

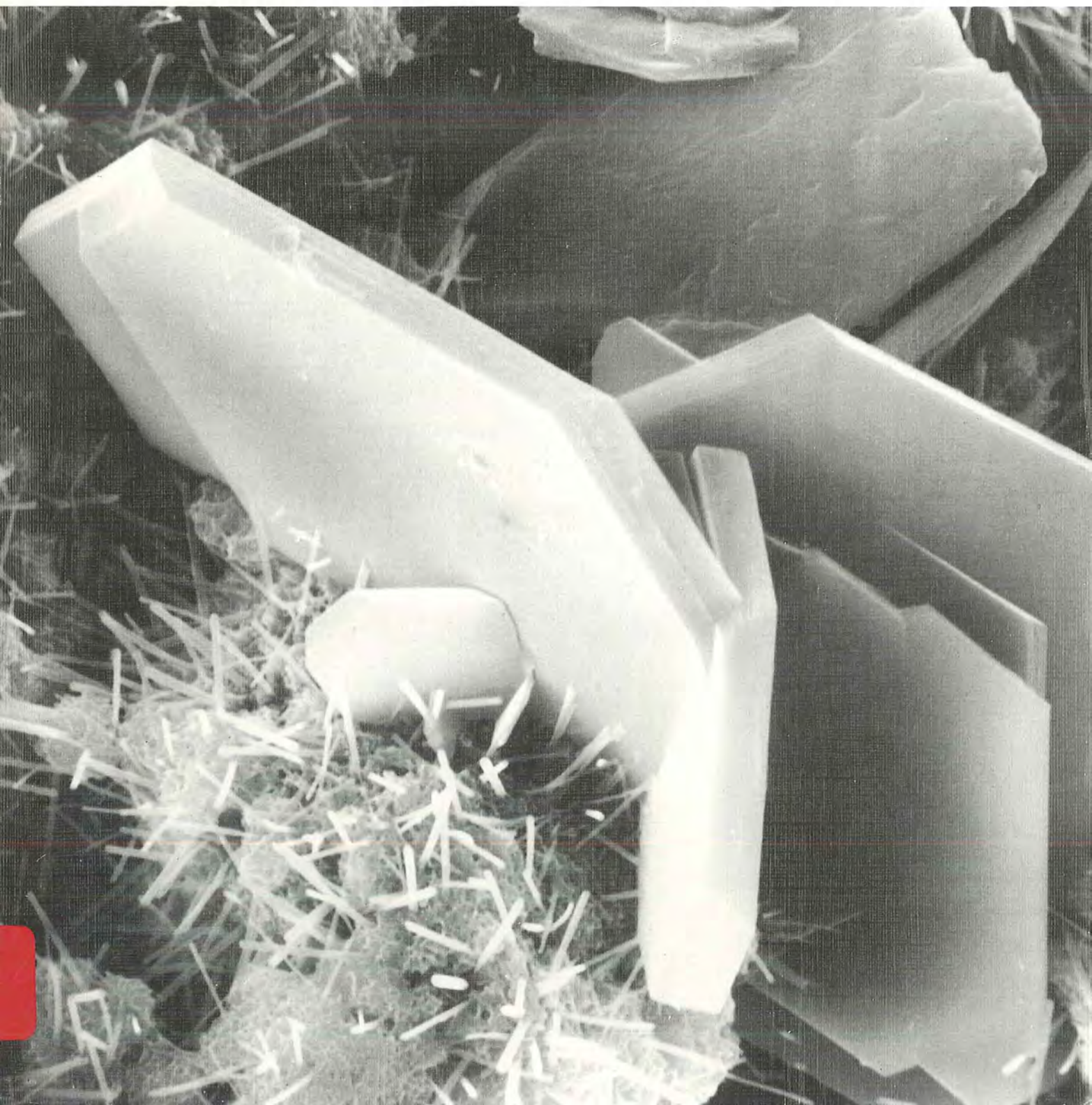
SBI-1000

Materialfysik for bygningsingeniører



Beregningsgrundlag

SBI-ANVISNING 183 • STATENS BYGGEFORSKNINGSINSTITUT 1995



Materialefysik for bygningsingeniører

Beregningsgrundlag

P. FREIESLEBEN HANSEN

STATENS BYGGEFORSKNINGSINSTITUT

00485 P

EX-2

10 FEB. 1995



SBI-anvisninger er forskningsresultater bearbejdet til brug ved planlægning, projektering, udførelse og drift og vedligehold af bygninger og bebyggelser.

SBI-publikationer udgives i følgende serier: Anvisninger, Rapporter, Meddelelser, Byplanlægning og Beton. Publikationerne fås gennem boghandelen eller ved at tegne et SBI-abonnement. Instituttets årsberetning og publikationskatalog er gratis og kan rekvireres fra SBI.

SBI-abonnement er en rabatordning med mange fordele for dem, der vil sikre sig løbende orientering om væsentlige udgivelser inden for byggeforskningsområdet. Ring til SBI og hør nærmere.

ISBN 87-563-0864-7.
ISSN 0106-6757.
Pris: Kr. 450,00 inkl. 25 pct. moms.
Oplag: 1200.

Forsidefoto: Elektronmikroskopisk optagelse af nogle af de reaktionsprodukter, der dannes ved hydratisering af portlandcement. På billedet ses pladeformede, hexagonale krystaller af monosulfat, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, der dannes når klinkermineralet tricalciumaluminat, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, reagerer med den gips, der er tilsat for at regulere cementens afbinding. Forstørrelse ca. 6000 x.
Foto: Aalborg Portland, CBL.

Fotos: Lizzi Allesen-Holm: 1.7, 1.10, 1.16, 1.23, 1.27, 1.31, 1.33, 1.38, 1.42, 2.5, 2.7, 2.8, 2.11, 2.19, 2.36, 2.42, 2.47, 3.1, 3.2, 3.5, 3.11, 3.23, 3.24, 3.34, 3.47, 4.2, 4.19, 4.39, 4.41, 4.44, 4.45, 5.1, 5.2, 5.4, 5.7, 5.12, 5.13, 6.2, 6.16, 6.23. Aalborg Portland, CBL: 1.6, 1.15, 1.37, 1.43, 2.23, 2.46, 3.32, 3.36, 3.45, 3.48, 3.49, 4.1, 4.15, 4.28, 4.30, 4.37, 5.19, 5.20, 5.21, 6.10. Byggefejlregistret, Børge T. Lorentzen: 5.28, 5.30, 5.36. Murerfagets Oplysningsråd: 1.14, 1.32. Beton- og Konstruktionsinstituttet: 2.30, 2.41, 3.41, 4.2. Tegninger: P. Freiesleben Hansen.

Tryk: Dyva Bogtryk a/s, Glostrup.

Statens Byggeforskningsinstitut:
Postboks 119, 2970 Hørsholm. Telefon 42 86 55 33.

Eftertryk i uddrag tilladt, men kun med kildeangivelsen:
SBI-anvisning 183: Materialefysik for bygningsingeniører.
Beregningsgrundlag. 1995.

Indhold

Symbolliste	xii
Forord	xv
Introduktion	xix

1. Stofsystemer

1.1 Atomer	1.2
Atomets opbygning	1.2
Grundstoffer	1.2
Isotoper	1.2
1.2 Relativ atommasse	1.3
1.3 Relativ molekylmasse	1.4
1.4 Stofmængde mol	1.5
Avogadros konstant	1.5
1.4 Molær masse	1.5
1.6 Stofblanding	1.6
Koncentration	1.6
1.7 Idealgasloven	1.7
1.8 Ideal gasblanding	1.8
Atmosfærisk luft	1.9
Luftfugtighed	1.9
1.9 Reale gasser	1.10
Van der Waals' ligning	1.10
Van der Waals' konstanter	1.11
1.10 Intermolekylære kræfter	1.12
Lennard-Jones' potentiale	1.12
Lennard-Jones' parametre	1.12
Hydrogenbinding	1.13
1.11 Kritisk temperatur	1.13
Van der Waals' isotermer	1.14
Det kritiske punkt	1.14
Kritiske konstanter	1.15
1.12 SI-enheder	1.16
Grundenheder	1.16
Afledede enheder	1.16
Præfikser	1.17
Særlige enheder	1.17
Sammenfatning	1.18
Eksempler	1.19
1.1: Korrosion af jern – vagabonderende strøm	1.19
1.2: Lufthærdning af kalkmørtel	1.20
1.3: Opskumning af gasbeton	1.21
1.4: Accelereret prøvning af beton – karbonatiseringsegenskaber	1.22

1.5: Molær masse af atmosfærisk luft	1.23
1.6: Kemisk svind ved hærdning af portlandcement	1.24
Øvelsesopgaver	1.25
Litteratur	1.29
2. Termodynamiske begreber	
Termodynamisk system	2.2
Systemtyper	2.2
2.2 Tilstandsbeskrivelse	2.3
2.3 Termodynamiske variable	2.4
2.4 Temperatur	2.5
Termodynamisk temperaturskala	2.5
Andre temperaturenheder	2.6
2.5 Arbejde	2.7
Arbejde og varme	2.7
Arbejdsbegrebet	2.8
Mekanisk arbejde	2.8
Volumenarbejde	2.9
Overfladearbejde	2.9
Elektrisk arbejde	2.10
2.6 Varme	2.11
Et systems varmekapacitet	2.11
Specifik varmekapacitet	2.12
Opvarmning af stofsystem	2.12
Symboler og enheder	2.13
2.7 Termodynamisk proces	2.13
Procesbetingelser	2.14
Procestyper	2.14
Sammenfatning	2.15
Eksempler	2.17
2.1: Måling af betons adiabatisk varmeudvikling	2.17
2.2: Mekanisk arbejde ved trækprøvning af stålstang	2.18
2.3: Volumenarbejde ved fordampning af vand	2.19
2.4: Overfladearbejde ved forstøvning af vand	2.20
2.5: Elektrisk arbejde ved forzinkning af stål	2.21
2.6: Opvarmning af fugemørtel med varmt blandevand	2.22
Øvelsesopgaver	2.23
Litteratur	2.27

3. Første hovedsætning

3.1 Energi	3.2
Energi og energibevarelse	3.2
Energiformer	3.2
Kinetisk energi	3.2
Potentiel energi	3.3
Kemisk energi	3.3
Sammenfatning	3.3
3.2 Første hovedsætning	3.4
Indre energi som tilstandsfunktion	3.5

3.3 Indre energi U	3.6
Symboler og enheder	3.6
Indre energi og varmekapacitet	3.7
3.4 Entalpi H	3.8
Entalpien H som tilstandsfunktion	3.8
Symboler og enheder	3.8
Entalpi og varmekapacitet	3.9
3.5 Ideal gas	3.10
Joule's lov	3.10
3.6 Isoterm tilstandsændring	3.12
3.7 Adiabatisk tilstandsændring	3.13
Poissons ligninger	3.13
Adiabaters forløb	3.14
3.8 Termokemisk ligning	3.15
Reaktionsentalpi	3.15
Reaktionsligninger	3.15
Termokemisk beregning	3.16
Beregningsregler	3.17
3.9 Standardentalpi	3.18
Entalpiens trykafhængighed	3.19
Entalpiens temperaturafhængighed	3.19
3.10 Reaktionsentalpi	3.20
Beregningsprocedure	3.21
Sammenfatning	3.22
Eksempler	3.23
3.1: Temperaturstigning i hærdnende stukgips	3.23
3.2: Edb-funktion til beregning af vands fordampningsvarme	3.24
3.3: Varmeudvikling ved hydratisering af klinkerminerale	3.26
3.4: Brandbestandighed af gips	3.27
3.5: Måling af hydratiseringsvarme med opløsningskalorimeter	3.29
3.6: Edb-funktion til entalpieregning	3.30
Øvelsesopgaver	3.32
Litteratur	3.36

4. Anden hovedsætning

4.1 Introduktion	4.2
Spontane processer	4.2
Termodynamisk ligevægt	4.2
Termodynamisk proces	4.3
4.2 Carnot's kredspocess	4.4
Termisk virkningsgrad	4.4
Carnot's kredspocess	4.5
4.3 Anden hovedsætning	4.7
Entropi S	4.7
4.4 Entropiens temperaturafhængighed	4.8
4.5 Entropiændring, ideal gas	4.10
4.6 Entropiændring ved faseomdannelse	4.11
4.7 Standardentropi	4.12
4.8 Reaktionsentropi	4.14
Beregningsprocedure	4.15

4.9 Kemisk ligevægt	4.16
Entropiens stadige vækst 4.16	
Termodynamisk ligevægtsbetingelse 4.16	
4.10 Entropibegrebet	4.18
Mikrotilstande 4.18	
Den sandsynlige uorden 4.19	
Boltzmanns ligning 4.19	
Kan entropien aftage? 4.19	
Faseomdannelse og uorden 4.20	
Sammenfatning	4.21
Eksempler	4.23
4.1: Omdannelse af tin ved lav temperatur – "Tinpest" 4.23	
4.2: Afvanding af gips ved formaling af portlandcement 4.24	
4.3: Edb-funktion til beregning af mættet vanddamps partialtryk 4.25	
4.4: Differentialtermisk analyse af cementpasta – DTA 4.27	
4.5: Damptryk af metallet kviksølv – hygiejnisk grænseværdi 4.29	
4.6: Styling af relativ luftfugtighed RF med salhydrater 4.30	
Øvelsesopgaver	4.32
Litteratur	4.35
5. Ligevægtsberegninger	
5.1 Gibbs fri energi G	5.2
Definition af fri energi G 5.2	
G-funktionens differentiale 5.2	
Spontane processer 5.3	
Fri reaktionsenergi 5.4	
5.2 Clapeyron's ligning	5.5
Faseligevægt i enkomponentsystem 5.5	
Integration af Clapeyron's ligning 5.6	
5.3 Clausius-Clapeyron's ligning	5.7
Integration af Clausius-Clapeyron's ligning 5.8	
5.4 Aktivitet	5.9
5.5 Termodynamisk ligevægtskonstant	5.11
Ligevægtsbetingelse 5.12	
Bestemmelse af aktivitet 5.12	
5.6 Ligevægtens temperaturafhængighed	5.13
Sammenfatning	5.15
Eksempler	5.16
5.1: Styrketab ved varmhærdning af beton 5.16	
5.2: Stålfremstilling – reduktion af jernmalm i højovn 5.18	
5.3: Kapillarkondensation i porøse byggematerialer – Kelvins ligning 5.20	
5.4: Edb-funktion til beregning af mættet vanddamps partialtryk 5.22	
5.5: Adsorption af vand i hærdnet cementpasta – svind og svelning 5.24	
5.6: Saltudfældning i porøse materialer – saltskader 5.26	
Øvelsesopgaver	5.29
Litteratur	5.33

6. Elektrokemi

6.1 Elektrisk strøm og ladning	6.2
---	------------

Elektrisk strøm 6.2	
Elektrisk ladning 6.3	
Faradays konstant 6.3	
6.2 Elektrisk potentiale	6.4
Feltstyrke 6.4	
Elektrisk potentiale 6.4	
Elektrisk arbejde 6.5	
6.3 Elektrisk ledningsevne	6.6
Konduktivitet 6.6	
Konduktans 6.6	
6.4 Elektrokemisk reaktion	6.8
Elektrokemisk celle 6.8	
Redoxproces 6.8	
Elektrokemisk proces 6.9	
6.5 Elektrokemisk potentiale	6.10
Det elektrokemiske potentiale 6.10	
Daniell-element 6.11	
6.6 Nernst's ligning	6.12
Elektrisk arbejdsbidrag 6.12	
Nernst's ligning 6.13	
6.7 Potentialets temperaturafhængighed	6.14
6.8 Notationsregler	6.16
Celleskema 6.16	
Cellereaktion 6.16	
6.9 Standardpotentiale	6.18
Standardhydrogenelektrode 6.18	
Potentiale af enkeltelektrode 6.18	
6.10 Passivering	6.20
Anodereaktion med passivering 6.20	
Armeringskorrosion 6.21	
Sammenfatning	6.22
Eksempler	6.24
6.1: Oxidation af metaller i vand – pH afhængighed 6.24	
6.2: Beregning og konstruktion af Pourbaix-diagram for jern Fe 6.25	
6.3: Måling af pH med glaselektrode – membranpotentiale 6.28	
6.4: Elektrokemisk måling af termodynamiske standardværdier 6.29	
6.5: Hydrogenreduktion med polarisation – hydrogenskørhed 6.31	
Øvelsesopgaver	6.33
Litteratur	6.37

APPENDIKS A

Matematisk tillæg

1. Talbehandling	A.2
Udgangsdata A.2	
Angivelse af usikkerhed A.2	
Betydende cifre A.2	
Matematisk usikkerhedsberegning A.3	
Tilnærmet usikkerhedsberegning A.4	
Eksempel: Termodynamisk beregning af vands ionprodukt og pH A.5	
Litteratur A.8	

2. Dimensionsanalyse	A.8
Anvendelsesområder	A.8
Begrænsninger	A.8
Fysisk dimension	A.8
Dimensionstyper	A.9
Dimensionshomogen ligning	A.10
Buckinghams Pi-teorem	A.10
Bestemmelse af Pi-parametre	A.11
Omskrivning af Pi-parametre	A.12
Syntetiske grundenheder	A.13
Beregningseksempler	A.13
Eksempel: Ikke-stationær, konvektiv afkøling af betontværsnit	A.14
Eksempel: Kapillar kohæsion i partikelsystemer	A.17
Litteratur	A.18
3. Newton-Raphson iteration	A.19
Eksempel: Stofmængdeberegning, van der Waals ligning	A.19
Litteratur	A.20
4. Cramers formel	A.20
Eksempel: Løsning af lineært ligningssystem	A.21
Litteratur	A.22
5. Lineær regression	A.22
Eksempel: Kraft-fibervinklens indflydelse på træes trykstyrke	A.24
Litteratur	A.25
6. Eksakt differential	A.26
Eksempel: Tilstandsændring, ideal gas	A.27
Litteratur	A.27
7. Gradientfelt	A.28
Eksempel: Beregning af gradient og kurveintegral	A.30
Litteratur	A.30
8. Maxwell's relationer	A.30
Tilstandsstørrelser	A.31
Fundamentalligninger	A.31
Maxwell's relationer	A.32
Stofparametre	A.33
Eksempel: Joules lov for ideal gas	A.34
Eksempel: Trykkets indflydelse på faste stoffers entropi	A.35
Eksempel: Temperaturændring ved adiabatisk kompression af stoffer	A.35
Eksempel: Trykstigning ved opvarmning med forhindret ekspansion	A.36
Litteratur	A.37
9. Debye-Hückels lov	A.37
Ioner i opløsning	A.37
Aktivitetskoefficient	A.38
Debye-Hückels lov	A.38
Eksempel: Ionstyrke og aktivitetskoefficient i saltopløsning	A.38
Litteratur	A.39

APPENDIKS B

Tabeller

Fysiske konstanter	B.2
Grundstoffer	B.2

Van der Walls' konstanter	B.5
Termokemiske data (1) (uorganiske forbindelser)	B.6
Termokemiske data (2) (cementkemiske forbindelser)	B.18
Termokemiske data (3) (organiske forbindelser)	B.21
Molær varmekapacitet	B.22
Overfladespænding	B.25
Elektrokemisk standardpotentiale	B.26
Vand og vanddamp	B.26

APPENDIKS C

Opgaveløsninger

1. Stofsystemer	C.3
2. Termodynamiske begreber	C.4
3. Første hovedsætning	C.5
4. Anden hovedsætning	C.7
5. Ligevægtsberegninger	C.9
6. Elektrokemi	C.10

APPENDIKS D

Stikordsregister

Stikordsregister	D.1
-------------------------------	------------

Symbolliste

Listen omfatter symboler og indices, der er benyttet gennemgående i bogen. Bemærk: der er i visse tilfælde benyttet *samme* symbol for en **molspecifik** og en **massespecifik** størrelse; dette gælder eksempelvis specifik varmekapacitet (*c*). Det vil da fremgå af enheden, hvilken størrelse, der er tale om. Tilsvarende er termodynamiske tilstandsfunktioner som *U*, *H*, *G* og *S*, der *både* kan optræde som **extensive** og **intensive** størrelser, beskrevet ved samme symbol. Igen må man bemærke sig den anvendte enhed. Disse notationsregler er valgt for at begrænse brugen af indices, og dermed fremme læseligheden. I listen er dimensionsløse og ubenævnte størrelser angivet ved (-).

<i>A</i>	areal af tværsnit	(m ²)
<i>A</i>	nucleontal i atomkerne (massetal)	(-)
<i>A</i>	Helmholtz' fri energi	(J); (J/mol)
<i>A_r</i>	relativ atommasse <i>m/m_u</i>	(-)
<i>a</i>	aktivitet af stofkomponent	(-)
<i>a</i>	van der Waals' konstant (trykkorrektion)	(m ⁶ Pa/mol ²)
<i>a</i>	støkiometrisk koefficient i reaktionsligning	(-)
(<i>aq</i>)	ioner eller gasser i vandig opløsning	(-)
<i>b</i>	van der Waals' konstant (volumenkorrektion)	(m ³ /mol)
<i>b</i>	støkiometrisk koefficient i reaktionsligning	(-)
<i>C</i>	varmekapacitet af system	(J/K)
°C	temperaturrenhed, Celsius	(°C)
<i>c</i>	molspecifik varmekapacitet	(J/mol K)
<i>c</i>	massespecifik varmekapacitet	(J/kg K)
<i>c_i</i>	molær koncentration af komponent (<i>i</i>)	(mol/m ³); (mol/ℓ)
<i>c_p</i>	varmekapacitet ved konstant tryk (isobar)	(J/mol K)
<i>c_v</i>	varmekapacitet ved konstant volumen (isochor)	(J/mol K)
<i>c[⊖]</i>	standardkoncentration <i>mol/ℓ</i>	(mol/ℓ)
<i>c</i>	støkiometrisk koefficient i reaktionsligning	(-)
<i>d</i>	støkiometrisk koefficient i reaktionsligning	(-)
<i>det</i> ()	determinant af ()	(-)
<i>dim</i> ()	fysisk dimension af ()	(-)
E	elektrisk feltstyrke	(V/m)
<i>E</i>	elasticitetsmodul	(MPa)
<i>e</i>	elektrisk elementarladning $\sim 1.602 \cdot 10^{-19}$ C	(C)
<i>eV</i>	elektronvolt, energienhed $\sim 1.602 \cdot 10^{-19}$ J	(eV)
<i>e⁻</i>	symbol for elektron i reaktionsskema	(-)
F	kraft (vektorstørrelse)	(N)
<i>F_x</i>	kraft, komposant i x-retning	(N)
°F	temperaturrenhed, <i>Fahrenheit</i>	(°F)
<i>F</i>	Faradays konstant ~ 96500 C/mol	(C/mol)
<i>G</i>	Gibbs fri energi i termodynamisk system	(J); (J/mol)
<i>G_T[⊖]</i>	fri standardenergi ved temperatur <i>T</i>	(J/mol)
<i>Δ_rG</i>	fri reaktionsenergi	(J); (J/mol)
<i>G</i>	elektrisk konduktans	(Ω ⁻¹)
(<i>g</i>)	gasformig tilstandsform ("gas")	(-)
<i>H</i>	entalpiindhold i termodynamisk system	(J); (J/mol)
<i>H_T[⊖]</i>	standardentalpi ved temperatur <i>T</i>	(J/mol)
<i>Δ_rH</i>	reaktionsentalpi	(J); (J/mol)
<i>I</i>	elektrisk strømstyrke	(A); (C/s)
K	temperaturrenhed, Kelvin	(K)
<i>K_a</i>	termodynamisk ligevægtskonstant	(-)

<i>k</i>	Boltzmanns konstant $R/\mathcal{N} \sim 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K	(J/K)
<i>L</i>	længdedimension	(m)
<i>ℓ</i>	liter	(ℓ)
(<i>ℓ</i>)	flydende tilstandsform ("liquid")	(-)
<i>ln</i> ()	naturlig logaritme af ()	(-)
<i>log₁₀</i> ()	titalslogaritme af ()	(-)
<i>M</i>	molær masse	(kg/mol); (g/mol)
<i>M_r</i>	relativ molekylmasse <i>m/m_u</i>	(-)
<i>m</i>	masse	(kg)
<i>m_u</i>	atommassekonstant $\sim 1.6606 \cdot 10^{-27}$ kg	(kg)
<i>m̄_i</i>	molalitet af komponent (<i>i</i>) i blanding	(mol/kg)
<i>N</i>	neutrontal i atomkerne	(-)
<i>N</i>	Avogadros konstant $\sim 6.022 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹	(mol ⁻¹)
<i>n</i>	stofmængde	(mol)
<i>n</i>	polymerisationsgrad	(-)
<i>p</i>	tryk	(Pa)
<i>p_c</i>	kritisk tryk for real gas	(Pa)
<i>p_i</i>	partialtryk af komponent (<i>i</i>) i gasblanding	(Pa)
<i>p_m</i>	partialtryk af mættet vanddamp	(Pa)
<i>p_{tot}</i>	totaltryk i blanding af gasser	(Pa)
<i>p[⊖]</i>	standardtryk 101325 Pa	(Pa)
<i>pH</i>	pH-værdi: $pH = -\log_{10}(a(\text{H}^+))$	(-)
<i>Q</i>	varme, tilført et system fra omgivelser	(J); (J/mol)
<i>Q</i>	elektrisk ladning	(C); (A · s)
<i>R</i>	gaskonstant ~ 8.314 J/mol K	(J/mol K)
<i>R</i>	elektrisk resistans	(Ω)
<i>RF</i>	relativluftfugtighed <i>p/p_m</i>	(%); (-)
°R	temperaturrenhed, <i>Rankine</i>	(°R)
<i>r₀</i>	ligevægtsafstand, Lennard-Jones potentiale	(m)
<i>S</i>	entropiindhold i system	(J/K); (J/mol K)
<i>S_T[⊖]</i>	standardentropi ved temperatur <i>T</i>	(J/mol K)
<i>Δ_rS</i>	reaktionsentropi under proces	(J/K); (J/mol K)
(<i>s</i>)	fast tilstandsform ("solid")	(-)
(<i>SHE</i>)	standard hydrogenelektrode	(-)
<i>T</i>	termodynamisk temperatur (273.15 + <i>θ</i>)	(K)
<i>T_c</i>	kritisk temperatur for real gas	(K)
<i>U</i>	indre energi i et termodynamisk system	(J); (J/mol)
<i>ΔU</i>	tilvækst i indre energi ved proces	(J); (J/mol)
<i>u</i>	absolut luftfugtighed	(g/m ³)
<i>V</i>	volumen	(m ³); (ℓ)
<i>V_{bl}</i>	volumen af en blanding eller opløsning	(m ³); (ℓ)
<i>V_a</i>	elektrisk potentiale i punktet (<i>a</i>)	(V)
<i>ΔV</i>	tilvækst i volumen	(m ³)
<i>ΔV</i>	elektrisk potentialedifferens	(V)
<i>V[⊖]</i>	elektrokemisk standardpotentiale over for (<i>SHE</i>)	(V)
<i>v_c</i>	kritisk volumen for real gas	(m ³ /mol)
<i>W</i>	arbejde udført på system af omgivelser	(J); (J/mol)
<i>w_i</i>	massebrøk af komponent (<i>i</i>) i en blanding	(-)
<i>x_i</i>	molbrøk af komponent (<i>i</i>) i en blanding	(-)
<i>x[⊖]</i>	molbrøk af rent opløsningsmiddel; <i>x[⊖] = 1</i>	(-)
<i>Z</i>	protontal i atomkerne (atomnummer)	(-)
<i>z</i>	overførselstal for elektroner	(-)
Å	længdeenhed ångstrøm, lig med $1 \cdot 10^{-10}$ m	(Å)

α	volumenudvidelseskoefficient	(K^{-1})
β	længdeudvidelseskoefficient	(K^{-1})
γ	Poissons forhold c_p/c_V	(-)
γ	aktivitetskoefficient	(-)
Δ	tilvækst i parameterværdi	(-)
ε	tøjning $\Delta L/L_0$	(-)
ε_{br}	brudtøjning for et aktuelt materiale	(-)
ε	residualled, regressionsanalyse	(-)
η	termisk virkningsgrad, kredspocess	(-)
$\Phi(r)$	Lennard-Jones potentiale	(J); (J/mol)
Φ_0	Lennard-Jones konstant	(J); (J/mol)
κ	kompresibilitet	(Pa^{-1})
λ	varmekonduktivitet	$(kJ/m\ h\ K)$; $(W/m\ K)$
λ	fri middelvejlængde	(m)
μ	præfiks mikro-, svarende til 10^{-6}	(-)
Π	dimensionsløs parametergruppe	(-)
ρ	densitet af et stof	(kg/m^3)
ρ_i	massekonzentration af komponent (i) i en blanding	(kg/m^3)
ρ	elektrisk resistivitet	$(\Omega\ m)$
σ	elektrisk konduktivitet	$(\Omega^{-1}m^{-1})$
σ	overfladespænding	(N/m)
θ	temperatur, grader Celsius	$(^{\circ}C)$
Ω	antal mikrotilstande i et system	(-)

Forord

I sin klassiske udformning er byggemateriallæren en beskrivende, empirisk disciplin, knyttet til bestemte materialetyper; eksempler herpå er læren om træ, stål, beton og plast. Denne traditionelle opdeling efter materialetype er hensigtsmæssig i det omfang, formålet er at indsamle, formidle og anvende viden om de enkelte materials simple, fysiske og kemiske egenskaber. Gennem generationer har forskning, formidling og ingeniørpraktik fungeret problemløst inden for disse rammer.

Inden for de seneste 30-40 år har forskningen på området byggematerialer imidlertid ændret karakter: den udøves i dag i stigende omfang af fagspecialister inden for teoretiske discipliner som fysik, kemi, fysisk kemi og faststoffysik. Ved undersøgelser benyttes stadig mere sofistikerede målemetoder; de opnåede resultater skal hyppigt "oversættes", før de bliver meningsfulde for den praktisk arbejdende bygningsingeniør.

Denne udvikling har skabt en uheldig distance mellem forskning og ingeniørpraktik på byggematerialeområdet. Grundforskningen er efterhånden fragmenteret i en række snævre specialdiscipliner, og dens udøvere har stadigt vanskeligere ved at kommunikere grundlæggende ny viden på en form, der kan nyttiggøres af materialeingeniøren. Da forskningen samtidig har ført til udvikling af en række nye byggematerialer, bliver dette skisma mere og mere synligt.

I bygningsingeniøruddannelsen har man søgt at overvinde disse problemer gennem indførelse af fagdisciplinen "*Materials Science*" – en materiallære, der søger at beskrive stoffernes makroskopiske egenskaber ud fra deres atom- og molekylstrukturer. Som en tidlig eksponent for denne fagdisciplin kan nævnes *van Vlack: "Elements of Materials Science"*, der bl.a. blev introduceret i bygningsingeniøruddannelsen på Danmarks Tekniske Universitet i slutningen af 1960'erne.

På fagområder som elektro- og maskinteknik har en materiallære efter disse principper vist sin berettigelse; her arbejder man med veldefinerede materialer og stiller veldefinerede krav til disse materials mekaniske eller elektriske egenskaber. Inden for området byggematerialer er *Materials Science* ikke i samme grad slået an; kun i enkeltstående tilfælde har denne disciplin ført til videnformidling af blivende betydning for den praktisk arbejdende bygningsingeniør. To væsentlige årsager hertil er følgende forhold:

- *Materials Science* er en teoretisk materiallære, der tager sit udgangspunkt i forskerens videnskabelige præmisser og derfor kun i begrænset omfang afspejler byggepladsens virkelighed.
- De materialeproblemer, en bygningsingeniør stilles overfor, er i lige så høj grad knyttet til et komplekst samspil mellem materialer, konstruktion og omgivelser, som til de rene materials egenskaber.

Begrebet *Materialefysik* kan, som det anvendes i publikationstitlen, uddestilleres i følgende karakteristik:

- *Materialefysik* er en teoretisk materiallære, der er formuleret på *bygningsingeniørens* præmisser.

På et teoretisk niveau er materiallære en tværfaglig disciplin. *Materialefysik* omfatter derfor også elementer af bl.a. kemisk termodynamik, matematisk analyse og numeriske metoder. En væsentlig opgave består i, at sammenfatte dele af disse fagområder til et praktisk beregningsværktøj for materialeingeniører. I denne sammenhæng indgår anvendelse af edb selvsagt med stor vægt.

I sin form er *Materialefysik* på flere måder analog til disciplinen *Hærdeteknologi*, om end *materialefysik* har et bredere sigte. *Hærdeteknologi* er et beregningsværktøj til brug ved planlægning og udførelse af støbearbejder i beton.

Den teori, der indgår i hærde-teknologien, er for størstedelens vedkommende velkendt: Varmetransmission, kemi, reaktionskinetik, numerisk løsning af differentiaalligninger og edb-simulering. Hærde-teknologi er slået an, fordi den integrerer elementer af velkendt teori i et beregningsværktøj, der er tilpasset byggepladsens virkelighed. Hærde-teknologien kan ses som et delområde af en teoretisk materiallære, der er formuleret på *bygningsingeniørens* præmisser.

På Danmarks Ingeniørakademi's Bygningsafdeling (DIA-B) har undertegnede påbegyndt udarbejdelse af et lærebogssystem i *Materialefysik for bygningsingeniører* efter de foran skitserede principper. Det planlagte lærebogssystem sigter mod at formidle den viden, de analysemetoder og det beregningsværktøj, som en bygningsingeniør må beherske for at omsætte materialeforskningens resultater til praktisk teknik. Systemet omfatter fem bind med grundlæggende teori; hertil kommer suppleringsbind med opgave- og eksempelsamling samt en biblioteks-samling med edb-procedurer i *PASCAL* og *C*. Suppleringsbindet: *edb-procedurer* indtager en særstilling i dette system.

Edb er traditionelt et hjælpeværktøj til udførelse af *matematiske* beregninger. Ved kald af standardfunktioner som $\cos(x)$, $\exp(x)$, initieres tilhørende funktioner, og værdien beregnes numerisk med det givne argument. Suppleringsbindet: *edb-procedurer* vil udbygge dette arbejdsfelt for en pc og gøre den til et naturligt værktøj ved løsning af materialetekniske opgaver. Moderne, strukturerede edb-sprog gør det muligt at "lære" en pc at arbejde med basale materialetekniske relationer på samme måde, som den i dag arbejder med matematiske relationer. Et udvalg af dokumenterede og afprøvede edb-procedurer for grundlæggende, materialefysiske beregninger vil umiddelbart kunne knyttes til brugerskrevne programmer i *PASCAL* eller *C*.

Forarbejdet til lærebogssystemet har omfattet en række praktiske forsøg i undervisningen af bygningsingeniører på Danmarks Ingeniørakademi og på Institut for Bygningsteknik ved Aalborg Universitet. Formålet hermed har været at udvikle det lay-out og den pædagogiske form, der får lærebogssystemet til at fungere optimalt i undervisning og ved selvstudium.

Erfaringerne med undervisningen har været meget positive; dette, på trods af stoffets indbyggede sværhedsgrad og kravene til de studerendes arbejdsindsats. Medbestemmende herfor er nok, at bygningsingeniører – i ordets bedste forstand – er teknikere. Teoretiske emner får mening – og bliver interessante – i det omfang, de afspejler en praktisk virkelighed.

De hidtidige erfaringer viser, at studerende på et tidligt trin af uddannelsen kan leve sig ind i, analysere og løse materialetekniske opgaver, der må klassificeres som videregående i forhold til ingeniørpraksis i dag. Det grundlæggende koncept: En teoretisk materiallære, formuleret på bygningsingeniørens præmisser, synes derfor at bære, såvel fagligt som pædagogisk. Denne vurdering underbygges af den interesse, fagkolleger har vist arbejdet med lærebogssystemet.

Det grænseområde af materiallæren, hvor faglig udvikling og pædagogisk virke mødes, er på én gang fascinerende – og vanskeligt. Derfor rettes en varm tak til kollegaer for den faglige inspiration, for de idéer, og for de gode råd, jeg har modtaget under arbejdet.

En særlig tak skal rettes til civilingeniør Morten Hjorslev Hansen, til civilingeniør Ole Mejlhede Jensen, til civilingeniør Erik Trudsø, til adjunkt, akademiingeniør Jacob H. Hansen og til lektor, civilingeniør Jens Kr. Jehrbo Jensen for faglige diskussioner og for en uvurderlig hjælp i forbindelse med korrekturlæsning af tekst og kontrolregning af opgaver og eksempler. En tak rettes til fotograf Lizzi Allesen-Holm, DIA-B, samt til teknisk assistent Ingrid Christensen og teknisk assistent Poul Skørbæk Sørensen ved Institut for Bygningsteknik, AUC, for professionel omhu med fotoarbejde og montage under manuskriptets tilblivelse. Sidst, men ikke mindst, en tak til redaktør, civilingeniør Peter Mogensen, SBI, for hans bidrag til bogens lay-out.

Aalborg, november 1994

P. Freiesleben Hansen

Materialefysik for bygningsingeniører har igennem tiderne hovedsageligt været baseret på et empirisk grundlag. Men de senere års forøgede kendskab til materialernes fysiske og kemiske natur samt anvendelse af edb-beregninger har gjort det muligt at løse materialetekniske problemer på et egentligt videnskabeligt grundlag. Denne lærebog i materialefysik er et eksempel på, hvor langt udviklingen er kommet på området i dag.

SBI takker forfatteren, ingeniørdocent P. Freiesleben Hansen, for at have stillet sit lærebogsmateriale til rådighed for SBI, således at den ny viden kan nå ud over kredsen af undervisningsinstitutioner og tilegnes af fx bygningsingeniører ved selvstudium.

STATENS BYGGEFORSKNINGSINSTITUT
Afdelingen for Materialer og Konstruktioner, november 1994
Georg Christensen, forskningschef



I 1824 lykkedes det for H.C. Ørsted, som den første i verden, at fremstille en prøve af grundstoffet aluminium. Fotografiet viser Ørstedes kemilaboratorium, der var indrettet i en tidligere hestestald.¹⁾

Introduktion

Bogens udformning sigter på, at gøre den egnet til selvstudium. Dette er bl.a. søgt opnået ved følgende underbygning af det teoretiske stof.

- Hvert teori afsnit afsluttes med et antal *check-spørgsmål* og *øvelsesopgaver*, der giver læseren mulighed for at afprøve den opnåede *forståelse* af stoffet.
- Bogen indeholder et stort antal gennemarbejdede og kommenterede *beregningseksempler*, der viser brugen af *formler* og *beregningsudtryk* og samtidig demonstrerer anvendelsen af det teoretiske stof på konkrete, *ingeniørmæssige* opgaver.
- Et *Matematisk tillæg* indeholder beskrivelse af matematisk-fysiske metoder, der hyppigt benyttes ved løsning af praktiske beregningsopgaver; et *Tabelbilag* dækker anvendelsen af det teoretiske stof for normalt forekommende opgavetyper inden for materialelæren.
- Bogen er forsynet med et gennemarbejdet stikordsregister, der gør det muligt at opspore *teori*, *eksempler*, *tabeller* og *opgaver* separat.

Publikationen er en *studie- og arbejdsbog*; det er dog forfatterens håb, at den også kan benyttes som opslagsbog af praktiserende bygningsingeniører, og herigennem tjene som inspirationskilde under arbejdet med materiale tekniske opgaver på forskellige niveauer.

Bogens indhold

Inden man begynder at arbejde med stoffet, kan det være nyttigt at skabe sig et overblik over de emner, der behandles i bogen. Prøv derfor indledningsvis at gennemlæse følgende oversigt samtidig med, at de omtalte kapitler skimmes.

Kapitel 1. Stofsystemer genopfrisker en række elementære, men grundlæggende *definitioner* og *begreber*, der benyttes ved beskrivelse af stoffers *sammensætning* og *egenskaber*. De behandlede emner er for en stor dels vedkommende indeholdt i pensum for matematisk-fysisk studentereksamen.

Kapitel 2. Termodynamiske begreber indeholder en oversigt over de vigtigste *begreber* og *definitioner*, der indgår i den termodynamiske *stofbeskrivelse*. Termodynamikken gør i sin fremstilling brug af en række præcise termer vedrørende systemer, tilstandsfunktioner og procestyper; betydningen af disse begreber og deres anvendelse på praktiske stofsystemer gennemgås.

Kapitel 3. Første hovedsætning introducerer det på én gang simple og almen gyldige princip om *energiens beståen*, som det udtrykkes gennem termodynamikkens første hovedsætning. Udvikling af beregningsforskrifter for dette princip gennemgås, og den praktiske anvendelse af forskrifter demonstreres på konkrete, materiale teknologiske opgaver.

Kapitel 4. Anden hovedsætning omtaler begrebet *entropi*, der er udgangspunktet for behandling af *ligevægtsproblemer* inden for den fysiske kemi. Gennem anden hovedsætnings entropibegreb udvikles *ligevægtsbetingelser* for stofsystemer, og anvendelsen af disse betingelser illustreres ved løsning af praktiske opgaver inden for materialelæren.

Kapitel 5. Ligevægtsberegninger behandler begrebet *fri energi* og *termodynamisk ligevægtskonstant*, to størrelser, der er udgangspunktet for en række vigtige, *tekniske beregningsmetoder* for *ligevægtssystemer*. Den praktiske anvendelse af disse beregningsstørrelser demonstreres på en række typiske, materiale teknologiske problemer.

Kapitel 6. Elektrokemi gennemgår de vigtigste *definitioner* og *begreber* inden for det, der kan kaldes *ligevægts-elektrokemi*. Sigtet hermed er bl.a. at

fremlægge det beregningsmæssige grundlag for senere undervisning i *korrosionslære*.

Appendiks A. Matematisk tillæg indeholder en uddybende beskrivelse af udvalgte matematisk-fysiske *metoder*, der hyppigt anvendes ved løsning af praktiske opgaver: *talbehandling og usikkerhedsberegning*, *dimensionsanalyse*, *lineær regression*, *iterativ rodbestemmelse* m.v.

Appendiks B. Tabeller omfatter et udvalg af *tabeldata*, der dækker de hyppigst forekommende opgavetyper inden for byggematerialelæren: *fysiske konstanter*, oversigt over *grundstoffers egenskaber*, herunder det *periodiske system*, *termokemiske data* for uorganiske og organiske stoffer samt ioner, og *damptrykstabel* for vand.

Appendiks C. Opgaveløsninger indeholder en systematisk oversigt over *løsninger* til samtlige *checkspørgsmål* og *øvelsesopgaver* i bogen.

Appendiks D. Stikordsregister refererer til *teoriafsnit*, *eksempler*, *opgaver*, *figurer* og *tabeller* i bogen.

Bogens opbygning

Bogens udformning sigter på, at gøre læsningen til en *aktiv proces*. Erfaringsmæssigt kan en del af det gennemgåede stof forekomme noget *abstrakt* – måske endog *vanskeligt tilgængeligt* – *indtil* man selv har haft succes med at anvende det på konkrete opgaver og praktiske eksempler fra hverdagen. I sin udformning og emnebehandling afspejler bogen denne, indlærings filosofi.

Prøv indledningsvis at gennemse, f.eks. kapitel 1, og bliv fortrolig med de “*signaler*”, der optræder i teksten, og med den benyttede disposition af stoffet.

■ *Beregningsudtryk* efterfølges umiddelbart af et eksempel, der viser brugen af udtrykket ved løsning af en praktisk opgave. Disse eksempler er markeret med et foranstillet, *sort kvadrat*.

□ *Teoriafsnit* efterfølges umiddelbart af en samling korte *check-spørgsmål*, der gør det muligt at kontrollere den opnåede *forståelse/indlæring* af stoffet. Disse *check-spørgsmål* er markeret med et foranstillet, *hvidt kvadrat*; når spørgsmålet er besvaret, kan man evt. afkrydse dette mærke. Løsning til *check-spørgsmål* er angivet i *Appendiks C*.

Definitioner er fremhævet i teksten ved indramning med *fed streg*. Indramning med *fed streg* markerer således de *definitioner* og *begreber*, der udgør det teoretiske fundament i stoffet.

Vigtige **beregningsudtryk** og **formler** er fremhævet i teksten ved indramning med *tynd streg*. Indramning med *tynd streg* markerer dermed de udtryk, der udgør det praktiske beregningsværktøj.

De enkelte kapitler afsluttes med en *sammenfatning*, der giver en oversigt over *definitioner*, *begreber* og *beregningsudtryk*, der er indført i det pågældende kapitel.

■ Efter hvert kapitel følger en *eksempelsamling*, der typisk omfatter seks større, gennearbejdede og kommenterede *beregningseksempler*. Disse eksempler er markeret med et foranstillet *sort kvadrat*. Eksemplerne er valgt således, at de illustrerer anvendelsen af det teoretiske stof på praktiske, ingeniørmæssige opgaver.

