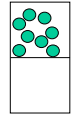
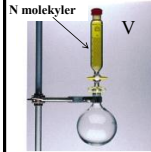


Föreläsning 2.3

Fysikaliska reaktioner

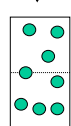
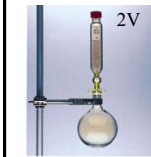
Björn Åkerman  
Kemi och biokemi  
Chalmers

Entropi är ett mått på sannolikhet



$W_i = 1^N$

$S = k \ln W$



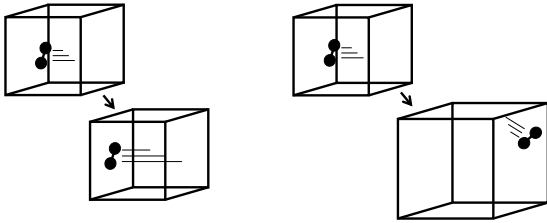
$W_f = 2^N$

$\Delta S = S_f - S_i = Nk \ln 2$

Entropin ökar om temperaturen höjs och/eller volymen ökar

Högre temperatur

Större volym



$\Delta S = C_v \ln (T_f/T_i) + nR \ln (V_f/V_i)$

$\Delta S = C_p \ln (T_f/T_i)$     Konstant tryck; ln2

Andra huvudsatsen

En process sker bara om universum är mer sannolikt efteråt

$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \geq 0$



Antingen ökar systemets entropi ...

$\Delta S_{sys} > 0$

... eller så ökar omgivningens entropi

$\Delta S_{surr} \geq 0$

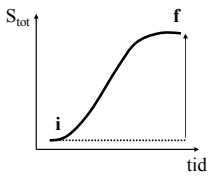


(eller så ökar båda)

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

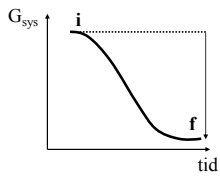
beräknas för systemet men tar hänsyn till omgivningen

$\Delta S_{tot} = \Delta S_{surr} + \Delta S_{sys} > 0 \iff \Delta G_{sys} = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} < 0$



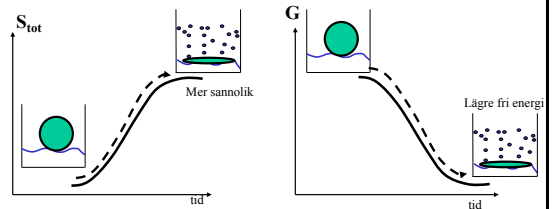
$\Delta S_{tot} > 0$

$\iff$



$\Delta G_{sys} < 0$

Fria energin G sjunker för spontan process




Mer sannolikt

Lägre fri energi

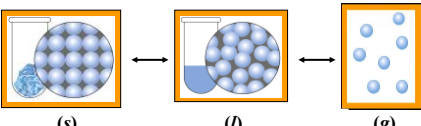
Lägre energi

(g)



Första tillämpningen av fria energin G

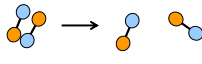
### Fasövergångar



(s) (l) (g)

### Fysikaliska och kemiska reaktioner


**Fysikalisk reaktion**



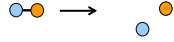
**Intermolekylär växelverkan**

	Typical energy (kJ·mol <sup>-1</sup> )
ion-ion	250
ion-dipole	15
dipole-dipole	2
London	2
hydrogen bonding	20

Molekylernas kinetiska energi vid temperaturen T är  $\frac{3}{2}RT =$



**Kemisk reaktion**



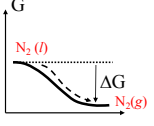
**Intramolekylära bindningar**

Molecule	Bond dissociation energy (kJ·mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	424
N <sub>2</sub>	932

