

TMT4110 KJEMI



LØSNINGSFORSLAG TIL ØVING NR. 8, VÅR 2015

OPPGAVE 1

- i) c
- ii) d
- iii) b
- iv) b
- v) b
- vi) d

OPPGAVE 2

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

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

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

$\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$  frivillig reaksjon.

**Kommentar til bruk av enheter:** Når det står f.eks.  $\Delta G^\circ = -2 \text{ kJ}$  for reaksjonen over, menes det at det frigjøres 2 kJ energi når 2 mol NaCl(s) reagerer med 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(l), slik det fremgår av reaksjonsligningen. Hvis stoffmengden av reaktanter fordobles, slik at 4 mol NaCl(s) reagerer med 2 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(l), fordobles også den frigjorte energien til -4 kJ. Med andre ord er energien (og entalpien og entropien!) spesifisert per mol av stoffene som inngår i reaksjonen, selv om det er vanlig å skrive kJ, og ikke kJ/mol, for reaksjoner.  $RT$  har benevnning J/mol, slik at eksponenten i uttrykket for  $K$  blir dimensjonsløs slik den skal være.

- 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:

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

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

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

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

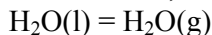
$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K} = \frac{65000}{223 - 8,315 \times \ln 25} = \underline{331 \text{ K}}$$

### OPPGAVE 3

- 205, 70, 41 (ved 0 °C), 6 for grafitt, 2 for diamant, 187, 56, 27, alle i  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
- Entropiene er absolutte. Entropien er  $S = 0$  ved  $T = 0 \text{ K}$ .
- $\Delta S^\circ = (70 - 41) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
- $\Delta S^\circ = (189 - 70) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 119 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
- 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

- Fordampningen skjer *reversibelt* ved 100 °C, så følgende *likevekt* er innstilt:



Fordampningsentropien  $\Delta S_{\text{vap}}^\circ$  ved vannets normale kokepunkt er da gitt ved:

$$\Delta S_{\text{vap}}^\circ = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{T_b} = \frac{40,7 \times 1000}{273,15 + 100} = \underline{109 \text{ J K}^{-1}}$$

(Beregningsuttrykket fås fra  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$  for likevekten øverst.)

- Fordampningsentropi for alle væskene (inkludert vann):

Forbindelse	$\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\text{Kokepunkt}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta S_{\text{vap}}^\circ}{\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$
$\text{Cl}_2$	20,4	238,5	85,5
$\text{C}_6\text{H}_6$	30,8	353	87,3
$\text{CHCl}_3$	29,4	334	88,0
$\text{PbCl}_2$	104,0	1145	90,8
$\text{H}_2\text{O}$	40,7	373	109,1

$\Delta S_{\text{vap}}^\circ$  er tilnærmet like stor for alle forbindelser, men øker noe med polaritet og ordning i væske. Særlig  $\text{H}_2\text{O}$  avviker betraktelig fra Troutons regel ( $109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  vs. 88 hvis vann hadde fulgt regelen), noe som i hovedsak skyldes hydrogenbindinger mellom vannmolekylene.

### OPPGAVE 5

- a) 3 mol Xe varmes opp fra 300 til 500 K.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT = \int_{300}^{500} \frac{3 \cdot 21}{T} dT = 63 \cdot \ln \frac{500}{300} = \underline{32 \text{ J K}^{-1}}$$

Vi må gjøre den antakelsen at  $C_p$  er tilnærmet konstant i området 298 - 500 K.  
(Tabellverdien for  $C_p$  er oppgitt ved 298 K).

- b) Oppvarming ved konstant volum:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_V}{T} dT$$

Vi benytter relasjonen  $C_V = C_p - R$ . [  $C_V = \frac{3}{2}R$  og  $C_p = \frac{5}{2}R$  ]

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n(C_p - R)}{T} dT = \int_{300}^{500} \frac{3(21 - 8,314)}{T} dT = 38,06 \times \ln \frac{500}{300} = 19 \text{ J/K}$$

(Vi legger merke til at her benytter vi verdien  $R = 8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ , se s. 3 i SI).

- c) Vi vil ikke vente noen vesentlig forskjell mellom  $\Delta S$  beregnet ved henholdsvis konstant trykk og volum fordi  $C_p \approx C_V$  for faste stoff (og væsker).

