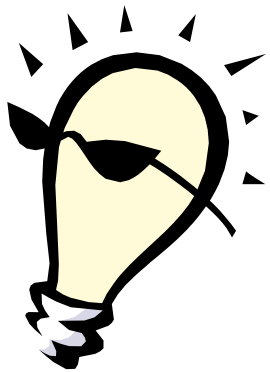
Termodynamik

Läran om energi och dess egenskaper

Energi är förmågan att utföra ARBETE.



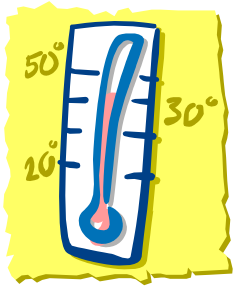
Energi förekommer i många olika former

- ***Kinetisk energi,*** rörelseenergi
- ***Värmeenergi*** är en yttring av atomernas och molekylernas rörelser (vibrationer)
- ***Kemisk energi*** finns till exempel lagrad i bindningarna hos molekylerna
- ***Kärnenergi*** energin som är lagrad hos neutronerna och protonerna i atomen
- ***Potentialenergi*** lägesenergi

- ***Lagen om energins oförstörbarhet,*** totala mängden energi i universum är konstant

Energiomvandling

Värme (q) är överföringen av ***värmeenergi*** mellan två kroppar som har olika temperatur.

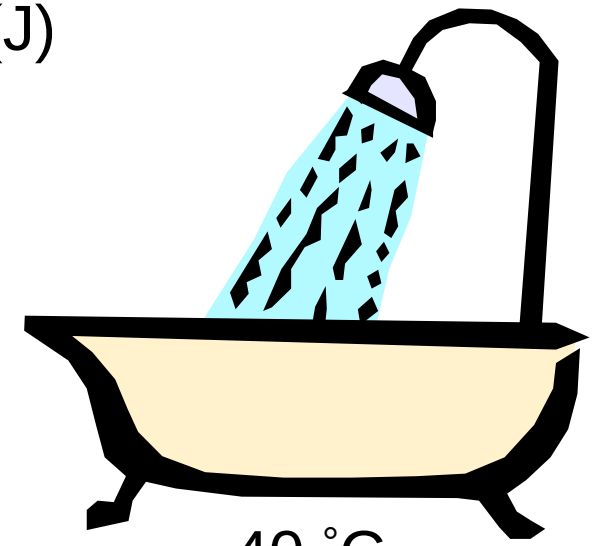


Temperatur är ett mått på ***värmeenergin***.

Temperatur ≠ värmeenergi

(K) (J)

90 ˚C

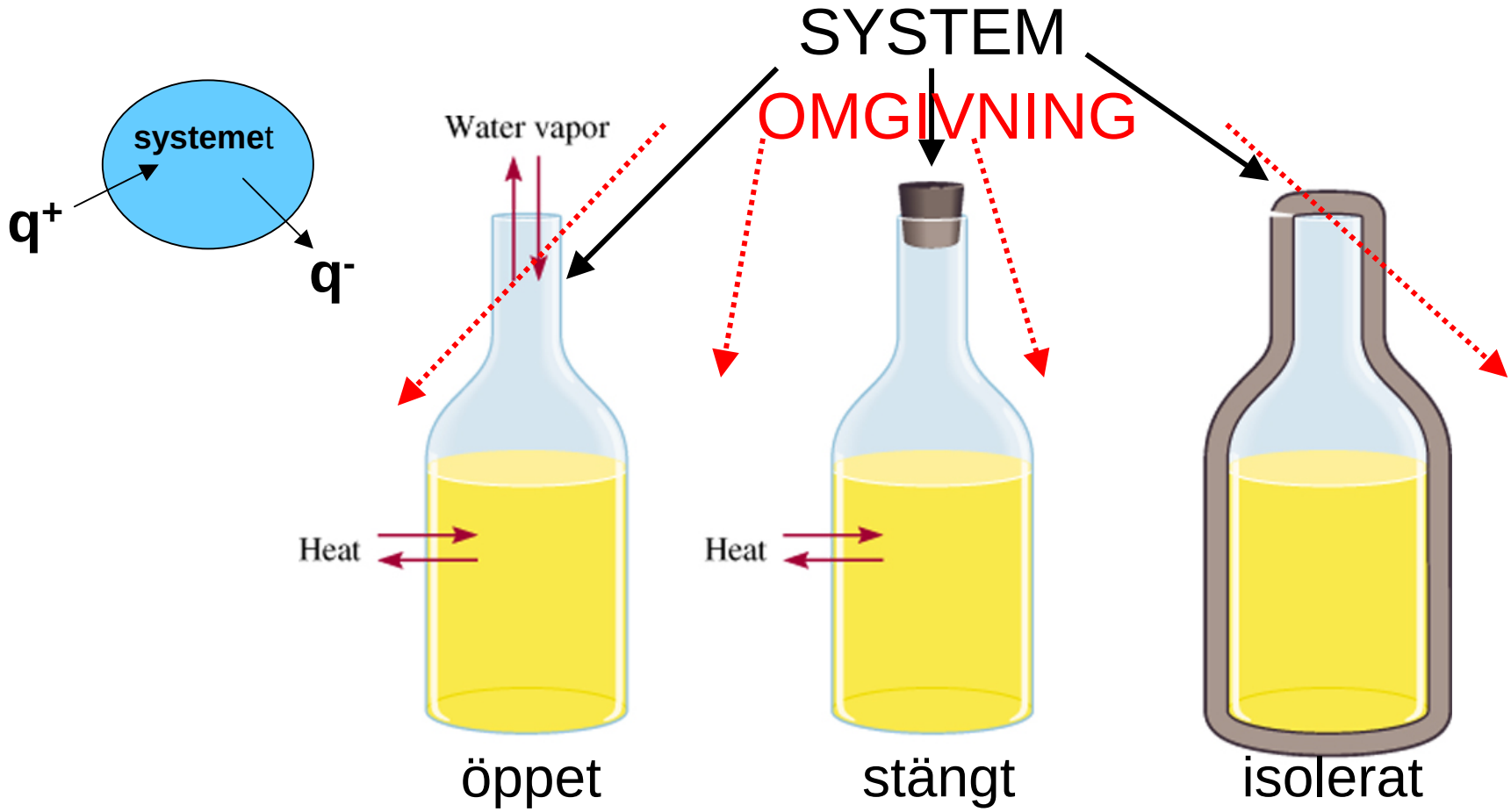


40 ˚C

Större total värmeenergi

Termokemin behandlar värmeutbytet vid kemiska reaktioner

Definiera ***systemet*** som är av intresse för oss!

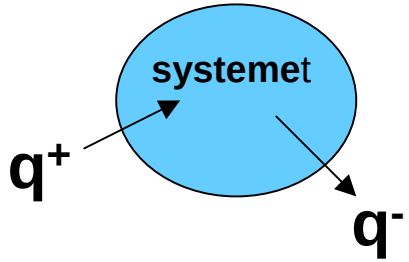


Utbyte:	massa & energi	energi	ingenting

Exoterma processer är processer som avger värme – överför värmeenergi från systemet till omgivningen.

$$2H_2\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow 2H_2O\ (l) + \text{energi}$$

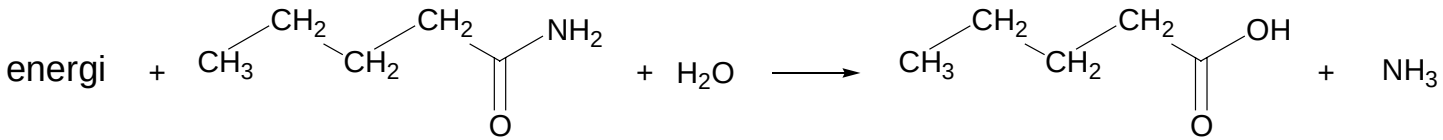
$$H_2O\ (g) \longrightarrow H_2O\ (l) + \text{energi}$$



Endoterma processer är processer där värme tillförs systemet från omgivningen.

$$\text{energi} + 2HgO\ (s) \longrightarrow 2Hg\ (l) + O_2\ (g)$$

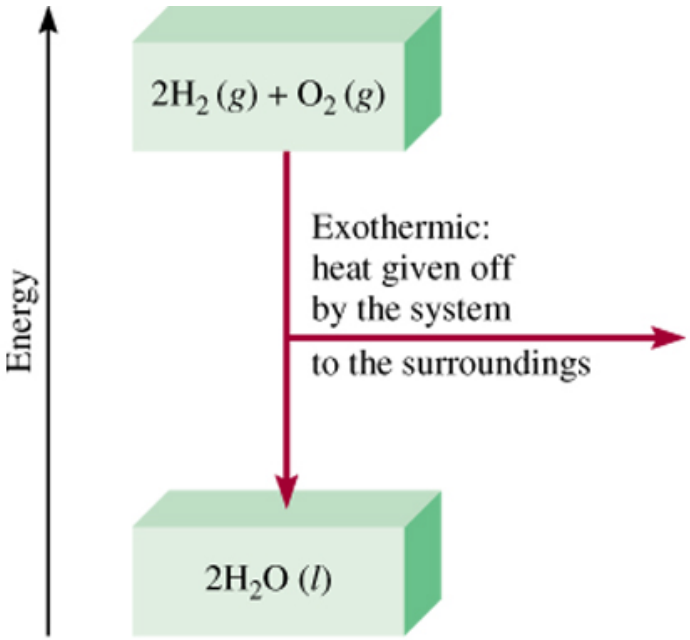
$$\text{energi} + H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (l)$$

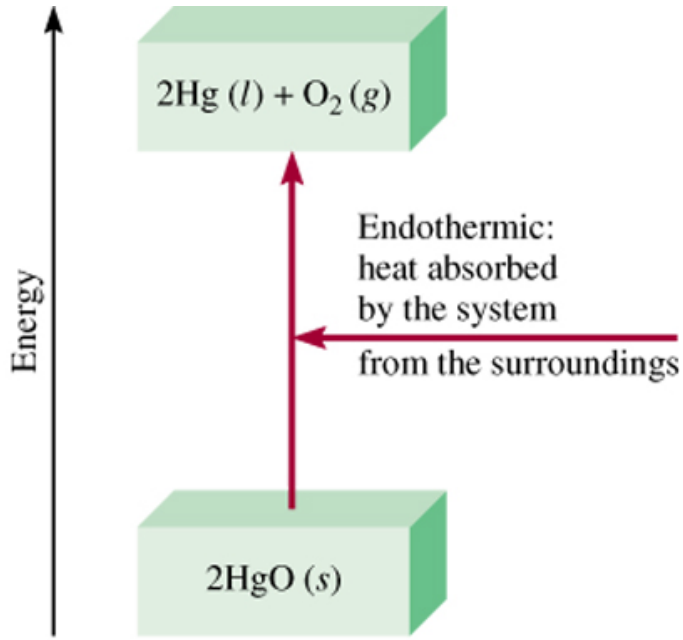


Entalpi (H) används för att kvantifiera värmeflöden in och ut ur system i processer som sker vid **konstant tryck**.

$$\Delta H = H \text{ (produkter)} - H \text{ (reaktanter)}$$

$\Delta \boldsymbol{H}$ = värme som avges eller upptas under en reaktion som utförs **vid konstant tryck**





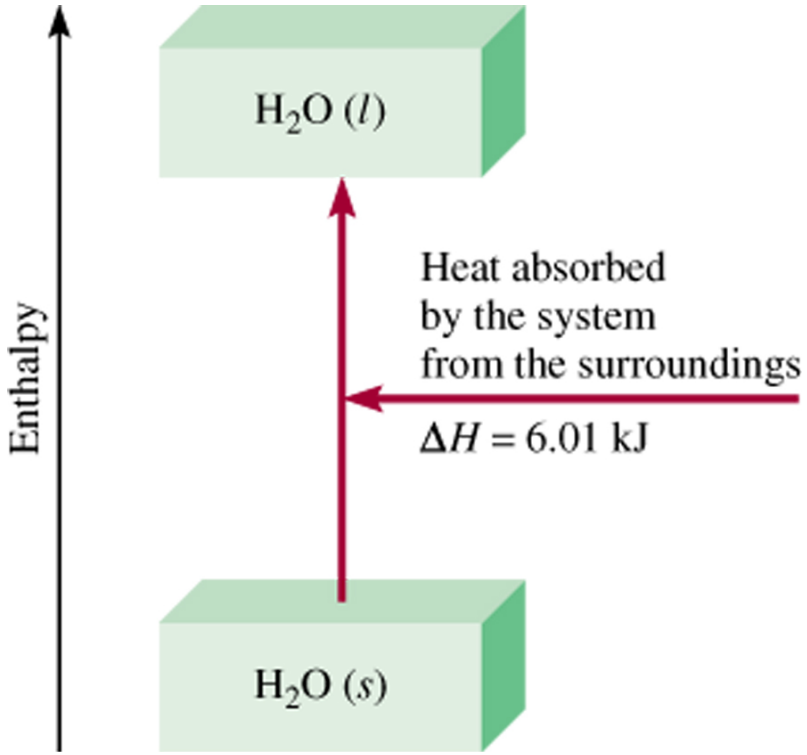
$H_{products} < H_{reactants}$

$\Delta H < 0$

$H_{products} > H_{reactants}$

$\Delta H > 0$

Termokemi



Är ΔH negativt eller positivt?

Systemet upptar värme

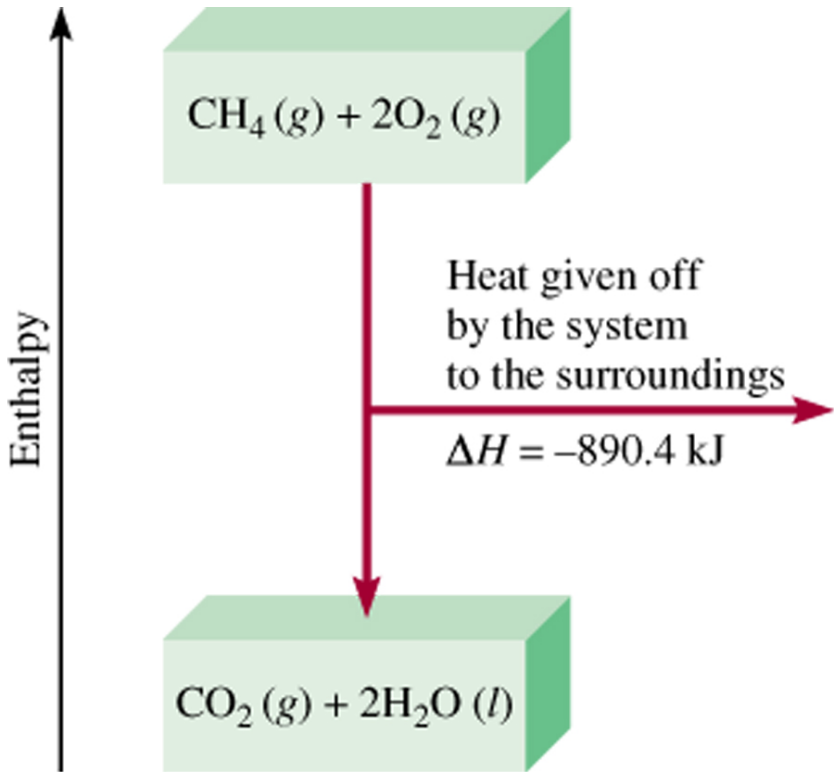
Endoterm reaktion

$\Delta H > 0$

6.01 kJ absorberas av 1 mol is som smälter vid 0 ˚C och 1 atm.

$$H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta H = 6.01\ \text{kJ}$$

Termokemi



Är ΔH negativt eller positivt?

