

Termodynamik

Studiet af omdannelse af energi

Arbejde, varme og energi

2.5-2.10

Tilstandsfunktion

Værdien er kun afhængig af systemets øjeblikkelige tilstand og afhænger ikke af vejen. Entydigt givet ved en beskrivelse af systemets tilstand

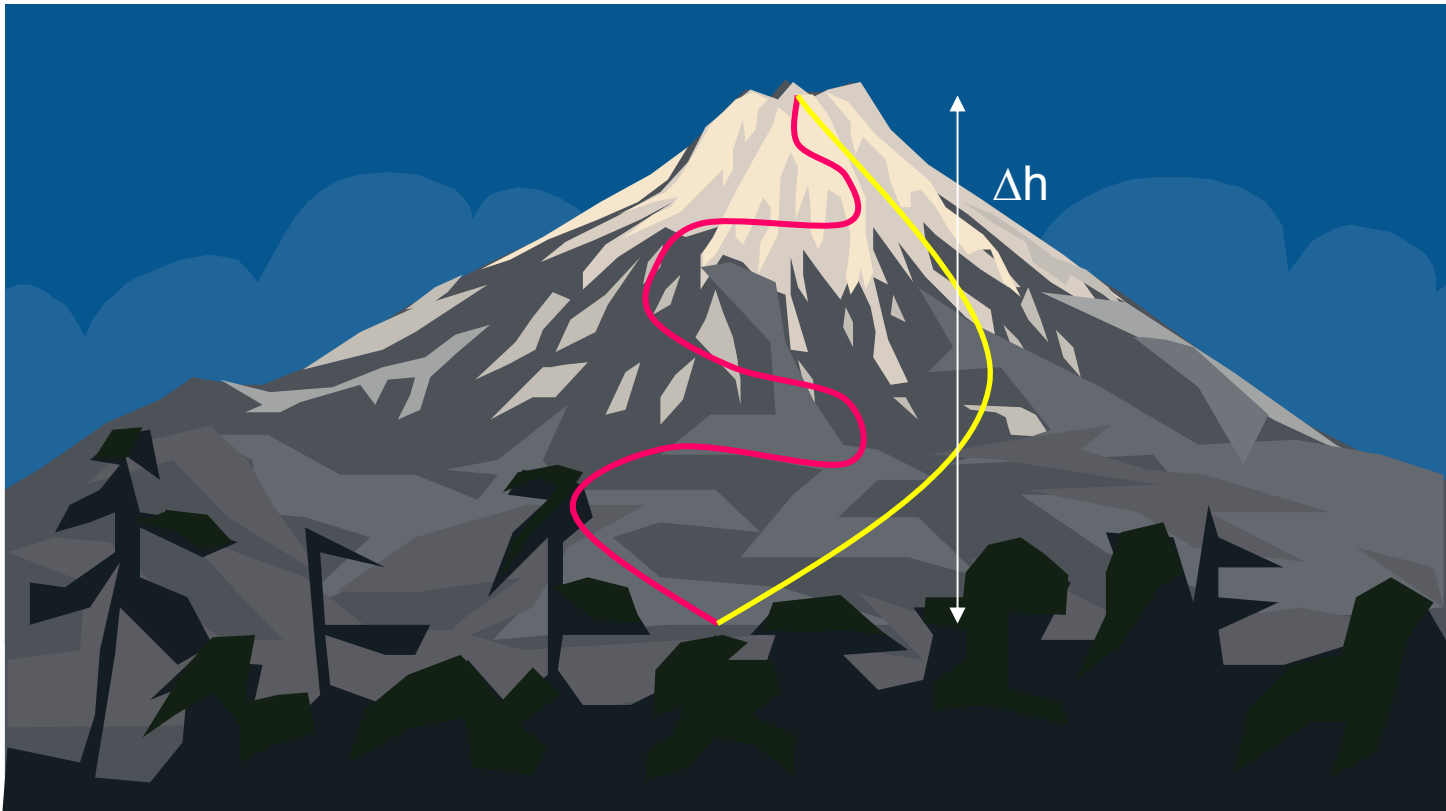
$$\Delta h = \int_i^f dh$$

Eksakt differential, uafhængigt af integrationsvejen

Vejfunktion

$$L = \int_i^f dl$$

Ikke eksakt integral
Afhænger af vejen, L er ikke en tilstandsfunktion



Δh er en tilstandsfunktion,
Den tilbagelagte strækning, L , afhænger af vejen, "vejfunktion"

Tilstandsligning:

Funktion, der udtrykker sammenhæng mellem tre tilstandsstørrelser

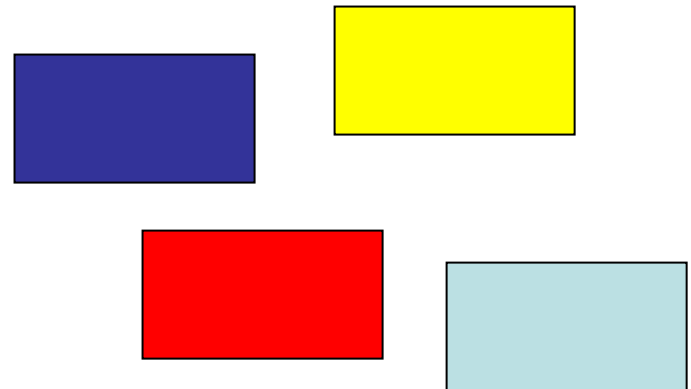
$$p=f(T,V,n) \quad p=nRT/V$$

$U(p,V,T)$ kan pga tilstandsligning skrives som funktion af to uafhængige variable

Ekstensiv størrelse: afhænger af mængden af stof

Intensiv størrelse: uafhængig af stofmængden

m ρ V



Varmekapacitet:

Ekstensiv C_v

Molar varmekapacitet:

Intensiv $C_{v,m} = C_v/n$

Enthalpi

$$H \equiv U + pV \quad [\text{J}]$$

Tilstandsfunktion

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

Hvorfor en ny energi-funktion?

$$\Delta U = q_v \quad \Delta H = q_p \quad T1$$

Konstant tryk, ikke noget “additional work”

H(?,?) er en tilstandsfunktion, f.eks H(T,p):

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Temperatur-afhængighed

Varmekapacitet: tilført varme / temperaturændring

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \qquad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$dH = C_p dT \qquad \Delta H = q_p$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \Rightarrow q_p = C_p \Delta T$$

Ved konstant tryk

Hvordan bestemmer man enthalpiens temperaturafhængighed?

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{and} \quad H(T, p)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p$$

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} + \dots$$

Mål $C_{p,m}$

$$H_m(T_2) = H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(T, p) dT \quad \text{ved konstant } p$$

Enthalpi ændring for en reaktion som forbruger eller producerer ideal gas

$$H=U+pV = U + nRT$$

$$\Delta H= \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + \Delta n(RT)$$

Hvor stor er forskellen mellem ΔH og ΔU ?

T4

$C_p > C_v$ som oftest.