□ Alle kapitler afsluttes med – typisk 20 – mindre *øvelsesopgaver*, der kan benyttes ved *indlæring* af det teoretiske stof. Øvelsesopgaver er markeret med et foranstillet *hvidt kvadrat*; opgaverne viser samtidig, hvorledes den fremlagte teori kan kombineres ved løsning af praktiske opgaver inden for materialelæren. Løsning til øvelsesopgaver er angivet i *Appendiks C*.

KAPITEL 1

Stofsystemer

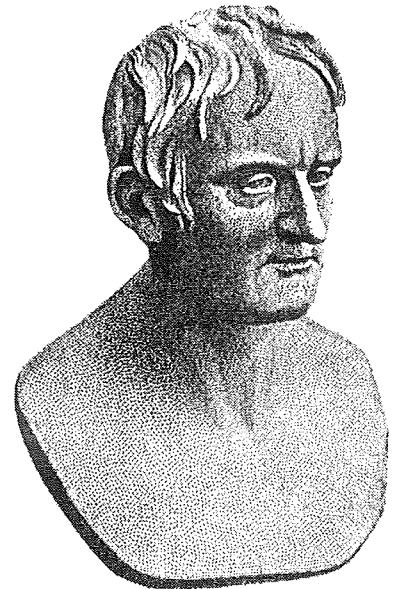
Forestillingen om stof som opbygget af små, udelelige partikler, **atomer**, kan føres helt tilbage til oldtiden. Græske filosoffer som **Leukippos** og **Demokrit** var i det femte århundrede før vor tidsregning fortalere for denne anskuelse.

Op gennem middelalderen og frem til det 17. og 18. århundrede arbejdede naturforskere med en atomistisk forestilling om stoffernes opbygning, uden dog at nå frem til en sammenhængende fysisk og kemisk stofbeskrivelse. **Robert Boyle** (1626-91) formulerede således et grundstofbegreb på et tidspunkt, hvor kemien endnu ikke var moden til at anvende dette begreb.

Vore dages kendskab til stoffernes opbygning tager i høj grad udgangspunkt i arbejder af **Lavosier** (1743-94). Lavosiers fortjeneste var ikke mindst, at han som den første arbejdede ud fra omhyggelige målinger og vejninger.

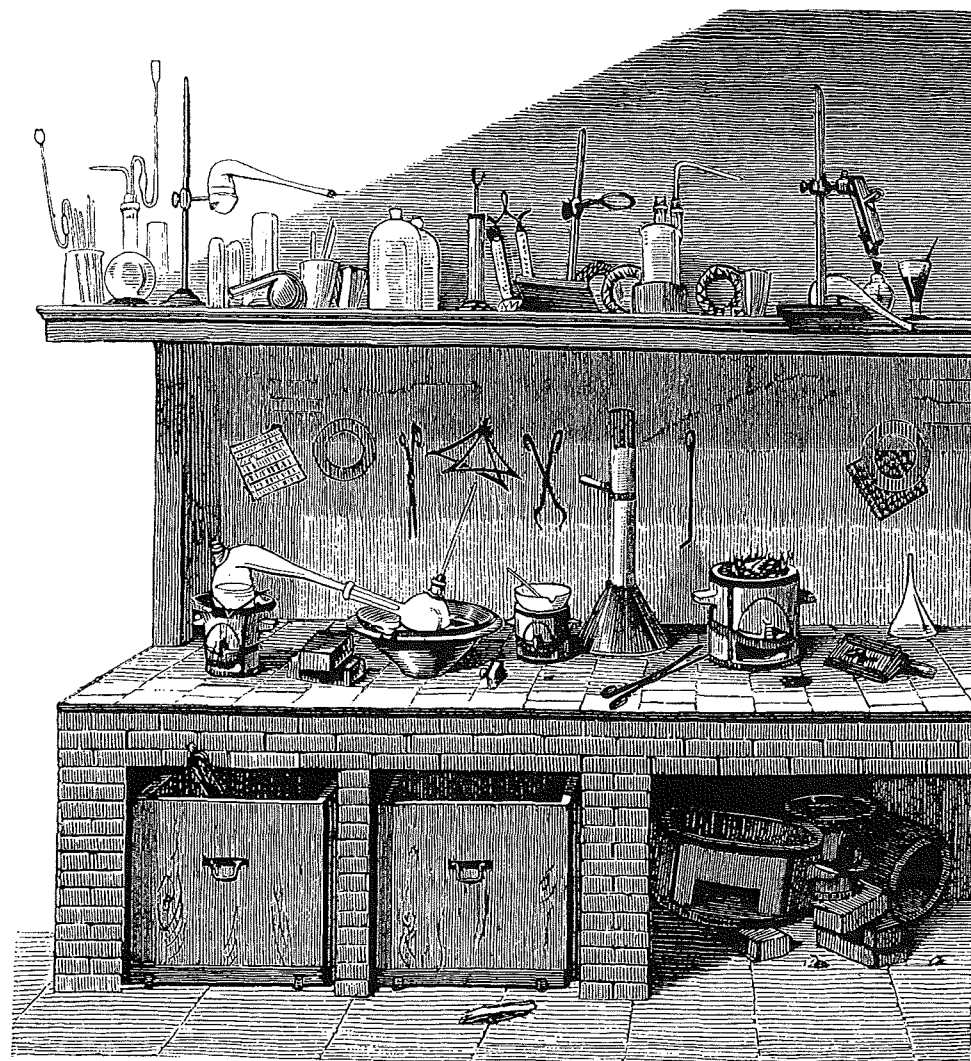
I 1808 viste englænderen **John Dalton** (1766-1844), at grundstoffer indgik i forbindelse med andre grundstoffer i bestemte vægtforhold. Gennem denne – måske kemiens vigtigste iagttagelse – skabtes grundlaget for den moderne, kvantitative stoffkemi. Grundstofferne kunne tilskrives **atomvægte** – de lod sig indordne i grupper efter kemiske egenskaber – og grupperne lod sig igen ordne i det sammenhængende, **periodiske system**, vi kender i dag.

Dette kapitel giver en oversigt over en række grundlæggende definitioner og begreber, der benyttes ved beskrivelse af stoffers sammensætning og egenskaber.



John Dalton (1766-1844)

Engelsk fysiker og kemiker, professor i matematik og naturvidenskab ved College of Manchester.



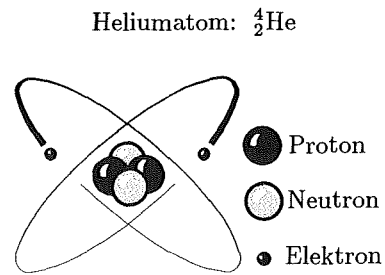
Et kemilaboratorium fra 1800-tallet; over og på den flisebelagte bordplade ses eksempler på datidens, ofte hjemmetilvirkede, udstyr til kemiske undersøgelser.

Indhold

1.1 Atomer	1.2
1.2 Relativ atommasse	1.3
1.3 Relativ molekylmasse ...	1.4
1.4 Stofmængde mol	1.5
1.5 Molær masse	1.5
1.6 Stofblanding	1.6
1.7 Idealgasloven	1.7
1.8 Ideal gasblanding	1.8
1.9 Reale gasser	1.10
1.10 Intermolekylære kræfter	1.12
1.11 Kritisk temperatur ...	1.13
1.12 SI-enheder	1.16
Sammenfatning	1.18
Eksempler	1.19
Øvelsesopgaver	1.25
Litteratur	1.29

1.1 Atomer

Alle faste stoffer, væsker og gasser er opbygget af atomer. De enkelte atomer er igen opbygget af et antal elementarpartikler. Tre af disse elementarpartikler har særlig betydning for læren om stoffernes sammensætning og egenskaber, det er **protonen**, **neutronen** og **elektronen**. Under ét betegnes protoner og neutroner for **nucleoner**. De her nævnte elementarpartikler kan karakteriseres ved deres hvilemasse **m** og ved deres elektriske ladning **e**.



Figur 1.1. Opbygning af heliumatomet He, skematisk. Atomkernen indeholder to positivt ladede protoner og to uladede neutroner. Kernens positive ladning neutraliseres af to negativt ladede elektroner, således at atomet som helhed er elektroneutralt.

Tabel 1.1. Oversigt over elementarpartiklernes masse og elektriske ladning; den elektriske enhed for ladning er coulomb: $C = A \cdot s$

Atomets opbygning

Det enkelte atom er dannet af en positivt ladet kerne bestående af protoner og neutroner, omgivet af en negativt ladet elektronsky. I et elektroneutralt atom er antallet af elektroner og protoner det samme. Optager eller afgiver et elektroneutralt atom en eller flere elektroner, fremkommer en **negativ ion** hhv. en **positiv ion**.

Opbygningen af en atomkerne er fastlagt af det antal protoner og neutroner kernen indeholder. Ved angivelse af atomkernens sammensætning benyttes følgende størrelser og symboler.

Størrelse	Symbol	Definition
Protontal (atomnummer)	Z	antal protoner i kerne
Neutrontal	N	antal neutroner i kerne
Nucleontal (massetal)	A	antal nucleoner i kerne

Tabel 1.2. Normalt anvendte betegnelser og symboler for kernepartikler.

Grundstoffer

Atomer, der indeholder samme antal protoner, har samme **atomnummer**. Et stof, hvori alle atomerne har samme atomnummer Z , kaldes et **grundstof**. Atomer, der har samme antal nucleoner i kernen, har samme **massetal** A . Mellem størrelserne protontal Z , neutrontal N og nucleontal A gælder følgende relation:

$$\text{Nucleontal } A = \text{Protontal } Z + \text{Neutrontal } N \quad (1.1)$$

I et **grundstof** indeholder alle atomkerner det samme antal protoner. Atomerne i et grundstof kan derfor danne de samme elektronkonfigurationer, og indgå på samme måde i kemiske forbindelser – de siges at være **kemisk ens**.

Grundstofferne har navne, der for de flestes vedkommende er internationale. Som symbol for det enkelte grundstof benyttes det første eller de to første bogstaver i grundstoffets internationale navn. F.eks. benyttes symbolet **Fe** for jern, afledt af dets latinske navn *Ferrum*.

For grundstofferne angives massetal og atomnummer efter følgende vedtægt: Massetal A angives som index foroven til venstre og atomnummer Z angives som index forned til venstre. Kulstof C med massetal $A = 12$ og atomnummer $Z = 6$ betegnes således: ${}^{12}_6\text{C}$.

Isotoper

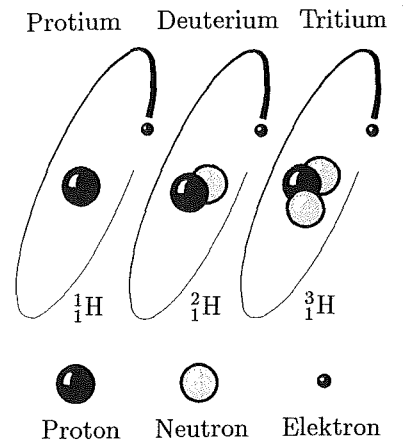
Atomer, der er kemisk ens, og dermed tilhører samme grundstof, kan indeholde et forskelligt antal neutroner i kernen. Atomerne får derved forskellige massetal.

Kemisk ens atomer med forskellige massetal siges at være **isotoper** af samme grundstof. Som et eksempel på isotoper kan nævnes naturligt forekommende kulstof, der er en blanding af tre isotoper med massetalene 12, 13 og 14. Efter den foranstående regel betegnes disse isotoper ved: ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$ og ${}^{14}_6\text{C}$.

■ Angiv: a) massetal A , b) protontal Z , c) neutrontal N , d) antallet af tilknyttede elektroner n_e og e) kernens samlede ladning Q for kaliumionen ${}^{39}_{19}\text{K}^+$!

Svar. a) $A = 39$ b) $Z = 19$ c) $N = A - Z = 20$ d) 1 elektron er afgivet, dvs. $n_e = Z - 1 = 18$ e) $Q = Z \cdot e = 19 \cdot e$.

- 1. Opskriv kemisk symbol med angivelse af massetal A og atomnummer Z for hydrogens tre isotoper: protium, deuterium og tritium!
- 2. Angiv antallet af nucleoner A , neutroner N og protoner Z i følgende tre isotoper af chlor, jern og lithium: ${}^{37}_{17}\text{Cl}$, ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ og ${}^7_3\text{Li}$!
- 3. Hvor mange elektroner passerer gennem et tværsnit af en metallisk leder pr. time ved en strømstyrke på 2 A?
- 4. Opskriv kemisk symbol med angivelse af massetal A og atomnummer Z for: a) molybdæn med nucleontal 98, b) calcium med neutrontal 20!
- 5. Atom A1 har massetal 17 og indeholder 8 protoner; atom A2 har nucleontal 17, og kernen indeholder 8 neutroner; atom A3 har neutrontal 10 og massetal 18. Hvilke af disse tre atomer, er kemisk ens?



Figur 1.3. Hydrogen danner tre isotoper: Protium, Deuterium og Tritium med en, to hhv. tre nucleoner i kernen. Naturligt forekommende hydrogen indeholder mere end 99.9% protium.

1.2 Relativ atommasse

Massen af et enkelt atom er af størrelsesordenen 10^{-27} kg; ved beregninger er det derfor upraktisk at anvende absolutte masseenheder. Efter international vedtægt angives i stedet den **relative atommasse** A_r , som er defineret på følgende måde

Relativ atommasse

$$A_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m}{m_u} = \frac{\text{masse af atom}}{\text{atommassekonstant}} \quad (1.2)$$

Atommassekonstanten $m_u = 1.6606 \cdot 10^{-27}$ kg er defineret som $\frac{1}{12}$ del af hvilemassen af kulstof-12 atomet ${}^{12}_6\text{C}$.

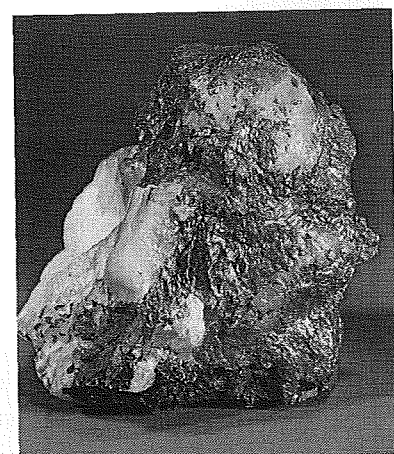
De fleste naturligt forekommende grundstoffer er blandinger af isotoper med forskellige massetal A . I almindelighed er der et konstant forhold mellem antallet af de forskellige isotoper. Den relative atommasse for grundstoffer angives derfor vedtægtsmæssigt som en **vægtet middelværdi**, hvori de enkelte isotopers massebidrag svarer til deres relative forekomst i stoffet. Naturligt forekommende kulstof har f.eks. en relativ atommasse A_r , der er lidt større end 12, nemlig 12.011, idet det udover kulstof-12 isotopen indeholder beskedne mængder kulstof-13 og kulstof-14.

Den relative atommasse A_r kaldes ofte **atomvægten** i daglig tale. Anvendes denne mindre omstændelige betegnelse må det erindres, at der er tale om en relativ, dvs. dimensionsløs vægtangivelse.

■ Naturligt forekommende kobber Cu indeholder to isotoper; af et givet antal atomer udgøres 69.2% af ${}^{63}_{29}\text{Cu}$ med relativ atommasse $A_r = 62.9296$ og 30.8% af ${}^{65}_{29}\text{Cu}$ med $A_r = 64.9278$. Bestem A_r for naturligt forekommende Cu!

Svar. $A_r = 0.692 \cdot 62.9296 + 0.308 \cdot 64.9278 = 63.545$

- 1. Beregn A_r af naturligt forekommende sølv Ag, når 51.82% af atomerne er ${}^{107}_{47}\text{Ag}$ med $A_r = 106.905$, og 48.18% af atomerne er ${}^{109}_{47}\text{Ag}$ med $A_r = 108.905$!

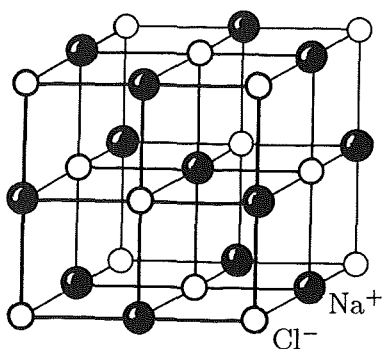


Figur 1.4. Kobber Cu udvindes bl.a. af det meget udbredte mineral kobberkis CuFeS_2 (chalkopyrit).

硬化したセメントペー
—般に次のように表さ
 $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$
 $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$
ルシウム) 系の反応は
のに対し, C_2S (けい

Figur 1.2. Grundstoffernes navne, og dermed den kemiske formelnotation, er international. Figuren viser et udsnit af en side i en japansk lærebog om vinterstøbning af beton.

NaCl – krystalgitter



Figur 1.5. Natriumchlorid danner et regelmæssigt, kubisk krystalgitter af positive ioner Na^+ og negative ioner Cl^- . Formelenheden for dette krystalgitter er NaCl ; begrebet molekyle er i dette tilfælde uden mening.

- 2. Naturligt forekommende aluminium med atomnummer 13 indeholder alene atomer med relativ atommasse 26.9815; angiv massen af et Al-atom med enhed kg!
- 3. Et atom af isotopen $^{64}_{30}\text{Zn}$ vejer $1.0616 \cdot 10^{-25}$ kg; hvad er den relative atommasse A_r af denne isotop?
- 4. Angiv den relative atommasse A_r og den absolutte masse m med enhed kg af et kulstof-12 atom!
- 5. Naturligt forekommende hydrogen indeholder protium ^1H med relativ atommasse 1.007825 og deuterium ^2H med relativ atommasse 2.0140; A_r af naturligt forekommende hydrogen er 1.00797. Beregn, hvor mange % af atomerne, der udgøres af protium hhv. deuterium!

1.3 Relativ molekylmasse

Grundstoffer består af kemisk ens atomer, dvs. atomer med samme atomnummer Z . **Kemiske forbindelser** består af sammenslutninger af kemisk forskellige grundstofatomer.

Kemiske forbindelser kan forekomme som **molekyler**, der er veldefinerede, diskrete sammenslutninger af atomer. Som et eksempel på et molekyle kan nævnes vand H_2O , der er dannet af to H-atomer og et O-atom.

I andre tilfælde er kemiske forbindelser udstrakte tredimensionale, periodiske arrangementer af atomer; i disse tilfælde har det ingen mening at tale om molekylenheder. Kogsalt natriumchlorid udfældes f.eks. i et kubisk, tredimensionalt krystalgitter, dannet af positive Na^+ -ioner og negative Cl^- -ioner. Man anvender her det mere generelle begreb **formelenhed** til at angive den støkiometriske sammensætning af en given kemisk forbindelse.

Massen af molekyler og formelenheder angives efter international vedtægt som **relativ molekylmasse** M_r , defineret på følgende måde:

Relativ molekylmasse

$$M_r \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m}{m_u} = \frac{\text{masse af formelenhed}}{\text{atommassekonstant}} \quad (1.3)$$

Atommassekonstanten $m_u = 1.6606 \cdot 10^{-27}$ kg er defineret som $\frac{1}{12}$ del af hvilemassen af kulstof-12 atomet $^{12}_6\text{C}$.

Ud fra definitionen af den relative molekylmasse M_r ses, at den svarer til summen af de indeholdte atomers relative masser A_r . Den relative molekylmasse M_r , i daglig tale ofte betegnet **molekylmassen**, er en dimensionsløs størrelse.

■ Ved hærdning af portlandcement dannes bl.a. et hydratiseringsprodukt **ettringit**, der har følgende formelenhed: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$. De grundstoffer, der indgår i ettringit har følgende relative atommasser A_r ; H: 1.00797, O: 15.9994, Al: 26.9815, S: 32.064 og Ca: 40.08. Beregn den relative molekylmasse af ettringit!

Svar. En formelenhed ettringit ses at indeholde 62 H-atomer, 49 O-atomer, 3 S-atomer, 2 Al-atomer og 6 Ca-atomer. Den relative molekylmasse M_r er derfor

$$M_r = 62 \cdot 1.00797 + 49 \cdot 15.9994 + 3 \cdot 32.064 + 2 \cdot 26.9815 + 6 \cdot 40.08 = 1237.1$$

- 1. For hvilke af følgende stoffer er det ikke muligt at tale om selvstændige molekylenheder: bariumchlorid BaCl_2 , isopren C_5H_8 , kvarts SiO_2 og is H_2O ?
- 2. Hvad er den relative molekylmasse M_r af kulstof-12 isotopen?
- 3. Beregn den relative molekylmasse M_r af calciumsulfatdihydrat: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ og af tricalciumaluminat: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$!
- 4. Den relative molekylmasse af vand H_2O er 18.02; beregn herudfra, hvor mange vandmolekyler der er i 1 g vand!
- 5. Formelenheden NaCl har en relativ molekylmasse M_r på 58.45; beregn herudfra, hvor mange Na^+ -ioner der er i en natriumchloridkrystal, der vejer 0.5 g!

1.4 Stofmængde mol

En beskrivelse af stoffernes sammensætning og egenskaber må hyppigt referere til de **elementære dele**, der danner stoffet. Ved elementære dele forstås her veldefinerede enheder som atomer, molekyler, formelenheder eller ioner. I den fysiske kemi anvender man en særlig enhed til angivelse af **stofmængde**, nemlig enheden **mol**. Den formelle, noget omstændelige, definition af SI-enheden mol lyder:

Stofmængde mol (1.4)

Enheden **mol** er defineret som den **stofmængde**, der indeholder lige så mange **elementære dele**, som der er atomer i 0.012 kg kulstof-12; som symbol for stofmængde benyttes **n**.

Avogadros konstant

Denne definition fastlægger det antal elementære dele \mathcal{N} , der indgår i et mol; størrelsen \mathcal{N} kaldes **Avogadros konstant**. Talværdien for \mathcal{N} kan findes ved følgende betragtning:

- massen af 1 mol kulstof-12 er jf. definition: 0.012 kg
- massen af 1 kulstof-12 atom er jf. definition: $12 \cdot m_u$

Antallet af elementære dele, dvs. kulstofatomer, i 1 mol kulstof-12 er derfor:

$$\mathcal{N} = \frac{0.012 \text{ kg/mol}}{12 \cdot 1.6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Avogadros konstant (1.5)

Avogadros konstant $\mathcal{N} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ angiver antallet af elementære dele i en stofmængde på 1 mol.

Avogadros konstant \mathcal{N} er en fundamental beregningsstørrelse inden for stofkemi.

■ Faradays konstant \mathcal{F} med enhed C/mol, angiver den elektriske ladningsoverførsel af et mol elementarladninger e^+ , hvor e^+ angiver protonens elektriske ladning $1.602 \cdot 10^{-19}$ C. Bestem talværdien for Faradays konstant \mathcal{F} !

$$\text{Svar. } \mathcal{F} = \mathcal{N} \cdot e^+ = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96.5 \cdot 10^3 \text{ C/mol}$$

- 1. Hvor mange mol: a) atomer, b) protoner, c) neutroner, d) nucleoner og e) elektroner er der i 0.012 kg kulstof-12?
- 2. Hvor mange mol Fe-atomer og S-atomer er der i: a) 0.500 mol pyrit FeS_2 og i b) 0.500 kg pyrit FeS_2 ?; relativ molekylmasse af pyrit er 119.98
- 3. Hvor mange mol elektroner frigøres ved elektrolytisk oxidation af 1 kg jern Fe ved reaktionen: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e^-$?
- 4. Middeldiameter af et cementkorn er ca. $10 \mu\text{m}$, og kornet vejer ca. $1.6 \cdot 10^{-9}$ g; angiv den omtrentlige masse af 1 mol cementkorn!
- 5. Hvor mange mol elektroner medgår til reduktion af 1.000 kg aluminium ved reaktionen: $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$, når A_r for Al er 26.98?

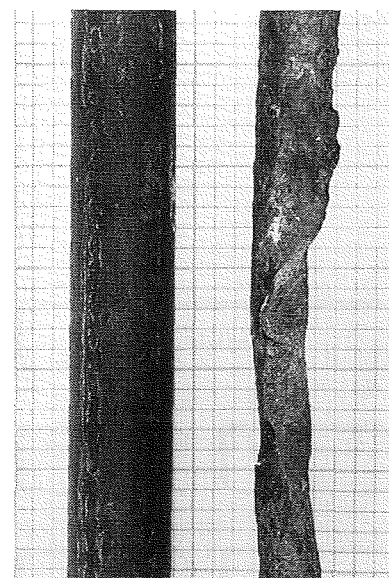
1.5 Molær masse

Massen af et mol elementære dele, f.eks. molekyler eller formelenheder, kaldes den **molære masse** M . Mellem den molære masse M og den relative molekylmasse M_r består der en simpel relation; angiv m massen af et molekyle eller en formelenhed, er den molære masse M bestemt af:

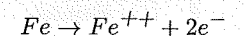
$$M = \mathcal{N} \cdot m = \mathcal{N} \cdot m_u \cdot \frac{m}{m_u} = (\mathcal{N} \cdot m_u) \cdot M_r \quad (1.6)$$

Avogadros konstant

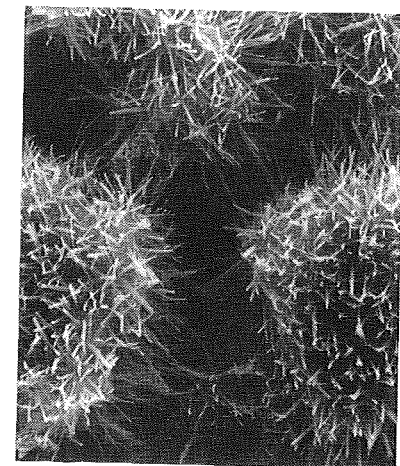
$$\mathcal{N} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$



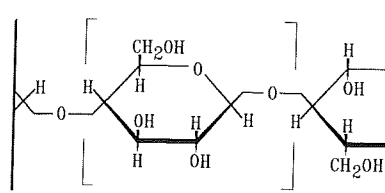
Figur 1.7. Ved elektrolytisk korrosion af jern Fe, oxideres og opløses jernet ved anodeprocessen:



Elektrolytisk korrosion kan medføre omfattende skader på konstruktioner af stål. Figuren viser, hvorledes $\text{Ø}10$ mm armeringsstål (tv), kan tæres ved denne proces (th).



Figur 1.6. Figuren viser ettringit, dannet under hærdning af portlandcement; forstørrelse $3000 \times$. Ettringit ses som nåleformede produkter, der vokser frem fra overfladen af de enkelte korn.

Glucoserest $C_6H_{10}O_5$ - enhed

Figur 1.8. Træcellulose består af kædemolekyler, dannet af glucoseresten $-[C_6H_{10}O_5]_n-$. Kædemolekylerne indeholder i gennemsnit 10 000 enheder af denne art.

Idet faktoren $(N \cdot m_u)$ er en konstant med følgende talværdi:

$$N \cdot m_u = \frac{0.012 \text{ kg/mol}}{12 \cdot m_u} \cdot m_u = 10^{-3} \text{ kg/mol} = 1 \text{ g/mol}$$

er der en simple relation mellem molær masse M og relativ molekylmasse M_r :

$$\text{Molær masse} \quad \text{Molær masse } M = M_r \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} = M_r \text{ g/mol} \quad (1.7)$$

Den molære masse M , udtrykt med enheden g/mol, er lig med talværdien for den relative molekylmasse M_r .

Ved angivelse af stofmængder i mol skal den benyttede formelenhed altid anføres. Det er f.eks. uklart, hvad der menes med en stofmængde på "1 mol nitrogen", såfremt det ikke angives, om formelenheden er N eller N_2 .

■ Hovedkomponenten i træved er cellulose, der optræder i form af kædemolekyler dannet af glucoserestenheder med følgende sammensætning: $-[C_6H_{10}O_5]_n-$. Polymerisationsgraden n , dvs. antallet af glucoserester i et cellulosemolekyle, er i middel ca. 10000. Relativ atommasse for kulstof C, hydrogen H og oxygen O er 12.01, 1.008 og 16.00. Beregn den gennemsnitlige molære masse for træcellulose!

Svar. $M(\text{glucoserest}) = 6 \cdot 12.01 + 10 \cdot 1.008 + 5 \cdot 16.00 = 162.14$

$M(\text{cellulose}) \approx n \cdot M(\text{glucoserest}) = 10000 \cdot 162.14 \text{ g/mol} \approx 1621 \text{ kg/mol}$

- 1. Forklar, hvorfor følgende udsagn er upræcise: "1 mol oxygen"; "1 mol jernoxid" og "1 mol tinchlorid"!
- 2. A_r for hydrogen H er 1.008, og A_r for oxygen O er 16.00; bestem den molære masse M af vand H_2O med enhed kg/mol og g/mol!
- 3. Hvor mange mol O-atomer er der i 1 kg CO_2 , når $A_r(C)$ er 12.01 og $A_r(O)$ er 16.00?
- 4. Hvilke af de følgende systemer indeholder a) det største antal molekyler b) det største antal O-atomer: 1.0 g oxygen O_2 1.0 g ozon O_3 ?
- 5. Ved en given oxidationsproces reagerer 100.0 g jern Fe med 42.97 g oxygen O; undersøg, hvorvidt der er dannet hematit Fe_2O_3 eller magnetit Fe_3O_4 ved reaktionen!

1.6 Stofblanding

Et homogent stof kan enten være et **rent stof**, dvs. et grundstof eller en kemisk forbindelse, eller det kan være en **blanding** af forskellige stoffer. Rene stoffer og blandinger kan være **faste**, **flydende** eller **gasformige**.

Såfremt indholdet af en komponent i en blanding er helt dominerende, taler man specielt om en **opløsning**; den dominerende komponent i opløsningen kaldes **opløsningsmidlet**. Begrebet opløsning omfatter inden for kemien både faste, flydende og gasformige stofblandinger. Et eksempel på en fast opløsning er stål, fremstillet af teknisk rent jern Fe med et indhold af opløst atomart kulstof; ferritisk Fe kan ved $721^\circ C$ indeholde ca. 0.025 vægt-% opløst, atomart kulstof. Opløsningsmidlet er i dette tilfælde fast jern Fe.

Koncentration

Blandingers og opløsningers sammensætning beskrives ved visse, standardiserede koncentrationsmål. Betydningen af disse målangivelser er illustreret ved et konkret eksempel, hvor stof A og stof B blandes:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Stof A}(V_A, n_A, m_A) \\ \text{Stof B}(V_B, n_B, m_B) \end{array} \right\} \rightarrow \text{Blanding AB}(V_{bl}, (n_A + n_B), (m_A + m_B))$$

I blandingskemaet angiver V volumener, n stofmængder og m angiver masser af de enkelte komponenter.

Den efterfølgende tabel indeholder en oversigt over de hyppigst anvendte koncentrationsmål for dette binære system. De anvendte definitioner kan umiddelbart udstrækkes til at gælde systemer med flere komponenter.

Betegnelse	Symbol	Definition	Enhed
Massekoncentration	ρ_B	$\frac{m_B}{V_{bl}}$	kg/m ³
Molær koncentration	$c_B; [B]$	$\frac{n_B}{V_{bl}}$	mol/m ³ ; mol/l
Molalitet	\tilde{m}_B	$\frac{n_B}{m_A}$	mol/kg
Molbrøk	x_B	$\frac{n_B}{n_A + n_B}$	dimensionsløs
Massebrøk	w_B	$\frac{m_B}{m_A + m_B}$	dimensionsløs

Tabel 1.3. Normalt anvendte betegnelser, symboler, definitioner og enheder for koncentrationsmål ved beskrivelse af en opløsning af stof B i stof A.

I definitionen af massekoncentration ρ_B og den molære koncentration c_B indgår blandingsvolumen V_{bl} , og ikke summen af komponenternes volumener ($V_A + V_B$). I blandinger vil sekundære kemiske bindinger mellem atomer eller molekyler hyppigt medføre, at blandingsvolumen er mindre end summen af komponenternes volumener.

■ En ethanol/vand blanding, der indeholder 44.00 vægt-% ethanol C_2H_5OH , har densiteten 0.93069 g/cm^3 ved $15^\circ C$. Ved samme temperatur er densiteten af ufortyndet ethanol og vand 0.79365 g/cm^3 hhv. 0.99910 g/cm^3 . Vurder herudfra den volumenformindskelse der sker, når ethanol og vand blandes i dette vægtforhold!

Svar. Massen af 1000.0 ml blanding er åbenbart 930.69 g, hvoraf 44.00 vægt-%, dvs. 409.50 g er ethanol, og 56.00 vægt-%, dvs. 521.19 g, er vand. Volumen før blanding V_0 er derfor:

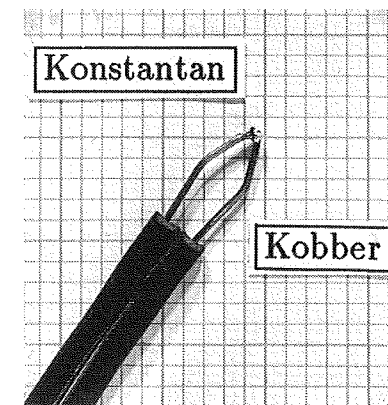
$$V_0 = 409.50/0.79365 + 521.19/0.99910 \text{ cm}^3 = 1037.6 \text{ cm}^3$$

Intermolekylære kræfter har medført en kontraktion på **37.6 cm³**!

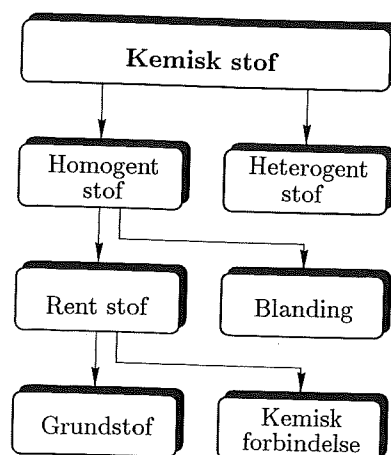
- 1. En metallegering indeholder 60 vægt-% bly Pb og 40 vægt-% tin Sn; bestem molbrøkerne x af Pb og Sn i legeringen!
- 2. Beregn massebrøken w_{Fe} af jern Fe i jernmalmen hematit Fe_2O_3 og magnetit Fe_3O_4 !
- 3. En opløsning indeholder 10.00 g dissociert $CaCl_2$ pr. 500.0 ml; beregn de molære koncentrationer c af $CaCl_2$ og $[Cl^-]$ af chloridioner i opløsningen!
- 4. Ved $25^\circ C$ indeholder fugtmættet atmosfærisk luft 23.1 g vanddamp pr. m^3 ; beregn den molære koncentration c og massekoncentrationen ρ af vanddamp H_2O !
- 5. En vandig opløsning af svovlsyre H_2SO_4 med densitet 1380 kg/m^3 indeholder 48.0 vægt-% H_2SO_4 . Beregn den molære koncentration og molaliteten af H_2SO_4 i opløsningen!

1.7 Idealgasloven

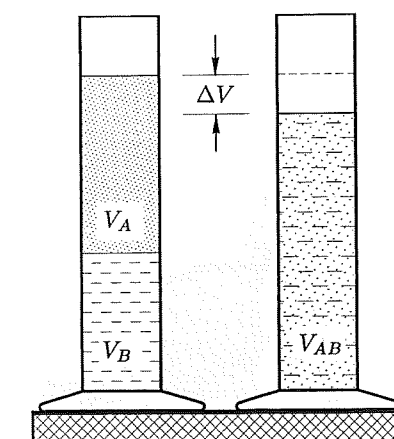
De fleste stoffer kan, afhængig af tryk og temperatur, forekomme i **fast**, i **flydende** og i **gasformig** tilstand. I gastilstanden er de intermolekylære kræfter så svage, at molekylerne optræder som frit bevægelige partikler; gasser vil derfor udfylde et vilkårligt stort volumen. Stoffer i fast eller flydende tilstand har i modsætning



Figur 1.10. En række metaller kan ved legering danne faste opløsninger i form af homogene blandingskrystaller. Et eksempel herpå er Cu-Ni legeringen konstantan, der bl.a. benyttes ved fremstilling af termoelementer til temperaturmåling.

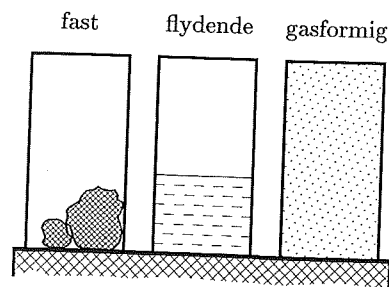


Figur 1.9. Et homogent stof kan være et rent stof eller en blanding af flere rene stoffer. Et rent stof er et grundstof eller en kemisk forbindelse.



Figur 1.11. Voluminet af en blanding af to rene stoffer er normalt mindre end summen af komponenternes volumener. Intermolekylære kræfter kan medføre en markant volumenreduktion, når stofferne blandes.

Tilstandsformer



Figur 1.12. Tilstandsformer: Faste stoffer har et bestemt rumfang og en bestemt form. Væsker har et bestemt rumfang, men kan antage en vilkårlig form. Gasser udfylder spontant et vilkårligt rumfang.

hertil et veldefineret volumen, idet molekylernes indbyrdes afstand er bestemt af intermolekylære bindinger.

Man skelner i den fysiske kemi mellem reale gasser og ideale gasser. I en **real gas** har de virkende intermolekylære kræfter indflydelse på gassens egenskaber; i en **ideal gas** optræder molekylerne som frit bevægelige partikler, der alene vekselvirker gennem tilfældige, indbyrdes elastiske stød.

For gasser gælder alment, at aftagende tryk og stigende temperatur formindsker indflydelsen af intermolekylære kræfter. Ved rumtemperatur og atmosfæretryk vil mange gasser med god tilnærmelse følge **idealgasloven**; tilnærmelsen bliver bedre, desto højere temperaturen er og jo lavere trykket er.

Idealgasloven

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad (1.8)$$

p :	tryk	Pa	T :	temperatur	K
V :	volumen	m^3	m :	masse	kg
n :	stofmængde	mol	M :	molær masse	kg/mol

Den **universelle gaskonstant** $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ i SI-enheder. Den **termodynamiske temperatur** $T = \theta + 273.15 \text{ K}$, hvor θ angiver temperaturen målt i $^{\circ}\text{C}$.

Det er bemærkelsesværdigt, at gaspartiklernes opbygning og masse ikke indgår i gasloven; relationen mellem gassens tryk, volumen og temperatur er *alene* bestemt af stofmængden n , og dermed af antallet af gaspartikler.

■ Ved en luftmasses **reducerede volumen** forstås dens volumen ved standardtilstanden: $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ og 0°C ; bestem det reducerede volumen af 1 mol ideal gas!

$$\text{Svar. } V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J/molK} \cdot 273.15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

1. Beregn voluminet V af a) 1.000 kg hydrogen $\text{H}_2(\text{g})$ og b) 1.000 kg kuldioxid $\text{CO}_2(\text{g})$ ved 20°C , 1 atm , når gasserne forudsættes ideale!
2. Gennemsnitlig molær masse af atmosfærisk luft er 28.95 g/mol ; beregn densiteten af tør luft ved 1 atm , 20°C , når luften forudsættes at følge idealgasloven!
3. Ved 1 atm , 20°C indeholder 1 m^3 kvælstof $1164.9 \text{ g N}_2(\text{g})$; beregn herudfra den relative atommasse A_r af grundstoffet N!
4. Beregn, hvor mange oxygenmolekyler der er i $1 \text{ l O}_2(\text{g})$ ved 100°C , når trykket p er 10.00 Pa !
5. Volumenuddvidelseskoefficienten α_v for faste stoffer, væsker og gasser er defineret ved: $\alpha_v = V^{-1} \cdot (\partial V / \partial T)_p$; beregn herudfra α_v for en ideal gas ved 0°C !

1.8 Ideal gasblanding

I en blanding af ideale gasser udøver den enkelte gaskomponent i et **partialtryk** p_i , der er proportional med komponentens **molbrøk** i blandingen. Totaltrykket i en ideal gasblanding er derfor lig med summen af komponenternes partialtryk. Denne lovmæssighed – **Daltons lov** – er formuleret af den engelske fysiker Dalton i 1801:

Daltons lov (1.9)

I en **ideal gasblanding** med trykket p , udøver den enkelte gaskomponent i et **partialtryk** p_i bestemt ved:

$$p_i = x_i \cdot p \quad (a)$$

hvor x_i angiver komponentens molbrøk i blandingen. Det totale tryk p i en ideal gasblanding er lig med summen af komponenternes partialtryk:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (b)$$

Daltons lov indebærer, at idealgasloven kan anvendes på den enkelte gaskomponent i en ideal gasblanding.

Atmosfærisk luft

Atmosfærisk luft er et eksempel på en blanding af gasser, der hyppigt indgår i byggetekniske beregninger. Luftens naturlige indhold af **oxygen** og **vanddamp** er f.eks. en vigtig faktor for korrosionsprocesser, og luftens **kuldioxid** er en aktiv komponent ved hærkning af kalkmørtel. Sammensætningen af **tør** atmosfærisk luft er angivet i efterfølgende tabel.

Komponent	Kem. bet.	M g/mol	vol-%	vægt-%
Nitrogen	N_2	28.0134	78.09	75.51
Oxygen	O_2	31.9988	20.95	23.16
Kuldioxid	CO_2	44.0100	0.03	0.05
Ædelgasser	—	—	0.93	1.28

Tabel 1.4. Sammensætning af tør atmosfærisk luft; det angivne indhold af ædelgasser omfatter: Ne, He, Kr og Xe. Gennemsnitlig molær masse for tør atmosfærisk luft er 28.95 g/mol .

Ved normale tryk følger atmosfærisk luft med god tilnærmelse Daltons lov for ideale gasblandinger.

Luftfugtighed

Atmosfærisk luft indeholder normalt fugt i form af vanddamp. Det er karakteristisk for den indeholdte vanddamp, at partialtrykket p ved enhver temperatur har en største værdi – **mætningsdamptrykket** p_m – der svarer til ligevægt mellem frit vand og luftens indhold af vanddamp. Partialtrykket p_m af mættet vanddamp som funktion af temperaturen θ er angivet i damptrykstabel, bilag side B.26.

Ved normale tryk- og temperaturforhold kan vanddamp med god tilnærmelse beskrives ved idealgasloven, og fugtig luft kan ved tekniske beregninger beskrives som en ideal gasblanding.

Luftens fugtindhold angives normalt på en af følgende to måder: som vanddampens aktuelle **partialtryk** p , eller som **absolut luftfugtighed** u , der udtrykker indholdet af vanddamp i g/m^3 luft. Ved 20°C er partialtrykket p_m af mættet vanddamp eksempelvis 2338.8 Pa , og luftens absolutte fugtindhold u er i denne tilstand 17.31 g/m^3 .

Luftens fugtmætningsgrad beskrives ved angivelse af **relativ luftfugtighed** RF , der er defineret på følgende måde:

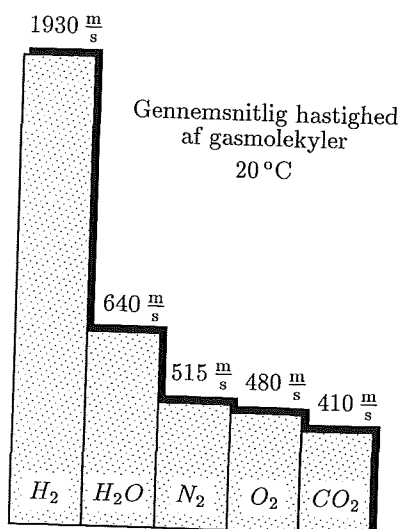
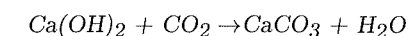
Relativ luftfugtighed

$$RF \stackrel{\text{def}}{=} \frac{p}{p_m} = \frac{\text{aktuelt partialtryk}}{\text{mætningsdamptryk}} \quad (1.10)$$

Relativ luftfugtighed RF angiver luftens fugtmætningsgrad.



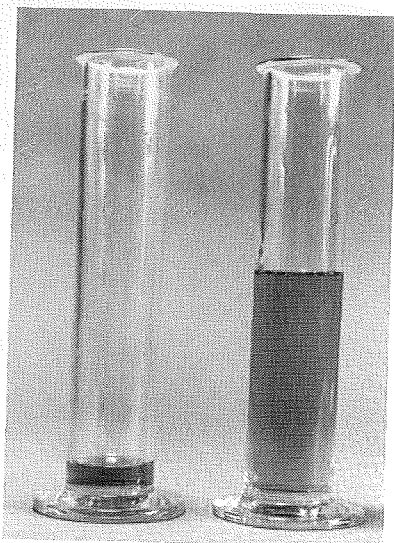
Figur 1.14. Atmosfærisk luft har et naturligt indhold af kuldioxid CO_2 på ca. 0.03 vol-\% . Dette beskedne indhold af CO_2 er afgørende for hærkningen af kalkmørtel ved reaktionen:



Figur 1.13. Molekylerne i en gas er frit bevægelige partikler, der vekselvirker gennem tilfældige, indbyrdes stød. Figuren viser den gennemsnitlige hastighed af molekylerne i forskellige gasser ved 20°C .



