



TMT4110 KJEMI

LØSNINGSFORSLAG TIL ØVING NR. 8, VÅR 2011

OPPGAVE 1

Vi har $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
hvor fordampningsentropien $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$ ved vannets normale kokepunkt er gitt ved:

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

Dersom fordampningen hadde fulgt Troutons regel:

$$\Delta S_{\text{vap}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{T_b} = 88 \text{ J K}^{-1}$$

Dermed følger ikke fordampning av vann Troutons regel.

OPPGAVE 2

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

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

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 ΔS beregnet ved henholdsvis konstant trykk og volum fordi $C_p \approx C_v$ for faste stoff (og væsker).

OPPGAVE 3

- 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.
- ΔG , ΔH og ΔS betyr endring i Gibbs fri energi, entalpi og systemets entropi ved en reaksjon. T er temperatur.
- ΔG betegner endring i Gibbs fri energi generelt. ΔG° 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 H_2O er i standardtilstand, det vil si rent vann, damptrykk 1 atm. Både $H_2O(l)$ og $H_2O(g)$ har aktivitet = 1.
- Ved 1 atm trykk koker rent vann ved 100 $^\circ C$. Både $H_2O(l)$ og $H_2O(g)$ er i standardtilstand.
- Ved likevekt er $\Delta G = 0$. Når vann koker, er det likevekt mellom vann og vanndamp. Da er $\Delta G = \Delta G^\circ$.
- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, $\Delta G^\circ = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-242 - (-286) \text{ kJ mol}^{-1}}{189 - 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = \frac{44000 \text{ kJ mol}^{-1}}{119 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 369,7 \text{ K} = 94,8 \text{ }^\circ C$
- Temperaturer over 100 $^\circ C$. Det er da koking skjer.

OPPGAVE 4

- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R$
- $$\ln K_1 = -\Delta H^\circ/RT_1 + \Delta S^\circ/R$$

$$\ln K_2 = -\Delta H^\circ/RT_2 + \Delta S^\circ/R \quad | \times (-1)$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\Delta H^\circ/RT_1 + \Delta S^\circ/R + \Delta H^\circ/RT_2 - \Delta S^\circ/R = \Delta H^\circ/RT_2 - \Delta H^\circ/RT_1$$

$$\ln(K_1/K_2) = \Delta H^\circ/R(1/T_2 - 1/T_1)$$
- $\ln(K_1/K_2) = -81000/8,31 \times (1/373 - 1/298) = 6,57 \Rightarrow K_1/K_2 = 716 \Rightarrow K_2 = 1,2 \times 10^{-3}/716 = 1,7 \times 10^{-6}$
- $\ln(K_1/K_2) = 81000/8,31 \times (1/373 - 1/298) = -6,57 \Rightarrow K_1/K_2 = 1,4 \times 10^{-3} \Rightarrow K_2 = 1,2 \times 10^{-3}/1,4 \times 10^{-3} = 0,86$
- $H_2O(l) = H_2O(g)$
- $K = \frac{P_{H_2O}}{a_{H_2O}} = P_{H_2O}$ når vi antar at det er rent vann.
- $K = 1$. (Ved kokepunktet er det likevekt.)
- $K_1 = P_{H_2O}$ ved temperatur 1 (forkortet P_1), og $K_2 = P_{H_2O}$ ved temperatur 2 (forkortet P_2). ΔH i lign. b) blir dermed fordampningsvarmen for vann, ΔH_{vap} .

OPPGAVE 5

- 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

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

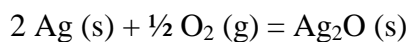
$$K = \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \right)_{\text{eq}}^{-\frac{1}{2}} = e^{4,44} = 84,8$$

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

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

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ, \Delta S^\circ \text{ konstant} & \Rightarrow \ln \frac{K_T}{K_{298}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \\ & \Rightarrow 0,78 - 4,44 = \frac{-31000}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \\ & \Rightarrow \mathbf{T = 421 \text{ K}} \text{ (spaltningstemperaturen)} \end{aligned}$$

Alternativ løsning av spm. b:



S°

43

205

121

$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

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

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

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

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

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

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

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

OPPGAVE 6

$$\Delta S_{\text{vap}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{T_{\text{kp}}}$$

Forbindelse	$\frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\text{Kokepunkt}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}}{\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$
Cl ₂	20,4	238,5	85,5
C ₆ H ₆	30,8	353	87,3
CHCl ₃	29,4	334	88,0
PbCl ₂	104,0	1145	90,8
H ₂ O	40,7	373	109,1

$\Rightarrow \Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$ er tilnærmet like stor for alle forbindelser, men øker noe med polaritet og ordning i væske, særlig på grunn av hydrogenbindinger i H₂O.