

KJ1042 Grunnleggende termodynamikk

Oppsummering

Ove Øyås

Sist endret: 18. mai 2011

Sammendrag

Dette oppsummeringsheftet bygger på pensum i emnet KJ1042 Grunnleggende termodynamikk med laboratorium ved NTNU høsten 2011. Stoffet er i all hovedsak basert på teoridelen fra øvingene i faget og tar på ingen måte sikte på å være fullstendig dekkende. Heftet har samme struktur som læreboka (Helbæk og Kjelstrup, 2006), dog med annen nummerering og en del forandringer av underkapitler. Mange kapitler er også utelatt, da heftet først og fremst er et forsøk på å systematisere stoffet fra øvingene. Merk at mange av formlene det er enkelt å huske og/eller utlede også er utelatt på grunn av tidsmangel.

Håper dette kan være til hjelp for andre meg også :)

Innhold

1	Grunnleggende begreper	3
1.1	System og omgivelser	3
1.2	Intensive og ekstensive størrelser	3
1.3	Prosessbetingelser	3
1.4	Fasediagram	4
2	Gasser	5
2.1	Ideell gasslov	5
2.2	Reelle gasser	5
3	Energi, termodynamikkens første lov	8
3.1	Tilstandsfunksjoner og tilstandsvariable	8
3.2	Termodynamikkens første lov	8
3.3	Reversible og irreversible prosesser	8
3.4	Indre energi og entalpi	8
3.5	Varmekapasitet	9
3.6	Termokjemi	10
3.7	Første lov anvendt på ideelle gasser	10
4	Entropi, termodynamikkens andre lov	13
4.1	Termodynamikkens andre lov	13
4.2	Entropi	13
4.3	Carnot-maskinen	14
4.4	Entropiendringer for reversible og irreversible prosesser	14
4.5	Beregning av entropiendringer	14
4.6	Entropimålinger	14
4.7	Termodynamikkens tredje lov	14
5	Gibbs' energi og kjemisk likevekt	15
5.1	Gibbs' energi, prosesser ved konstant trykk	15
5.2	Helmholtz' energi, prosesser ved konstant volum	15
5.3	Termodynamiske sammenhenger, Maxwellrelasjonene	15
5.4	Gibbs-Helmholtz' ligning	17
5.5	Kjemisk potensial	17
5.6	Kjemisk likevekt	17
6	Faselikevekter i rene stoffer	19
6.1	Damptrykkets termodynamikk	19
7	Faselikevekter og egenskaper for løsninger og blandinger	20
7.1	Ideell blanding	20
7.2	Raoults lov	20
7.3	Henrys lov	20
7.4	Damptrykks- og kokepunktsdiagram	20
7.5	Reelle blandinger	21

7.6	Destillasjon	22
7.7	Partielle molare størrelser	22
7.8	Termodynamikk for løsninger og blandinger	23
7.9	Kolligative egenskaper	23
7.10	Fasediagram for flerkomponentsystemer	24
8	Elektrolyttløsninger	26
8.1	Ledningsevne	26
8.2	Svake elektrolytter	26
8.3	Sterke elektrolytter	27
8.4	Transport av ioner	27
8.5	Termodynamikk for elektrolyttblandinger	28
9	Elektrokjemi	30
9.1	Galvaniske celler	30
9.2	Termodynamikk for elektrokjemiske celler	31
9.3	Konsentrasjonsceller	31
9.4	Bestemmelse av entalpi og entropi fra emf-målinger	33
10	Viktige utledninger	34
10.1	Den adiabatisk grunnligningen	34
10.2	Carnot-virkningsgraden	35
10.3	Gibbs-Helmholtz' ligning	36
10.4	Clapeyrons ligning	36
10.5	Clausius-Clapeyrons ligning	37
10.6	Kjemisk potensial i ideell gassblanding ved konstant temperatur	38
10.7	Boblepunktlinjen i et damptrykksdiagram	38
10.8	Duggpunktlinjen i et damptrykksdiagram	39
10.9	Vektstangregelen	39
10.10	Frysepunktsnedsettelse i vann	40
10.11	Van't Hoffs ligning	41
10.12	Ostwalds fortynningslov	42
10.13	Nernst ligning	42
11	Symbolliste med assosiasjoner	43

1 Grunnleggende begreper

1.1 System og omgivelser

Et system er en avgrenset del av universet. Alt som befinner seg på utsiden av systemet kalles omgivelser. Universet består følgelig av system og omgivelser. Et system kan være åpent, lukket eller isolert. Betydningen av disse begrepene er oppsummert i Tabell 1.

Tabell 1: Betegnelser på systemer.

Begrep	Masseutveksling	Varmeutveksling
Åpent	Ja	Ja
Lukket	Nei	Ja
Isolert	Nei	Nei

1.2 Intensive og ekstensive størrelser

Alle målbare størrelser er enten intensive eller ekstensive. En ekstensiv størrelse er avhengig av mengde stoff. Eksempler er volum, masse og lengde. Intensive størrelser er uavhengige av mengde stoff. Eksempler er temperatur, tetthet og molar masse. Forholdet mellom to ekstensive størrelser gir *alltid* en intensiv størrelse.

Tabell 2: Intensive og ekstensive størrelser i ideell gasslov.

Variabel	Symbol	Dimensjon	Intensiv/ekstensiv
Trykk	P	Pa	Intensiv
Volum	V	m^3	Ekstensiv
Stoffmengde	n	mol	Ekstensiv
Temperatur	T	K	Intensiv

1.3 Prosessbetingelser

Tabell 3: Begreper for prosessbetingelser.

Begrep	Betydning
Isoterm	Konstant temperatur
Isokor	Konstant volum
Isobar	Konstant trykk
Adiabatisk	Ingen varmeutveksling mellom system og omgivelser (isentropisk)
Diabatisk	Varmeutveksling med omgivelsene

1.4 Fasediagram

Et fasediagram viser likevektsforholdet mellom ulike faser, enten for en enkeltkomponent eller for en blanding. Diagrammet er oftest todimensjonalt og kan tegnes for mange ulike variabler. *PV*-diagrammer benyttes som regel når det ses på én komponent, mens det for to komponenter er vanligst å tegne diagrammer med molfraksjonen til den ene komponenten langs den horisontale akse og temperaturen langs den vertikale.

2 Gasser

2.1 Ideell gasslov

Ideell gasslov:

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

Loven bygger på følgende forenkende antagelser:

- Gasmolekylenes volum er neglisjerbart i forhold til gassens totale volum. Det antas derfor at molekylene er punktpartikler uten utstrekning.
- Det virker ingen krefter mellom molekylene i gassen og de kolliderer derfor elastisk med hverandre
- Gasmolekylene kolliderer elastisk med veggene som avgrenser systemets volum.
- Gasmolekylene er i kontinuerlig bevegelse og har derfor kinetisk energi

Ideell gasslov er relativt nøyaktig dersom den anvendes på enkle (monoatomiske) gasser ved høy temperatur og lav tetthet. I henhold til virialutviklingen vil en reell gass gå mot ideell gass når $Z = 1$, altså når $P \rightarrow 0$:

$$Z = Z(P, T) = \frac{PV_m}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (2.2)$$

Dette må også bety at $\frac{dZ}{dP} = 0$ for en ideell gass, slik at vi har

$$\frac{dZ}{dP} = B' + 2C'P + 3D'P^2 + \dots = 0 \quad (2.3)$$

Når $P \rightarrow 0$ vil $\frac{dZ}{dP} \rightarrow B'$, slik at kravet om idealitet er oppfylt når $B' = B'(T) = 0$. Temperaturen som oppfyller disse kravene kalles Boyletemperaturen (T_B).

2.2 Reelle gasser

2.2.1 Kritisk temperatur og trykk

Over kritisk temperatur er det ikke mulig å få en gass over i væskeform, uansett hvor høyt trykket blir. Tilsvarende vil det uansett temperatur ikke være mulig å få til faseovergang mellom gass og væske ved trykk over kritisk trykk. Kritisk trykk er definert som damptrykket ved kritisk temperatur.

2.2.2 Van der Waals' tilstandsligning

Van der Waals' tilstandsligning:

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (2.4)$$

a og b er empirisk bestemte konstanter som varierer mellom ulike gasser. a har dimensjonen $\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ og b har dimensjonen $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$. b kalles kovolumet og representerer

omtrent det volumet et mol gassmolekyler okkuperer. I en reell gass vil trykket avhenge både av kreftene som virker mellom gassmolekylene og frekvensen av veggkollisjoner. a korrigerer for effekten disse to faktorene har på trykket. Ettersom kreftene mellom molekylene i gassen er proporsjonale med tettheten ($\frac{n}{V}$) og disse kreftene påvirker trykket gjennom to faktorer, uttrykkes korreksjonsleddet for trykket som a multiplisert med kvadratet av tettheten ($a\frac{n^2}{V^2}$).

Det er hensiktsmessig å benytte van der Waals' tilstandsligning når avviket fra idealitet ikke er altfor stort. Det er viktig å huske at van der Waals' ligning, i likhet med ideell gasslov, kun er en modell. Ligningen vil ikke gjelde i tofasområdet, når trykk-volumisotermen har positivt stigningstall. Dette impliserer at trykket øker med økende volum, noe som *aldri* vil være tilfelle for noen gass.

2.2.3 Virialutviklingen

Størrelsen

$$Z = \frac{PV}{nRT} = \frac{PV_m}{RT} \quad (2.5)$$

kalles kompresjonsfaktoren fordi den forteller om avvik fra idealitet som følge av tiltrekningskreftene som virker mellom gasspartiklene. Størrelsen til Z kan tolkes som følger:

- $Z = 1$: Ideell gass.
- $Z < 1$: Tiltrekningskrefter mellom molekylene i gassen gir reduksjon i P .
- $Z > 1$: Frastøtende krefter mellom molekylene i gassen gir økning i P .

Virialutviklingen i $1/V_m$:

$$\begin{aligned} Z = Z(P, T) &= \frac{PV_m}{RT} = 1 + B\frac{1}{V_m} + C\frac{1}{V_m^2} + D\frac{1}{V_m^3} + \dots \\ &= 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots \end{aligned} \quad (2.6)$$

Virialutviklingen i P :

$$Z = Z(P, T) = \frac{PV_m}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (2.7)$$

Virialutviklingen er viktig blant annet fordi den kan utledes direkte fra statistisk mekanikk. Ved passende antagelser angående de intermolekulære kreftenes matematiske form, kan teoretiske uttrykk for koeffisientene utledes med presisjon som øker i takt med koeffisientenes grad.

Koeffisientene tolkes ofte slik at B er bidrag fra andreordens interaksjoner, C fra tredjeordens og så videre. Dette medfører rask konvergens ettersom kollisjoner mellom mer enn fire partikler forekommer svært sjeldent.

Eksempel: Hvis koeffisientene B , C , ... er henholdsvis andre, tredje, osv. virialkoeffisient, vis at $B' = \frac{B}{RT}$.

