

## Kemiintroduktion för TM inför termodynamikkursen

Viss kunskap om kemiska ämnen behövs för säkerhetsprovet, men själva termodynamikkursen använder faktiskt obetydligt med "vanlig" kemi. Här sammanfattas de för termodynamikkursen viktigaste begreppen från K/Kf-teknologernas kemikurs i årskurs 1. Det handlar huvudsakligen om sådant som brukar kallas fysikalisk kemi. Nästan allt kommer att repeteras och fördjupas under kursen. Förutom att ge en uppfattning om "kemibakgrunden" kan delar av texten också fungera som ett stöd för teknologer som laborerar tidigt (laborationerna anges i texten). Ett urval av punkterna nedan tas upp under den förberedande föreläsningen för TM. Se kurshemsidan för mer information om de TM-specifika momenten.

### Massa, ämnesmängd, koncentration och densitet

1. Periodiskt system hittas på kurshemsidan under "Dokument/Övningar". Används för att hitta molmassor, naturkonstanter och omvandlingsfaktorer. Får tas med till tentamen.
2. Ämnesmängd ( $n$ ): 1 mol. Antalet atomer i exakt 12 g  $^{12}\text{C}$ . Detta antal ges av Avogadros konstant,  $N_A \approx 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
3. Molmassan från periodiska systemet,  $M$ , är alltså massan i gram av en mol atomer (medelvärde över isotoperna). Ett givet prov som har massan  $m$  motsvarar ämnesmängden  $n$  och antalet atomer  $N$ ,

$$n = \frac{m}{M}, \quad N = nN_A.$$

*OBS!* Tänk på att ange  $M$  i  $\text{kg mol}^{-1}$  om du anger  $m$  i  $\text{kg}$ !

4. Massan från periodiska systemet kan också uppfattas som atomens (medel)massa i atommasseenheter (u),

$$1 \text{ u} = \frac{m(^{12}\text{C})}{12} = \frac{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{N_A} \approx 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

5. Vatten ( $\text{H}_2\text{O}$ ) har medelmolmassan  $M = 2 \times 1.0079 + 15.9994 = 18.0152 \text{ g mol}^{-1}$ . Vätskeformigt vatten vid  $20^\circ\text{C}$  har densiteten  $\rho = 998.23 \text{ kg m}^{-3}$ . Från detta kan vi beräkna molvolymen för  $\text{H}_2\text{O}(l)$  vid denna temperatur:

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m/M} = \frac{M}{m/V} = \frac{M}{\rho} \approx 18.0471 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

6. Halter anges ofta som molära koncentration, dvs ämnesmängd per volymenhet,

$$c = \frac{n}{V}.$$

Enheten 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  betecknas 1 M ("en molar"). Exempel: En fysiologisk koksaltlösning innehåller 9 mg NaCl per ml. Beräkna molära koncentrationen av NaCl.  $M = 22.99 + 35.45 = 58.44 \text{ g mol}^{-1}$ .

$$c = \frac{m/M}{V} = \frac{9 \cdot 10^{-3} / 58.44}{1.0 \cdot 10^{-3}} \approx 0.15 \text{ mol dm}^{-3} = 150 \text{ mM}.$$

7. "Halt" av rent ämne. Vilken molär koncentration har rent vatten vid  $20^\circ\text{C}$  (jfr. punkt (5))?

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V} = \frac{\rho}{M} \approx 55410 \text{ mol m}^{-3} \approx 55 \text{ M}.$$

### Idealgas och partialtryck

8. Ideal gas: Punktformiga molekyler som ej växelverkar med varandra. De kolliderar elastiskt med behållarens väggar, vilket ger upphov till trycket. Idealgaslagen:  $PV = nRT$  eller  $PV_m = RT$ . Detta är ett exempel på en tillståndsekvation. Trycket  $P$  i Pa (dvs  $\text{N m}^{-2}$ ),  $V$  i  $\text{m}^3$ , Gaskonstanten  $R \approx 8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , temperaturen  $T$  i Kelvin (K). Boltzmanns konstant är gaskonstanten per molekyl  $k_B = R/N_A \approx 1.380650 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ .

Molvolymer för en ideal gas vid 1 atm, dvs 101325 Pa, och  $25^\circ\text{C}$  (298.15 K) är  $V_m = RT/P \approx 0.024465 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \approx 24.5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