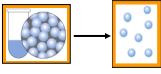
### Hur vi använder ΔG på fasövergångar

$N_2(l) \rightarrow N_2(g)$

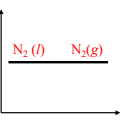
$\Delta G < 0$



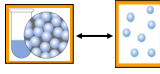
Reaktionen är spontan



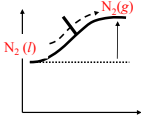
$\Delta G = 0$



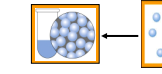
Reaktionen har nått jämvikt



$\Delta G > 0$

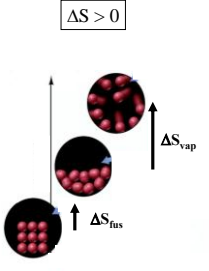


Reaktionen sker inte



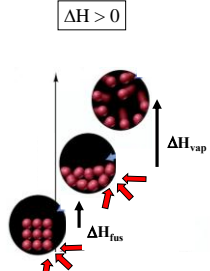
### ΔS och ΔH för fasövergångar

$\Delta S > 0$



$(\Delta S_{sys} > 0)$

$\Delta H > 0$



$(\Delta S_{surr} < 0)$

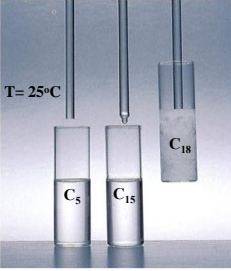
### Kokpunkt och smältpunkt beror av intermolekylära krafter

Alkan	$\Delta H_{vap}$ (kJ/mol)	$T_b$ (°C)
Metan	8.16	-161.52
Etan	14.68	-88.58
Propan	18.73	-42.07
n-Butan	22.35	-0.49
n-Pentan	25.72	36.06
n-Hexan	28.85	68.7
n-Decan	38.75	174

**Kokpunkt  $T_b$**

**Smältpunkt  $T_m$**

$T = 25^\circ C$

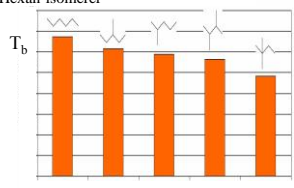


$T_m(^\circ C)$  -130 +10 +28

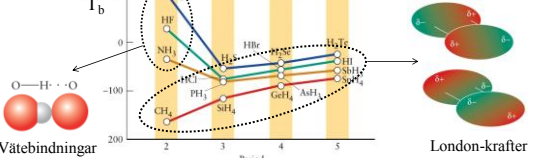
Alkaner  $C_nH_{2n+2}$

### Kokpunkt och intermolekylära krafter

Hexan-isomerer



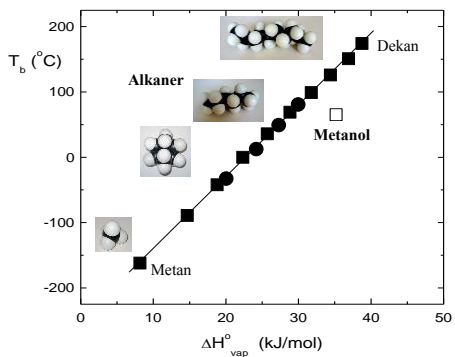
$T_b(rak) > T_b(grenad)$



Vätebindningar

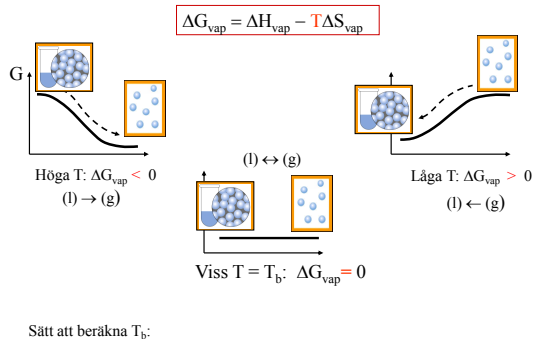
London-krafter

Intermolekylära krafter är viktiga men kan inte förklara allt

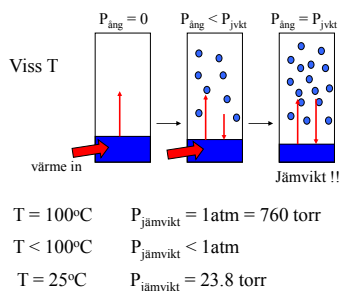


Källa <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Kokpunkten: ånga och vätska i jämvikt