Ligning (2.7) og ligning (2.6) må være lik hverandre:

$$1 + B \frac{1}{V_m} + C \frac{1}{V_m^2} + D \frac{1}{V_m^3} + \dots = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (2.8)$$

Problemet kan løses rekursivt. Ligning (2.6) kan omformes til

$$P = \frac{RT}{V_m} \left(1 + B \frac{1}{V_m} + C \frac{1}{V_m^2} + D \frac{1}{V_m^3} + \dots \right) \quad (2.9)$$

Innsetting av (2.9) i (2.8) gir

$$\begin{aligned} 1 + B \frac{1}{V_m} + C \frac{1}{V_m^2} + D \frac{1}{V_m^3} + \dots &= 1 + B' \frac{RT}{V_m} \left(1 + B \frac{1}{V_m} + C \frac{1}{V_m^2} + \dots \right) \\ &\quad + C' \left(\frac{RT}{V_m} \right)^2 \left(1 + B \frac{1}{V_m} + C \frac{1}{V_m^2} + \dots \right) + \dots \\ &= 1 + B' \frac{RT}{V_m} + B' B \frac{RT}{V_m} + \dots + C' \frac{R^2 T^2}{V_m^2} + \dots \end{aligned} \quad (2.10)$$

Begge sider er eksponentialrekker i $\frac{1}{V_m}$. Ettersom vi har likhet mellom rekkene må koeffisientene være de samme for korresponderende ledd (ledd med samme potens for $\frac{1}{V_m}$). Dette impliserer

$$B = B' RT \iff B' = \frac{B}{RT} \quad (2.11)$$

som var det som skulle vises.

3 Energi, termodynamikkens første lov

3.1 Tilstandsfunksjoner og tilstandsvariable

En termodynamisk tilstandsfunksjon er en egenskap ved et system som bare avhenger av systemets nåværende tilstand og ikke av hvordan systemet oppnådde denne tilstanden. Tilstandsfunksjoner er med andre ord veiuavhengige, slik at enhver endring i funksjonen kun avhenger start- og slutttilstand. Eksempler på tilstandsfunksjoner er indre energi, entalpi, entropi og Gibbs' energi. Mekanisk arbeid og varme er eksempler på termodynamiske størrelser som ikke er tilstandsfunksjoner.

3.2 Termodynamikkens første lov

Termodynamikkens første lov sier at energien for et termodynamisk system og dets omgivelser er bevart i enhver prosess. For et lukket system innebærer dette at den indre energien kun kan endres ved å fjerne eller tilføre varme eller arbeid. Dette kan skrives

$$dU = \delta q + \delta w \quad (3.1)$$

der dU , δq og δw er infinitesimale endringer i henholdsvis indre energi, varme og arbeid.

3.3 Reversible og irreversible prosesser

I en reversibel prosess er det balanse mellom kreftene, slik at den kan reverseres uten tap av energi. Prosessen går i uendelig små trinn slik at termodynamisk likevekt hele tiden er innstilt. På grunn av dette vil den ta uendelig lang tid, og fullstendig reversible prosesser derfor ikke mulig å oppnå i virkeligheten.

Med en irreversibel prosess menes en prosess som går av seg selv i én retning, altså en spontan prosess. Et system som gjennomgår en irreversibel prosess vil ofte være i stand til å gå tilbake til sin starttilstand, men dette må medføre energitap og entropiøkning for omgivelsene. Alle reelle prosesser er irreversible, men dersom systemet responderer til endringer mye raskere enn disse endringene utføres, kan avviket fra reversibilitet være neglisjerbart.

3.4 Indre energi og entalpi

3.4.1 Prosesser ved konstant volum, indre energi

Et systems indre energi, U , er den totale energien systemet inneholder. Dette inkluderer energien som kreves for å danne systemet, men ekskluderer all energi assosiert med bevegelse for systemet som helhet eller interaksjon med omgivelsene. Den indre energien består i hovedsak av kinetisk og potensiell energi for partiklene i systemet. Partiklenes bevegelse (translasjon, rotasjon og vibrasjon) utgjør den kinetiske energien, mens den potensielle energien består av statisk energi fra systemets atomer og bindingene mellom dem.

I termodynamikk er vi som regel mest interessert i endringer i indre energi. Dersom vi ser på vekselvirkningene mellom systemet og omgivelsene, kan disse endringene forstås

som varme tilført eller fjernet fra systemet og arbeid utført på eller av systemet. Indre energi kan med andre ord kun endres ved å fjerne eller tilføre varme eller arbeid.

For lukkede systemer kan det totale differensialet til indre energi skrives

$$dU = TdS - PdV \quad (3.2)$$

3.4.2 Prosesser ved konstant trykk, entalpi

Entalpi er definert som $H = U + PV$, altså summen av indre energi og produktet av trykk og volum. Dette PV -leddet kan tolkes som energien som kreves for å "gjøre plass" til systemet (etablere dets trykk og volum). Entalpian er et praktisk mål på den totale energien til et termodynamisk system og kan ses på som varmemengden tilført et system ved konstant trykk.

For lukkede systemer kan det totale differensialet til entalpi skrives

$$dH = TdS + VdP \quad (3.3)$$

3.5 Varmekapasitet

Varmekapasiteten til et stoff er en målbar fysisk størrelse definert som varmemengden som kreves for å øke stoffets temperatur en gitt mengde, typisk 1 K (eller °C):

$$C = \frac{dq}{dT} \quad (3.4)$$

Varmekapasitet er en ekstensiv egenskap, da den avhenger av størrelsen til systemet det ses på, men oppgis ofte per masseenhet eller per mol slik at den blir en intensiv egenskap. Varmemengden, q , er ikke en tilstandsfunksjon, og C kan følgelig heller ikke være det.

3.5.1 Varmekapasitet ved konstant volum

For en prosess som går ved konstant volum er det kun tilført varme som bidrar til økning av systemets indre energi. $q_V = \Delta U$ slik at vi får

$$C_V = \frac{q_V}{T} = \left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.5)$$

3.5.2 Varmekapasitet ved konstant trykk

For et stoff som gjennomgår en prosess ved konstant trykk er varme tilført systemet lik økningen i entalpi. $q_P = \Delta H$ slik at

$$C_P = \frac{q_P}{T} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (3.6)$$

Eksempel: Vis sammenhengen mellom C_v og C_p for ideell gass.

Entalpien til en ideell gass kan uttrykkes som

$$H = U + PV = U + nRT \quad (3.7)$$

Deriverer mhp. temperaturen og får

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(nRT)}{dT} \quad (3.8)$$

Ved å dividere ligning (3.5) og ligning (3.6) med n og sette disse inn i ligning (3.8) finnes følgende sammenheng mellom de molare varmekapasitetene for en ideell gass:

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R \quad (3.9)$$

3.6 Termokjemi

3.6.1 Kalorimetri

Kalorimetri er måling av varme fra kjemiske reaksjon eller fysikalske endringer ved bruk av kalorimeter. Navnet kommer fra det latinske ordet *calor* som betyr varme. Metoden benyttes blant annet til å bestemme størrelser som varmekapasitet, latent varme og reaksjonsvarme.

Eksempel: Forklar hvordan du ville satt opp et eksperiment for å måle løsningsentalpien til følgende reaksjon: $\text{KNO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$. Beskriv hvilke antagelser som gjøres og hvilket utstyr som brukes.

Til dette kan et kalorimeter benyttes. Dette består av et vakuumisolert kammer som er fylt med vann under omrøring. Temperaturen måles med et termometer før og etter tilsats av salpeter og løsningsentalpien beregnes ut fra disse målingene.

I forkant av eksperimentet må kalorimeteret kalibreres, ettersom varmekapasitet for systemet som helhet ikke vil være lik varmekapasiteten til løsningen av vann og salt. For å gjøre dette tilsettes et salt med kjent varmekapasitet slik at den målte temperaturendringen kan brukes til å fastslå systemets varmekapasitet.

3.7 Første lov anvendt på ideelle gasser

Alle prosesser det ses på i dette avsnittet er reversible. Alle uttrykk finnes ved resonnerer basert på termodynamikkens første lov og er oppsummert i Tabell ??.

3.7.1 Reversible adiabatisk prosesser

For reversible adiabatisk prosesser med ideell gass benyttes den adiabatisk tilstandsligningen:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (3.10)$$

Tabell 4: Termodynamiske størrelser i reversible prosesser for ideelle gasser.

Prosess	Parametre		
	Varme (dq)	Arbeid (dw)	Indre energi (dU)
Isokor	$C_V dT$	0	$C_V dT$
Isobar	$C_P dT$	$-PdV$	$C_V dT$
Isoterm	$-dw$	$-dq$	0
Adiabatisk	0	$C_V dT = -PdV$	$C_V dT = -PdV$

Et eksempel på en adiabatisk prosess er måling i bombekalorimeter. Her antennes en stoffprøve inne i "bomben" og temperaturen i en omgivende, isolert beholder blir målt. Det er tilnærmet ingen varmeoverføring til omgivelsene. Andre, mer hverdagslige eksempler, er fønvind og bruk av sykkelpumpe.

Eksempel: Vis hvordan man kommer fra den adiabatiske tilstandsligningen til følgende ligning: $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$.

Tar utgangspunkt i den adiabatiske grunnligningen (ligning (10.9)) og setter inn for P_1 og P_2 fra ideell gasslov:

$$\frac{nRT_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{nRT_2}{V_2} V_2^\gamma \quad (3.11)$$

Dette gir videre

$$\frac{T_1}{V_1} V_1^\gamma = \frac{T_2}{V_2} V_2^\gamma \iff T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (3.12)$$

Eksempel: Hvis du har lite energi, vil du helst komprimere ved å bruke en isoterm eller adiabatisk prosess?

Arbeidet som kreves for å komprimere en gass med volum V_0 til volum V er

$$W = - \int_{V_0}^V P dV$$

For isoterm kompresjon kan vi sette inn for ideell gasslov, $P = \frac{nRT}{V}$, slik at vi får arbeidet

$$W = - \int_{V_0}^V \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$$

For adiabatisk kompresjon kan vi på tilsvarende vis sette inn for den adiabatiske grunnligningen, $PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma \iff P = P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma$, slik at arbeidet blir

$$W = - \int_{V_0}^V P_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^\gamma dV = - \frac{P_0 V_0^\gamma}{-\gamma + 1} (V^{-\gamma+1} - V_0^{-\gamma+1})$$

Vi ser at størrelsen på arbeidet avhenger av egenskapene til gassen det ses på og at det kan variere hvilket arbeid som er størst. Av følgende årsaker antas det likevel at det

isoterme arbeidet som regel vil være det minste: Ved kompresjon minskes systemets volum og temperaturen vil øke dersom det ikke tillates varmeutveksling med omgivelsene. Ved isoterm kompresjon må varme overføres til omgivelsene for å holde temperaturen konstant og trykket vil dermed også falle. Dette medfører mindre motstand ved kompresjon enn det som vil være tilfelle for en adiabatisk prosess, hvor systemet ikke tillates å utveksle varme med omgivelsene.

Intuitivt vil det følgelig kreve mindre energi å komprimere isotermt enn adiabatisk, slik at førstnevnte bør velges dersom målet er å komprimere billigst mulig. Dersom målet heller er å få mest mulig arbeid ut av prosessen (slik det vanligvis vil være) bør adiabatisk kompresjon velges.

4 Entropi, termodynamikkens andre lov

4.1 Termodynamikkens andre lov

Termodynamikkens andre lov har flere formuleringer. Én tolkning (fra Clausius) er at en prosess i et isolert system bare kan skje spontant dersom den totale entropien i systemet økes. Dette kan utvides ved å inkludere omgivelsene i betraktningen. Loven kan da uttrykkes som at entropien i universet alltid vil øke, noe som kan skrives

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{omg} \geq 0 \quad (4.1)$$

Av ligningen ser vi at den totale entropien, altså summen av entropiene til system og omgivelser, må øke i enhver spontant prosess. For en reversibel prosess må entropiendringen være null.