Systemet avger värme

Exoterm reaktion

$\Delta H < 0$

890.4 kJ frigörs för varje (1 mol) av metan som förbränns vid 25 ˚C och 1 atm.

$$CH_4\,(g) + 2O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + 2H_2O\,(l) \quad \Delta H = -890.4 \text{ kJ}$$

Termokemi
Reaktionsformler

- De stökiometriska koefficienterna hänvisar alltid till antalet mol av ämnet

$$H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta H = 6.01\ \text{kJ}$$

- Om man vänder på en reaktion, så ändras tecknet på ΔH

$$H_2O\ (l) \longrightarrow H_2O\ (s) \qquad \Delta H = -6.01\ \text{kJ}$$

- Om man multiplicerar båda sidor av en ekvation med en faktor n, så måste värdet på ΔH ändras med samma faktor (n)

$$2H_2O\ (s) \longrightarrow 2H_2O\ (l) \qquad \Delta H = 2 \times 6.01 = 12.0\ \text{kJ}$$

Termokemi

- Aggregationstillståndet hos alla reaktanter och produkter måste specifieras i termokemiska ekvationer.

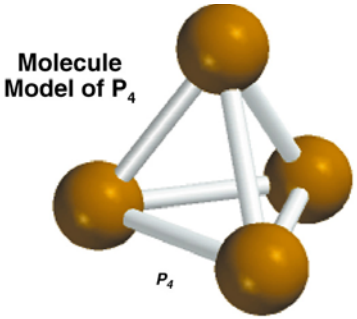
$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H = 6.01 \text{ kJ}$$

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = 44.0 \text{ kJ}$$

s = solid
l = liquid
g = gas

Hur mycket värme utvecklas när 266 g vit fosfor (P_4) brinner i luft?

$$P_4\,(s) + 5O_2\,(g) \longrightarrow P_4O_{10}\,(s) \qquad \Delta H = -3013 \text{ kJ}$$



Atommassan för P = 30.97

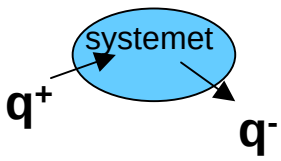
Hur mäter man värmeförändringar (entalpier) vid kemiska processer ?

Specifika värmekapaciteten (***s***) för en substans anger hur mycket värme (*q*) som krävs för att höja temperaturen hos **ett gram** av ämnet med **en grad** Celsius (intensiv variabel).

Värmekapaciteten (***C***) för en substans anger hur mycket värme (q) som måste tillföras för att höja temperaturen hos en given kvantitet av ämnet (m) med en grad Celsius (extensiv variabel).

Table 6.1 The Specific Heats of Some Common Substances

Substance	Specific heat (J/g · °C)
Al	0.900
Au	0.129
C (graphite)	0.720
C (diamond)	0.502
Cu	0.385
Fe	0.444
Hg	0.139
H_2O	4.184
C_2H_5OH (ethanol)	2.46



$$C = ms$$

Värme (*q*) absorberad eller frigjord:

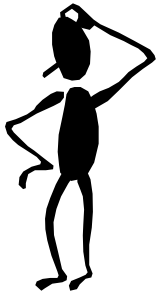
$$q = ms\Delta t$$

$$q = C\Delta t$$

$$\Delta t = t_{slut} - t_{start}$$

När trycket är konstant kan man sätta $q = \Delta H$

q är *positiv* för endoterma processer
q är *negativ* för exoterma processer

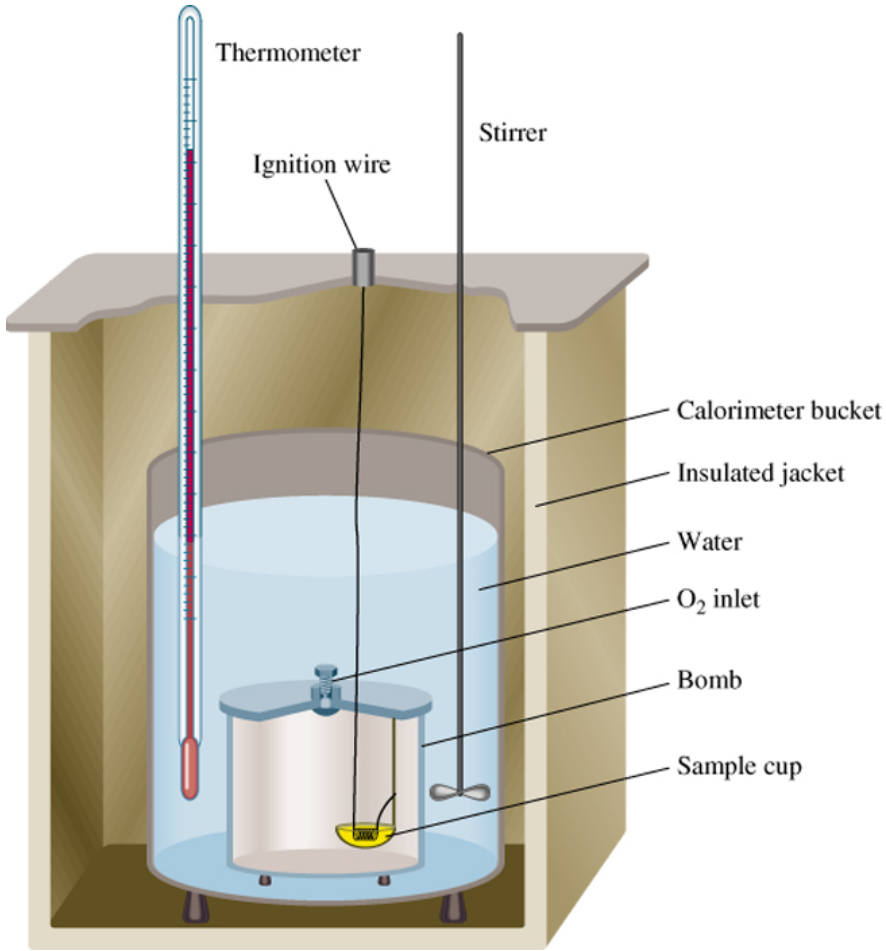


Hur mycket värme frigörs när en järnstång som väger 869 g kyls från 94 ˚C till 5 ˚C?

s för Fe = 0.444 J/g·˚C

Hur mäter man värmeförändringar (entalpier) vid kemiska processer ?

Konstant-volym Kalorimetri



$$q_{sys} = q_{water} + q_{bomb} + q_{rxn}$$

$$q_{sys} = 0$$

$$q_{rxn} = -(q_{water} + q_{bomb})$$

$$q_{water} = ms\Delta t$$

$$q_{bomb} = C_{bomb}\Delta t$$

Reaktion vid konstant V

$$\Delta H \neq q_{rxn}$$

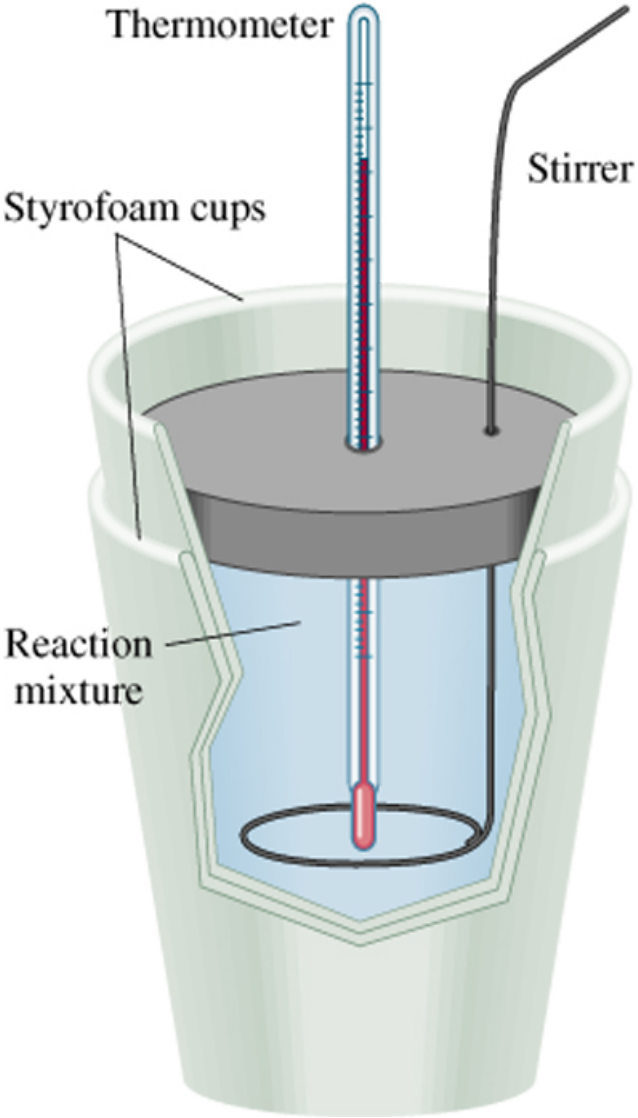
$$\Delta H \sim q_{rxn}$$

Inget värme upptas eller avges till omgivningen (isolerat system)!

Konstant-volym Kalorimetri

0.1375 g fast magensium förbränns i en konstant-volym kalorimeter som har en värmekapacitet (*s*) motsvarande 1769 J/ ˚C. Kalorimetern innehåller exakt 300 g vatten, och temperaturen ökar med 1.126 ˚C. Beräkna värmemängden som avges i kJ/g och kJ/mol när magnsium förbränns.

Hur mäter man värmeförändringar (entalpier) vid kemiska processer ?



Konstant-tryck Kalorimetri

$q_{sys} = q_{water} + q_{cal} + q_{rxn}$

$q_{sys} = 0$

$q_{rxn} = -(q_{water} + q_{cal})$

$q_{water} = ms\Delta t$

$q_{cal} = C_{cal}\Delta t$

Reaktion vid konstant P

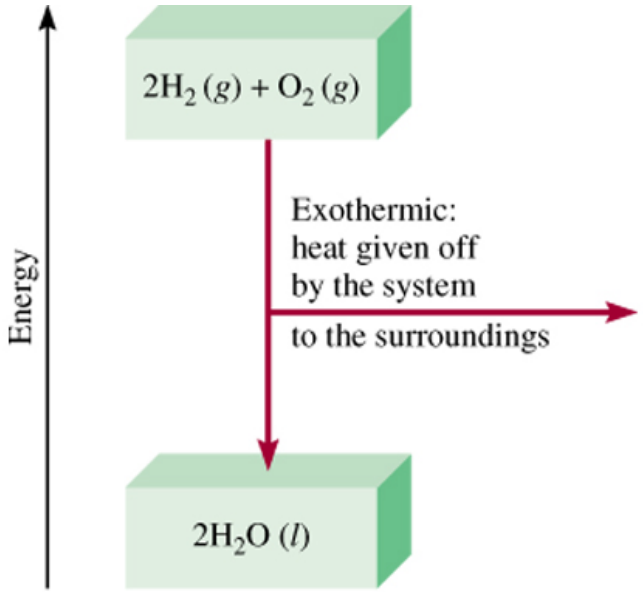
$\Delta H = q_{rxn}$

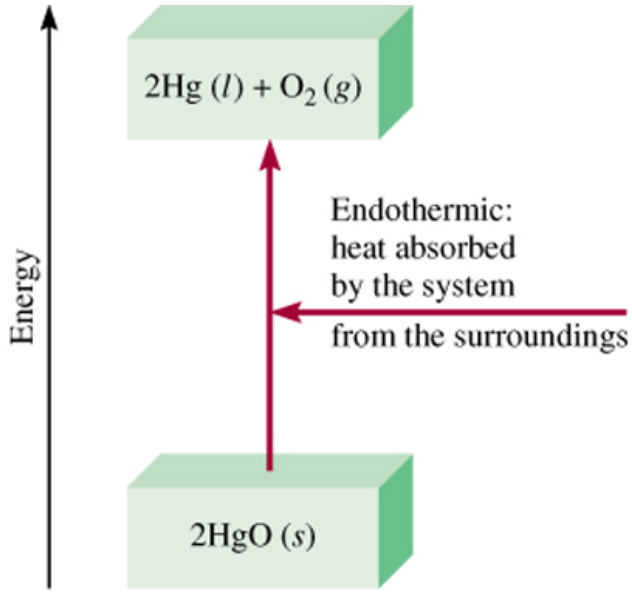
Inget värme upptas eller avges till omgivningen (isolerat system)!

Entalpi (H) används för att kvantifiera värmeflöden in och ut ur system i processer som sker vid **konstant tryck**.

$$\Delta H = H \text{ (produkter)} - H \text{ (reaktanter)}$$

$\Delta \boldsymbol{H}$ = värme som avges eller upptas under en reaktion som utförs **vid konstant tryck**





$H_{products} < H_{reactants}$

$\Delta H < 0$

$H_{products} > H_{reactants}$

$\Delta H > 0$

Konstant-Tryck Kalorimetri

Table 6.2 Heats of Some Typical Reactions Measured at Constant Pressure

Type of Reaction	Example	ΔH (kJ)
Heat of neutralization	$HCl(aq) + NaOH(aq) \longrightarrow NaCl(aq) + H_2O(l)$	−56.2
Heat of ionization	$H_2O(l) \longrightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$	56.2
Heat of fusion	$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$	6.01
Heat of vaporization	$H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$	44.0*
Heat of reaction	$MgCl_2(s) + 2Na(l) \longrightarrow 2NaCl(s) + Mg(s)$	−180.2

* *Measured at 25°C. At 100°C, the value is 40.79 kJ.*

Då man inte kan bestämma den absoluta entalpin för varje enskild substans, måste jag då mäta entalpi ändringen för varje reaktion av intresse?

$$\Delta H = H \text{ (produkter)} - H \text{ (reaktanter)}$$

Skapa en godtycklig skala med **standardbildningsentalpin** (ΔH^0_f) som referenspunkt för alla entalpiberäkningar. Beräkna sedan relativa värden till denna referenspunkt.

Standardbildningsentalpin (ΔH°_f) är värmeändringen som resulterar när **ett mol** av en förening i sitt standardtillstånd bildas ur **elementen** (grundämnena) i sina standardtillstånd vid trycket **1 atm**.

Ett rent grundämne i sin stabilaste form vid temperaturen i fråga har H = 0 och G = 0 i standardtillståndet. Entalpin för ett ämne blir därmed lika med entalpiskillnaden mellan ämnet och grundämnena det består av, en storhet som kallas för **standardbildningsentalpin**

Standardbildningsentalpin (ΔH°_f) av ett element i dess mest stabila form är noll.

$\Delta H^0_f(O_2) = 0$

$\Delta H^0_f(O_3) = 142$ kJ/mol

$\Delta H^0_f(\text{C, graphite}) = 0$

$\Delta H^0_f(\text{C, diamond}) = 1.90$ kJ/mol

Standardtillstånd

Table 18.2
Conventions for Standard States

State of Matter	Standard State
Gas	1 atm pressure
Liquid	Pure liquid
Solid	Pure solid
Elements*	$\Delta G_f^\circ = 0$
Solution	1 molar concentration

* *The most stable allotropic form at 25°C and 1 atm.*

Table 6.3 Standard Enthalpies of Formation of Some Inorganic Substances at 25°C

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(*s*)	0	H_2O_2(*l*)	−187.6
AgCl(*s*)	−127.04	Hg(*l*)	0
Al(*s*)	0	I_2(*s*)	0
Al_2O_3(*s*)	−1669.8	HI(*g*)	25.94
Br_2(*l*)	0	Mg(*s*)	0
HBr(*g*)	−36.2	MgO(*s*)	−601.8
C(graphite)	0	$MgCO_3$(*s*)	−1112.9
C(diamond)	1.90	N_2(*g*)	0
CO(*g*)	−110.5	NH_3(*g*)	−46.3
CO_2(*g*)	−393.5	NO(*g*)	90.4
Ca(*s*)	0	NO_2(*g*)	33.85
CaO(*s*)	−635.6	N_2O_4(*g*)	9.66
$CaCO_3$(s)	−1206.9	N_2O(*g*)	81.56
Cl_2(*g*)	0	O(*g*)	249.4
HCl(*g*)	−92.3	O_2(*g*)	0
Cu(*s*)	0	O_3(g)	142.2
CuO(*s*)	−155.2	S(rhombic)	0
F_2(*g*)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(*g*)	−268.61	SO_2(*g*)	−296.1
H(*g*)	218.2	SO_3(*g*)	−395.2
H_2(*g*)	0	H_2S(*g*)	−20.15
H_2O(*g*)	−241.8	ZnO(*s*)	−347.98
H_2O(*l*)	−285.8		

Det viktiga med ΔH^o_f-värdena är att med dessa kan vi beräkna standard reaktionsentalpin ΔH^o_{rxn}

Standardreaktionsentalpin (ΔH^0_{rxn}) motsvarar entalpi-ändringen vid bildning av produkter ur reaktanter vid trycket 1 atm

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta H^0_{rxn} = [c\Delta H^0_f(C) + d\Delta H^0_f(D)] - [a\Delta H^0_f(A) + b\Delta H^0_f(B)]$$

$$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma n\Delta H^0_f(\text{products}) - \Sigma m\Delta H^0_f(\text{reactants})$$

Hess lag: När reaktanter omvandlas till produkter så är ändringen i Entalpi densamma oberoende av om reaktionen skett i ett steg eller i en serie steg.