Figur 1.15. Atmosfærisk luft indeholder fugt i form af usynlig vanddamp; ved afkøling af luften kan denne vanddamp kondensere til mikroskopiske dråber, som det f.eks. ses ved dannelse af skyer.



Figur 1.16. Fugtmettet luft indeholder ca. 9 g vanddamp pr. m³ ved 10°C (tv); ved 50°C er indholdet ca. 83 g vanddamp pr. m³ (th).

Af definitionen på relativ luftfugtighed følger, at vanddampens partialtryk p netop antager værdien p_m , når $RF = 100\%$. For at beregne en luftmasses absolute fugtindhold, er det nødvendigt at kende både relativ luftfugtighed RF og temperaturen θ .

■ En luftmasse med temperatur 0°C og relativ luftfugtighed 90% opvarmes ved konstant tryk til 30°C; beregn den relative luftfugtighed RF i luftmassen efter opvarmningen!

Svar. Vanddampens partialtryk ændres ikke ved opvarmningen; jf. damptrykstabel er p_m 611.3 Pa ved 0°C og 4245.5 Pa ved 30°C. Efter opvarmningen gælder dermed:

$$RF \stackrel{\text{def}}{=} \frac{p}{p_m} = \frac{0.90 \cdot 611.3 \text{ Pa}}{4245.5 \text{ Pa}} \cdot 100\% = 13.0\%$$

- 1. Tør atmosfærisk luft har en gennemsnitlig molær masse M på 28.95 g/mol; beregn, hvor mange g oxygen $O_2(g)$ der ved atmosfæretryk er indeholdt i 1 m³ luft ved 20°C!
- 2. En beholder med volumen 100 l indeholder ved 25°C en ideal gasblanding af 90.41 g $N_2(g)$ og 0.807 mol $CO_2(g)$; hvad er trykket p i beholderen?
- 3. Bestem ved brug af damptrykstabel, partialtrykket p af vanddamp i atmosfærisk luft ved 30°C, 80% RF !
- 4. Et tunnelanlæg til hærdning af betontagsten har dimensionerne: 30m × 8m × 5m; hvor mange kg vanddamp indeholder luften i kammeret ved 40°C, 95% RF ?
- 5. Kompressibiliteten κ af faste stoffer, væsker og gasser har følgende definition: $\kappa = -V^{-1} \cdot (\partial V / \partial p)_T$ (Pa⁻¹); beregn κ for luft ved atmosfæretryk!

1.9 Reale gasser

Idealgasloven beskriver med god tilnærmelse reale gassers opførsel ved rumtemperatur og atmosfæretryk. Ved høje tryk eller ved lave temperaturer kan det imidlertid være nødvendigt at anvende en udvidet gaslov for at opnå en tilfredsstillende beskrivelse af gassers opførsel.

Når reale gasser afviger fra ideale gasser, beror dette især på to forhold:

- mellem gasmolekylerne virker tiltrækkende, intermolekulære kræfter; denne tiltrækning medfører en **reduktion** af det tryk, molekylerne udøver på omgivelserne.
- gasmolekylerne udfylder selv en del af det tilgængelige volumen; denne reduktion af det tilgængelige volumen medfører en **forøgelse** af det tryk, molekylerne udøver på omgivelserne.

Van der Waals' ligning

Disse to, modsat rettede, effekter er der korrigeret for i den vigtige **van der Waals' ligning** (1873) for reale gasser:

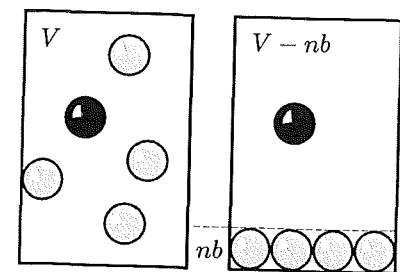
van der Waals' ligning

$$(p + a \cdot (\frac{n}{V})^2) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (1.11)$$

p :	tryk	Pa	T :	temperatur	K
V :	volumen	m ³	n :	stofmængde	mol
a :	konstant	m ⁶ Pa/mol ²	b :	konstant	m ³ /mol

Den universelle gaskonstant $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

I van der Waals' ligning korrigerer leddet $a \cdot (n/V)^2$ for den trykreduktion, der skyldes tiltrækkende kræfter mellem gasmolekylerne. Størrelsen $n \cdot b$ korrigerer



Figur 1.17. I van der Waals' ligning korrigerer leddet $(n \cdot b)$ for den reduktion i tilgængelig volumen der sker, når koncentrationen af gasmolekyler øges i et system; konstanten b er et mål for det molære "volumen" af de aktuelle molekyler i gassen.

for gasmolekylernes reduktion af det tilgængelige volumen. Den fysiske betydning af disse korrektionsled fremgår ved sammenligning med idealgasloven (1.8):

$$p_{ideal} = p_{real} + a \cdot (\frac{n}{V})^2 = p_{real} + \Delta p$$

$$V_{ideal} = V_{real} - n \cdot b = V_{real} - \Delta V$$

Trykket efter idealgasloven p_{ideal} er større, end det faktiske tryk p_{real} systemet udøver, når der virker tiltrækkende kræfter mellem molekylerne. Det faktiske volumen V_{ideal} , som gasmolekylerne kan bevæge sig i, er mindre end systemets tilsyneladende volumen V_{real} .

Van der Waals' konstanter

På ét punkt afviger idealgasloven fundamentalt fra van der Waals' ligning. Idealgasloven er almengyldig; realgasloven er stofafhængig, idet størrelsen af **van der Waals' konstanterne** a og b afhænger af molekulære egenskaber hos den betragtede gas. Disse konstanter er bestemt eksperimentelt for et stort antal gasser, og er tilgængelige i litteraturen. Den efterfølgende tabel indeholder van der Waals' konstanter for nogle udvalgte gasser; Appendiks B, side B.5, indeholder et mere omfattende talmateriale.

Stof	gas	$a \text{ m}^6\text{Pa/mol}^2$	$b \text{ m}^3/\text{mol}$
Helium	He(g)	0.0035	$23.70 \cdot 10^{-6}$
Hydrogen	H ₂ (g)	0.0248	$26.61 \cdot 10^{-6}$
Nitrogen	N ₂ (g)	0.1408	$39.13 \cdot 10^{-6}$
Oxygen	O ₂ (g)	0.1378	$31.83 \cdot 10^{-6}$
Kuldioxid	CO ₂ (g)	0.3640	$42.67 \cdot 10^{-6}$
Vanddamp	H ₂ O(g)	0.5536	$30.49 \cdot 10^{-6}$

Tabel 1.5. Oversigt over van der Waals' konstanter for nogle udvalgte gasser; der er i Appendiks B angivet mere omfattende tabel over disse konstanter.

Van der Waals' ligningens betydning beror på, at den ikke alene beskriver reale gassers egenskaber over et stort tryk- og temperaturområde; ligningen gengiver også reale gassers **fordræbning** og overgang til **væskefase**, som det fremgår af det efterfølgende afsnit.

■ En 40.0 l trykflaske indeholder ved 25°C 16.0 mol oxygen $O_2(g)$; beregn forholdet p_r/p_i mellem gastrykket p_r beregnet efter van der Waals' ligning, og gastrykket p_i beregnet efter idealgasloven!

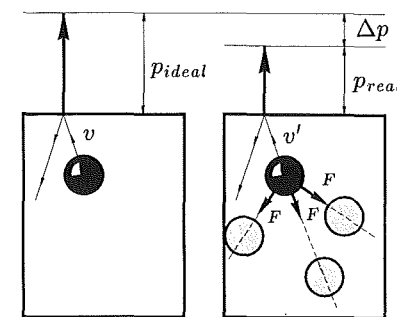
Svar. Idealgasloven (1.8) og van der Waals' ligning (1.11) giver:

$$\frac{p_r}{p_i} = \frac{(\frac{nRT}{V - nb} - a \cdot (\frac{n}{V})^2) / (\frac{nRT}{V})}{\frac{nRT}{V}} = \frac{V}{V - nb} - \frac{na}{RTV}$$

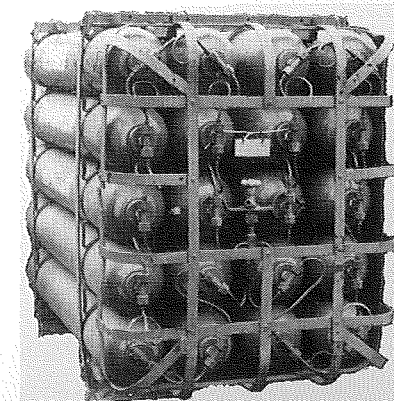
$$\frac{p_r}{p_i} = \frac{0.040}{0.040 - 16.0 \cdot 31.83 \cdot 10^{-6}} - \frac{0.1378 \cdot 16.0}{8.314 \cdot 298.15 \cdot 0.040} = 0.991$$

Forskell i beregnet tryk er således ca. 1%.

- 1. Van der Waals' konstanten a er 0.5536 m⁶Pa/mol² for vanddamp H₂O(g) og 0.0035 m⁶Pa/mol² for helium He(g); forklar, hvorfor $a(\text{He}) \ll a(\text{H}_2\text{O})$!
- 2. Beregn middelfaststanden i Å mellem gasmolekylerne i en ideal gas af argon Ar(g) ved 25°C for følgende tryk: a) 1 atm b) 10 atm og c) 30 atm!
- 3. Hvor stor er den trykreduktion Δp , som de intermolekulære kræfter bevirker i mættet vanddamp ved 25°C?
- 4. Beregn trykket i CO₂(g) ved 25°C, når gassens molære koncentration c er 50 mol/m³!
- 5. Ved 25°C indeholder et volumen på 1 m³ 40.00 mol N₂(g); bestem afvigelsen i % mellem gastrykket p_{ideal} beregnet efter idealgasloven, og gastrykket p_{real} beregnet efter van der Waals' ligning!



Figur 1.18. I van der Waals' ligning angiver leddet $a \cdot (n/V)^2$ den reduktion af trykket, der skyldes tiltrækkende kræfter mellem gasmolekylerne i et system. Med voksende koncentration nedsættes molekylernes stød hastighed, og dermed den afgivne impuls til væggen.



Figur 1.19. Industrigas som nitrogen N_2 og oxygen O_2 , der ikke kan fordræbes ved stuetemperatur, forhandles i stålflasker under et tryk på ca. 150 atmosfære; densiteten af N_2 ved dette tryk er ca. 175 kg/m³.

1.10 Intermolekulære kræfter

Ethvert atom er dannet af en **positivt ladet** kerne omgivet af en **negativt ladet** elektronsky. Denne opbygning medfører, at der til alle atomer og molekyler i et stofsystem er knyttet et omgivende, elektrostatisk felt. Ved vekselvirkning mellem felter af denne art, opstår der **tiltrækkende** eller **frastødende**, intermolekulære kræfter.

Tiltrækkende kræfter fremkommer, når atomer og molekyler ved gensidig påvirkning danner elektriske **dipoler**; de tiltrækkende dipolkræfter er **svage**, og virkningsafstanden er nogle få gange atomdiameteren. Tvinges to atomer ind i en afstand der er mindre end den karakteristiske atomdiameter, opstår der meget **stærke frastødende kernekræfter**.

Dipolkræfter af den her nævnte art bevirker, at gasser ved lav temperatur kan fordråbe og overgå til væsketilstand, idet molekylerne bindes indbyrdes i en tilstand med lav potentiel energi. Det skal dog understreges, at der er tale om en såkaldt **sekundær binding**, der er langt svagere end de **primære bindinger**, der sammenholder atomer i egentlige molekyler.

Lennard-Jones' potentiële

Den **potentielle energi** $\Phi(r)$ af to molekyler, der påvirker hinanden gensidigt, er en funktion af afstanden r mellem molekylerne. Matematisk kan funktionen $\Phi(r)$ tilnærmet beskrives ved det såkaldte **Lennard-Jones' potentiële**:

Lennard-Jones' potentiële (1.12)

$$\Phi(r) = \Phi_0 \cdot \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \cdot \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{J/mol})$$

Funktionen $\Phi(r)$ angiver den **potentielle energi** mellem to molekyler som funktion af **afstanden** r mellem molekylerne; Φ_0 og r_0 er stofafhængige konstanter.

Den virkende **kraft** $F(r)$ mellem to molekyler er bestemt af: $F(r) = -\partial\Phi(r)/\partial r$; de intermolekulære kræfter $F(r)$ svarende til Lennard-Jones' potentiële (1.12) er derfor:

$$F(r) = -\frac{\partial\Phi(r)}{\partial r} = \Phi_0 \cdot \frac{12}{r_0} \cdot \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^7 \right] \quad (1.13)$$

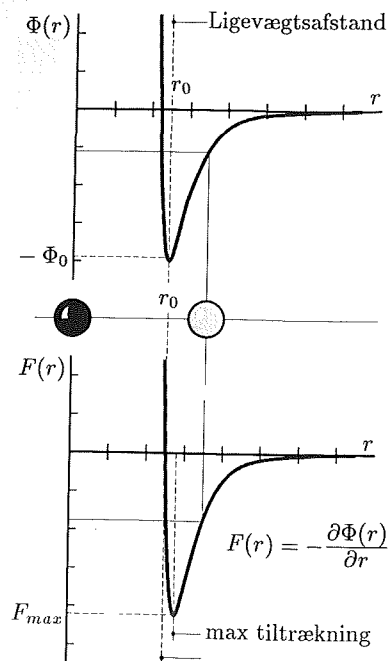
To molekyler er i deres indbyrdes **ligevægtsafstand**, når den intermolekulære kraft $F(r)$ er 0; af (1.13) ses, at konstanten r_0 netop angiver ligevægtsafstanden mellem to molekyler. Det ses endvidere, at Lennard-Jones' potentiële (1.12) har **minimum** $\Phi(r) = -\Phi_0$ for $r = r_0$, dvs. når molekylerne er i deres indbyrdes ligevægtsafstand. For $r \rightarrow \infty$ vil $\Phi(r)$ og $F(r) \rightarrow 0$.

Lennard-Jones' parametre

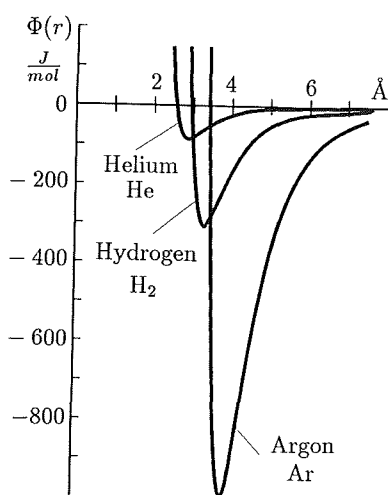
Den efterfølgende tabel angiver talværdier for Lennard-Jones' parametrene Φ_0 og r_0 for nogle simple gasser.

Stof	Gas	Φ_0 (J/mol)	r_0 (Å)	Kogepunkt (K)
Helium	He(g)	85	2.87	4
Hydrogen	H ₂ (g)	308	3.29	20
Argon	Ar(g)	996	3.82	87
Nitrogen	N ₂ (g)	791	4.15	77
Oxygen	O ₂ (g)	984	3.88	90

Tabel 1.6. Oversigt over Lennard-Jones' parametre for nogle udvalgte gasser (Hill, T.L.: "Lectures on Matter & Equilibrium").



Figur 1.20. Lennard-Jones' potentiële $\Phi(r)$ og virkende kraft $F(r)$ mellem to gasmolekyler. Bemærk, at kraften $F(r)$ er nul og den potentiële energi Φ har minimum i ligevægtsafstanden $r = r_0$.



Figur 1.21. Lennard-Jones' potentiële for helium He, hydrogen H₂ og argon Ar, beregnet med parametre fra tabel 1.6. En voksende bindingsenergi: He < H₂ < Ar viser sig også i stoffernes kogepunkter, der er: 4 K, 20 K hhv. 87 K.

Det bemærkes, at dipolkræfter giver anledning til en bindingsenergi af størrelsesordenen 0.1-1.0 kJ/mol; til sammenligning hermed kan anføres, at primære kemiske bindinger i molekyler og krystaller typisk har en bindingsenergi på 100-1000 kJ/mol.

Hydrogenbinding

Molekyler, hvori hydrogenionen H⁺ er bundet til stærkt elektronegative ioner som flour F⁻, oxygen O²⁻ eller nitrogen N³⁻, har normalt en asymmetrisk ladningsfordeling; molekyler af denne art bliver herved **polære**, og optræder som permanente dipoler. Mellem disse molekyler kan der derfor dannes en særlig stærk **dipolbinding**, den såkaldte **hydrogenbinding**.

En hydrogenbinding dannes mellem hydrogenatomet, der har et positivt ladningsoverskud, og F, O eller N-atomet, der har et negativt ladningsoverskud i molekylet; eksempler på hydrogenbinding (···) er:



Hydrogenbindingen er en væsentlig stærkere binding, end de inducerede dipolbindinger der optræder i ikke-polære stoffer som f.eks. Ar og O₂. Typiske bindingsenergier for hydrogenbindingen er 20-30 kJ/mol.

Vandmolekylet H₂O tilhører den gruppe af stoffer, der villigt danner hydrogenbindinger. Denne egenskab ved H₂O-molekylet bevirker, at vand har en række særlige fysiske og kemiske egenskaber i forhold til nært beslægtede kemiske forbindelser.

■ Den potentiële energi mellem to argonatomer forudsættes beskrevet ved Lennard-Jones' potentiële (1.12); efter tabel 1.6 er ligevægtsafstanden r_0 da 3.82 Å. Bestem den afstand r_m mellem atomerne, hvor den tiltrækkende kraft $F(r)$ antager sin maksimale værdi F_m !

Svar. Den virkende kraft $F(r)$ er bestemt af (1.13); maksimum for funktionen findes af betingelsen:

$$\frac{\partial F}{\partial r} = -\Phi_0 \cdot \frac{12}{r_0} \cdot \left[13 \cdot \left(\frac{r_0}{r_m} \right)^{14} - 7 \cdot \left(\frac{r_0}{r_m} \right)^8 \right] = 0$$

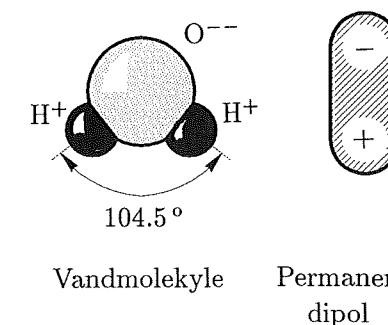
Ved reduktion findes: $r_m = (13/7)^{1/6} \cdot r_0 = 1.11 \cdot 3.82 \text{ Å} = 4.24 \text{ Å}$

1. Angiv den omtrentlige størrelsesorden af: a) dipolbinding, ikke-polære molekyler, b) hydrogenbinding og c) primære kemiske bindinger; enhed kJ/mol.
2. I vandmolekylet H₂O er valensvinklen mellem de to O—H bindinger 104.5°; skitser, hvorledes vandmolekyler kan danne hydrogenbindinger indbyrdes!
3. Den potentiële energi $\Phi(r)$ mellem molekylerne i en argongas antages at følge Lennard-Jones' potentiële; find den afstand $r > r_0$, hvor $|\Phi(r)/\Phi_0| \approx 1\%$!
4. Find ud fra idealgasloven middelfastheden \bar{r} mellem molekylerne i N₂(g) ved 25 °C for $p = 1, 10$ og 50 atm, og beregn $\Phi(\bar{r})$ mellem to molekyler ved disse \bar{r} -værdier!
5. Molekyler, der følger Lennard-Jones' potentiële, har i en afstand $r^* < r_0$ en potentiel energi $\Phi(r^*) = 0$; bestem r^* for He(g) og N₂(g) med enhed Å!

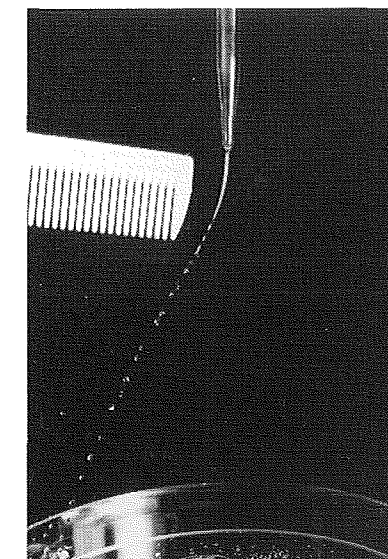
1.11 Kritisk temperatur

Stoffernes tilstandsform – fast, flydende eller gasformig – bestemmes af en balance mellem to modsat rettede tendenser. Molekylerne i ethvert stofsystem er påvirket af:

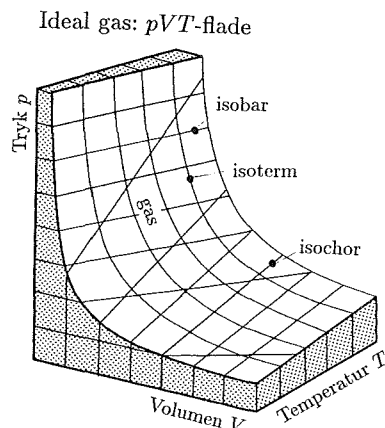
- **Intermolekulære kræfter**, der fremmer dannelse af en tæt, ordnet struktur med lav potentiel energi, dvs. en **fast** eller **flydende** tilstandsform.



Figur 1.22. Molekylet H₂O har en asymmetrisk ladningsfordeling, der bevirker, at vandmolekylet danner en permanent elektrisk dipol. Vand får herved særlige egenskaber som opløsningsmiddel for salte, og molekylerne kan adsorberes ved hydrogenbinding på overfladen af faste stoffer.



Figur 1.23. Den polære opbygning af H₂O-molekylet gør, at en vandstråle påvirkes af et elektrisk felt. Fotografiet viser denne effekt fremkaldt af det elektriske felt omkring en kam, der er opladet ved gnidning mod stof.



Figur 1.24. pVT -flade for en ideal gas. I denne afbildning danner isotermerne en kurveskare af regelmæssige hyperbler: $p = k \cdot V^{-1}$. Isobarer hhv. isochorer forløber som rette linier på pVT -fladen.

- **Termiske molekylbevægelser**, der fremmer dannelse af en dispergeret stoftilstand med frit bevægelige molekyler, dvs. en **gastilstand**.

Idealgasloven (1.8) beskriver de makroskopiske egenskaber af et system af gaspartikler, der *alene* vekselvirker gennem tilfældige, elastiske stød; i den ideale gas dominerer de termiske molekylbevægelser, og gassens egenskaber er *uafhængig* af intermolekulære kræfter.

Van der Waals' ligning (1.11) beskriver de makroskopiske egenskaber af en real gas, hvor intermolekulære kræfter og termiske molekylbevægelser er i indbyrdes balance. Molekylært betraget, er den reale gas en **overgangstilstand** mellem den ideale gas og de kondenserede, flydende og faste tilstandsformer.

Van der Waals' ligning anskueliggør på en bemærkelsesværdig simpel måde de fysiske fænomener, der er bestemmende for tilstandsændringer i stofsystemer.

Van der Waals' isotermer

Intermolekulære kræfter bevirker, at en real gas vil udøve et mindre tryk end det, der forudsiges efter idealgasloven. Ved lave temperaturer og høje tryk kan disse kræfter medføre, at gasser fordråber – ændrer tilstandsform – idet molekylerne bindes indbyrdes i en kondenseret væskefase med lav potentiel energi.

Den grafiske afbildning af trykket p som funktion af volumen V ved konstant temperatur T , kaldes en **isoterm**. For en ideal gas danner isotermerne en kurveskare af **hyperbler**, svarende til ligningen:

$$p = \frac{nRT}{V} = \text{konstant} \cdot \left(\frac{1}{V}\right) \quad (T \text{ konstant, ideal gas}) \quad (1.14)$$

For en real gas har isotermerne et mere kompliceret forløb. En isoterm er efter van der Waals' ligning (1.11) beskrevet ved:

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (T \text{ konstant, real gas}) \quad (1.15)$$

Ved tilstrækkelig høj temperatur er isotermer for en real gas hyperbelformede i overensstemmelse med (1.14). Ved lavere temperatur fremkommer der afvigelser som følge af intermolekulære kræfter mellem gasmolekylerne, og under en vis temperatur optræder en vandret diskontinuitet i kurveforløbet (fig. 1.25).

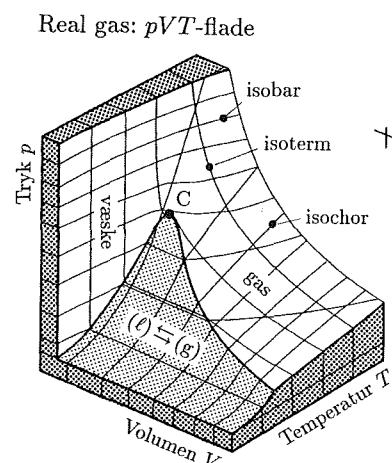
Diskontinuiteten, hvor trykket p er uafhængig af V , viser, at gassen **fortættes** til **væske**; i dette område er der **ligevægt** mellem to faser: $\text{gas} \rightleftharpoons \text{væske}$. Trykket p svarer herunder til væskefasens **mætningsdamptryk** p_m . Ved en komprimering, vil der i denne tilstand ske omdannelse af gas til væske, således at trykket i systemet bevares konstant. Når al gassen er omdannet til væske, stiger isotermerne stejlt, idet en kondenseret fase kun i ringe grad påvirkes af trykket.

Det kritiske punkt

Med stigende temperatur indsnævres det diskontinuerte område på isotermerne, hvor der er ligevægt mellem to faser; ved én bestemt temperatur T_c vil området svinde ind til et punkt, det såkaldte **kritiske punkt**. Over denne temperatur T_c er stoffet i en gastilstand ved alle tryk og tætheder. Betingelsen for at en gas kan fortættes til en væske er derfor, at gassens temperatur er lavere end T_c .

På pVT -fladen er det kritiske punkt for en gas knyttet til den **kritiske temperatur** T_c , det **kritiske tryk** p_c og det **kritiske volumen** V_c . Isotermerne T_c vil i det kritiske punkt opfylde følgende to betingelser: a) den har vandret tangent i punktet: $\partial p / \partial V = 0$ og b) den har vendetangent i punktet: $\partial^2 p / \partial V^2 = 0$. For en van der Waals' gas er betingelsen for vandret tangent i det kritiske punkt, at

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3} = 0 \quad (\text{vandret tangent}) \quad (1.16)$$



Figur 1.25. pVT -fladen for en real gas med kritisk punkt: (p_c, V_c, T_c) . Under den kritiske temperatur T_c kan gassen fortættes til væske. Over den kritiske temperatur T_c kan stoffet kun eksistere som en gasfase, uanset trykkets størrelse.

Tilsvarende er betingelsen for vendetangent i det kritiske punkt, at

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = +\frac{2nRT}{(V-nb)^3} - \frac{6an^2}{V^4} = 0 \quad (\text{vendetangent}) \quad (1.17)$$

Løses disse ligninger sammen med ligningen for en van der Waals' gas (1.11), kan den kritiske temperatur T_c , det kritiske tryk p_c og det molære kritiske volumen $v_c = V_c/n$ udtrykkes ved van der Waals' konstanterne a og b :

Det kritiske punkt (1.18)

For en real gas der følger van der Waals' ligning, er den **kritiske temperatur** T_c , det **kritiske tryk** p_c og det molære **kritiske volumen** v_c :

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (\text{K}); \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (\text{Pa}); \quad v_c = 3b \quad (\text{m}^3/\text{mol})$$

hvor a og b er stofafhængige van der Waals-konstanter.

Kritiske konstanter

Den efterfølgende tabel angiver eksperimentelt bestemte kritiske konstanter for nogle udvalgte gasser; Appendiks B angiver et mere omfattende talmateriale.

Stof	Gas	T_c K	p_c MPa	v_c cm ³ /mol
Helium	He(g)	5.2	0.23	57.8
Hydrogen	H ₂ (g)	33.2	1.30	65.0
Argon	Ar(g)	150.7	4.86	75.3
Nitrogen	N ₂ (g)	126.3	3.40	90.1
Oxygen	O ₂ (g)	154.8	5.08	78.0
Kuldioxid	CO ₂ (g)	304.2	7.38	94.0

Tabel 1.7. Eksperimentelt bestemte værdier for kritisk temperatur T_c , kritisk tryk p_c og molært kritisk volumen v_c for nogle udvalgte gasser; data omregnet til SI-enheder (efter Atkins: Physical Chemistry).

Erfaringsmæssigt kan kritisk temperatur T_c og kritisk tryk p_c forudsiges med god nøjagtighed ud fra van der Waals' ligning gennem (1.18); den beregnede værdi for kritisk volumen V_c efter (1.18) kan derimod afvige noget fra forsøgsdata.

For en række gasser er den kritiske temperatur T_c over stuetemperatur; dette gælder eksempelvis kuldioxid CO₂(g), svovldioxid SO₂(g) og ammoniak NH₃(g). Disse gasser kan fortættes til væske alene ved komprimering, og kan derfor opbevares på trykflasker i **flydende tilstand**. For andre gasser som oxygen O₂(g), nitrogen N₂(g) og hydrogen H₂(g) ligger den kritiske temperatur T_c betydeligt lavere; disse gasser kan altså kun fortættes til væske efter forudgående **afkøling**.

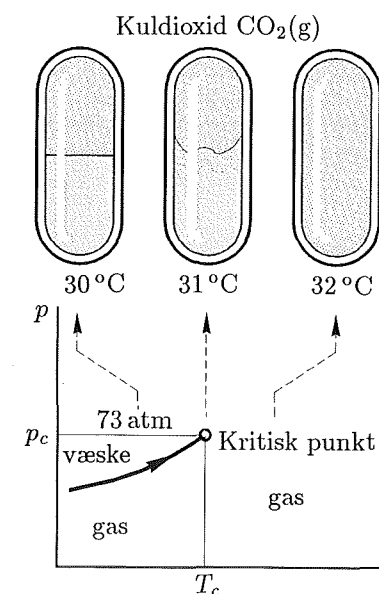
- Beregn den **kritiske temperatur** T_c (°C) og det **kritiske tryk** p_c (atm) for vanddamp, og kommenter resultatet!

Svar. De søgte kritiske konstanter kan bestemmes ud fra (1.18). Van der Waals' konstanter for vanddamp H₂O(g) er jf. tabel 1.5: $a = 0.5536 \text{ m}^6\text{Pa}/\text{mol}^2$ og $b = 30.49 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

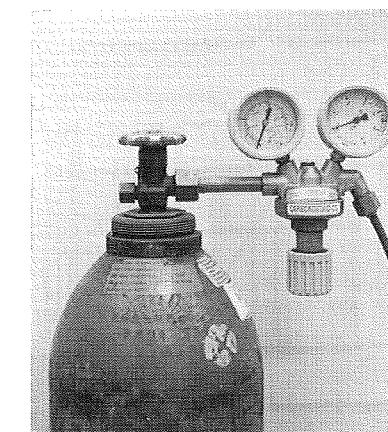
$$T_c = \frac{8a}{27bR} = \frac{8 \cdot 0.5536}{27 \cdot 30.49 \cdot 10^{-6} \cdot 8.314} = 647 \text{ K} = 374 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$p_c = \frac{0.5536}{27 \cdot (30.49 \cdot 10^{-6})^2} = 2.21 \cdot 10^7 \text{ Pa} = 218 \text{ atm}$$

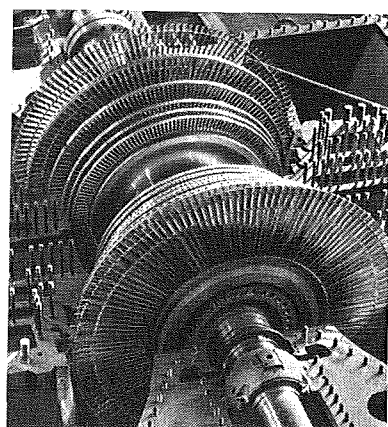
Den kritiske temperatur T_c for vanddamp ligger betydeligt over stuetemperatur; i overensstemmelse hermed optræder vand ved stuetemperatur som et **tofasesystem**



Figur 1.26. En glasampul (tv) indeholder ved 30°C kuldioxid CO₂ ved det kritiske volumen V_c ; grænsefladen mellem flydende og gasformig tilstand ses tydeligt. Opvarmes ampullen langsomt, forsvinder grænsefladen ved passage af den kritiske temperatur, der er ca. 31°C (th).



Figur 1.27. Teknisk kuldioxid CO₂ forhandles i trykflasker. Ved rumtemperatur er CO₂ til stede både i flydende og gasformig tilstand. Over den kritiske temperatur på ca. 31°C omdannes CO₂ til en homogen gasfase.



Figur 1.28. Damp-turbiner i moderne kraftværker drives af vanddamp ved et tryk på 110-115 bar, og en temperatur på ca. 540°C. Dette er over vands kritiske temperatur på 374°C; H₂O kan derfor kun eksistere i gasform under disse driftsbetingelser.

med **ligevægt** mellem væskefase (vand) og gasfase (vanddamp). Vands damptrykskurve angiver, hvorledes denne ligevægt afhænger af temperaturen.

- 1. Angiv, hvilke af gasserne: nitrogen N₂(g), oxygen O₂(g) og kuldioxid CO₂(g) der kan fordråbes ved stuetemperatur!
- 2. Omskriv betingelsesligningerne (1.16) og (1.17), således at det molære volumen v m³/mol indgår i ligningerne i stedet for det absolutte volumen V m³!
- 3. Kviksølv Hg(g) har: $a = 0.820 \text{ m}^6\text{Pa/mol}^2$ og $b = 16.96 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$; beregn den kritiske temperatur T_c (°C) og det kritiske tryk p_c (atm) for Hg(g)!
- 4. Kritisk temperatur og tryk for monosilan SiH₄ er -3.46 °C hhv. 47.8 atm; bestem herudfra van der Waals' konstanter a og b for SiH₄!
- 5. Butangas C₄H₁₀, der leveres på trykflasker til tekniske opvarmningsformål, har van der Waals' konstanter: $a = 1.466 \text{ m}^6\text{Pa/mol}^2$ og $b = 122.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$; kan butangas leveres som flydende gas ved stuetemperatur?

1.12 SI-enheder

Dansk Standardiseringsråd har under fællesbetegnelsen DS/ISO 31-serien udgivet en række **standardblade**, som angiver fysiske størrelser, måleenheder og symboler inden for de vigtigste områder af naturvidenskab og teknik. Grundlaget for DS/ISO 31-serien er det internationale enhedssystem **SI**, der står for "Système international d'Unité". Den følgende oversigt omfatter et udvalg af SI-enheder, symboler og termer, der hyppigt anvendes ved beskrivelse af stofsystemer.

En sammenhængende oversigt over standarder for SI-enheder, fysiske størrelser, måleenheder og symboler findes i *Håndbog 3*, udgivet af Dansk Standardiseringsråd.

Grundenheder

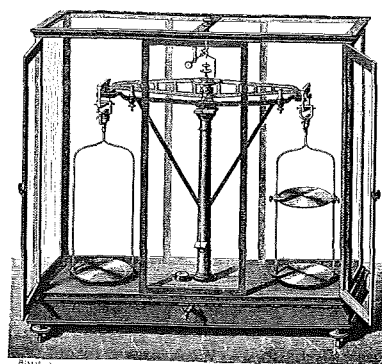
Det internationale SI-enhedssystem baseres på syv **grundstørrelser**: *længde, masse, tid, elektrisk strøm, temperatur, stofmængde og lysstyrke*. For hver grundstørrelse er defineret en praktisk måleenhed – den såkaldte **grundenhed**. SI-systemet fastsætter følgende syv grundstørrelser og grundenheder:

SI-grundenheder (1.19)			
SI-enhedssystemet er baseret på følgende syv grundenheder:			
Grundstørrelse	Grundenhed	Symbol	Dimension
længde	meter	m	L
masse	kilogram	kg	M
tid	sekund	s	T
elektrisk strøm	ampere	A	I
termodynamisk temperatur	kelvin	K	Θ
stofmængde	mol	mol	N
lysstyrke	candela	cd	J

For hver af SI-systemets grundstørrelser er der defineret en **måleenhed**, den såkaldte grundenhed. Måleenheden for masse er således defineret som massen af den **internationale kilogramprototype**; som symbol for grundenheden kilogram anvendes kg. Som symbol for grundstørrelsen masse, benyttes dimensionen M.

Afledede enheder

Ud fra SI-systemets syv grundenheder dannes **afledede enheder** for andre fysiske størrelser. I mange tilfælde benyttes et specialnavn og -symbol for afledede enheder; disse kan imidlertid *altid* udtrykkes ved SI-systemets grundenheder. Den afledede trykenhed pascal Pa kan således udtrykkes med SI-systemets grundenheder som: kg · m⁻¹ · s⁻². Afledede enheder, der hyppigt anvendes inden for den fysiske kemi er:



Figur 1.29. Laboratorievægt i glaskasse fra ca. 1850. Vejning har spillet en afgørende rolle for udviklingen af stoffkemi, og har på et tidligt tidspunkt kunnet udøves med stor nøjagtighed.

Størrelse	Navn	Symbol	Definition	SI-grundenhed
Kraft	newton	N	1 N = 1 kg · m · s ⁻²	kg · m · s ⁻²
Energi	joule	J	1 J = 1 N · m	kg · m ² · s ⁻²
Effekt	watt	W	1 W = 1 J · s ⁻¹	kg · m ² · s ⁻³
Tryk	pascal	Pa	1 Pa = 1 N · m ⁻²	kg · m ⁻¹ · s ⁻²
El.ladning	coulomb	C	1 C = 1 A · s	A · s
El.spænding	volt	V	1 V = 1 W · A ⁻¹	kg · m ² · s ⁻³ · A ⁻¹
El.modstand	ohm	Ω	1 Ω = 1 V · A ⁻¹	kg · m ² · s ⁻³ · A ⁻²

Tabel 1.8. Afledede SI-enheder, der hyppigt anvendes inden for den fysiske kemi.

Præfikser

Foran SI-enheder kan anføres de såkaldte **præfikser**; herved kan der dannes hensigtsmæssige talværdier, navne og symboler for decimale multipla af SI-enheder. Følgende præfikser er fastsat i SI-systemet:

Faktor	Præfiks	Symbol	Faktor	Præfiks	Symbol
10 ¹⁸	exa	E	10 ⁻¹	deci	d
10 ¹⁵	peta	P	10 ⁻²	centi	c
10 ¹²	tera	T	10 ⁻³	milli	m
10 ⁹	giga	G	10 ⁻⁶	micro	μ
10 ⁶	mega	M	10 ⁻⁹	nano	n
10 ³	kilo	k	10 ⁻¹²	pico	p
10 ²	hecto	h	10 ⁻¹⁵	femto	f
10	deca	da	10 ⁻¹⁸	atto	a

Tabel 1.9. Oversigt over SI-systemets præfikser; de hyppigst anvendte præfikser er fremhævet i tabellen.

Bemærk: Grundenheden for masse – kilogram – indeholder SI-præfikset "kilo", hvorfor multipla af SI-enheden masse i dette særlige tilfælde skal dannes ved at føje præfikset til enheden **gram**. Eksempelvis hedder det **milligram** (mg), og *ikke* microkilogram (μkg).

Særlige enheder

Sammen med SI-enhederne kan man anvende visse tidligere benyttede enheder; det er således anbefalet, at tidsenhederne **minut** (min), **time** (h) og **døgn** (d) samt volumen **liter** (ℓ) anvendes, hvor dette er praktisk.

På grund af deres anvendelse inden for specielle områder, kan følgende særlige enheder endvidere benyttes sammen med SI-enhederne og multipla af disse:

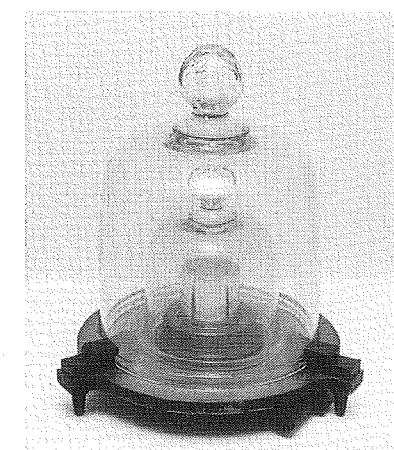
Størrelse	Navn	Symbol	Definition
længde	ångström	Å	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m = 0.1 nm
masse	atommassekonstant	m _u	1 m _u = 1.6606 · 10 ⁻²⁷ kg
energi	elektronvolt	eV	1 eV = 1.602 · 10 ⁻¹⁹ J
tryk	bar	bar	1 bar = 10 ⁵ Pa

Tabel 1.10. Oversigt over enheder, der anvendes inden for specielle områder, og som vedtægtsmæssigt kan benyttes sammen med SI-enheder.

■ Varmekonduktivitet λ angives i tabeller hyppigt med enheden: kJ/m · h · °C. Bestem den hertil svarende SI-grundenhed!

Svar. Energi kJ svarer efter tabel 1.8 til grundenheden: kg · m² · s⁻²; tidsenheden h svarer til grundenheden s. Varmekonduktivitet λ har derfor enheden:

$$\text{kJ/m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C} \rightarrow (\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \cdot (\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K})^{-1} \rightarrow \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$$



Figur 1.30. Den danske prototype for masse er et 1 kilogram lod, fremstillet af platin, legeret med 10 % iridium. Loddet opbevares på Dansk Institut for Fundamental Metrologi, DTU.

Præfiks	Symbol	Faktor
giga	G	10 ⁹
mega	M	10 ⁶
kilo	k	10 ³
...
milli	m	10 ⁻³
micro	μ	10 ⁻⁶
nano	n	10 ⁻⁹

1. Omskriv talværdien $5.4 \cdot 10^{-10}$ s til SI-enhed med præfiks form, og omskriv talværdien 0.023 GJ til et decimalt multiplum af enheden J!
2. Permeabilitetskoefficienten K for porøse materialer angives hyppigt med enheden: $\text{kg}/\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$; omskriv denne enhed til SI-grundenheder!
3. En vandig opløsning indeholder 0.050 g NaCl pr. liter. Beregn den molære koncentration af NaCl i $\mu\text{mol}/\ell$; $M(\text{NaCl})$ er 58.5 g/mol!
4. Lennard-Jones' parameteren Φ_0 for oxygen er 984 J/mol (tabel 1.6); beregn Φ_0 for O_2 -molekylet med enhed elektronvolt eV!
5. Middelkorndiameteren d for portlandcement er 10 μm ; angiv d med enhederne: Å, nm, mm, og m!

Sammenfatning

Den efterfølgende oversigt gengiver de vigtigste definitioner, begreber og beregningsudtryk, der er indført i kapitel 1.

Nucleontal A	angiver det samlede antal kernepartikler , dvs. protoner og neutroner, der er indeholdt i en atomkerne; nucleontal A benævnes også massetal .
Protontal Z	angiver antallet af protoner i en atomkerne; protontallet Z benævnes også atomnummer .
Neutrontal N	angiver antallet af neutroner i en atomkerne.
Grundstof	et stof, hvor alle atomer har samme atomnummer , dvs. indeholder samme antal protoner i kernen.
Isotop	kemisk ens atomer med forskellige massetal A, siges at være isotoper af samme grundstof .
Atommassekonstant	$m_u = 1.6606 \cdot 10^{-27}$ kg er defineret som 1/12 af hvilemassen af kulstof-12 atomet.
Relativ atommasse	$A_r = m/m_u$ er defineret som forholdet mellem masse af et atom, og atommassekonstanten m_u .
Relativ molekylmasse	$M_r = m/m_u$ er defineret som forholdet mellem masse af et molekyle eller en formelenhed, og atommassekonstanten m_u .
Stofmængde mol	enheden mol angiver den stofmængde , der indeholder lige så mange elementære dele, som der er atomer i 0.012 kg kulstof-12; symbol n .
Avogadros konstant	$\mathcal{N} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ angiver antallet af elementære dele i en stofmængde på 1 mol.
Molær masse	M g/mol angiver massen af et mol elementære dele som f.eks. atomer, molekyler, formelenheder eller ioner; $M = M_r \cdot 10^{-3}$ kg/mol = M_r g/mol.
Massekoncentration	$\rho_B = m_B/V_{bl}$ kg/m ³ .
Molær koncentration	c_B ; $[B] = n_B/V_{bl}$ mol/ℓ.
Molalitet	$\tilde{m}_B = n_B/m_A$ mol/kg.
Molbrøk	$x_B = n_B/(n_B + n_A)$ (dimensionsløs)
Massebrøk	$w_B = m_B/(m_A + m_B)$ (dimensionsløs)
Idealgasloven	$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = (m/M) \cdot R \cdot T$ (ideal gas)

Daltons lov	$p_i = x_i \cdot p_{total}$ (ideal gasblanding)
Relativ luftfugtighed	$RF = p/p_m$ %
Van der Waals' ligning	$(p + a \cdot (\frac{n}{V})^2) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$ (real gas)
Lennard-Jones' potentiale .	$\Phi(r) = \Phi_0 \cdot [(\frac{r_0}{r})^{12} - 2 \cdot (\frac{r_0}{r})^6]$ angiver den potentielle energi mellem to molekyler som funktion af afstanden r mellem molekylerne.
Hydrogenbinding	molekyler, hvori hydrogen H er bundet til stærkt elektronegative atomer som fluor F, oxygen O eller nitrogen N, udgør permanente dipoler ; molekyler af denne art kan danne en særlig stærk dipolbinding , den såkaldte hydrogenbinding .
Kritisk punkt	punktet på pVT -fladen for en real gas , fastlagt af gassens kritiske temperatur T_c , kritiske tryk p_c og kritiske volumen V_c .
Kritisk temperatur	$T_c = 8a/27bR$ (K); den kritiske temperatur for en real gas, der følger van der Waals' ligning. Ved temperaturer under T_c kan gassen fortættes til væske; ved højere temperaturer kan man ikke skelne mellem væske- og gastilstand.
Kritisk tryk	$p_c = a/27b^2$ (Pa); kritisk tryk for en real gas, der følger van der Waals' ligning.
Kritisk volumen	det kritiske molære volumen $v_c = 3b$ (m ³ /mol) for en real gas, der følger van der Waals' ligning.

