

lukket system:

$$\Delta U = q + W$$

med fortegn:

q er tilført varme, osv.

Eks: $\Delta U = -110 \text{ kJ}$

der udføres et arbejde på 47 kJ på omgivelserne.

$$-110 = q + (-47) \Rightarrow q = -110 + 47 = -63 \text{ kJ}$$

Dvs der afgives 63 kJ .

Den afgivne varme er alment $-q$.

Tryk-volumen-arbejde på omgivelserne er $W_{\text{vol, omg}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$

Før W_{vol} på systemet haves da

$$W_{\text{vol}} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV$$

hvis P er konstant under processen er $W_{\text{vol}} = -P\Delta V$

Det samlede arbejde er $W = W_a + W_{\text{vol}}$

hvor W_a i Atkins kaldes additional work.

En proces der foreløber under konstant tryk beskrives bedre med enthalpien $H = U + PV$. Vi får

$$\Delta H = q + W_a \quad (P \text{ konst.})$$

Er der ikke noget W_a får vi specielt

$$\Delta H = q \quad (P \text{ konst.})$$

dvs den afgivne varme er $-q = -\Delta H$.

En tilsvarende ligning for konstant volumen (og dermed $W_{\text{vol}} = 0$) og med $W_a = 0$ giver

$$\Delta U = q \quad (V \text{ konst.})$$

Før en proces $A + 2B \rightarrow C + D$ (P konstant)

kan vi finde ΔH ud fra standard enthalpier (tabel)

$$\text{som } \Delta H = \Delta_f H^\ominus(C) + \Delta_f H^\ominus(D) - \Delta_f H^\ominus(A) - 2 \Delta_f H^\ominus(B)$$

Her er $\Delta_f H^\ominus$ standard dannelses enthalpien (for et mol af stoffet) ud fra grundstofferne.

F. eks.



Da ΔH for reaktionen kan måles ved at bestemme q (ved konstant tryk), har vi $\Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2) = q$.
(hvis $P = P^\ominus = 1 \text{ bar}$).

I praksis bestemmes q ved konstant volumen (bombekalorimetri), videre $\Delta U = q$, og endelig

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \approx \Delta U + \Delta n_{\text{gas}} RT$$

Varmekapaciteten C_p ved konstant P er det antal Joule, der skal til at opvarme et mol af stoffet 1°K .

Mere præcist:

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H(T)}{\partial T} \right)_P$$

$C_p(T)$ er med god tilnærmelse konstant og ved integration fås da

$$H(T_2) \approx H(T_1) + C_p \Delta T$$

For en kemisk reaktion kan vi finde

$$\Delta C_p = C_p(\text{C}) + C_p(\text{D}) - C_p(\text{A}) - 2C_p(\text{B})$$

(med eksemplet fra før) og dermed

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

hvor T_1 typisk er standardtemperaturen (25°C)

Man kan også indføre $C_v(T) = \left(\frac{\partial U(T)}{\partial T} \right)_V$ samt vise, at der for en ideal gas gælder $C_p = C_v + R$

Entropi: Energi (U) af et mol af stoffet kan fordeles ⁽³⁾
på et meget stort antal måder Ω på de enkelte molekyler.

Boltzmann indførte entropien S ved formlen

$$S = k \ln \Omega \quad \text{hvor } k = \frac{R}{N_A} \quad (N_A = 6.022 \times 10^{23})$$

Clausius havde vist at det gælder $Q_{rev} \geq Q$ (T konst)

og havde indført S som $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \geq \frac{Q}{T}$. De to definitioner kan vises at være ekvivalente.

Mer alment $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$ (P konst), der giver

for en kemisk reaktion

$$\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Hvis nu både T og P er konstante for en proces, kan vi finde det udførte nyttearbejde som

$$-W_a = -\Delta H + Q \quad \text{men da } Q_{rev} \geq Q \text{ får}$$

$$-W_a \leq -\Delta H + Q_{rev} = -\Delta H + T \Delta S, \text{ specielt}$$

$$(-W_a)_{max} = -\Delta G \quad (P, T \text{ konst})$$

$$\text{hvor } G = H - T S.$$

For en kemisk reaktion kan vi finde ΔG enten som

$$\Delta H - T \Delta S, \text{ hvor } \Delta H = \sum_{h,s} \Delta_f H^\circ - \sum_{r,s} \Delta_f H^\circ \quad (\text{ved } 25^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$$

og ΔS ligeledes fra tabelopslag, eller direkte ved tabelopslag af $\Delta_f G$ for de enkelte stoffer ($\Delta_f G = \Delta_f H$).