(**Entalpi** är en **tillståndsvariabel** = förändringen för en tillståndsvariabel beror endast av slut- och begynnelsetillståndet och ej av vägen däremellan.

Beräkna ***standardbildningsentalpin*** (ΔH°_f) för CS_2 (*l*) givet att:

$C(graphite) + O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g)$ $\Delta H^0_{rxn} = -393.5$ kJ

$S(rhombic) + O_2\ (g) \longrightarrow SO_2\ (g)$ $\Delta H^0_{rxn} = -296.1$ kJ

$CS_2(l) + 3O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + 2SO_2\ (g)$ $\Delta H^0_{rxn} = -1072$ kJ

1. Skriv reaktionformeln för bildning av (ΔH^0_{rxn}) av CS_2

$C(graphite) + 2S(rhombic) \longrightarrow CS_2\ (l)$ (4)

2. Addera de tre reaktionsformlerna och tillhörande ΔH-värden

$C(graphite) + O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g)$ $\Delta H^0_{rxn} = -393.5$ kJ (1)

$2S(rhombic) + 2O_2\ (g) \longrightarrow 2SO_2\ (g)$ $\Delta H^0_{rxn} = -296.1 \times 2$ kJ (2)

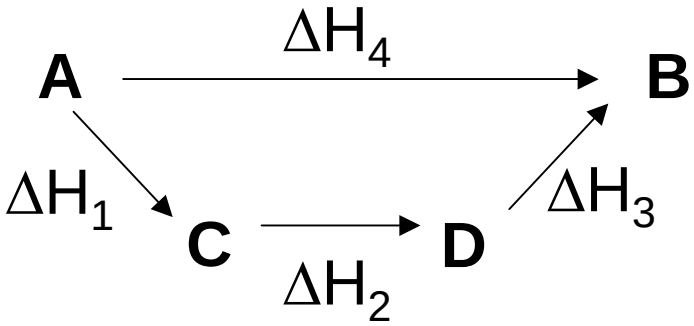
$+\quad CO_2(g) + 2SO_2\ (g) \longrightarrow CS_2\ (l) + 3O_2\ (g)$ $\Delta H^0_{rxn} = +1072$ kJ (3)

$C(graphite) + 2S(rhombic) \longrightarrow CS_2\ (l)$

Då ovan syntes utgår från grundämnena är $\Delta H^0_f = \Delta H^0_{rxn}$

$\Delta H^0_{rxn} = -393.5 + (2x-296.1) + 1072 = 86.3$ kJ

Hess lag



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Beräkna ΔH^o_{rxn} för reaktionen
CS_2 (l) + 3 Cl_2 (g) → CCl_4 (l) + S_2Cl_2 (l)
Utifrån följande entalpier

1. C(s) + 2S (s) → CS_2 (l)	ΔH^o_f= 89 kJ = ΔH^o (1)
2. C (s) + 2Cl_2 (g) → CCl4 (l)	ΔH^o_f= -139 kJ = ΔH^o (2)
3. 2S (s) + Cl_2 (g) → S_2Cl_2 (l)	ΔH^o_f= -60 kJ = ΔH^o (3)
4. CS_2 (l) + 3 Cl_2 (g) → CCl_4 (l) + S_2Cl_2 (l)	ΔH^o (4) ?

Bensen (C_6H_6) brinner i luft och bildar koldioxid (g) och vatten (l). Hur mycket värme frigörs per mol förbränd bensen? **standardbildningsentalpin** (ΔH^0) för bensen är 49.04 kJ/mol.

$$2C_6H_6\,(l) + 15O_2\,(g) \longrightarrow 12CO_2\,(g) + 6H_2O\,(l)$$

$$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma n \Delta H^0_f \text{ (products)} - \Sigma m \Delta H^0_f \text{ (reactants)}$$

$$\Delta H^0_{rxn} = [12\Delta H^0_f\,(CO_2) + 6\Delta H^0_f\,(H_2O)] - [\,2\Delta H^0_f\,(C_6H_6)]$$

$$\Delta H^0_{rxn} = [\,12x{-}393.5 + 6x{-}187.6\,] - [\,2x49.04\,] = -5946 \text{ kJ}$$

$$\frac{-5946 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -\,2973 \text{ kJ/mol } C_6H_6$$

Entalpiändringen som krävs för att bryta en bindning i en mol gasmolekyler är **bindningenergin**.

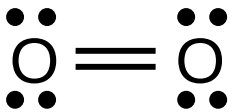
Bindningsenergi

$H_{2\,(g)} \longrightarrow H_{(g)} + H_{(g)} \quad \Delta H^0 = 436.4\ kJ$

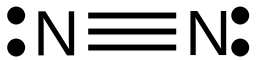
$Cl_{2\,(g)} \longrightarrow Cl_{(g)} + Cl_{(g)} \quad \Delta H^0 = 242.7\ kJ$

$HCl_{(g)} \longrightarrow H_{(g)} + Cl_{(g)} \quad \Delta H^0 = 431.9\ kJ$

$O_{2\,(g)} \longrightarrow O_{(g)} + O_{(g)} \quad \Delta H^0 = 498.7\ kJ$



$N_{2\,(g)} \longrightarrow N_{(g)} + N_{(g)} \quad \Delta H^0 = 941.4\ kJ$



Bindningsenergier

Enkelbindning < Dubbelbindning < Trippelbindning

Medel***bindningsenergin*** i en fleratomig molekyl

$$H_2O_{(g)} \longrightarrow H_{(g)} + OH_{(g)} \quad \Delta H^0 = 502 \text{ kJ}$$

$$OH_{(g)} \longrightarrow H_{(g)} + O_{(g)} \quad \Delta H^0 = 427 \text{ kJ}$$

$$\text{Medel OH bindningsenergi} = \frac{502 + 427}{2} = 464 \text{ kJ}$$

Table 9.4 Some Bond Energies of Diatomic Molecules* and Average Bond Energies for Bonds in Polyatomic Molecules

Bond	Bond Energy (kJ/mol)	Bond	Bond Energy (kJ/mol)
H—H	436.4	C—S	255
H—N	393	C═S	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N═N	418
H—P	326	N≡N	941.4
H—F	568.2	N—O	176
H—Cl	431.9	N—P	209
H—Br	366.1	O—O	142
H—I	298.3	O═O	498.7
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O═S	469
C═C	620	P—P	197
C≡C	812	P═P	489
C—N	276	S—S	268
C═N	615	S═S	352
C≡N	891	F—F	156.9
C—O	351	Cl—Cl	242.7
C═O†	745	Br—Br	192.5
C—P	263	I—I	151.0

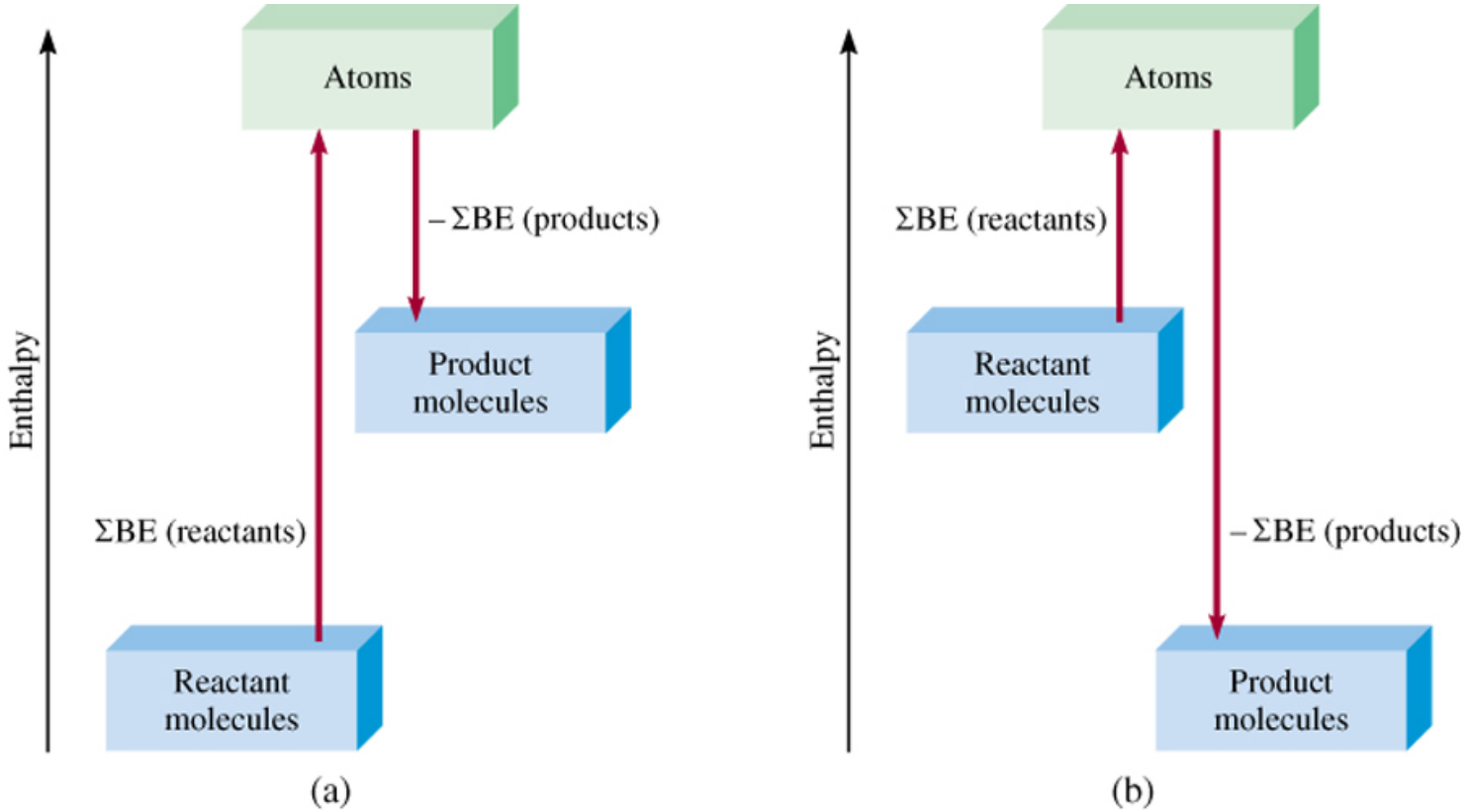
* *Bond energies for diatomic molecules (in color) have more significant figures than bond energies for bonds in polyatomic molecules because the bond energies of diatomic molecules are directly measurable quantities and not averaged over many compounds.*

† *The C═O bond energy in CO_2 is 799 kJ/mol.*

Bindningsenergier (BE) och Entalpier ändras i reaktioner

Föreställ er en reaktion som fortgår genom att bryta alla bindningar i reaktanterna och sedan använda atomerna i gasfasen för att bilda alla bindningar i produkterna.

$$\Delta H^0 = \text{total energy input} - \text{total energy released}$$
$$= \Sigma BE(\text{reactants}) - \Sigma BE(\text{products})$$



Använd bindningsenergier för att beräkna entalpiförändringen för reaktionen

$$H_{2\,(g)} + F_{2\,(g)} \longrightarrow 2HF_{\,(g)}$$

$$\Delta H^0 = \Sigma BE(\text{reactants}) - \Sigma BE(\text{products})$$

Type of bonds broken	Number of bonds broken	Bond energy (kJ/mol)	Energy change (kJ)
H—H	1	436.4	436.4
F—F	1	156.9	156.9
Type of bonds formed	**Number of bonds formed**	**Bond energy (kJ/mol)**	**Energy change (kJ)**
H—F	2	568.2	1136.4

$$\Delta H^0 = 436.4 + 156.9 - 2 \times 568.2 = -543.1 \text{ kJ}$$

Entalpi

ΔH beror av:

a) temperatur
b) tryck
c) aggregationsform

Viktigt att definiera standardtillstånd

25 ˚C (298.15 K)
1 atm
stabilaste formen

ΔH^0 = en reaktion som utförs med rena material vid 1 atm tryck och 25 ˚C

Hur kan man bestämma entalpiförändringar

a) kalorimetri
b) indirekt med hjälp av Hess lag
c) utifrån beräkning av bindningsenergier

Enthalpy of solution (lösningsvärme)(ΔH_{soln}) är värmen som genereras eller absorberas när en viss mängd av ämnet löses i en viss mängd av lösningsmedlet.

$$\Delta H_{soln} = H_{soln} - H_{components}$$

Skillnaden i entalpi mellan lösningen och startmaterialen

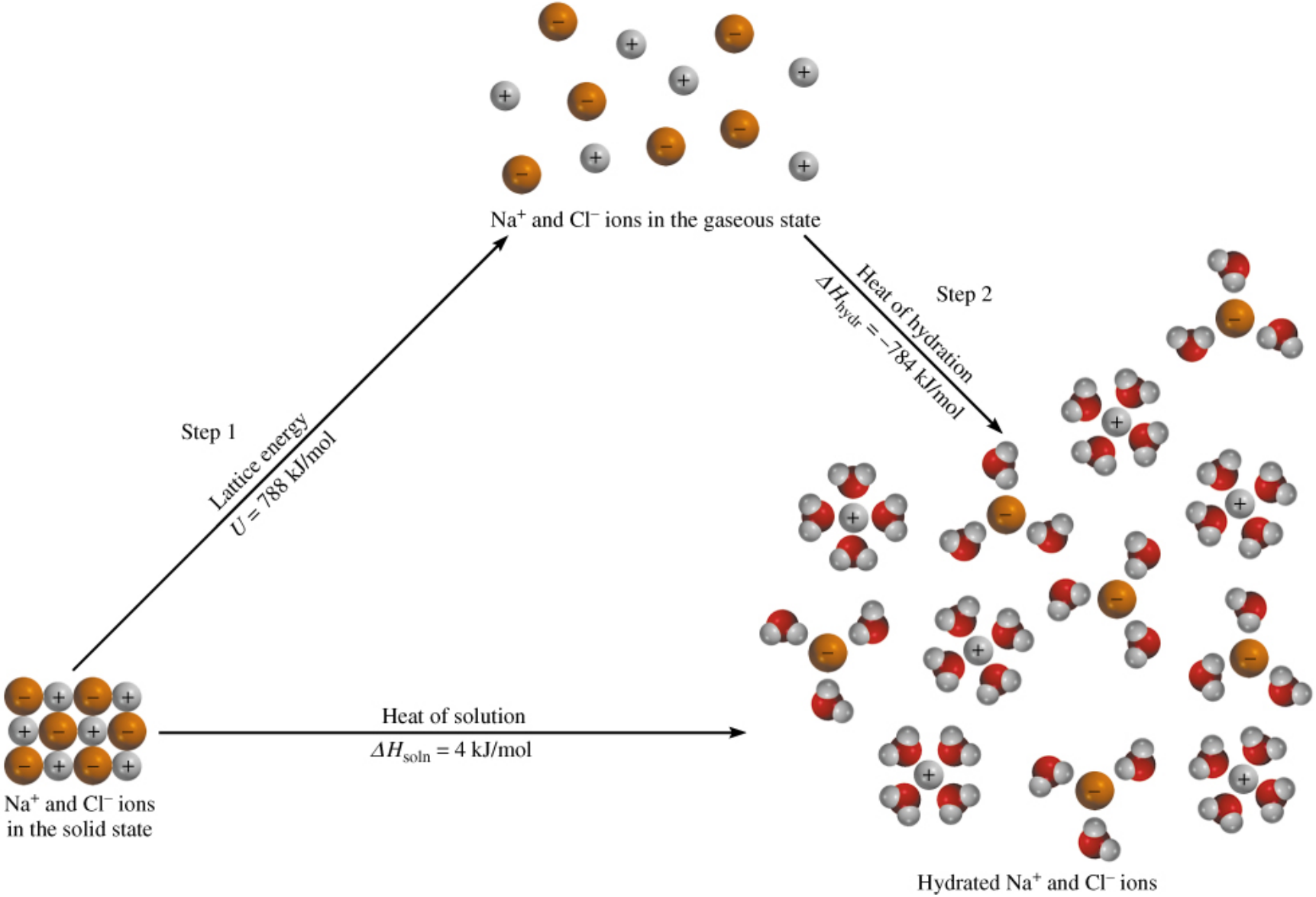
Table 6.4 Heats of Solution of Some Ionic Compounds

Compound	ΔH_{soln} (kJ/mol)	
LiCl	−37.1	exothermic
$CaCl_2$	−82.8	exothermic
NaCl	4.0	endothermic
KCl	17.2	endothermic
NH_4Cl	15.2	endothermic
NH_4NO_3	26.2	endothermic

Vilka substanser kan användas för att smälta is?