$$C_p - C_v = nR \text{ for ideal gas}$$

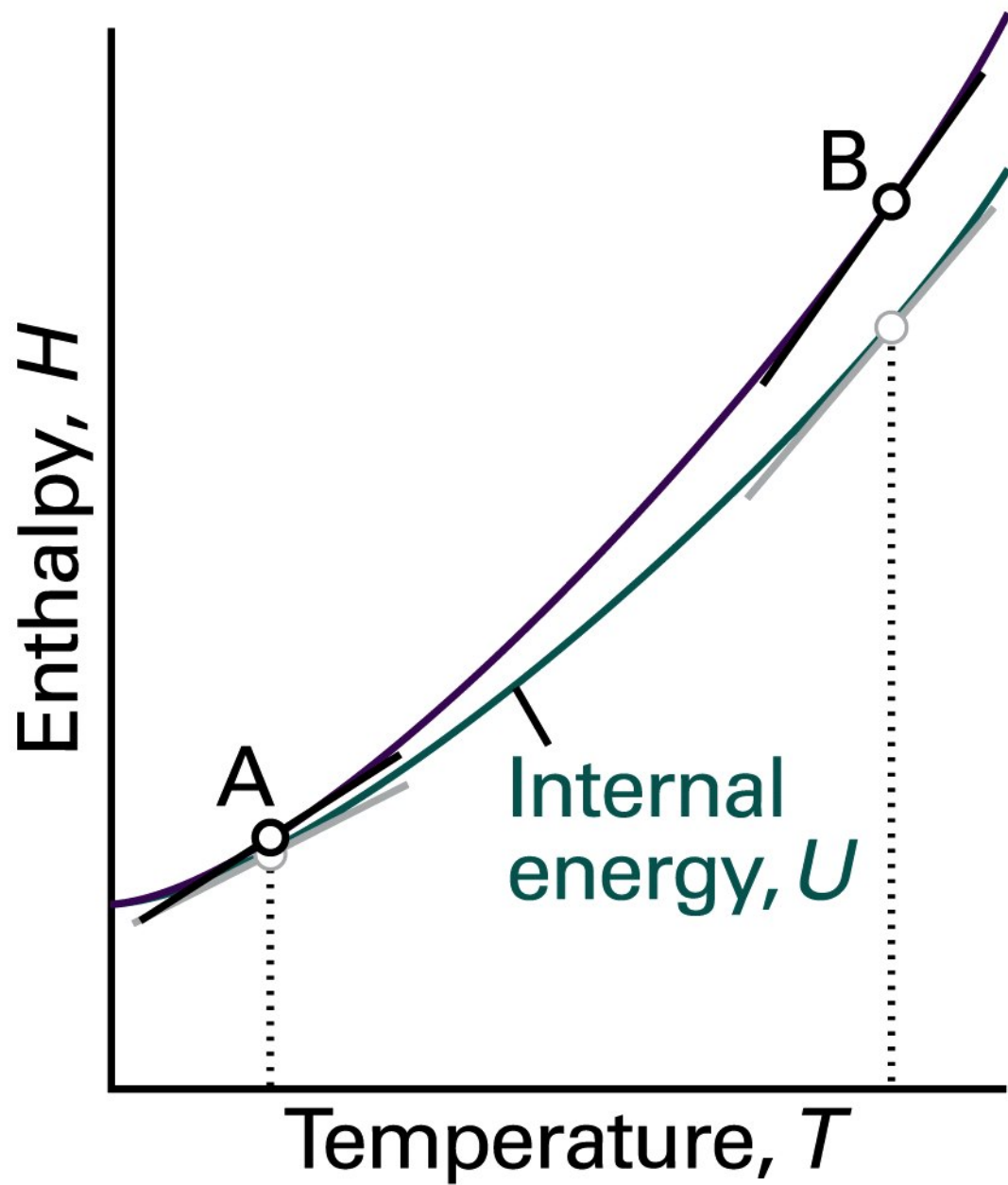


Figure 2-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Måling af enthalpi

Adiabatisk flamme-kalorimeter

Bombekalorimeter

Jft. hjemmeopgave

For faste stoffer og væsker:

$$H_m = U_m + pV_m \sim U_m$$

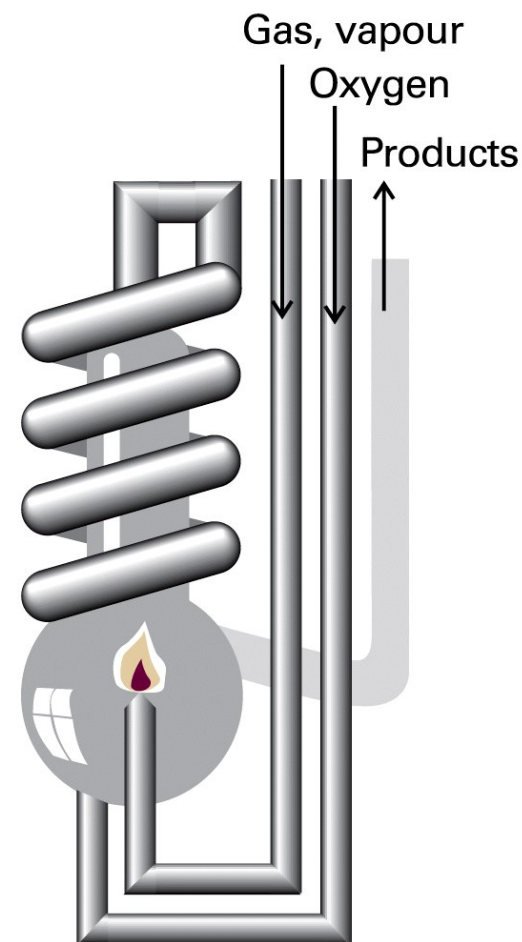


Figure 2-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Adiabatisk ændringer ($q=0$)