### OPPGAVE 6

- Enhver frivillig prosess bidrar til at **universets** entropi øker
- Det som skjer i virkeligheten, bidrar til at universets entropi øker: Varme går fra varm til kald flate, NaCl løses i vann.
- $\Delta G$ ,  $\Delta H$  og  $\Delta S$  betyr endring i Gibbs fri energi, entalpi og systemets entropi ved en reaksjon.  $T$  er temperatur.
- $\Delta G$  betegner endring i Gibbs fri energi generelt.  $\Delta G^\circ$  betegner endring i Gibbs fri energi dersom komponentene er i standardtilstand (altså standard konsentrasjon, aktivitet = 1).  $^\circ$  sier ingen ting om temperaturen.
- Det betyr at  $\text{H}_2\text{O}$  er i standardtilstand, det vil si rent vann, damptrykk 1 atm. Både  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  og  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  har aktivitet = 1.
- Ved 1 atm trykk koker rent vann ved 100  $^\circ\text{C}$ . Både  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  og  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  er i standardtilstand.
- Ved likevekt er  $\Delta G = 0$ . Når vann koker, er det likevekt mellom vann og vanndamp. Da er  $\Delta G = \Delta G^\circ$ .
- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-242 - (-286) \text{ kJ mol}^{-1}}{189,70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \frac{44000 \text{ kJ mol}^{-1}}{119 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 369,7 \text{ K} = 94,8 \text{ }^\circ\text{C}$
- Temperaturer over 100  $^\circ\text{C}$ . Det er da koking skjer.

**OPPGAVE 7**

- a)  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$
- b)  $\ln K_1 = -\Delta H^\circ/RT_1 + \Delta S^\circ/R$   
 $\ln K_2 = -\Delta H^\circ/RT_2 + \Delta S^\circ/R \quad | \times (-1)$   
 $\ln K_1 - \ln K_2 = -\Delta H^\circ/RT_1 + \Delta S^\circ/R + \Delta H^\circ/RT_2 - \Delta S^\circ/R = \Delta H^\circ/RT_2 - \Delta H^\circ/RT_1$   
 $\ln(K_1/K_2) = \Delta H^\circ/R(1/T_2 - 1/T_1)$
- c)  $\ln(K_1/K_2) = -81000/8,31 \times (1/373 - 1/298) = 6,57 \Rightarrow K_1/K_2 = 716 \Rightarrow$   
 $K_2 = 1,2 \times 10^{-3}/716 = 1,7 \times 10^{-6}$
- d)  $\ln(K_1/K_2) = 81000/8,31 \times (1/373 - 1/298) = -6,57 \Rightarrow K_1/K_2 = 1,4 \times 10^{-3} \Rightarrow$   
 $K_2 = 1,2 \times 10^{-3}/1,4 \times 10^{-3} = 0,86$
- e)  $\text{H}_2\text{O (l)} = \text{H}_2\text{O (g)}$
- f)  $K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$  når vi antar at det er rent vann.
- g)  $K = 1$ . (Ved kokepunktet er det likevekt.)
- h)  $K_1 = P_{\text{H}_2\text{O}}$  ved temperatur 1 (forkortet  $P_1$ ), og  $K_2 = P_{\text{H}_2\text{O}}$  ved temperatur 2 (forkortet  $P_2$ ).  
 $\Delta H$  i lign. b) blir dermed fordampningsvarmen for vann,  $\Delta H_{\text{vap}}$ .

**OPPGAVE 8**

- a)  $2 \text{ Ag (s)} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)} = \text{Ag}_2\text{O (s)}$

$$\Delta H^\circ = -31 \text{ kJ}, \Delta G^\circ = -11 \text{ kJ}$$

- b) Ved 298 K

$$\ln K_{298} = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{11000}{8,314 \times 298} = 4,44$$

$$K = \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right)_{\text{eq}}^{-\frac{1}{2}} = e^{4,44} = 84,8$$

For at  $\text{Ag}_2\text{O (s)}$  skal spaltes, må  $P_{\text{O}_2} \text{ (luft)} < P_{\text{O}_2} \text{ (eq)}$

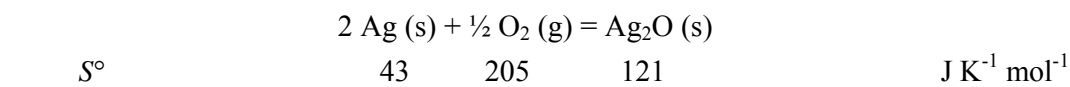
$$P_{\text{O}_2} \text{ (luft)} = P_{\text{O}_2} \text{ (eq)} = 0,21 \text{ atm} \quad \Rightarrow \quad K_T = \left( \frac{0,21 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} \right)^{-1/2} = 2,18 \quad \Rightarrow \quad \ln K_T = 0,78$$

$$\Delta H^\circ, \Delta S^\circ \text{ konstant} \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{K_T}{K_{298}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \quad 0,78 - 4,44 = \frac{-31000}{8,314} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \quad T = 421 \text{ K (spaltnings Temperaturen)}$$

Alternativ løsning av spm. b:



$$\Delta S^\circ = 121 - 86 - 102,5 = -67,5 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -11 \text{ kJ}, \Delta H_{298}^\circ = -31 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = \Delta H^\circ + 67,5 \times T$$

$$K = \frac{1}{\sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}}}$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln K = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{1}{\sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}}} =$$

$$= -31000 + 67,5 \times T + 8,314 T \times \ln \frac{1}{\sqrt{\frac{0,21 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}}}$$

$$\Delta G_T = 0 = -31000 + 67,5 \times T + 6,49 \times T$$

$$\mathbf{T = 421 \text{ K}}$$