Vilka substanser kan användas i ett “frysblock”?

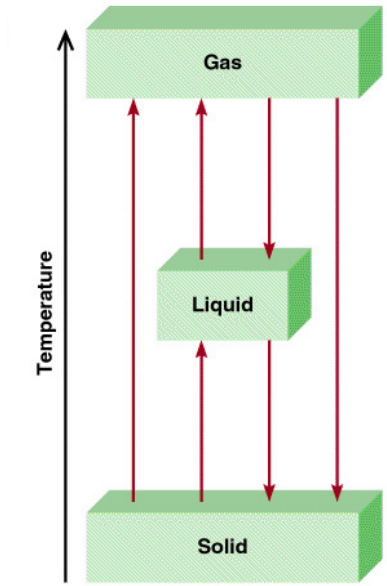
Upplösningsprocessen för NaCl



ΔH_{soln} = Step 1 + Step 2 = 788 – 784 = 4 kJ/mol

Fasomvandlingar

Gas →	vätska	kondensation
Fast fas →	vätska	smältning
Vätska →	fast	stelning/frysning
Vätska →	gas	förångning
Fast →	gas	sublimation

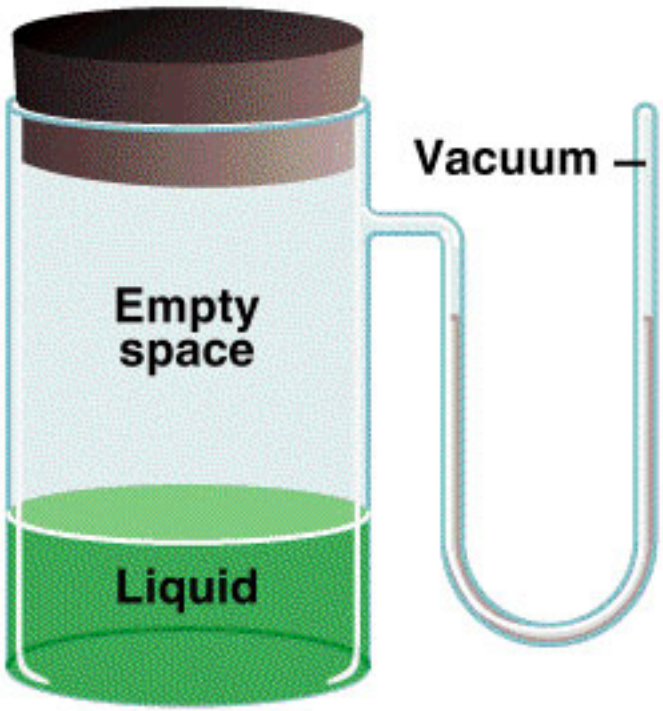


ΔH_{fus} (s) → (l)
ΔH_{sub} (s) → (g)
ΔH_{vap} (l) → (g)

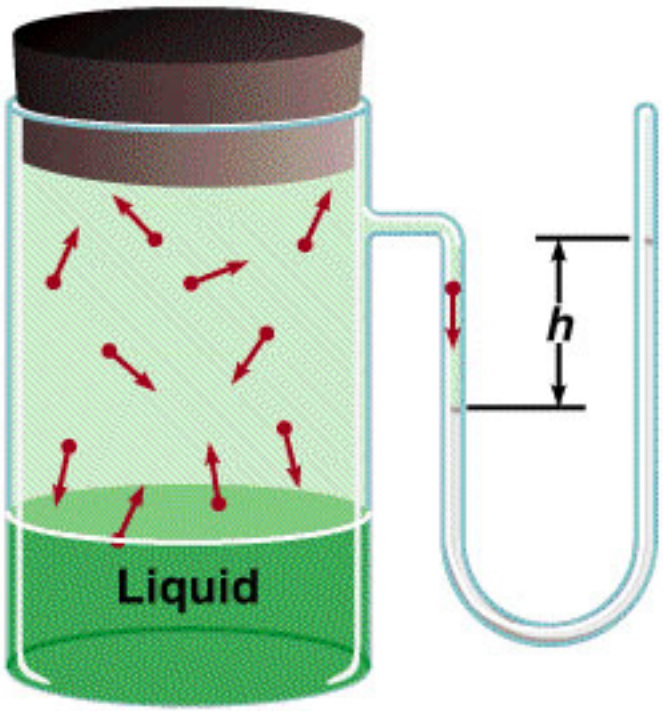
Data finns i tabellverk
t ex SI data

(s) → (l) ΔH_{fus} (H_2O) = 6.0 kJ/mol
(s) → (g) ΔH_{sub} (H_2O) = 50 kJ/mol
(l) → (g) $\Delta H_{vap} = \Delta H_{sub} - \Delta H_{fus}$ = 44 kJ/mol

Apparatus for Measuring the Vapor Pressure of a Liquid



Before Evaporation



At Equilibrium

The ***boiling point*** is the temperature at which the (equilibrium) vapor pressure of a liquid is equal to the external pressure.

The ***normal boiling point*** is the temperature at which a liquid boils when the external pressure is 1 atm.

Table 11.6 Molar Heats of Vaporization for Selected Liquids

Substance	Boiling Point* (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Argon (Ar)	−186	6.3
Benzene (C_6H_6)	80.1	31.0
Ethanol (C_2H_5OH)	78.3	39.3
Diethyl ether ($C_2H_5OC_2H_5$)	34.6	26.0
Mercury (Hg)	357	59.0
Methane (CH_4)	−164	9.2
Water (H_2O)	100	40.79

* *Measured at 1 atm.*

The ***critical temperature*** (T_c) is the temperature above which the gas cannot be made to liquidify, no matter how great the applied pressure.

The ***critical pressure*** (P_c) is the minimum pressure that must be applied to bring about liquefaction at the critical temperature.

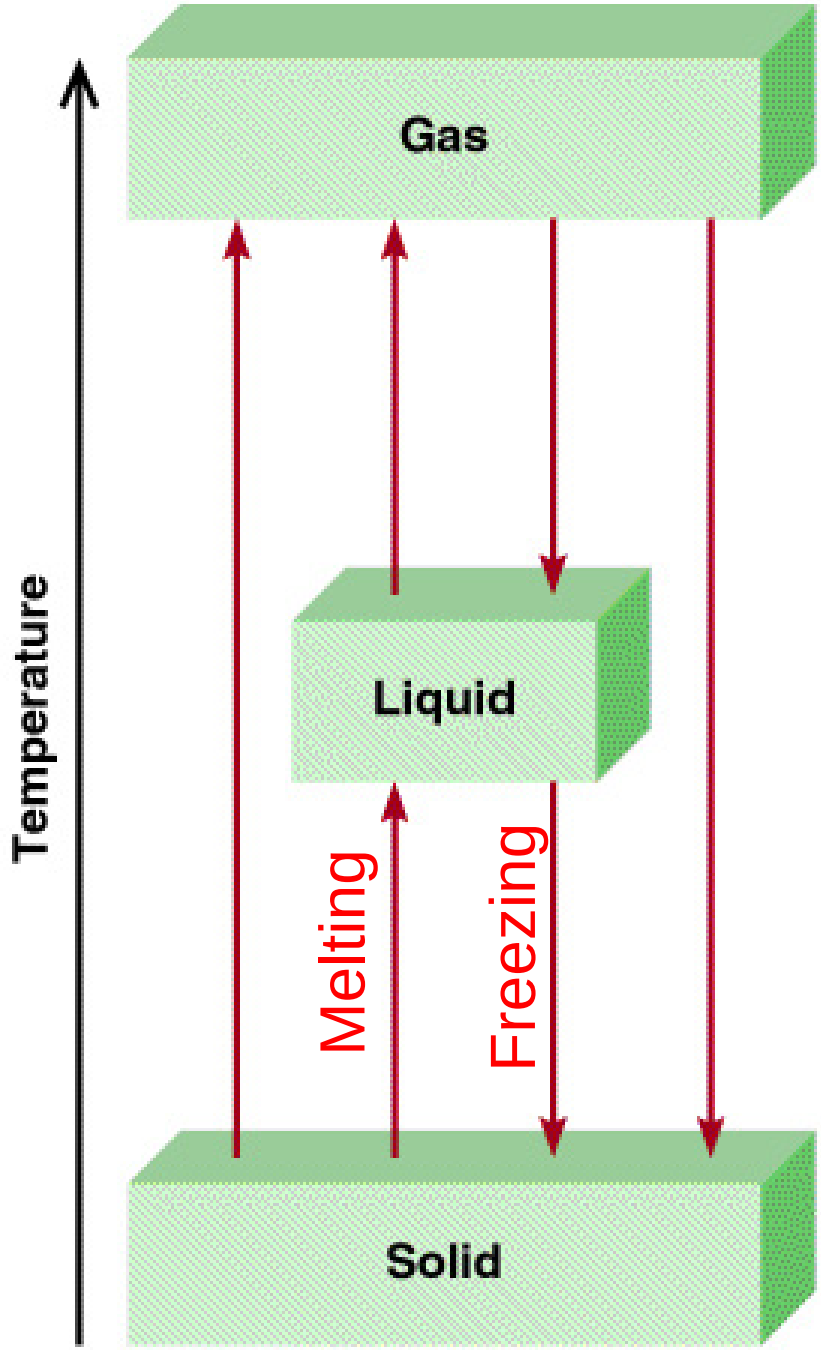
Table 11.7 Critical Temperatures and Critical Pressures of Selected Substances

Substance	T_c (°C)	P_c (atm)
Ammonia (NH_3)	132.4	111.5
Argon (Ar)	−186	6.3
Benzene (C_6H_6)	288.9	47.9
Carbon dioxide (CO_2)	31.0	73.0
Ethanol (C_2H_5OH)	243	63.0
Diethyl ether ($C_2H_5OC_2H_5$)	192.6	35.6
Mercury (Hg)	1462	1036
Methane (CH_4)	−83.0	45.6
Molecular hydrogen (H_2)	−239.9	12.8
Molecular nitrogen (N_2)	−147.1	33.5
Molecular oxygen (O_2)	−118.8	49.7
Sulfur hexafluoride (SF_6)	45.5	37.6
Water (H_2O)	374.4	219.5

Phase Changes

$$H_2O\ (s) \rightleftharpoons H_2O\ (l)$$

The ***melting point*** of a solid or the ***freezing point*** of a liquid is the temperature at which the solid and liquid phases coexist in equilibrium



Molar heat of fusion (ΔH_{fus}) (smältvärme) den energimängd som krävs för att smälta 1 mol av en fast substans

Molar heat of vaporization (ΔH_{vap}) (ångbildningsvärme) den energimängd som krävs för att förånga 1 mol av en vätska

Table 11.8 Molar Heats of Fusion for Selected Substances

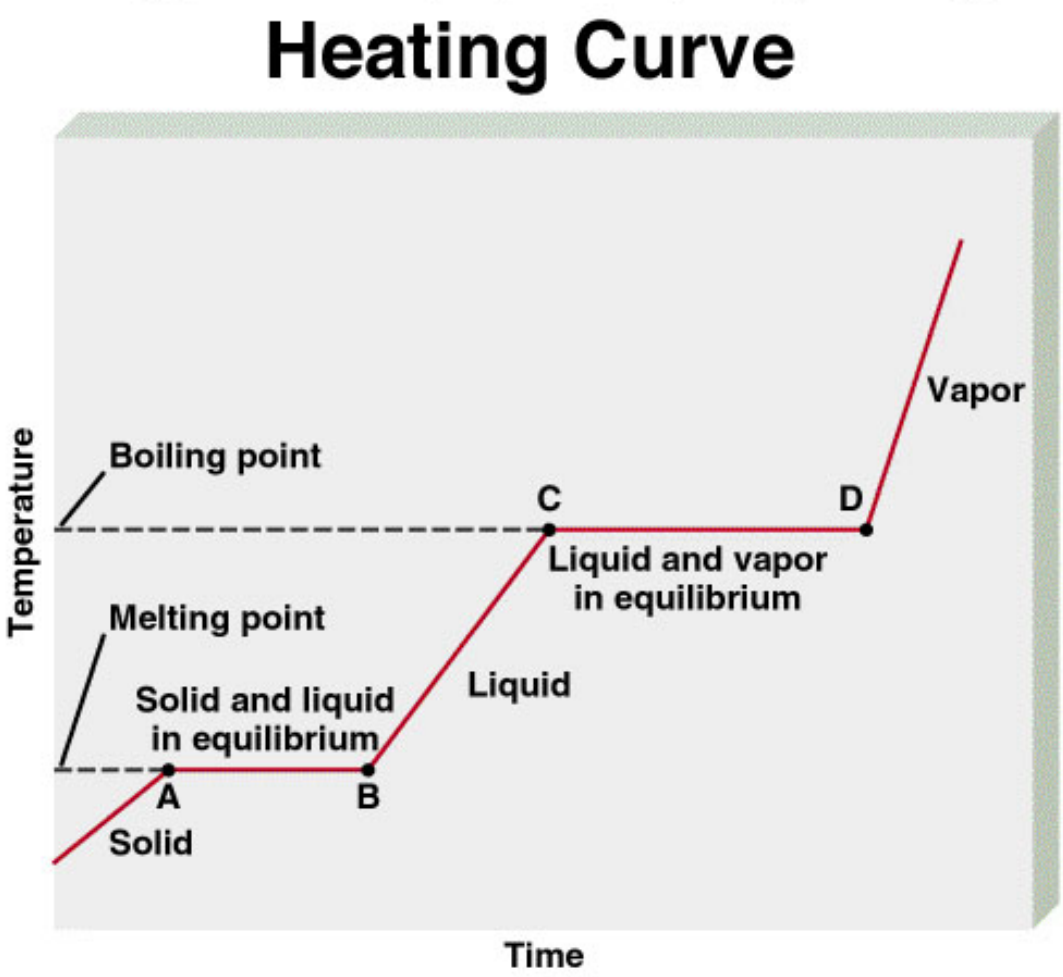
Substance	Melting Point* (°C)	ΔH_{fus} (kJ/mol)
Argon (Ar)	−190	1.3
Benzene (C_6H_6)	5.5	10.9
Ethanol (C_2H_5OH)	−117.3	7.61
Diethyl ether ($C_2H_5OC_2H_5$)	−116.2	6.90
Mercury (Hg)	−39	23.4
Methane (CH_4)	−183	0.84
Water (H_2O)	0	6.01