Indre energi af ideal gas UAFHÆNGIG af volumen

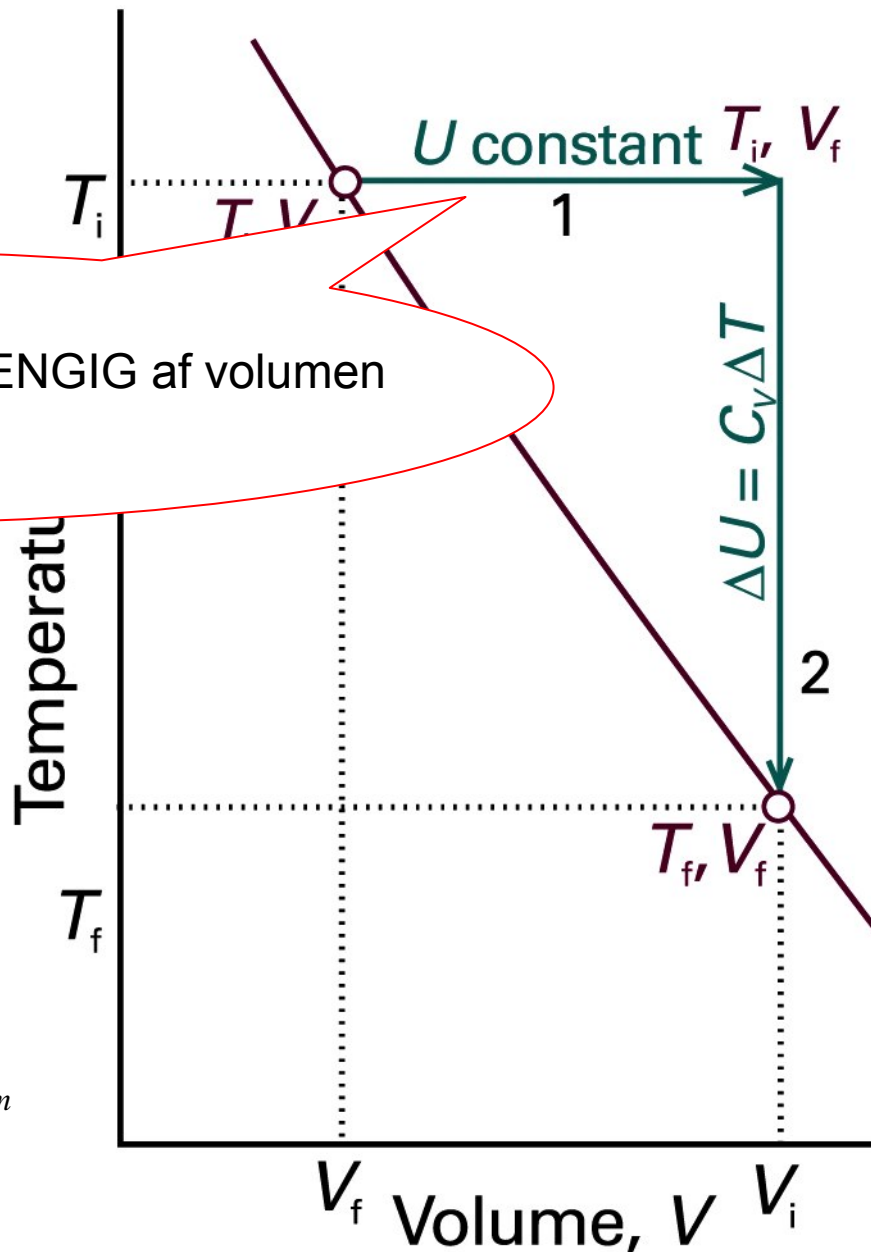
ekspanderer
Adiabatisk og
reversibelt

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{1/c}$$

$$c = C_{V,m} / R$$

$$p_f V_f^\gamma = p_i V_i^\gamma$$

$$\gamma = C_{p,m} / C_{V,m}$$



T3

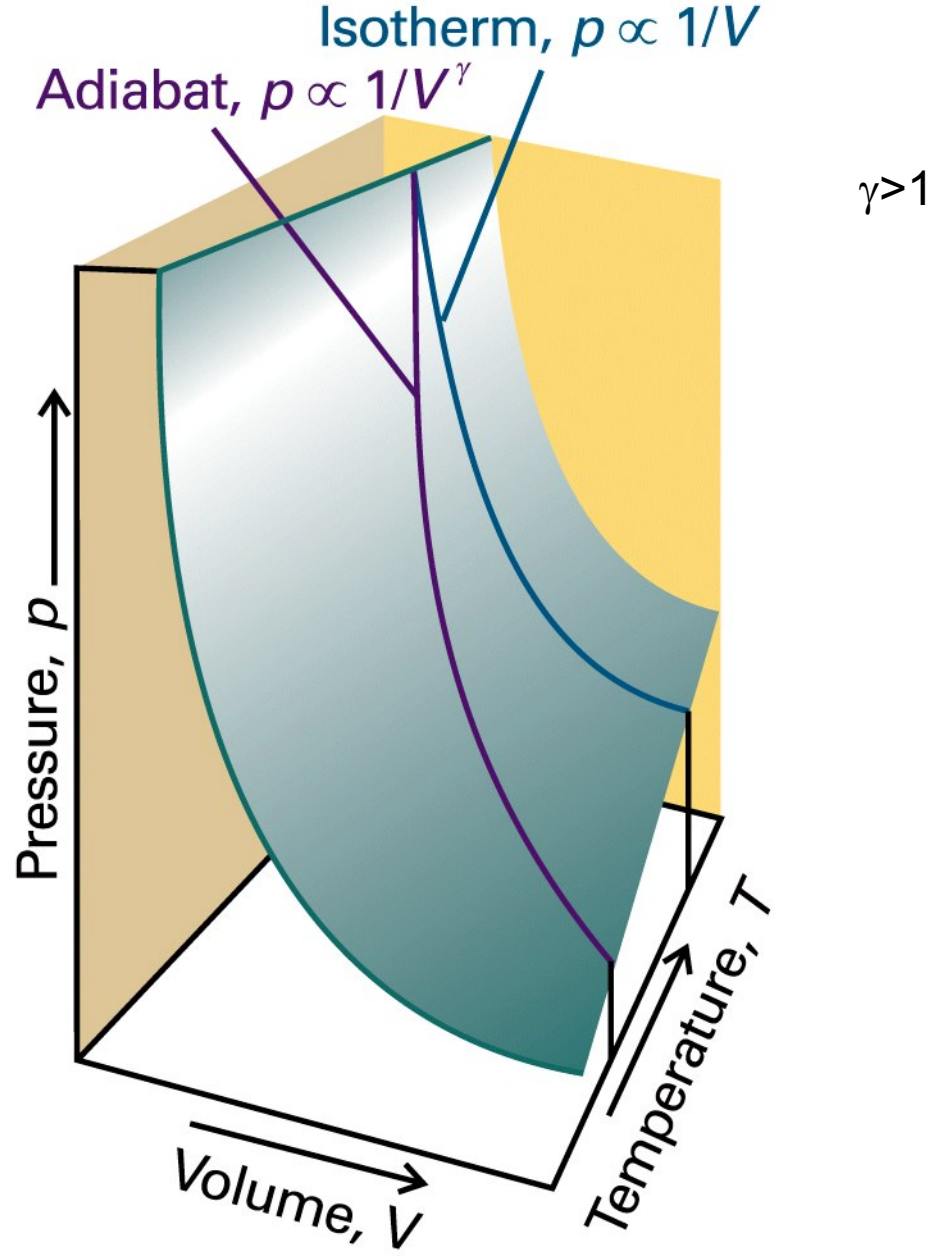


Figure 2-18a
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

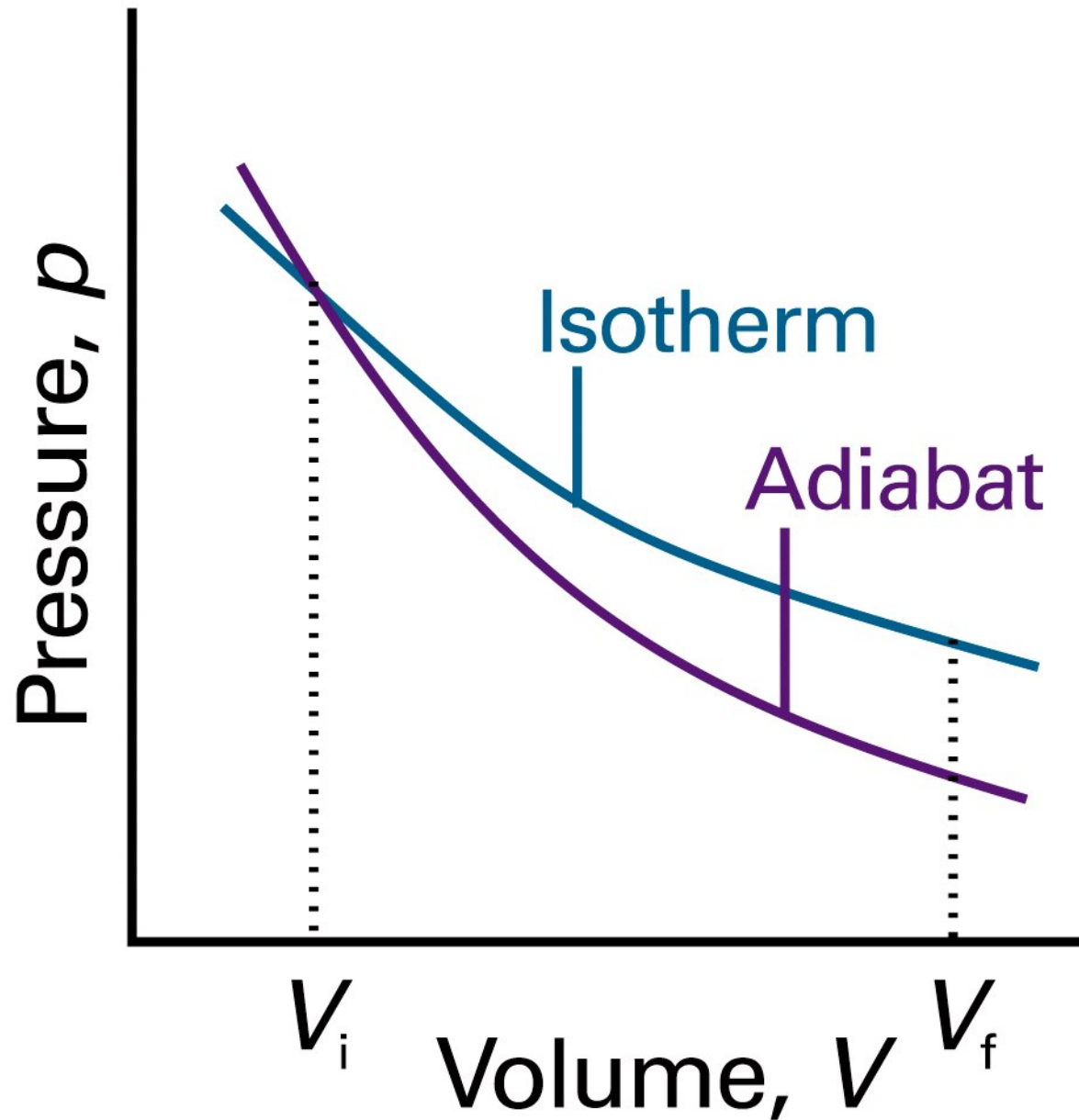


Figure 2-18b
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Thermo-kemi

Standard enthalpi ændring:

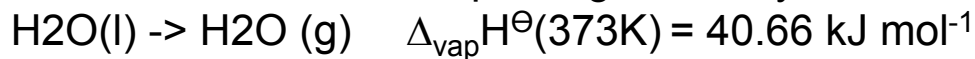
ændring i enthalpi for process hvor både udgangsstof og "slut-stof" er i standard-tilstanden

Standard tilstanden ved given T: ren form ved trykket 1 bar