Loven kan også formuleres som tendensen til at forskjeller i termodynamiske størrelser som temperatur, trykk og kjemisk potensial vil gå mot likevekt over tid i et isolert fysikalsk system.

4.2 Entropi

Entropi kan forstås som en tendens i naturen til å gå mot tilstander som har høyere termodynamisk sannsynlighet for å eksistere (tilstander med større grad av uorden). Dette skjer spontant, for eksempel når en gass får et større tilgjengelig volum og ekspanderer eller når varme overføres fra et varmt legeme som berører et kaldere.

4.2.1 Mikroskopisk definisjon

På mikronivå kan entropien uttrykkes som et mål på tilstandstettheten til en gitt tilstand, det vil si hvor mange ulike måter denne tilstanden kan eksistere på. Sammenhengen mellom entropi og antall mikrotilstander ble formulert av Boltzmann som

$$S = k \ln W \quad (4.2)$$

Jo flere tilgjengelige mikrotilstander, jo høyere sannsynlighet for å eksistere og dermed høyere entropi.

4.2.2 Makroskopisk definisjon

På makronivå kan entropien betraktes som den delen av energien som ikke er tilgjengelig for utførelse av nyttig arbeid i en termodynamisk prosess. For en infinitesimal entropiendring kan vi skrive

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (4.3)$$

Entropien er altså en funksjon av den reversible varmeoverføringen.

4.3 Carnot-maskinen

Carnotmaskinen er en tenkt maskin hvor en ideell gass følger Carnotsyklusen, en reversibel prosess bestående av fire reversible delprosesser. Disse er:

1. *Isoterm ekspansjon.* Varme tas opp fra omgivelsene.
2. *Adiabatisk ekspansjon.* Ingen varmeveksling; systemet bruker sin egen indre energi til å utføre arbeid på omgivelsene.
3. *Isoterm kompresjon.* Varme avgis og arbeid tilføres fra omgivelsene.
4. *Adiabatisk kompresjon.* Systemet tilføres arbeid fra omgivelsene slik at den indre energien øker.

4.4 Entropiendringer for reversible og irreversible prosesser

For en reversibel prosess har vi

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{omg} = 0 \quad (4.4)$$

Dette kan forstås ved at entropien er en tilstandsfunksjon. For en irreversibel prosess vil alltid noe energi “gå tapt” slik at vi vil få

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{omg} > 0 \quad (4.5)$$

4.5 Beregning av entropiendringer

Ta utgangspunkt i den makroskopiske definisjonen på entropi i ligning (4.3) og utled uttrykkene fra dette.

4.6 Entropimålinger

Entropi måles ikke direkte, men beregnes ut fra målinger av andre størrelser, typisk varmekapasitet, smeltevarme og fordampningsvarme. Til dette kan blant annet kalorimetri benyttes. For en prosess kan varmeutveksling mellom system og omgivelser måles.

4.7 Termodynamikkens tredje lov

Termodynamikkens tredje lov sier at entropien i en perfekt krystall går mot null når absolutt temperatur går mot null. Loven skaper et referansepunkt for entropi, slik at all substans får positiv og endelig entropi.

5 Gibbs' energi og kjemisk likevekt

5.1 Gibbs' energi, prosesser ved konstant trykk

Gibbs' energi er definert som $G(T, P) = H - TS$, der H er entalpi, T temperatur og S entropi. Ettersom den er definert ved tilstandsfunksjoner, er også Gibbs' energi en tilstandsfunksjon.

Gibbs' energi er et termodynamisk potensial som betegner et systems evne til å utføre ikke-ekspansjonsarbeid; den er et mål på det teoretisk maksimale nyttige arbeidet som det er mulig å få ut av et lukket system ved konstant *trykk* og temperatur. For å få ut dette maksimale arbeidet må prosessen være reversibel. En generell tommefingerregel er at ethvert system søker mot et minimum av Gibbs' energi.

Størrelsen fungerer også som et praktisk kriterie for spontanitet for prosesser ved konstant trykk og temperatur. Dette skyldes at $\Delta G = 0$ ved likevekt under isobare og isoterme forhold.

Det totale differensialet for Gibbs' energi er

$$dG = VdP - SdT \quad (5.1)$$

5.2 Helmholtz' energi, prosesser ved konstant volum

Helmholtz' energi er definert som $A(T, V) = U - TS$, der U er indre energi, T temperatur og S entropi. Størrelsen er i likhet med Gibbs' energi en tilstandsfunksjon.

Helmholtz' energi er et termodynamisk potensial som måler det teoretisk maksimale nyttige arbeidet som det er mulig å få ut av et lukket termodynamisk system ved konstant *volum* og temperatur. Som Gibbs' energi går Helmholtz' energi mot et minimum ved likevekt, slik at vi får $\Delta A = 0$. Størrelsen benyttes i forbindelse med prosesser hvor trykket ikke er konstant, for eksempel eksplosjoner.

For Helmholtz' energi er det totale differensialet

$$dA = -PdV - SdT \quad (5.2)$$

5.3 Termodynamiske sammenhenger, Maxwellrelasjonene

5.3.1 Totale differensialer

Det totale differensialet til en funksjon $f(x, y, z)$ kan skrives

$$df(x, y, z) = \left(\frac{df}{dx}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{df}{dy}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{df}{dz}\right)_{x,y} dz \quad (5.3)$$

Totale differensialer er den matematiske beskrivelsen av tilstandsfunksjoner. Alle tilstandsfunksjoner kan skrives som totale (eksakte) differensialer, noe som gir disse stor betydning innenfor termodynamikk.

For å se sammenhengen mellom tilstandsfunksjoner og totale differensialer kan vi se på effekten av endimensjonale endringer: Dersom én variabel endres i det totale differensialet, vil ikke dette påvirke de øvrige variablene, ettersom derivasjonene alltid utføres med

hensyn på én variabel med resten konstante. Dette svarer til at en tilstandsfunksjon kun avhenger av start- og slutttilstand, uavhengig av hvilken vei man beveger seg mellom disse.

De totale differensialene for indre energi, entalpi, Gibbs' energi og Helmholtz' energi er henholdsvis:

$$dU = TdS - PdV \quad (5.4)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (5.5)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (5.6)$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (5.7)$$

5.3.2 Maxwellrelasjonene

Maxwellrelasjonene omhandler forholdene mellom de fire funksjonen P , V , T og S . Relasjonene kan være nyttige ved at vi kan finne verdier for en funksjon empirisk og bruke ligningene under til å finne en annen funksjon.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (5.8)$$

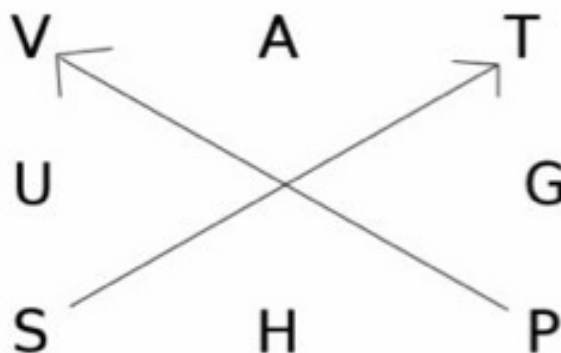
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (5.9)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (5.11)$$

5.3.3 Huskereglene for de totale differensialene og Maxwellrelasjonene

De totale differensialene og Maxwellrelasjonene finnes ved å huske Figur 1. Huskeregel for figuren: Ville Arne Tobias...



Figur 1: Huskefirkant for totale differensialer.

Dersom man for eksempel ønsker å finne differensialet til U , starter man med U i figuren. S og V er naboer og dermed variable funksjoner. Ved å følge pilene finnes de konstante funksjonene T og P . Pilretningen tilsier positivt fortegn for leddet TdS og negativt fortegn for leddet PdV .

For å finne det totale differensialet til en funksjon (U , H , G eller A) tas det utgangspunkt i denne på figuren. De variable funksjonene står i naboposisjonene, og ved å følge pilene fra disse over til motsatt side kan de konstante funksjonene leses av. Pilretningen angir fortegnet til det aktuelle leddet i differensialet.

5.4 Gibbs-Helmholtz' ligning

Gibbs-Helmholtz' ligning:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (5.12)$$

Gibbs-Helmholtz' ligning kan eksempelvis benyttes til å finne Gibbs' energi ved andre temperaturer enn de som normalt finnes gitt i tabeller. Dette forutsetter imidlertid isobare betingelser. Ved å sette inn for ligningen i sammenhengen mellom ΔG og likevektskonstanten kan man lett se hvordan likevekt påvirkes av temperaturen.

5.5 Kjemisk potensial

Kjemisk potensial er definert som

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (5.13)$$

Størrelsen er assosiert med åpne systemer, altså systemer hvor det utveksles masse med omgivelsene, og kan tolkes som størrelsen på systemets energiendring ved tilsats av en infinitesimal mengde av komponent i ved konstant trykk og entropi.

Kjemisk potensial er analogt med andre potensialer slik vi kjenner dem fra fysikken, eksempelvis elektrisk potensial og gravitasjonspotensial, og har det samme konseptet med kraftfelt som kilde til fysisk endring i bunn. Slik et spenningsfall i en elektrisk krets vil medføre bevegelse av ladning og et legeme som slippes i tyngdefeltet vil falle, vil en ulikhet i kjemisk potensial medføre spontan bevegelse mot en likevektstilstand. Vi har likevekt når kjemisk potensial er det samme overalt.

5.6 Kjemisk likevekt

5.6.1 Hva er kjemisk likevekt?

Kjemisk likevekt kan beskrives på flere ulike måter. En enkel formulering er at vi har likevekt når netto konsentrasjon av reaktanter og produkter i en reaksjon ikke endrer seg over tid. Dette skjer når reaksjonen går like raskt begge veier, altså at omdannelsen av reaktanter til produkter skjer like fort som den omvendte reaksjonen. Termodynamisk sett har vi likevekt når det kjemiske potensialet er det samme for reaktanter og produkter, altså når $\Delta G = 0$.

5.6.2 Sammenhengen mellom Gibbs' energi og likevektskonstanten

Endring av Gibbs' energi ved konsentrasjonsendring i et system kan skrives

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (5.14)$$

Kjemisk potensial for en ideell gass er

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) \quad (5.15)$$

Ved å sette ligning (10.25) inn i ligning (5.15) finner vi at endring i Gibbs' energi kan skrives som

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (5.16)$$

der ΔG^0 er endring i standard Gibbs' energi og Q er reaksjonskvotienten. Ved likevekt har vi $\Delta G = 0$ og $Q = K$ slik at vi ved innsetting i ligning (5.16) får vi

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \iff K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} \quad (5.17)$$

6 Faselikevekter i rene stoffer

6.1 Damptrykkets termodynamikk

6.1.1 Clapeyrons ligning

Clapeyrons ligning:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (6.1)$$

Dette kan også skrives på formen:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

Clapeyrons ligning kan brukes til å finne hvordan damptrykk endrer seg med temperaturen og omvendt. Den er gyldig for alle faseoverganger, altså ikke bare overgangen væske-gass.

6.1.2 Clausius-Clapeyrons ligning

Clausius-Clapeyrons ligning for gass-væske-likevekt:

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2} \quad (6.2)$$

Clausius-Clapeyrons ligning er en mindre generell utgave av Clapeyrons ligning, da den bare gjelder bare ved gass-væske-likevekter for ideelle gasser. Ilikhet med Clapeyrons ligning forteller den hvordan damptrykket endrer seg med temperaturen. Ligningen kan benyttes til å finne damptrykket ved en gitt temperatur dersom man kjenner det ved en annen og omvendt, altså til å finne koketemperaturen ved et gitt trykk. Dersom du lurer på hvor lang tid det tar å koke egg på toppen av Mount Everest er Clausius-Clapeyron din beste venn! Man kan også finne fordampningsentalpien dersom man kjenner damptrykket ved to ulike temperaturer.