* *Measured at 1 atm.*

Table 11.6 Molar Heats of Vaporization for Selected Liquids

Substance	Boiling Point* (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Argon (Ar)	−186	6.3
Benzene (C_6H_6)	80.1	31.0
Ethanol (C_2H_5OH)	78.3	39.3
Diethyl ether ($C_2H_5OC_2H_5$)	34.6	26.0
Mercury (Hg)	357	59.0
Methane (CH_4)	−164	9.2
Water (H_2O)	100	40.79

* *Measured at 1 atm.*



Exempel 11.8, s. 453

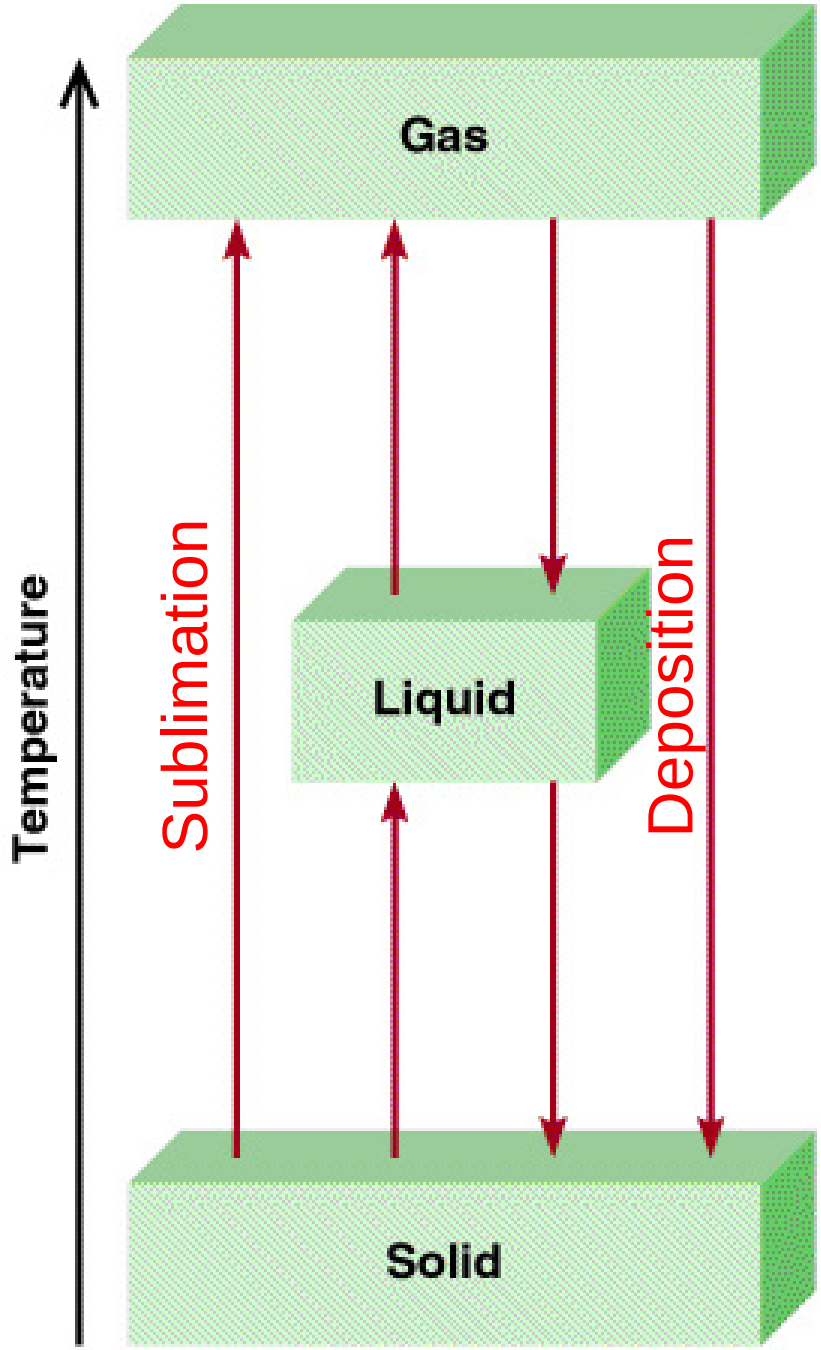
Phase Changes

$$H_2O\ (s) \rightleftharpoons H_2O\ (g)$$

Molar heat of sublimation (ΔH_{sub}) is the energy required to sublime 1 mole of a solid.

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$$

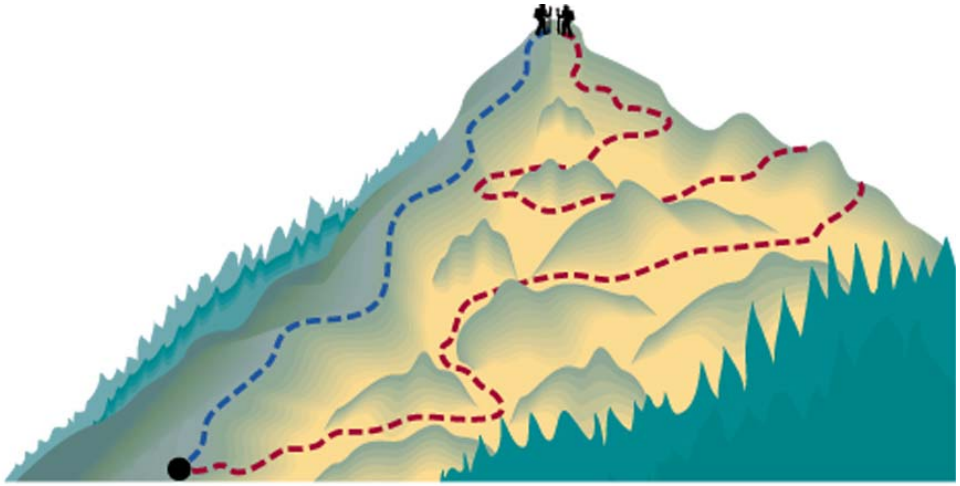
(Hess's Law)



Termodynamik

Tillståndsfunktionens värde är oberoende av det sätt på vilket systemet råkat i det ifrågavarande tillsåndet

Energi (E) ,tryck (P), volym (V), temperatur (T)



Potentialenergin för bergsbestigare 1 och bergsbestigare 2 är densamma även om de tar olika vägar.

Termodynamik

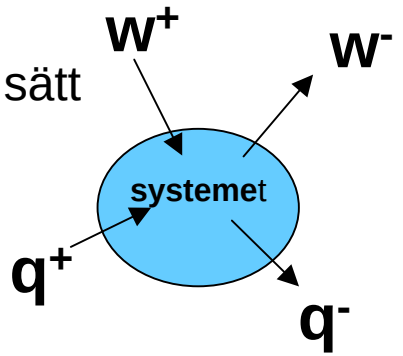
”Läran om energin och dess egenskaper”

1:a huvudsatsen
”summan av alla existerande energimängder är konstant”

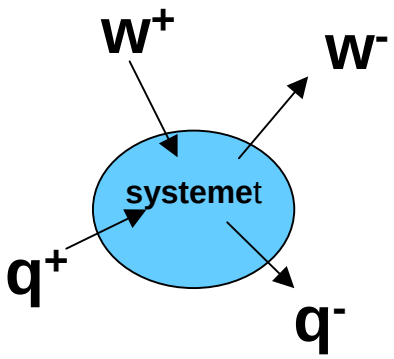
$$\Delta E = q + w$$

E= inre energi = den totala energin hos systemets molekyler, dvs summan av all kinetisk energi (translations-, vibrations- och rotationsenergi) och potentiell energi (växelverkansenergi) hos molekylerna i systemet samt alla andra energiformer. *“Det är svårt att exakt definiera den inre enegins olika beståndsdelar”*

Den inre energin i ett “stängt” system kan ändras på två olika sätt
•värme passerar in eller ut ur systemet
•arbete utförs på eller av systemet



Termodynamik



$\Delta E = q + w$

ΔE är ändringen i “systemets” inre energi

q är värmeutbytet mellan “systemet” och omgivningen

w är arbetet some utförs på (eller av) “systemet”

$w = -P\Delta V$ när en gas expanderar mot ett konstant externt tryck

Table 6.5 Sign Conventions for Work and Heat

Process	Sign
Work done by the system on the surroundings	–
Work done on the system by the surroundings	+
Heat absorbed by the system from the surroundings (endothermic process)	+
Heat absorbed by the surroundings from the system (exothermic process)	–

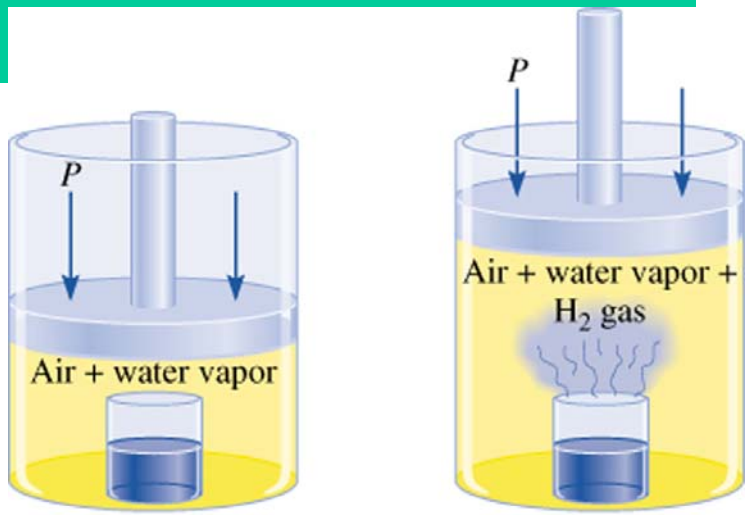
Entalpi och termodynamikens Första huvudsats

$$\Delta E = q + w$$

Processer vid konstant tryck, $q = \Delta H$ och $w = -P\Delta V$

$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$

$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$



De flesta reaktioner sker under konstant tryck.Om en sådan reaktion resulterar i en ökning av antalet mol gas kommer systemet att utföra arbete på omgivningen (expansion). Om flera gasmolekyler konsumeras än produceras i reaktionen kommer arbete att utföras av omgivningen på systemet

Entalpi och termodynamikens Första huvudsats

Det krävs ett arbete motsvarande 74 J att komprimera en gas. Som ett resultat av detta avges 26 J i form av värme till omgivningen. Beräkna ändringen i energi hos gasen!

Termodynamik

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O \quad \Delta G < 0$

$2MgO \longrightarrow 2Mg + O_2 \quad \Delta G > 0$

Gibbs fria energi (G)

Temperatur (T)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \qquad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Jämviktskonstanten (K)

Entalpi (H)

Entropi (S)

Equilibrium is a state in which there are no observable changes as time goes by.

Chemical equilibrium is achieved when:

- the rates of the forward and reverse reactions are equal and
- the concentrations of the reactants and products remain constant

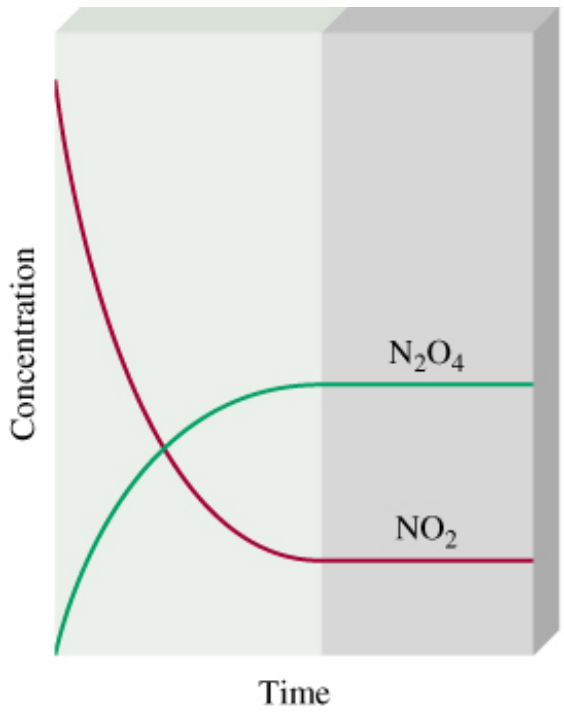
Physical equilibrium

$H_2O\ (l) \longrightarrow$

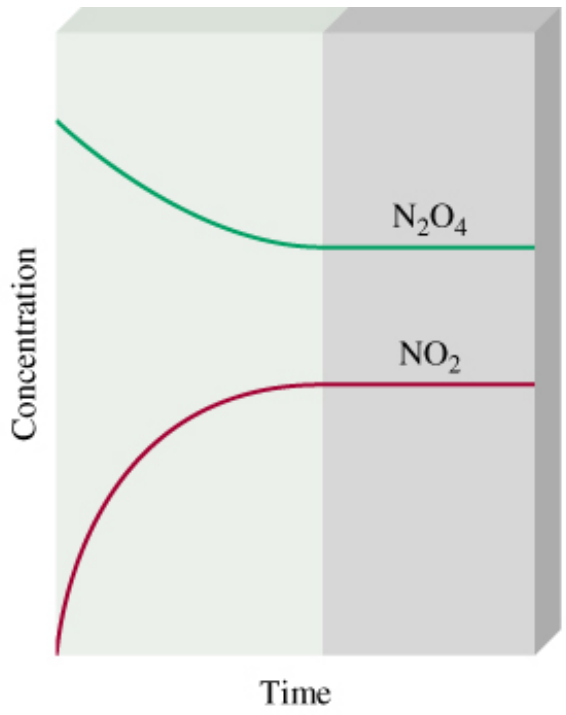
Chemical equilibrium

$N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2NO_2\ (g)$

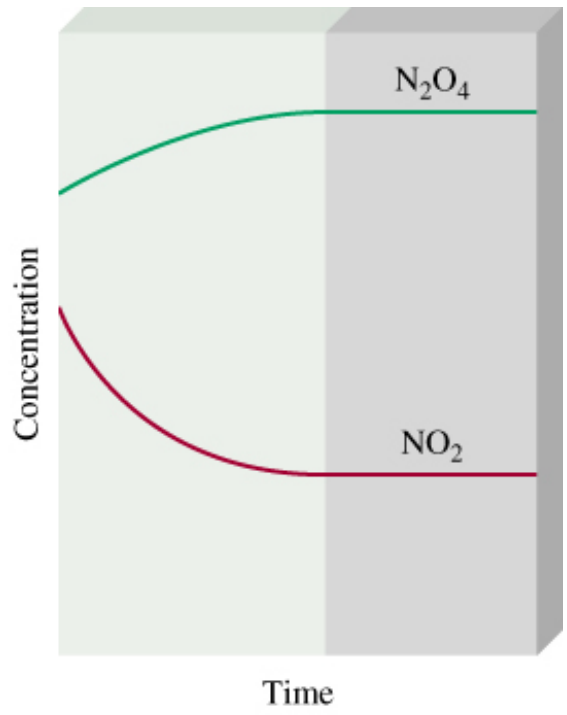
$$N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2NO_2\ (g)$$