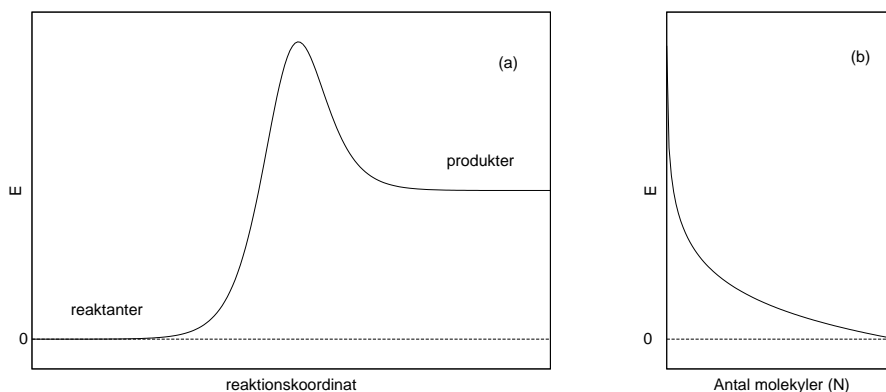
9. Definition av partialtrycket av en gas i en gasblandning med totaltrycket  $P$  och  $n_1, n_2, n_3, \dots$  mol av komponenterna ( $n = \sum_i n_i$ )

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} P = \frac{n_i}{n} P = y_i P, \quad y_i = n_i/n: \text{ molbråk}, \quad P = \sum_i P_i.$$

### Boltzmannfördelningen och kinetisk gasteori

10. Energins "tillgänglighet" (sannolikheten för att systemet har energin  $E$  vid temperaturen  $T$ ) är proportionell mot Boltzmannfaktorn:

$$\text{sannolikheten} \propto \underbrace{\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)}_{E \text{ i J}} \propto \underbrace{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}_{E \text{ i J mol}^{-1}}.$$



Figur 1: (a) Den potentiella energins variation längs reaktionskoordinaten för en typisk kemisk reaktion; (b) Hur antalet molekyler varierar med energin enligt Boltzmannfördelningen,  $N = N_0 \exp(-E/k_B T)$ , plottat som  $E$  vs  $N$ .

Boltzmannfaktorn  $\exp(-E/k_B T)$  dyker upp när vi studerar kemisk jämvikt eftersom det vanligen är skillnad i potentiell energi mellan reaktanter och produkter och att motsvarande energinivåer alltså populeras i olika grad, se Fig. 1. Boltzmannfaktorn kommer också in i den kemiska kinetiken (kemiska reaktioners hastighet). En hög barriär ( $E$ ) kan systemet endast komma över om temperaturen ( $T$ ) också är hög. I annat fall är det alldeles för få molekyler som har tillräcklig energi för att passera över barriären, vilket innebär försumbar reaktionshastighet.

11. En molekyls kinetiska energi i en given riktning:

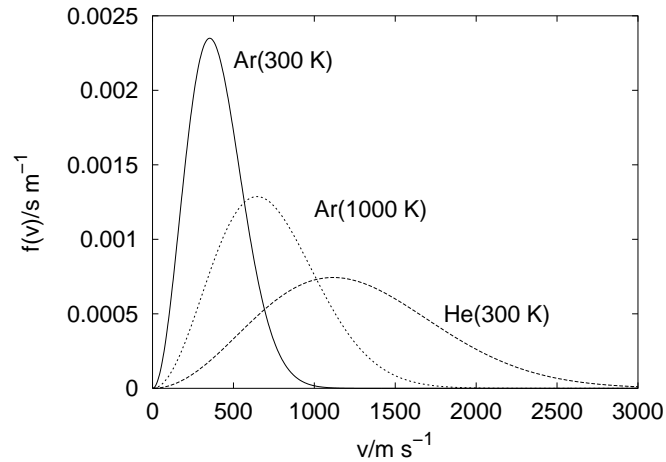
$$E_x = \frac{1}{2} m v_x^2.$$

12. Hastighetsfördelning i en given riktning för en molekyl i en gas med temperaturen  $T$  (jämför punkt 10 ovan):

$$f_1(v_x) \propto e^{-E_x/k_B T} \propto e^{-m v_x^2 / 2 k_B T}.$$

Sannolikheten att en molekyl har en hastighet mellan  $v_x$  och  $v_x + dv_x$  är alltså  $f_1(v_x) dv_x$ . Normering av sannolikhetstätheten ovan:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_1(v_x) dv_x = 1.$$



Figur 2: Fartfördelningen för helium och argon vid olika temperaturer. Sannolikheten att en molekyl har en fart mellan  $v$  och  $v + dv$  ges av uttrycket  $f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv$ .

13. Fartfördelning för en molekyl i rummet  $(x, y, z)$ :

$$f(v) \propto v^2 e^{-mv^2/2k_B T}, \quad v = |\mathbf{v}|.$$

Resultatet erhålls genom multiplikation av sannolikheterna i  $x$ -,  $y$ - och  $z$ -led, byte till sfäriskt polära koordinater samt integration över vinklarna. Normering av sannolikhetstätheten ovan:

$$\int_0^\infty f(v)dv = 1.$$

Normerade fartfördelningar för tre olika fall visas i Fig. 2.

14. Molekylens totala kinetiska energi:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2, \quad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

15. Medelvärde av en molekyls kinetiska energi (translationsenergin) vid temperaturen  $T$ :

$$\langle E_{tr} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m \int_0^\infty v^2 f(v)dv = \frac{3}{2}k_B T.$$

Resultatet erhålls alltså genom att beräkna väntevärdet av  $v^2$ , dvs andramomentet av fördelningen  $f(v)$ .