Eksempler

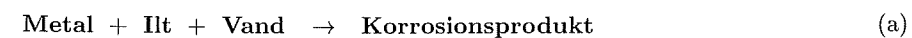
De følgende eksempler illustrerer, hvorledes stof der er gennemgået i kapitel 1 kan kombineres ved praktiske beregninger.

Eksempel 1.1

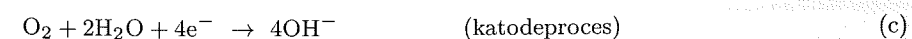
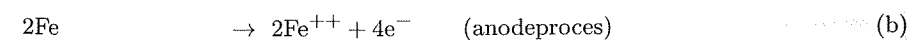
■ Korrosion af jern – vagabonderende strøm

Ved beskadigelse af elektriske jordkablens isolering kan der undertiden opstå såkaldte "vagabonderende strømme", dvs. elektriske strømme, der ledes gennem nærliggende vand- eller gasledninger. Dette kan medføre alvorlig **elektrolytisk korrosion** af de pågældende installationer.

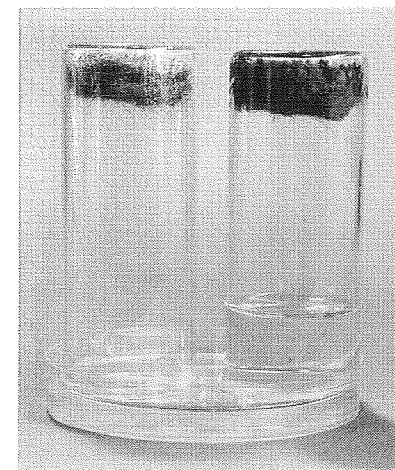
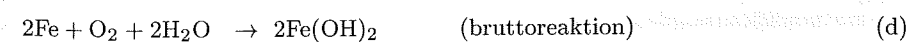
De korrosionspåvirkede installationer nedbrydes ved en såkaldt anodeproces, som forløber der, hvor den positive vagabonderende strøm forlader et metal. Under ét omfatter korrosionsprocessen følgende omsætninger



Denne proces er sammensat af to delreaktioner: en metalopløsende **anodeproces** og en iltforbrugende **katodeproces**. Ved elektrolytisk nedbrydning af jern, Fe, kan disse delreaktioner være:



Ved addition af disse reaktionsligninger fremkommer den til (a) svarende korrosionsproces for jern Fe:



Figur 1.31. Oxygenoptagelse under elektrolytisk korrosion af jern Fe: Et glas, der indeholder ståluld, anbringes med åbningen nedsænket i vand (tv); ved korrosionsprocessen efter reaktionsskema (a), forbruges O_2 i den afspærrede luftmængde, og vandspejlet stiger i løbet af nogle timer op i glasset (th).

Ved vurdering af sådanne elektrokemiske korrosionsprocesser indgår **Faradays konstant** \mathcal{F} som en vigtig beregningsstørrelse. Faraday konstanten angiver den elektriske ladningsoverførsel Q af et mol elementarladninger e , hvor e angiver protonens elektriske ladning i coulomb C.

Faradays konstant

\mathcal{F} angiver den elektriske ladning Q af 1 mol elementarladninger e .

Opgave. Bestem den beregningsmæssige værdi af Faraday konstanten \mathcal{F} , og beregn, hvor mange kg jern Fe der kan borttæres ved anodereaktionen (b) af en jævnstrøm på 1 ampere, der virker i 1 år!

Forudsætninger. Ved beregninger anvendes følgende talkonstanter:

$$\text{Elementarladning } e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}; \quad M_{\text{Fe}} = 55.847 \text{ g/mol}$$

Løsning. Af definitionen på Faradays konstant \mathcal{F} følger, at:

$$\mathcal{F} = N \cdot e = \text{Avogadros konstant} \cdot \text{elementarladning} \quad (1)$$

$$\mathcal{F} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96472 \text{ C/mol}$$

En jævnstrøm på 1 A vil på 1 år bevirke en ladningsoverførsel Q bestemt af:

$$Q = \text{strømstyrke} \cdot \text{tid} = 1 \text{ A} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s} = 31.5 \cdot 10^6 \text{ C}$$

Den mængde jern Fe der herunder nedbrydes, kan nu bestemmes; det bemærkes, at 1 mol elementarladninger modsvarer $\frac{1}{2}$ mol Fe^{++} -ioner ved anodeprocessen (b), således at:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{Q}{2 \cdot \mathcal{F}} \cdot M_{\text{Fe}} = \frac{31.5 \cdot 10^6 \text{ C}}{2 \cdot 96472 \text{ C/mol}} \cdot 55.847 \text{ g/mol} = 9118 \text{ g}$$

Den samlede mængde jern Fe der nedbrydes pr. år er dermed: **9.12 kg.**

Diskussion. Den internationalt fastsatte værdi for Faradays konstant \mathcal{F} er $96484.56 \pm 0.27 \text{ C/mol}$; de benyttede tabelværdier for elementarladning e og Avogadros konstant N fastlægger således \mathcal{F} med en afvigelse på ca. 0.01%.

Eksempel 1.2

■ Lufthærdning af kalkmørtel

Ved opmuring af teglsten anvendes en mørtel, der overvejende består af **calciumhydroxid** $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vand og sand. Kalkmørtlen hærdner, når luftens **kuldioxid** CO_2 reagerer med $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og danner tungtopløselig **calciumcarbonat** CaCO_3 ; den samlede bindemiddelreaktion kan opskrives som:



Hærdning af kalkmørtel forudsætter således adgang for luftens kuldioxid. Under hærdning og styrkeudvikling dannes samtidig vand – 1 mol vand pr. mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – som må fjernes ved udtørring.

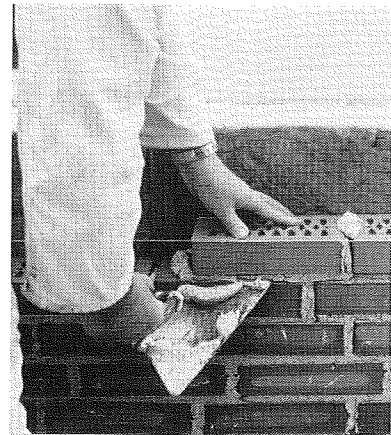
Reaktionen mellem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og CO_2 kan kun forløbe med rimelig hastighed i et **fugtigt miljø**; vandfri calciumhydroxid kan udsættes for kuldioxid uden at danne CaCO_3 , selv om ligevægten for (a) er stærkt forskudt mod karbonatdannelse.

Ved opmuring af tegl med kalkmørtel i lukkede bygværkskonstruktioner, kan kravet om:

- tilgang af kuldioxid CO_2 fra luften
- fjernelse af kemisk frigjort vand ved udtørring

kræve en række særlige foranstaltninger. I praksis er der tale om udskiftning af betragtelige stofmængder i gasform.

Opgave. Beregn, hvor mange m^3 atmosfærisk luft der teoretisk kræves, for at sikre den nødvendige mængde kuldioxid CO_2 til omdannelse af 1 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ved bindemiddelreaktionen (a), og bestem, hvor mange kg vand der herunder frigøres ved reaktionen!



Figur 1.32. Kalkmørtel til muring består af calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sand og vand. Mørtlen hærdner ved optagelse af luftens kuldioxid CO_2 , idet der herunder udfældes tungtopløselig calciumcarbonat CaCO_3 efter bindemiddelreaktionen (a). Normalt forstærkes kalkmørtel ved tilsætning af mindre mængder portlandcement.

Forudsætninger. Ved beregningerne gøres følgende forudsætninger om stoffer og stoftilstande:

Stof	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CO_2	CaCO_3	H_2O	Enhed
M	74.10	44.01	100.09	18.02	g/mol

Atmosfærisk luft: ideal gasblanding, 20°C , 1 atm (101325 Pa), med et naturligt indhold af CO_2 på 0.033 vol-%.

Løsning. Efter **Daltons lov** (1.9) er molekylerne i en ideal gasblanding ligestillede; CO_2 -indholdet i 1 m^3 atmosfærisk luft svarer derfor til indholdet i $0.033 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$ ren CO_2 -gas ved 20°C , 1 atm. **Idealgasloven** (1.8) fastlægger nu CO_2 -stofmængden n :

$$n(\text{CO}_2) = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 0.033 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J/molK} \cdot 293.15 \text{ K} \cdot 1 \text{ m}^3} = 1.37 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Stofmængden i 1 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ er:

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{74.10 \text{ g/mol}} = 13.5 \text{ mol}$$

Det nødvendige luftvolumen til hærdning af 1 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ er derfor:

$$V = n(\text{Ca}(\text{OH})_2) / n(\text{CO}_2) = 13.5 \text{ mol} / 1.37 \cdot 10^{-2} \text{ mol/m}^3 \approx 985 \text{ m}^3$$

Ved hærdning af 1 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ frigøres 1 mol H_2O ; den dannede mængde vand m kan bestemmes af:

$$m = n(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 13.5 \text{ mol} \cdot 18.02 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} = 0.24 \text{ kg H}_2\text{O}$$

Diskussion. Mørtelforbruget ved opmuring af en helstensmur er ca. 80 l/m^2 murflade. Ved anvendelse af kalkmørtel svarer dette til et kalkindhold på ca. 15 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pr. m^2 murflade. En blot delvis karbonatisering og hærdning af kalkmørtlen i et muret bygværk kræver derfor et betydeligt luftskifte for at sikre tilgang af CO_2 og fjernelse af det kemisk frigjorte vand.

Eksempel 1.3

■ Opskumning af gasbeton

Gasbeton kan fremstilles ved kemisk opskumning af en blanding af **portlandcement**, **kalk** og et formalet **stenmateriale**. Opskumningen af den friske blanding fremkaldes ved tilsætning af et gasdannende hjælpestof. Gasbetoner har – som følge af det store indhold af **luftporer** – særlig gode **varmeisolerende** egenskaber.

Et meget anvendt opskumningsstof ved fremstilling af gasbeton, er **aluminium** i form af fint pulver. Aluminium reagerer i stærkt basisk miljø under dannelse af **aluminiumer** AlO_3^{---} ; ved reaktionen udvikles fri hydrogen $\text{H}_2(\text{g})$:

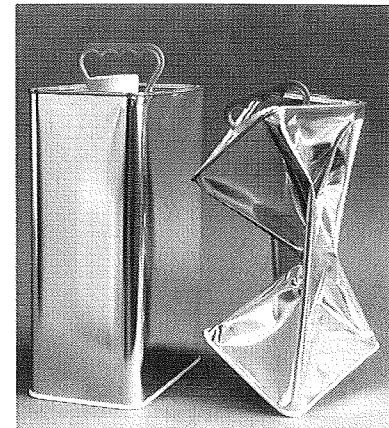


En blanding af portlandcement, kalk og vand er basisk med $\text{pH} \approx 12.6$; tilsættes denne blanding aluminiumpulver forløber reaktionen (a), og fremkalder inden for nogle timer en kraftig opskumning.

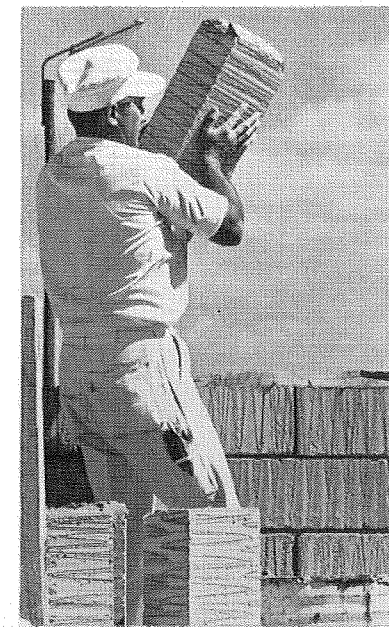
Efter opskumning og forhærdning, er gasbetonen formfast og stiv. I denne tilstand udkæres den opskummede masse i **blokke** eller **elementer**, hvorefter den afsluttende hærdning sker under damp i **autoklave** ved ca. 180°C . Ved denne temperatur reagerer det tilsatte kalk CaO med kvarts SiO_2 og danner styrkegivende **calciumsilikathydrater**.

De færdige gasbetonemner har en typisk densitet på $500\text{--}800 \text{ kg/m}^3$, og indeholder ca. 70-80 vol-% luftporer.

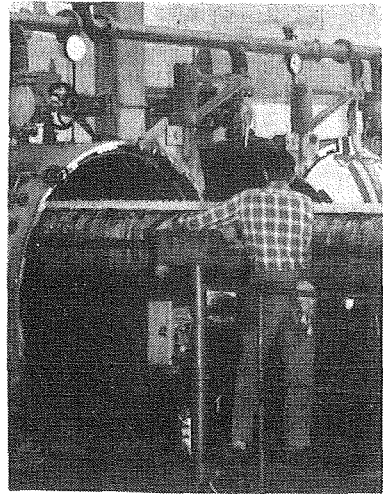
Opgave. Beregn, hvor mange g aluminiumpulver der medgår til udvikling af 1.00 m^3 $\text{H}_2(\text{g})$ ved 20°C , 1 atm!



Figur 1.33. Ved hærdning af kalkmørtel er reaktionen stærkt forskudt mod dannelse af CaCO_3 . En lufttæt metaldunk (tv) indeholder CO_2 -gas ved 1 atm og ca. 100 g kalkmørtel. I løbet af nogle timer forbruges den indesluttede CO_2 ved reaktionen (a), og trykket i den omgivende atmosfære knuser dunken (th).



Figur 1.34. Gasbeton er en opskummet beton med stort luftindhold, der bl.a. leveres som byggeblokke og elementer. Det store indhold af luftporer giver betonen særlig gode varmeisolerende egenskaber. Densiteten af gasbeton er typisk $500\text{--}800 \text{ kg/m}^3$.



Figur 1.35. Den endelige styrkeudvikling i gasbeton sker under damp-hærdning i op til 50 m lange tryk-kamre - såkaldte autoklaver. Hærdeperioden er her 10-20 timer ved ca. 180°C; damptrykket i autoklaven er ca. 10 atm.

Forudsætninger. Ved beregningerne forudsættes $H_2(g)$ at være en ideal gas ved tilstanden 20°C og 1 atm; molær masse for Al: 26.98 g/mol.

Løsning. Ved trykket 1 atm = 101325 Pa og temperaturen 20°C indeholder et volumen på 1.00 m³ $H_2(g)$ efter **idealgasloven** (1.8) en stofmængde:

$$n(H_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 1.00 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J/molK} \cdot 293.15 \text{ K}} = 41.6 \text{ mol}$$

Ifølge reaktionsligning (a) frigøres 1 mol H_2 af $\frac{2}{3}$ mol Al; udvikling af 1.00 m³ $H_2(g)$ kræver derfor omdannelse af:

$$m = \frac{2}{3} \cdot n(H_2) \cdot M(Al) = \frac{2}{3} \cdot 41.6 \text{ mol} \cdot 26.98 \text{ g/mol} = 748 \text{ g Al}$$

Diskussion. Opblæring af gasbeton er i praksis en vanskelig og kritisk proces. Betonens afbinding skal være nøjagtigt afstemt med forløbet af hydrogenudviklingen, således at den stivner på det tidspunkt, hvor hydrogenudviklingen ophører; i modsat fald vil den opblærede masse synke sammen igen, eller få et for lavt indhold af porer.

Eksempel 1.4

■ Accelereret prøvning af beton – karbonatiseringsegenskaber

Under betons hærdning udfældes **calciumhydroxid** $Ca(OH)_2$ i overskud; som følge heraf, er porevæsken i beton stærkt **basisk** med $pH \approx 12.6$. Denne høje pH-værdi i porevæsken modvirker korrosionsangreb på indstøbt armeringsjern.

Jern Fe er et **uædelt** metal, der i neutralt, fugtigt miljø let kan nedbrydes ved **elektrolytisk korrosion** – det "rustet". I et stærkt basisk miljø danner jern imidlertid et tæt, beskyttende overfladelag af jernoxid Fe_3O_4 , som modvirker videre korrosion og rustdannelse: jernet **passiveres**.

I en hærnet, armeret beton sikrer overskud af basisk calciumhydroxid en pH-tilstand, der passiverer jernet og forhindrer skadelig korrosion af armeringen.

Under påvirkning af luftens kuldioxid CO_2 , kan den udfældede $Ca(OH)_2$ i en beton langsomt omdannes til tungtopløseligt **calciumcarbonat** $CaCO_3$ – man siger, at betonen **karbonatiserer**. Reaktionskemaet for denne omdannelse er:



I områder af betonen, hvor $Ca(OH)_2$ er helt omdannet til $CaCO_3$, aftager pH til ca. 8. Herved ophæves passiveringen af jernet, og armeringen udsættes for ødelæggende rustdannelse. Karbonatiseringshastigheden, og dermed tidspunktet for en evt. skadesudvikling, afhænger af betonkvaliteten; jo tættere betonen er, desto langsommere forløber karbonatiseringen.

Opgave. En accelereret prøvemethode til sammenligning af betoners karbonatiseringsegenskaber søges udviklet efter følgende princip: en geometrisk veldefineret prøve af beton anbringes i en trykbeholder af stål. Beholderen påfyldes kuldioxid $CO_2(g)$ under tryk ved 20°C. Det fri gasvolumen i beholderen udgør 4.00 l. Karbonatiseringsforløbet registreres ved måling af trykfaldet i beholderen.

Til tidspunktet t_1 måles et CO_2 -tryk på 28.5 atm; til et senere tidspunkt t_2 er trykket aftaget til 21.8 atm. Beregn efter van der Waals' ligning:

- hvor mange gram $CO_2(g)$, der er forbrugt i måleperioden,
- hvor mange gram $Ca(OH)_2$, der er omdannet i måleperioden.

Forudsætninger. Ved beregningerne gøres følgende forudsætninger: betonen karbonatiserer efter reaktionen (a); gasvolumen konstant 4.00 l ved 20°C under reaktionen; molær masse $CO_2 = 44.01$ g/mol; gassen følger van der Waals' ligning ved den betragtede tilstandsændring. Van der Waals' konstanter er jf. tabel 1.5:

$$CO_2(g) : \quad a = 0.3640 \text{ m}^6 \text{ Pa/mol}^2; \quad b = 42.67 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ /mol}$$

Løsning. Til tidspunktet t_1 er CO_2 -trykket $p = 28.5 \text{ atm} = 2.89 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. Ved indsætning i van der Waals' ligning (1.11) fås:

$$(2.89 \cdot 10^6 + 0.3640 \cdot (\frac{n}{4.00 \cdot 10^{-3}})^2) \cdot (4.00 \cdot 10^{-3} - n \cdot 42.67 \cdot 10^{-6}) = n \cdot R \cdot T$$

der ved reduktion giver følgende trediegradsudtryk i stofmængden n af $CO_2(g)$:

$$n^3 - 93.74 \cdot n^2 + 2.638 \cdot 10^3 \cdot n - 1.191 \cdot 10^4 = 0$$

Ved iterativ løsning findes CO_2 -stofmængden: $n_1 = 5.54 \text{ mol}$

Til tidspunktet t_2 fås ved indsætning af $p = 21.8 \text{ atm} = 2.21 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ en tilsvarende ligning af tredje grad i n :

$$n^3 - 93.74 \cdot n^2 + 2.608 \cdot 10^3 \cdot n - 0.9106 \cdot 10^4 = 0$$

Ved iterativ løsning findes CO_2 -stofmængden: $n_2 = 4.06 \text{ mol}$

I den betragtede måleperiode er der således forbrugt:

$$m(CO_2) = (n_2 - n_1) \cdot M(CO_2) = (5.54 - 4.06) \text{ mol} \cdot 44.01 \text{ g/mol} = 65.1 \text{ g } CO_2$$

Ved reaktionen (a) er der herunder omdannet:

$$m(Ca(OH)_2) = \frac{M(Ca(OH)_2)}{M(CO_2)} \cdot m(CO_2) = \frac{74.10}{44.01} \cdot 65.1 \text{ g} = 109.6 \text{ g } Ca(OH)_2$$

Diskussion. Beregnes den optagne mængde $CO_2(g)$ ud fra idealgasloven, findes et forbrug på ca. 49 g CO_2 ; ved de i forsøget anvendte tryk og temperaturer afviger $CO_2(g)$ mærkbart fra en ideal gas.

Iterativ løsning af trediegradsligninger, der hyppigt optræder ved anvendelse af van der Waals' ligning, kan med fordel gennemføres ved brug af **Newton-Raphson iteration**; metoden er beskrevet i Appendix A.

Eksempel 1.5

■ Molær masse af atmosfærisk luft

Atmosfærisk luft består overvejende af **nitrogen** $N_2(g)$ og **oxygen** $O_2(g)$; herudover indeholder luften små mængder af gasarter som **kuldioxid** $CO_2(g)$, **argon** $Ar(g)$, **neon** $Ne(g)$ m.fl. I "CRC Handbook of Chemistry and Physics" angives, at densiteten af tør atmosfærisk luft ved $\theta = 24.00^\circ C$ og $p = 730 \text{ mm Hg}$ er $\rho = 1.142 \text{ kg/m}^3$. Trykket $p = 1.000 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ svarer til 760 mm Hg.

Opgave. Beregn ud fra disse oplysninger den gennemsnitlige molære masse \bar{M} for tør atmosfærisk luft, idet luften forudsættes at være en ideal gasblanding!

Forudsætninger. Ved beregninger forudsættes **idealgasloven** (1.8) og **Daltons lov** (1.9) at være gældende for den betragtede blanding af gasser.

Løsning. Gassens termodynamiske temperatur $T = 273.15 + 24.00 = 297.15 \text{ K}$. Gastrykket omregnes til SI-enheden Pa som følger:

$$p = 730 \text{ mm Hg} = \frac{730}{760} \cdot 101325 \text{ Pa} = 97325 \text{ Pa}$$

For den forudsatte ideale gasblanding gælder nu:

$$p_{tot} = p_1 + \dots + p_i = (n_1 + \dots + n_i) \cdot \frac{RT}{V} = n \cdot \frac{RT}{V} \quad (1)$$

I dette udtryk (1) er totaltrykket p_{tot} bestemt som summen af komponenternes parti- altryk jf. **Daltons lov**. Den gennemsnitlige molære masse \bar{M} opfylder betingelsen:

$$m = n_1 \cdot M_1 + \dots + n_i \cdot M_i = n \cdot \bar{M} \quad (2)$$

Karbonatisering

100 g $Ca(OH)_2 + 59 \text{ g } CO_2$
danner
135 g $CaCO_3 + 24 \text{ g } H_2O$

Atmosfærisk luft

Nitrogen N_2	78.09 vol-%
Oxygen O_2	20.95 vol-%
Ædelgasser	0.93 vol-%
Kuldioxid CO_2	0.03 vol-%

hvor m angiver gassens masse og n den samlede stofmængde i systemet. Sammenholdes (1) og (2), kan den gennemsnitlige molære masse \bar{M} bestemmes af:

$$\bar{M} = \frac{mRT}{pV} = \frac{1.142 \text{ kg} \cdot 8.314 \text{ J/mol K} \cdot 297.15 \text{ K}}{1 \text{ m}^3 \cdot 97325 \text{ Pa}} = 0.02899 \text{ kg/mol}$$

Gennemsnitlig molær masse for atmosfærisk luft: **28.99 g/mol**

Diskussion. Tør atmosfærisk luft af normal sammensætning har efter "CRC Handbook of Chemistry and Physics" en gennemsnitlig molær masse \bar{M} på 28.95 g/mol. Denne værdi afviger ca. 0.1% fra den estimerede værdi på 28.99 g/mol; forudsætningen om ideal gasblanding er i dette tilfælde en rimelig tilnærmelse i forbindelse med praktiske beregninger.

Atmosfærisk luft

Gennemsnitlig molær masse af tør, atmosfærisk luft er 28.95 g/mol

Eksempel 1.6

■ Kemisk svind ved hærdning af portlandcement

Portlandcement fremstilles ved brænding til delvis smeltning af en homogen blanding af stoffer, der i hovedsagen indeholder **calcium** Ca, **silicium** Si, **aluminium** Al og **jern** Fe. Ved brændingen dannes såkaldte **klinkermineraller**, der i formalet tilstand kan reagere med vand – hydratisere – og udfælde hydrater med bindemiddelegenskaber. Den typiske klinkermineralsammensætning af portlandcement er:

Betegnelse	Kemisk sammensætning	Cementkemisk betegnelse	Typisk indhold
Tricalciumsilikat	3CaO · SiO ₂	C ₃ S	55 %
Dicalciumsilikat	2CaO · SiO ₂	C ₂ S	20 %
Tricalciumsilikat	3CaO · Al ₂ O ₃	C ₃ A	7 %
Tetracalciumaluminoferrit	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	9 %

Under formalingen af disse klinkermineraller tilsættes 3-5 % **gips** CaSO₄ · 2H₂O, som regulerer C₃A-mineralets afbinding. Ved cementkemiske beskrivelser anvendes følgende betegnelser eller "forkortelser":

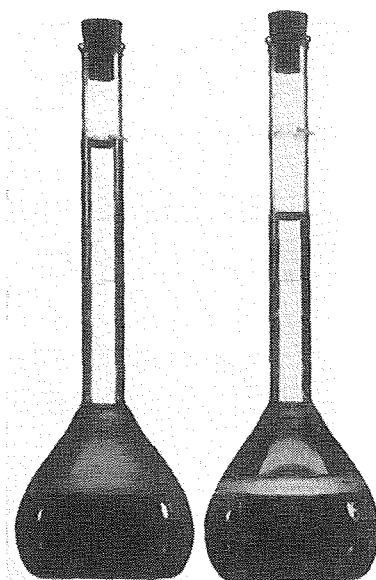
"C" = CaO; "S" = SiO₂; "A" = Al₂O₃; "F" = Fe₂O₃; "S̄" = SO₃; "H" = H₂O

Ved hydratisering af portlandcement sker der en **volumenreduktion**: de dannede hydratiseringsprodukter har et mindre volumen end det volumen af faststof og vand, der er dannet ud fra. Denne volumenreduktion – det kemiske svind – antages hovedsageligt at bero på ændringer i vandets tilstandsform.

- Ved kemisk binding af vand i hydrater, sker der en reduktion af vandets molære volumen,
- Ved fysisk adsorption af vand på overfladen af de dannede reaktionsprodukter, sker der en reduktion af vandets molære volumen.

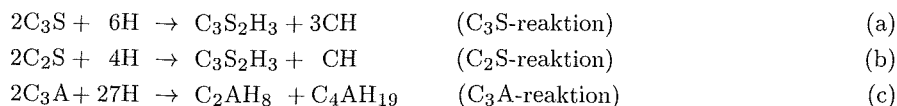
Det kemiske svind medfører, at en blanding af portlandcement og vand – cementpasta – har en naturlig tendens til at optage vand fra omgivelserne under hydratiseringen. Forhindres denne optagelse af vand, kan der opstå kapillære trækspændinger i porevandet.

I praksis kan dette "kemiske svind" medføre problemer; ved lave v/c -forhold, hvor vandmængden er lille i forhold til cementmængden, kan det kemiske svind føre til ødelæggende revnedannelser under hærdningen. Dette fænomen er bl.a. kendt i forbindelse med støbning af fiberarmere cementbundne tyndplader med lavt v/c -forhold.



Figur 1.37. Det kemiske svind ved hydratisering af cementpasta kan måles med den viste, simple opstilling: vandstandsændringen i et stigrør over en prøve af cementpasta angiver direkte volumensvind. Prøven er fotograferet 0 timer og 48 timer efter udstøbning.

Opgave. En portlandcement indeholder 65 vægt-% C₃S, 28 vægt-% C₂S og 7 vægt-% C₃A; ved cementens hydratisering antages følgende kemiske reaktioner at forløbe:



Ved disse idealiserede hydratiseringsreaktioner dannes **tobermorit** C₃S₂H₃, **calciumhydroxid** CH samt de to **aluminhydrater**: C₂AH₈ og C₄AH₁₉. Bestem for disse hydratiseringsreaktioner:

- Det kemiske svind som følge af hydratdannelse ved reaktionerne (a), (b) og (c).
- Det kemiske svind som følge af hydratdannelse ved fuldstændig hydratisering af den aktuelle portlandcement; enhed (ml/100 g cement).

Forudsætninger. Ved hydratiseringsreaktionerne (a), (b) og (c) forudsættes fuldstændig omsætning af de enkelte klinkermineraller, og reaktionerne forudsættes at være indbyrdes uafhængige i det sammensatte system. Der ses alene på volumenændringer, fremkaldt af kemiske reaktioner i systemet.

Ved beregninger benyttes densiteter ρ (g/cm³) for reaktanter og produkter fra: Lea, F.M.: "The Chemistry of Cement and Concrete" og beregnede molære masser M (g/mol) angivet i følgende tabel:

Stof	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₃ S ₂ H ₃	C ₂ AH ₈	C ₄ AH ₁₉	CH	H	Enhed
ρ	3.13	3.28	3.00	2.63	1.95	1.80	2.23	1.00	g/cm ³
M	228.3	172.2	270.2	342.4	358.1	668.3	74.1	18.0	g/mol

Løsning. For de enkelte reaktanter og produkter kan det molære volumen v bestemmes af: $v = M/\rho$ (cm³/mol). For C₃S-reaktionen fås pr. mol reaktionsskema (a) følgende volumenændringer som følge af vandets kemiske binding i hydrater

$$V_{\text{prod}} = 1 \cdot (342.4/2.63) + 3 \cdot (74.1/2.23) = 230.0 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{reakt}} = 2 \cdot (228.3/3.13) + 6 \cdot (18.0/1.00) = 253.9 \text{ cm}^3$$

$$\Delta V = V_{\text{prod}} - V_{\text{reakt}} = 230.0 \text{ cm}^3 - 253.9 \text{ cm}^3 = -23.9 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumenændring i \% for C}_3\text{S: } \varepsilon = (\Delta V/V_{\text{reakt}}) \cdot 100\% = -9.4 \%$$

$$\text{Volumenændring pr. 100 g C}_3\text{S: } \Delta V = -23.9 \cdot (100/(2 \cdot 228.3)) = -5.2 \text{ cm}^3$$

Gennemføres på samme måde en beregning af det kemiske svind for C₂S-reaktionen og C₃A-reaktionen, fås følgende resultater pr. mol reaktionsskema:

Størrelse	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	Enhed
V_{prod}	230.0	163.4	554.9	cm ³
V_{reakt}	253.9	177.0	666.1	cm ³
ΔV	-23.9	-13.5	-111.2	cm ³
Volumenændring ε	-9.4	-7.6	-16.7	%
Volumenændring pr. 100 g	-5.2	-3.9	-20.6	ml/100 g

Betragtes 100 g cement med den givne sammensætning: 65 vægt-% C₃S, 28 vægt-% C₂S og 7 vægt-% C₃A, bliver det beregningsmæssige kemiske svind pga. hydratdannelse ved fuldstændig hydratisering

$$\varepsilon_{\text{tot}} = -(0.65 \cdot 5.2 + 0.28 \cdot 3.9 + 0.07 \cdot 20.6) \text{ ml/100 g} = 5.9 \text{ ml/100 g}$$

Diskussion. Eksperimentelle undersøgelser viser, at det kemiske svind ved fuldstændig hydratisering af portlandcement typisk er af størrelsesordenen 6 ml/100 g cement. Det foran beregnede kemiske svind som følge af hydratdannelse ligger nær dette erfaringsstal. Det må derfor antages, at det kemiske svind hovedsageligt skyldes volumenreduktion ved kemisk binding af vand i de dannede hydrater.

Øvelsesopgaver

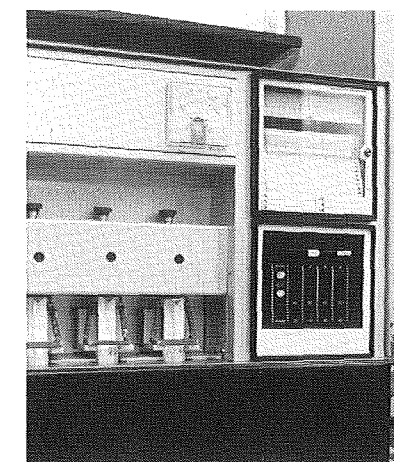
De følgende øvelsesopgaver kan anvendes ved indlæring af det stof, der er gennemgået i kapitel 1. De angivne besvarelestider er et vejledende mål for det indlæringsniveau, der tilstræbes i undervisningen.

Opgave 1.1

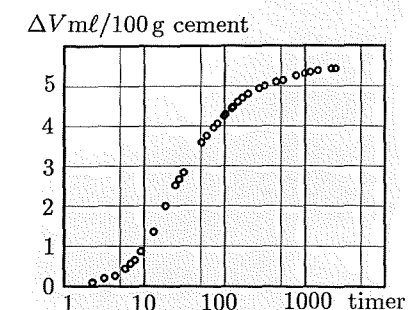
□ **Molær masse af isopren**

(2 min.)

Isopren er en såkaldt **polyfunktionel monomer**; molekylet indeholder to umættede dobbeltbindinger mellem kulstofatomer, som kan danne tværbindinger til andre molekyler ved en polymerisationsproces. Naturgummi er f.eks. en **poly-isopren** forbindelse



Figur 1.38. Et dansk udviklet udstyr til måling af kemisk svind i hærdende cementpasta. Udstyret, der er termostatstyret, kan samtidig registrere det kemiske svind i op til 6 prøver af cementpasta (Konometer, fabrikat Lolk).



Figur 1.39. Kemisk svind, målt på hydratiserende cementpasta. Cementtype: PC(R/HS/EA/W), 20°C, v/c -forhold 0.50 (Geiker M: Studies of Portland Cement Hydration).

dannet ved polymerisation af isoprenmolekyler, der har formelen: C_5H_8 . Beregn den molære masse M af isopren!

Opgave 1.2

Stofmængdeberegning, tricalciumsilikat (3 min.)

Mineralet **tricalciumsilikat** er en vigtig bestanddel af **portlandcement**; tricalciumsilikat har formelenheden: $3CaO \cdot SiO_2$. Komponenternes molære masser er: $M(Ca)$: 40.08 g/mol; $M(O)$: 16.00 g/mol og $M(Si)$: 28.09 g/mol. Beregn stofmængden n i 1.00 kg tricalciumsilikat!

Opgave 1.3

Relativ atommasse, naturligt forekommende jern Fe (3 min.)

Naturligt forekommende jern Fe er sammensat af fire **isotoper**: $^{54}_{26}Fe$ med $A_r = 53.9396$ udgør 5.8% af atomerne; $^{56}_{26}Fe$ med $A_r = 55.9349$ udgør 91.8% af atomerne; $^{57}_{26}Fe$ med $A_r = 56.9354$ udgør 2.1% af atomerne og $^{58}_{26}Fe$ med $A_r = 57.9333$ udgør 0.3% af atomerne. Beregn den relative atommasse A_r af naturligt forekommende jern Fe!

Opgave 1.4

Jernmalms lødighed (6 min.)

Råjern fremstilles bl.a. ud fra naturligt forekommende jernoxider – malme – som **hematit** Fe_2O_3 og **magnetit** Fe_3O_4 . Beregn massebrøken w og molbrøken x af Fe i disse to malme!

Opgave 1.5

Absolut fugtindhold i luft (4 min.)

Ved $0^\circ C$ er partialtrykket af mættet vanddamp 611.3 Pa. Vands molære masse M er 18.02 g/mol. Beregn ved anvendelse af **idealgasloven**, hvor mange g vanddamp m der ved denne temperatur er indeholdt i et lokale med dimensionerne: $6.0m \times 2.5m \times 10.0m$, når den **relative luftfugtighed** RF er 80 %!

Opgave 1.6

Massebrøk og molbrøk af kulstof i Cementit (3 min.)

Kulstofholdigt stål indeholder ved rumtemperatur en kemisk forbindelse mellem jern Fe og kulstof C, der inden for metallurgien betegnes "cementit". Cementit er et **jernkarbid** med formelenhed Fe_3C . Beregn massebrøken $w(C)$ og molbrøken $x(C)$ af kulstof i cementit! Komponenternes molære masser er: $M(Fe)$ 55.847 g/mol og $M(C)$ 12.011 g/mol.

Opgave 1.7

Molær koncentration af chloridioner (4 min.)

Chloridpåvirkning af beton kan under visse omstændigheder føre til alvorlig korrosion af det indstøbte armeringsjern. I en artikel, der beskriver laboratorieforsøg med indtrængning af chloridioner i beton, refereres til en vandig 1.00 molal NaCl-opløsning. Opløsningens densitet ρ er opgivet til 1.036 g/cm^3 . Beregn den molære koncentration $[Cl^-]$ af chloridioner i den benyttede opløsning! Komponenternes molære masser: $M(NaCl)$ 58.44 g/mol; $M(H_2O)$ 18.02 g/mol.

Opgave 1.8

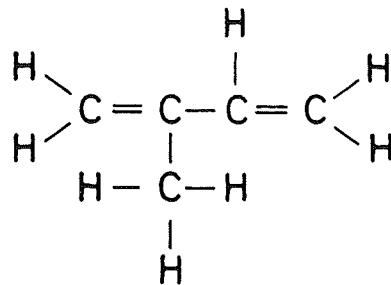
Omregning af tekniske enheder (5 min.)

I *CRC Handbook of Chemistry and Physics* angives følgende data for træfiberproduktet "Insulite": densitet $\rho = 16.2$ pound/cubic foot, og varmekonduktivitet $\lambda = 0.34 \text{ BTU} \cdot \text{inch/h} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ F$. Følgende omregningsværdier er givne: 1 BTU ("British Thermal Unit") = 1055.9 J; 1 pound = 0.4536 kg; 1 inch = 0.0254 m; 1 ft = 0.3048 m og $1^\circ F = \frac{5}{9}^\circ C$. Beregn densitet ρ og varmekonduktivitet λ for dette træfiberprodukt i SI-enhederne kg/m^3 og W/mK !

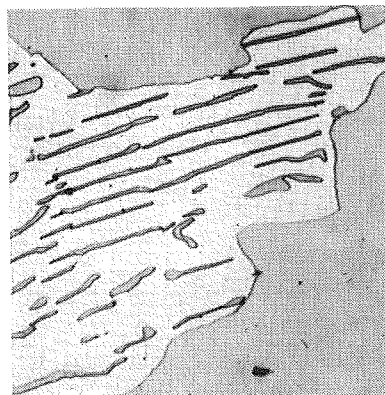
Opgave 1.9

Gaskonstanten med tryk enhed Torr (6 min.)

I litteraturen angives **idealgasloven** undertiden med andre tryk- og volumenenheder end dem, der er standardiserede i SI-systemet. Bestem talværdien for gaskonstanten R



Figur 1.40. Konfiguration af et isoprenmolekyle C_5H_8 . Naturgummi er poly-isopren; desuden er isopren en vigtig bestanddel af mange kunstgummityper.



Figur 1.41. Typisk mikrostruktur af et kulstofholdigt stål. Mørke lameller af cementit Fe_3C ses udfældet i en lys grundmasse af ferrit, der er kulstoffattig Fe; den viste struktur kaldes perlit. Forstørrelse 1000 \times .

med enheden $\ell \cdot \text{Torr/mol} \cdot K$, og beregn med denne værdi af R trykket p (Torr) i 30 g af en ideal gas under følgende forudsætninger: $V = 15.0 \ell$; $\theta = 22.0^\circ C$; $M = 42.00 \text{ g/mol}$. Trykenheden $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Hg} = 1/760 \text{ atm}$.

Opgave 1.10

Relativ og absolut luftfugtighed (8 min.)

Ved $25^\circ C$ er partialtrykket af mættet vanddamp $p_m = 3169.1 \text{ Pa}$. Beregn a) den relative fugtighed RF i luft, der ved $25^\circ C$ har et absolut fugtindhold på 12.0 g/m^3 , b) partialtrykket p af vanddamp i $25^\circ C$ varm luft, der har en relativ luftfugtighed RF på 10%, samt c) det absolute fugtindhold i luft, der ved $25^\circ C$ har en relativ luftfugtighed RF på 30%! Ved beregninger forudsættes vanddamp i luft at følge idealgasloven.

Opgave 1.11

Gasmængdeberegning ved permeabilitetsforsøg (12 min.)

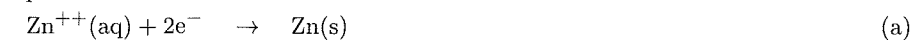
Ved et laboratorieforsøg måles en betons permeabilitet ved gennempresning af **nitrogen** N_2 . Der benyttes til forsøget en trykflaske med volumen 40.0ℓ . Gastrykket i beholderen er 124 atm ved $20^\circ C$. Beregn a) ved anvendelse af **idealgasloven** og b) ved anvendelse af **van der Waals' ligning**, hvor mange kg $N_2(g)$ der må forventes at være i trykflasken! $M(N_2) = 28.02 \text{ g/mol}$.

Opgave 1.12

Forzinkning ved elektrolyse (8 min.)

Emner af stål kan effektivt beskyttes mod korrosion ved overfladebelægning med metallisk zink Zn. Den korrosionsbeskyttende virkning beror på, at Zn er et mindre ædelt metal end jern Fe; i et korrosivt miljø vil Zn danne **anode** og det underliggende Fe vil optræde som **katode**. Ved galvanisk korrosion tæres anodemetallet – her Zn – medens katodemetallet forbliver intakt. Zinkbelægningen fungerer derved som en såkaldt "offeranode".

Forzinkning af mindre stålemner kan ske ved **elektrolyse** i et bad der indeholder opløste zinksalte. Under elektrolysen **reduceres** $Zn^{++}(aq)$ og udfældes som metallisk Zn på katoden.



Ved en proces har man målt, at der ved konstant strømstyrke udfældes 1500 g Zn pr. time i et elektrolysebad. Beregn strømstyrken i (A) i badet! $M(Zn) = 65.39 \text{ g/mol}$.

Opgave 1.13

Kritisk temperatur og tryk for industrigas (15 min.)

Til industrielle opvarmningsformål benyttes hyppigt brændgasser som **propan** C_3H_8 , **butan** C_4H_{10} eller en blanding af disse to gasarter. I *CRC Handbook of Chemistry and Physics* angives følgende van der Waals' konstanter for propan og butan:

Gasart	Kem. betegnelse	$a \ell^2 \cdot \text{atm/mol}^2$	$b \ell/\text{mol}$
Propan	C_3H_8	8.664	0.08445
Butan	C_4H_{10}	14.47	0.1226

a) omregn disse van der Waals' konstanter til SI-enheder, og b) beregn kritisk temperatur ($^\circ C$) og c) kritisk tryk p (atm) for propan og butan. d) angiv om propan- og butangas kan opbevares på flydende form i trykflasker ved rumtemperatur!

Opgave 1.14

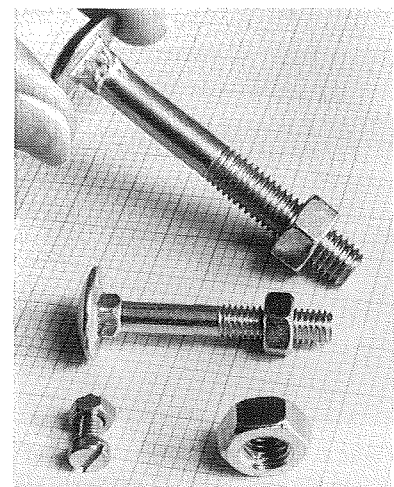
Revnedannelse ved varmhærdning af beton (15 min.)

Opvarmes beton hurtigt, f.eks. i forbindelse med varmhærdning, opstår der **overtryk** i luftporene i betonen. Dette overtryk kan i nyudstøbt beton fremkalde skadelige **revnedannelser**, hvis temperaturstigningen ikke afpasses efter betonens styrkeudvikling.