Eksempel

Standard fordampningsenthalpi $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$:

1 mol ren væske fordamper til gas ved trykket 1 bar



Standard smelteenthalpi $\Delta_{\text{fus}}H^\ominus$:

1 mol is smelter til flydende vand ved trykket 1 bar



Table 2.4 Enthalpies of transition

Transition	Process	Symbol*
Transition	Phase $\alpha \rightarrow$ phase β	$\Delta_{\text{trs}}H$
Fusion (smelting)	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{fus}}H$
Vaporization	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{vap}}H$
Sublimation	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{sub}}H$
Mixing	Pure \rightarrow mixture	$\Delta_{\text{mix}}H$
Solution	Solute \rightarrow solution	$\Delta_{\text{sol}}H$
Hydration	$X^{\pm}(g) \rightarrow X^{\pm}(aq)$	$\Delta_{\text{hyd}}H$
Atomization	Species(s, l, g) \rightarrow atoms(g)	$\Delta_{\text{at}}H$
Ionization	$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}(g)$	$\Delta_{\text{ion}}H$
Electron gain	$X(g) + e^{-}(g) \rightarrow X^{-}(g)$	$\Delta_{\text{eg}}H$
Reaction	Reactants \rightarrow products	$\Delta_{\text{r}}H$
Combustion	Compounds(s, l, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l, g)$	$\Delta_{\text{c}}H$
Formation	Elements \rightarrow compound	$\Delta_{\text{f}}H$
Activation	Reactants \rightarrow activated complex	$\Delta^{\ddagger}H$

* IUPAC recommendations. In common usage, the transition subscript is often attached to ΔH , as in ΔH_{trs} .