## Inre energi och värmekapacitet

16. En monoatomär ideal gasmolekyl (i sitt elektroniska grundtillstånd) har endast translationsenergi. Gasens inre energi per mol är (se punkt 15)

$$U = N_A \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} RT.$$

17. En molekyl kan, till skillnad från en atom, lagra energi även som rotationsenergi och vibrationsenergi (vid sidan av translationsenergi och elektronisk energi). Totalenergin kan approximeras som

$$E_{\text{total}} = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}}.$$

Dessutom tillkommer intermolekylär växelverkan, särskilt för kondenserade faser. Den genomsnittliga "mikroskopiska" energin kallas inre energi,  $U$ . Vi arbetar nästan uteslutande med *skillnader* i inre energi,  $\Delta U = U_f - U_i$  (slut- minus starttillstånd).

18. Värmekapaciteten vid konstant volym (isokor värmekapacitet):

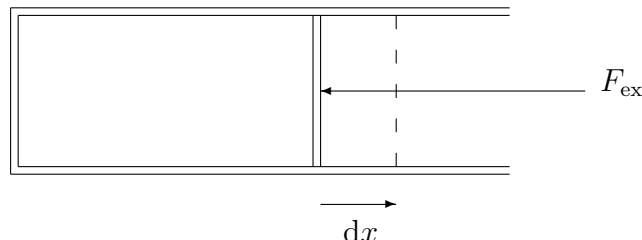
$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{Definition av isokor värmekapacitet})$$

$$C_V = \frac{3}{2} R \approx 12.472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{monoatomär ideal gas}).$$

Värmekapaciteten talar om hur mycket energi som måste tillföras för att höja temperaturen en Kelvin. Diatomära och polyatomära molekyler har högre värmekapacitet än atomer eftersom de har flera frihetsgrader som kan lagra energi.  $\text{N}_2(\text{g})$  har vid ej allt för hög temperatur  $C_V \approx 5R/2$  (translations- och rotationsbidrag till  $U$ ).

## Arbete, värme och första huvudsatsen

19. Första huvudsatsen (slutet system):  $dU = dQ + dW$ . Om energi i form av värme ( $dQ$ ) tillförs systemet eller om arbete ( $dW$ ) utförs på systemet ökar dess inre energi. Uträttat systemet arbete på omgivningen eller avger värme minskar dess inre energi. Första huvudsatsen uttrycker att energin bevaras.
20. Reversibel process: En reversibel process är en förändring som kan fås att gå i motsatt riktning genom en infinitesimal ändring av en variabel. Ett exempel: Värmeöverföringen mellan två kroppar med samma temperatur är reversibel. Om den ena kroppens temperatur höjs infinitesimalt kommer värme att flöda till den andra kroppen. Om istället kroppens temperatur sänks infinitesimalt kommer värme att flöda i motsatt riktning. Systemet befinner sig i termisk *jämavikt*.

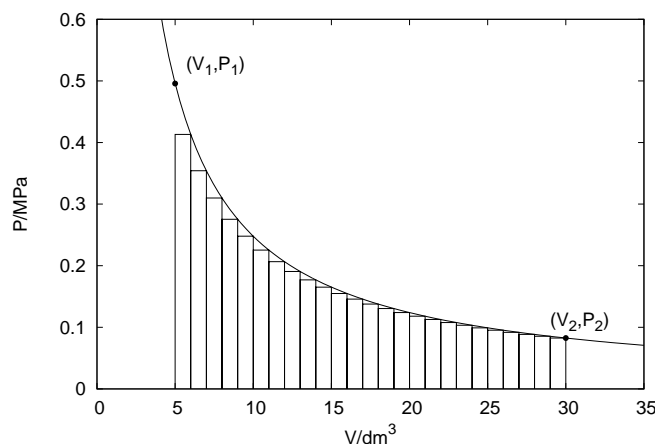


Figur 3: Illustration av expansions/kompressionsarbete. Arbetet ges av  $dW = -F_{\text{ex}}dx = -P_{\text{ex}}Adx = -P_{\text{ex}}dV$ , där  $A$  är kolvens area och  $dV = Adx$ .

21. Expansions/kompressionsarbete (EC-arbete): Arbetet som en expanderande gas utför på omgivningen eller det arbete som omgivningen utför på en gas vid kompression kan generellt skrivas som  $dW = -F_{\text{ex}}dx$ , där  $F_{\text{ex}}$  är det yttre trycket (arbete: "kraft gånger väg"), se Fig. 3. Tecknet har valts så att arbete utfört på systemet, dvs kompression, räknas positivt. Detta är i linje med definitionen av inre energi ovan.