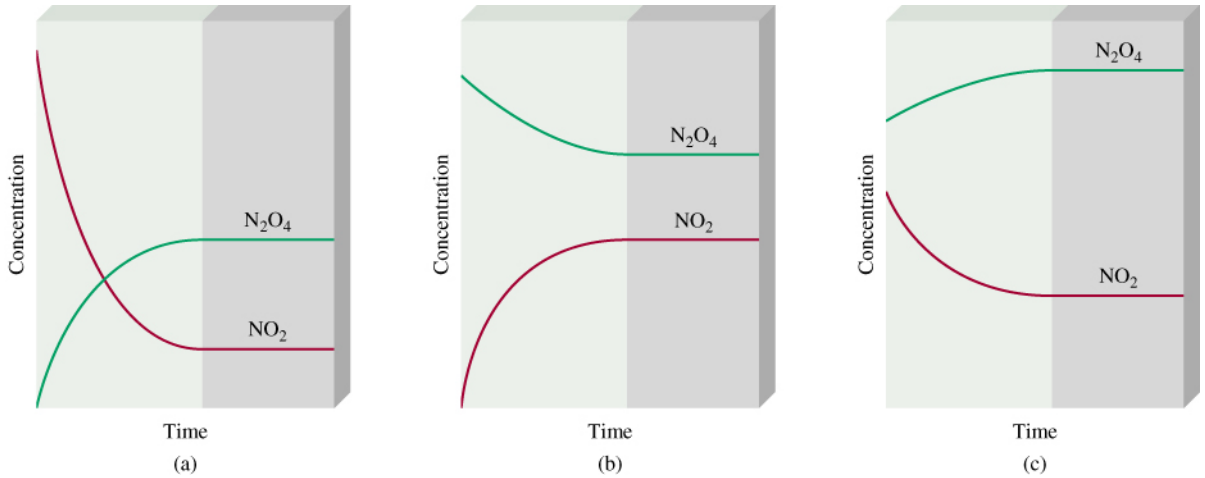
Start with NO_2



Start with N_2O_4



Start with NO_2 & N_2O_4



constant

Table 14.1 The NO_2–N_2O_4 System at 25°C

Initial Concentrations (*M*)		Equilibrium Concentrations (*M*)		Ratio of Concentrations at Equilibrium	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

$$N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2NO_2\ (g)$$

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3}\ M$$

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Law of Mass Action

Equilibrium Will

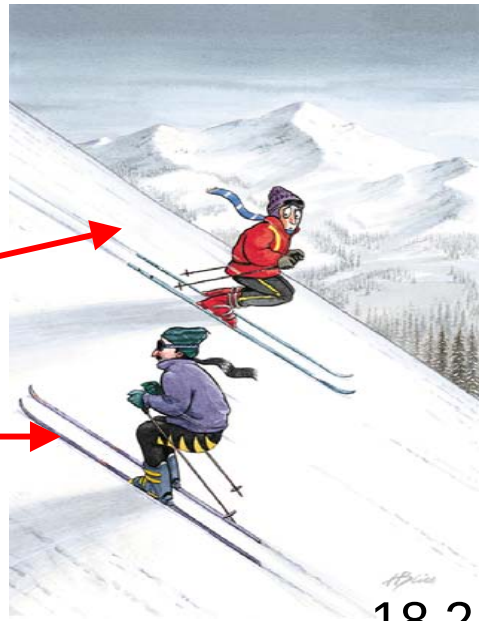
$K >> 1$	Lie to the right	Favor products
$K << 1$	Lie to the left	Favor reactants

Chapter 18

Entropy, Free Energy, and Equilibrium

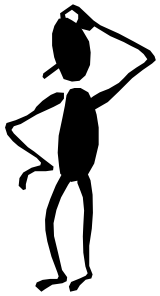
Spontana processer

- Ett vattenfall rinner nedåt
- En sockerbit löser sig i en kopp kaffe
- Vid 1 atm tryck fryser vatten under 0 ˚C och is smälter över 0 ˚C
- Värme flödar från ett varmt objekt till ett kallare objekt
- Två gaser som förs in i samma behållare blandas med varandra
- Metallen järn i kombination med syrgas och vatten bildar rost



spontan

icke-spontan



Innebär en minskning i entalpi att reaktionen sker spontant?

Spontana reaktioner

$CH_4\ (g) + 2O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) + 2H_2O\ (l) \quad \Delta H^0 = -890.4\ kJ$

$H^+\ (aq) + OH^-\ (aq) \longrightarrow H_2O\ (l) \quad \Delta H^0 = -56.2\ kJ$

$H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (l) \quad \Delta H^0 = 6.01\ kJ$

$NH_4NO_3\ (s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + NO_3^-\ (aq) \quad \Delta H^0 = 25\ kJ$

Entropi (S) är ett mått på **oordningen** i systemet. $\Delta S = \frac{q}{T}$

ordning ↑ S ↓ oordning ↑ S ↑

$$\Delta S = S_f - S_i$$

Om ändringen från starttillstånd till sluttillstånd resulterar i en ökning av oordningen

$$S_f > S_i \qquad \Delta S > 0$$

För alla substanser gäller, den fasta fasen är mer ordnad än vätskefasen som är mer ordnad än gasfasen

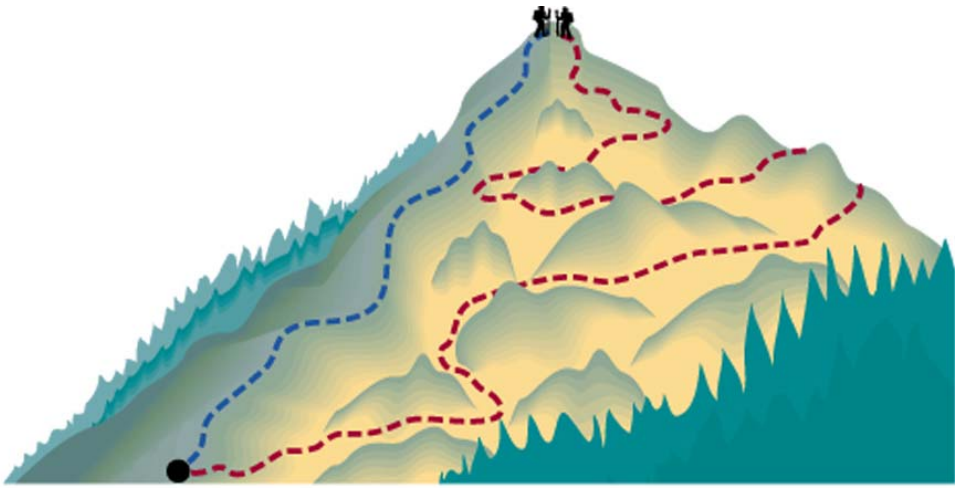
$$S_{solid} < S_{liquid} << S_{gas}$$

$$H_2O\ (s) \longrightarrow H_2O\ (l) \qquad \Delta S > 0$$

Termodynamik

Tillståndsfunktionens värde är oberoende av det sätt på vilket systemet råkat i det ifrågavarande tillsåndet

Energi, entalpi, tryck, volym, temperatur ,entropi



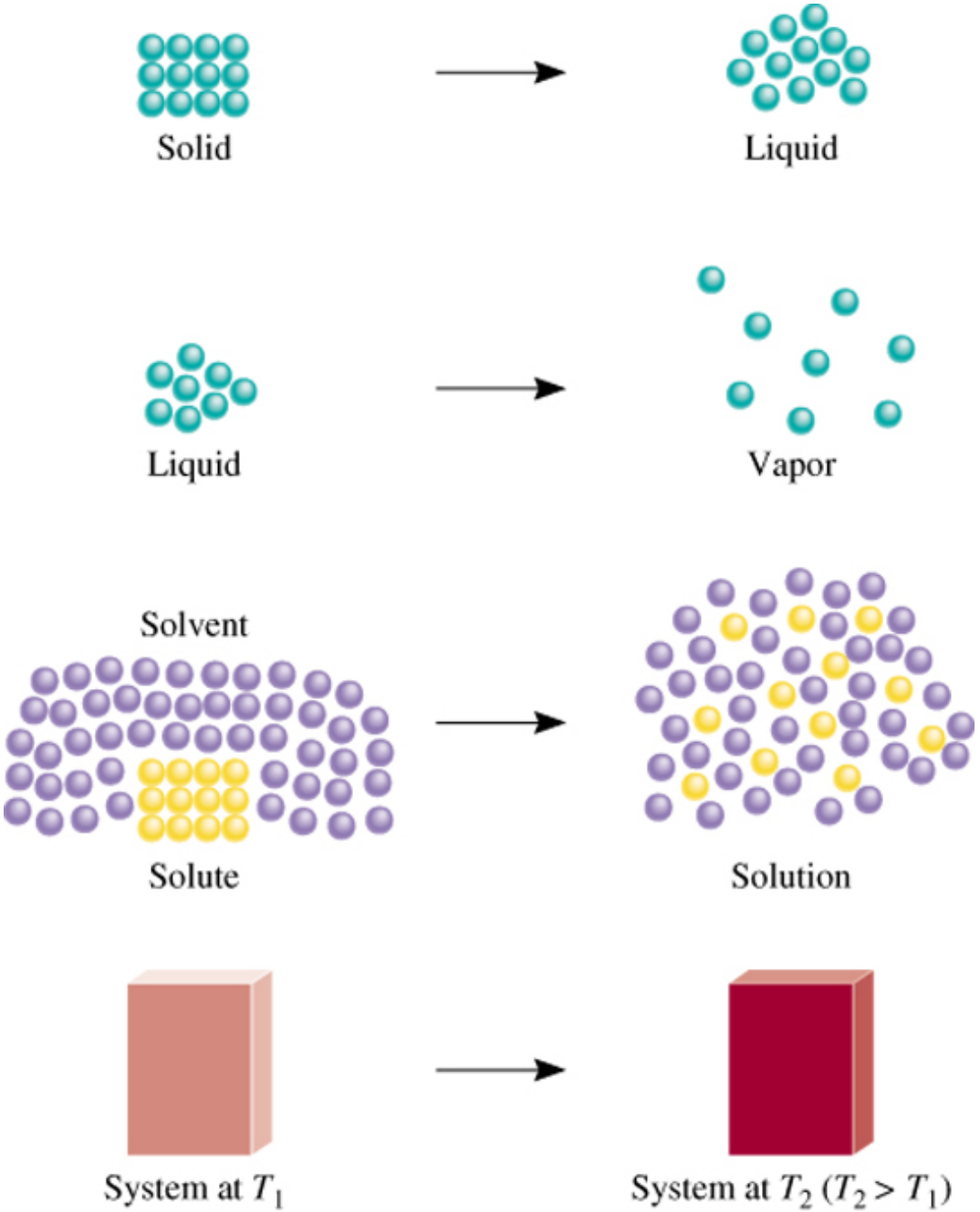
Potentialenergin för bergsbestigare 1 och bergsbestigare 2 är densamma även om de tar olika vägar.

Table 18.1 Standard Entropy Values ($S°$) for Some Substances at 25°C

Substance	$S°$ (J/K · mol)
$H_2O(l)$	69.9
$H_2O(g)$	188.7
$Br_2(l)$	152.3
$Br_2(g)$	245.3
$I_2(s)$	116.7
$I_2(g)$	260.6
C(diamond)	2.44
C(graphite)	5.69
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2

Processer som leder till en ökning av entropin

($\Delta S > 0$)



Hur ändrar sig entropin i ett system för var och en av följande processer?

(a) Kondensera vattenånga

Oordningen minskar *Entropin minskar ($\Delta S < 0$)*

(b) Bilda sukros kristaller från en supermättad lösning

Oordningen minskar *Entropin minskar ($\Delta S < 0$)*

(c) Värma vätgas från 60 ˚C till 80 ˚C

Oordningen ökar *Entropin ökar ($\Delta S > 0$)*

(d) Sublimera torr is

Oordningen ökar *Entropin ökar ($\Delta S > 0$)*

Termodynamikens första lag

Energi kan omvandlas från en form till en annan men den kan inte nyskapas eller förstöras.

Termodynamikens andra lag

Entropin i **universum** ökar vid spontana processer och förblir oförändrad i jämviktsprocesser.

Spontana processer: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} > 0$

Jämvikts processer: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0$

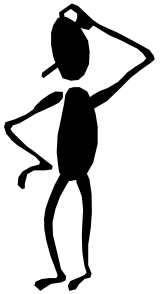
Entropiändringar i systemet (ΔS_{sys})

Standard reaktionsentropin (ΔS^0_{rxn}) motsvarar entropiändringen för en reaktion vid trycket 1 atm och temperaturen 25 ˚C.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta S^0_{rxn} = [\, cS^0(C) + dS^0(D)\,] - [\, aS^0(A) + bS^0(B)]$$

$$\Delta S^0_{rxn} = \Sigma nS^0(\text{products}) - \Sigma mS^0(\text{reactants})$$



Vad är ändringen i standardentropi för följande reaktion vid 25 ˚C? $2CO\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2CO_2\,(g)$

$S^0(CO) = 197.9$ J/K•mol $\quad S^\circ(CO_2) = 213.6$ J/K•mol

$S^0(O_2) = 205.0$ J/K•mol

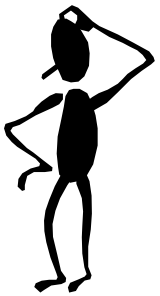
$$\Delta S^0_{rxn} = 2 \times S^0(CO_2) - [2 \times S^0(CO) + S^0\,(O_2)]$$

$$\Delta S^0_{rxn} = 427.2 - [395.8 + 205.0] = -173.6 \text{ J/K•mol}$$

Entropiändringar i systemet (ΔS_{sys})

<u>När gaser konsumeras (eller produceras)</u>

- Om en reaktion producerar mera gasmolekyler än den konsumerar, $\Delta S^{\circ}_{rxn} > 0$.
- Om det totala antalet gasmolekyler minskar, $\Delta S^{\circ}_{rxn} < 0$.
- Om det inte är någon nettoändring i totala antalet gasmolekyler, då kan ΔS°_{rxn} vara positivt eller negativt OCH ΔS°_{rxn} kommer att vara ett litet tal.



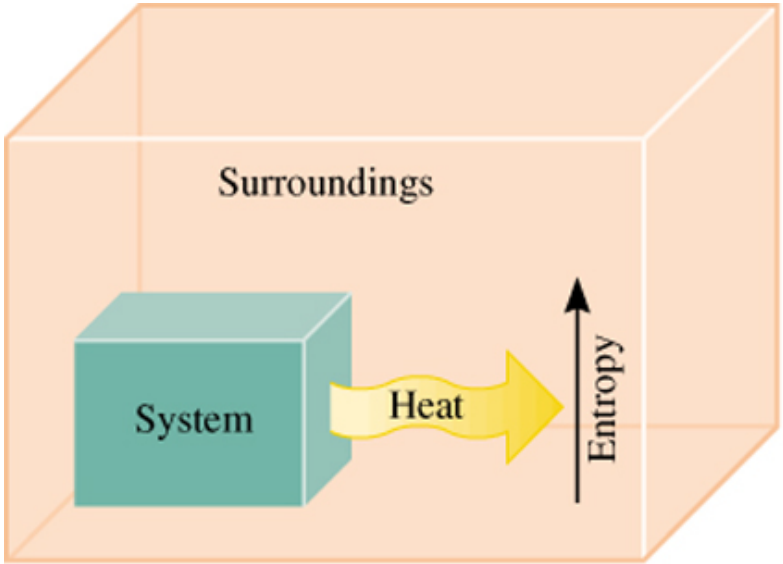
Vad har entropiförändringen för tecken i följande reaktion?

$$2Zn\ (s) + O_2\ (g) \longrightarrow 2ZnO\ (s)$$

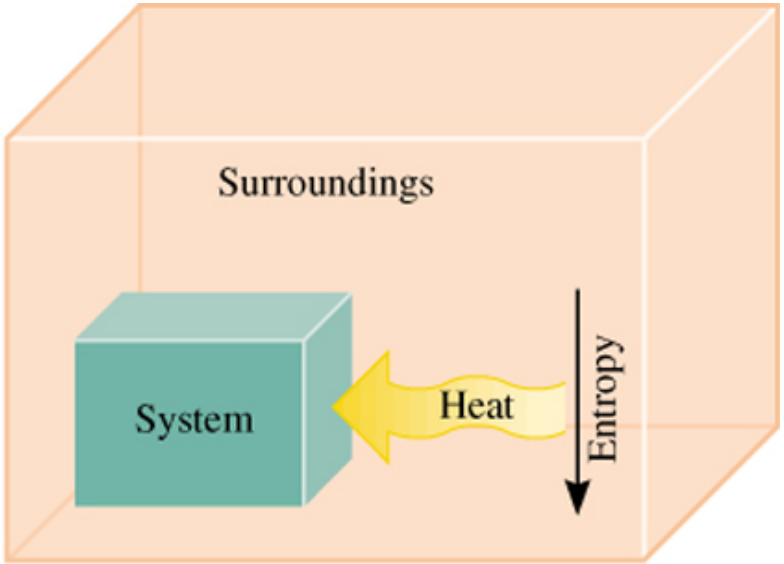
Det totala antalet gasmolekyler minskar, ΔS^{0}_{rxn} är negativt.