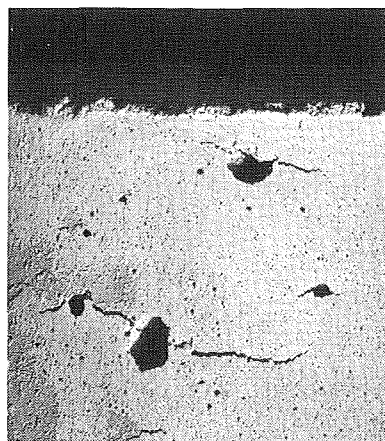
Gennemfør en vurdering af trykændringer i følgende ideale model af en luftpore i en beton: Et stift, afspærret beholder volumen V indeholder fugtmættet atmosfærisk luft ved $20^\circ C$; totaltrykket i beholderen er $p_1 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$. I beholderens bund er der så meget vand, at luften i beholderen holdes fugtmættet under en opvarmning. Temperaturen i beholderen hæves til $50^\circ C$. Beregn i denne tilstand ligevægtstrykket

Relativ luftfugtighed

$$RF = \frac{\text{aktuelt partialtryk}}{\text{mætningsdamptryk}}$$



Figur 1.42. Eksempler på stålemner, der er korrosionsbeskyttede ved elektrolytisk forzinkning. Den elektrolytiske metode benyttes især til forzinkning af mindre masseartikler.



Figur 1.43. Eksempel på revnedannelser i nyudstøbt, hærdende beton, fremkaldt af overtryk i luftporer under opvarmning (CBI Handlingar 43, 1972).

p_2 (atm) og trykstigningen $\Delta p = p_2 - p_1$ (atm). Det forudsættes, at blandingen af atmosfærisk luft og vanddamp er en ideal gasblanding.

Opgave 1.15

□ **Volumenkontraktion ved opløsning af NaOH i vand** (8 min.)

I opløsninger kan **intermolekylære** kræfter mellem det opløste stof og opløsningsmidlet indvirke på voluminet af opløsningen. Denne molekylære effekt kan bl.a. iagttages ved fremstilling af koncentrerede saltopløsninger: blandingens volumen vil normalt være mærkbart mindre end summen af komponenternes volumener.

CRC Handbook of Chemistry and Physics angiver, at densiteten af en 30 vægt-% opløsning af natriumhydroxid NaOH i vand er $\rho = 1.3277 \text{ g/cm}^3$ ved 20°C . Ved denne temperatur er densiteten ρ af H_2O og NaOH 0.9982 g/cm^3 hhv. 2.130 g/cm^3 . Molær masse af NaOH er 40.01 g/mol . Antag 1000 ml 30 vægt-% NaOH-opløsning. Beregn summen af $V(\text{H}_2\text{O})$ og $V(\text{NaOH})$ ml før blanding, og beregn volumenkontraktionen i (ml) og i (%), der er fremkaldt af intermolekylære kræfter i opløsningen!

Opgave 1.16

□ **Afsprængning af betondæklag ved armeringskorrosion** (8 min.)

I hærdnet beton sikrer et overskud af **calciumhydroxid** $\text{Ca}(\text{OH})_2$ normalt at porevæsken er stærkt **basisk** med $\text{pH} \approx 12.6$. Ved denne høje pH -værdi modvirkes korrosion af den indstøbte armering, idet der udfældes et tæt, beskyttende lag af **jernoxider** på overfladen af armeringen – jernet "passiveres". Under påvirkning af luftens kuldioxid CO_2 kan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – især i porøse betoner – gradvist omdannes til calciumkarbonat CaCO_3 . I en således **karbonatiseret** beton er pH aftaget til ca. 8; ved denne pH -værdi kan det beskyttende passiveringslag på armeringen nedbrydes. Med tilgang af oxygen og fugt kan armeringsjern i en karbonatiseret beton nedbrydes ved elektrolytisk korrosion efter følgende reaktionsskema



Den dannede **ferrohydroxid** $\text{Fe}(\text{OH})_2$ er et fast stof, der har et større volumen end det jern, Fe, der er omdannet; korrosionsprocessen (a) kan derfor afsprænge betondæklaget over den angrebne armering.

I CRC Handbook of Chemistry and Physics angives densiteten ρ for jern Fe og ferrohydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_2$ til 7.86 g/cm^3 hhv. 3.4 g/cm^3 . Beregn herudfra, hvor stor volumentilvæksten af fast stof er i % ved omdannelsen (a)!

Opgave 1.17

□ **Fremstilling af NaCl-opløsning til forsøg** (10 min.)

Ved en laboratorieundersøgelse af betons **alkaliskreaktivitet** skal der fremstilles en vandig opløsning af NaCl med molær koncentration $c = 4.00 \text{ mol/l}$. Opløsningen fremstilles på følgende måde: En **stofmængde** på 4.00 mol NaCl afvejes og kommes i en 1000 ml målekolbe. Ved tilsætning af vand afstemmes opløsningen til 1000 ml ved 20°C . Den færdige opløsning har densiteten $\rho = 1.150 \text{ g/cm}^3$. Bestem a) hvor mange g NaCl der skal afvejes til opløsningen, b) opløsningens indhold af NaCl i vægt-% samt c) molaliteten \tilde{m} af NaCl i opløsningen!

Opgave 1.18

□ **Elektrisk ladmængde i opløsning af ioner** (5 min.)

Antag 1.00 l vand der indeholder 100 g opløst og fuldstændigt dissocieret CaCl_2 . Beregn størrelsen af den **positive** elektriske ladning Q^+ (C) der udgøres af Ca^{++} -ioner i opløsningen og den **negative** elektriske ladning Q^- (C) der udgøres af Cl^- -ioner i opløsningen. Beregn, hvor længe en strøm på 1 amp skal løbe gennem en leder for at overføre en elektrisk ladning svarende til Q^- (C)! $M(\text{CaCl}_2) = 111.0 \text{ g/mol}$.

Opgave 1.19

□ **Typiske molekylafstande i fugtig atmosfærisk luft** (10 min.)

Antag 1 m^3 fugtig atmosfærisk luft, der ved 20°C har en relativ luftfugtighed $RF = 80\%$. Den atmosfæriske luft og vanddampen forudsættes at være en ideal gasblanding. Ved 20°C er partialtrykket af mættet vanddamp 2338.4 Pa . Beregn herudfra a) den gennemsnitlige afstand i (Å) mellem gasmolekylerne i luftblandingen, b) den gennemsnitlige afstand i (Å) mellem vandmolekylerne i luften samt c) hvor mange % af gasmolekylerne der udgøres af H_2O -molekyler!



Figur 1.44. Armeringsjern, der udsættes for fugt og ilt i et pH-neutralt miljø, vil hurtigt korrodere. Da de dannede korrosionsprodukter har et større volumen end det omdannede jern, afsprænges betonen over armeringen.

Litteratur

Til underbygning af det stof, der er gennemgået i kapitel 1, kan følgende litteratur og supplerende læsning anbefales.

Referencer

I kapitel 1 er der en række steder henvist til litteraturen; den efterstående liste indeholder en fuldstændig beskrivelse af de benyttede referencer.

- Hill, T.L.: *Lectures on Matter & Equilibrium*, W.A.Benjamin, Inc., New York 1966.
- Atkins, P.W.: *Physical Chemistry*, Oxford University Press 1986.
- Dansk Standardiseringsråd: *Standarder for SI-enheder, Fysiske størrelser, måleenheder og symboler*, Håndbog 3, 1.udg. 1985.
- Weast, R.C. (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Florida 1983.
- Lea, F.M.: *The Chemistry of Cement and Concrete*, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1956.
- Geiker, M.: *Studies of Portland Cement Hydration*, Institute of Mineral Industry, Technical University of Denmark, Lyngby 1983.
- Alexanderson, J.: *Strength Losses in Heat Cured Concrete*, CBI Handlingar Nr. 43, Stockholm 1972.

Supplerende litteratur

Et grundlæggende tabelværk med meget omfattende og a jourførte data for stoffers kemiske og fysiske egenskaber er:

- Weast, R.C. (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Florida.

Dette tabelværk opdateres og genudgives løbende; omfang og indhold taget i betragtning, er der tale om et prisbilligt opslagsværk. En mere overskuelig, og i mange tilfælde fyldestgørende samling af stofdata, findes i det udmærkede tabelværk:

- Andersen, Jespersgaard & Østergaard: *Databog, fysik kemi*, F&K forlaget, København.

Et anbefalelsesværdigt, kemisk opslagsværk, med en omfattende gennemgang af kemiske forbindelser og deres kemiske og fysiske egenskaber, kan findes i det klassiske værk:

- Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Watter de Gruyter, Berlin.

En unik nøgle til stofdata for cementkemiske forbindelser og til arbejdet med cementkemiske beregninger foreligger i værket:

- Babushkin, Matveyev & Mchedlov-Petrosyan: *Thermodynamics of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin.

der er en stærkt omarbejdet og udvidet udgave af det kendte værk: *Thermodynamik der Silikate* af Mchedlov-Petrosyan.

KAPITEL 2

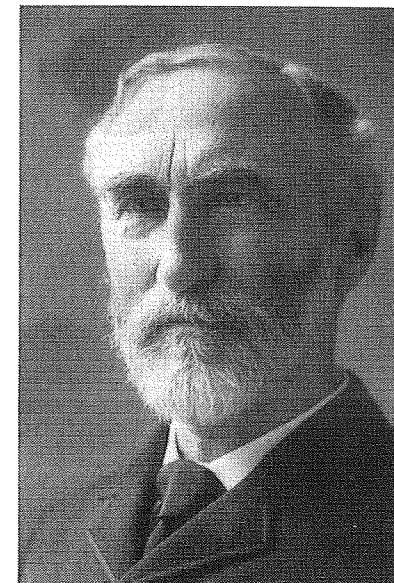
Termodynamiske begreber

Navnet Termodynamik er blevet oversat ved "Læren om varmens bevægende kraft"; navnet markerer den klassiske termodynamiks oprindelse, nemlig studiet af varmekraftmaskinens virkemåde i begyndelsen af 1800-tallet.

Termodynamikken fandt sin klassiske udformning gennem en række afhandlinger af den amerikanske fysiker og kemiker **J.W. Gibbs** i årene 1875 – 1878. Udgangspunktet for Gibbs' termodynamik var bl.a. tidligere arbejder af **Sadi Carnot** (Frankrig), **J.P. Joule** (England), **R. Clausius** (Tyskland) og **W. Thomson**, senere Lord Kelvin (England).

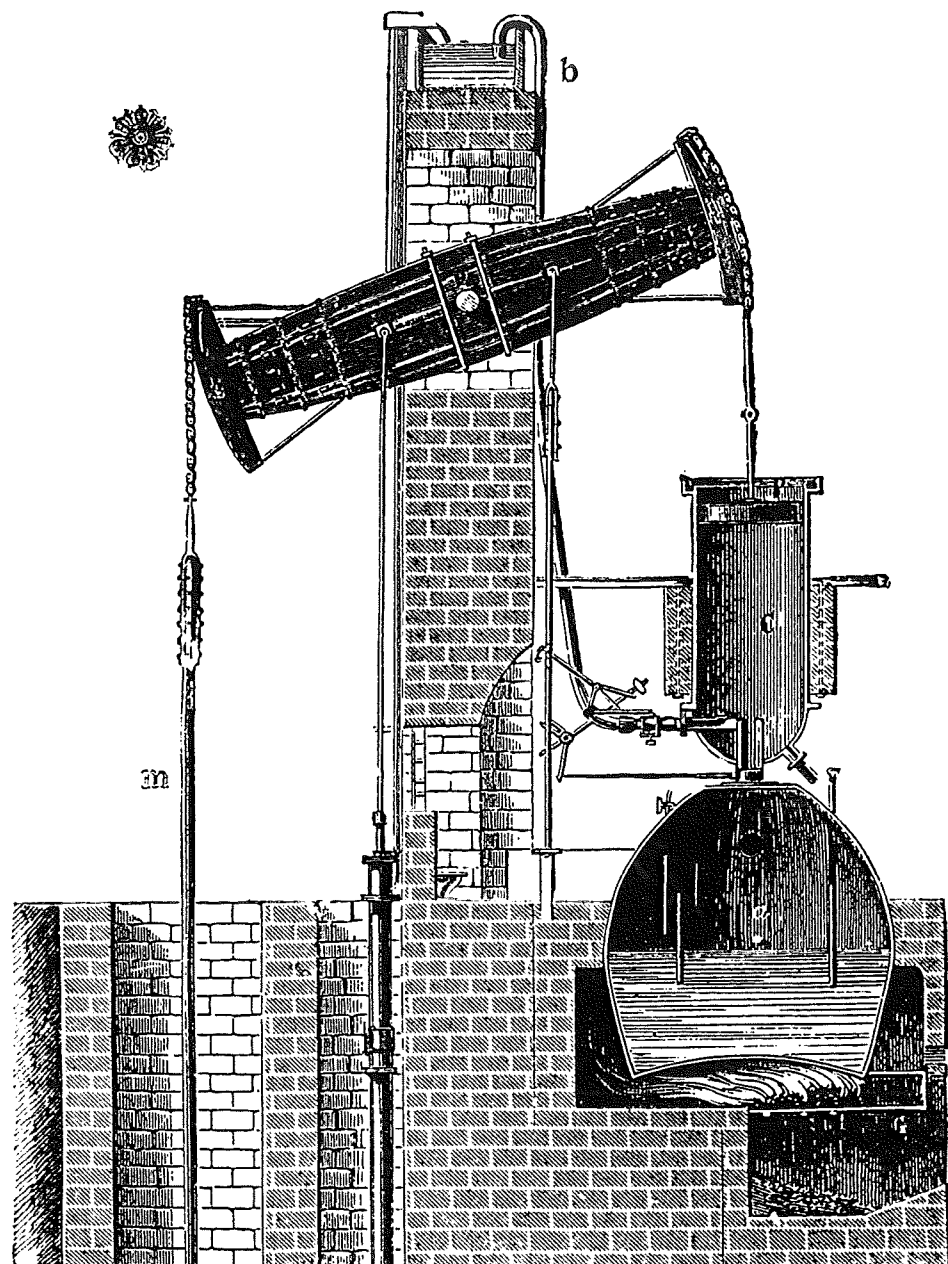
Den klassiske termodynamik – energetikken – kan kort beskrives som læren om makroskopiske systemers energiindhold og om de forskellige energiformes indbyrdes omdannelse i makroskopiske systemer. I denne form er termodynamikken **aksiomatisk**; udgangspunktet er fire centrale postulater – de såkaldte **hovedsætninger**. Ud fra disse sætninger udledes matematisk en række generelle lovmæssigheder for makroskopiske systemers fysiske og kemiske egenskaber.

Termodynamikken gør i sin fremstilling brug af en række præcise termer. Dette kapitel indeholder en oversigt over de vigtigste begreber og definitioner, der anvendes inden for den termodynamiske stofbeskrivelse.



J.W. Gibbs (1839-1903)

Amerikansk fysiker og kemiker, professor i teoretisk fysik ved Yale University.



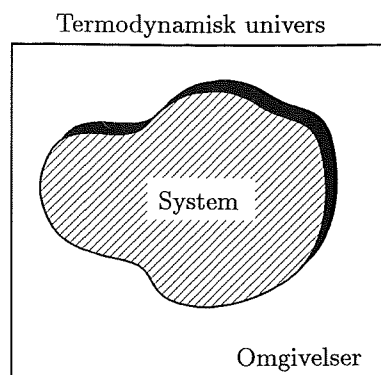
En dampdrevet Newcomen maskine fra ca. 1770; cylinderen må tænkes fyldt med vanddamp – ved indsprøjtning af koldt vand i cylinderen bringes dampen til fortætning, hvorved det ydre lufttryk kan udføre et arbejde ved at drive stemplet ned i cylinderen.

Indhold

2.1 Termodynamisk system	2.2
2.2 Tilstandsbeskrivelse	2.3
2.3 Termodynamiske variable	2.4
2.4 Temperatur	2.5
2.5 Arbejde	2.7
2.6 Varme	2.11
2.7 Termodynamisk proces	2.13
Sammenfatning	2.15
Eksempler	2.17
Øvelser	2.23
Litteratur	2.27

2.1 Termodynamisk system

Alle termodynamiske betragtninger refererer til et *forud* defineret **system**. Et termodynamisk system kan f.eks. være en stofmængde, et emne eller en arbejdende maskine, der på en veldefineret måde er afgrænset fra **omgivelserne**. Grænsefladen mellem system og omgivelser kan være real, som f.eks. en beholdervæg eller overfladen af et emne, eller grænsefladen kan være en tænkt, matematisk snitflade, der afgrænser systemet. Under et betegnes system og omgivelser for det termodynamiske **univers**.



Figur 2.1. Termodynamiske betragtninger refererer til et system, der er afgrænset fra sine omgivelser af en tænkt eller real grænseflade. System og omgivelser udgør det termodynamiske univers.

Termodynamisk system

2.1

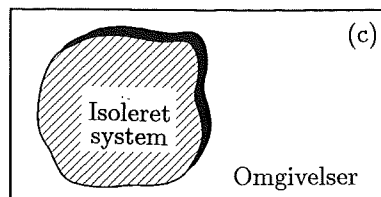
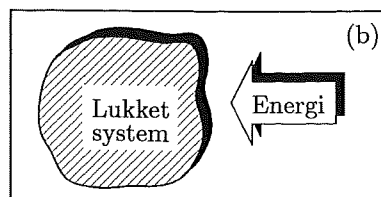
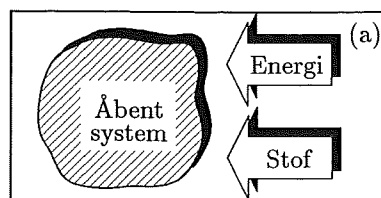
Enhver termodynamisk betragtning refererer til et defineret **system**, der er afgrænset fra sine **omgivelser** af en real eller tænkt grænseflade; system og omgivelser udgør under et det termodynamiske **univers**.

Et termodynamisk system er ikke nødvendigvis bundet til en forud fastlagt geometri. Et system kan f.eks. bestå af en given stofmængde af en gas, der er afgrænset af en cylinder og et bevægeligt stempel. Forskydes stemplet, ændres systemets geometri; den betragtede stofmængde gas udgør stadig – inden for det ændrede volumen – systemet.

Både den kemiske sammensætning og den fysiske tilstand af et termodynamisk system kan ændre sig. Består et system f.eks. af et kg vand $H_2O(l)$, kan det *samme* system efter en proces f.eks. bestå af et kg vanddamp $H_2O(g)$ eller et kg is $H_2O(s)$.

Systemtyper

Termodynamiske systemer kan opdeles i tre typer: **åbne** systemer, **lukkede** systemer og **isolerede** systemer. Det åbne system kan udveksle både **stof** og **energi** med omgivelserne. Det lukkede system kan udveksle **energi** men *ikke* stof med omgivelserne. Det isolerede system har *ingen* vekselvirkning med omgivelserne, idet både stof- og energiudveksling er forhindret.



Figur 2.2. Et åbent termodynamisk system (a) kan udveksle både stof og energi. Et lukket system (b) kan alene udveksle energi, og et isoleret system (c) har ingen vekselvirkninger med omgivelser.

Termodynamiske systemtyper

(2.2)

- Et **åbent** system kan udveksle **stof** og **energi** med omgivelser.
- Et **lukket** system kan alene udveksle **energi** med omgivelser.
- Et **isoleret** system har **ingen vekselvirkning** med omgivelser.

Åbne termodynamiske systemer anvendes f.eks. ved beskrivelse af energiforholdene i forbrændingsmotorer; stofudvekslingen repræsenterer her indtag af brændstof og afgang af forbrændingsprodukter. I den følgende beskrivelse af stofsyste-
mers fysiske og kemiske egenskaber kan vi imidlertid begrænse os til alene at betragte **lukkede** og **isolerede** systemtyper.

■ En trækstang af stål belastes til brud i en trækprøvemaskine; under prøvningen optegnes stålets arbejdslinie ved måling af samhørende værdier for belastning og forlængelse af prøvestang. Efter målingen ønsker man at gennemføre en analyse af stålstangens brudmekaniske egenskaber. Definer til dette formål et termodynamisk system og dets omgivelser, og angiv, hvilken systemtype, der er tale om!

Svar. Det termodynamiske system udgøres af **stålstangen**; grænsefladen mellem system og omgivelser er stangens overflade. Som omgivelser betragtes alt uden for stangens overflade. Der er tale om et **lukket** system, idet systemet under belastningen kan udveksle **energi** men *ikke* stof med omgivelser.

1. Et system består af 1 mol gas, afspærret af en cylinder med et bevægeligt, tætsluttende stempel – angiv systemtype!
2. Temperaturstigningen i en hærdenende, varme- og fugtisolert betonprøve måles i et adiabatisk kalorimeter – hvilken systemtype udgør betonprøven?

3. Et system bestående af 1 kg flydende ethanol C_2H_5OH fordampes ud i atmosfæren – hvilken systemtype udgør den betragtede stofmængde ethanol?
4. Et system defineres som én længdeenhed af en rørfremføring til et ventilationsanlæg – angiv systemtype, når anlægget er i drift!
5. I begyndelsestilstanden består et system af 2 mol hydrogen H_2 ; ved forbrænding optager systemet 1 mol O_2 fra luften og omdannes til et system bestående af 2 mol vand H_2O – hvilken systemtype er der tale om?

2.2 Tilstandsbeskrivelse

Vi har nu angivet principperne for, hvorledes et termodynamisk system afgrænses og defineres; den næste opgave er da at fastlægge, hvorledes systemets tilstand kan beskrives på en entydig måde.

Antag et simpelt system bestående af én, punktformet **partikel** med kendt masse, der er påvirket af jordens tyngdefelt. Til et givet tidspunkt er dette system beskrevet fuldstændigt ved angivelse af partiklens placering i forhold til jorden (x, y, z) , og ved angivelse af partiklens hastighed (v_x, v_y, v_z) . Med kendskab til disse seks koordinater siger vi at systemets **tilstand** er beskrevet.

Betragter vi et mere interessant – og samtidig mere komplekst system – som f.eks. 1 mol af en **ideal gas**, bliver denne form for tilstandsbeskrivelse u håndterlig. En detaljeret beskrivelse af alle gaspartiklernes tilstand ville i dette tilfælde kræve en samtidig angivelse af $6 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}$ størrelser.

Vi når her frem til den første, vigtige afgrænsning af den klassiske termodynamik systembeskrivelse. Den klassiske termodynamik beskriver *alene* systemers **makroskopiske tilstand**; for at beskrive makrotilstanden af 1 mol ideal gas i en stillestående, lukket beholder fuldstændigt, er det kun nødvendigt at angive **to** af idealgassens tre variable (T, p, V) .

Tilstandsbeskrivelse

(2.3)

Den klassiske termodynamik beskriver *alene* systemers **makroskopiske tilstand** og **ændringer** i systemers makroskopiske tilstand.

De størrelser, der benyttes ved angivelse af systemers makroskopiske tilstand, kaldes **tilstandsfunktioner** eller **tilstandsvariable**; betegnelsen angiver, at disse størrelser kun afhænger af systemets tilstand, og er *uafhængig* af, hvorledes den aktuelle tilstand er opnået.

Et simpelt eksempel på tilstandsvariable møder vi i gasloven: $pV = nRT$; denne lov beskriver tilstanden af en ideal gas ved angivelse af tre tilstandsvariable: tryk p , volumen V og absolut temperatur T . Kendes to af disse tilstandsvariable, er systemets tilstand entydigt fastlagt. Vi skal i senere afsnit se, at en række vigtige energistørrelser kan defineres således, at de bliver tilstandsstørrelser.

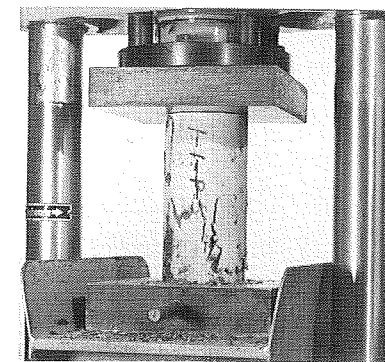
Begrebet **tilstandsvariable** og **tilstandsfunktioner** udtrykker følgende vigtige egenskab: Ændres et system fra tilstand 1 til tilstand 2, afhænger **ændringen** af en given tilstandsvariabel eller tilstandsfunktion alene af systemets **begyndelsestilstand** og **sluttilstand**; ændringen er med andre ord *uafhængig* af den procesvej, der forbinder disse tilstande.

Tilstandsparametre

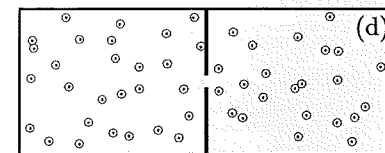
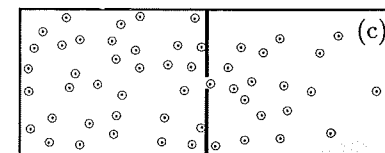
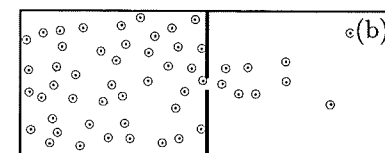
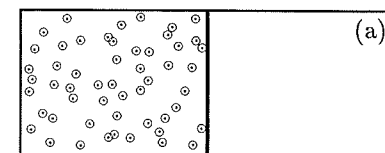
(2.4)

En **tilstandsvariabel** eller **tilstandsfunktion** afhænger kun af systemets tilstand, og er *uafhængig* af den måde tilstanden er opnået på. Ved tilstandsændringer er ændringen af tilstandsvariable og tilstandsfunktioner *alene* bestemt af systemets **begyndelsestilstand** og **sluttilstand**.

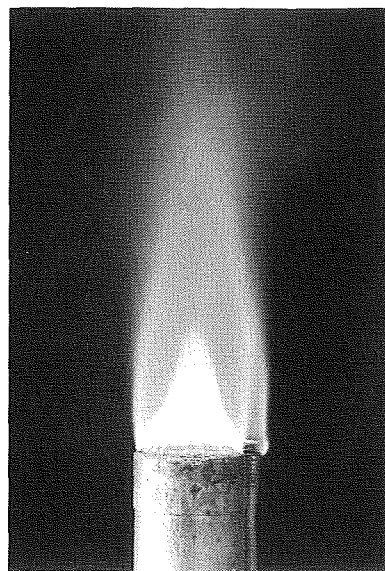
Vi er nu fremme ved den anden vigtige afgrænsning af den klassiske termodynamik systembeskrivelse. Den termodynamiske beskrivelse af systemers makroskopiske tilstand omhandler kun systemer i **termodynamisk ligevægt**. Betragter



Figur 2.3. Et termodynamisk system kan være en betoncylinder, der trykprøves; omgivelserne er i dette tilfælde en prøvemaskine, der udveksler energi med systemet.



Figur 2.4. Ekspansion af en gas ind i et vakuum. I begyndelsestilstanden (a) er alle partikler afspærret i venstre kammervolumen. Skillevæggen åbnes, og gaspartiklerne ekspanderer frit ind i et vakuum (b). Under ekspansionen (b) og (c), er systemet i en tilstand af ikke-ligevægt, hvor gassen ikke kan tilskrives et bestemt tryk p eller temperatur T . I sluttilstanden (d) er systemet på ny i ligevægt. Den klassiske termodynamik behandler alene ligevægtstilstande som (a) og (d).



Figur 2.5. Gasflammen repræsenterer en tilstand af ikke-ligevægt. Den opnåelige temperatur i flammen kan, trods dette, beregnes ved brug af termodynamikkens særlige tilstandsparemetre.

vi f.eks. en gas der ekspanderer ind i et vakuum, kan gassen ikke tilskrives et bestemt tryk p eller en bestemt temperatur T under selve ekspansionen. Gassen er under processen i en tilstand af **ikke-ligevægt**, og tilstanden kan derfor ikke beskrives med simple, makroskopiske variable som p og T .

Ligevægtsforudsætning (2.5)

Den klassiske termodynamik beskriver *alene* systemer, der er i **termodynamisk ligevægt**, og processer, der forbinder **ligevægtstilstande**.

Forudsætningerne (2.3) og (2.5) kan umiddelbart fremstå som en alvorlig begrænsning af termodynamikkens praktiske anvendelighed. Når den klassiske termodynamik – trods dette – er kendetegnet ved en overordentlig generalitet og praktisk anvendelighed, beror dette på ét bestemt forhold: Analysen udføres på **tilstandsvariable** og **tilstandsfunktioner** jf. punkt (2.4). Dette betyder, at man kan beskrive tilstandsændringer ved ikke-ligevægts processer gennem en følge af tænkte ligevægtsprocesser, der forbinder samme start- og sluttilstand, og heri gennem omgå de to nævnte begrænsninger.

- Et system består af 1 kg rent kobber Cu. Angiv mindst 10 forskellige, makroskopiske tilstandsvariable, som kan knyttes til dette system!

Svar. masse m , stofmængde n , volumen V , tryk p , temperatur T , densitet ρ , kompressibilitet κ , termisk udvidelseskoefficient β , varmekapacitet c , specifik elektrisk modstand ρ .

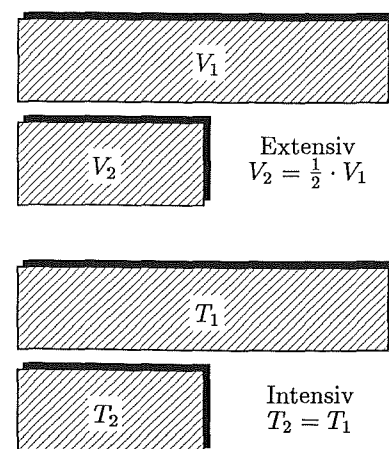
- 1. Et system består af 1 mol ideal gas i ligevægt; hvor mange makroskopiske tilstandsvariable skal være givne, for entydigt at fastlægge gasdensiteten ρ ?
- 2. Antag en vandig opløsning af NaCl i ligevægt; angiv mindst 8 makroskopiske tilstandsvariable for dette system!
- 3. En skål med vand er placeret i et lukket kammer; temperaturen er overalt 20 °C. Vanddampens partialtryk er 1705 Pa. Er der tale om et ligevægtssystem?
- 4. Til 1 l vand tilsættes en given mængde calciumhydroxid Ca(OH)₂. Beskriv tilstanden, når systemet vand + salt har opnået en ligevægtstilstand?
- 5. Et bægerglas med 20 °C varmt vand anbringes i et fryserum ved -18 °C; beskriv ligevægtstilstande og ikke-ligevægts tilstande under den efterfølgende proces!

2.3 Termodynamiske variable

Et termodynamisk systems **tilstand** kan beskrives ved angivelse af et antal målelige, fysiske størrelser for systemet – såkaldte tilstandsvariable. Eksempler på sådanne tilstandsvariable er systemets tryk p , temperatur T , densitet ρ og volumen V . Systemets tilstand vil normalt være fuldstændigt beskrevet ved angivelse af et begrænset antal variable.

Termodynamiske tilstandsvariable kan være **extensive** som f.eks. systemets volumen V , og de kan være **intensive** som f.eks. systemets tryk p og temperatur T . Betydningen heraf er følgende: Extensive variable er proportionale med størrelsen af et valgt system; intensive variable er uafhængige af det valgte systems størrelse. Intensive variable betegnes undertiden **punktvariable**, idet denne type variable – f.eks. temperaturen T – kan knyttes til ethvert "punkt" i systemet.

Forholdet mellem to extensive variable vil normalt danne en intensiv variabel. Denne særlige egenskab udnyttes hyppigt ved beskrivelse af stofsystemer; man danner her intensive variable ved division med systemets **stofmængde** n , ved division med systemets **volumen** V eller ved division med systemets **masse** m . Herved fremkommer **molspecifikke**, **volumenspecifikke** hhv. **massespecifikke** størrelser. Et velkendt eksempel på en volumenspecifik tilstandsvariabel er densiteten ρ , der er systemets masse m divideret med systemets volumen V .



Figur 2.6. Tænkes et homogent stofsystem halveret, vil værdien af en **extensiv** tilstandsvariabel blive halveret, medens værdien af en **intensiv** tilstandsvariabel forbliver uændret.

Termodynamiske variabeltyper (2.6)

- **Intensiv variabel:** en tilstandsvariabel, hvis værdi er **uafhængig** af det valgte systems størrelse (eksempel: temperatur T , tryk p).
- **Extensiv variabel:** en tilstandsvariabel, hvis værdi er **proportional** med det valgte systems størrelse (eksempel: stofmængde n , volumen V).

Anvendelse af specifikke, intensive tilstandsvariable kan i mange tilfælde forenkles beregninger og analyser. Tabeller over stoffers fysiske egenskaber angiver sædvanligvis specifikke stofværdier, dvs. intensive værdier, der er uafhængig af det valgte systems størrelse.

Ved angivelse af tilstandsvariable, der både kan optræde som intensive og extensive størrelser, bør man præcisere variabelens art, således at forvekslinger undgås. Angives f.eks. en specifik varmekapacitet c , bør det altid fremgå af enheder, gennem indices eller ved betegnelse om der er tale om en **molspecifik** eller en **massespecifik** varmekapacitet.

- Idealgasloven på formen: $pV = nRT$ indeholder to **intensive** tilstandsvariable: trykket p og temperaturen T , samt to **extensive** tilstandsvariable: stofmængde n og volumen V . Omskriv idealgasloven til en form, der alene indeholder intensive variable!

Svar. Omskrivningen kan ske enten ved division med systemets volumen V , eller ved division med systemets stofmængde n . I første tilfælde fremkommer

$$p = c_m RT \quad c_m = n/V \text{ angiver gassens molære koncentration}$$

Omskrives ved division med stofmængden n , fås idealgasloven på formen:

$$pv_m = RT \quad v_m = V/n \text{ angiver gassens molære volumen}$$

Begge de to angivne formuleringer af idealgasloven ses hyppigt anvendt i litteraturen

- 1. Opdel størrelserne: densitet ρ , viskositet η , stofmængde n , masse m , kompressibilitet κ , volumen V og molbrøk x i extensive hhv. intensive variable!
- 2. En fysisk størrelse k er angivet med følgende enhed: (kJ/mh°C); angiv om der er tale om en intensiv eller extensiv størrelse!
- 3. Omskriv van der Waals ligning (1.11) til en form, hvor der alene indgår intensive tilstandsvariable i ligningen!
- 4. Hvilken fysisk størrelse skal man multiplicere den massespecifikke varmekapacitet med for at omskrive den til en molspecifik varmekapacitet?
- 5. Angiv mindst 5 intensive og 5 extensive tilstandsvariable for en ideal gasblanding bestående af nitrogen N₂(g) og oxygen O₂(g)!

2.4 Temperatur

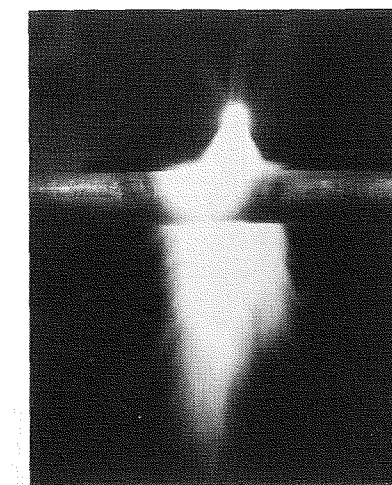
Ved stofbeskrivelser indgår den **termodynamiske temperatur** T som en fundamental størrelse. I 1854 påviste den engelske fysiker *William Thomson*, senere *Lord Kelvin*, at man ud fra termodynamikkens 2. Hovedsætning kunne definere en absolut temperaturstørrelse, der var uafhængig af anvendte termometerstoffer og målemetoder. Enheden for denne termodynamiske temperatur er opkaldt efter sin opfinder: **kelvin** (K).

Termodynamisk temperaturskala

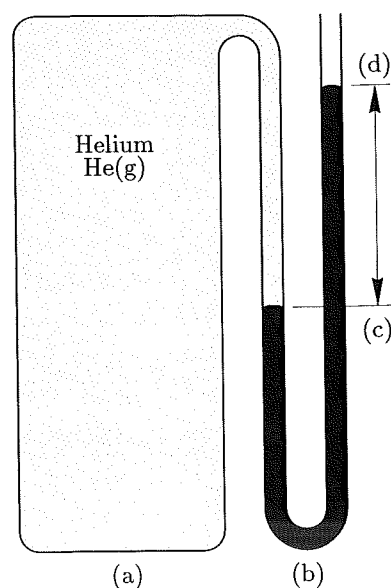
Temperaturen af et stofsystem, f.eks. en gas, er et mål for molekyllernes gennemsnitlige **kinetiske energi**. Jo højere temperaturen er i et stofsystem desto større er molekyllernes gennemsnitlige kinetiske energi. Denne simple, fysiske fortolkning af begrebet temperatur anskueliggør samtidig, at der må eksistere en laveste

	H_{298}^0 (kJ/mol)	G_{298}^0 (kJ/mol)	S_{298}^0 (J/molK)	c_p (J/molK)
(s)	0.0	0.0	28.3	24
(s)	329.7	289.1	164.6	24
(aq)	-531.4	-485.3	-321.7	1
(s)	-705.6	-630.0	109.3	2
(s)	-2691.6	-2260.9	-318.0	2

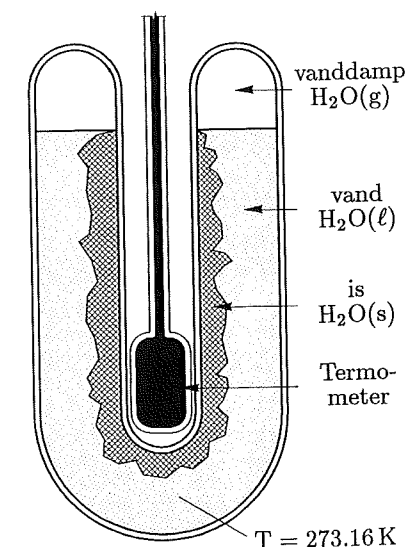
Figur 2.7. I tabeller over stoffers fysiske og kemiske egenskaber benyttes intensive, systemuafhængige størrelser.



Figur 2.8. Temperaturen i et stofsystem er et mål for den gennemsnitlige kinetiske energi af molekyllerne i systemet.



Figur 2.9. Opbygning af et gastermometer, skematisk. En beholder (a) med helium $\text{He}(g)$ er forbundet med et manometer (b). Ved (c) holdes manometrets væskesøjle på et konstant niveau. Ved ligevægt er gasttrykket bestemt af trykhøjden (c)-(d).



Figur 2.10. Kalibreringspunkt i den termodynamiske temperaturskala er vands tripelpunkt, hvor der er fase-ligevægt mellem is, vand og vanddamp i et lukket system; disse tre faser kan kun sameksistere i ligevægt ved én temperatur: 273.16 K.

temperatur, det **absolutte nulpunkt**, hvor molekylerne er i en hviletstand med minimum kinetisk energi.

Den termodynamiske temperatur T kan eksperimentelt fastlægges med et **gastermometer**. Dette termometer udnytter, at trykket p i en **ideal gas** ved konstant volumen V er proportional med den termodynamiske temperatur T

$$p = \frac{n \cdot R}{V} \cdot T = \text{konstant} \cdot T \quad (\text{ideal gas})$$

Ved anvendelse af hydrogen $\text{H}_2(g)$ eller helium $\text{He}(g)$ ved lavt tryk kan idealgastilstanden tilnærmes med stor nøjagtighed. Gastermometeret har tidligere været det grundlæggende instrument ved fundamentale målinger i den termodynamiske temperaturskala.

Til praktisk målebrug er den termodynamiske temperaturskala standardiseret ved international aftale i 1990 ("ITS-90"); denne aftale danner grundlaget for SI-enhedssystemets praktiske temperaturdefinition

Termodynamisk temperatur T (2.7)

Enheden **kelvin** er defineret som brøkdelen $1/273.16$ af vands tripelpunkts termodynamiske temperatur.

Kalibreringspunktet for den termodynamiske temperaturenhed kelvin er vands **tripelpunkt**, dvs. den temperatur, hvor de rene faser is $\text{H}_2\text{O}(s)$, vand $\text{H}_2\text{O}(l)$ og vanddamp $\text{H}_2\text{O}(g)$ er i indbyrdes ligevægt. Tripelpunktets temperatur er $+0.01^\circ\text{C}$.

Ved denne definition er det sikret, at temperaturintervaller i kelvinskalaen er **identiske** med temperaturintervaller i celsiusskalaen. Omregning fra termodynamisk temperatur T til celsiustemperatur θ er dermed:

$$\theta = T - T_0 = T - 273.15 \text{ (}^\circ\text{C)}; \quad T = \theta + T_0 = \theta + 273.15 \text{ (K)} \quad (2.8)$$

Det **absolutte nulpunkt** i den termodynamiske temperaturskala fastlægges ved denne definition til -273.15°C . Det bemærkes, at $T_0 = 273.15 \text{ K}$ er en **eksakt** defineret størrelse.

Andre temperaturenheder

Ved praktiske beregninger må der under tiden refereres til engelsksprogede opslagsværker, hvor temperaturenheden **Fahrenheit** $^\circ\text{F}$ stadig anvendes. Ved omregning af temperaturværdier fra $^\circ\text{F}$ til $^\circ\text{C}$ og omvendt, gælder følgende relationer

Omregning af temperaturværdier (2.9)

Celsiusværdi = $\frac{5}{9} \cdot (\text{Fahrenheitværdi} - 32)$

Fahrenheitværdi = $\frac{9}{5} \cdot \text{Celsiusværdi} + 32$

Ved omregning af temperaturintervaller er $\Delta\text{C} = \frac{5}{9} \cdot \Delta\text{F}$, og $\Delta\text{F} = \frac{9}{5} \cdot \Delta\text{C}$. Disse faktorer benyttes bl.a. ved omregning af fysiske enheder, der indeholder temperaturstørrelser.

I amerikansproget litteratur træffer man undertiden temperaturenheden **Rankine** ($^\circ\text{R}$). Rankineskalaen er en absolut termodynamisk temperaturskala med samme enhed som Fahrenheitskalaen, dvs. **enheden** ($^\circ\text{R}$) er **identisk** med enheden ($^\circ\text{F}$). Disse to enheder er indbyrdes afstemt på samme måde, som enhederne **Kelvin** og **Celsius**. Specielt gælder det, at det absolutte termodynamiske nulpunkt 0°R svarer til -459.67°F .

■ Et system består af en lukket, heliumfyldt beholder med konstant volumen V . I tilstand 1 er trykket $p_1 = 10205 \text{ Pa}$ og temperaturen er 62.5°F . Efter en temperaturændring måles i tilstand 2 et tryk $p_2 = 10304 \text{ Pa}$. Helium $\text{He}(g)$ forudsættes at følge idealgasloven. Beregn den termodynamiske temperatur T_2 (K) i tilstand 2!

Svar. Vi beregner først den termodynamiske temperatur T_1 (K) ved brug af relationerne (2.8) og (2.9)

$$T_1 = \left(\frac{5}{9} \cdot (62.5 - 32)\right) + 273.15 = 290.1 \text{ K}$$

Idealgasloven (1.8) viser, at den termodynamiske temperatur T er proportional med trykket p for en volumenkonstant tilstandsændring; vi kan dermed bestemme den søgte temperatur T_2 ved følgende beregning

$$T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2}{p_1} = 290.1 \text{ K} \cdot \frac{10304 \text{ Pa}}{10205 \text{ Pa}} = 292.9 \text{ K}$$

- 1. Omregn temperaturværdierne: 70.5°F , -63.5°F og 896°F til enhederne ($^\circ\text{C}$) og (K) ved brug af relationerne (2.8) og (2.9)!
- 2. Omregn temperaturværdierne: 0.00°C , 25.0°C og 100.0°C til enhederne ($^\circ\text{F}$) og (K) ved brug af relationerne (2.8) og (2.9)!
- 3. Ved hvilken temperatur er temperaturværdien angivet i ($^\circ\text{F}$) og temperaturværdien angivet i ($^\circ\text{C}$) den samme?
- 4. Givet tabelværdien: $\alpha = 24 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ for aluminiums varmeudvidelseskoefficient; beregn koefficientens værdi med enhed $^\circ\text{F}^{-1}$ og K^{-1} !
- 5. Opstil, analogt til (2.8), et udtryk til omregning fra den termodynamiske temperaturenhed ($^\circ\text{R}$) til ($^\circ\text{F}$), og fra ($^\circ\text{F}$) til ($^\circ\text{R}$)!

2.5 Arbejde

Et termodynamisk system kan tilføres **energi** i form af **arbejde** eller i form af **varme**. Som det fremgår af det følgende, repræsenterer arbejde og varme to fundamentalt forskellige former for energioverførsel.

Arbejde og varme

Ved en **arbejdsproces** overføres energi til systemet gennem en **organiseret** påvirkning, som f.eks. flytning af et stempel; **varmeoverførsel** er i modsætning hertil en **ikke-organiseret** udveksling af kinetisk energi mellem enkeltatomer i grænsefladen mellem system og omgivelser; ved tilfældige stød kan energirige atomer stimulere mindre energirige atomer. Har omgivelserne f.eks. en højere temperatur end systemet, vil disse tilfældige stød resultere i en nettooverførsel af molekylær kinetisk energi til systemet.