Eksempel: Forklar hva som skjer med kokepunktet til vann når man bestiger fjell.

Clausius-Clapeyrons ligning benyttes til dette. Integrrert kan denne skrives som:

$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (6.3)$$

Lar P_1 og T_1 være vannets damptrykk og kokepunkt ved havoverflaten. Når fjellet bestiges vil trykket synke. Dersom P_2 og T_2 betegner henholdsvis trykk og temperatur på fjellet, ser vi at venstre side av ligningen blir mindre når P_1 og T_1 holdes konstante. Leddet $1/T_2$ på venstre side må dermed bli større og koketemperaturen må avta. Dette kan enkelt rasjonaliseres: Når trykket på vannet minker blir det naturligvis lettere for vannmolekylene å gå over i gassfase.

7 Faselikevekter og egenskaper for løsninger og blandinger

7.1 Ideell blanding

En ideell blanding er en blanding av to eller flere væskekomponenter der kreftene mellom alle molekylene er like. I en binær blanding av komponentene A og B innebærer dette at kreftene mellom A og A, mellom B og B og mellom A og B alle er de samme. Dette er en definisjon på mikronivå.

En ideell blanding kan også defineres som en blanding som følger Raoult's lov.

7.2 Raoult's lov

Raoult's lov sier at damptrykket til en komponent i en ideell væskeblanding er lik produktet av komponentens molfraksjon i væskefasen og damptrykket til ren komponent ved den aktuelle temperaturen. For komponent A i en blanding kan dette skrives som

$$P_A = x_A P_A^* \quad (7.1)$$

der P_A er partialtrykket til komponent A over den ideelle blandingen, x_A er molfraksjon av komponent 1 i væskefasen ved likevekt mellom gass- og væskefase og P_A^* er damptrykket til ren komponent A ved den aktuelle temperaturen.

Raoult's lov gjelder for ideelle blandinger og vil følgelig aldri være helt eksakt for noen reell blanding. Loven brukes når avvikene fra idealitet er små og vil i mange tilfeller være tilnærmet eksakt. Dette oppfylles best for komponenter i overskudd eller når komponentene i blandingen har lik struktur.

7.3 Henry's lov

Henry's lov sier at partialtrykket til en komponent A over en løsning er proporsjonal med mengden gass oppløst (og omvendt). Dette kan skrives som

$$m_A = k_H P_A \iff P_A = k'_H m_A \quad (7.2)$$

Loven kan benyttes for reelle løsninger når konsentrasjonen til komponenten det ses på er svært liten. Den er imidlertid ikke eksakt, da Henry's konstant, k_H , fra ligning (7.2) er empirisk bestemt.

7.4 Damptrykks- og kokepunkt-diagram

7.4.1 Damptrykksdiagram for ideelle binære systemer

Et damptrykksdiagram er et Px -diagram for en blanding tegnet ved en bestemt temperatur, altså et diagram med blandings sammensetning (uttrykt som den ene komponentens molfraksjon) langs den horisontaleaksen og trykket langs den vertikale.

Boblepunktlinjen i et damptrykksdiagram markerer skillet mellom området der systemet bare består av en væskefase og området der to faser er til stede. Duggpunktlinjen markerer skillet mellom området der systemet bare består av en gassfase og området der to faser er tilstede.

7.4.2 Kokepunktsdiagram for ideelle binære systemer

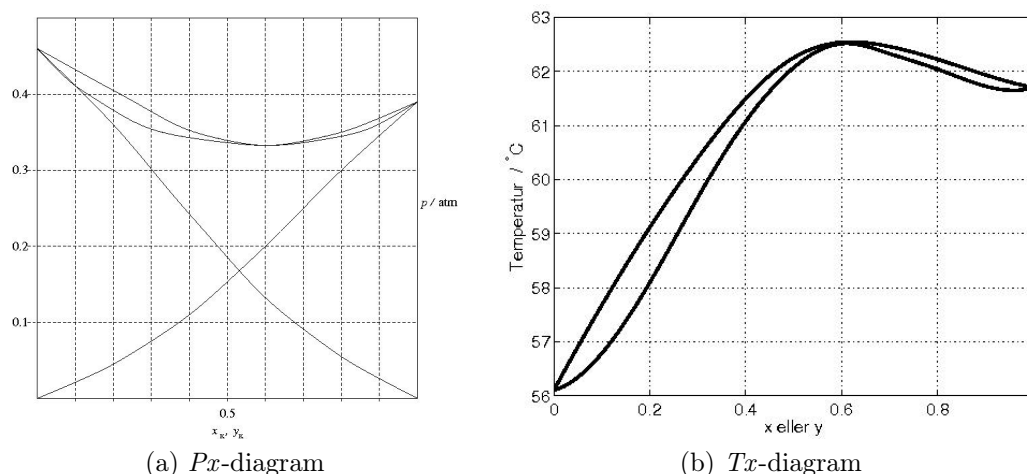
Et kokepunktsdiagram er et Tx -diagram for en blanding tegnet ved et bestemt trykk, altså et diagram med blandingens sammensetning (uttrykt som den ene komponentens molfraksjon) langs den horisontale aksene og temperaturen langs den vertikale.

7.4.3 Vektstangregelen

Vektstangregelen angir forholdet mellom antall mol væske og antall mol gass i et system. Regelen har en grafisk tolkning som innebærer at den molare sammensetningen av gass- og væskefase for en binær blanding kan leses av direkte fra et damptrykksdiagram så lenge trykk og total sammensetning er kjent. Linjer for konstant trykk og sammensetning trekkes og møtes i et punkt A. Linjen BC går gjennom punkt A i tofaseområdet, slik at punktene B og C, hvor trykklinjen krysser henholdsvis dugg- og boblepunktslinjen, markerer sammensetningen av henholdsvis gass- og væskefase for blandingen.

7.5 Reelle blandinger

Reelle blandinger er blandinger hvor det ikke virker like krefter mellom alle molekyler, altså blandinger som avviker fra Raoult's lov. Px - og Tx -diagram for en reell blanding av aceton og kloroform er vist i Figur 2.



Figur 2: Px - og Tx -diagram for blanding av aceton og kloroform.

7.5.1 Azeotrope blandinger

En azeotrop blanding er en blanding av to eller flere væsker hvor væske- og gassfasen har lik sammensetning. Det vil følgelig være umulig å skille fasene fra hverandre ved enkel destillasjon. En gitt blanding er azeotrop dersom den svarer til ekstremverdi for boble- og duggpunktlinjen i et Px - eller et Tx -diagram.

7.6 Destillasjon

Destillasjon innebærer fullstendig eller delvis separasjon av to komponenter med ulik flyktighet ved styring av temperaturen. Destillasjonsprosesser kan ses på som bestående av en serie teoretiske trinn, hvor en blanding kokes ved en gitt temperatur og gassfasen hentes ut og kondenseres. I hvert nye trinn benyttes kondensatet fra det forrige, slik at gassfasen vil bli stadig mer anrikt på lett komponent (den mest flyktige). Væskefasen vil tilsvarende anrikes på tung komponent, og dersom komponentene er fullstendig separerbare kan begge hentes ut i ren form ved fullendt destillasjon.

For en azeotrop blanding vil det, som nevnt i forrige avsnitt, ikke være mulig å oppnå fullstendig separasjon. Ved blandingssammensetningen som svarer til ekstrempunktet til boble- og duggpunktlinjen (se Figur 2) har gass- og væskefase lik sammensetning, slik at ytterligere separasjon av de to fasene vil være umulig. Den rene mulige sammensetning er altså den som svarer til den azeotrope blandingen.

7.7 Partielle molare størrelser

En partiell molar størrelse beskriver hvordan en ekstensiv størrelse i en løsning eller blanding endrer seg med den molare sammensetningen når alle øvrige variable holdes konstante. Partielle molare størrelser er svært nyttige når det ses på åpne systemer, altså systemer hvor masse kan utveksles med omgivelsene. De kan beskrives matematisk som den partiellderiverte med hensyn på antall mol, her vist for volumet:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (7.3)$$

Det partielle molare volumet til komponentene i en blanding vil variere med sammensetningen som følge av ulik grad av interaksjon mellom molekylerne i blandingen. Den partielle molare entalpien vil på tilsvarende vis avvike fra det som er tilfelle for de rene komponentene hver for seg. Merk at de partielle molare størrelsene i en blanding kun avviker fra rene komponenter i blandinger som ikke er ideelle.

Eksempel: Skriv totalt volum og total entalpi som funksjon av partielle størrelser for en binær blanding.

Ser på en binær blanding bestående av komponentene 1 og 2. Totalt volum som funksjon av komponentenes partielle molare volum blir da:

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 = n_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_{j \neq 1}} + n_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_{j \neq 2}} \quad (7.4)$$

Total entalpi som funksjon av komponentenes partielle molare entalpier blir tilsvarende:

$$H = n_1 H_1 + n_2 H_2 = n_1 \left(\frac{\partial H}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_{j \neq 1}} + n_2 \left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_{j \neq 2}} \quad (7.5)$$

7.8 Termodynamikk for løsninger og blandinger

7.8.1 Blandingsentropi for ideell blanding

For en ideell blanding av stoff A med stoff B har vi

$$\Delta_{mix}S_m^{id} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (7.6)$$

7.8.2 Blandingsentalpi for ideell blanding

I en ideell blanding er kreftene mellom alle molekyler i blandingen de samme. Det kan følgelig ikke forekomme volumendring eller endring i indre energi ved blandingen. Av definisjonen på entalpi følger derfor:

$$\Delta_{mix}H^{id} = \Delta_{mix}U^{id} + P\Delta_{mix}V^{id} = 0 \quad (7.7)$$

7.8.3 Endring i Gibbs' energi ved ideell blanding

Av definisjonen på Gibbs' energi og det vi har funnet i de foregående oppgavene følger det at

$$\Delta_{mix}G^{id} = \Delta_{mix}H^{id} - T\Delta_{mix}S^{id} = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (7.8)$$

7.9 Kolligative egenskaper

Kolligative egenskaper er egenskaper som kun avhenger av mengden av et oppløst stoff (antall molekyler og/eller antall ioner) og ikke av hvilket stoff som er oppløst. Vi ser på fire ulike kolligative egenskaper: damptryksreduksjon, frysepunktsnedsettelse, kokepunktsforhøyelse og osmotisk trykk.

7.9.1 Damptryksreduksjon

Damptryksreduksjon kan forstås ved enkel entropibetraktning: Vi tenker oss at likevekt er innstilt mellom gass- og væskefase for et rent stoff i en lukket beholder, og at vi løser et annet stoff, for eksempel et salt, i væskefasen. Dette vil skape større grad av uorden i væskefasen (flere mulige mikrotilstander) og ønsket om å øke systemets entropi vil drive molekyler fra gassfasen over i væskefasen. Færre molekyler i gassfase innebærer senking av damptrykket over væskefasen.