I reaktioner där vätskor eller fasta ämnen deltar är det svårare att prediktera tecknet på ΔS^{0}_{rxn}

Entropiändringar i omgivningen (ΔS_{surr})



(a)



(b)

Exoterm Process

$\Delta S_{surr} > 0$

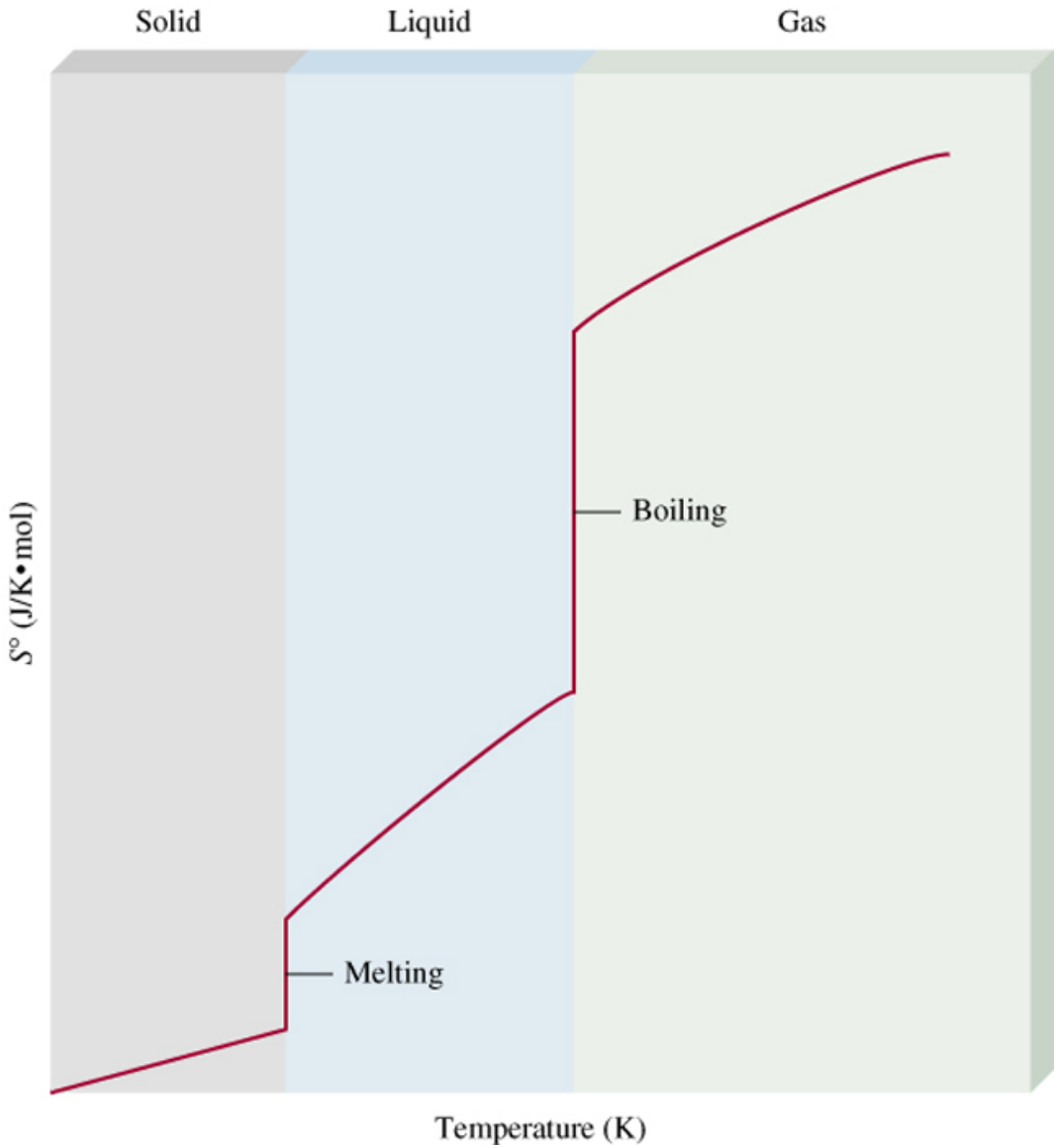
Endoterm Process

$\Delta S_{surr} < 0$

$$\Delta S_{surr} = \frac{-\Delta H_{sys}}{T}$$

Termodynamikens 3:e lag

Entropin för ämnen i perfekt kristallin form är noll vid absoluta nollpunkten.



Gibbs Fria Energi

Spontana processer: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} > 0$

Jämvikts processer: $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0$

<u>Vid konstant temperatur:</u>

Gibbs fria energi (G) $\Delta G = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys}$

$\Delta G < 0$ Reaktionenen sker spontant.

$\Delta G > 0$ Reaktionen är icke-spontan. Den omvända reaktionen kan istället ske spontant.

$\Delta G = 0$ Systemet är i jämvikt.

The ***standard free-energy of reaction*** (ΔG^0_{rxn}) is the free-energy change for a reaction when it occurs under standard-state conditions.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta G^0_{rxn} = [c\Delta G^0_f(C) + d\Delta G^0_f(D)] - [a\Delta G^0_f(A) + b\Delta G^0_f(B)]$$

$$\Delta G^0_{rxn} = \Sigma n\Delta G^0_f(\text{products}) - \Sigma m\Delta G^0_f(\text{reactants})$$

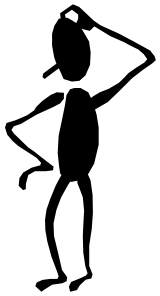
Standard Gibbs bildningenergi (ΔG^0_f) är fria-energi förändringen som sker då 1 mol av ämnet i sitt standardtillstånd bildas från sina grundämnen i standardtillstånd.

ΔG^0_f av ett element i sin stabila form är noll

Table 18.2
Conventions for Standard States

State of Matter	Standard State
Gas	1 atm pressure
Liquid	Pure liquid
Solid	Pure solid
Elements*	$\Delta G^\circ_f = 0$
Solution	1 molar concentration

* *The most stable allotropic form at 25°C and 1 atm.*



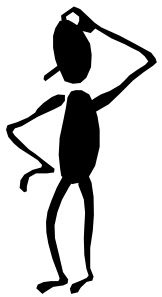
What is the standard free-energy change for the following reaction at 25 ˚C?

$$2C_6H_6\ (l) + 15O_2\ (g) \longrightarrow 12CO_2\ (g) + 6H_2O\ (l)$$

$$\Delta G^0_{rxn} = \Sigma n \Delta G^0_f \text{ (products)} - \Sigma m \Delta G^0_f \text{ (reactants)}$$

$$\Delta G^0_{rxn} = [12\Delta G^0_f\ (CO_2) + 6\Delta G^0_f\ (H_2O)] - [2\Delta G^0_f\ (C_6H_6)]$$

$$\Delta G^0_{rxn} = [\ 12x{-}394.4 + 6x{-}237.2\ ] - [\ 2x124.5\ ] = -6405\ \text{kJ}$$



Är reaktionen spontan vid 25 ^{0}C?

$$\Delta G^0 = -6405\ \text{kJ} < 0$$

Spontan!

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Table 18.3 Factors Affecting the Sign of ΔG in the Relationship $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	Example
+	+	Reaction proceeds spontaneously at high temperatures. At low temperatures, reaction is spontaneous in the reverse direction.	$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$
+	−	ΔG is always positive. Reaction is spontaneous in the reverse direction at all temperatures.	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$
−	+	ΔG is always negative. Reaction proceeds spontaneously at all temperatures.	$2H_2O_2(l) \longrightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$
−	−	Reaction proceeds spontaneously at low temperatures. At high temperatures, the reverse reaction becomes spontaneous.	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

Temperatur och spontanitet hos kemiska reaktioner.

$$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons CaO\ (s) + CO_2\ (g)$$

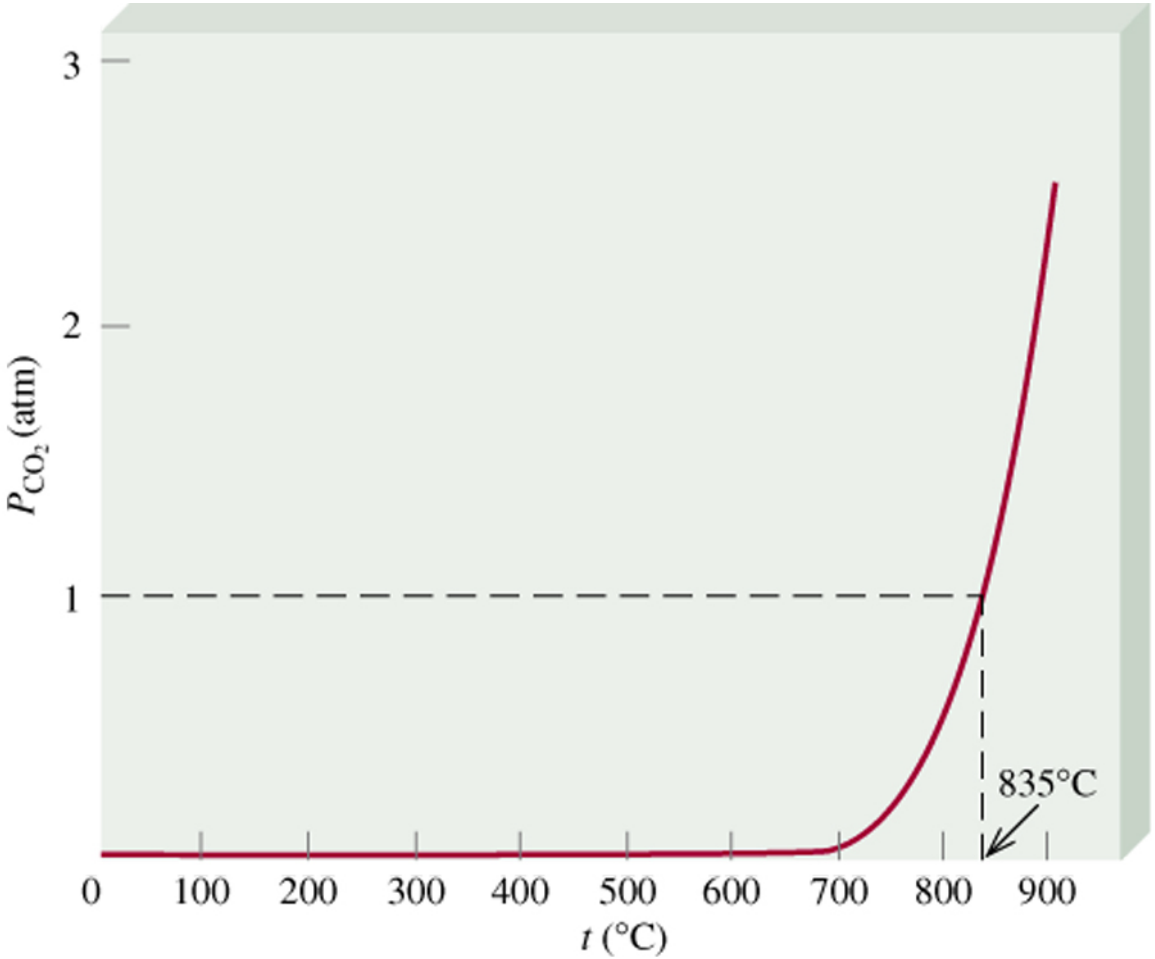
$\Delta H^0 = 177.8$ kJ

$\Delta S^0 = 160.5$ J/K

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

At 25 ^{0}C, $\Delta G^0 = 130.0$ kJ

$\Delta G^0 = 0$ at 835 ^{0}C



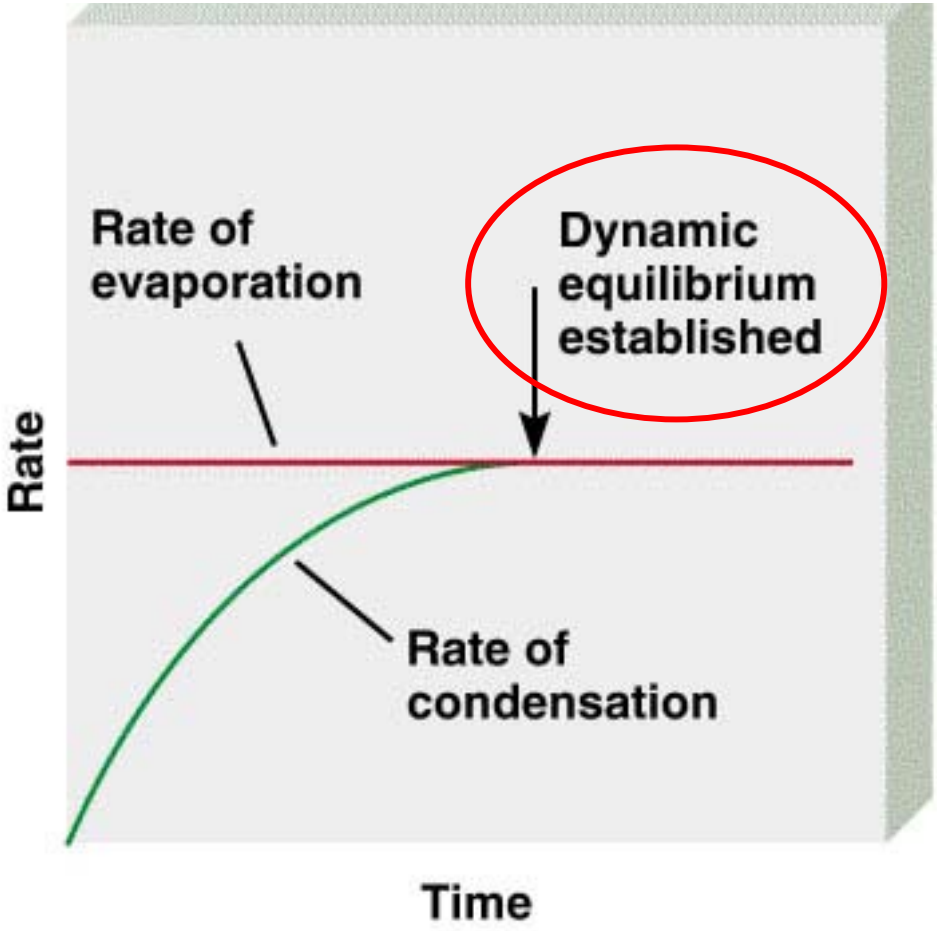
Gibbs Fria Energi och fasomvandlingar

$$\Delta G^0 = 0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_2O\ (g)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40.79\ \text{kJ}}{373\ K}$$

$$= 109\ \text{J/K}$$



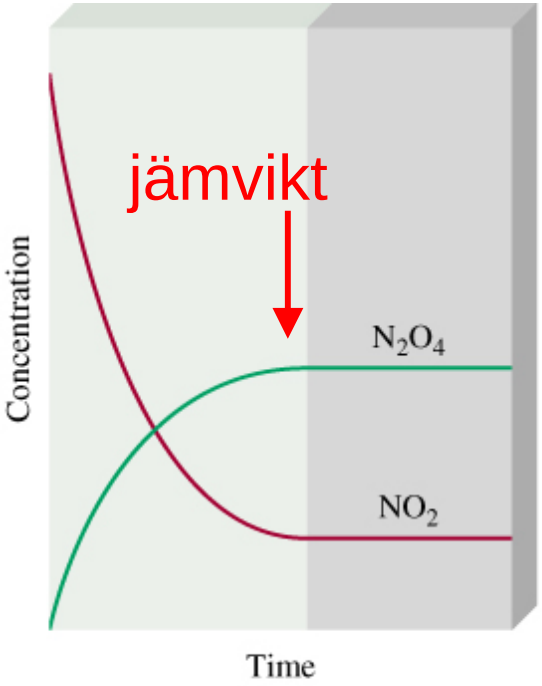
Gäller endast vid fasövergångar!

