# TMT4110 KJEMI



# LØSNINGSFORSLAG TIL ØVING NR. 7, VÅR 2011

### **OPPGAVE 1**

- a) 0, 0, -286, -293, 0, -92, -167, -167, -230, 0, 143. Beneving for alle: kJ/mol
- b) Verdiene for grunnstoffene i sin stabile tilstand. Disse er ved 25 °C pr. definisjon lik 0. O<sub>3</sub> er et grunnstoff, men ikke den stabile form av oksygen.
- c)  $(1 \text{ mol}) \times (-143 \text{ kJ/mol}) (-3/2 \text{ mol}) \times (0 \text{ kJ/mol}) = -143 \text{ kJ}$
- d)  $(2 \text{ mol}) \times (-143 \text{ kJ/mol} (-3 \text{ mol}) \times (0 \text{ kJ/mol}) = -286 \text{ kJ}$
- e) Reaksjonen går sannsynligvis til høyre. Men  $\Delta H$  er ikke den eneste egenskap som bestemmer retningen på reaksjonen.
- f) Like lett. Det er samme reaksjon. Men når reaksjonsligningen multipliseres med en faktor, som her, multipliseres også  $\Delta H$  med den samme faktor.
- g)  $\Delta H^{\circ} = -286 \text{ kJ/mol} (-293 \text{ kJ/mol}) = 7 \text{ kJ/mol}$ . Dette er smelting av is. Slik reaksjonen er skrevet, vil den kreve varme,  $\Delta H^{\circ}$  blir positiv.
- h) Avviket skyldes at  $\Delta H^{\circ}$  i spm. g) gjelder ved 25 °C, mens tabellverdien for smeltevarmen,  $\Delta_{\text{fus}}H$ , 6 kJ/mol, gjelder ved smeltepunktet for is.
- i)  $\Delta H^{\circ} = 1 \text{ mol } (-167 \text{ kJ/mol}) 1 \text{ mol } (-92 \text{ kJ/mol}) = -75 \text{ kJ. Oppløsning av HCl(g) i vann.}$
- j) Reaksjonen er utpreget eksoterm, og vi vil derfor vente stor løselighet av HCl i vann. Det stemmer også. Løseligheten av HCl(g) i vann er 70 g pr. 100 g vann. (SI s. 42).
- k) Spalting av vann er en reaksjon som er forskjøvet mot venstre, så vi vil vente at dette er en endoterm reaksjon.  $\Delta H^{\circ} = (-230 + 286) \text{ kJ/mol} = 56 \text{ kJ/mol}$

### **OPPGAVE 2**

a) 
$$2 \text{ NaCl (s)} + \text{H}_2 \text{SO}_4 (1) = \text{Na}_2 \text{SO}_4 (s) + 2 \text{ HCl (g)}$$
  
 $\Delta H^\circ = -1387 + 2 \times (-92) - 2 \times (-411) - (-814) = \underline{65 \text{ kJ}}$   
 $\Delta S^\circ = 150 + 2 \times 187 - 2 \times 72 - 157 = \underline{223 \text{ J/K}}$   
 $\Delta G^\circ = -1270 + 2 \times (-95) - 2 \times (-384) - (-690) = \underline{-2 \text{ kJ}}$ 

Ved likevekt har vi at  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ 

$$K = e^{-\frac{-2000}{8.314 \cdot 298}} = 2,24$$

 $\Delta G^{\circ} < 0 \Longrightarrow$  frivillig reaksjon.

- b)  $\Delta S^{\circ} > 0$  er forventet siden det dannes gass ved reaksjon, en går fra noe orden i væskefasen til uorden i gassfasen.
- c) Likevektskonstanten K ved T blir lik:

$$K = \left(\frac{P_{\text{HCl}}}{P^{\circ}}\right)^2 = \left(\frac{5}{1}\right)^2 = 25$$
 der  $P^{\circ} = 1$  atm. (standardtilstand)

Standardtilstanden til rent fast stoff og rene væsker, molbrøk x = 1. Derfor er det bare gasstrykket til HCl som inngår i uttrykket for likevektskonstanten.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q = (\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}) + RT \ln Q$$

Likevekt ved T:  $\Delta G = 0$  og Q = K

 $0 = (\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}) + RT \ln K$ 

$$T = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ} - R \ln K} = \frac{65000}{223 - 8,315 \times \ln 25} = \frac{331 \text{K}}{231 + 1000 \times 1000}$$

## **OPPGAVE 3**

- a) 205, 70, 41 (ved 0  $^{\circ}$ C), 6 for grafitt, 2 for diamant, 187, 56, 27, alle i J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.
- b) Entropiene er absolutte. Entropien er S = 0 ved T = 0 K.
- c)  $\Delta S^{\circ} = (70 41) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
- d)  $\Delta S^{\circ} = (189 70) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 119 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
- e) Forskjellen i uorden mellom vann og is er ikke svært forskjellig, men i flytende fase er uordenen størst. Derimot er uordenen i vanndampen mye større enn i de kondenserte faser vann og is.