For en ideell løsning er sammenhengen mellom damptryksreduksjon og mengde oppløst stoff gitt ved Raoult lov:

$$P_1 = x_1 P_1^* = (1 - x_2) P_1^* \iff P_1^* - P_1 = x_2 P_1^* \quad (7.9)$$

7.9.2 Frysepunktsnedsettelse og kokepunktsforhøyelse

Løsning av et stoff i væskefasen til et rent stoff i en lukket beholder medføre damptryksreduksjon som forklart ovenfor. Man kan si at molekylene ønsker om å være i væskefasen øker, og dette ønsket om å være i væskefase skjer også på bekostning av den faste fasen. Dette forklarer hvorfor det forekommer frysepunktsnedsettelse.

Frysepunktsnedsettelse kan også forklares ut fra kjemisk potensial: Når molekylene tendens til å oppholde seg i væskefasen øker, må dette nødvendigvis medføre reduksjon av væskefasens kjemiske potensial. Merk at kjemisk potensial for gassfasen forblir uendret, da det kun er væsken som inneholder løst stoff. Kjemisk potensial for væskefasen til komponent i kan skrives som:

$$\mu_{i,v\ddot{a}ske} = \mu_{i,v\ddot{a}ske}^* + RT \ln x_i \quad (7.10)$$

Her er $\mu_{i,v\ddot{a}ske}^*$ og $\mu_{i,v\ddot{a}ske}$ kjemisk potensial for væskefasen til komponent i henholdsvis før og etter løsning av stoff. Molfraksjonen for komponent i i væskefasen, x_i , er alltid et tall mellom 0 og 1. Leddet $RT \ln x_i$ er derfor alltid negativt, noe som viser at kjemisk potensial avtar ved tilsats av stoff til væskefasen. For å få faseovergang fra væske til fast stoff må $\mu_{i,fast\ fase} < \mu_{i,v\ddot{a}ske}$. Dersom man antar at faseovergangen ikke påvirkes av hvilket stoff som tilsettes væsken, vil reduksjon av væskens kjemiske potensial medføre at en lavere temperatur kreves for å oppnå $\mu_{i,fast\ fase} < \mu_{i,v\ddot{a}ske}$.

7.9.3 Osmose

Osmose er selektiv transport av komponenter i en løsning gjennom semipermeable membraner. Et eksempel er transport av vannmolekyler gjennom en membran av porøs kobberferrocyanid som ikke slipper gjennom større molekyler eller ioner som er oppløst i vannet.

Van't Hoffs ligning,

$$\Pi = \frac{RTn_2}{n_1V_1^*} \approx \frac{RTn_2}{V} = c_2RT \quad (7.11)$$

gir det osmotiske trykket, Π , som funksjon av konsentrasjonen til det oppløste stoffet, c_2 og temperaturen, T . Ligningen forutsetter ideell løsning og inneholder antagelsen $n_1V_1^* \approx V$ som tillater innføring av c_2 . Det kreves også at c_2 er liten.

7.10 Fasediagram for flerkomponentsystemer

7.10.1 Gibbs' faseregul

Gibbs' faseregul kan skrives som

$$f = c - p + 2 \quad (7.12)$$

der f er antall frihetsgrader, c antall komponenter og p antall faser. Leddet 2 inkluderer trykk og temperatur. Dersom en av disse størrelsene er bestemt reduseres antall frihetsgrader med 1. Gibbs' faseregul brukes for å finne antall frihetsgrader i et fasediagram. Antall frihetsgrader for et punkt i et todimensjonalt fasediagram er lik antall uavhengige variable som kan endres uten at aggregattilstanden endres.

7.10.2 Eutektiske blandinger

En eutektisk blanding er en blanding hvor én enkelt sammensetning har direkte overgang mellom faste faser og en homogen flytende fase ved en lavere temperatur enn noen annen. Denne sammensetningen kalles den eutektiske sammensetningen og temperaturen

kalles eutektisk temperatur. Punktet hvor linjene for eutektisk sammensetning og temperatur møtes kalles eutektisk punkt. Det følger at en eutektisk blanding har sin eutektiske temperatur som sin laveste smeltetemperatur når sammensetningen er eutektisk.

7.10.3 Kongruent smelting

Kongruent smelting er faseovergang fra fast til flytende fase hvor sammensetningen av begge faser er den samme.

8 Elektrolyttløsninger

Elektrolyttløsninger er løsninger (vanligvis vandige) som leder strøm. De oppløste stoffene som gir elektrolyttløsninger kalles elektrolytter. Typiske elektrolytter er salter og syrer.

8.1 Ledningsevne

8.1.1 Konduktans og konduktivitet

Konduktans er en betegnelse på den elektriske ledningsevnen til en elektrolyttløsning, altså et mål på hvor godt løsningen leder strøm. Konduktivitet er spesifikk konduktans, altså konduktans per lengde- eller flateenhet. Konduktans har enheten S, slik at konduktivitet får enheten S m^{-1} eller S m^{-2} .

Konduktansen kan skrives $G = R^{-1}$ og er altså den inverse av motstanden. Konduktiviteten κ for en elektrisk leder kan skrives lGA^{-1} der A er tverrsnittsarealet av lederen, l er lengden av lederen og G er konduktansen.

8.1.2 Cellekonstanten

For en elektrokjemisk celle måler man ofte motstand eller ledningsevne, og det er følgelig ønskelig å relatere dette til konduktiviteten av løsningen. Etersom $\kappa = lGa^{-1}$ for en elektrisk leder kan man definere cellekonstanten som følger:

$$K_{\text{celle}} = \frac{l}{A} = \frac{\kappa}{G} \quad (8.1)$$

For å bestemme konduktiviteten til en ukjent løsning finner man først cellekonstanten ved å måle ledningsevnen i en celle med kjent konduktivitet. Deretter måles ledningsevnen (konduktansen) for den ukjente løsningen og settes inn i relasjonen $K_{\text{celle}}G = \kappa$.

8.2 Svake elektrolytter

Svake elektrolytter er stoffer som bare dissosierer til ioner i løsning. Dette gjelder for eksempel svake syrer og baser. Sterke elektrolytter disosierer fullstendig til ioner i løsning

8.2.1 Disosiasjonsgrad

Dissosiasjonsgraden α forteller hvor stor andel av en svak elektrolytt som går over til ioner i løsning. Den kan defineres ved forholdet mellom molar konduktivitet ved aktuell konsentrasjon, Λ_m , og molar konduktivitet i uendelig fortynnet løsning, Λ_m° :

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ} \quad (8.2)$$

8.2.2 Ostwalds fortynningslov

Ostwalds fortynningslov gir en noenlunde riktig sammenheng mellom totalkonsentrasjon og molar konduktivitet for svake elektrolyttløsninger. Ligningen forutsetter ideell løsning

og gir en lineær sammenheng mellom $1/\Lambda_m$ og $\Lambda_m[\text{HA}]_0$:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\circ} + \frac{\Lambda_m[\text{HA}]_0}{(\Lambda_m^\circ)^2 K_a} \quad (8.3)$$

Her er $[\text{HA}]_0$ startkonsentrasjonen til den svake syren HA som disosierer etter reaksjonslikningen $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ og K_a syrekonstanten for denne reaksjonen (ved gitte termodynamiske forhold). Loven kan brukes for å finne likevektskonstanten til svake syrer ved å måle ledningsevnen ved forskjellige konsentrasjoner. Den kan også brukes til å finne konduktiviteten til en svak syre ved en gitt konsentrasjon der man bare kjenner likevektskonstanten og molar konduktivitet ved uendelig fortynning.

8.3 Sterke elektrolytter

8.4 Transport av ioner

8.4.1 Kohlrauschs lov

Kohlrauschs lov sier at den molare konduktiviteten er tilnærmet lineært avhengig av kvadratrotten av konsentrasjonen ved lave konsentrasjoner:

$$\Lambda = \Lambda_m^\circ - k\sqrt{c} \quad (8.4)$$

Loven gjelder bare for sterke elektrolytter (svake elektrolytter utviser ikke den lineære sammenhengen i ligning (8.4)) og kan brukes til å finne Λ_m° ved ekstrapolasjon til uendelig fortynning. Ligningen brukes som regel til å finne ut om man har en sterk eller svak elektrolytt.

8.4.2 Loven om uavhengig vandring for ioner

Kohlrauschs lov sier også at ioner i en løsning gir uavhengige bidrag til ledningsevnen ved uendelig fortynning. Dette kan skrives som

$$\Lambda_m^\circ = v_+ \lambda_+^\circ + v_- \lambda_-^\circ \quad (8.5)$$

der v er subskriptet til ionet i saltets formelenhet og λ betegner ionenes molare konduktivitet. Loven kan brukes for å finne molar konduktivitet ved uendelig fortynning for svake elektrolytter, hvis man bare har molare konduktiviteter for sterke elektrolytter ved uendelig fortynning tilgjengelig.

8.4.3 Ionemobilitet

Ionemobiliteten representerer koblingen mellom den målbare størrelsen transporttall, $t_{+/-}$, og den teoretiske størrelsen molar konduktivitet, $\lambda_{+/-}$. Sammenhengen mellom ionemobilitet og molar konduktivitet kan skrives

$$\Lambda_m^\circ = (v_+ z_+ u_+^\circ + v_- z_- u_-^\circ) F \quad (8.6)$$

der v er ionets subskript i formelenheten, u er mobiliteten og z ionets ladning.

8.4.4 Transporttall for ioner

Transporttall er en betegnelse på andelen av den totale elektriske strømmen som transporteres av et ion i en løsning. For henholdsvis kationer og anioner får vi dermed

$$t_+ = \frac{I_+}{I} \quad \text{og} \quad t_- = \frac{I_-}{I} \quad (8.7)$$

8.4.5 Hittorfs metode for å bestemme transporttall

Hittorfs metode benytter en eksperimentell apparatur bestående av tre horisontale seksjoner som ioner fritt kan strømme gjennom. I seksjonen lengst til venstre er det plassert en anode og i seksjonen lengst til høyre en katode. Ved å sette en ytre spenning på disse igangsettes elektrolyse, og kationer vil da vandre mot katoden og reduseres mens anioner vil vandre mot anoden og oksideres. For 1 mol kationer som utlades på katoden vil 1 mol kationer produseres på anoden. Samtidig vet vi at t_+ kationer vil gå fra rommet med anoden mot rommet med katoden og t_- anioner vil vandre motsatt vei. Løsningene må være elektrisk nøytrale, og ettersom $t_+ + t_- = 1$ vil det dannes $1 - t_+$ mol kationer i rommet ved anoden mens t_- mol ioner kommer inn i rommet. Tilsvarende vil det i rommet ved katoden dannes $1 - t_-$ mol anioner mens t_+ mol kationer kommer inn.

Transporttallet til ionene til saltet kan finnes ved å måle netto endring i konsentrasjon av saltet ved katoden (eller anoden), når en gitt strøm I , har blitt sendt gjennom løsningen over et gitt tidsrom Δt .