Synoptic Table 2.3* Standard enthalpies of fusion and vaporization at the transition temperature, $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$

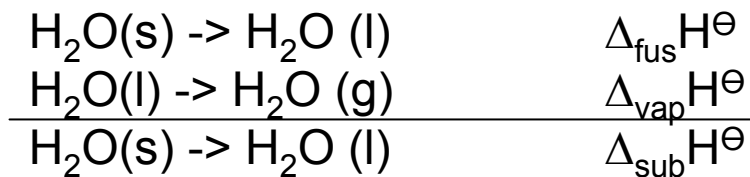
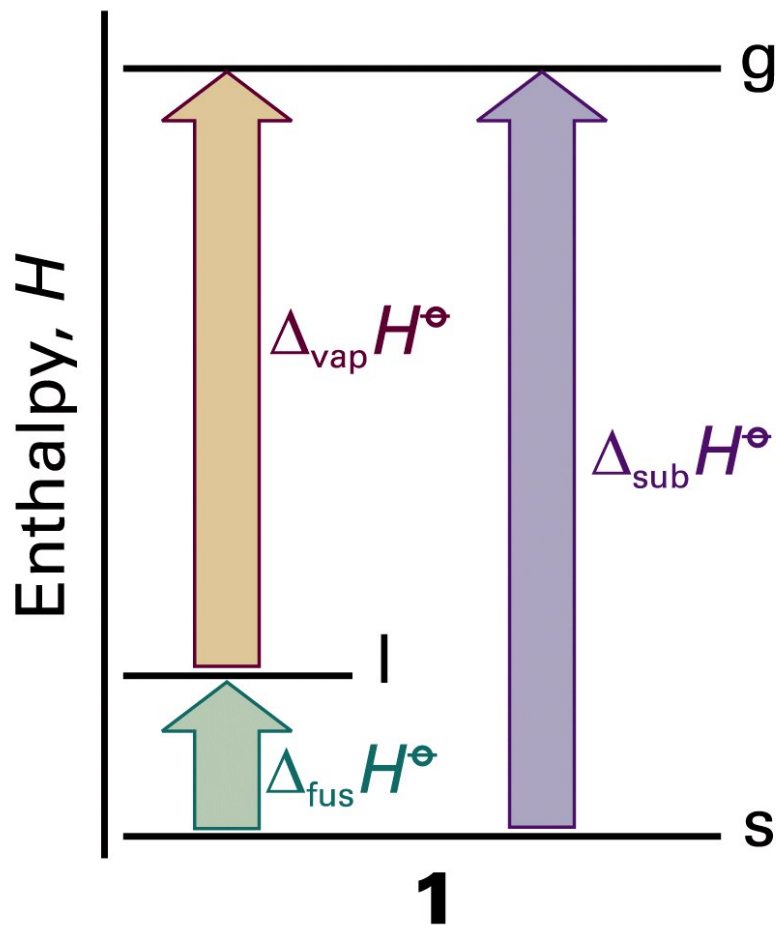
	T_f/K	Fusion	T_b/K	Vaporization
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
C_6H_6	278.61	10.59	353.2	30.8
H_2O	273.15	6.008	373.15	40.656 (44.016 at 298 K)
He	3.5	0.021	4.22	0.084

* More values are given in the *Data section*.

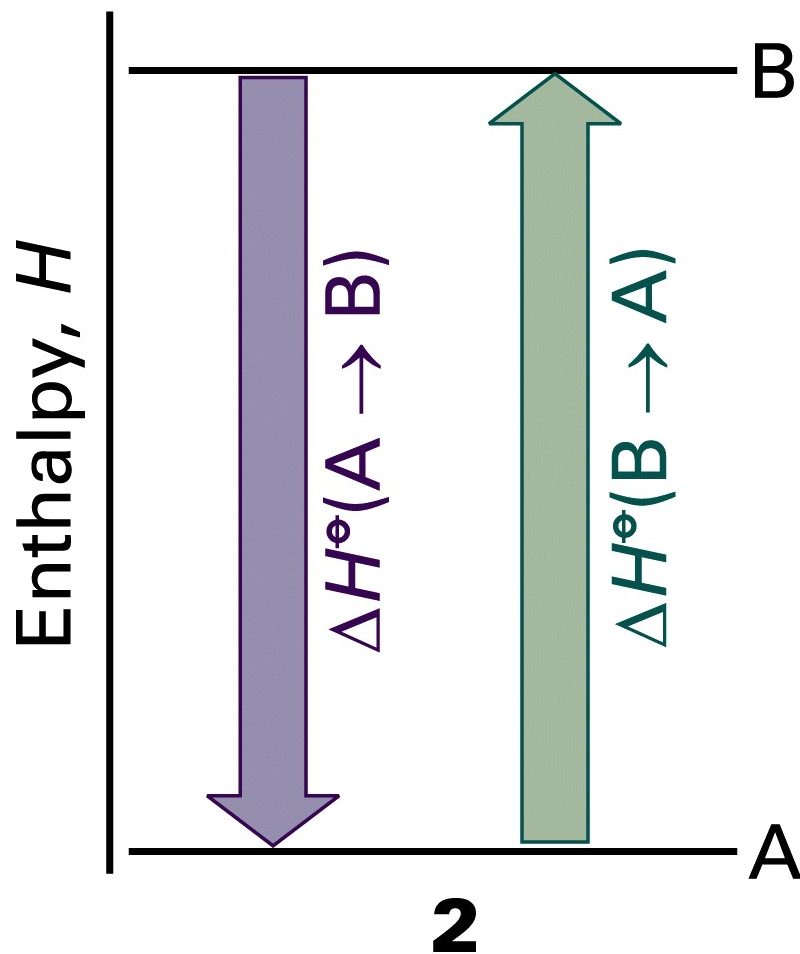
Table 2-3
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Ofte opgives $\Delta_{\text{trs}}H^\ominus$ ved "overgangs-temperaturen T_{trs}