En reversibel process är en process vid jämvikt. En sådan expansions/kompressionsprocess kan i princip åstadkommas om gasens tryck i cylindern är lika med det yttre trycket. Om det yttre trycket är infinitesimalt lägre expanderar gasen, om det är infinitesimalt högre komprimeras gasen. Betrakta en gas i en cylinder som är komprimerad av en kolv belastad med vikter. Vi kan närma oss en reversibel expansion av gasen genom att gradvis plocka bort vikter från kolven. Efter varje förändring kommer gasens tryck i kolven ( $P$ ) att vara lika med det yttre trycket ( $P_{\text{ex}} = F_{\text{ex}}/A$  enligt definitionen av tryck). För en reversibel process gäller hela tiden att  $P_{\text{ex}} = P$  vilket innebär  $dW = -PdV$ , se Fig. 3 Den (hypotetiska) reversibla processen sker oändligt långsamt och kan inte realiseras i praktiken. Eftersom många termodynamiska storheter (t.ex. inre energi) endast beror av systemets tillstånd och inte vägen dit, väljer man ofta en enkelt beräkningsbar reversibel väg vid problemlösning.

Figur 4 illustrerar expansion av 1 mol ideal gas vid  $25^\circ\text{C}$  från  $5 \text{ dm}^3$  till  $30 \text{ dm}^3$ . Expansionen sker i 25 steg mot ett konstant yttre tryck som ges av gasens sluttryck i varje steg, vilket ges av  $P_i = nRT/V_i$ . Efter varje volymändring får gasen anta sitt jämviktstryck innan nästa volymändring sker.



Figur 4: Expansion av 1 mol ideal gas vid 25°C från 5 dm<sup>3</sup> till 30 dm<sup>3</sup> i 25 delsteg. Kurvan motsvarar isotermen (konstant  $T$ )  $P = nRT/V$ .

Det utträttade arbetet på omgivningen i varje steg ges av  $W_i = -P_i\Delta V$ , där  $\Delta V = 1 \text{ dm}^3$ . Det totala arbete motsvarar alltså summan av rektanglarnas areor, vilket i det aktuella fallet med 25 delsteg är ca  $-4243.1 \text{ J}$  (negativt, dvs systemet utträttar arbete på omgivningen). I gränsen då antalet delsteg går mot oändligheten fås

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \approx -4441.7 \text{ J},$$

vilket motsvarar den reversibla processen. Detta är det maximala expansionsarbetet som kan tas ut.

### Entalpi och värmekapacitet vid konstant tryck

22. Generell definition av värmekapacitet ( $C$ ):  $Q = C\Delta T$ . Mer precist:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T}.$$

Värmekapaciteten talar om hur mycket energi som måste tillföras för att höja temperaturen en Kelvin. Värdet på  $C$  beror givetvis på ämnet och aggregationsformen, men också på de yttre betingelserna. Vi har redan (se punkt 18) betraktat värmekapacitet vid konstant volym. Från första huvudsatsen framgår att för en reversibel process i ett slutet system vid konstant volym ( $dV = 0$ ) gäller

$$dU = dQ + dW = dQ - PdV = dQ_V,$$

dvs den tillförda värmemängden  $Q_V$  kommer att motsvara ändringen av systemets inre energi  $\Delta U$ :

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{isokor värmekapacitet}).$$

23. Definition av entalpi:  $H = U + PV$ . Storheten dyker upp i samband med flödesarbete och då vi betraktar processer vid konstant tryck.
24. Värmekapacitet vid konstant tryck: För en reversibel process i ett slutet system som sker vid konstant tryck gäller

$$\begin{aligned} dH &= d(U + PV) = dU + PdV + VdP = \overbrace{dQ - PdV}^{dU} + PdV + VdP \\ &= dQ + VdP = dQ_P, \end{aligned}$$

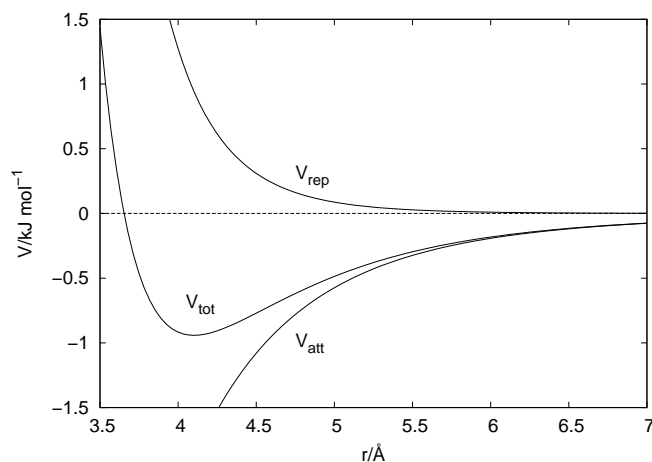
dvs vid konstant tryck ( $dP = 0$ ) är den värmemängd som systemet upptar från omgivningen lika med systemets entalpiändring. Värmekapaciteten ges alltså under dessa betingelser av

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_P}{\Delta T} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (\text{isobar värmekapacitet}).$$

För en ideal gas gäller (per mol)  $C_P = C_V + R$ . Värmekapaciteten vid konstant tryck är alltså större än vid konstant volym. Anledningen är att vid konstant tryck kommer en del av den värme vi tillför att utföra arbete på omgivningen då systemet expanderar. För kondenserade faser, som utvidgas obetydligt vid uppvärmning, är skillnaden mellan  $C_P$  och  $C_V$  liten.