8.4.6 Vandrende grensesjikt-metoden

I vandrende grensesjiktmetoden kjøres likestrøm gjennom et glassrør med to adskilte løsninger. Lar saltet MX være løst i den øvre seksjonen og NX i den nedre. Begge løsninger inneholder ionet X^- og løsningen av MX skal ikke være løselig i NX. Man må dessuten kunne skille mellom de to løsningene ved tilsats av indikator, fargestoff eller lignende. Når strømmen settes på vil anionene vandre mot anoden og kationene mot katoden. Det er en forutsetning at M^+ ionene har større mobilitet enn N^+ ionene. Når kationene vandrer oppover vil grensesjiktet da bevege seg i samme retning. I løpet av eksperimentet vil ladningen $I\Delta t$ passere gjennom løsningen. Hvis grensesjiktet har flyttet seg en lengde l i løpet av denne tiden vil dermed ladninger lik $z_+[MX]AlF$ ha forsvunnet fra lengden som grensesjiktet har blitt transportert. Her er A tverrsnittsarealet til glassrøret og F Faradays konstant. Definisjonen på transporttallet gir følgende sammenheng mellom lengden grensesjiktet har blitt transportert og transporttallet:

$$t_+ = \frac{I_+\Delta t}{I\Delta t} = \frac{z_+[MX]AlF}{I\Delta t} \quad (8.8)$$

8.5 Termodynamikk for elektrolyttblandinger

8.5.1 Iones midlere aktivitetskoeffisient

Alle løsninger er elektronøytrale og betraktning av aktivitetskoeffisienter for enkeltioner er følgelig meningsløst. Det er mer hensiktsmessig å anvende en midlere aktivitetskoeffisient.

For elektrolytten $M_{v_+}X_{v_-}$ defineres midlere aktivitetskoeffisient som

$$\gamma_{\pm} = [\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}]^{\frac{1}{(v_+)+(v_-)}} \quad (8.9)$$

8.5.2 Debye-Hückels grenselov

Debye-Hückels grenselov gjelder for sterke elektrolytter ved fortynnete til middels fortynnete løsninger og kan skrives som

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+||z_-|A\sqrt{I} \quad (8.10)$$

Her er A en konstant som er avhengig av løsningsmiddelet og I ionestyrken gitt ved $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$.

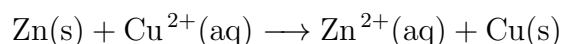
Debye-Hückels grenselov kan brukes til å estimere aktivitetskoeffisienten til en løsning av en sterk elektrolytt så lenge konsentrasjonen ikke er for høy. Etersom elektrolyttløsninger alltid avviker fra idealitet vil man ofte ha bruk for aktivitetskoeffisienten og det er da praktisk å anvende ligning (8.10).

9 Elektrokjemi

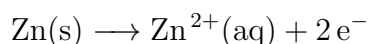
9.1 Galvaniske celler

9.1.1 Daniell-cellen

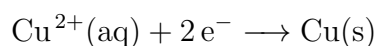
En standard Daniell-celle er illustrert i Figur 3. Denne består av en sinkelektrode i sink-sulfatløsning og en kobberlektrode i kobbersulfat løsning. Cellen baserer seg på den spontante redoksreaksjonen



Ved anoden oksideres sink ved avgivelse av to elektroner:

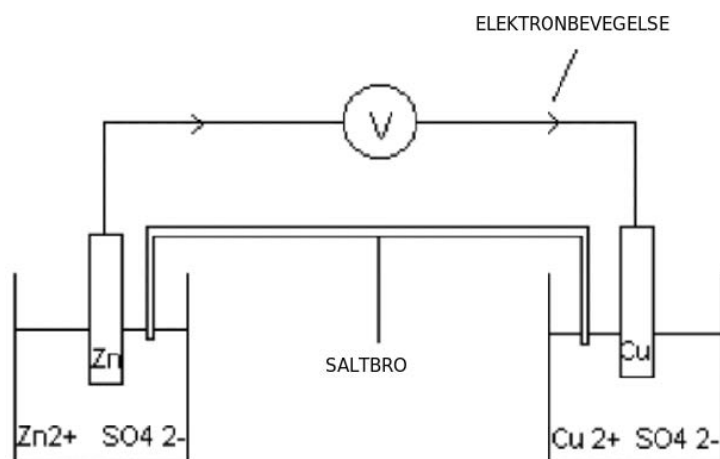


Ved katoden tas disse opp av kobberioner som reduseres:



Spontaniteten skyldes at kobber har høyere elektronegativitet enn sink; det finnes en potensialgradient mellom molekylene og dermed også mellom løsningene. Reaktantene representerer således et høyere energinivå enn produktene, og det er dette som gjøre prosess spontan slik at elektrisk energi kan hentes ut.

Hver gang et sinkatom reduserer et kobberion overføres det to elektroner fra den ene elektroden til den andre slik at et ion oppstår et ion i den ene løsningen samtidig som et ion forsvinner fra den andre. Hvis ingen ekstra ioner tilføres løsningene hindrer elektronøytalitet at man kan unytte spenningsforskjellen til å produsere mer strøm, og man benytter derfor en saltbro, ofte med en KCl-løsning, som kan avgi og ta opp ioner og dermed utligne ladningsforskjellen mellom løsningene.



Figur 3: Standard Daniell-celle.

9.1.2 Standard elektrodepotensial

Standard elektrodepotensial for en elektrode, E^0 , er potensialet i en elektrokjemisk celle hvor den andre halvcellen er en standard hydrogenelektrode.. Standard hydrogenelektrode har elektrodepotensial $E^0 = 0$ og brukes som referansepunkt. Ved måling kreves standardtilstand for alle komponenter (25 °C, 1 bar og $a = 1$ for faste stoffer, Henrys lov-standardtilstand for elektrolytter).

9.1.3 Batterier

Et batteri består av en eller flere galvaniske celler i seriekobling. Spontante kjemiske prosesser utnyttes til produksjon av elektrisk strøm.

9.1.4 Brenselceller

En brenselcelle er en galvanisk celle som utnytter at forbrenningsreaksjoner også er redoksreaksjoner. Vanligvis brukes forbrenningsreaksjoner til å produsere varme som igjen produserer arbeid, men i et slikt tilfelle reduserer Carnot-virkningsgraden fullstendig utnyttelse av reaksjonen. Dette vil imidlertid ikke forekomme i en elektrokjemisk celle. Drivstoffet til cellen tilføres hele tiden utenifra, og cellen må derfor betraktes som en energiomformer og ikke et batteri. Hydrogen er det mest kjente drivstoffet til brenselceller og også det det forskes mest på.

9.2 Termodynamikk for elektrokjemiske celler

9.2.1 Sammenheng mellom Gibbs' energi og emf

Sammenhengen mellom Gibbs' energi, G , og emf, E , for en elektrokjemisk celle er

$$\Delta G = -zFR \quad (9.1)$$

9.2.2 Nernst ligning

Nernst ligning:

$$-zFE = -zFE^\circ + Rt \ln Q \iff E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (9.2)$$

Her fremgår det tydelig at cellespenningen E endres i forhold til E° når konsentrasjonene av reaktanter og produkter i cellen endres. Nernst ligning brukes til å bestemme konsentrasjonen av elektrolytter i en celle.

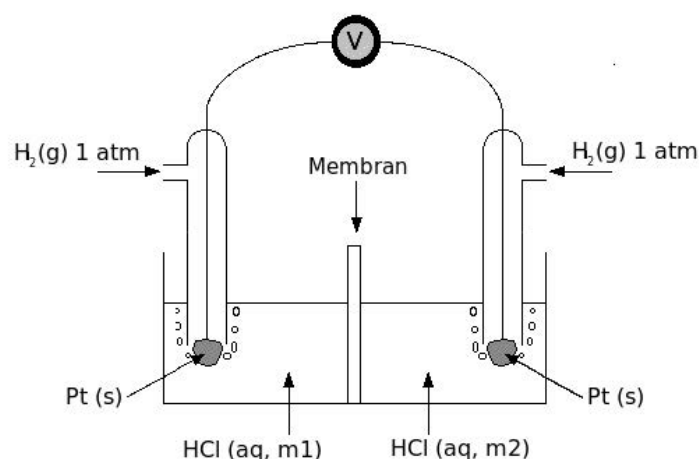
9.3 Konsentrasjonsceller

Konsentrasjonsceller er elektrokjemisk celler hvor en potensialgradient gir mulighet for å hente ut elektrisk energi. Denne følger kun av konsentrasjonsforskjeller mellom ulike deler av cellen. Konsentrasjonsforskjell innebærer en forskjell i kjemisk potensial som videre gir spenningsforskjell mellom de ulike delene av cellen. Vi skiller mellom to typer konsentrasjonsceller. Den ene typen er celler hvor potensialforskjell oppstår som følge av ulike konsentrasjoner (eller trykk) på elektrodene. Den andre er celler bestående av adskilte celler med samme elektrolytt men ulik konsentrasjon.

9.3.1 Væskekontaktspotensial

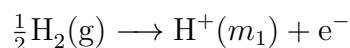
Med en væskekontakt menes kontakten mellom de to halvcellene i en elektrokjemisk celle. Dette kan for eksempel være en membran eller en saltbro. Potensialet over cellen vil påvirkes ettersom transporttallet gjennom denne kontakten varierer, og cellen sies å ha et væskekontaktspotensial.

Eksempel: I figuren under har man en konsentrasjonscelle med væskekontaktspotensial. Angi alle strømmer av ioner, samt totalstrømmen av ioner fra venstre til høyre. De to seksjonene er adskilt med en membran som ioner kan passere.

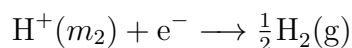


Figur 4: Konsentrasjonscelle med væskekontaktspotensial.

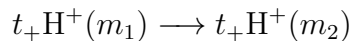
Oksidasjon ved anoden:



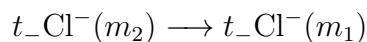
Reduksjon ved katoden:



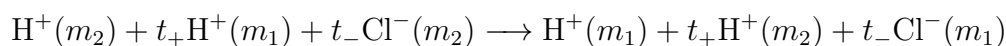
Gjennom membranen:



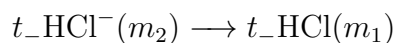
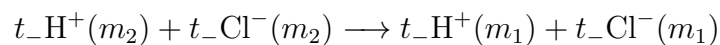
Gjennom membranen:



Totalt får vi dermed



Ettersom $t_+ + t_- = 1$ kan dette skrives



9.4 Bestemmelse av entalpi og entropi fra emf-målinger

Ligningen $\Delta G = -zFE$ kan skrives om til

$$\Delta H - T\Delta S = -zFE \quad (9.3)$$

der ΔH og ΔS representerer henholdsvis entalpi- og entropiendring for cellereaksjonen. Ved å måle emf, E , ved ulike temperaturer, kan den lineære sammenhengen i ligning (9.3) utnytted til å finne disse størrelsene. Dersom venstre og høyre side i ligningen plottes mot hverandre, vil ΔH være skjæringspunktet med den vertikale akse og ΔS stigningstallet til grafen.

10 Viktige utledninger

10.1 Den adiabatisk grunnligningen

I ligning (3.1) ble termodynamikkens første lov uttrykt ved differensialer. Vi ser på en reversibel adiabatisk prosess hvor det mekaniske arbeidet er trykk-volumarbeid, og ligning (3.1) kan følgelig skrives

$$dU = \delta q + \delta w = \delta q - PdV \quad (10.1)$$

Proessen er adiabatisk og vi har dermed ingen varmeutveksling mellom system og omgivelser. $\delta q = 0$ og

$$dU + PdV = 0 \quad (10.2)$$

Fra definisjonen på varmekapasitet ved konstant volum i ligning (3.5) har vi $dU = nC_{V,m}dT$. Bruker dette samtidig som det settes inn for P fra ideell gasslov:

$$nC_{V,m}dT + \frac{nRT}{V}dV = 0 \iff C_{V,m} \left(\frac{dT}{T} \right) + R \left(\frac{DV}{V} \right) = 0 \quad (10.3)$$

Integrerer ligning (10.3) fra starttilstanden (T_1, V_1) til slutttilstanden (T_2, V_2) :

$$C_{V,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = 0 \implies C_{V,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 0 \quad (10.4)$$

Setter inn for sammenhengen mellom de molare varmekapasitetene for ideell gass fra ligning (3.9):

$$\begin{aligned} C_{V,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + (C_{P,m} - C_{V,m}) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) &= 0 \iff \\ \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \left(\frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} - 1 \right) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (10.5)$$

Definerer videre γ som

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} \quad (10.6)$$

Setter inn for γ i ligning (10.5):

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + (\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 0 &\iff \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma-1)} \implies \\ \left(\frac{T_2}{T_1} \right) &= \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma-1)} \end{aligned} \quad (10.7)$$

Eliminerer temperaturen ved å sette inn fra ideell gasslov:

$$\left(\frac{P_2 V_2}{T_1 V_1} \right) = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma-1)} \iff \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{(\gamma-1)} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \quad (10.8)$$

Dette kan skrives om til

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (10.9)$$

som er den adiabatisk grunnligningen.

