

## Termoøving 6

### Kjapp teori

- 1) Kjemisk potensial er et mål på hvor en forbindelse "ønsker" å gå ut av en tilstand ved en kjemisk reaksjon eller faseovergang. Altså en form for potensiell energi.

Sammenheng  $f$  og  $a$ :

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{p^\circ}$$

- 2) Den kan brukes til å finne entalpiendringen for en reaksjon ved en temperatur  $T$ .

- 3) Man starter med å se på  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$  for en prosess i et lukket system.  $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ . Ved å sette inn definisjonen av Gibbs energi og rydde litt ender man med Gibbs Helmholtz likning.

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p\right] = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

### Oppgave 1

1)  $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p\right] = -\frac{\Delta H}{T^2}$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-RT \ln K}{T}\right)\right] = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

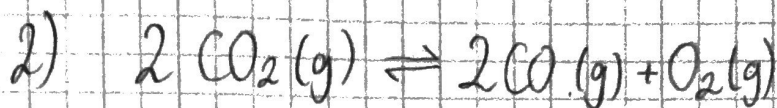
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \left(\text{Siden } d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{T^2}\right)$$

$$d \ln K = -\frac{\Delta H}{R} d\left(\frac{1}{T}\right), \text{ integrerer, antar } \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \approx 0$$

$$\Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} d \ln K = -\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \Delta H^\circ d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln \left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}\right) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

• Kan skrive det fulle uttrykket også, men det er ikke og stygt.



Antar konstant  $\Delta_r H^\circ$  for temperature  $T$

Tenker oss at vi starter med partialtrykk 1 bar  $\text{CO}_2(\text{g})$   
og lar rx skje

| $P_i$ - partialtrykk | $\text{CO}_2$            | $\text{CO}$           | $\text{O}_2$          |
|----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Før                  | 1                        | 0                     | 0                     |
| 1000K $\Delta$       | $-2 \cdot 10^{-7}$       | $+2 \cdot 10^{-7}$    | $+1 \cdot 10^{-7}$    |
| 1000K etter          | $1 - 2 \cdot 10^{-7}$    | $2 \cdot 10^{-7}$     | $1 \cdot 10^{-7}$     |
| 1400K $\Delta$       | $-1,27 \cdot 10^{-4}$    | $+1,27 \cdot 10^{-4}$ | $+6,35 \cdot 10^{-5}$ |
| 1400K etter          | $1 - 1,27 \cdot 10^{-4}$ | $1,27 \cdot 10^{-4}$  | $6,35 \cdot 10^{-5}$  |

$$T_1 = 1000 \text{ K} \Rightarrow K_1 = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2} \cdot \frac{1}{P_0} = \underline{4 \cdot 10^{-21}}$$

$$T_2 = 1400 \text{ K} \Rightarrow K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2} \cdot \frac{1}{P_0} = \underline{1,02 \cdot 10^{-12}}$$

Gibbs Helmholtz +  $\Delta_r H^\circ$  antatt konstant:

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{R \cdot \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = -563389 \text{ J/mol}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\Delta_r H^\circ = -563,4 \text{ kJ/mol}}}$$

$$\Delta_r G_1^\circ = -RT_1 \ln K_1$$

$$= -R \cdot 1000 \text{ K} \cdot \ln 4 \cdot 10^{-21} \Rightarrow \underline{\underline{\Delta_r G_1^\circ = 390,5 \text{ kJ/mol}}}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \Rightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ}{T} = \frac{-563,4 \text{ kJ/mol} - 390,5 \text{ kJ/mol}}{1000 \text{ K}}$$

$$\underline{\underline{\Delta_r S^\circ = 172,9 \text{ J/K mol}}}$$

# Oppgave 2

|          |          |
|----------|----------|
| A        | B        |
| 2,5 L    | 2,5 L    |
| $N_2(g)$ | $H_2(g)$ |
| 1 bar    | 1 bar    |

$$25^\circ C = 298 K$$

Ideell gass

Brakte  $G_m^\circ$

Korrigerer

inn  $n_i$

i neste linje

$$G_{for} = G_A^\circ + RT \ln\left(\frac{P_A}{P_0}\right) + G_B^\circ + RT \ln\left(\frac{P_B}{P_0}\right)$$

$$G_{etter} = G_A^\circ + RT \ln\left(\frac{P_A}{P_0}\right) + G_B^\circ + RT \ln\left(\frac{P_B}{P_0}\right)$$

$$\Delta G = G_{etter} - G_{for} = RT \left( n_A \ln\left(\frac{P_A}{P_{A0}}\right) + n_B \ln\left(\frac{P_B}{P_{B0}}\right) \right)$$