Jämvikt är ett tillstånd där systemet inte märkbart förändrar sig över tiden

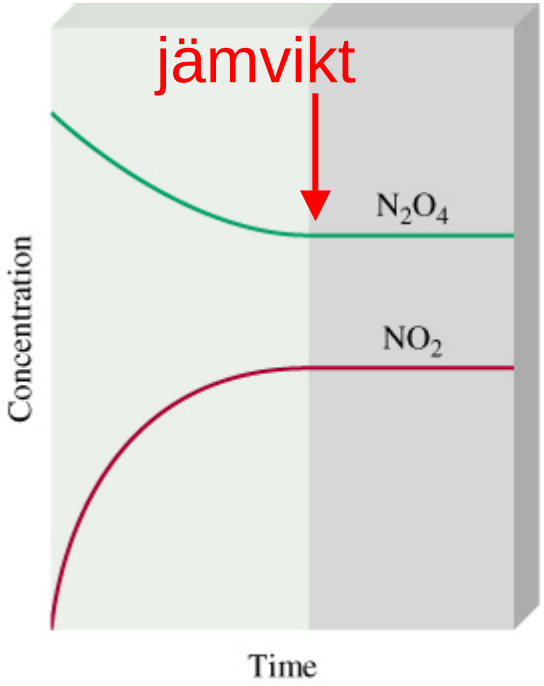
Kemisk jämvikt uppnås när:

- reaktionshastigheten i bägge riktningarna är lika och
- koncentrationen av reaktanter och produkter förblir konstant!

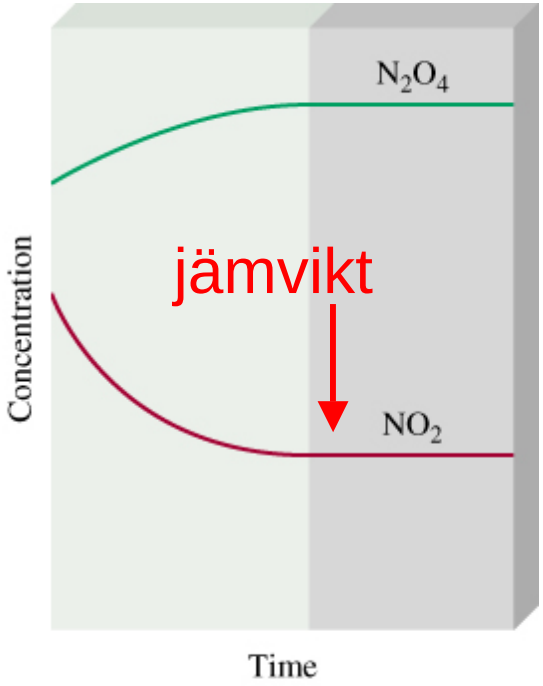
$$N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2NO_2\ (g)$$



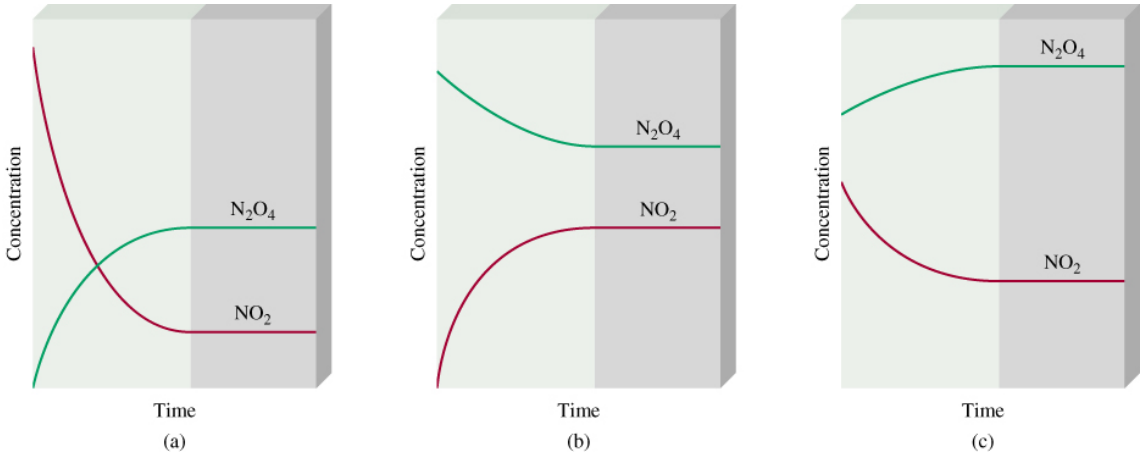
Starta med NO_2



Starta med N_2O_4



Starta med NO_2 & N_2O_4



$$N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2NO_2\,(g)$$

konstant

Table 14.1 The NO_2–N_2O_4 System at 25°C

Initial Concentrations (*M*)		Equilibrium Concentrations (*M*)		Ratio of Concentrations at Equilibrium	
$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0.000	0.670	0.0547	0.643	0.0851	4.65×10^{-3}
0.0500	0.446	0.0457	0.448	0.102	4.66×10^{-3}
0.0300	0.500	0.0475	0.491	0.0967	4.60×10^{-3}
0.0400	0.600	0.0523	0.594	0.0880	4.60×10^{-3}
0.200	0.000	0.0204	0.0898	0.227	4.63×10^{-3}

$$N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2NO_2\ (g)$$

Stökiometriska jämviktskonstanten $K = \dfrac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.63 \times 10^{-3}$

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Law of Mass Action

$K >> 1$ Bildning av produkt favoriseras

$K << 1$ Bildning av reaktant favoriseras

Betänk följande jämviktsprocess vid 700 ˚C:

$$2H_2(g) + S_2(g) \rightleftharpoons 2H_2S(g)$$

En analys visar att det finns 2.5 mol H_2, 1.35 x 10^{-5} mol S_2 och 8.8 mol H_2S närvarande i en 12.0 l flaska. Beräkna jämvikskonstanten K_c för reaktionen !

I normala fall anger man inte någon enhet för jämviktskonstanten

Gibbs Fria Energi och Kemiska Jämvikter

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

R är gaskonstanten (8.314 J/K•mol)

T är aboluta temperaturen (K)

Q är reaktionskvoten

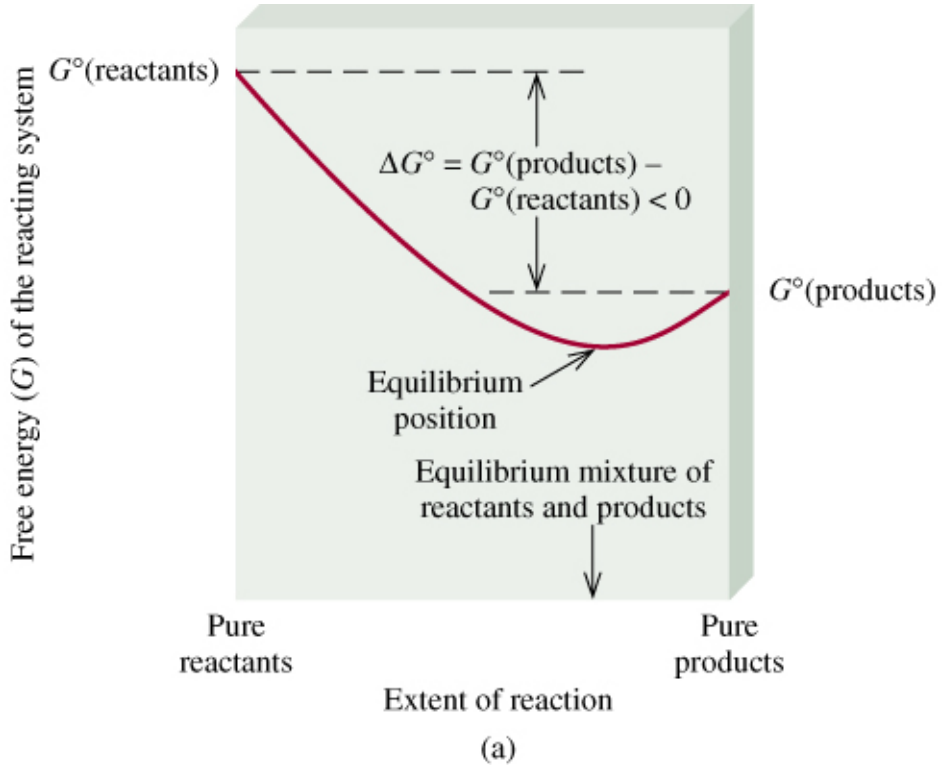
<u>Vid jämnvikt</u>

$$\Delta G = 0 \qquad Q = K$$

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

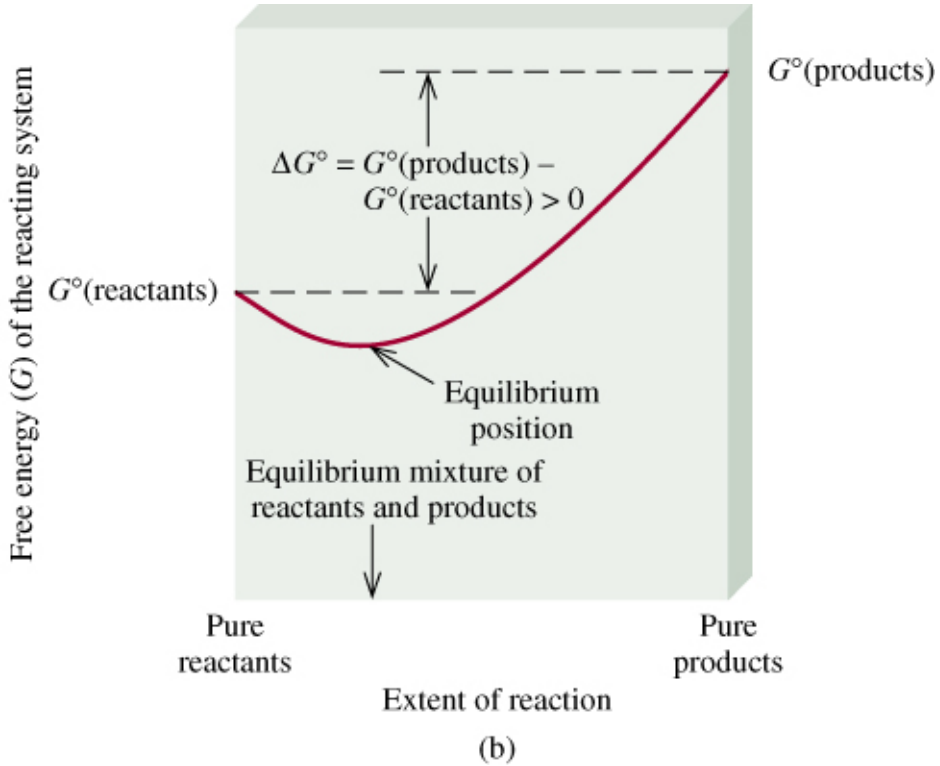
$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$\Delta G^0 < 0$



(a)

$\Delta G^0 > 0$



(b)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

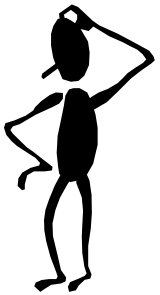
Table 18.4 Relation between $\Delta G°$ and K as Predicted by the Equation $\Delta G° = -RT \ln K$

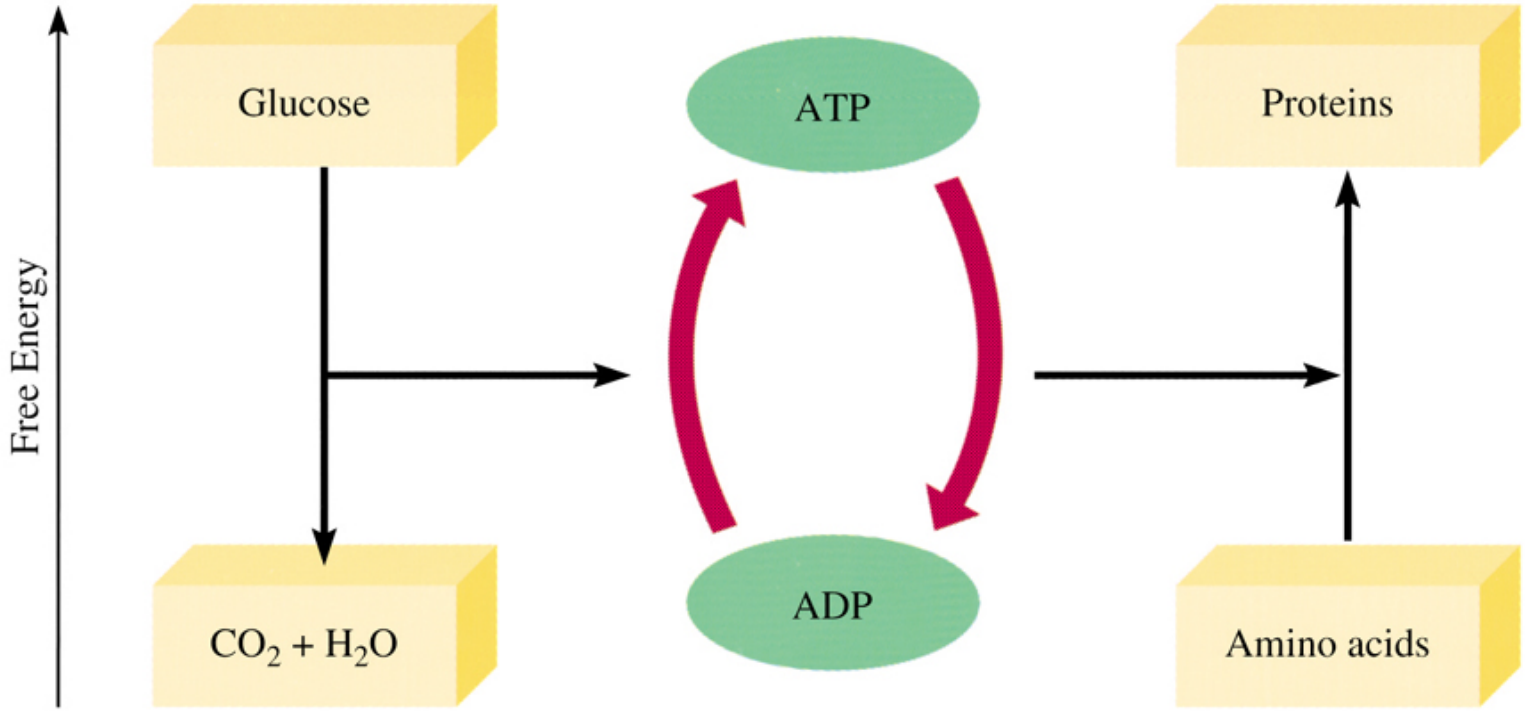
K	$\ln K$	$\Delta G°$	Comments
> 1	Positive	Negative	Products are favored over reactants at equilibrium.
$= 1$	0	0	Products and reactants are equally favored at equilibrium.
< 1	Negative	Positive	Reactants are favored over products at equilibrium.

Bakterien *acetobacter* katalyserar reaktionen

$$C_2H_5OH(aq) + O_2(g) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq) + H_2O\ (l)$$

a) Beräkna ΔG^o
b) Beräkna jämviktskonstanten för denna process vid 25°C





$$\text{Alanine} + \text{Glycine} \longrightarrow \text{Alanylglycine}$$

$$\Delta G^0 = +29 \text{ kJ} \qquad K < 1$$

$$\text{ATP} + H_2O + \text{Alanine} + \text{Glycine} \longrightarrow \text{ADP} + H_3PO_4 + \text{Alanylglycine}$$

$$\Delta G^0 = -2 \text{ kJ} \qquad K > 1$$