# **OPPGAVE 4**

a) 
$$2 \text{ Al (s)} + \text{Cr}_2\text{O}_3 (s) = \text{Al}_2\text{O}_3 (s) + 2 \text{ Cr (s)}$$
 (1)

$$\Delta H_{\rm f}^{\rm o}$$
 0 -1140 -1676 0 kJ mol<sup>-1</sup> S° 28 81 51 24 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>  $\Delta G_{\rm f}^{\rm o}$  0 -1058 -1582 0 kJ mol<sup>-1</sup>

 $\Delta H^{\circ}$  beregnes ut fra at

$$\Delta H^{\circ} = \sum \Delta H_{\rm f}^{\circ} (\text{produkter}) - \sum \Delta H_{\rm f}^{\circ} (\text{reaktanter})$$

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{\rm f}^{\circ} (\text{Al}_{2}\text{O}_{3} (\text{s})) + 2 \cdot \Delta H_{\rm f}^{\circ} (\text{Cr} (\text{s})) - \Delta H_{\rm f}^{\circ} (\text{Cr}_{2}\text{O}_{3} (\text{s})) - 2 \cdot \Delta H_{\rm f}^{\circ} (\text{Al} (\text{s}))$$

 $\Delta H_{\rm f}^{\rm o}$  er gitt i tabell 5 i SI.

$$\Delta H^{\circ} = -1676 + 2 \times 0 - (-1140) - 2 \times 0 = -536 \text{ kJ}$$

 $\Delta S^{\circ}$  for reaksjonen (1) beregnes ut fra

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

hvor standard entropien (dvs. standard molar entropi) til et stoff ved 25 °C, S°, er gitt i tabell 5 i SI.

$$\Delta S^{\circ} = S^{\circ} (Al_2O_3 (s)) + 2 \cdot S^{\circ} (Cr (s)) - S^{\circ} (Cr_2O_3 (s)) - 2 \cdot S^{\circ} (Al (s))$$
  
$$\Delta S^{\circ} = 51 + 2 \times 24 - 81 - 2 \times 28 = -38 \text{ J/K}$$

Vi kan beregne  $\Delta G^{\circ}$  ved hjelp av:

$$\Delta G^{\circ} = \sum_{i} \Delta G_{\rm f}^{\circ} (\text{produkter}) - \sum_{i} \Delta G_{\rm f}^{\circ} (\text{reaktanter})$$

hvor standard molar fri energi for dannelse,  $\Delta G_{\rm f}^{\rm o}$ , ved 25 °C er gitt i tabell 5 i SI.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{\rm f}^{\circ} ({\rm Al_2O_3}\,({\rm s})) + 2 \cdot \Delta G_{\rm f}^{\circ} ({\rm Cr}\,({\rm s})) - \Delta G_{\rm f}^{\circ} ({\rm Cr_2O_3}\,({\rm s})) - 2 \cdot \Delta G_{\rm f}^{\circ} ({\rm Al}\,({\rm s}))$$
$$\Delta G^{\circ} = -1582 + 2 \times 0 - (-1058) - 2 \times 0 = -524 \,{\rm kJ}$$

 $\Delta G^{\circ}$  kan også beregnes når  $\Delta H^{\circ}$  og  $\Delta S^{\circ}$  er kjent:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$
, hvor  $T = 298,15 \text{ K}$   
 $\Delta G^{\circ} = -536 - 298,15 \times (-38) \times 10^{-3} = -525 \text{ kJ}$ 

Dette stemmer godt med  $\Delta G^{\circ} = -524 \text{ kJ}$  beregnet ovenfor.

(Husk at  $S^{\circ}$  er gitt i J K<sup>-1</sup> mens  $\Delta H^{\circ}$  er gitt i kJ. Derfor multipliserer vi med  $10^{-3}$  for å få det hele i kJ.)