10.2 Carnot-virkningsgraden

Metode 1

Virkningsgraden er en betegnelse på forholdet mellom det nyttige arbeidet man får ut av et system og energien man tilfører det. For Carnot-maskinen, som er reversibel i alle ledd, kan dette skrives

$$\eta_c = -\frac{w_{rev}}{q_h} \quad (10.10)$$

Her er η_c Carnot-virkningsgraden, w_{rev} det reversible arbeidet og q_h tilført varme. Kaller den reversible varmeoverføringen q_{rev} og finner uttrykk for denne og det reversible arbeidet for de enkelte stegene og totalt. Dette er oppsummert i tabellen under:

Tabell 5: Reversibel varme og reversibelt arbeid for stegene i Carnot-syklusen.

Steg	q_{rev} [J]	w_{rev} [J]
A	$RT_h \ln(V_2/V_1)$	$RT_h \ln(V_1/V_2)$
B	0	$C_{V,m}(T_c - T_h)$
C	$RT_c \ln(V_4/V_3)$	$RT_h \ln(V_2/V_1)$
D	0	$RT_c \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$
Totalt	$RT_c \ln(V_2/V_1)$	$RT_h \ln(V_1/V_2)$

Tilført varme blir $q_h = RT_h \ln(V_2/V_1)$. Setter dette inn i (10.10):

$$\eta_c = -\frac{R(T_h - T_c) \ln(V_1/V_2)}{RT_h \ln(V_1/V_2)} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (10.11)$$

Metode 2

Entropien er en tilstandsfunksjon og vi ser på en syklisk prosess. Entropiendringen blir dermed null ettersom prosessen er reversibel.

$$\Delta S_{sys} = 0 \quad (10.12)$$

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \implies \frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \quad (10.13)$$

Indre energi er også en tilstandsfunksjon og siden Carnot-prosessen er syklisk blir endringen i indre energi null:

$$\Delta U_{sys} = 0 \quad (10.14)$$

$$\Delta U_{sys} = Q + W \implies W = -(Q_1 + Q_2) \quad (10.15)$$

Bruker definisjonen på virkningsgrad og setter inn resultatene. Virkningsgrad er definert som forholdet mellom nyttig arbeid og tilført varme, slik at vi kan skrive

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} \quad (10.16)$$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (10.17)$$

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \eta_c \quad (10.18)$$

10.3 Gibbs-Helmholtz' ligning

Utledningen er hentet fra Helbæk^[1] s. 179-180. Det forutsettes konstant trykk.

Fra Maxwell-relasjonene vet vi at

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (10.19)$$

For en prosess i et lukket system, f.eks. en kjemisk reaksjon, uttrykkes ligning (10.19) ved endringer i funksjonene G og S :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (10.20)$$

Benytter definisjonen av Gibbs' energi, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ og setter inn i ligning (10.20):

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\frac{\Delta H - \Delta G}{T} \iff \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P - \frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T} \quad (10.21)$$

Dette kan skrives om til

$$T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H}{T} \quad (10.22)$$

Ved å dividere med T fås Gibbs-Helmholtz' ligning:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (10.23)$$

Denne ligningen kan eksempelvis benyttes til å finne Gibbs' energi ved andre temperaturer enn de som normalt finnes gitt i tabeller. Dette forutsetter imidlertid isobare betingelser. Ved å sette inn for ligningen i sammenhengen mellom ΔG og likevektskonstanten kan man lett se hvordan likevekt avhenger av temperaturen.

10.4 Clapeyrons ligning

Utledningen er hentet fra Helbæk^[1] s. 220-221.

Vi tar utgangspunkt i en tilstand a med likevekt mellom to faser, α og β . Ser på infinitesimale endringer i trykk og temperatur, dP og dT , i en slik retning at likevekt opprettholdes mellom fasene. Ettersom Gibbs' energi bare er en funksjon av trykk og temperatur, må en korresponderende infinitesimal endring i denne størrelsen også forekomme. Ettersom vi fortsatt har likevekt etter endringen, må endring i Gibbs' energi være den samme for de to fasene:

$$dG_\alpha = dG_\beta \quad (10.24)$$

Siden $G = G(P, T)$ kan denne ligning (10.24) også skrives

$$\left(\frac{\partial G_\alpha}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G_\alpha}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial G_\beta}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G_\beta}{\partial T}\right)_P dT \quad (10.25)$$

Benytter videre sammenhengene $(\partial G_m/\partial T)_P = -S_m$ og $(\partial G_m/\partial P)_T = V_m$. Ved innsetning i ligning (10.25) fås

$$\begin{aligned} V_\alpha dP - S_\alpha dT &= \beta dP - S_\beta dT \iff (V_\alpha - V_\beta)dP = (S_\alpha - S_\beta)dT \iff \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{(S_\alpha - S_\beta)}{(V_\alpha - V_\beta)} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \end{aligned} \quad (10.26)$$

Per mol blir dette Clapeyrons ligning:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (10.27)$$

Dette kan også skrives på formen:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad (10.28)$$

Clapeyrons ligning kan brukes til å finne hvordan damptrykk endrer seg med temperaturen og omvendt. Den er gyldig for alle faseoverganger, altså ikke bare overgangen væske-gass.

10.5 Clausius-Clapeyrons ligning

Utleddningen er hentet fra Helbæk^[1] s. 222-223.

Vi ser på en gass-væske-faselikevekt. Fordampningsentalpien i Clapeyrons ligning (ligning (10.28)) vil da være lik varmemengden som overføres til systemet når det går fra væske til gass. Den molare volumendringen ved fordampningen må være $\Delta_{vap}V_m = \Delta V_{m,gass} - \Delta V_{m,væske}$. Ved moderate trykk er volumet av gassen mye større enn volumet av væsken, slik at det i de fleste sammenhenger vil være trygt å neglisjere væskevolumet. Dersom det i tillegg antas ideell gass, kan volumendringen approksimeres som følger:

$$\Delta_{vap}V_m = \Delta V_{m,gass} - \Delta V_{m,væske} \approx \frac{RT}{P} \quad (10.29)$$

Clapeyrons ligning kan dermed skrives

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta_{vap}V_m} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{TRT/P} = \frac{P\Delta_{vap}H_m}{RT^2} \quad (10.30)$$

Ved omforming fås Clausius-Clapeyrons ligning for gass-væske-likevekt:

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2} \quad (10.31)$$

Clausius-Clapeyrons ligning er en mindre generell utgave av Clapeyrons ligning (se ligning (10.28)) og forteller i likhet med denne hvordan damptrykket endrer seg med temperaturen. Ligningen kan benyttes til å finne damptrykket ved en gitt temperatur dersom man kjenner det ved en annen og omvendt, altså til å finne koketemperaturen ved et gitt trykk. Dersom du lurer på hvor lang tid det tar å koke egg på toppen av Mount Everest er Clausius-Clapeyron din beste venn! Man kan også finne fordampningsentalpien dersom man kjenner damptrykket ved to ulike temperaturer.

10.6 Kjemisk potensial i ideell gassblanding ved konstant temperatur

Utleddningen er hentet fra Helbæk^[1] s. 170-171.

Det totale differensialet for Gibbs' energi er

$$dG = VdP - SdT \quad (10.32)$$

Ved konstant temperatur er $dT = 0$ og ligning (10.32) reduseres til

$$dG = VdP \quad (10.33)$$

For en isoterm prosess fra tilstand 1 til tilstand 2 må endring i Gibbs' energi for systemet bli

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_1^2 dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP \quad (10.34)$$

Antar at vi har ideell gass slik at vi kan skrive

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} VdP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (10.35)$$

som per mol blir

$$\Delta G_m = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (10.36)$$

Dersom vi definerer starttilstanden som en standardtilstand med trykk $P^0 = 1$ bar, kan den molare og absolute verdien for Gibbs' energi ved et trykk P skrives

$$G_m(T, P) = G_m^0(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\ominus} \right) \quad (10.37)$$

Ettersom $\mu = G_m$ for en ideell gass gir dette følgende ligning for det kjemiske potensialet:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right) \quad (10.38)$$

10.7 Boblepunktslinjen i et damptrykksdiagram

For en ideell blanding av to komponenter med innstilt likevekt mellom gass- og væskefase, beskrives boblepunktslinjen av følgende uttrykk:

$$\begin{aligned} P &= P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + x_2 P_2^* \\ &= x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) x_1 \end{aligned} \quad (10.39)$$

10.8 Duggpunktlinjen i et damptrykksdiagram

Et uttrykk for duggpunktlinjen kan utledes fra Daltons lov:

$$P_1 = y_1 P \iff y_1 = \frac{P_1}{P} \quad (10.40)$$

Setter inn for Raoult's lov (ligning (7.1)) over brøkstreken og ligning (10.39) under brøkstreken. Molfraksjonen til komponent 1 i gassfase kan dermed uttrykkes som

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1 P_1^*}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*)x_1} \quad (10.41)$$

Dette kan omformes til

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*)y_1} \quad (10.42)$$

Ved å sette inn for ligning (10.39) fås følgende uttrykk for duggpunktlinjen:

$$P = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) \frac{y_1 P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*)y_1} = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*)y_1} \quad (10.43)$$

10.9 Vektstangregelen

Utledningen er hentet fra Helbæk^[1] s. 244-245.