$$P_{A0} = \frac{n_A RT}{V_A}, P_A = \frac{n_A RT}{V} \Rightarrow \frac{P_A}{P_{A0}} = \frac{V_A}{V} = \frac{1}{2}, \text{ samme for B}$$

$$n_A = n_B \text{ (samme } P_i, V_i \text{ og } T)$$

$$n_{tot} = n_A + n_B = 2n_A = 2 \cdot \frac{P_{A0} V_A}{R \cdot T}$$

$$\Delta G = n_{tot} RT \ln \frac{1}{2} = 2 P_{A0} V_A \cdot \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -346,6 J$$

$$\Delta S = -R (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$x_A = x_B = 0,5, n_A + n_B = n_{tot}$$

$$\Delta S = -R n_{tot} \ln \frac{1}{2} = -\frac{\Delta G}{T} = 1,16 J/K$$

$$\underline{\underline{\Delta G = -346,6 J, \Delta S = 1,16 J/K}}$$

$$2) \text{ For at } n_A = 3n_B \Rightarrow n_{tot} = 3n_B + n_B = 4n_B$$

For Gibbs energien er alt likt utenom  $n_{tot}$  som er dobbelt så stor som den var: (ettersom  $\frac{P_A}{P_{A0}} = \frac{V_A}{V} = \frac{1}{2}$ ):

$$\Delta G = 2 \cdot -346,6 J = -693,2 J$$

$$1) \text{ For } \Delta S = -\frac{\Delta G}{T} = \frac{-693,2 J}{298 K} = 2,33 J/K$$

$$\underline{\underline{\Delta G = -693,2 J, \Delta S = 2,33 J/K}}$$

### Oppgave 3

$$1) \Delta_r H^\circ = H^\circ(\text{prod}) - H^\circ(\text{reak}) = 2 \cdot (-112,9) - (0 - 392,9) \text{ kJ/mol}$$
$$\underline{\underline{\Delta_r H^\circ = 167,1 \text{ kJ/mol}}}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot 198,6 - (5,7 + 213,6) \text{ J/K.mol}$$

$$\underline{\underline{\Delta_r S^\circ = -175,9 \text{ J/K.mol}}}$$

$$2) \text{ Oppgitt: } \Delta C_p = 0$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T \underbrace{\Delta C_p}_{=0} dT' = \underline{\underline{\Delta_r H^\circ(T_{\text{ref}})}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_{\text{ref}}), \Delta_r H^\circ \text{ er uavhengig av } T.}}$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T \underbrace{\frac{C_p}{T}}_{=0} dT' = \underline{\underline{\Delta_r S^\circ(T_{\text{ref}})}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_{\text{ref}}), \Delta_r S^\circ \text{ er uavhengig av } T.}}$$

$$298\text{K: } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 167,1 \text{ kJ/mol} - 298 \cdot 175,9 \text{ J/K.mol}$$

$$\underline{\underline{\Delta_r G^\circ = 114,7 \text{ kJ/mol}}}$$

$$3) \ln K = - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \quad (\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T - 298\text{K}))$$
$$\underline{\underline{K = e^{-\Delta_r G^\circ(T)/RT}}}$$

$$K = \frac{a_{\text{CO}}^2}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_c} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{1}{P^\circ}, \quad \underline{\underline{K = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot P^\circ}}}$$

$$4) \text{ Gassfase består av CO og CO}_2, X = \text{molfraksjon CO}$$

$$K = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot P^\circ} = \frac{(X \cdot P_T)^2}{(1-X) \cdot P_T \cdot P^\circ} = \underline{\underline{\frac{X^2}{1-X} \cdot \frac{P_T}{P^\circ}}}$$

5). Fra uttrykket i 3,  $(\ln K)$  ser vi at  $K$  øker når  $T$  øker slik at ved konstant  $P_r$  og økende  $T$ , vil  $P_{CO_2}$  øke, og  $P_{CO}$  minke.

• Ved Le Chateliers, vil likevekten gå mot venstre når trykket øker.

6)  $m_{CO_2} = 4,4 \text{ g}$   $\rho = 36 \text{ g/mol}$

$V = 1 \text{ L}$ ,  $T = 1273 \text{ K}$

La  $X_{CO_2}$  være molfraksjonen av  $CO_2$ -gass

$$\Rightarrow X_{CO_2} \cdot 44 \text{ g/mol} + (1 - X_{CO_2}) \cdot 28 \text{ g/mol} = 36 \text{ g/mol}$$

$$X_{CO_2} \cdot 16 \text{ g/mol} = 8 \text{ g/mol}$$

Antall mol  $CO_2$  før rx:

$$n_{CO_2} = \frac{4,4 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$$

$$X_{CO_2} = \frac{1}{2} \Rightarrow X_{CO} = \frac{1}{2}$$

Etter rx:  $X$  = endring i mol.