Tilsvarende fremgangsmåte gir for reaksjon (2):

$$CaO (s) + SO_3 (g) = CaSO_4 (s)$$

$$\Delta H_f^{\circ} -635 -396 -1434 \qquad kJ \text{ mol}^{-1}$$

$$S^{\circ} 38 257 107 \qquad J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f^{\circ} -603 -371 -1322 \qquad kJ \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ} = -1434 - (-635) - (-396) = -403 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^{\circ} = 107 - 38 - 257 = -188 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -403 - 298,15 \times (-188) \times 10^{-3} = -347 \text{ kJ}$$

 $\Delta H^{\circ}$  < 0 for både (1) og (2). Begge reaksjonene er eksoterme.

b) Økningen i entalpi ved oppvarming av et stoff fra f. eks. temperaturen 298 K til temperaturen kan skrives

$$H_{\mathrm{T}} - H_{298} = \int_{298}^{T} C_{\mathrm{P}} \mathrm{d}T$$

Dette er i samsvar med definisjonsligningen for  $C_P$ . Legg merke til at denne differensen skriver vi ikke som  $\Delta H$ . Vi vil betrakte reaksjonen

$$aA + bB = cC + cD$$

Entalpiendringen ved temperaturen T er da gitt ved ligningen

$$H_{\mathrm{T}}^{\circ} - H_{298}^{\circ} = \int_{298}^{T} \Delta C_{\mathrm{P}} dT$$

$$\Delta C_{\mathrm{P}} = c \ C_{\mathrm{P}}(\mathrm{C}) + d \ C_{\mathrm{P}}(\mathrm{D}) - (a \ C_{\mathrm{P}}(\mathrm{A}) + b \ C_{\mathrm{P}}(\mathrm{B})) =$$

$$= \sum_{\mathrm{P}} C_{\mathrm{P}}(\mathrm{produkter}) - \sum_{\mathrm{P}} C_{\mathrm{P}}(\mathrm{reaktanter})$$

der

 $\Delta C_P$  er egentlig en temperaturfunksjon. Men når vi ikke skal gjøre særskilt nøyaktige beregninger, kan vi bruke verdier ved de aktuelle temperaturer. Ved tilnærmede beregninger med data fra SI for 298 K, får en ofte like riktig resultat ved å sette  $\Delta C_P = 0$ .

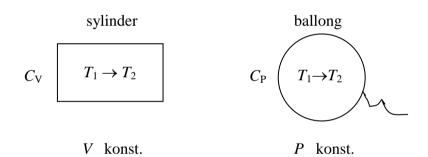
I denne oppgaven skal vi imidlertid ikke sette  $\Delta C_P = 0$ . Vi får da

$$\Delta H_{473}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{473} C_{\rm p} (\text{produkter}) dT - \int_{298}^{473} C_{\rm p} (\text{reaktanter}) dT$$

Den molare spesifikke varmekapasitet ved 25 °C og 1 atm, dvs.  $C_P$  er gitt i tabell 5 i SI (standard molar varmekapasitet).  $C_P$  antas konstant.

$$\begin{split} \Delta H_{473}^o &= -536 + \int_{298}^{473} \left[ C_p(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) + 2 \times C_p(\text{Cr}\left(\text{s}\right)) \right] \text{d}T - \int_{298}^{473} \left[ 2 \times C_p(\text{Al}\left(\text{s}\right)) + C_p(\text{Cr}_2\text{O}_3\left(\text{s}\right)) \right] \text{d}T \\ \Delta H_{473}^o &= -536 + \int_{298}^{473} \left[ \frac{79}{1000} + 2 \times \frac{23}{1000} \right] \text{d}T - \int_{298}^{473} \left[ 2 \times \frac{24}{1000} + \frac{119}{1000} \right] \text{d}T \\ \Rightarrow \quad \Delta H_{473}^o &= -543 \text{ kJ} \end{split}$$

## **OPPGAVE 5**



Vi husker at for en ideell gass er

$$C_{P} = C_{V} + R \Leftrightarrow C_{V} - C_{P} = -R$$

$$q_{V}(\text{sylinder}) - q_{P}(\text{ballong}) = n \cdot C_{V}(T_{2} - T_{1}) - n \cdot C_{P}(T_{2} - T_{1}) = n \cdot (T_{2} - T_{1})(C_{V} - C_{P}) = n \cdot (T_{2} - T_{1})(-R)$$

$$\Rightarrow q_{V}(\text{sylinder}) - q_{P}(\text{ballong}) < 0 \qquad (T_{2} - T_{1} > 0)$$

$$q_{V}(\text{sylinder}) < q_{P}(\text{ballong})$$
We will also a solve the standard of the

Vi vil altså trenge en mindre varmemengde for å heve temperaturen i sylinderen! Husk: For å heve temperaturen i ballongen fra  $T_1$  til  $T_2$  må det samtidig utføres et volumarbeid.