Enthalpi er en tilstandsfunktion



Ved samme T!



$$\Delta H^\ominus(A \rightarrow B) = -\Delta H^\ominus(B \rightarrow A)$$

F.eks.
Fordampning
Kondensation

Standard dannelses enthalpi

$$dU=dq+dw \text{ og } dH=dU+d(pV)$$

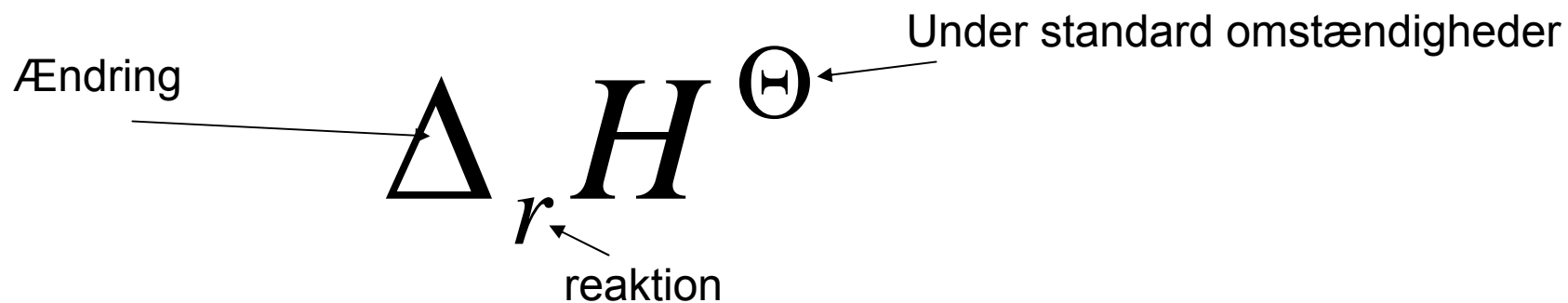
ikke noget nulpunkt, vi måler ændringer

Vi vælger et nulpunkt for energifunktionerne:

Enthalpien af et rent grundstof i dets naturlige forekomst ved temperaturen T og trykket 1 bar sættes til 0

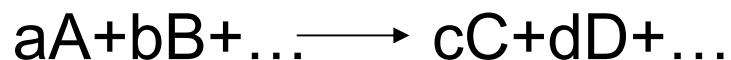
Enthalpiændringer ved kemiske reaktioner

Blanding og separation er små i forhold til reaktions-enthalpier



Hess's law: Hvis en reaktion kan opdeles i delreaktioner er den totale reaktions-enthalpi summen af de individuelle reaktions-enthalpier

$$\Delta_f H^\ominus, \Delta_r H^\ominus$$

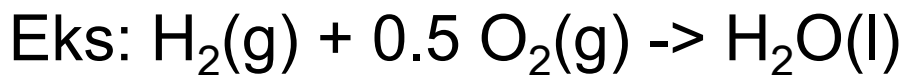


$$v_a = -a \quad v_b = -b \quad v_c = c \quad v_d = d$$

$$\Delta_r H^\ominus = c\Delta_f H^\ominus(C) + d\Delta_f H^\ominus(D) + \dots - a\Delta_f H^\ominus(A) - b\Delta_f H^\ominus(B) - \dots$$

$$\Delta_r H^\ominus = \sum v_i \Delta_f H_i^\ominus$$

FORTEGN!



$$\Delta_r H^\ominus = q_p = \Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

TABEL 2.5