Arbejde og varme (2.10)

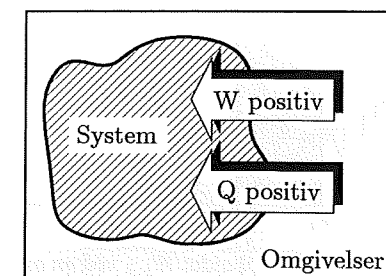
Arbejde og varme er udveksling af **energi** mellem et system og dets omgivelser; arbejde og varme regnes **positiv** når systemet **tilføres** energi.

Arbejde og varme beskriver forskellige former for energiudveksling mellem system og omgivelser – i et termodynamisk sammenhæng har det derfor ikke mening at tale om et systems "indhold" af varme eller arbejde. Det termodynamiske begreb **varme** er en præcist defineret størrelse, der ikke altid svarer til brugen af ordet "varme" i daglig tale. Tilsvarende har det termodynamiske begreb **arbejde** en videre betydning, end det sædvanlige mekaniske arbejdsbegreb har i fysikken.

Den form energien antager i systemet er ikke nødvendigvis bestemt af overførselmåden. En temperaturstigning i et system – dvs. en forøgelse af molekylernes gennemsnitlige kinetiske energi – kan både fremkaldes af energi tilført i form af varme, og energi tilført i form af arbejde.



Figur 2.11. Et termodynamisk system kan bestå af en given stofmængde vand H_2O . Systemet udgøres stadig af denne stofmængde vand, selv om vandet fordampes og omdannes til vanddamp i atmosfæren.



Figur 2.12. Arbejde W og varme Q er udveksling af energi mellem et termodynamisk system og dets omgivelser; ved alle beregninger forudsættes W og Q positiv, når systemet tilføres energi.

Arbejdsbegrebet

Arbejde er forbundet med en **proces**, hvorunder der sker **energiudveksling** mellem et system og dets omgivelser; arbejdet regnes **positiv**, når systemet **tilføres** energi fra omgivelserne.

I termodynamikken optræder forskellige arbejdsformer, som f.eks. **mekanisk arbejde**, **volumenarbejde**, **elektrisk arbejde** og **overfladearbejde**. Det totale arbejde δW udført på et system kan formelt udtrykkes på formen

$$\delta W = \sum Y_i dX_i \quad (2.11)$$

hvor Y_i repræsenterer en generaliseret **kraft**, og dX_i repræsenterer en generaliseret **flytning**. Ved summationen adderes bidrag fra alle aktive arbejdsprocesser. Det gælder alment, at de generaliserede kræfter Y_i er **intensive** variable ("potentialer"), og de tilhørende flytninger dX_i er **extensive** variable ("kvantiteter").

I det følgende omtales de vigtigste arbejdsformer, der indgår i beskrivelsen af stofsystemer.

Mekanisk arbejde

Et mekanisk arbejde δW er defineret ved en **kraft** F multipliceret med en infinitesimal **forskydning** dx i kraftens retning; enhed for arbejde er (J) = (N · m).

Som fysiske størrelser er kraft **F** og flytning **dr** **vektorer**. Et arbejde δW fremkommer derfor formelt som **skalarproduktet** af en virkende kraft **F** og en flytning **dr**; betegnes vinklen mellem vektoren **F** og vektoren **dr** med θ , udtrykker skalarproduktet at

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = |\mathbf{F}| \cos(\theta) \cdot |d\mathbf{r}| = F \cdot dx \quad (2.12)$$

hvor $F = |\mathbf{F}| \cos(\theta)$ angiver kraftens komponent i flytningens retning dx .

I det følgende vil vi, såfremt vektornotationen ikke er væsentlig for beskrivelsen, overalt angive mekanisk arbejde som produktet af en kraft F og en flytning dx i kraftens retning: $\delta W = F dx$.

Udtrykket (2.12) angiver arbejdsbidraget for en **infinitesimal** flytning dx i kraftens retning. For en **endelig** arbejdsproces, hvor kraften $F = F(x)$ er en funktion af flytningen x fra x_1 til x_2 , fremkommer det samlede arbejde $W_{1,2}$ ved integration af disse infinitesimale bidrag, dvs.

$$W_{1,2} = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx \quad (2.13)$$

Betragter vi eksempelvis strækningen af en stålstang i en trækprøvemaskine, angiver $F(x)$ stangens kraftkurve, dvs. kraften F som funktion af stangens forlængelse x . Arbejdet $W_{1,2}$, der udføres på stangen ved en forlængelse fra x_1 til x_2 , er bestemt af integralet (2.13). Størrelsen af arbejdet $W_{1,2}$ er numerisk lig med arealet under den bestrøgne del af kraftkurven $F(x)$ fra x_1 til x_2 .

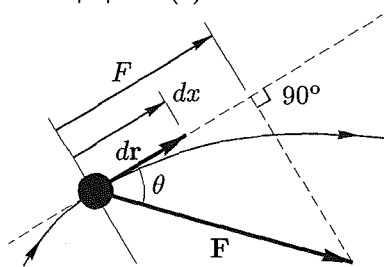
Mekanisk arbejde (2.14)

Arbejdet udført af en ydre **enkeltkraft** F , der virker på et system, er

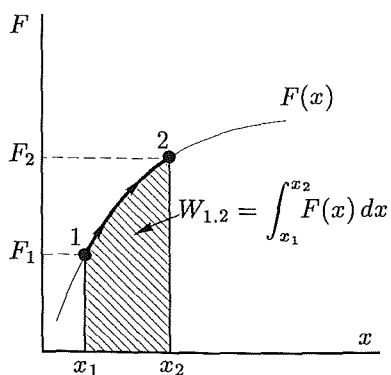
$$\delta W = F dx; \quad W_{1,2} = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx \quad (J) \quad (2.14)$$

hvor δW angiver arbejdet ved en **infinitesimal** flytning dx i kraftens retning, og $W_{1,2}$ angiver arbejdet ved en **endelig** arbejdsproces, hvorunder kraften $F = F(x)$ er en funktion af flytningen fra x_1 til x_2 . Arbejde udført af omgivelser **på** system regnes **positiv**.

$$F = |\mathbf{F}| \cdot \cos(\theta)$$



Figur 2.13. Kraft **F** og flytning **dr** er vektorstørrelser. Arbejdet δW , er skalarproduktet $\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$. Betegnes flytningens størrelse dx , og kraftens komponent i flytningens retning F , er $\delta W = F dx$.



Figur 2.14. Arbejdet $W_{1,2}$ ved en arbejdsproces, hvor kraften $F(x)$ er en funktion af flytningen x , er numerisk lig med arealet under den bestrøgne del af kraftkurven $F(x)$ fra x_1 til x_2 .

Volumenarbejde

Inden for termodynamikken optræder arbejdsbidrag hyppigt i forbindelse med sammentrykning eller udvidelse af stofsystemer – det såkaldte **volumenarbejde**. Antag et system bestående af n mol af en ideal gas, der er indesluttet i en cylinder under et friktionsløst stempel. Gastrykket betegnes p , og stemplets areal betegnes ved A . For at opretholde ligevægt i dette system, må stemplet være påvirket af en ydre kraft $F = p \cdot A$.

Stemplet forskydes nu langsomt en differential vejlængde dx ind i cylinderen; under bevægelsen forudsættes kraften F at være konstant. Ved denne forskydning udfører omgivelserne et **positivt** arbejde δW på systemet, da flytningen sker i kraftens retning. Det udførte arbejde δW på systemet er

$$\delta W = F \cdot dx = p \cdot A \cdot dx = -p \cdot dV \quad (2.15)$$

hvor det ved den sidste omskrivning er benyttet, at $dV = -A \cdot dx$.

Udtrykket (2.15) er almenlydlig for **hydrostatisk** systemer, uanset systemets formændring under processen; et hydrostatisk system er et gas- eller væskesystemer, hvori trykket p er ens i alle retninger.

Det udførte arbejde W ved en **endelig** proces beregnes ved integration af (2.15); kendes ligevægtstrykket $p = p(V)$ som funktion af systemets volumen V , er arbejdet $W_{1,2}$ ved en ændring af systemets volumen fra V_1 til V_2 bestemt af

$$W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (2.16)$$

Afbildes denne arbejdsproces i et pV -koordinatsystem, er arbejdet $W_{1,2}$ numerisk lig med arealet under den bestrøgne del af kurven $p(V)$ fra V_1 til V_2 .

Volumenarbejde (2.17)

Arbejdet udført på et **hydrostatisk** system med indre ligevægtstryk p , er

$$\delta W = -pdV; \quad W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (J) \quad (2.17)$$

hvor δW angiver arbejdet ved en **infinitesimal** volumenændring dV , og $W_{1,2}$ angiver arbejdet ved en **endelig** arbejdsproces, hvorunder ligevægtstrykket $p = p(V)$ er en funktion af voluminet V fra V_1 til V_2 . Arbejde udført af omgivelser **på** system regnes **positiv**.

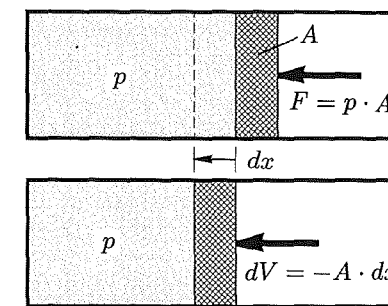
Volumenarbejde af den her nævnte art optræder almindeligt i forbindelse med tilstandsændringer i gassystemer.

Overfladearbejde

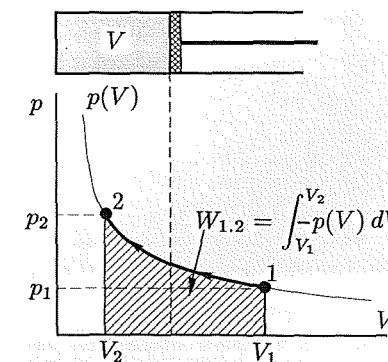
I væsker og faste stoffer er molekylernes energiniveau højere i overfladen af et stof end inde i stoffet. Der skal derfor udføres et **positivt** arbejde på et system for at øge dets overfladeareal. Denne overfladeeffekt optræder både i væsker og i faste stoffer. I væskesystemer giver effekten sig synligt tilkende i form af en **overfladespænding** σ ; i faste stoffer kan effekten ikke umiddelbart ses. Ved den termodynamiske beskrivelse af stofsystemer med stor specifik overflade, indgår dette arbejdsbidrag som en vigtig størrelse.

Antag et system, hvor en hinde af sæbevand er udspændt mellem en U-formet trådramme og en bevægelig tråd af længden L . I væskhindens to overflader virker en **overfladespænding** σ , der søger at trække hinden sammen til dråbeform. For at opveje overfladespændingen i væskhindens overflader, må omgivelserne påvirke den bevægelige tråd med en kraft $F = 2\sigma L$. Antag nu, at den bevægelige tråd forskydes differentialt dx i kraftens retning; herved udføres et **positivt** arbejde δW på systemet

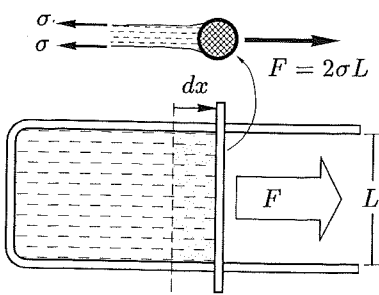
$$\delta W = F \cdot dx = 2 \cdot \sigma \cdot L \cdot dx = \sigma \cdot dA \quad (2.18)$$



Figur 2.15. Volumenarbejde optræder bl.a. ved sammentrykning eller ekspansion af en gas, der er indesluttet i en cylinder under et friktionsløst stempel. Gassen er i ligevægt ved trykket p , når der virker en ydre kraft $F = A \cdot p$ på stemplet. Forskydes stemplet differentialt dx , udføres et arbejde $\delta W = -p \cdot dV$ på gassen.



Figur 2.16. Den numeriske værdi af et volumenarbejde $W_{1,2}$, hvorunder ligevægtstrykket $p = p(V)$, svarer til arealet under den bestrøgne del af kurven $p(V)$ fra V_1 til V_2 .



Figur 2.17. På grund af væskers og faste stoffers overfladespænding σ er der et arbejde $\delta W = \sigma \cdot dA$ forbundet med at danne en ny overflade dA . En fri overflade repræsenterer derfor en karakteristisk overfladeenergi pr arealenhed.

Ved den sidste omskrivning er det benyttet, at systemets samlede overflade A er øget med $dA = 2 \cdot L \cdot dx$ ved trådens flytning; faktoren 2 fremkommer, fordi sæbehinden har to grænseflader til den omgivende luft.

Udtrykket (2.18) kan vises at være almenlydigt for arbejdet ved dannelse af ny overflade i stofsystemer; sammenfattende har vi dermed

Overfladearbejde (2.19)

Arbejdet udført på et system med konstant overfladespænding σ er

$$\delta W = \sigma \cdot dA; \quad W_{1,2} = \int_{A_1}^{A_2} \sigma dA = \sigma \cdot (A_2 - A_1) \quad (\text{J})$$

hvor δW angiver arbejdet ved en **infinitesimal** forøgelse af systemets overflade dA , og $W_{1,2}$ angiver arbejdet ved en **endelig** proces, hvorunder systemets overfladeareal A forøges fra A_1 til A_2 . Arbejde udført af omgivelser på system regnes **positiv**.

Elektrisk arbejde

Anbringes en **elektrisk ladning** dQ (C) i et **elektrostatisk felt**, vil ladningen blive påvirket af en **kraft** F , hvis størrelse er bestemt af feltstyrken (volt/meter) på stedet. En flytning dx af ladningen i feltet vil derfor være forbundet med en arbejdsproces – et **elektrisk arbejde** $F dx$.

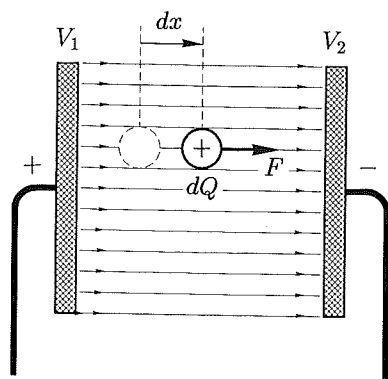
I elektrokemien, der bl.a. behandler elektrokemisk korrosion, indgår det elektriske arbejde som en vigtig regnestørrelse. I kapitel 6: *Elektrokemi* uddybes beskrivelsen af denne termodynamiske arbejdsstørrelse; i det følgende angives alene det opstillede udtryk for elektrisk arbejde.

Elektrisk arbejde (2.20)

Arbejdet udført på en **elektrisk ladning** dQ , der i et **elektrisk felt** overføres fra potentialet V_a til potentialet V_b , er

$$\delta W = (V_b - V_a)dQ; \quad W = (V_b - V_a)Q \quad (\text{J})$$

hvor dQ er den elektriske ladning regnet med **fortegn**. Arbejde udført af omgivelser på system regnes **positiv**.



Figur 2.18. Et elektrostatisk felt påvirker enhver elektrisk ladning dQ med en kraft F . En flytning dx af ladningen i feltet er derfor forbundet med et arbejde $F dx$ – det såkaldte elektriske arbejde.

■ Et system består af 2 mol ideal gas. I begyndelsestilstanden er gassens volumen $V_1 = 20.0 \ell$. Gassen sammentrykkes langsomt til et volumen $V_2 = 10.0 \ell$. Under sammentrykningen forudsættes gassen at have et jævnt fordelt hydrostatisk tryk $p(V)$, og en konstant temperatur $T = 293.15 \text{ K}$. Beregn størrelsen af det volumenarbejde $W_{1,2}$ der udføres på systemet!

■ Svar. Ved anvendelse af idealgasloven (1.8) kan $p(V)$ under processen bestemmes

$$p(V) = \frac{nRT}{V}$$

Det udførte arbejde $W_{1,2}$ beregnes ved brug af (2.17)

$$W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT d \ln(V) = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Ved indsætning af talværdier fås det søgte volumenarbejde

$$W_{1,2} = -2 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J/molK} \cdot 293.15 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{10.0}{20.0}\right) = 3377 \text{ J}$$

- 1. Et system med massen $m = 100.0 \text{ kg}$ hæves 10.0 m i tyngdefeltet; beregn arbejdet $W_{1,2}$ der udføres på systemet! ($g = 9.81 \text{ m/s}^2$)
- 2. Ved konstant temperatur, 20.0°C , komprimeres 3 mol ideal gas fra $V_1 = 70.0 \ell$ til $V_2 = 50.0 \ell$; beregn det udførte volumenarbejde $W_{1,2}$ på systemet!
- 3. Et system af 1.00 kg ideal He(g) ved $\theta = 0.0^\circ\text{C}$ og $p_1 = 101325 \text{ Pa}$ komprimeres ved konstant temperatur til $p_2 = 250000 \text{ Pa}$. Beregn volumenarbejde $W_{1,2}$!
- 4. En negativ elektrisk ladning $Q = 100 \text{ C}$ føres fra potentialet $V_a = -10.0 \text{ V}$ til $V_b = 15.0 \text{ V}$; beregn det elektriske arbejde W der udføres på ladningen!
- 5. En 1.00 m lang, lineærelastisk stålstang med diameter $d = 10.0 \text{ mm}$ påføres en trækbelastning F , der langsomt øges fra $F_1 = 0 \text{ N}$ til $F_2 = 8000 \text{ N}$. Stålets E-modul er $2.1 \cdot 10^5 \text{ MPa}$. Beregn arbejdet $W_{1,2}$ under processen!

2.6 Varme

Varme er den form for energioverførsel, der fremkaldes af en temperaturforskel mellem system og omgivelser. I termodynamikken er **varme** og **arbejde** to forskellige former for **energiudveksling** mellem system og omgivelser.

Arbejdsprocessen overfører energi til eller fra et system gennem en **organiseret** påvirkning. Volumenarbejde er f.eks. knyttet til en samtidig og ordnet forskydning af en grænseflade mellem system og omgivelser, svarende til bevægelsen af et stempel i en cylinder.

Varmeoverførsel er en tilfældig, **ikke-organiseret** udveksling af kinetisk energi mellem enkeltatomer i grænsefladen mellem system og omgivelser. Energirige atomer kan gennem tilfældige stød stimulere mindre energirige atomer. Har omgivelserne f.eks. en højere temperatur end systemet, vil sådanne tilfældige stødpåvirkninger resultere i en nettooverførsel af molekylærkinetisk energi til systemet.

Det er vigtigt at bemærke, at varme og arbejde beskriver to forskellige former for energiudveksling mellem system og omgivelser – *ikke* to forskellige former for energi. I et termodynamisk sammenhæng har det derfor ingen mening at tale om et systems "indhold" af varme eller "indhold" af arbejde.

Varmeudveksling mellem system og omgivelser beskrives med følgende fortegnstægt: varme **tilført** system regnes **positiv**.

Et systems varmekapacitet

Tilføres et stofsystem en varmemængde δQ fra omgivelserne, vil systemets temperatur stige; temperaturændringen dT vil både afhænge af systemets **stofegenskaber** og af de aktuelle **procesbetingelser**. Denne sammenhæng udtrykkes ved systemets **varmekapacitet** C , der for en differentiel proces er defineret ved

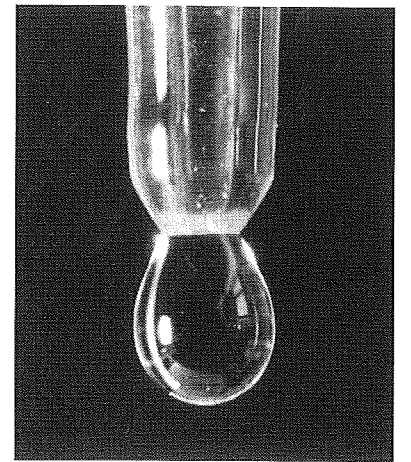
Systems varmekapacitet (2.21)

Et systems **varmekapacitet** C er **defineret** som forholdet mellem tilført varme δQ og temperaturtilvækst dT i systemet

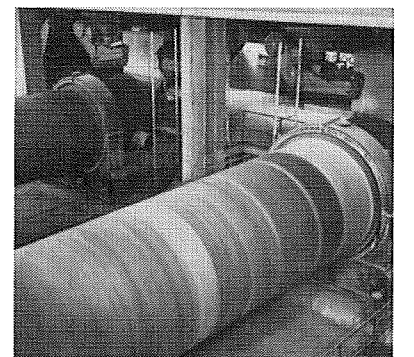
$$C \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\text{tilført varme}}{\text{temperaturtilvækst}} \quad (\text{J/K})$$

Et systems varmekapacitet ved **konstant volumen** betegnes C_v , og varmekapacitet ved **konstant tryk** betegnes C_p . Varmekapaciteten C er en **extensiv** størrelse, idet C afhænger af systemets størrelse. Enheden for et systems varmekapacitet C er (J/K).

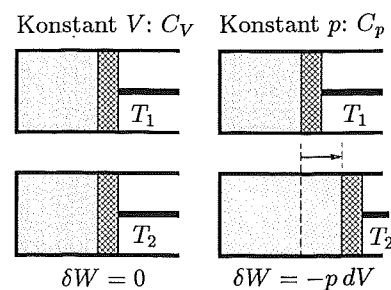
Definitionen af et systems varmekapacitet C skelner mellem varmekapacitet ved konstant volumen C_v , og varmekapacitet ved konstant tryk C_p . For **faste stoffer** og **væsker** er C_v og C_p næsten identiske; for **gasser** er C_p væsentlig større end C_v . Denne forskel i C_p og C_v for gasser beror på følgende:



Figur 2.19. Molekylernes energiniveau er højere i overfladen af en væske, end inde i væsken; denne overfladeeffekt giver sig tilkende ved en overfladespænding σ , der bl.a. fremkalder den karakteristiske ligevægtsform for dråber.



Figur 2.20. Portlandcement har en typisk partikeldimension på $10 \mu\text{m}$, der er opnået ved formaling af cementklinker i rørmøller som vist. Under formalingen medgår en del af den tilførte energi til det arbejde, der er forbundet med forøgelse af de faste klinkermineralers overfladeareal.



Figur 2.21. Opvarmes en gas ved konstant volumen, medgår den tilførte varme alene til opvarmning af gassen. Opvarmes gassen ved konstant tryk, vil en del af den tilførte varme omdannes til et volumenarbejde δW . Den samme temperaturstigning kræver derfor en større varmemængde ved konstant p , end ved konstant V , dvs. $C_p > C_v$.

Opvarmes en gas ved konstant volumen V , medgår den tilførte varme δQ alene til opvarmning af gassen. Opvarmes en gas derimod ved konstant tryk p , vil den tilførte varme δQ dels medgå til opvarmning af gassen, dels omdannes til **volumenarbejde** under gassens temperaturudvidelse.

Ved praktiske beregninger skelner man normalt kun mellem C_v og C_p ved opvarmning eller afkøling af gasser.

Specifik varmekapacitet

Ved tabellering af stofværdier er det hensigtsmæssigt at benytte varmekapaciteten pr. mol stof eller pr. kg stof – den såkaldte **specifikke varmekapacitet** c med enhed (J/mol·K) eller (J/kg·K). Den specifikke varmekapacitet c er en **intensiv variabel**, der er uafhængig af systemets størrelse.

Ved termodynamiske beregninger benyttes i almindelighed den **molspecifikke varmekapacitet**, defineret ved

Molspecifik varmekapacitet (2.22)

Den **molspecifikke varmekapacitet** c af et stof er defineret som forholdet mellem tilført varme δQ pr mol stof og temperaturtilvækst dT

$$c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q}{dT} = \frac{C}{n} = \frac{\text{tilført varme pr. mol stof}}{\text{temperaturtilvækst}} \quad (\text{J/mol K})$$

Molspecifik varmekapacitet ved **konstant volumen** betegnes c_v , og molspecifik varmekapacitet ved **konstant tryk** betegnes c_p . Ved tekniske beregninger benyttes hyppigt den såkaldte **massespecifikke varmekapacitet**, defineret ved

Massespecifik varmekapacitet (2.23)

Den **massespecifikke varmekapacitet** c af et stof er defineret som forholdet mellem tilført varme δQ pr kg stof og temperaturtilvækst dT

$$c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{dT} = \frac{C}{m} = \frac{\text{tilført varme pr. kg stof}}{\text{temperaturtilvækst}} \quad (\text{J/kg K})$$

Massepecifik varmekapacitet ved **konstant volumen** betegnes c_v , og massespecifik varmekapacitet ved **konstant tryk** betegnes c_p .

Opvarmning af stofsystem

Ved opvarmning af et stofsystem over et endeligt temperaturinterval fra T_1 til T_2 , beregnes den nødvendige varme $Q_{1.2}$ ved integration. Forudsættes varmekapaciteten c at være **konstant** i det betragtede temperaturinterval, fås ved brug af (2.22) for 1 mol stof

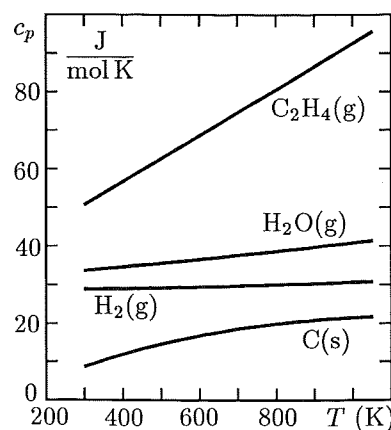
$$Q_{1.2} = c \int_{T_1}^{T_2} dT = c \cdot (T_2 - T_1) \quad (\text{J/mol}) \quad \text{konstant } c \quad (2.24)$$

Stoffernes specifikke varmekapacitet c er svagt **temperaturafhængig**, således at $c = c(T)$. Ændres temperaturen over et stort interval, kan det være nødvendigt at tage hensyn til denne afhængighed. Den nødvendige varme $Q_{1.2}$ til opvarmning af 1 mol stof bestemmes i dette tilfælde af

$$Q_{1.2} = \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT \quad (\text{J/mol}) \quad \text{temperaturafhængig } c \quad (2.25)$$

Den specifikke varmekapacitets temperaturafhængighed $c(T)$ er bestemt eksperimentelt for et stort antal stoffer, og er tilgængelig i tabelværker.

Ved temperaturændringer af størrelsesorden 100 °C eller derunder, kan man med god tilnærmelse forudsætte konstant c ved tekniske beregninger.



Figur 2.22. Diagrammet viser eksempler på temperaturafhængighed af forskellige stoffers specifikke varmekapacitet c (Barin & Knacke: *Thermochemical properties of inorganic substances*).

Symboler og enheder

Der foreligger ikke en standardiseret eller indarbejdet symbolbetegnelse, der skelner mellem **molspecifik** og **massespecifik** varmekapacitet. I beregninger bør man derfor altid med **enheder** eller **betegnelser** angive, hvilken art varmekapacitet der benyttes.

I dette notat angives systemers varmekapacitet overalt som C med enhed (J/K); molspecifik og massespecifik varmekapacitet angives som c med enhed (J/mol K) hhv. (J/kg K).

■ Et system består af $m = 20.0$ kg vand i temperaturligevægt ved 18.00 °C. Fra omgivelserne tilføres systemet en varmemængde $\delta Q = 41800$ J ved konstant tryk, hvorved vandets temperatur øges til 18.50 °C. Beregn systemets varmekapacitet C_p (J/K), samt vandets molspecifikke varmekapacitet c_p (J/mol K) og vandets massespecifikke varmekapacitet c_p (J/kg K). Molær masse for vand er 18.02 g/mol.

Svar. Systemets varmekapacitet C_p findes ved brug af udtrykket (2.21); ved beregningen forudsættes varmekapaciteten at være konstant

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{41800 \text{ J}}{0.50 \text{ K}} = 83600 \text{ J/K}$$

Den molspecifikke og massespecifikke varmekapacitet bestemmes ved brug af (2.22) hhv (2.23)

$$c_p = \frac{C_p}{n} = \frac{C_p}{m} \cdot M = \frac{83600 \text{ J/K}}{20.0 \text{ kg}} \cdot 18.02 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} = 75.3 \text{ J/mol K}$$

$$c_p = \frac{C_p}{m} = \frac{83600 \text{ J/K}}{20.0 \text{ kg}} = 4180 \text{ J/kg K}$$

1. Begrund, hvorfor man ikke skelner mellem c_p og c_v ved angivelse af metallers specifikke varmekapacitet i tabelværker!
2. Givet et stofs molspecifikke varmekapacitet c (J/mol K); hvorledes omregnes denne værdi til en massespecifik varmekapacitet c (J/kg K)?
3. Et stofsystem med 500.0 g jern Fe har en varmekapacitet $C = 224.7$ J/K; beregn molspecifik og massespecifik varmekapacitet for Fe!
4. En beton har varmekapacitet $c = 1.10$ kJ/kgK og densitet $\rho = 2350$ kg/m³; hvor mange kJ skal tilføres 1 m³ beton for at hæve temperaturen 50.0 °C?
5. For nitrogen N₂(g) er givet: $c_v(T) = 0.7137 + 0.000067 \cdot T$ (J/gK). Beregn $Q_{1.2}$ ved reversibel, isochor opvarmning af 1.00 kg N₂(g) fra 20 °C til 500 °C!

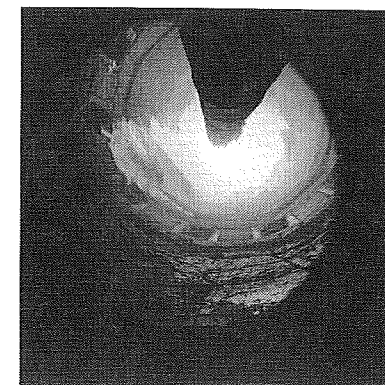
2.7 Termodynamisk proces

Gennemføres en termodynamisk proces, der bringer et system fra tilstand 1 til tilstand 2, vil både det udførte **arbejde** og den tilførte **varme** afhænge af den valgte procesvej. Denne vigtige erfaring viser, at arbejde W og varme Q ikke er termodynamiske tilstandsvariable jf. (2.4).

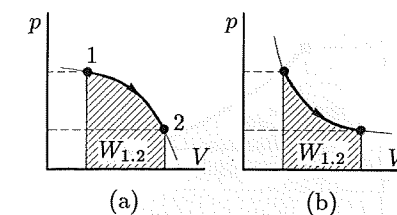
Et systems **volumen** V er en **tilstandsvariabel**. Ved en tilstandsændring kan et systems volumen ændres fra V_1 til V_2 ; for denne proces har det fysiske mening at angive volumenændringen $\Delta V = V_2 - V_1$. Tilsvarende kan en infinitesimal volumenændring betegnes dV .

Varme Q og **arbejde** W er ikke tilstandsvariable. Ved en tilstandsændring kan vi ikke tale om, at et systems "indhold" af varme Q eller arbejde W ændres. Ved termodynamiske beregninger har det derfor ingen mening at knytte betegnelser som ΔQ og ΔW til en proces.

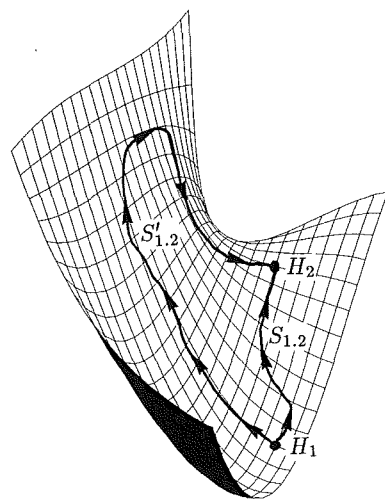
For at erindre om, at varme og arbejde *ikke* er tilstandsvariable, betegnes infinitesimale varme- og arbejdsstørrelser δQ hhv. δW , og *ikke* dQ eller dW . Tilsvarende benyttes overalt betegnelsen $Q_{1.2}$ hhv. $W_{1.2}$ for endelige varme- og arbejdsstørrelser, og *ikke* ΔQ eller ΔW .



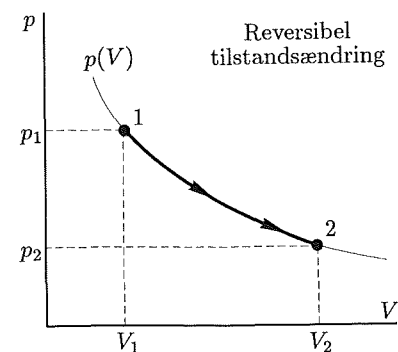
Figur 2.23. Brændezonen i en rørovn til cementfremstilling har en temperatur på ca. 1500 °C. Ved termodynamiske beregninger for højtemperaturprocesser af denne art er det nødvendigt at tage hensyn til, at varmekapaciteten er temperaturafhængig.



Figur 2.24. Arbejde W er ikke en tilstandsvariable: For samme tilstandsændring vil W afhænge af den valgte procesvej. Numerisk er volumenarbejdet $W_{1.2}$ for proces (a) – det fremhævede areal under proceskurven – åbenlyst større end for proces (b), selv om tilstandsændringen er den samme.



Figur 2.25. Begrebet tilstandsvariable kan illustreres ved et eksempel. Lad tilstand (1) hhv. (2) angive to punkter i et terræn. Går man fra (1) til (2), er ændringen i højdekote uafhængig af ruten: $\Delta H = H_2 - H_1$. Højdekoten H er en tilstandsvariable. Vejlængden $S_{1,2}$ åbenlyst afhængig af den valgte rute, dvs. S er ikke en tilstandsvariable (se Matematisk tillæg 6).



Figur 2.26. Forløbet af en reversibel tilstandsændring i en gas kan afbildes entydigt i et pV -diagram. På ethvert trin af processen er gassen i ligevægt, og tilstanden kan beskrives fuldstændigt med sædvanlige makroskopiske tilstandsvariable.

Arbejde og varme (2.26)

Arbejde og varme er *ikke* termodynamiske tilstandsvariable; ved en tilstandsændring i et system gælder det, at

- Det udførte arbejde $W_{1,2}$ afhænger af den valgte procesvej.
- Den tilførte varme $Q_{1,2}$ afhænger af den valgte procesvej.

Procesbetingelser

Arbejde og varme er *ikke* tilstandsvariable. Det udførte arbejde $W_{1,2}$ og den tilførte varme $Q_{1,2}$ ved en tilstandsændring kan derfor kun bestemmes, når procesvejen er kendt. For de hyppigst forekommende procesbetingelser benytter man inden for termodynamikken en række særlige betegnelser

Procesbetegnelser (2.27)

Isoterm proces	$\Delta T = 0$;	proces ved konstant temperatur T .
Isobar proces	$\Delta p = 0$;	proces ved konstant tryk p .
Isochor proces	$\Delta V = 0$;	proces ved konstant volumen V .
Adiabatisk proces	$Q = 0$;	proces uden varmeudveksling .

Sammenholdes disse betegnelser med definition af varmekapacitet (2.22) og (2.23), fremgår det at

- $c_v \Rightarrow$ specifik varmekapacitet ved **isochor** proces.
 $c_p \Rightarrow$ specifik varmekapacitet ved **isobar** proces.

Procestyper

Det er et grundlæggende princip i den klassiske termodynamik, at den *alene* omhandler systemer, der er i **termodynamisk ligevægt**, og processer, der *forbinder* termodynamiske ligevægtstilstande. Af dette princip følger, at alle processer, der forbinder termodynamiske ligevægtstilstande, kan opdeles i to typer: **reversible** processer og **irreversible** processer. Betydningen heraf er følgende

En **reversibel** proces er en *idealiseret* proces, hvorunder systemet føres gennem tilstande, der kun afviger infinitesimalt fra **ligevægt**. Ved en reversibel opvarmning forudsættes varmestrømmen at være fremkaldt af en infinitesimal temperaturforskel dT mellem system og omgivelser; under processen forudsættes systemet at være i **kvasistationær** ligevægt. Ved en reversibel kompression eller ekspansion af en gas forudsættes tilsvarende, at der kun optræder infinitesimale trykforskelle dp mellem system og omgivelser.

Under den reversible proces føres systemet gennem en følge af tilstande, der alle er uendelig nær en sand, termodynamisk ligevægt. Den reversible proces kan derfor entydigt afbildes i et diagram, f.eks. som en kurve der gengiver en reversibel, isoterm tilstandsændring for en gas i et pV -diagram.

Alle processer, der *ikke* er reversible, kaldes **irreversible**. Som eksempel på en irreversibel proces kan nævnes ekspansion af en gas ind i et vakuum; under ekspansionsprocessen er systemet i en tilstand af **ikke-ligevægt**, og systemets tilstand kan herunder ikke beskrives med sædvanlige makroskopiske tilstandsvariable som temperatur T og tryk p . Den irreversible ekspansion af en gas ind i et vakuum kan derfor *ikke* afbildes som en proceskurve i et pV -diagram.

Procestyper (2.28)

En proces, der forbinder termodynamiske **ligevægtstilstande**, kan være

- En **reversibel** proces, der forløber gennem ligevægtstilstande.
- En **irreversibel** proces, der forløber gennem ikke-ligevægts tilstande.

I praktiske systemer vil irreversible processer almindeligvis optræde i form af **spontant** forløbende processer, der ændrer et system mod en ligevægtstilstand.

■ Et system består af 2 mol ideal gas. I tilstand (1) er gassens volumen $V_1 = 20.0 \text{ l}$ og $T_1 = 293.15 \text{ K}$. Ved en **reversibel, isobar** kompression ændres gassens volumen til $V_2 = 10.0 \text{ l}$; denne tilstand kaldes (x). Endelig hæves gassens temperatur på ny til $T = 293.15 \text{ K}$ ved en **reversibel, isochor** opvarmning. Beregn arbejdet $W_{1,2}$ for den samlede proces: (1) \rightarrow (x) \rightarrow (2)!

Svar. Vi beregner først gassens tilstandsvariable (p, V, T) ved tilstand (1), (x) og (2); ved brug af idealgasloven (1.8) fås

Tilstandsvariable:	p (Pa)	V (m^3)	T (K)
tilstand (1)	243725	0.0200	293.15
tilstand (x)	243725	0.0100	146.58
tilstand (2)	487450	0.0100	293.15

I tabellen er givne data fremhævet; ved beregning er benyttet, at $p_x = p_1$ jf. de givne procesbetingelser.

Ved **isobar** kompression (1) \rightarrow (x) er $p = 243725 \text{ Pa}$ konstant; af (2.17) fås dermed

$$W_{1,2} = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p \cdot (V_2 - V_1) = -243725 \cdot (0.0100 - 0.0200) = 2437 \text{ J}$$

Ved **isochor** opvarmning (x) \rightarrow (2) er $dV = 0$, og dermed volumenarbejdet $W_{x,2}$, nul. Det samlede arbejde ved processen er i dette tilfælde

$$W_{1,2} = W_{1,x} + W_{x,2} = 2437 \text{ J} + 0 \text{ J} = \mathbf{2437 \text{ J}}$$

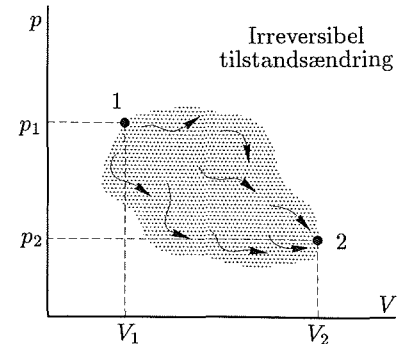
Bemærk: Arbejdet $W_{1,2}$ for *samme* tilstandsændring er i afsnit 2.5 **Arbejde** bestemt til $W_{1,2} = 3377 \text{ J}$ for en **isoterm** proces. Det udførte arbejde ses heraf at afhænge af procesvejen, dvs. W er *ikke* en tilstandsvariable!

1. (a) er et isoleret, termodynamisk system nødvendigvis et adiabatisk system? – og (b) er et adiabatisk, termodynamisk system nødvendigvis også et isoleret system?
2. En isklump befinder sig i et bæger med vand. Angiv procesbetingelserne ved: (a) en reversibel smeltning af isen! – (b) en irreversibel smeltning af isen!
3. Et bæger med 1 l vand tilsættes 200 gram NaCl; ved henstand går saltet langsomt i opløsning i vandet. Er dette en reversibel eller en irreversibel proces?
4. Skitser forløbet af en **isobar** proces for en ideal gas i: (a) et VT -diagram, (b) et pV -diagram, (c) et pT -diagram!
5. Antag 5 mol ideal gas ved 20.0°C ; gassens volumen er $V = 120.0 \text{ l}$. Beregn arbejdet $W_{1,2}$ under en reversibel, isobar opvarmning af gassen til 100.0°C !

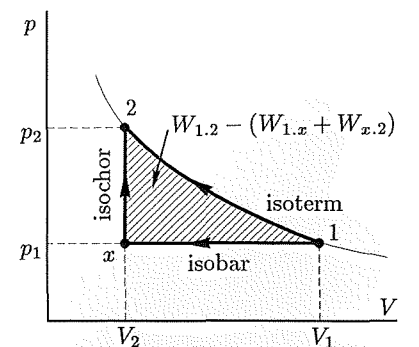
Sammenfatning

Den efterfølgende oversigt gengiver de vigtigste definitioner, begreber og beregningsudtryk, der er indført i kapitel 2.

- Åbent system** Et termodynamisk system der både kan udveksle **stof** og **energi** med omgivelserne.
- Lukket system** Et termodynamisk system der kan udveksle **energi**, men *ikke* stof med omgivelserne.



Figur 2.27. Forløbet af en irreversibel tilstandsændring i en gas kan ikke afbildes i et pV -diagram. Under processen er gassen i en tilstand af *ikke-ligevægt*; gassen befinder sig, så at sige, flere steder i pV -diagrammet på samme tidspunkt. Processen kan derfor ikke beskrives med sædvanlige makroskopiske tilstandsvariable (se også fig. 2.4).



Figur 2.28. De gennemregnede eksempler i 2.5 **Arbejde** og 2.7 **Termodynamisk proces** beskriver *samme* tilstandsændring opnået gennem forskellige processer. Den fundne forskel i volumenarbejdet $W_{1,2}$ svarer til det viste, skraverede areal på figuren.

- Isoleret system** Et termodynamisk system der *hverken* kan udveksle stof *eller* energi med omgivelserne.
- Tilstandsvariabel** En fysisk størrelse der *alene* afhænger af et systems tilstand; ved en **tilstandsændring**, er ændringen af tilstandsvariable *uafhængig* af den valgte procesvej (eks.: temperatur T , volumen V).
- Tilstandsfunktion** En fysisk størrelse der kan udtrykkes som en **funktion** af en eller flere **tilstandsvariable**.
- Intensiv variabel** En systemvariabel, hvis værdi er *uafhængig* af det valgte systems størrelse (eks.: temperatur T).
- Extensiv variabel** En systemvariabel, hvis værdi er *proportional* med størrelsen af det valgte system (eks.: volumen V).
- Temperatur** Temperaturen af et stofsystem er et mål for molekylernes gennemsnitlige **kinetiske energi**.
- Kelvin** Den termodynamiske temperaturskala har enheden **kelvin** (K), der er defineret som brøkdelen $1/273.16$ af vands **tripelpunkts** termodynamiske temperatur.
- Tripelpunkt** Vands **tripelpunkt** angiver den tilstand, hvor der er termodynamisk ligevægt mellem **is** $H_2O(s)$, **vand** $H_2O(l)$ og **vanddamp** $H_2O(g)$; disse tre faser kan kun sameksistere ved én temperatur: 273.16 K.
- Fahrenheit** Celsius = $\frac{5}{9} \cdot (\text{Fahrenheit} - 32)$
Fahrenheit = $\frac{9}{5} \cdot \text{Celsius} + 32$
- Arbejde** Ved en termodynamisk proces angiver **arbejde** W en *organiseret* udveksling af **energi** mellem system og omgivelser; arbejde udført **på** system regnes **positiv**.
- Varme** Ved en termodynamisk proces angiver **varme** Q en *ikke-organiseret* udveksling af **molekylær kinetisk energi** mellem system og omgivelser; varme **tilført** system regnes **positiv**.
- Mekanisk arbejde** $\delta W = F \cdot dx$; $W_{1,2} = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx$ (J)
- Volumenarbejde** $\delta W = -p \cdot dV$; $W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$ (J)
- Overfladearbejde** $\delta W = \sigma \cdot dA$; $W_{1,2} = \sigma \cdot (A_2 - A_1)$ (J)
- Elektrisk arbejde** $\delta W = (V_b - V_a)dQ$; $W = (V_b - V_a)Q$ (J)
- Systems varmekapacitet** ... $C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\text{tilført varme}}{\text{temperaturtilvækst}}$ (J/K)
- Specifik varmekapacitet** ... $c = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q}{dT} = \frac{C}{n}$ (molspecifik) (J/mol K)
- Specifik varmekapacitet** ... $c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{dT} = \frac{C}{m}$ (massespecifik) (J/kg K)
- Isoterm proces** Termodynamisk proces der forløber ved **konstant temperatur** T , dvs. $\Delta T = 0$ under proces.

