보로부터 용해도곱 상수를 우선 구하고 시작하자.** $K_{sp}(CaSO_4) = 10^{-4.62} = 2.4_0 \times 10^{-5}$, $K_{sp}(Ag_2SO_4) = 10^{-4.83} = 1.4_8 \times 10^{-5}$

▷ 상황의 이해

1) $CaSO_4$ 침전 시작을 위해 필요한 황산 이온의 농도 : $2.4_0 \times 10^{-5}/0.0500 = 4.8_0 \times 10^{-4}$M

2) $Ag_2SO_4$ 침전 시작을 위해 필요한 황산 이온의 농도 : $1.4_8 \times 10^{-5}/(0.0300)^2 = 0.01_6$M

☆ 따라서 황산 이온의 농도가 $0.01_6$M보다 크면 두 염이 모두 침전하고, $0.01_6$M보다는 작지만 $0.00048_0$M보다는 크면 $CaSO_4$만 침전하고, $0.00048_0$M보다도 작으면 어떤 염도 침전하지 않는다.

① $Ca^{2+}$가 99% 침전되면 그 농도는 $5.00 \times 10^{-4}$M

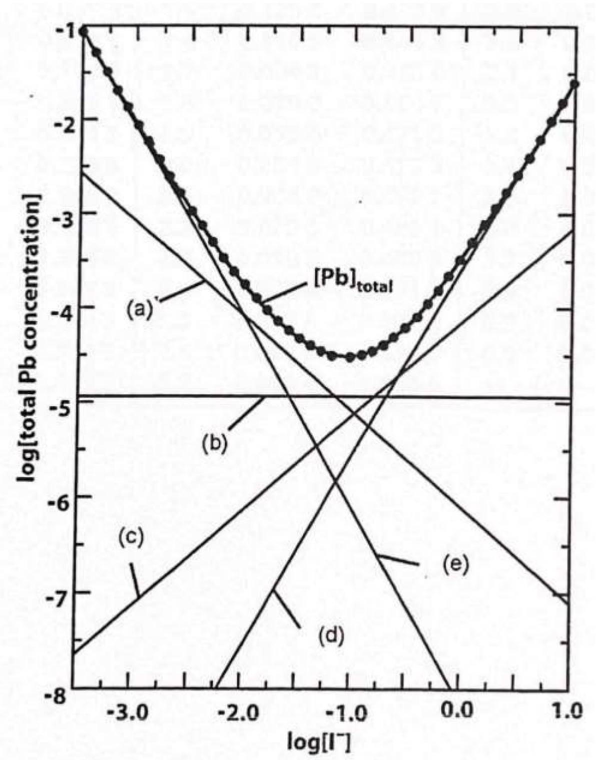
→ 이때 황산 이온의 농도 : $2.4_0 \times 10^{-5}/5.00 \times 10^{-4} = 0.04_8$M $= 0.05$M → 이때 두 염이 모두 침전하므로 불가능하다.

② $Ag^{+}$ 침전 시작할 때 $[SO_4^{2-}]$의 농도는 $0.01_6$M이다.

→ 이때 칼슘 이온의 농도 : $2.4_0 \times 10^{-5}/0.01_6 = 2 \times 10^{-3}$M

# 2024 분석화학1 중간고사 work note

Q. The solubility of lead is governed by many experimental factors. Experimentally, the total concentration of disoolved lead can be considerably larger than that of $Pb^{2+}$ alone. The graph below was obtained the results of measuring the total concentration of dissolved lead to aqueous solution with increasing concentration of $I^-$. Identify the chemical species corresponding to (a)-(e). Explain the results.




→ 극소 전에는 common ion effect, 극소 후에는 complex formation effect에 대해서 설명하면 됨.

① 착화합물(complex) : 리간드가 중심 금속에 배위 결합하여 형성된 화합물 → [ ] 산-염기 반응

② 단계적 형성 상수($K_n$) vs 총괄 형성 상수($\beta_n$)

| | 단계적 형성 상수($K_n$) | 총괄 형성 상수($\beta_n$) |
|---|---|---|
| 반응식 | $MX_{n-1} + X \rightleftarrows MX_n$ | $M + nX \rightleftarrows MX_n$ |
| 평형 상수의 표현 | | |

예) $Pb^{2+}$와 $I^-$의 반응으로 만들어지는 여러 가지 착화합물들 → $I^-$의 농도가 [ ]다면 형성 반응 발생

| 반응식 | 평형 상수 값 |
|---|---|
| $PbI_2(s) \rightleftarrows Pb^{2+} + 2I^-$ | $K_{sp} = 7.9 \times 10^{-9}$ |
| $Pb^{2+} + I^- \rightleftarrows PbI^+$ | $K_1 = \beta_1 = 1.0 \times 10^2$ |
| $Pb^{2+} + 2I^- \rightleftarrows PbI_2(aq)$ | $\beta_2 = 1.4 \times 10^3$ |
| $Pb^{2+} + 3I^- \rightleftarrows PbI_3^-$ | $\beta_3 = 8.3 \times 10^3$ |
| $Pb^{2+} + 4I^- \rightleftarrows PbI_4^{2-}$ | $\beta_4 = 3.0 \times 10^4$ |

# 2024 분석화학1 중간고사 work note

Q. 40.00mL of 0.0502M KI plus 0.0500M KCl is being titrated with 0.0845M $AgNO_3$. Calculate $pAg^+$ at the following points in titration. ($K_{sp}=[Ag^+][Cl^-]=1.8\times10^{-10}$, $K_{sp}=[Ag^+][I^-]=8.3\times10^{-17}$)

(a) 10.00mL (b) 20.00mL (c) 30.00mL (d) second equivalence point (e) 50.00mL

초기 $I^-$의 몰수 : (40.00mL)(0.0502M)(0.001L/mL)=$0.0200_8$ mol

초기 $Cl^-$의 몰수 : (40.00mL)(0.0500M)(0.01L/mL)=0.0200 mol

▷ 상황을 해석하자.