Från punkt 18 framgår att diatomära gaser per mol har  $C_V = 5R/2$  och alltså  $C_P = 7R/2 \approx 29 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Om vi istället räknar per kg (dela med  $M$  i  $\text{kg mol}^{-1}$ ) finner vi för  $\text{N}_2$   $C_P \approx 1 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . För  $\text{H}_2$  fås  $C_P \approx 14 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . Den höga specifika värmekapaciteten är, vid sidan av den höga värmeledningsförmågan och den låga viskositeten, en anledning till att vätgas istället för luft ofta används för kylning av elektriska generatorer.





Figur 5: Växelverkan mellan två syremolekyler ( $\text{O}_2\text{-O}_2$ ) beskriven med den så kallade Lennard-Jonespotentialen. För  $\text{O}_2\text{-O}_2$  har parametrarna värdena  $\varepsilon = 0.94178 \text{ kJ mol}^{-1}$  och  $\sigma = 3.654 \text{ \AA}$ .

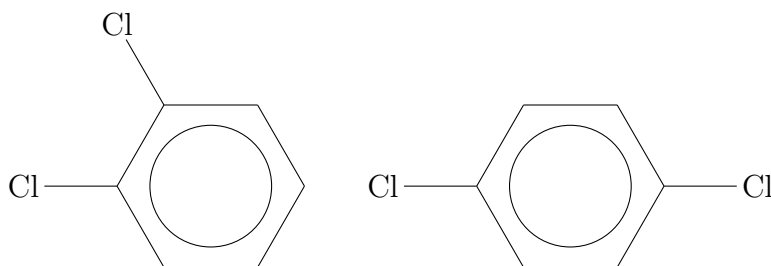
### Intermolekylär växelverkan

25. Icke-ideala effekter orsakas av intermolekylära krafter. Dessa kan beskrivas som en summa av attraktiva och repulsiva bidrag till den potentiella energin,  $V_{\text{tot}} = V_{\text{rep}} + V_{\text{att}}$ , se Fig. 5. Den enkla Lennard-Jonespotentialen har formen

$$V = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

där  $\varepsilon$  är gropdjupet och  $\sigma$   $r$ -värdet där  $V = 0$  ("molekyldiametern"). Det finns teoretiskt stöd för den attraktiva delen,  $V \propto -r^{-6}$  medan den repulsiva delen är mer approximativt beskriven med denna modell.

26. Så kallade dispersionskrafter (eller Londonkrafter) verkar mellan alla typer av atomer och molekyler. Dessa krafter kan uppfattas som orsakade av växelverkan mellan transienta dipoler som uppstår pga fluktuationer i elektronfördelningen runt molekylerna. En transient dipol i en molekyl inducerar en dipol i en närliggande molekyl, vilket leder till attraktion. Växelverkan blir kraftigare ju lättare det är att deformera elektronfördelningen (hög polariserbarhet). Stora molekyler med många elektroner attraherar varandra kraftigt (långa kolväten) medan små molekyler med hårt bundna elektroner växelverkar svagt (ädelgaser, extremfallet helium).



Figur 6: Strukturformlerna för två isomerer av  $C_6H_4Cl_2$ : 1,2-diklorbensenen (har dipolmoment) och 1,4-diklorbensenen (har ej dipolmoment).