Antar at vi har en idell blanding av to komponenter, 1 og 2, hvor likevekt er innstilt mellom gass- og væskefase. Totalt antall mol i systemet må være lik summen av antall mol væske og antall mol gass:

$$n = n_l + n_g \quad (10.44)$$

For hver av de to komponentene blir totalt antall mol summen av antall mol i væskefase og antall mol i gassfase:

$$n_1 = n_{l,1} + n_{g,1} \quad (10.45)$$

$$n_2 = n_{l,2} + n_{g,2} \quad (10.46)$$

Total molfraksjon for komponent 1:

$$x_{1,tot} = \frac{n_1}{n} \iff n_1 = n x_{1,tot} \quad (10.47)$$

For molfraksjon i henholdsvis væske- og gassfase har vi for komponent 1:

$$x_1 = \frac{n_{l,1}}{n_l} \iff n_{l,1} = n_l x_1 \quad (10.48)$$

$$y_1 = \frac{n_{g,1}}{n_g} \iff n_{g,1} = n_g y_1 \quad (10.49)$$

Innsetting i ligning (10.44) gir

$$\frac{n_l x_1 + n_g y_1}{x_{1,tot}} = n_l + n_g \quad (10.50)$$

Omforming gir vektstangregelen:

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{x_{1,tot} - y_1}{x_1 - x_{1,tot}} \quad (10.51)$$

10.10 Frysepunktsnedsettelse i vann

Ser på et salt løst i vann ved frysepunktet. Det antast at saltet ikke disosierer. Kaller vann komponent 1 og saltet komponent 2. Likevekt er innstilt mellom fast og flytende fase, slik at

$$\begin{aligned}\mu_1^{fast\ fase}(T, P) &= \mu_1^{v\ae ske}(T, P, x_1) \\ &= \mu_1^{*,v\ae ske}(T, P) + RT \ln x_1\end{aligned}\quad (10.52)$$

Dette kan omformes til

$$\ln x_1 = -\frac{\mu_1^{fast\ fase}(T, P) - \mu_1^{*,v\ae ske}(T, P)}{RT}\quad (10.53)$$

Ettersom $\Delta_{fus}G_m = \mu_1^{v\ae ske} - \mu_1^{fast\ fase}$ kan vi videre skrive

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta_{fus}G_m}{RT}\quad (10.54)$$

Innfører Gibbs-Helmholtz' ligning:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}\quad (10.55)$$

Ved å omforme og derivere ligning (10.54) med hensyn på temperaturen og sette inn for Gibbs-Helmholtz' ligning fås

$$\frac{d \ln x_1}{dT} = -\frac{1}{R} \left[\frac{p\partial(\Delta_{fus}G_m)/T}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta_{fus}H_m}{RT^2}\quad (10.56)$$

Vi ser på overgangen fra ren væske ($x_1 = 1 \implies \ln x_1 = 0$) med frysepunkt T_{fp}^* . Antar konstant smelteentalpi og integrerer mellom denne tilstanden og den nye tilstanden med molfraksjon x_1 og kokepunkt T :

$$\int_0^{\ln x_1} d \ln x_1 = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R} \int_{T_{fp}^*}^T \frac{dT}{T^2} \iff \ln x_1 = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_{fp}^*} - \frac{1}{T} \right)\quad (10.57)$$

Innfører molfraksjonen for saltet, x_2 :

$$\ln(1 - x_2) = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R} \left(\frac{T - T_{fp}^*}{T_{fp}^* T} \right)\quad (10.58)$$

Ettersom konsentrasjonen av saltet er lav kan tilnærmingen $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$ gjøres. Frysepunktsnedsettelsen er definert som $\Delta_{fus}T = T_{fp}^* - T$, slik at vi ved å anta neglisjerbar differanse mellom gammel og ny frysetemperatur kan skrive $T_{fp}^* \approx T \implies T_{fp}^* T \approx (T_{fp}^*)^2$. Ved å sette inn for disse approksimasjonene i ligning (10.58) fås sammenhengen

$$x_2 = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R} \left[\frac{\Delta_{fus}T}{(T_{fp}^*)^2} \right]\quad (10.59)$$

Ved omforming gir dette følgende uttrykk for frysepunktsnedsettelse i vann som funksjon av saltets molfraksjon:

$$\Delta_{fus}T = \frac{R(T_{fp}^*)^2}{\Delta_{fus}H_m} x_2\quad (10.60)$$

10.11 Van't Hoffs ligning

Tar utgangspunkt i et system hvor likevekt er innstilt mellom løsning og rent løsningsmiddel adskilt av en semipermeabel membran som kun slipper gjennom løsningsmiddel. Ved likevekt vet vi at osmotisk trykk er innstilt og at kjemisk potensial er det samme på begge sider av membranen. Vi kan derfor skrive

$$\mu(T, P + \Pi, x_1) = \mu^*(T, P) \quad (10.61)$$

Antar ideell løsning og har dermed

$$\mu(T, P + \Pi, x_1) = \mu^*(T, P + \Pi) + RT \ln x_1 \quad (10.62)$$

Ved å kombinere ligning (10.61) og ligning (10.62) får vi

$$\mu^*(T, P + \Pi) + RT \ln x_1 = \mu^*(T, P) \quad (10.63)$$

Kjemisk potensialer er definert som $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)$. Fra Maxwellrelasjonene vet vi dessuten at $(\partial G / \partial P)_T = V$ og den partiellderiverte av det kjemiske potensialet med hensyn på trykket må følgelig være lik det partielle molare volumet. For ren væskefase får vi dermed

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_T = V_1^* \iff d\mu^* = V_1^* dP \quad (10.64)$$

Med antagelse om inkompressibelt fluid (noe som vil være rimelig ved denne moderate trykkøkningen), kan vi regne det molare volumet som konstant. Integrasjon gir dermed

$$\int_P^{P+\Pi} d\mu^* = V_1^* \int_P^{P+\Pi} dP \iff \mu^*(T, P + \Pi) - \mu^*(T, P) = V_1^* \Pi \quad (10.65)$$

Innsetting i ligning (10.63) gir

$$V_1^* \Pi + RT \ln x_1 = 0 \quad (10.66)$$

Ønsker å innføre konsentrasjonen av komponent 2 som et mål på sammensetningen. Ettersom $\ln x_1 = \ln(1 - x_2)$ og vi har lav konsentrasjon av komponent 2, kan vi innføre approksimasjonene $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$ og $n_1 + n_2 \approx n_1$. Dette gir

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 = -\frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx -\frac{n_2}{n_1} \quad (10.67)$$

som innsatt i ligning (10.66) gir

$$V_1^* \Pi - RT \frac{n_2}{n_1} = 0 \iff \Pi = \frac{RT n_2}{n_1 V_1^*} \quad (10.68)$$

Ettersom komponent 2 har lav konsentrasjon kan vi videre innføre approksimasjonen $n_1 V_1^* \approx V$ slik at osmotisk trykk kan uttrykkes som funksjon av konsentrasjonen til komponent 2:

$$\Pi = \frac{RT n_2}{n_1 V_1^*} \approx \frac{RT n_2}{V} = c_2 RT \quad (10.69)$$

Dette er van't Hoffs ligning.

10.12 Ostwalds fortynningslov

Utleddningen baserer seg på reaksjonen $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ og går som følger:

- Setter opp uttrykket for likevektskonstanten K_a som funksjon av konsentrasjonene av HA , H^+ og A^- .
- Finner sammenhengene mellom disosiasjonsgraden α og konsentrasjonene og setter dette inn i uttrykket for likevektskonstanten.
- Setter inn for definisjonen av disosiasjonsgraden vist i ligning (8.2) slik at likevektskonstanten kan relateres til den molare konduktiviteten.
- Skriver uttrykket på lineær form, $y = ax + b$, slik at resultatet blir ligning (8.3).

10.13 Nernst ligning

Utleddningen er hentet fra Helbæk^[1] s. 498-499.

Tar utgangspunkt i den generelle likevekten $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$. Så lenge likevekt ikke er innstilt har vi

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (10.70)$$

der Q er reaksjonskvotienten

$$Q = \frac{([\text{C}]^u)^c([\text{D}]^u)^d}{([\text{A}]^u)^a([\text{B}]^u)^b} \quad (10.71)$$

Ved innsetting av ligning (9.1) for ΔG og ΔG° i ligning (10.70) fås Nernst ligning:

$$-zFE = -zFE^\circ + Rt \ln Q \iff E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (10.72)$$

Her fremgår det tydelig at cellespenningen E endres i forhold til E^0 når konsentrasjonene av reaktanter og produkter i cellen endres.

11 Symbooliste med assosiasjoner

Tabell 6: Symboler med assosiasjoner for memorisering av formler og utledninger.

Symbol	Dimensjon	Betydning	Assosiasjon
\circ	-	Standardtilstand	Glorie
*	-	Ren komponent	Stjerne
a	-	Aktivitet, empirisk konstant	Ape
A	J	Helmholtz' energi	Hus
b	-	Empirisk konstant	Golfkølle
B	m^3/mol	Andre virialkoeffisient	Briller
c	-	Kritisk	Løvegap
C	m^6/mol^2	Tredje virialkoeffisient	Sitron
C_p	J/K	Varmekapasitet (konst. trykk)	Sitron og øks
C_v	J/K	Varmekapasitet (konst. volum)	Sitron og saks
D	m^9/mol^3	Fjerde virialkoeffisient	Donald Duck
E	J	Total energi	Kam
	V	Emf og cellespenning	Kam
f	Pa	Fugasitet	Krykke
	-	Antall frihetsgrader	Krykke
F	C/mol	Faradays konstant	Far
fus	-	Smelting	Dryppende istapp
g	-	Gassfase	Ballong
G	J	Gibbs' energi	Kanelsnurr
	Ω^{-1}	Konduktans	Kanelsnurr
H	J	Entalpi	Stige
i	-	Komponent i	Lyktestolpe
I	A	Strømstyrke	Fyrtårn
	mol/dm^3	Ionestyrke	Fyrtårn
id	-	Ideell	Lyspære
irr	-	Irreversibel	Enveiskjøringsskilt
j	-	Komponent j	Brekkgjern
k	J/K	Boltzmanns konstant, empirisk konstant	Kenguru
K	-	Likevektskonstant	And
K_a	-	Syrekonstant	And
l	-	Væskfase, lengde	Elv
m	-	Molar størrelse	Elefant
	kg	Masse	Elefant
	mol/kg	Molalitet	Elefant
M	g/mol	Molar masse	Kamel
	mol/L	Molaritet	Kamel
mix	-	Blanding	Mixmaster
n	-	Energiniivå n , komponent n	Saksofonist
N	-	Antall atomer eller molekyler	Telleramme
N_A	mol^{-1}	Avogadros tall	Avocado

p	-	Antall faser	Øks
P	Pa	Trykk	Øks
q	J	Varme	Ku
Q	-	Reaksjonskvotient	Ku
R	J/K mol	Den universelle gasskonstanten	Ballong
	Ω	Elektrisk motstand	Tunnel
rev	-	Reversibel	Rev
s	-	Fast stoff	Smed
sub	-	Sublimasjon	Ubåt
S	J/K	Entropi	Slange
t	s	Tid	Klokke
T	K	Temperatur	Paraply
u	-	Ubenevnt	Hvitt ark
	$m^2/V s$	Ionemobilitet	Bil
U	J	Indre energi	Hesteko
V	m^3	Volum	Saks
vap	-	Fordampning	Vannkoker
w	J	Arbeid	Vaskebrett
W	-	Antall mulige mikrotilstander	Vaskebrett
x	-	Molfraksjon i væskefase	Propell
y	-	Molfraksjon i gassfase	Champagneglass
z	-	Ladningsnummer	Egypter
Z	-	Kompresjonsfaktor	Egypter
α	-	Fase, disosiasjonsgrad	Alfa (Sesam Stasjon)
β	-	Fase	Binders
γ	-	C_p/C_v , aktivitets- og fugasitetskoeffisient	Bambus
γ_{\pm}	-	Midlere ioneaktivitetskoeffisient	Bambus
Δ	-	Endring	Prisme
η	-	Carnot-virkningsgrad	Saksofonist
κ	$\Omega^{-1} m^{-1}$	Konduktivitet	And
λ	$m^2/\Omega mol$	Molar ionekonduktivitet	Turner
Λ	$m^2/\Omega mol$	Molar konduktivitet	Kniv
μ	J/mol	Kjemisk potensial	Potet
ν	-	Støkiometrisk koeffisient	Seierstegn
Π	Pa	Osmotisk trykk	Hilde
ϕ	V	Elektrisk potensial	Eggdeler

Referanser

- [1] Helbæk, M. & Kjelstrup, S.: *Fysikalsk kjemi*. Fagbokforlaget, Bergen, 2. utgave, 2006.