1) AgI의 침전이 시작되도록 하는 은 이온의 농도 : $8.3\times10^{-17}/0.0502=1._7\times10^{-15}\mathrm{M}$ (pAg = 14.77)

2) AgCl의 침전이 시작되도록 하는 은 이온의 농도 : $1.8\times10^{-10}/0.0500=3.6\times10^{-9}\mathrm{M}$ (pAg = 8.44)

차이가 매우 크므로 selective precipitation이 가능하다.

3) 두 용해도곱 상수가 매우 작으므로 침전 반응은 적정 반응으로 활용 가능하다.

▷ 평형 상수가 $10^6$배 차이나므로 AgI가 모두 침전되고, 그 이후 AgCl이 침전된다고 근사하자.

① V=10.00mL인 경우 : 저가액 속 은 이온의 몰수 = (0.0845mol/L)(0.01000L)=$8.45\times10^{-4}$ mol = 0.000845 mol

→ 큰 평형 상수를 갖는 침전 반응을 먼저 보낸다고 가정 : 남은 $I^-$의 몰수 = $0.0200_8$ − 0.000845 = $0.0192_4$ mol

→ 아이오딘 이온의 농도 = ($0.0192_4$ mol) / (0.05L) = $0.384_8$M

→ 평형을 이루는 은 이온의 농도 = $(8.3\times10^{-17})/(0.384_8)$ = $2.1_6\times10^{-16}$M

→ $pAg^+$ = 15.67

② V=20.00mL인 경우 : 저가액 속 은 이온의 몰수 = (0.0845mol/L)(0.02000L)=$1.69\times10^{-4}$ mol = 0.000169 mol

→ 큰 평형 상수를 갖는 침전 반응을 먼저 보낸다고 가정 : 남은 $I^-$의 몰수 = $0.0200_8$ − 0.000845 = $0.0192_4$ mol

→ 아이오딘 이온의 농도 = ($0.0192_4$ mol) / (0.05L) = $0.384_8$M

# 2024 분석화학1 중간고사 work note

## [평형의 체계적 처리]

1. 평형의 체계적 처리의 목적 : 미지수들을 소거하여 [ ]($\gamma$), 최종 [ ](c)를 찾는다.

| 방정식의 소스 | 방정식의 처리 방법 |
|---|---|
| | \|전하\|와 농도를 곱해서 더한 것의 합은 양이온과 음이온이 같다. |
| | ① 생성물의 비는 계수 비와 같다 또는 ② 합쳐진 것은 쪼개진 것의 합과 같다 |
| | 주어진 평형 상수의 값으로부터 농도에 대한 표현을 얻을 수 있다. |

Q. Find concentrations of major species in saturated $CaSO_4$ solution based on the following data:

| 반응식 | 평형 상수 | 반응식 | 평형 상수 |
|---|---|---|---|
| $CaSO_4(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$ | $K_{sp} = 2.4 \times 10^{-5}$ | $CaSO_4(s) \rightleftarrows CaSO_4(aq)$ | $K_{ip} = 5.0 \times 10^{-3}$ |
| $Ca^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows CaOH^+(aq) + H^+(aq)$ | $K_a = 2.0 \times 10^{-13}$ | $H_2O(l) \rightleftarrows H^+(aq) + OH^-(aq)$ | $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ |
| $SO_4^{2-}(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows HSO_4^-(aq) + OH^-(aq)$ | $K_b = 9.8 \times 10^{-13}$ | | |

▶ 평형의 체계적 처리에 대한 식

| 방정식의 소스 | 방정식의 처리 방법 |
|---|---|
| 전하 균형 | $2[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [H^+] = 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] + [HSO_4^-]$ |
| 물질 균형 | F.C. = $[Ca^{2+}] + [CaOH^+] + [CaSO_4] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-] + [CaSO_4]$ |
| 평형 상수 | 위에 표 참고 |

→ 활동도까지 넣고 근사하면 난리가 난다. 따라서 몇 가지 근사를 취해주자..

① 활동도 계수는 모두 1로 근사한다.

② 평형 상수가 작은 반응은 생성물의 화학종이 거의 발생하지 않는다고 가정한다. 즉,

$$[CaOH^+] = [HSO_4^-] \approx 0$$

▷ 이로부터 정리하면,

| 방정식의 소스 | 방정식의 처리 방법 |
|---|---|
| 전하 균형 | $2[Ca^{2+}] + [H^+] = 2[SO_4^{2-}] + [OH^-]$ |
| 물질 균형 | $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ |
| 평형 상수 | $K_{ip} = 5.0 \times 10^{-3} = [CaSO_4]$, $[OH^-] = K_w/[H^+]$ |

→ $K_{sp} = [Ca^{2+}]^2$, $[H^+] = K_w/[H^+]$ ▷ $\gamma = 1$로 가정하고 풀고, ionic strength 계산해서 다시 $\gamma$ 구하고 ...