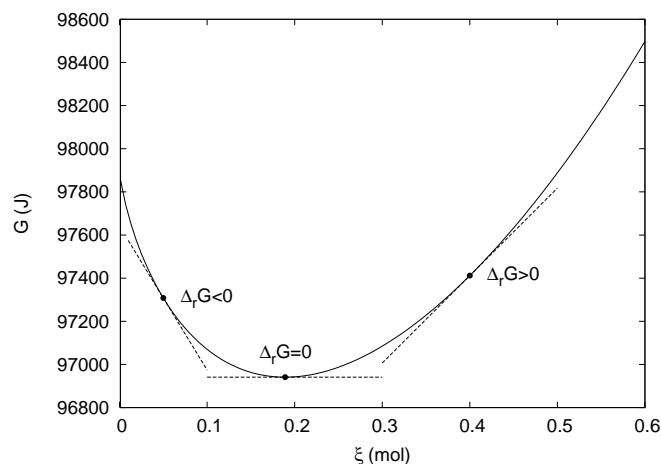
27. De attraktiva krafterna förstärks om molekylerna är polära, dvs om de har en osymmetrisk laddningsfördelning som ger upphov till ett permanent dipolmoment. Detta bidrar till att 1,2-diklorbensenen har något högre kokpunkt ( $179^\circ C$ ) än 1,4-diklorbensenen ( $174^\circ C$ ), som pga sin symmetri saknar dipolmoment, se Fig. 6. Förutom det elektrostatiske dipol-dipolbidraget och det alltid närvarande dispersionsbidraget tillkommer ett litet induktionsbidrag orsakat av att molekylens permanenta dipolmoment inducerar en dipol i en närliggande molekyl vars styrka beror av dipolmomentet och polariserbarheten (jfr. punkt 26).
28. Krafterna mellan vattenmolekyler är särskilt stark pga vätebindningar, de starka krafter som uppstår mellan väteatomen (med positiv partielladdning) i en molekyl och ett av syreatomens fria elektronpar i en annan molekyl. Vätebindningar bidrar till vattnets höga kokpunkt. Vätebindningar uppstår inte bara mellan OH-grupper (exemplifierat av vatten och alkoholer). Kravet är att väte skall vara bundet till en starkt elektronegativ atom med minst ett fritt elektronpar (N, O, F). Vätebindningar håller ihop DNA-molekylen och är viktiga för att förklara cellulosastrukturen.
29. Som nämndes inledningsvis i detta avsnitt finns också repulsiva krafter mellan molekyler. Molekyler har finit storlek. Kommer de nära varandra börjar elektronmolnen att överlappa och kärnornas repulsion att bli märkbar. Det är först vid höga tryck som repulsionen blir märkbar (det genomsnittliga avståndet mellan molekylerna minskar med  $P$ ). Hög temperatur (dvs hög kinetisk energi) förstärker betydelsen av den repulsiva delen av potentialen, se Fig. 5. Här kan nämnas en bättre beskrivning av den repulsiva delen av potentialen fås om  $1/r^{12}$ -termen (punkt 25) ersätts med en exponentialfunktion.

## Spontana processer, entropi, andra och tredje huvudsatsen

30. Entropi ( $S$ ): Ett mått på antalet sätt (antalet mikrotillstånd,  $p$  (med kursbokens beteckning)) som den tillgängliga energin kan lagras på i ett system. Den statistiska definitionen av entropi:  $S = k_B \ln p$ .
31. Andra huvudsatsen:  $dS \geq dQ/T$ . För en reversibel process gäller likhet, vilket gör att en alternativ entropidefinition är  $dS = dQ/T$  (reversibel process). Detta är den termodynamiska definitionen av entropi.
32. Tredje huvudsatsen:  $S(T) \rightarrow 0$  då  $T \rightarrow 0$  för en perfekt kristall. Den perfekta geometrin i kombination med avsaknaden av termisk rörelse (utöver nollpunktsvibrationen) gör att  $p = 1$  och  $S = 0$  enligt den statistiska definitionen (30). Eftersom  $S(0) = 0$  kan vi bestämma absoluta entropier även med den termodynamiska definitionen ovan (31).
33. En spontan process är en process där sluttillståndet motsvarar fler "mikrotillstånd" ( $p$ ) än begynnelsestillståndet. Sluttillståndet är alltså sannolikare än starttillståndet. För en sådan process ökar alltså entropin, dvs  $\Delta S > 0$ .
34. Betrakta en spontan process som sker vid konstant tryck ( $P$ ) och temperatur ( $T$ ). Systemets entropiändring är  $\Delta S$  och dess entalpiändring  $\Delta H = Q$  (se punkt 24). Det betyder att omgivningens värmemängd ändras med  $-Q = -\Delta H$  motsvarande entropiändringen  $-\Delta H/T$  (se punkt 31). Den *totala* entropiändringen för omgivning plus system, som måste vara positiv för en spontan process, ges alltså av

$$\Delta S_{\text{tot}} = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S > 0, \quad \text{dvs} \quad \Delta H - T\Delta S < 0.$$

35. Gibbs funktion (Gibbs fria energi):  $G = H - TS$ . Spontan process vid konstant ( $T, P$ ):  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ . Genom att införa  $G$  kan vi koncentrera oss på systemet. Vi har "byggt in" omgivningens entropiändring i funktionen. Notera att vid jämvikt är  $\Delta G = 0$  och alltså  $\Delta S = \Delta H/T$ .
36. Vid konstant ( $T, P$ ) kommer en spontan process, t.ex. dissociationen av dikvävetetroxid,  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ , att fortskrida så länge  $G$  minskar, se Fig. 7. När  $G$  har minimum har vi nått jämvikt. Då är fram- och återreaktionerna lika snabba. Jämviktskonstanten  $K$  (se punkt 43 nedan) kan relateras till ändringen i fri energi mellan produkter och

