

TMT4110 KJEMI



LØSNINGSFORSLAG TIL ØVING NR. 7, VÅR 2015

OPPGAVE 1

- a) Energi kan ikke forsvinne eller oppstå, bare omdannes. Energiøkningen i et system er tilført varme minus arbeid utført på omgivelsene. Det er flere mulige likeverdige formuleringer, for eksempel $\Delta E = q - w$, energiøkningen er varme tilført minus arbeid utført på omgivelsene.
- b) At entalpiendringen er uavhengig av veien.
- c) Hvis en reaksjon **c** er summen av to reaksjoner **a** og **b**, vil $\Delta H_c = \Delta H_a + \Delta H_b$
- d) Entalpi betyr varmeinnhold. Når et stoff varmes opp ved konstant trykk, er den tilførte varmen lik økningen i entalpi.
- e) ΔH gir beskjed om varmetviklingen fra en kjemisk reaksjon (eventuelt den varmetviklingen som hadde funnet sted dersom reaksjonen hadde skjedd).

$$-\Delta H = q_{\text{utviklet}}$$

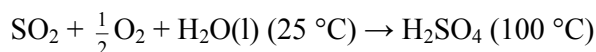
f) $\Delta H^\circ(\text{rx}, 25^\circ\text{C}) = -814 \text{ kJ} - (-297 \text{ kJ} + 1/2 \times 0 \text{ kJ} - 286 \text{ kJ}) = \underline{-231 \text{ kJ}}$

g) $\Delta H = \sum C_p^\circ \Delta T$ for alle komponentene.

$$\sum C_p^\circ (\text{reaktanter}) = (40 + 1/2 \times 29 + 75) \text{ J/K} = 129,5 \text{ J/K}$$

$$\Delta H = \sum C_p^\circ \Delta T = 129,5 \text{ J/K} \times 75 \text{ K} = 9712,5 \text{ J} = \underline{9,7 \text{ kJ}}$$

- h) Man tar utgangspunkt i at entalpien er en tilstandsfunksjon. Betrakt følgende reaksjon:



ΔH for reaksjonen kan vi finne på to måter: enten ved at vi først varmer opp reaktantene og lar dem reagere ved 100°C , eller ved at vi lar dem reagere ved 25°C og så varmer opp produktene til 100°C . Svaret må bli det samme i begge tilfellene, for ΔH er en tilstandsfunksjon. Hvis alle stoffene er i standardtilstand, får vi:

$$\Delta H (\text{oppvarming av reaktanter}) + \Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ(\text{rx}, 25^\circ\text{C}) + \Delta H (\text{oppvarming av produkter})$$

Dette kan vi skrive som:

$$\sum C_p^\circ (\text{reaktanter}) \times \Delta T + \Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ(\text{rx}, 25^\circ\text{C}) + \sum C_p^\circ (\text{produkter}) \times \Delta T$$

Eller:

$$\Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ(\text{rx}, 25^\circ\text{C}) + \sum C_p^\circ (\text{produkter}) \times \Delta T - \sum C_p^\circ (\text{reaktanter}) \times \Delta T$$

Siden

$$\Delta C_p^\circ = \Sigma C_p^\circ (\text{produkter}) - \Sigma C_p^\circ (\text{reaktanter})$$

er

$$\Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ(\text{rx}, 25^\circ\text{C}) + \Delta C_p^\circ \times \Delta T$$

som vi skulle bevise.

For å finne verdien av $\Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C})$:

$$\Delta C_p^\circ = \Sigma C_p^\circ (\text{produkter}) - \Sigma C_p^\circ (\text{reaktanter}) = 139 \text{ J/K} - 129,5 \text{ J/K} = 9,5 \text{ J/K}$$

$$\underline{\Delta H^\circ(\text{rx}, 100^\circ\text{C})} = -231 \text{ kJ} + 0,0095 \text{ kJ} \times 75 \text{ K} = -230,29 \text{ kJ} \approx \underline{-230 \text{ kJ}}$$

i) Forskjellen er ca 1 kJ, eller knapt 0,5 %.

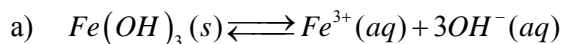
Legg merke til at benevnningen i denne beregningen refererer til reaksjonsligningene slik de er skrevet. Vi skriver derfor kJ og ikke kJ/mol fordi antall mol varierer fra specie til specie.