Hermed får ΔG° ved 25°C , 1 bar.

Ved andre temperaturer kan $\Delta H(T_2)$ og $\Delta S(T_2)$ findes

$$\text{og heraf } \Delta G(T_2) = \Delta H(T_2) - T_2 \Delta S(T_2).$$

Hvis en ideal gas ved konstant T udvides fra V_1 til V_2 kan man vise at $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ (pr mol)

$$= -R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

For $G(P_2)$ findes da $G(P_2) = G(P^0) - T(-R \ln \frac{P_2}{P^0})$

$$= G(P^0) + RT \ln \frac{P_2}{P^0}$$

For et opløst stof med n mol i m_1 kg opløsningsmiddel er molaliteten $b(1) = \frac{n}{m_1}$. Ved større fortynding fås $b(2) = \frac{n}{m_2}$. Hvis begge situationer er meget fortyndede har vi $\frac{V_2}{V_1} \approx \frac{m_2}{m_1} = \frac{m_2}{m} \cdot \frac{m}{m_1} = \frac{b(1)}{b(2)}$.

Ved fortyndingsprocessen er $\Delta H \approx 0$ og vi får

$$G(2) \approx G(1) - T(R \ln \frac{V_2}{V_1}) \approx G(1) + RT \ln \frac{b(1)}{b(2)}$$

Begge udtryk er af formen

$$\mu = \mu^a + RT \ln \frac{a}{a^a}$$

hvor vi for ideale gasser har $a = p$, $a^a = p^0$ og for opløste stoffer $a = b$, $a^a = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$ idet μ^a her vælges så μ ved stor fortynding passer med formelen.

Analogt kan man vise at der for flydende og fæste stoffer kan defineres $a = x$ (molbrøker) med $a^a = 1$.

Ved en kemisk proces ved konstant P & T haves da

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \left\{ \ln \frac{a_C}{a_C^0} + \ln \frac{a_D}{a_D^0} - \ln \frac{a_A}{a_A^0} - 2 \ln \frac{a_B}{a_B^0} \right\}$$

$$= \Delta G^0 + RT \ln \left\{ \frac{a_C a_D}{a_A a_B^2} / \frac{a_C^0 a_D^0}{a_A^0 a_B^0} \right\} \quad \text{dvs}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left\{ Q / Q^0 \right\}$$

hvor Q (her) er massevirkningsbrøken for den pågældende proces.

Ved ligevægt er $\Delta G = 0$ (og dermed $(-W_a)_{\max} = 0$) ⑤
og vi får

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

hvor K er ligevægtskonstanten $K = \frac{Q_{eq}}{Q^\circ}$ (ubekendt).

Vi finder $\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$ (Pkonst)

Hvis vi ploter $\ln K(T)$ mod $\frac{1}{T}$ får vi en ret linje i temperaturintervallet, hvor $\Delta H(T) \approx \Delta H^\circ$ og $\Delta S(T) \approx \Delta S^\circ$, uafhængige af T . Specielt ses, at

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial \frac{1}{T}} \right)_P = -\frac{\Delta H}{R}$$

Man kan vise, at denne ligning gælder, selv når ΔH ikke kan antages konstant. (van't Hoff ligningen).

Det er imidlertid nemmere at finde $\Delta H^\circ(T_2)$ og $\Delta S^\circ(T_2)$ og derefter $\ln K(T_2) = -\frac{\Delta G^\circ(T_2)}{RT_2}$.

Hvis $\Delta H(T) \approx \Delta H^\circ$ får vi direkte

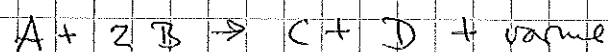
$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

For en exotherm proces ($\Delta H < 0$ dvs $q < 0 \Rightarrow$ der udvikles varme)

får vi da at $-\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$ hvis $T_2 > T_1$
(+ x - x = -)

dvs $\ln K(T_2) < \ln K(T_1)$ og dermed $K_2 < K_1$.

Altså er tælleren i K_2 mindre og nævneren større end i K_1 , dvs reaktionen går mod venstre. Skrivs processen



kan vi se, at temperaturstigning (varme tilførsel) forskylder ligevægten mod venstre, i overensstemmelse med Le Chateliers princip.