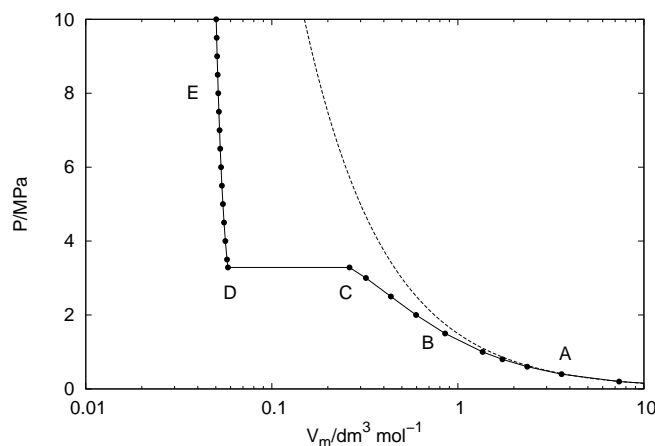


Figur 7: Hur Gibbs fria energi,  $G$ , varierar med reaktionsomsättningen för jämvikten  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  vid 298.15 K och totaltrycket 1 bar. Det numeriska värdet på reaktionsomsättningen,  $\xi$ , motsvarar andelen  $\text{N}_2\text{O}_4$  som dissocierat. Vid jämvikt har alltså ca 19% dissocierat.

reaktanter i sina standardtillstånd,  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$  (visas under kursern). Vi kan beräkna  $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$  för en given reaktion från tabelldata, se punkt 41, och kan alltså förutsäga jämviktskonstantens värde.

### Fasomvandlingar (Lab 1)

37. De intermolekylära krafterna möjliggör fasomvandlingar. Betrakta en mol gas i en cylinder med rörlig kolv, som i Fig. 3. Cylindern antas vara termostaterad. Tryck in kolven långsamt så att volymen minskar. Registrera trycket som funktion av volymen. Ett sådant  $PV$ -diagram vid 180 K för metan,  $\text{CH}_4$ , visas i Fig. 8 och jämförs med idealgaslagen. I området vid punkt A beter sig gasen i det närmaste idealt. Vid punkt B är avvikelserna märkbara. Vid punkt C börjar gasen kondensera och mellan C och D har vi ett tvåfasset med vätska och gas i jämvikt. Här är trycket konstant motsvarande ångtrycket (mättningsstrycket) vid temperaturen ifråga. Vid punkt D kondenserar den sista resten gas och vi får ett enfasset. Ytterligare volymminskning (punkt E) leder till mycket snabb tryckökning (vätskor har liten kompressibilitet).
38. Fasdiagram för metan, Fig. 9. Diagrammet visar vilken fas som är stabil beroende på tryck och temperatur. Längs kurvorna råder jämvikt mellan faserna på ömse sidor (**L**iquid–**V**apor, **L**iquid–**S**olid, **S**olid–**V**apor).



Figur 8:  $PV$ -diagram för metan. Isotermen motsvarar 180 K. Den streckade kurvan är idealgasresultatet,  $P = RT/V_m$ . Data från METHANE International thermodynamic tables of the fluid state – 13 (IUPAC), Blackwell, 1996.

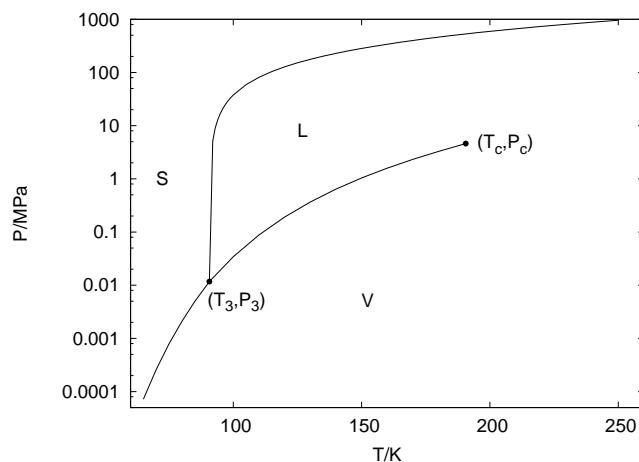
I diagrammet är trippelpunkten och den kritiska punkten markerade. Vid trippelpunkten är alla tre faserna (fast, vätska och gas) i jämvikt med varandra. Den kritiska punkten är den högsta temperatur där vätska och ånga står i jämvikt. Vid högre temperatur kan inte ångan kondenseras till vätska. I den kritiska punkten har vätskan och ångan samma densitet. Gränssytan mellan vätska och ånga försvinner alltså när man når den kritiska temperaturen.