Husk at ΔH for en reaksjon $aA + bB = cC + dD$ er

$$c \text{ mol} \times \Delta H_{f,C} \text{ kJ/mol} + d \text{ mol} \times \Delta H_{f,D} \text{ kJ/mol} - a \text{ mol} \times \Delta H_{f,A} \text{ kJ/mol} - b \text{ mol} \times \Delta H_{f,B} \text{ kJ/mol}$$

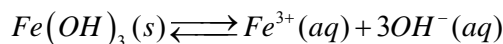
Den endelige benevnning for ΔH er derfor kJ.

OPPGAVE 2



Likevektsuttrykk: $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2,0 \cdot 10^{-39}$

Dersom vi ser bort fra vannets egenprotolyse og setter $[\text{Fe}^{3+}] = x$, $[\text{OH}^-] = 3x$ får vi:
 $x = 9,3 \cdot 10^{-11}$. Men det betyr at hydroksidionkonsentrasjonen er mindre enn i rent vann
 noe som ikke kan være korrekt. Hydroksidionkonsentrasjonen er her ikke bestemt av
 mengden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ løst, men av vannets egenprotolyse



Før	0	$1 \cdot 10^{-7}$
Δ	+x	+3x
Etter	x	$1 \cdot 10^{-7} + 3x$

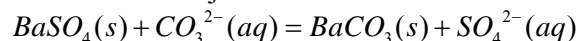
Antar at $x \ll 1 \cdot 10^{-7}$, og får $[\text{Fe}^{3+}] = x$ og $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$.

$$x(1 \cdot 10^{-7})^3 = 2,0 \cdot 10^{-39} \Rightarrow x = [\text{Fe}^{3+}] = 2,0 \cdot 10^{-18} \text{ mol/L}$$

Molvekten for $\text{Fe}(\text{OH})_3$ er 106,9 g/mol. Man kan dermed løse

$2,0 \cdot 10^{-18} \text{ mol/L} \cdot 106,9 \text{ g/mol} = 2,1 \cdot 10^{-16} \text{ g jernhydroksid i 1 L vann for å få en mettet løsning}$

b) Vi kan skrive reaksjonen:



Begge stoffene er tungt løselige. Likevektsuttrykket er:

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

og gjelder så lenge fast bariumsulfat og fast bariumkarbonat er tilstede og står i kontakt med løsningen. Dette vil være tilfellet da noe fast bariumkarbonat blir dannet i oppløsningsprosessen. Likevektskonstanten kan beregnes fra de to løselighetsproduktene

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{sp} = 1,0 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_{sp} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

Disse to likevektene må være oppfylt samtidig når løsningen er i likevekt med både fast bariumsulfat og fast bariumkarbonat. K for reaksjonen blir da:

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{5,5 \cdot 10^{-10}} = 0,182$$

En høy(ere) K viser at likevekten er forskjøvet (mer) mot høyre.

OPPGAVE 3

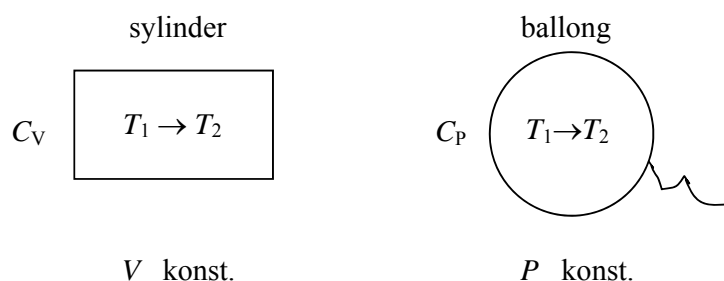
- | | |
|------|---|
| i) | d |
| ii) | a |
| iii) | a |
| iv) | b |
| v) | d |

OPPGAVE 4

- 0, 0, -286, -293, 0, -92, -167, -167, -230, 0, 143. Benevning for alle: kJ/mol
- Verdiene for grunnstoffene i sin stabile tilstand. Disse er ved 25 °C pr. definisjon lik 0. O₃ er et grunnstoff, men ikke den stabile form av oksygen.
- $(1 \text{ mol}) \times (-143 \text{ kJ/mol}) - (-3/2 \text{ mol}) \times (0 \text{ kJ/mol}) = -143 \text{ kJ}$
- $(2 \text{ mol}) \times (-143 \text{ kJ/mol}) - (-3 \text{ mol}) \times (0 \text{ kJ/mol}) = -286 \text{ kJ}$
- Reaksjonen går sannsynligvis til høyre. Men ΔH er ikke den eneste egenskap som bestemmer retningen på reaksjonen.
- Like lett. Det er samme reaksjon. Men når reaksjonsligningen multipliseres med en faktor, som her, multipliseres også ΔH med den samme faktor.
- $\Delta H^\circ = -286 \text{ kJ/mol} - (-293 \text{ kJ/mol}) = 7 \text{ kJ/mol}$. Dette er smelting av is. Slik reaksjonen er skrevet, vil den kreve varme, ΔH° blir positiv.