## **OPPGAVE 6**

# Regler for oksidasjonstall:

- 1. Oksidasjonstallet er lik null for rene grunnstoffer i alle former, uansett aggregattilstand. Eksempler: Cu (s),  $O_2$  (g),  $O_3$  (g),  $S_8$  (s) og Hg (l)
- 2. Summen av oksidasjonstallene i en formel er lik nettoladningen på formelenheten. For en nøytral forbindelse er denne summen lik null, for et sammensatt ion er den lik ioneladningen.
- 3. For enkle énatomige ioner er oksidasjonstallet lik ladningen på ionet.

Eksempler:  $Ag^+, Na^+, K^+$  oksidasjonstall +I  $Cu^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$  oksidasjonstall +II oksidasjonstall -I

- 4. Oksidasjonstallet er lik -I for fluor i alle forbindelser. For de øvrige halogener er oksidasjonstallet lik -I i forbindelser, unntatt forbindelser med oksygen og interhalogenforbindelser. Oksidasjonstallet for alkalimetaller er +I i alle forbindelser. Oksidasjons-tallet for jordalkalimetaller er +II i alle forbindelser.
- 5. Oksidasjonstallet for hydrogen er +I i alle forbindelser, unntatt i forbindelser med metaller hvor oksidasjonstallet er -I.

Eksempler: i H<sub>2</sub>O har H oksidasjonstall +I i AlH<sub>3</sub> har H oksidasjonstall -I

6. Oksidasjonstallet for oksygen er -II i alle forbindelser, unntatt peroksider og oksygenfluorider.

Eksempler: i H<sub>2</sub>O har O oksidasjonstall -II

i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> har O oksidasjonstall - I i OF<sub>2</sub> har O oksidasjonstall +II

a) Oksidasjonstallene følger greit fra de antatte regler for oksidasjonstall. Settes oksidasjonstallet til Cl lik *x* får vi:

1 
$$x$$
  
1) HCl  $\Rightarrow x+1=0$   $\Rightarrow \underline{x=-1}$ 

1 x-22) HClO<sub>3</sub>  $\Rightarrow$  1 +  $x-2\times3=0$   $\Rightarrow$  x=5

3)  $Cl_2 \Rightarrow \underline{x} = 0$ 

1 x - 24) HClO<sub>4</sub>  $\Rightarrow$  1 +  $x - 2 \times 4 = 0$   $\Rightarrow$  x = 7

x - 25)  $Cl_2O$   $\Rightarrow$  2x - 2 = 0  $\Rightarrow$  x = 1

x - 26)  $ClO_2$   $\Rightarrow$   $x - 2 \times 2 = 0$   $\Rightarrow$  x = 4

b) Oppgaven løses som 1a). Setter vi oksidasjonstallet til fosfor lik x, får vi:

1) 
$$PH_3$$
  $\Rightarrow \underline{x = -3}$ 

$$\begin{array}{ccc}
+2 & x \\
2) & \text{Ca}_{3}\text{P}_{2} & \Rightarrow & \underline{x} = -3
\end{array}$$

3) 
$$PCl_3$$
  $\Rightarrow \underline{x=3}$ 

4) 
$$P_4 \Rightarrow x = 0$$

$$\begin{array}{ccc}
+2 & x & -2 \\
5) & \operatorname{Ca}_{2} \operatorname{P}_{2} \operatorname{O}_{7} & \Rightarrow & \underline{x} = \underline{5}
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
+2 & 1 & x & -2 \\
6) & \text{CaHPO}_3 & \Rightarrow & \underline{x} = 3
\end{array}$$

c) Vi får ut fra reglene: (<u>x</u> angir oksidasjonstall for Fe)

$$x - 2$$
  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\Rightarrow x = 3$ 

$$\underline{x}$$
 -2  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\Rightarrow$   $\underline{x} = 8/3$ 

Vi ser at oksidasjonstallet til jern i dette tilfellet blir en brøk (8/3). Det betyr i praksis at det er to  $Fe^{3+}$  ioner og ett  $Fe^{2+}$  ion i forbindelsen  $Fe_3O_4$ .