39. Jämviktskurvorna mellan två faser av ett rent ämne beskrivs av Clapeyrons ekvation,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m},$$

där  $\Delta S_m$  och  $\Delta V_m$  är ändringen i molär entropi respektive molär volym för fasomvandlingen vid jämvikt. Eftersom jämvikt råder ( $\Delta G = 0$ ) kan ekvationen skrivas i termer av omvandlingsentalpi,  $\Delta H = \Delta S/T$ , istället för omvandlingsentropi (se punkt 35). Om kondenserad fas övergår i ånga kan ekvationen förenklas, vilket leder till Clausius-Clapeyrons ekvation:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + C.$$



Figur 9: Fasdiagram för metan. Data avseende ångbildning från vätska respektive smältning, dvs jämvikterna  $L \rightleftharpoons V$  och  $S \rightleftharpoons L$  från METHANE International thermodynamic tables of the fluid state – 13 (IUPAC), Blackwell, 1996. Data för sublimering, dvs jämvikten  $S \rightleftharpoons V$  är beräknad via Clausius-Clapeyrons ekvation (se punkt 39 nedan) med  $\Delta_{\text{sub}}H = 9.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  (från NIST Chemistry Webbook).

### Jämvikt och termokemi (Lab 2)

40. Betrakta ett kärl som delvis fylls med vatten och därefter tillsluts. Då kärlet värms till en viss temperatur noterar vi att vätskemängden till en början minskar. Efter en tid blir vätskenivån konstant. Systemet har nått jämvikt,  $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ . Partialtrycket av vattenånga är lika med vattens ångtryck vid temperaturen ifråga. Denna fysikaliska jämvikt är dynamisk. Vattenmolekyler lämnar ständigt vätskeytan, men lika många molekyler per tidsenhet går från ångfasen till vätskan. På motsvarande sätt är de kemiska framåt- och bakåtreaktionernas hastighet lika för jämvikten  $\text{NO}_2(g) + \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$  (se Fig. 7).
41. I databaser hittas bildningsentalpier ( $\Delta_f H^\ominus$ ), dvs entalpiskillnaden för den kemiska reaktion i vilken 1 mol av ämnet bildas ur sina grundämnen i deras respektive referenstillstånd (mest stabila formen vid standardtrycket  $P^\ominus = 1 \text{ bar}$  och temperaturen ifråga). Ett exempel: Betrakta reaktionen (R):  $2\text{NO}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$ . Från tabell kan vi hitta bildningsentalpier för alla reaktionsdeltagarna (298.15 K):

- (1)  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta_f H_1^\ominus = 33.18 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (2)  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) \quad \Delta_f H_2^\ominus = 90.25 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (3)  $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta_f H_3^\ominus = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Den sista "reaktionen" är med för fullständighetens skull (syre är redan i referenstillstånd). Vår reaktion (R) kan erhållas genom ta reaktion (2)×2 och dra bort reaktion (1)×2. Entalpiändringen för reaktion (R) kan på motsvarande sätt erhållas som  $\Delta H^\ominus = 2\Delta_f H_2^\ominus - 2\Delta_f H_1^\ominus = 114.14 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Generellt gäller

$$\Delta H^\ominus = \sum_{\text{produkter}} \nu_i \Delta_f H_i^\ominus - \sum_{\text{reaktanter}} \nu_i \Delta_f H_i^\ominus,$$

där  $\nu$  är de stökiometriska koefficienterna från reaktionsformeln.

42. Absoluta standardentropier ( $S^\ominus$ ) för ämnen finns i tabeller och  $\Delta S^\ominus$  för en reaktion kan beräknas analogt med standardreaktionsentalpier ovan, dvs

$$\Delta S^\ominus = \sum_{\text{produkter}} \nu_i S_i^\ominus - \sum_{\text{reaktanter}} \nu_i S_i^\ominus.$$

För exemplet ovan (41) gäller vid 298.15 K  $S^\ominus(\text{NO}_2) = 240.06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $S^\ominus(\text{NO}) = 210.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  och  $S^\ominus(\text{O}_2) = 205.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , dvs

$$\Delta S^\ominus = 2 \times 210.76 + 205.14 - 2 \times 240.06 = 146.54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

43. Jämviktskonstanten för gasfasjämvikten  $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  kan (med idealgasapproximation) skrivas

$$K = \frac{\prod_{\text{produkter}} (P_i/P^\ominus)^{\nu_i}}{\prod_{\text{reaktanter}} (P_i/P^\ominus)^{\nu_i}} = \frac{(P_{\text{NO}}/P^\ominus)^2 (P_{\text{O}_2}/P^\ominus)}{(P_{\text{NO}_2}/P^\ominus)^2}.$$

$K$  kan beräknas från  $\Delta G^\ominus$  för reaktionen via sambandet  $\Delta G^\ominus = -RT \ln K$  (se punkt 36) Data från (41) och (42) ovan ger via  $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$

$$\Delta G^\ominus = 114140 - 298.15 \times 146.54 = 70449 \text{ J mol}^{-1},$$

vilket ger  $K = \exp(-\Delta G/RT) \approx 4.55 \cdot 10^{-13}$  vid 298.15 K. Som väntat (positivt  $\Delta G^\ominus$ ) är jämvikten starkt förskjuten åt vänster (reaktanter dominerar).