- Isobar proces** Termodynamisk proces der forløber ved **konstant tryk** p , dvs. $\Delta p = 0$ under proces.
- Isochor proces** Termodynamisk proces der forløber ved **konstant volumen** V , dvs. $\Delta V = 0$ under proces.
- Adiabatisk proces** Termodynamisk proces *uden varmeudveksling* mellem system og omgivelser.
- Reversibel proces** En idealiseret, termodynamisk proces der forløber gennem **ligevægtstilstande**.
- Irreversibel proces** En spontant forløbende termodynamisk proces, hvor under systemet er i tilstande af **ikke-ligevægt**.

Eksempler

De følgende eksempler illustrerer, hvorledes stof der er gennemgået i kapitel 2 kan kombineres ved praktiske beregninger.

Eksempel 2.1

■ Måling af betons adiabatisk varmeudvikling

Beton består af en blanding af **cement**, **vand** og et **tilslag** af sand og sten. Ved cementens reaktion med det tilsatte vand, hærder betonen og opnår styrke. De kemiske reaktioner mellem cement og vand – den såkaldte hydratisering – er forbundet med en betydelig varmeudvikling. Hærder en beton under **adiabatisk** betingelser, dvs. uden at udveksle varme med omgivelserne, vil betontemperaturen typisk øges med 50-70 °C som følge af den udviklede hærdevarme.

Ved støbning af massive betonkonstruktioner kan den udviklede hærdevarme fremkalde betydelige **temperaturforskelle** i den hærdenne beton; da beton har en varmeudvidelseskoefficient α på ca. $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, kan der herved opstå **spændinger** og evt. **revnedannelser** i betonen.

Ved alle større betonarbejder er det krævet i arbejdsbetingelserne, at temperaturforskelle i den hærdenne beton skal ligge inden for bestemte grænser. Det er derfor i mange tilfælde nødvendigt at forudberegne temperaturudviklingen i de hærdenne betontværsnit under forskellige forudsætninger, og herudfra vælge en udførelsesmetode, der sikrer betonen mod revneskader under hærdeningen. Ved beregninger af denne art benyttes data for den anvendte betons **adiabatisk** varmeudvikling.

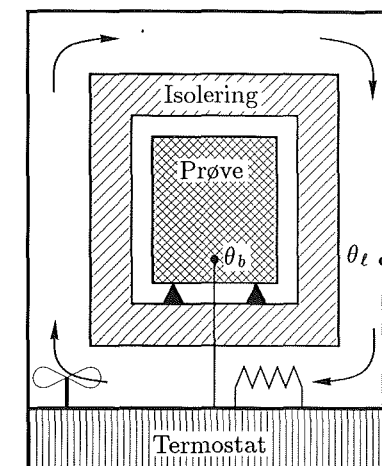
Måling af betons varmeudvikling under adiabatisk hærdebetingelser udføres i et **adiabatisk kalorimeter**; målingen udføres på prøver af frisk beton. Under betonens hærdening er varmeudveksling med omgivelserne forhindret, således at den udviklede hærdevarme fuldstændigt omsættes til en temperaturstigning i prøveemnet. Temperaturstigningen måles som en funktion af tiden. Med kendskab til prøvens varmekapacitet og cementindhold, kan den udviklede varmemængde Q i kJ pr. kg cement derefter regnes.

Opgave. I et adiabatisk kalorimeter måles temperaturen θ_b i en prøve af hærdenne beton. Den undersøgte beton har et cementindhold C på 350 kg/m^3 . Betonens densitet ρ er 2350 kg/m^3 , og den massespecifikke varmekapacitet c_p for betonen er beregnet til 1.10 kJ/kg K . Målingen viser følgende sammenhæng mellem hærdetid t og adiabatisk betontemperatur θ_b

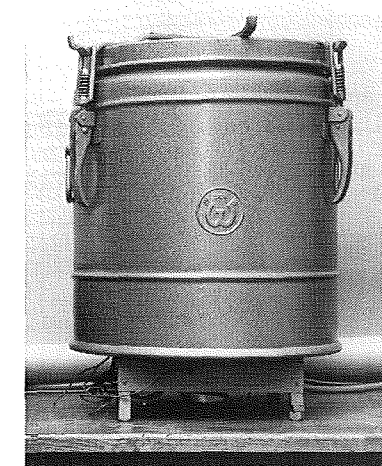
t	(h)	0	4	7	11	14	16	18	26	80
θ_b	(°C)	22	28	38	51	57	61	63	69	72

Beregn og optegn en graf der viser den adiabatisk varmeudvikling Q som funktion af tiden t ; varmeudviklingen Q anføres med enhed kJ pr kg cement.

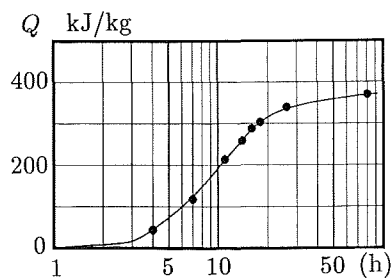
Forudsætninger. Ved beregningerne forudsættes betonens massespecifikke varmekapacitet c_p at være konstant 1.10 kJ/kg K , uafhængig af hærdeningsgraden. Målingen forudsættes at være eksakt adiabatisk.



Figur 2.29. Opbygning af et adiabatisk kalorimeter, skematisk. En prøve af beton anbringes i en varmeisoleret prøveholder, der er omgivet af et termostatstyret kammer. En termostat sikrer, at lufttemperaturen θ_l i det ydre kammer er lig med betontemperaturen θ_b under målingen, der dermed forløber adiabatisk.



Figur 2.30. Adiabatisk kalorimeter til måling af betons varmeudvikling. Ved målingen benyttes en prøvestørrelse på 4-5 l beton, og målingen varer typisk 1-2 døgn.



Figur 2.31. Grafisk afbildning af adiabatisk varmeudvikling Q som funktion af hærde tid t .

Løsning. Vi betragter et system bestående af $V\text{m}^3$ beton med densitet $\rho = 2350\text{ kg/m}^3$. Den udviklede hærdevarme ΔQ (kJ) ved en given temperaturstigning ΔT (K) er efter (2.21) og (2.23) bestemt af

$$\Delta Q = C_p \cdot \Delta T = m \cdot c_p \cdot \Delta T = V \cdot \rho \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (\text{kJ}) \quad (\text{a})$$

Indeholder betonen C kg cement pr. m^3 , kan den adiabatisk varmeudvikling Q i kJ pr. kg cement udtrykkes som funktion af temperaturstigningen ΔT ved

$$Q = \frac{\Delta Q}{C \cdot V} = \frac{V \cdot \rho \cdot c_p \cdot \Delta T}{C \cdot V} = \frac{\rho c_p}{C} \cdot \Delta T \quad (\text{kJ/kg}) \quad (\text{b})$$

Ved indsætning af de kendte størrelser fås følgende numeriske relation

$$Q = \frac{2350\text{kg/m}^3 \cdot 1.10\text{kJ/kgK}}{350\text{kg/m}^3} \cdot \Delta T = 7.39 \cdot \Delta T \quad (\text{kJ/kg}) \quad (\text{c})$$

Med udtrykket (c) kan den målte temperaturstigning i prøven omregnes til adiabatisk varmeudvikling

t	(h)	0	4	7	11	14	16	18	26	80
θ_b	($^{\circ}\text{C}$)	22	28	38	51	57	61	63	69	72
ΔT	(K)	0	6	16	29	35	39	41	47	50
Q	(kJ/kg)	0	44	118	214	259	288	303	347	370

Den søgte graf $Q(t)$ kan derefter optegnes. Ved grafisk afbildning af betonens egenskabsudvikling, er det normalt hensigtsmæssigt at benytte en logaritmisk tidsakse som vist i hosstående afbildning.

Diskussion. Den fundne adiabatisk varmeudvikling Q på 370 kJ/kg cement efter 80 timers adiabatisk hærkning, er en normal størrelsesorden for portlandcement. Afhængig af cementtype og v/c-forhold udvikler danske cementer typisk fra 350 – 450 kJ/kg under disse betingelser.

Ved praktisk kortlægning af betonens varmeudvikling, angives Q normalt som funktion af betonens modenhed M (h), der er den ækvivalente hærde tid ved 20°C . Teorien for beregning af betonens modenhed M behandles i betontechnologien.

Eksempel 2.2

■ Mekanisk arbejde ved trækprøvning af stålstang

Ved dimensionering af bærende konstruktioner er det nødvendigt at kende de benyttede materials styrke- og deformationsegenskaber. En hyppigt anvendt metode til beskrivelse af disse egenskaber, er angivelse af den såkaldte **arbejdslinie**.

Et materials arbejdslinie er en grafisk eller analytisk fremstilling af sammenhængen mellem **spænding** σ og **tøjning** ε , når materialet belastes. Arbejdslinien bestemmes ved måling på veldefinerede prøver, der udsættes for træk- eller trykbelastning i særlige prøvemaskiner.

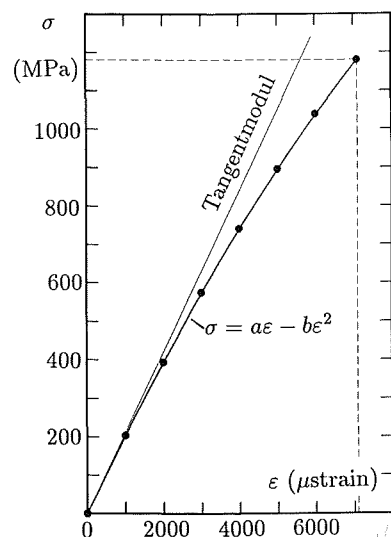
For at sikre sammenlignelige og reproducerbare resultater, er der udarbejdet detaljerede **standarder** for bestemmelse af forskellige materials styrke- og deformationsegenskaber; disse standarder foreskriver bl.a. udformning af prøvelegemer samt deres opspænding og belastning, og angiver krav til de benyttede prøvemaskiners nøjagtighed og kalibrering. Som eksempler på danske standarder kan nævnes *DS 423* for styrkeprøvning af hærdebeton og *DS 10110* for trækprøvning af metaller.

Opgave. En 1.00 m lang $\varnothing 10.0$ mm rundstang af hærde stål trækbelastes i en prøvemaskine. Under belastningen registreres samhørende værdier af kraften F og forlængelsen $\Delta\ell$. Belastningen øges indtil der opstår brud i stangen. Ved en efterfølgende analyse af måleresultaterne finder man følgende sammenhæng mellem **trækspænding** σ (MPa) og **tøjning** ε i stålstangen

$$\sigma = a \cdot \varepsilon - b \cdot \varepsilon^2 \quad (\text{MPa}) \quad (\text{a})$$

hvor : $a = 0.21 \cdot 10^6$ MPa; $b = 6.15 \cdot 10^6$ MPa.

Stålets brudspænding er $\sigma_{br} = 1180$ MPa ved en tøjning $\varepsilon_{br} = 7.1 \cdot 10^{-3}$. Beregn ud fra disse oplysninger størrelsen af det **mekaniske arbejde** W (kJ), der er udført på stålstangen i det øjeblik bruddet indtræffer.



Figur 2.32. Grafisk afbildning af arbejdslinien (a) for hærde stål. Bemærk, at arbejdslinien $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ alene indeholder intensive størrelser, og dermed er uafhængig af prøveemnets størrelse.

Forudsætninger. Det forudsættes, at den deformerede længde af stålstangen er $\ell = 1.00$ m; længden ℓ er således excl. den del af stangen, der er indspændt i prøvemaskinens kæber.

Ved beregninger betragtes det lukkede system, der udgøres af den belastede del af stålstangen.

Løsning. Det udførte arbejde W på stålstangen beregnes ved brug af udtrykket for mekanisk arbejde (2.14)

$$\delta W = F \cdot dx; \quad W_{1,2} = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx \quad (\text{b})$$

Betegnes stålstangens areal A og dens længde ℓ , har vi følgende relation mellem spændingen σ og kraft F , samt mellem tøjning ε og forlængelse i kraftens retning dx

$$F = \sigma \cdot A; \quad dx = \ell \cdot d\varepsilon \quad (\text{c})$$

Ved indsætning af disse relationer i arbejdsudtrykket, fremkommer det samlede brudarbejde W_{br} som

$$W_{br} = \int_0^{\varepsilon_{br}} A \cdot (a \cdot \varepsilon - b \cdot \varepsilon^2) \cdot \ell d\varepsilon \quad (\text{d})$$

Ved integration af dette udtryk fås

$$W_{br} = A\ell \cdot \left(\frac{a}{2} \cdot \varepsilon_{br}^2 - \frac{b}{3} \cdot \varepsilon_{br}^3 \right) \quad (\text{e})$$

Indsættes heri den målte værdi for bruddeformation $\varepsilon_{br} = 7.1 \cdot 10^{-3}$ og konstanterne a hhv. b , kan det søgte brudarbejde W_{br} bestemmes

$$W_{br} = \frac{\pi}{4} \cdot (0.0100)^2 \cdot 1.00 \cdot \left(\frac{0.21 \cdot 10^6}{2} \cdot (7.1 \cdot 10^{-3})^2 - \frac{6.15 \cdot 10^6}{3} \cdot (7.1 \cdot 10^{-3})^3 \right)$$

$$W_{br} = 3.6 \cdot 10^{-4} \quad (\text{MPa} \cdot \text{m}^3) \quad (\text{f})$$

Da enheden ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3$) svarer til (J), bliver det endelige resultat

Udført arbejde W_{br} i brudtilstanden = **360 J**

Diskussion. For materialer i bærende konstruktioner skelner man mellem **skøre** og **seje** materialer, to egenskaber, der er nært forbundet med brudarbejdet W_{br} .

Et **sejt** materiale – f.eks. byggestål St 37 – udviser stor plastisk deformation før det endelige brud indtræder. Et **skørt** materiale – f.eks. glas – bryder uvarslet, uden forudgående plastisk deformation. Det vil i almindelighed gælde, at brudarbejdet er stort for et sejt materiale, medens brudarbejdet er beskedent for et skørt materiale.

I en bærende konstruktion tilstræber man af sikkerhedsmæssige grunde at anvende seje materialer; herved mindskes risikoen for uvarslet brud og sammenstyrtning ved en evt. overbelastning af konstruktioner.

Det hærde stål, der er beskrevet i eksemplet, har en høj brudstyrke; samtidig er stålet ret skørt, og brudarbejdet W_{br} er derfor beskedent.

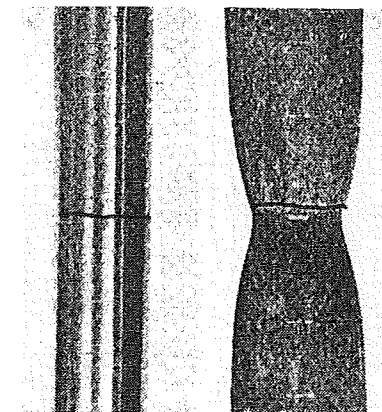
Afslutningsvis kan det være interessant at bemærke følgende: den samlede energi stålstangen er tilført ved brud, ca. 360 J, svarer tilnærmet til den energi der frigøres i form af varme ved forbrænding af en halv tændstik.

Eksempel 2.3

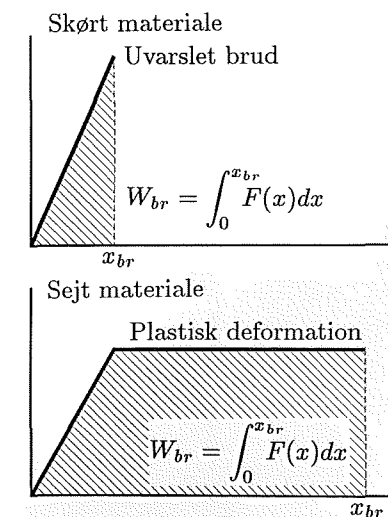
■ Volumenarbejde ved fordampning af vand

For at omdanne vand til vanddamp ved atmosfæretryk – f.eks. ved kogning – skal der tilføres en betydelig energimængde i form af varme. Til fordampning af 1 kg vand ved 100°C medgår ca. 2300 kJ – den såkaldte **fordampningsvarme**.

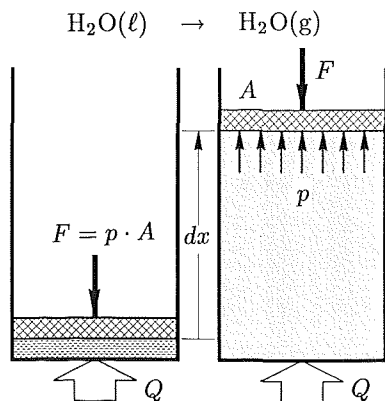
Den tilførte varmeenergi medgår dels til at øge molekylernes **potentielle energi** ved dannelse af gasfase, dels til at udføre et **volumenarbejde** på den omgivende atmosfære. Dette sidste bidrag fremkommer, fordi der ved tilstandsændringen



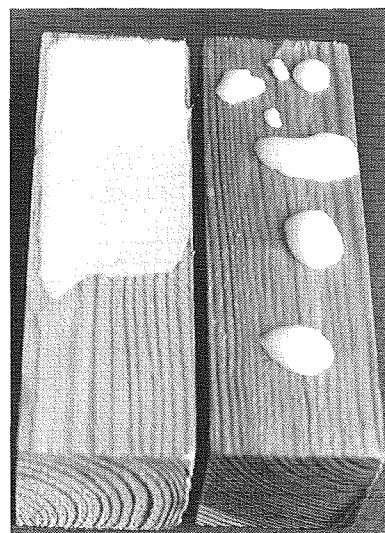
Figur 2.33. Trækbrud i hærde stål er normalt et uvarslet, skørt brud uden forudgående plastisk deformation (tv). Trækbrud i blødt stål er typisk et sejt brud med en betydelig brudforlængelse; omkring brudstedet ses hyppigt en kraftig indsnævring og tværnsnitsformindskelse (th).



Figur 2.34. Brudarbejdet W ved et skørt brud (øverst) og ved et sejt brud (nederst). For sammenlignelige prøvelegemer, er brudarbejdet ved et sejt brud stort i forhold til brudarbejdet ved et skørt brud.



Figur 2.35. Ved fordampning af vand sker der en betydelig tilvækst i volumen. Ved fordampning ud i en omgivende atmosfære, skal der udføres et volumenarbejde W for at fortrænge denne atmosfære.

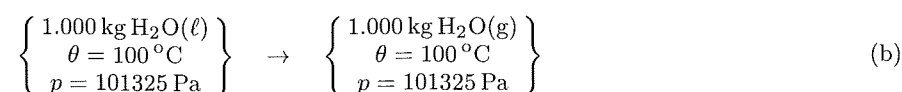


Figur 2.36. For at opnå vedhæftning og høj styrke i en limfuge, er det en forudsætning at limen kan befugte limfladen fuldstændigt (tv). Er limens overfladespænding σ større end limfladens overfladespænding, er befugtning ikke mulig (th).

sker en betydelig volumentilvækst. Under fordampningen fortrænges et tilsvarende volumen af den omgivende atmosfæriske luft: systemet udfører herunder et volumenarbejde W på omgivelserne.

Opgave. Antag et system bestående af 1.000 kg vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ved 100°C . Vandet fordampes ved kogning og omdannes fuldstændigt til vanddamp ved 100°C . Under omdannelsen er trykket p konstant 1 atm. Beregn størrelsen af det volumenarbejde W , omgivelserne udfører på systemet under fordampningsprocessen!

Forudsætninger. Vi betragter en reversibel, isobar og isoterm tilstandsændring der omdanner systemet fra vand til vanddamp



Formelt kan denne proces tænkes gennemført ved at indeslutte den aktuelle vandmængde i en cylinder under et friktionsløst stempel. Ved en reversibel varmetilførsel omdannes $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ til $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; under den samtidige isobare ekspansion udfører systemet et volumenarbejde på omgivelserne.

Ved beregninger forudsættes vanddampen at være en ideal gas. Densiteten ρ af vand ved 100°C er ved tabelopslag bestemt til 958.4 kg/m^3 . Vands molære masse $M = 18.02 \text{ g/mol}$.

Løsning. I begyndelsestilstanden har systemet et volumen V_1 bestemt af

$$V_1 = \frac{m}{\rho} = \frac{1.000 \text{ kg}}{958.4 \text{ kg/m}^3} = 1.043 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (\text{c})$$

I sluttetilstanden har den dannede vanddamp et volumen V_2 , der kan bestemmes ved brug af idealgasloven (1.8); indsætning giver

$$V_2 = \frac{mRT}{Mp} = \frac{1.000 \cdot 8.314 \cdot 373.15}{18.02 \cdot 101325} = 1.699 \text{ m}^3 \quad (\text{d})$$

Det udførte volumenarbejde $W_{1,2}$ på systemet under processen kan nu beregnes ved brug af (2.17)

$$W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -p_{atm} \cdot \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_{atm} \cdot (V_2 - V_1) \quad (\text{e})$$

$$W_{1,2} = -101325 \cdot (1.699 - 1.043 \cdot 10^{-3}) \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = -1.720 \cdot 10^5 \text{ J} \quad (\text{f})$$

Volumenarbejde $W_{1,2}$ ved fordampning af 1.000 kg vand = $-1.720 \cdot 10^5 \text{ J}$

Diskussion. Det negative fortegn for W viser, at systemet har udført et positivt arbejde på omgivelserne under processen. Dette betyder, at en del af den tilførte varme Q er medgået til denne arbejdsproces. Fordampningsvarmen for 1 kg vand ved 100°C er ca. $23 \cdot 10^5 \text{ J}$; heraf er ca. $1.7 \cdot 10^5 \text{ J}$, eller ca. 7%, således medgået til volumenarbejdet.

Eksempel 2.4

Overfladearbejde ved forstøvning af vand

I væsker og faste stoffer har molekylerne i overfladen af stoffet en større potentiel energi, end inde i stoffet. Der skal derfor udføres et positivt arbejde på et system for at øge dets overfladeareal. En fri overflade repræsenterer dermed en karakteristisk overfladeenergi i systemet.

Denne overfladeeffekt optræder både i væsker og i faste stoffer. I væsker giver effekten sig synligt tilkende i form af en overfladespænding σ , der bl.a. fremkalder den karakteristiske ligevægtsform for dråber.

Energistørrelser, der er forbundet med overfladearbejde, er normalt ret beskedne. Trods dette er overfladearbejdet en udslagsgivende parameter i mange sammenhænge. Inden for limteknikken, er energiændringer forbundet med overfladearbejde f.eks. afgørende for limes evne til at befugte et emne, og dermed for den opnåede vedhæftning

og styrke; tilsvarende spiller overfladearbejde en vigtig rolle for mange brudmekaniske fænomener.

Opgave. Antag et system, der i udgangstilstanden består af 1.000 kg vand ved 25°C . Vandet forstøves til tågedråber, der forudsættes at være ens, kugleformede dråber med radius $r = 0.005 \text{ mm}$. Beregn størrelsen af det overfladearbejde W (J), der er forbundet med denne forstøvning af vandet!

Forudsætninger. Ved beregninger bestemmes alene det arbejde, der medgår til forøgelse af vandets overfladeareal; der ses dermed bort fra alle mekaniske arbejdsstap ved udførelse af forstøvningen.

Handbook of Chemistry and Physics angiver følgende data for densitet ρ og overfladespænding σ af vand ved 25.0°C

$$\rho = 0.99705 \text{ g/cm}^3 \quad \sigma = 71.97 \text{ dyn/cm} \quad (\text{a})$$

Kraftenheden (dyn) er lig med $1 \cdot 10^{-5} \text{ (N)}$.

Løsning. Vi beregner først systemets totalvolumen V af

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1.000 \text{ kg}}{997.05 \text{ kg/m}^3} = 1.003 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (\text{b})$$

Betragtes en enkeltdråbe, har den et volumen V_d bestemt af

$$V_d = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(0.005 \cdot 10^{-3})^3 \text{ m}^3 = 5.24 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \quad (\text{c})$$

Tilsvarende har én enkeltdråbe et overfladeareal A_d bestemt af

$$A_d = 4\pi r^2 = 4\pi(0.005 \cdot 10^{-3})^2 \text{ m}^2 = 3.14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \quad (\text{d})$$

Efter forstøvningen er systemets samlede overfladeareal A dermed

$$A = \frac{V}{V_d} \cdot A_d = \frac{1.003 \cdot 10^{-3}}{5.24 \cdot 10^{-16}} \cdot 3.14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 = 601 \text{ m}^2 \quad (\text{e})$$

Ved beregning af overfladearbejdet $W_{1,2}$ under forstøvningen, benyttes udtrykket (2.19); som overfladespænding indsættes $\sigma = 71.97 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Ved beregningen ses der bort fra systemets overfladeareal i begyndelsestilstanden, idet $A_1 \ll A_2$

$$W_{1,2} = \sigma \cdot (A_2 - A_1) = 71.97 \cdot 10^{-3} \cdot (601 - 0) = 43.3 \text{ J} \quad (\text{f})$$

Overfladearbejde $W_{1,2}$ ved forstøvning af 1.000 kg vand = **43 J**

Diskussion. Dannelse af ny overflade på et stof er en fysisk proces – en faseændring – og kan derfor i en vis grad sidestilles med f.eks. smeltning og fordampning af stoffer. Det er derfor illustrativt at sammenholde overfladearbejdet ved en typisk proces med energiændringer ved smeltning hhv. fordampning.

Smeltning af 1 kg is kræver en energitilførsel på ca. 340 000 J. Fordampning af 1 kg vand kræver en energitilførsel på ca. 2 400 000 J. I sammenligning hermed er det en yderst beskedne energitilførsel – ca. 43 J – der kræves for at forstøve 1 kg vand til dråber af tågefinhed.

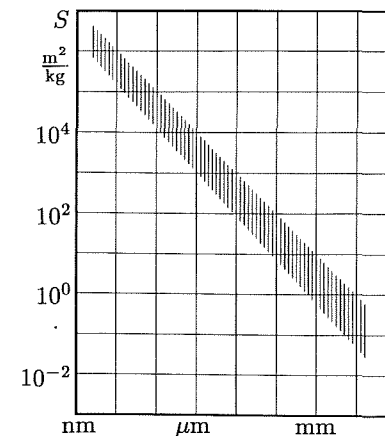
Eksempel 2.5

Elektrisk arbejde ved forzinkning af stål

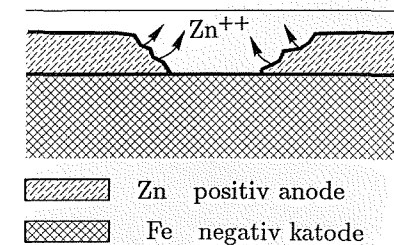
En effektiv korrosionsbeskyttelse af stål kan opnås ved at påføre et dæklag af metallisk zink Zn. Den korrosionsforebyggende effekt af zinklaget beror på følgende forhold: Zn er et mindre ædelt metal end jern Fe; ved elektrolytisk tæring af et zinkbelagt stålemne vil Zn derfor danne anode og nedbrydes, medens Fe vil danne katode og forblive intakt. Det uædle dæklag af zink virker dermed som offeranode; først når dæklaget er borttæret, kan en egentlig korrosion af stålemnet indtræde.

Forzinkning af stålemner til konstruktionsbrug udføres i praksis som

- **Varmforzinkning:** emner neddyppes i smelte af flydende zink; typisk dæklagstykkelse 30-150 μm
- **Sprøjteforzinkning:** forstøvet, smeltet zink påsprøjtes overfladen af emnet; typisk dæklagstykkelse 80-200 μm



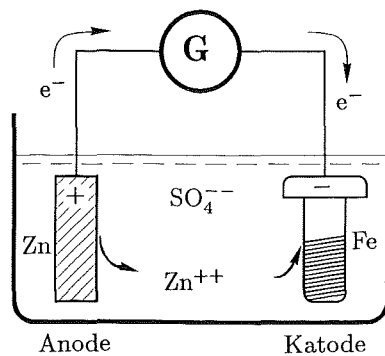
Figur 2.37. Den specifikke overflade S (m^2/kg) af et system af ens partikler er omvendt proportional med partikeldimensionen d . Dette forhold gør, at overfladeenergi er en vigtig parameter ved beskrivelse af kolloide systemer som geler, emulsioner og aerosoler (tåger) på grund af disse systemers store, specifikke overflade.



Figur 2.38. Et dæklag af zink på stål modvirker elektrolytisk tæring af stålet, selv om der er huller i dæklaget. Zn er et mindre ædelt metal end Fe; dæklaget af zink virker derfor som en offeranode der tæres, medens stålet som katode forbliver intakt.

- **Elektroforzinkning:** metallisk zink udfældes på emnet ved elektrolyse; typisk dæklagstykkelser 10-20 μm

Specielt ved forzinkning af mindre præcisionsemner som beslag, bolte, møtrikker m.v., benyttes elektroforzinkning i stort omfang. Ved denne metode undgås samtidig den stærke opvarmning af emnerne, som følger med de to øvrige metoder.



Figur 2.39. Elektrolytisk forzinkning af et stålemne, skematisk. Ved den positive zinkanode oxideres Zn til Zn^{++} og går i opløsning. Ved den negative katode, dannet af emnet, reduceres Zn^{++} til Zn og udfældes på overfladen af stålet. Processen forløber f.eks. i en opløsning af zinksulfat ZnSO_4 , og drives af en ydre generator ved en spænding på 4-6 volt.

Opgave. I et elektrolysebad, indeholdende en vandig opløsning af zinksulfat ZnSO_4 , forzinkes en serie stålemner. Emnerne er ophængt ved badets negative pol, og fungerer dermed som **katode**; den positive **anode** dannes af massive zinkplader, der er nedsænket i badet. Under processen **oxideres** anodemetallet ved processen



og går dermed i opløsning som zinkioner. Ved katoden **reduceres** $\text{Zn}^{++}(\text{aq})$ til metallisk zink, og udfældes på emnerne; katodeprocessen er



Ved processen er anoden påført en elektrisk spænding $V_a = +4.5$ volt, og katoden med stålemnerne har potentialet $V_b = 0.0$ volt.

Beregn størrelsen af det elektriske arbejde W der skal udføres på systemet for at udfælde 1.000 kg metallisk zink på stålemnerne!

Forudsætninger. Ved beregninger betragtes et system bestående af elektrolysebad + elektroder. Det elektriske arbejde fremkommer ved, at der med en ydre generator overføres elektroner e^- fra anoden med et elektrisk potentiale $V_a = 4.5$ volt til katoden med et potentiale $V_b = 0.0$ volt.

Følgende tabeldata benyttes: molær masse af zink Zn $M = 65.38$ g/mol; elektrisk elementarladning $e^+ = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C.

Løsning. Udfældning af 1.000 kg metallisk Zn svarer til en stofmængde bestemt ved

$$n(\text{Zn}) = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{65.38 \text{ g/mol}} = 15.3 \text{ mol} \quad (\text{c})$$

Af reduktionsskemaet (b) ses, at der skal overføres den dobbelte stofmængde elektroner e^- , for at udfælde den angivne mængde zink, dvs. $n(\text{e}^-) = 30.6$ mol. Den samlede elektriske ladningsmængde Q (C) der overføres ved processen er dermed

$$Q = n(\text{e}^-) \cdot \mathcal{N} \cdot Q(\text{e}^-) \quad (\text{d})$$

$$Q = 30.6 \text{ mol} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot (-1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}) = -2.95 \cdot 10^6 \text{ C} \quad (\text{e})$$

Det udførte elektriske arbejde W af omgivelser på system bestemmes af udtrykket (2.20) på integreret form

$$W = (V_b - V_a)Q = (0.0 - 4.5) \cdot (-2.95 \cdot 10^6) \text{ J} = 1.33 \cdot 10^7 \text{ J} \quad (\text{f})$$

Udført elektrisk arbejde W ved udfældning af 1.000 kg Zn = $1.33 \cdot 10^4$ kJ

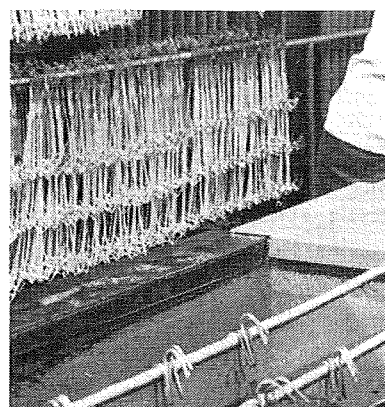
Diskussion. Det positive fortegn for arbejdet W viser, at der er udført et arbejde på systemet. Den fundne værdi svarer til et energiforbrug på ca. 3.7 kWh.

Eksempel 2.6

Opvarmning af fugemørtel med varmt blandevand

Under vinterforhold er det undertiden nødvendigt at benytte varm beton eller mørtel ved støbning, for at sikre en hurtig hærdning og styrkeudvikling. I modsat fald kan betonen ødelægges ved tidlig frykning.

Varm beton eller mørtel kan fremstilles ved at benytte et **forvarmet** tilslag, eller ved at indblæse **damp** i blandemaskinen under blandingen. I mange tilfælde kan den ønskede beton- eller mørteltemperatur opnås ved at benytte varmt blandevand.



Figur 2.40. Elektrolytisk forzinkning af stålemner benyttes typisk på masseartikler; fotografiet viser galvaniske bade til forzinkning af bl.a. bolte og møtrikker.

Opgave. Der skal fremstilles en **cementmørtel** til brug ved udstøbning af fuger mellem betonelementer. Arbejdet foregår under vinterforhold, og der er stillet krav om en mørteltemperatur på mindst 20°C i den friske blanding. Denne temperatur søges opnået ved brug af forvarmet blandevand.

Der fremstilles en cementmørtel med følgende recept

Komponent	Indeks	m (kg)	θ ($^\circ\text{C}$)	c (kJ/kg K)
Sand	(s)	140	-1	0.84
Cement	(c)	50	+5	0.71
Vand	(v)	25	+50	4.19

I tabellen angiver m , θ og c delmaterialernes masse, temperatur hhv. massespecifikke varmekapacitet. Med de angivne indices betegnes masse af sand m_s , temperatur af cement θ_c etc.

- Opstil et analytisk beregningsudtryk til bestemmelse af mørtelens blandingstemperatur som funktion af delmaterialernes masser m (kg), temperaturer θ ($^\circ\text{C}$) og specifikke varmekapaciteter c (kJ/kg K)

- Beregn den aktuelle mørtelblandings temperatur θ ved brug af det opstillede udtryk

Forudsætninger. Ved beregninger ses der bort fra evt. varmetab under afvejning og blanding af materialer. Der ses endvidere bort fra den initiale varmeudvikling, der normalt optræder under cementens blanding med vandet.

Løsning. Antag at der dannes et system ved **adiabatisk** blanding af de tre delmaterialer. Efter indstilling af temperaturlige vægt i blandingen vil det da gælde, at

$$Q_{\text{system}} = Q_s + Q_c + Q_v = 0 \quad (\text{a})$$

hvor Q angiver den tilførte varme til de enkelte systemer. Betegnes blandingens temperatur θ , kan denne relation mellem varmetørrelser udtrykkes ved

$$m_s c_s \cdot (\theta - \theta_s) + m_c c_c \cdot (\theta - \theta_c) + m_v c_v \cdot (\theta - \theta_v) = 0 \quad (\text{b})$$

Isoleres blandingens temperatur θ , fremkommer det søgte beregningsudtryk

$$\theta = \frac{m_s c_s \theta_s + m_c c_c \theta_c + m_v c_v \theta_v}{m_s c_s + m_c c_c + m_v c_v} = \frac{\sum(m \cdot c \cdot \theta)_i}{\sum(m \cdot c)_i} \quad i = s, c, v \quad (\text{c})$$

Ved indsætning af de angivne materialedata i (c) kan temperaturen af den aktuelle mørtelblanding bestemmes

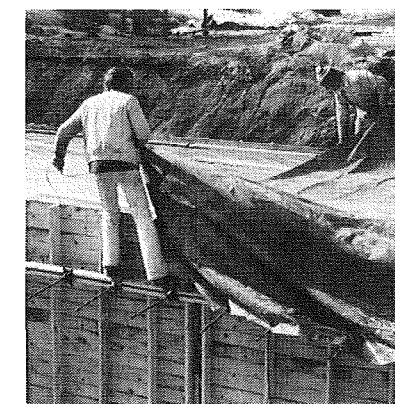
$$\theta = \frac{140 \cdot 0.84 \cdot (-1) + 50 \cdot 0.71 \cdot 5 + 25 \cdot 4.19 \cdot 50}{140 \cdot 0.84 + 50 \cdot 0.71 + 25 \cdot 4.19} = 21^\circ\text{C} \quad (\text{d})$$

Mørtelens blandingstemperatur $\theta = \text{ca. } 21^\circ\text{C}$

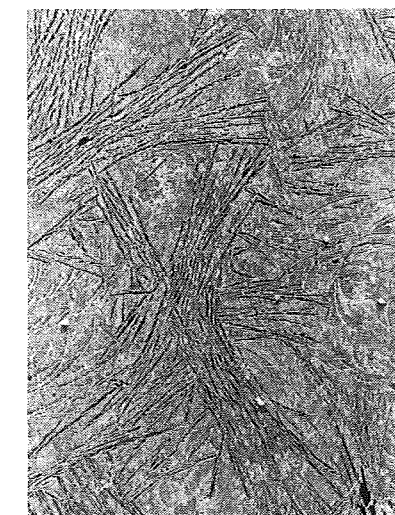
Diskussion. Den ønskede blandetemperatur på mindst 20°C kan forventes opnået ved tilsætning af 50°C varmt blandevand. Det skal dog understreges, at en nøjagtig styring af blandetemperaturer er vanskelig i praksis; temperaturen af det benyttede tilslag er normalt ikke særlig veldefineret, ligesom det hyppigt kan indeholde fugt i form af is.

Øvelsesopgaver

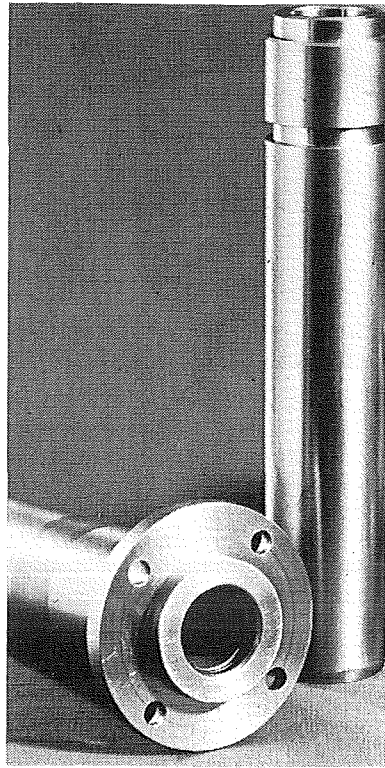
De følgende øvelsesopgaver kan anvendes ved indlæring af det stof, der er gennemgået i kapitel 2. De angivne besvarelestider er et vejledende mål for det indlæringsniveau, der tilstræbes i undervisningen.



Figur 2.41. Betonstøbning under vinterforhold kræver en række særlige foranstaltninger for at beskytte den friske og hærdenne beton mod frykning. Typiske vinterforanstaltninger er anvendelse af varm beton og varmeisolering af udstøbte konstruktioner under hærdningen.



Figur 2.42. Ved frykning af frisk eller svagt hærden beton kan isdannelse medføre en blivende ødelæggelse af betonen. Fotografiet viser "påfuglespor" efter isdannelse i en frisk beton, der har været udsat for tidlig frykning.



Figur 2.43. Rustfaste stål finder udstrakt anvendelse ved fremstilling af kar, rørledninger, facadebeklædninger og bygningsbeslag. En meget anvendt, rustfast legering er den såkaldte "stål 18/8", der er en stållegering med 18% Cr og 8% Ni.

Mekanisk arbejde

$$W_{1,2} = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx$$

Volumenarbejde

$$W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Opgave 2.1

Extensive og intensive variable (10 min.)

Opdel følgende fysiske variable i **intensive** hhv. **extensive** variable. Vis dernæst eksempler på, hvorledes de extensive variable kan omskrives til intensive variable!
1) Massen m (kg) af et stofsystem 2) Et stålemnes elasticitetsmodul E (MPa) 3) Viskositeten η (Pa s) af en given saltopløsning 4) Den elektriske ladning Q (C) på en opladet kondensatorplade 5) Den molære masse M (g/mol) af en kemisk forbindelse 6) Cementindholdet C (kg) i en given betonprøve; 7) Forlængelsen $\Delta\ell$ (m) af en belastet prøvestang af stål; 8) Varmeudvidelseskoefficienten α (K^{-1}) af pyrex-glas.

Opgave 2.2

Omregning af temperaturenheder (10 min.)

Gennemfør følgende omregninger af temperaturenheder: 1) 57.5 °F til enhed (°C); 2) 385.2 K til enhed (°F); 3) 33.5 °R (Rankine) til enhed (°F) og (°C); 4) 1052 °F til enhed (K); 5) 852.4 K til enhed (°R) og 6) 4.2 K til enhed (°C).

Opgave 2.3

Specifik varmekapacitet af legeret, rustfast stål (4 min.)

Rustfast stål er betegnelsen for et stål, der er gjort særlig korrosionsbestandig ved tilføjelse af **chrom** Cr og **nikkel** Ni. Tabelværket *Engineering Materials Handbook* angiver, at **austenitisk** rustfast stål med 18 vægt-% Cr og 8 vægt-% Ni har en specifik varmekapacitet c på 0.12 Btu/(°F · lb). Enheden 1 Btu ("British Thermal Unit") = 1054 J, og enheden 1 lb ("libra": pound) = 0.454 kg. Beregn den massespecifikke varmekapacitet c for det pågældende stål med SI-enheden kJ/kg K!

Opgave 2.4

Termiske egenskaber af zink Zn (8 min.)

I opslagsværket *Handbook of Chemistry and Physics* angives følgende termiske data for det rene metal zink Zn: **Smeltepunkt** $\theta_s = 785$ °F; **Varmeudvidelseskoefficient** $\alpha = 18$ $\mu\text{inch}/(\text{inch} \cdot ^\circ\text{F})$; **Varmeledningsevne** $\lambda = 114$ Btu/(h · ft · °F). Følgende omregningsfaktorer er givne: 1 Btu = 1054 J, og 1 ft = 0.3048 m. Bestem herudfra θ_s , α og λ for Zn med SI-enhederne (°C), (K^{-1}) hhv. (W/m K)!

Opgave 2.5

Beregning af varmekapacitet og adiabatisk varmeudvikling (15 min.)

En betons varmeudvikling undersøges ved måling i et **adiabatisk kalorimeter**. Den undersøgte beton har et cementindhold $C = 310$ kg/m³, og betonens densitet er $\rho = 2320$ kg/m³. Der anvendes en betonprøve med masse $m = 12.5$ kg, og betonens specifikke varmekapacitet er $c_p = 1.12$ kJ/kg K. Bestem herudfra 1) prøvens varmekapacitet C med enhed (kJ/K); 2) den udviklede hærdevarme (kJ) i prøven ved en adiabatisk temperaturstigning på 56.5 °C samt 3) den udviklede hærdevarme Q i kJ pr. kg cement ved denne temperaturstigning.

Opgave 2.6

Mekanisk arbejde ved trækprøvning af stålstang (6 min.)

En stang af stål trækbelastes i en prøvemaskine. Belastningen øges langsomt fra $F_1 = 0$ N til $F_2 = 30000$ N; stangens længdeændring ved påføring af denne last, $\Delta\ell$, er 1.4 mm. Stålstangen forudsættes at deformeres lineærelastisk, dvs. $\Delta\ell = k \cdot F$. Beregn størrelsen af det **mekaniske arbejde** $W_{1,2}$ der udføres på stålstangen, når belastningen øges fra F_1 til F_2 !

Opgave 2.7

Volumenarbejde ved komprimering af atmosfærisk luft (10 min.)

Antag et system, der i begyndelsestilstanden består af 1.00 m³ tør atmosfærisk luft ved 20.0 °C, og et begyndelsestryk $p_1 = 1.00$ atm. Ved en **reversibel, isotherm** komprimering ændres luftens tryk til $p_2 = 2.00$ atm. Den atmosfæriske luft forudsættes at følge idealgaslove (1.8). Beregn størrelsen af det volumenarbejde $W_{1,2}$ (J), der udføres på luften ved den beskrevne komprimering!

Opgave 2.8

van der Waals ligning med intensive variable (10 min.)

I van der Waals ligning for reale gasser (1.11) indgår 2 **intensive** variable (tryk p og temperatur T), og 2 **extensive** variable (volumen V og stofmængde n). Omskriv van der Waals ligning til en form, hvor der alene indgår følgende 3 intensive variable: tryk p , temperatur T og gassens molære koncentration c_m – beregn ud fra den opstillede tilstandsligning trykket p (Pa) i vanddamp, der har en molær koncentration c_m på 33.2 mol/m³ ved $\theta = 100$ °C!

Opgave 2.9

Vanddamp i fugtig, atmosfærisk luft (6 min.)