$$n_{CO_2} = n_{CO} = \frac{1}{2} n_{\text{tot}}, \quad 0,1 - x = 2x \Rightarrow 3x = 0,1$$

$$n_{\text{tot}} = 2 \cdot 2x = \frac{4}{30} = \frac{2}{15}$$

$$x = \frac{1}{30}$$

$$P_T = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V} = \frac{2 \cdot 8,315 \cdot 1273}{15 \cdot 10^{-3}} \text{ Pa} = 141133 \text{ Pa} = 14,1 \text{ bar}$$

$$K = \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{P_r}{P^0} = \frac{0,5^2}{0,5} \cdot \frac{14,1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 7,06$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -20,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\underline{P_r = 14,1 \text{ bar}, K = 7,06, \Delta_r G^\circ = -20,7 \text{ kJ/mol}}$$

7) Innholdet av CO vil økte ved Le Chateliers prinsipp.  
Ettersom  $2CO$  kan omdannes til  $CO_2$ , hvilket gir mindre gassmolekyl i beholderen.

8) Innholdet av CO vil øke ettersom trykket av gassen vil økte.  
Ved Le Chateliers

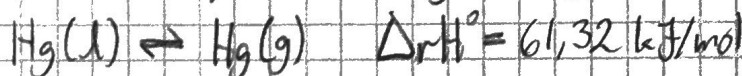
### Oppgave 4

1)  $\Delta_f H^\circ = 61,32 \text{ kJ/mol}$ ,  $S^\circ = 175 \text{ J/mol K}$

$H_2(g)$  og  $Ar(g)$  er de mest vanlige formene av H og Ar  
de har derfor  $\Delta_f H^\circ = 0$

$\Rightarrow$  Vi ser på  $Hg(g)$

Den mest vanlige formen av Hg er  $Hg(l)$



$$\Delta_r C_p = (21 - 28) \text{ J/K mol} = -7 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta_f H^\circ(373 \text{ K}) = \Delta_f H^\circ(273 \text{ K}) + \Delta_r C_p \cdot \Delta T$$

$$\Delta_f H^\circ(373 \text{ K}) = 60,8 \text{ kJ/mol}$$

$$H = U + pV \Rightarrow \Delta U = \Delta H - RT \quad \leftarrow \text{ideell gass}$$

$$\Delta U = (60,8 \cdot 10^3 - 8,314 \cdot 373) \text{ J/mol}$$

$$\Delta U = 57,70 \text{ kJ/mol}$$

2) Første lov:  
(kan omformes til)  
(ved andre lov)

$$dU = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{p}{T} dV$$

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{p}{T} dV$$

$$\underline{dS = \frac{3}{2} \frac{R}{T} dT - \frac{R}{V} dV}$$



Ideell gass:  $PV = RT$  (1 mol)

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{V}$$

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

$$\Rightarrow dU = C_V dT$$

\*Ideell gass\*

$$\Rightarrow dU = \frac{3}{2} R dT$$

3) Det betyr at  $S$  er en funksjon som avhenger av to variabler,  $T$  og  $V$ .

Integrering av uttrykket fra 2):

$$\Delta S_m = \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\text{Ideell gasslov} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{RT_2/P_2}{RT_1/P_1} = \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2}$$

$$\Delta S_m = \frac{3}{2} R \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln\left(\frac{T_2 P_1}{T_1 P_2}\right)$$

Setter inn:  $T_2 = 373\text{K}$ ,  $T_1 = 298\text{K}$ ,  $p_1 = 1\text{ bar}$ ,  $p_2 = 2\text{ bar}$

$$\Rightarrow \Delta S_m = -1,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S_m = S_{100^\circ\text{C}} - S^\circ \Rightarrow S_{100^\circ\text{C}}^\circ = -1,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K} + 175 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\underline{S_{100^\circ\text{C}}^\circ = 173,9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}}$$

$$4) dG_m = V_m dP - S_m dT, \text{ ideell gasslov: } V_m = \frac{RT}{P}$$

Ved å anta konstant temperatur ( $dT=0$ )

$$dG_m = \frac{RT}{P} dP$$

$$\Delta G_m = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \quad \text{setter inn standardbetingelser:}$$

$$G_m - G_m^\circ = RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$\underline{G_m = G_m^\circ + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad \square$$

$$\Delta G_m^\circ = \Delta_f H^\circ - T \Delta S_m^\circ = 61,32 \cdot 10^3 - 298 \cdot 175 \text{ J/mol} = 9170 \text{ J/mol}$$

$$\underline{\underline{\Delta G_m^\circ = 9,2 \text{ kJ/mol}}}$$