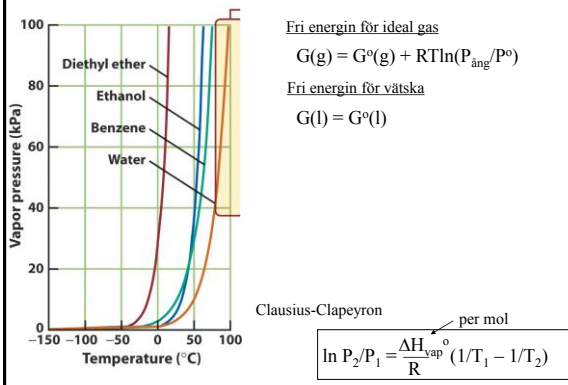


Hur jämvikten ställer in sig

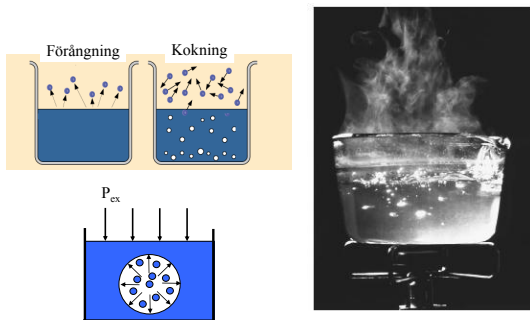


(LÅJ betecknas  $P_{ång}$ , bara P)

Jämvikts-ångtrycket ökar med ökande temperatur

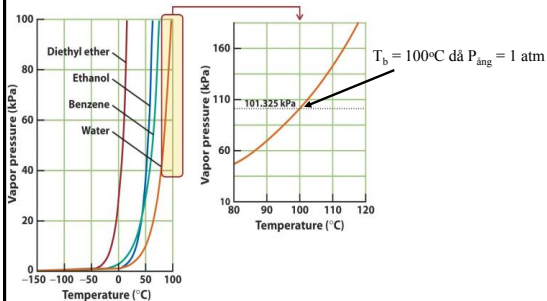


Förångning och kokning

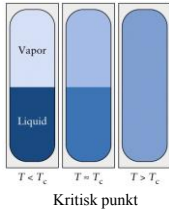


Kokning sker om T är så hög att  $P_{ång} =$  omgivande lufttrycket  $P_{ex}$

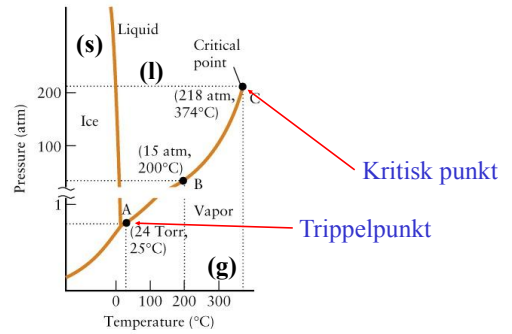
Normal kokpunkt



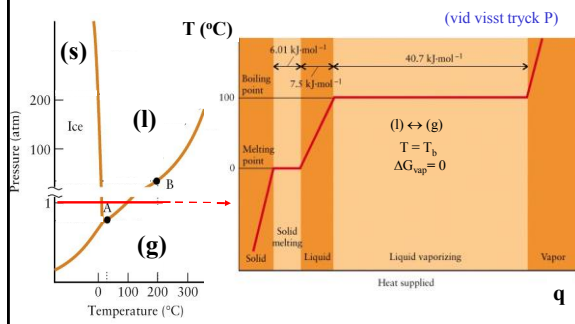
Fasdiagram: grunddragen



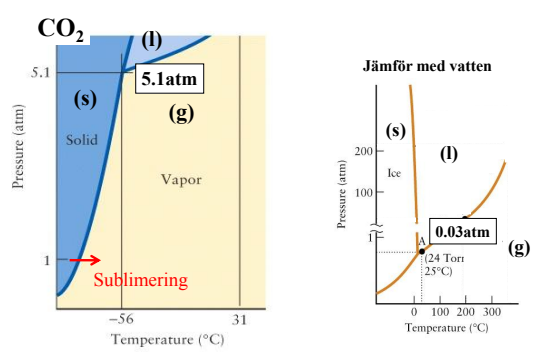
Fasdiagram för vatten



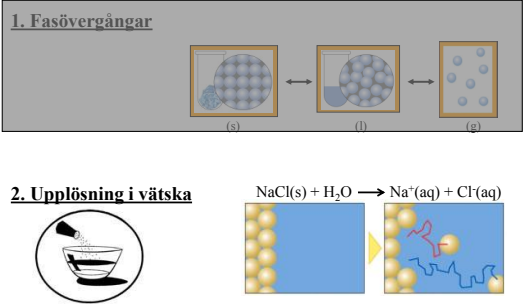
Fasdiagram: Vilken effekt har T ?