- h) Avviket skyldes at ΔH° 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 i 5.utg, s. 52 i 7.utg).
- 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 5



Vi husker at for en ideell gass er

$$C_P = C_V + R \quad \Leftrightarrow \quad C_V - C_P = -R$$

$$q_V(\text{sylinder}) - q_P(\text{ballong}) = n \cdot C_V(T_2 - T_1) - n \cdot C_P(T_2 - T_1) = n \cdot (T_2 - T_1)(C_V - C_P) = n \cdot (T_2 - T_1)(-R)$$

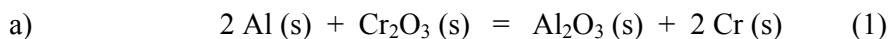
$$\Rightarrow q_V(\text{sylinder}) - q_P(\text{ballong}) < 0 \quad (T_2 - T_1 > 0)$$

$$q_V(\text{sylinder}) < q_P(\text{ballong})$$

Vi vil altså trenge en mindre varmemengde for å heve temperaturen i sylindren!

Husk: For å heve temperaturen i ballongen fra T_1 til T_2 må det samtidig utføres et volumarbeid.

OPPGAVE 6



ΔH_f°	0	-1140	-1676	0	kJ mol^{-1}
S°	28	81	51	24	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ΔG_f°	0	-1058	-1582	0	kJ mol^{-1}

ΔH° beregnes ut fra at

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

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)}) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{Cr (s)}) - \Delta H_f^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)}) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{Al (s)})$$

ΔH_f° er gitt i tabell 5 i SI.

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

ΔS° 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.

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)}) + 2 \cdot S^\circ(\text{Cr (s)}) - S^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)}) - 2 \cdot S^\circ(\text{Al (s)})$$

$$\Delta S^\circ = 51 + 2 \times 24 - 81 - 2 \times 28 = \underline{-38 \text{ J/K}}$$

Vi kan beregne ΔG° ved hjelp av:

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

hvor standard molar fri energi for dannelse, ΔG_f° , ved 25 °C er gitt i tabell 5 i SI.

$$\Delta G^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (s)}) + 2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Cr (s)}) - \Delta G_f^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ (s)}) - 2 \cdot \Delta G_f^\circ(\text{Al (s)})$$

$$\Delta G^\circ = -1582 + 2 \times 0 - (-1058) - 2 \times 0 = \underline{-524 \text{ kJ}}$$

ΔG° kan også beregnes når ΔH° og ΔS° er kjent:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \text{ hvor } T = 298,15 \text{ K}$$

$$\Delta G^\circ = -536 - 298,15 \times (-38) \times 10^{-3} = \underline{-525 \text{ kJ}}$$

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

(Husk at S° er gitt i J K^{-1} mens ΔH° er gitt i kJ. Derfor multipliserer vi med 10^{-3} for å få det hele i kJ.)

Tilsvarende fremgangsmåte gir for reaksjon (2):

	$\text{CaO (s)} + \text{SO}_3 \text{ (g)} = \text{CaSO}_4 \text{ (s)}$	(2)
ΔH_f°	-635 -396 -1434	kJ mol^{-1}
S°	38 257 107	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ΔG_f°	-603 -371 -1322	kJ mol^{-1}

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

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

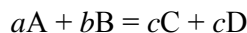
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -403 - 298,15 \times (-188) \times 10^{-3} = \underline{-347 \text{ kJ}}$$

$\Delta H^\circ < 0$ 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

$$H_T - H_{298} = \int_{298}^T C_p dT$$

Dette er i samsvar med definisjonsligningen for C_p . Legg merke til at denne differensen skriver vi ikke som ΔH . Vi vil betrakte reaksjonen



Entalpiendringen ved temperaturen T er da gitt ved ligningen

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

der

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= c C_p(C) + d C_p(D) - (a C_p(A) + b C_p(B)) = \\ &= \sum C_p(\text{produkter}) - \sum C_p(\text{reaktanter}) \end{aligned}$$

ΔC_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

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

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.

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