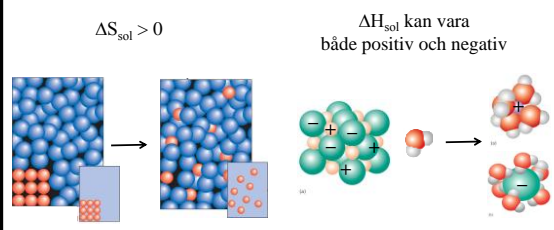
Fasdiagram för koldioxid: sublimering



Upplösning i vätska  
en andra tillämpning av  $\Delta G$



$\Delta S$  och  $\Delta H$  för upplösning



### Upplösning av NaCl: ett enkelt fall

$\Delta S_{\text{sol}} > 0$

$\Delta H_{\text{sol}} \approx 0$

$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S_{\text{sol}} \approx -T\Delta S_{\text{sol}} < 0$

### Upplösning av LiCl och NH<sub>4</sub>Cl

LiCl  $\Delta H_{\text{sol}} < 0$  (exoterm)

NH<sub>4</sub>Cl  $\Delta H_{\text{sol}} > 0$  (endoterm)

$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S_{\text{sol}} < 0$

$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S_{\text{sol}} < 0$

### $\Delta H_{\text{sol}}$ är skillnaden mellan två stora energier

$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{lattice}} + \Delta H_{\text{hydration}}$

Exempel:  $\Delta H_{\text{sol}}(\text{NaCl}) = 787 + (-784) = 3 \text{ kJ/mol} \approx 0$

### Exempel på värden på $\Delta H_{\text{sol}}$

TABLE 8.6 Limiting Enthalpies of Solution,  $\Delta H_{\text{sol}}$ , at 25°C, in Kilojoules per Mole\*

Cation	Anion							
	fluoride	chloride	bromide	iodide	hydroxide	carbonate	nitrate	sulfate
lithium	+4.9	-37.0	-48.8	-63.3	-23.6	-18.2	-2.7	-29.8
sodium	+1.9	+3.9	-0.6	-7.5	-44.5	-26.7	+20.4	-2.4
potassium	-17.7	+17.2	+19.9	+20.3	-57.1	-30.9	+34.9	+23.8
ammonium	-1.2	+14.8	+16.0	+13.7	—	—	+25.7	+6.6
silver	-22.5	+65.5	+84.4	+112.2	—	+41.8	+22.6	+17.8
magnesium	-12.6	-160.0	-185.6	-213.2	+2.3	-25.3	-90.9	-91.2
calcium	+11.5	-81.3	-103.1	-119.7	-16.7	-13.1	-19.2	-18.0
aluminum	-27	-329	-368	-385	—	—	—	-350

### Mättnad: man kan inte lösa upp hur mycket salt som helst

Vid höga koncentrationer av salt räcker vattnet inte till för fullständig jon-hydratisering

### Hydrofoba effekten

Då kolväten löses i vatten finns ett negativt bidrag till  $\Delta S_{\text{sol}}$

$\Delta S_{\text{sol}} = \Delta S_{\text{koliväte}} + \Delta S_{\text{vattnet}}$

$> 0$   $< 0$

vattnet förlorar entropi

”Lika löser lika”

$\text{LiCl} + \text{H}_2\text{O}$

$\Delta G_{\text{sol}} < 0$

$\text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H}_2\text{O}$

$\Delta G_{\text{sol}} > 0$   
 $\Delta S_{\text{vattnet}} > 0$

$\text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{CS}_2$

$\Delta G_{\text{sol}} < 0$

Lika löser lika

Blanda och vänta

<http://jchemed.chem.wisc.edu/JCESoft/CCA/samples/ccn2like.html>

Gasers löslighet : Henrys lag

$s = k_H P$

s: löslighet (mol/liter)  
P: partialtryck  
 $k_H$ : Henrys konstant

**TABLE 8.5** Henry's Constants for Gases in Water at 20°C

Gas	$k_H$ , mol·L <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup>
air	$7.9 \times 10^{-4}$
argon	$1.5 \times 10^{-3}$
carbon dioxide	$2.3 \times 10^{-2}$
helium	$3.7 \times 10^{-4}$
hydrogen	$8.5 \times 10^{-4}$
neon	$5.0 \times 10^{-4}$
nitrogen	$7.0 \times 10^{-4}$
oxygen	$1.3 \times 10^{-3}$