Ved 10.0 °C har mættet vanddamp i atmosfærisk luft et partialtryk $p = 1228.1$ Pa; luften indeholder i denne tilstand 9.41 g vanddamp pr. m³. Vanddampen forudsættes at følge idealgasloven. Beregn ud fra disse data den **molære masse** M af H₂O (g/mol), samt den **molære koncentration** c_m af mættet vanddamp i atmosfærisk luft ved 10.0 °C!

Opgave 2.10

Elektrisk arbejde ved opladning af akkumulator (4 min.)

Et system består af en akkumulator med polskruer mærket a hhv. b . Ved opladning af akkumulatoren overfører en ydre generator en elektrisk ladning $Q = +1.0$ C fra polskruer a til polskruer b ; de elektriske potentialer er: $V_a = 0.0$ volt og $V_b = +12.0$ volt. Beregn størrelsen af det **elektriske arbejde** W (J) der herunder udføres på systemet!

Opgave 2.11

Brudarbejde ved trækprøvning af skørt materiale (12 min.)

En 1.00 m lang rundstang af hærdet stål med diameter $d = 15$ mm trækbelastes til brud i en prøvemaskine. Stålet antages at deformeres **lineærelastisk**, indtil brud indtræffer, dvs. at **Hookes lov** $\sigma = E \cdot \varepsilon$ regnes gældende for $0 \leq \sigma \leq \sigma_{br}$. Ved prøvning bestemmes stålets brudspænding $\sigma_{br} = 850$ MPa. Stålets **elasticitetsmodul** $E = 2.10 \cdot 10^5$ MPa. Beregn størrelsen af det **mekaniske arbejde** W (J), der er udført på prøvestangen, når bruddet indtræffer! – ved beregningen antages den deformerede længde ℓ at være 1.00 m.

Opgave 2.12

Måling af en metallegerings varmekapacitet (10 min.)

De termiske egenskaber af en metallegering ønskes bestemt i laboratorium. Målingen udføres på en prøve af metallet med massen $m = 1050.0$ g. Prøven opvarmes til temperaturen $\theta = 45.5$ °C, og overføres derefter til et **adiabatisk kalorimeter**, der indeholder 410 g vand ved en temperatur på 18.2 °C. Der ses bort fra evt. varmetab fra prøven under overføring til kalorimetret. Efter indstilling af temperaturligevægt i kalorimetret måles en fællestemperatur på 25.1 °C for vand + prøve. Varmekapacitet af kalorimeter + vand er $C = 1.72$ kJ/K. Beregn metalprøvens varmekapacitet C (kJ/K), samt metallets massespecifikke varmekapacitet c (kJ/kg K)!

Opgave 2.13

Adiabatisk temperaturstigning i hærdenende beton (8 min.)

En konstruktionsbeton med densitet $\rho = 2350$ kg/m³ har et **cementindhold** på 410 kg/m³. Ved fuldstændig hydratisering udvikler den anvendte cement en hærdevarme $Q = 405$ kJ/kg. Betonens specifikke varmekapacitet $c = 1.10$ kJ/kg K. Beregn den maksimale **adiabatiske** temperaturstigning ΔT der kan opstå i den pågældende beton!

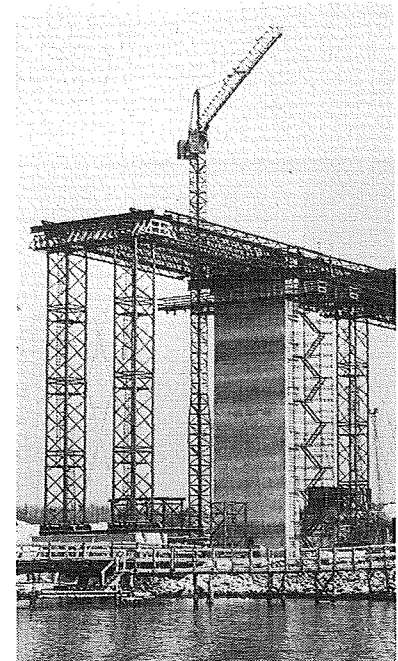
Opgave 2.14

Overfladearbejde ved tågeforstøvning af vand (10 min.)

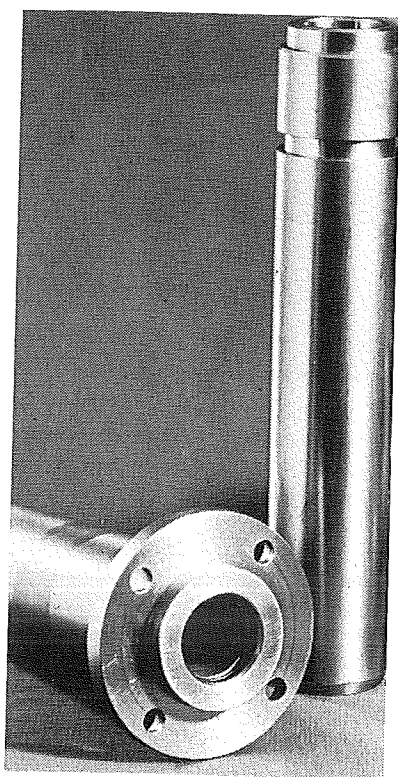
Ved 50 °C tågeforstøves 5.0 kg vand; processen forløber **isothermt**. Ved 50 °C har vand densiteten $\rho = 998$ kg/m³ og overfladespænding $\sigma = 0.0679$ N/m. Tågedråberne forudsættes at være ens kugleformede med radius $r = 0.01$ mm. Beregn det **overfladearbejde** W , der er forbundet med forstøvningsprocessen!

Elektrisk arbejde

$$\delta W = (V_b - V_a) dQ$$



Figur 2.44. Ved udstøbning af store, massive betontværsnit hærder betonen under nær-adiabatiske betingelser i tværsnittets midte; den maksimale temperaturstigning i betonen vil tilnærmet svare til den, der måles i et adiabatisk kalorimeter.



Figur 2.43. Rustfaste stål finder udstrakt anvendelse ved fremstilling af kar, rørledninger, facadebeklædninger og bygningsbeslag. En meget anvendt, rustfast legering er den såkaldte "stål 18/8", der er en stållegering med 18% Cr og 8% Ni.

Mekanisk arbejde

$$W_{1,2} = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx$$

Volumenarbejde

$$W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Opgave 2.1

□ **Extensive og intensive variable** (10 min.)

Opdel følgende fysiske variable i **intensive** hhv. **extensive** variable. Vis dernæst eksempler på, hvorledes de extensive variable kan omskrives til intensive variable!
1) Massen m (kg) af et stofsystem 2) Et stålemmes elasticitetsmodul E (MPa) 3) Viskositeten η (Pa s) af en given saltopløsning 4) Den elektriske ladning Q (C) på en opladet kondensatorplade 5) Den molære masse M (g/mol) af en kemisk forbindelse 6) Cementindholdet C (kg) i en given betonprøve; 7) Forlængelsen $\Delta\ell$ (m) af en belastet prøvestang af stål; 8) Varmeudvidelseskoefficienten α (K^{-1}) af pyrex-glas.

Opgave 2.2

□ **Omregning af temperaturenheder** (10 min.)

Gennemfør følgende omregninger af temperaturenheder: 1) 57.5 °F til enhed (°C); 2) 385.2 K til enhed (°F); 3) 33.5 °R (Rankine) til enhed (°F) og (°C); 4) 1052 °F til enhed (K); 5) 852.4 K til enhed (°R) og 6) 4.2 K til enhed (°C).

Opgave 2.3

□ **Specifik varmekapacitet af legeret, rustfast stål** (4 min.)

Rustfast stål er betegnelsen for et stål, der er gjort særlig korrosionsbestandig ved tillegering af **chrom** Cr og **nikkel** Ni. Tabelværket *Engineering Materials Handbook* angiver, at **austenitisk** rustfast stål med 18 vægt-% Cr og 8 vægt-% Ni har en specifik varmekapacitet c på 0.12 Btu/(°F · lb). Enheden 1 Btu ("British Thermal Unit") = 1054 J, og enheden 1 lb ("libra": pound) = 0.454 kg. Beregn den massespecifikke varmekapacitet c for det pågældende stål med SI-enheden kJ/kg K!

Opgave 2.4

□ **Termiske egenskaber af zink Zn** (8 min.)

I opslagsværket *Handbook of Chemistry and Physics* angives følgende termiske data for det rene metal zink Zn: **Smeltepunkt** $\theta_s = 785$ °F; **Varmeudvidelseskoefficient** $\alpha = 18$ $\mu\text{inch}/(\text{inch} \cdot ^\circ\text{F})$; **Varmeledningsevne** $\lambda = 114$ Btu/(h · ft · °F). Følgende omregningsfaktorer er givne: 1 Btu = 1054 J, og 1 ft = 0.3048 m. Bestem herudfra θ_s , α og λ for Zn med SI-enhederne (°C), (K^{-1}) hhv. (W/m K)!

Opgave 2.5

□ **Beregning af varmekapacitet og adiabatisk varmeudvikling** (15 min.)

En betons varmeudvikling undersøges ved måling i et **adiabatisk kalorimeter**. Den undersøgte beton har et cementindhold $C = 310$ kg/m³, og betonens densitet er $\rho = 2320$ kg/m³. Der anvendes en betonprøve med masse $m = 12.5$ kg, og betonens specifikke varmekapacitet er $c_p = 1.12$ kJ/kg K. Bestem herudfra 1) prøvens varmekapacitet C med enhed (kJ/K); 2) den udviklede hærdevarme (kJ) i prøven ved en adiabatisk temperaturstigning på 56.5 °C samt 3) den udviklede hærdevarme Q i kJ pr. kg cement ved denne temperaturstigning.

Opgave 2.6

□ **Mekanisk arbejde ved trækprøvning af stålstang** (6 min.)

En stang af stål trækbelastes i en prøvemaskine. Belastningen øges langsomt fra $F_1 = 0$ N til $F_2 = 30000$ N; stangens længdeændring ved påføring af denne last, $\Delta\ell$, er 1.4 mm. Stålstangen forudsættes at deformeres lineærelastisk, dvs. $\Delta\ell = k \cdot F$. Beregn størrelsen af det **mekaniske arbejde** $W_{1,2}$ der udføres på stålstangen, når belastningen øges fra F_1 til F_2 !

Opgave 2.7

□ **Volumenarbejde ved komprimering af atmosfærisk luft** (10 min.)

Antag et system, der i begyndelsestilstanden består af 1.00 m³ tør atmosfærisk luft ved 20.0 °C, og et begyndelsestryk $p_1 = 1.00$ atm. Ved en **reversibel, isotherm** komprimering ændres luftens tryk til $p_2 = 2.00$ atm. Den atmosfæriske luft forudsættes at følge idealgaslove (1.8). Beregn størrelsen af det volumenarbejde $W_{1,2}$ (J), der udføres på luften ved den beskrevne komprimering!

Opgave 2.8

□ **van der Waals ligning med intensive variable** (10 min.)

I van der Waals ligning for reale gasser (1.11) indgår 2 **intensive** variable (tryk p og temperatur T), og 2 **extensive** variable (volumen V og stofmængde n). Omskriv van der Waals ligning til en form, hvor der alene indgår følgende 3 intensive variable: tryk p , temperatur T og gassens molære koncentration c_m – beregn ud fra den opstillede tilstandsligning trykket p (Pa) i vanddamp, der har en molær koncentration c_m på 33.2 mol/m³ ved $\theta = 100$ °C!

Opgave 2.9

□ **Vanddamp i fugtig, atmosfærisk luft** (6 min.)

Ved 10.0 °C har mættet vanddamp i atmosfærisk luft et partialtryk $p = 1228.1$ Pa; luften indeholder i denne tilstand 9.41 g vanddamp pr. m³. Vanddampen forudsættes at følge idealgasloven. Beregn ud fra disse data den **molære masse** M af H₂O (g/mol), samt den **molære koncentration** c_m af mættet vanddamp i atmosfærisk luft ved 10.0 °C!

Opgave 2.10

□ **Elektrisk arbejde ved opladning af akkumulator** (4 min.)

Et system består af en akkumulator med polskruer mærket a hhv. b . Ved opladning af akkumulatoren overfører en ydre generator en elektrisk ladning $Q = +1.0$ C fra polskruer a til polskruer b ; de elektriske potentialer er: $V_a = 0.0$ volt og $V_b = +12.0$ volt. Beregn størrelsen af det **elektriske arbejde** W (J) der herunder udføres på systemet!

Opgave 2.11

□ **Brudarbejde ved trækprøvning af skørt materiale** (12 min.)

En 1.00 m lang rundstang af hærdet stål med diameter $d = 15$ mm trækbelastes til brud i en prøvemaskine. Stålet antages at deformeres **lineærelastisk**, indtil brud indtræffer, dvs. at **Hookes lov** $\sigma = E \cdot \epsilon$ regnes gældende for $0 \leq \sigma \leq \sigma_{br}$. Ved prøvning bestemmes stålets brudspænding $\sigma_{br} = 850$ MPa. Stålets **elasticitetsmodul** $E = 2.10 \cdot 10^5$ MPa. Beregn størrelsen af det **mekaniske arbejde** W (J), der er udført på prøvestangen, når bruddet indtræffer! – ved beregningen antages den deformerede længde ℓ at være 1.00 m.

Opgave 2.12

□ **Måling af en metallegerings varmekapacitet** (10 min.)

De termiske egenskaber af en metallegering ønskes bestemt i laboratorium. Målingen udføres på en prøve af metallet med massen $m = 1050.0$ g. Prøven opvarmes til temperaturen $\theta = 45.5$ °C, og overføres derefter til et **adiabatisk kalorimeter**, der indeholder 410 g vand ved en temperatur på 18.2 °C. Der ses bort fra evt. varmetab fra prøven under overføring til kalorimetret. Efter indstilling af temperaturlige vægt i kalorimetret måles en fællestemperatur på 25.1 °C for vand + prøve. Varmekapacitet af kalorimeter + vand er $C = 1.72$ kJ/K. Beregn metalprøvens varmekapacitet C (kJ/K), samt metallets massespecifikke varmekapacitet c (kJ/kg K)!

Opgave 2.13

□ **Adiabatisk temperaturstigning i hærdenende beton** (8 min.)

En konstruktionsbeton med densitet $\rho = 2350$ kg/m³ har et **cementindhold** på 410 kg/m³. Ved fuldstændig hydratisering udvikler den anvendte cement en hærdevarme $Q = 405$ kJ/kg. Betonens specifikke varmekapacitet $c = 1.10$ kJ/kg K. Beregn den maksimale **adiabatiske temperaturstigning** ΔT der kan opstå i den pågældende beton!

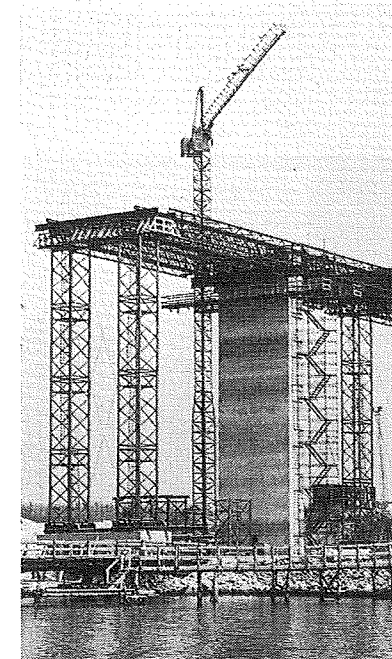
Opgave 2.14

□ **Overfladearbejde ved tågeforstøvning af vand** (10 min.)

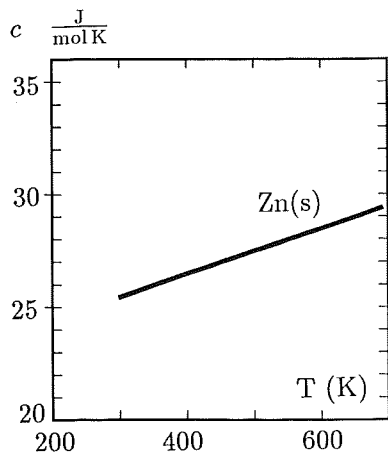
Ved 50 °C tågeforstøves 5.0 kg vand; processen forløber **isothermt**. Ved 50 °C har vand densiteten $\rho = 998$ kg/m³ og overfladespænding $\sigma = 0.0679$ N/m. Tågedråberne forudsættes at være ens kugleformede med radius $r = 0.01$ mm. Beregn det **overfladearbejde** W , der er forbundet med forstøvningsprocessen!

Elektrisk arbejde

$$\delta W = (V_b - V_a) dQ$$



Figur 2.44. Ved udstøbning af store, massive betontværsnit hærder betonen under nær-adiabatiske betingelser i tværsnittets midte; den maksimale temperaturstigning i betonen vil tilnærmet svare til den, der måles i et adiabatisk kalorimeter.



Figur 2.45. Den molære varmekapacitet c af faste stoffer, væsker og gasser øges normalt med temperaturen. Figuren viser $c = c(T)$ for metallet zink Zn i temperaturområdet fra 20°C til smeltetemperaturen for Zn 419°C (Barin & Knacke: *Thermochemical properties of inorganic substances*).

Opgave 2.15

 Varmekapacitet som extensiv og intensiv størrelse (6 min.)

Et system består af 5.00 kg vand i temperaturligevægt ved 25.0°C . Fra omgivelserne tilføres systemet en varmemængde $Q = 14630\text{ J}$ ved konstant tryk. Herved øges vandets temperatur til 25.7°C . Beregn systemets varmekapacitet C_p (J/K), samt vandets molspecifikke varmekapacitet c_p (J/mol K) og vandets massespecifikke varmekapacitet c_p (J/kg K). Molær masse af H_2O er 18.02 g/mol .

Opgave 2.16

 Opvarmning af metallisk zink Zn (12 min.)

Zink Zn er et gråhvidt metal med densitet 7100 kg/m^3 . Zink udvindes af malme som zinkblende ZnS og galmeje ZnCO_3 . Barin I. & Knoche, O.: *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances* angiver følgende temperaturafhængige varmekapacitet for metallet Zn

$$c(T) = 22.40 + 10.05 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{J/mol K})$$

Beregn ved brug af udtrykket (2.25) den varmemængde Q der skal tilføres 1.000 kg Zn, for at hæve metallens temperatur fra 25°C til smeltetemperaturen 419°C !

Opgave 2.17

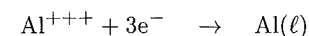
 Tilstandsændring af atmosfærisk luft (15 min.)

En cylinder, afgrænset af et friktionsløst stempel, indeholder 5 g tør atmosfærisk luft. I udgangstilstanden er luftens tilstand: temperatur $\theta_1 = 20.0^\circ\text{C}$, tryk $p_1 = 101325\text{ Pa}$ og volumen $V_1 = 4.15\text{ l}$. En ydre kraft F forskyder langsomt stemplet udefter, indtil gassens volumen V_2 er 5.00 l ; processen gennemføres isotermt ved 20.0°C . Under processen forudsættes den afspærrede luftmængde at være i ligevægt. Den atmosfæriske luft forudsættes at følge idealgasloven. Beregn a) den gennemsnitlige molære masse M af atmosfærisk luft og b) det volumenarbejde $W_{1,2}$ der udføres på systemet under processen samt c) trykket p (Pa) i cylinderen i sluttstilstanden!

Opgave 2.18

 Elektrisk arbejde ved fremstilling af aluminium (10 min.)

Industriell fremstilling af aluminium kan ske ved elektrolyse efter den såkaldte Hall-proces. Som råmateriale ved Hall-processen benyttes aluminiumoxid Al_2O_3 . Elektrolysen gennemføres i en smelte af kryolit Na_3AlF_6 ved ca. 1000°C ; ved denne temperatur er Al_2O_3 delvis opløselig i Na_3AlF_6 , og flydende, metallisk Al kan udfældes fra smelten ved følgende katodereaktion



Givet: den elektriske elementarladning $e = 1.602 \cdot 10^{-19}\text{ C}$; relativ atommasse af aluminium Al er 27.0 ; $1\text{ C} = 1\text{ As}$ (amperesekund). Beregn det elektriske arbejde W der er forbundet med fremstilling af 1.000 kg $\text{Al}(\ell)$, når der ved elektrolysen benyttes en anodespænding på $+6.0\text{ volt}$, og en katodespænding på 0 volt ; angiv arbejdet med enhed (kJ) og med enhed (kWh)!

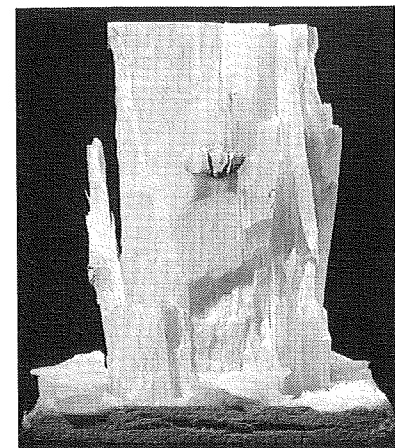
Opgave 2.19

 Opvarmning af homogent SiO_2 stofsystem (20 min.)

Ved nøjagtige energiberegninger, hvor stoffer opvarmes eller afkøles over et stort temperaturinterval, er det nødvendigt at tage hensyn til varmekapacitetens temperaturafhængighed: $c = c(T)$. I *Thermodynamik der Silikate* af Mcedlov-Petrosjan angives den molære varmekapacitet $c(T)$ af kvarts $\beta\text{-SiO}_2$ at være

$$c(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^{-2} \quad \text{cal/mol K} \quad (298\text{ K} \leq T \leq 848\text{ K})$$

hvor $A = 11.22\text{ cal/mol K}$; $B = 8.2 \cdot 10^{-3}\text{ cal/mol K}^2$ og $C = -2.7 \cdot 10^5\text{ cal K/mol}$. Molær masse for SiO_2 er 60.06 g/mol ; $1\text{ cal} = 4.186\text{ J}$. Beregn ud fra disse informationer a) den molspecifikke varmekapacitet c af $\beta\text{-SiO}_2$ ved 25°C med SI-enhed (J/mol K) og b) bestem ved integration jf. (2.25) den varmemængde Q der skal tilføres en prøve af 1.000 kg $\beta\text{-SiO}_2$ for at hæve temperaturen fra 25°C til 575°C og beregn c) varmemængden Q ved samme opvarmning af prøven, såfremt varmekapaciteten forudsættes konstant $c = c(298\text{ K})$ jf. (2.24)!

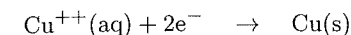


Figur 2.46. Det mælkehvide mineral kryolit Na_3AlF_6 er brugt som flusmiddel ved elektrolytisk fremstilling af aluminium. Kryolitten indgår ikke selv i reaktionen, hvor råmaterialet er det Al-holdige bauxit Al_2O_3 . Kryolit er et sjældent mineral; en velkendt forekomst fandtes ved Ivigtut i Grønland.

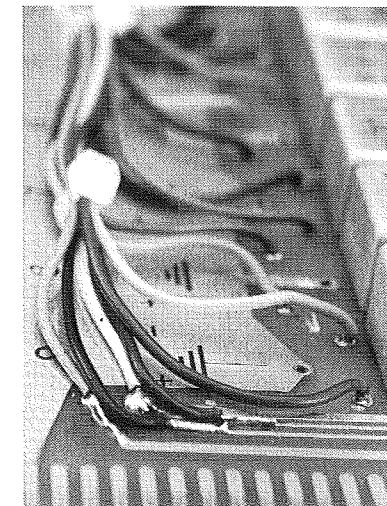
Opgave 2.20

 Elektrolytisk raffinering af kobber Cu (12 min.)

Kobber fremstilles til en renhed på ca. 99.8% ved reduktion af Cu i naturligt forekommende malme som kobberkis CuFeS_2 og kobberglans Cu_2S . Særlig rent kobber opnås ved elektrolytisk raffinering af råkobber; denne såkaldte elektrolytkobber, der fremstilles industrielt til en renhed på ca. 99.95% , er enerådende til fremstilling af elektriske ledere. Elektrolysen udføres i et bad med opløst kobbersulfat CuSO_4 . Under processen opløses råkobber ved den positive anode og genudfældes ved den negative katode som elektrolytkobber med stor renhed. Katodereaktionen med udfældning af metallisk Cu er



Processen drives af en ydre generator, der overfører elektroner fra anoden til katoden. Beregn størrelsen af det elektriske arbejde W der skal udføres for at fremstille 1.000 kg elektrolytkobber, når der ved elektrolysen benyttes en anodespænding $V_1 = 4.8\text{ volt}$ og en katodespænding $V_2 = 0.0\text{ volt}$; angiv arbejdet W med enhed (kJ) og med enhed (kWh)!



Figur 2.47. Kobber Cu er en god elektrisk leder, og finder derfor udstrakt anvendelse ved fremstilling af elektriske kabler m.v.; til dette formål anvendes fortrindsvis elektrolytkobber, der er raffineret til stor renhed ad elektrolytisk vej.

Litteratur

Til underbygning af det stof, der er gennemgået i kapitel 2, kan følgende litteratur og supplerende læsning anbefales.

Referencer

I kapitel 2 er der en række steder henvist til litteraturen; den efterstående liste indeholder en fuldstændig beskrivelse af de benyttede referencer

- Mantell, L.C. (ed.): *Engineering Materials Handbook*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1958.
- Weast, R.C. (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc. Florida 1983.
- Barin, I. & Knacke O.: *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer-Verlag Berlin 1973.
- Mcedlov-Petrosjan: *Thermodynamik der Silikate*, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1966.
- Statens Byggeforskningsinstitut: *Vinterstøbning af beton*, SBI-anvisning 125, Statens Byggeforskningsinstitut 1982.

Supplerende litteratur

En velskrevet og let tilgængelig gennemgang af termodynamikkens begreber og definitioner kan bl.a. findes i følgende lærebøger

- Thorup, N.: *Elementær fysisk kemi*, Polyteknisk Forlag, Lyngby.
- Both, E. & Christensen, G.: *Thermodynamik*, Den private Ingeniørfond, Danmarks tekniske Højskole, Lyngby.

En videregående behandling af termodynamiske begreber, definitioner og systemtyper kan findes i følgende bøger

- Atkins, P.W.: *Physical Chemistry*, Oxford University Press.
- Morse, P.M.: *Thermal Physics*, W.A. Benjamin, Inc., New York.

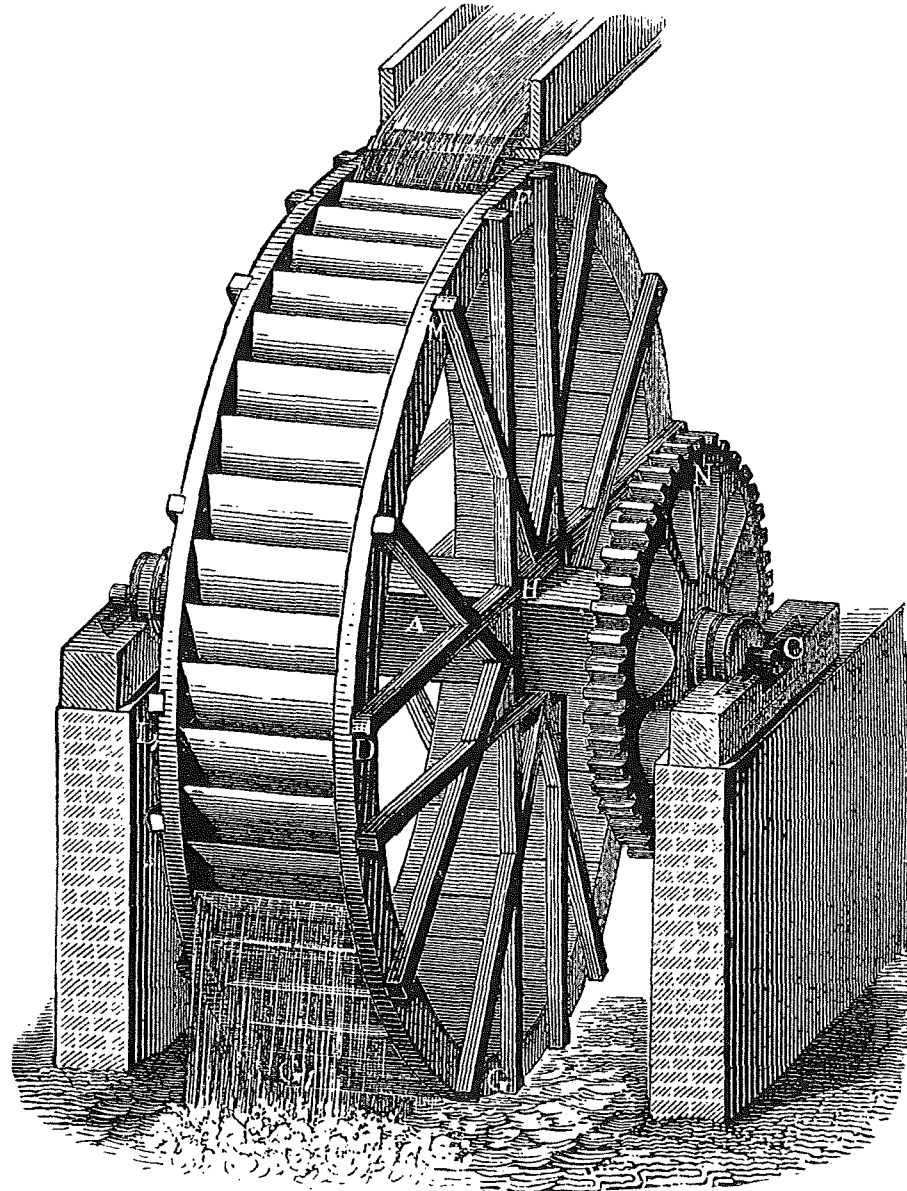
KAPITEL 3

Første hovedsætning

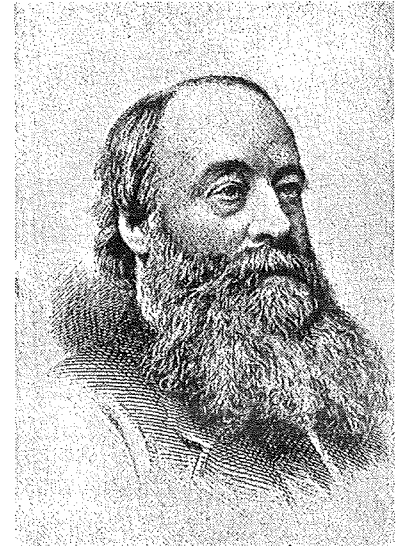
Termodynamikkens første hovedsætning udtrykker det på én gang simple og almengyldige princip om **energiens beståen**. Formuleringen af dette energiprincip fandt sin endelige form omkring midten af 1800-tallet; i dette princip sammenfattes på overordentlig frugtbar form **varmebegrebet** og **arbejdsbegrebet**.

Princippet om energiens beståen betød et brud med datidens anskuelse af varmen som en vægtløs substans – en anskuelse, der på den tid blokerede for udviklingen af et almengyldigt energibegreb. Ikke mindst arbejder af **J.P. Joule** skabte i 1840'erne på afgørende måde klarhed over den ækvivalens mellem arbejde og varme, der er udgangspunktet for den klassiske termodynamik.

Termodynamikkens første hovedsætning er et **postulat**, der er baseret på erfaringer; sætningen kan *ikke* udledes eller bevises. Første hovedsætning er udgangspunktet for en række af termodynamikkens energirelationer. I dette kapitel fremlægges de vigtigste af disse relationer, og anvendelsen af de opstillede beregningsudtryk illustreres på materialeteknologiske problemer.



Et overfaldshjul fra slutningen af 1700-tallet. Vandkraftmaskinen udnytter faldets arbejdsevne, idet vandets potentielle energi i tyngdefeltet omdannes til et mekanisk arbejde, der udtages fra hjulets akse.



J.P. Joule (1818-1889)

Engelsk brygmester, der opnåede stor anerkendelse som fysiker og naturforsker

Indhold

3.1 Energi	3.2
3.2 Første hovedsætning	3.4
3.3 Indre energi U	3.6
3.4 Entalpi H	3.8
3.5 Ideal gas	3.10
3.6 Isoterm proces	3.12
3.7 Adiabatisk proces	3.13
3.8 Termokemisk ligning ...	3.15
3.9 Standardentalpi	3.18
3.10 Reaktionsentalpi	3.20
Sammenfatning	3.22
Eksempler	3.23
Øvelser	3.32
Litteratur	3.36

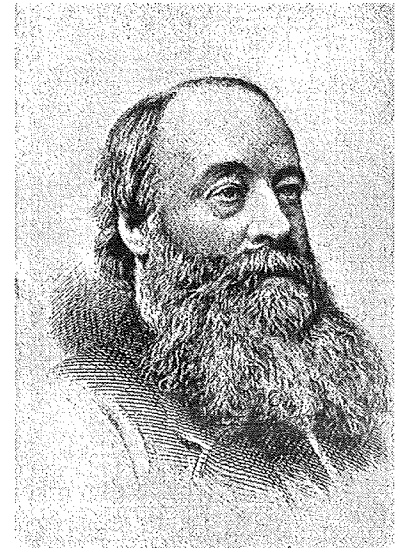
KAPITEL 3

Første hovedsætning

Termodynamikkens første hovedsætning udtrykker det på én gang simple og almenlydige princip om **energiens beståen**. Formuleringen af dette energiprincip fandt sin endelige form omkring midten af 1800-tallet; i dette princip sammenfattes på overordentlig frugtbar form **varmebegrebet** og **arbejdsbegrebet**.

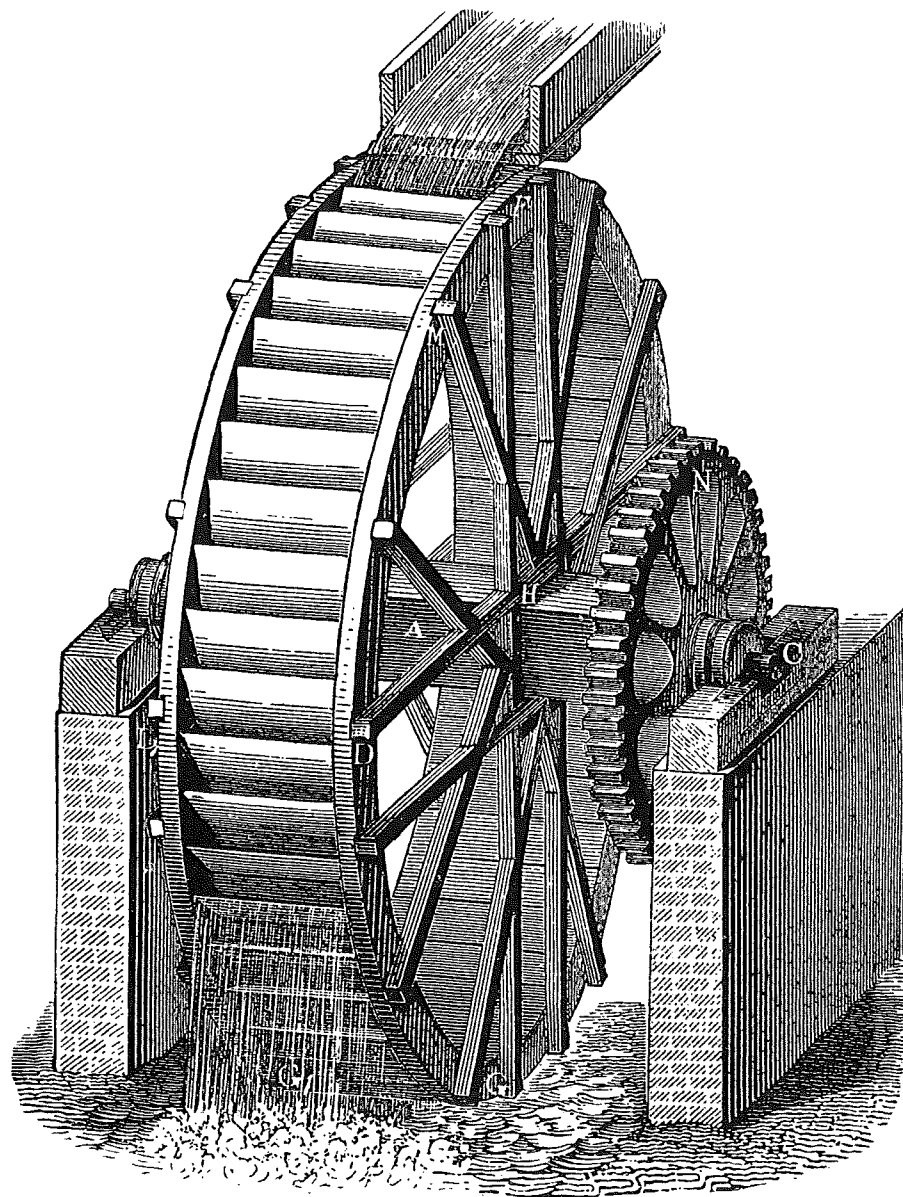
Princippet om energiens beståen betød et brud med datidens anskuelse af varmen som en vægtløs substans – en anskuelse, der på den tid blokerede for udviklingen af et almenlydigt energibegreb. Ikke mindst arbejder af **J.P. Joule** skabte i 1840'erne på afgørende måde klarhed over den ækvivalens mellem arbejde og varme, der er udgangspunktet for den klassiske termodynamik.

Termodynamikkens første hovedsætning er et **postulat**, der er baseret på erfaringer; sætningen kan *ikke* udledes eller bevises. Første hovedsætning er udgangspunktet for en række af termodynamikkens energirelationer. I dette kapitel fremlægges de vigtigste af disse relationer, og anvendelsen af de opstillede beregningsudtryk illustreres på materialeteknologiske problemer.



J.P. Joule (1818-1889)

Engelsk brygmester, der opnåede stor anerkendelse som fysiker og naturforsker



Et overfaldshjul fra slutningen af 1700-tallet. Vandkraftmaskinen udnytter faldets arbejdsveje, idet vandets potentielle energi i tyngdefeltet omdannes til et mekanisk arbejde, der udtages fra hjulets akse.

Indhold

3.1 Energi	3.2
3.2 Første hovedsætning	3.4
3.3 Indre energi U	3.6
3.4 Entalpi H	3.8
3.5 Ideal gas	3.10
3.6 Isoterm proces	3.12
3.7 Adiabatisk proces	3.13
3.8 Termokemisk ligning ...	3.15
3.9 Standardentalpi	3.18
3.10 Reaktionsentalpi	3.20
Sammenfatning	3.22
Eksempler	3.23
Øvelser	3.32
Litteratur	3.36

3.1 Energi

Termodynamiske betragtninger refererer til et forud defineret **system**, der er afgrænset fra sine **omgivelser** af en tænkt eller real grænseflade; under ét udgør system og omgivelser det termodynamiske **univers** (se kapitel 2). I det følgende gøres der kort rede for begrebet energi og for de energiformer, der optræder i termodynamiske stofsystemer.

Energi og energibevarelse

Betegnelsen "energi" er et mål for evnen til at udføre et **arbejde** eller evnen til at afgive **varme**. En spændt elastisk fjeder tilskrives et energiindhold: den kan udføre et arbejde på omgivelserne under en afspænding. Et brændstof tilskrives et energiindhold: ved forbrænding kan det afgive varme til omgivelserne, eller det kan drive en motor, der udfører et arbejde.

I disse eksempler er tilstedeværelsen af energi – evnen til at udføre arbejde eller afgive varme – åbenbar. I beskrivelsen af stofsystemers sammensætning og egenskaber kan vi imidlertid *ikke* basere os på sådanne, mere eller mindre intuitive, energibetragtninger. Hvad er f.eks. energiindholdet i en belastet trækstang af stål? – og hvad betyder dette energiindhold for stålets fysiske og kemiske egenskaber, f.eks. korrosionsbestandigheden? Det er spørgsmål af denne art, der behandles i den termodynamiske stofbeskrivelse.

I den klassiske termodynamik udledes generelle lovmæssigheder for stofsystemers fysiske og kemiske egenskaber ud fra nogle få, centrale **energisætninger**. Disse energisætninger er erfaringsbestemte **postulater**, der *ikke* kan bevises.

Udgangspunktet for termodynamikkens energibetragtninger er følgende definition af energi og energibevarelse

Energi og energibevarelse

(3.1)

- **Energi** er et mål for evnen til at udføre et **arbejde** eller evnen til at afgive **varme**
- **Energi** kan *ikke* skabes eller tilintetgøres; energien i et isoleret termodynamisk system er **konstant**

Energiformer

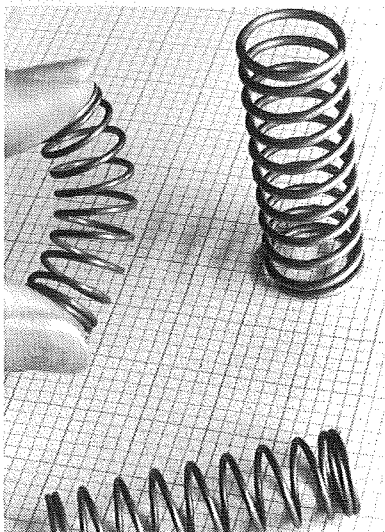
Ethvert termodynamisk stofsystem kan tilskrives et energiindhold – systemets **indre energi** U – der er knyttet til fænomener i systemets elektron-, atom- og molekylstruktur. For stofsystemer ved rumtemperatur vil ændringer i den indre energi ΔU hovedsageligt bero på aktivering af følgende energiformer i systemet.

- **Kinetisk energi**, forbundet med forskellige former for *bevægelse* af atomer eller molekyler i systemet.
- **Potentiel energi**, knyttet til virkende *coulombkræfter* mellem elektrisk ladede partikler i systemet.
- **Kemisk energi**, forbundet med forløbet af *kemiske reaktioner* mellem atomer eller molekyler i systemet.

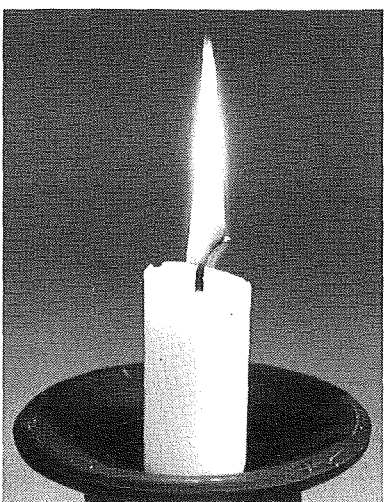
Under mere ekstreme temperatur- og trykforhold indgår energiformer som **stråling** og **kerneenergi** som betydende størrelser ved beskrivelse af ændringer i systemers indre energi ΔU . Disse energiformer falder dog uden for rammerne af denne beskrivelse.

Kinetisk energi

Den **indre energi** U i et stofsystem kan være **kinetisk energi** E_k , knyttet til bevægelse af atomer eller molekyler. Kinetisk energi kan optræde i to, kvalitativt forskellige former



Figur 3.1. Energi er et mål for evnen til at udføre et arbejde. En spændt metal fjeder tilskrives et energiindhold: den kan udføre et arbejde på omgivelserne under en afspænding.



Figur 3.2. Energi er et mål for evnen til at afgive varme. Et brændbart stof tilskrives et energiindhold: ved forbrænding kan det afgive varme til omgivelserne, eller det kan drive en motor, der udfører et arbejde.

- **Molekylærkinetisk energi** knyttet til *uordnede*, tilfældige termiske bevægelser af atomer og molekyler. Stofsystemets **temperatur** T er således et mål for den gennemsnitlige molekylærkinetiske energi i systemet.
- **Makroskopisk kinetisk energi** fremkaldt af en *ordnet*, samtidig bevægelse af et stofsystem, f.eks. i form af et lod der falder i et tyngdefelt. Stofsystemets makroskopiske kinetiske energi er en hyppigt anvendt beregningsstørrelse i mekanisk fysik.

Den molekylærkinetiske energi E_k er en vigtig størrelse i den termodynamiske beskrivelse af stofsystemer; enhver temperaturændring er således udtryk for en ændring af molekylernes gennemsnitlige kinetiske energi.

Potentiel energi

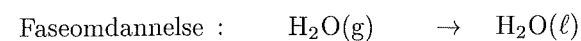
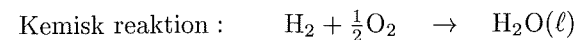
Til alle atomer og molekyler i et stofsystem er der knyttet et omgivende elektrostatisk felt. Ved vekselvirkninger mellem disse felter opstår der *tiltrækkende* eller *frastødende* elektrostatiske kræfter – såkaldte **coulombkræfter** – mellem atomer og molekyler (se afsnit 1.10). Forskydes to partikler bort fra deres ladningsbestemte ligevægtsafstand, tilføres de en indbyrdes **potentiell energi**, dvs. en evne til at udføre arbejde.

Denne molekylære potentielle energi afspejler sig på synlig måde i stoffernes makroskopiske opførsel. Antag f.eks. en spændt, elastisk fjeder, der udfører en kraft F på omgivelserne. Den spændte fjeder repræsenterer makroskopisk en potentiel energi. Fjederkraften F opretholdes, fordi et stort antal atomer i stoffet er blevet forskudt bort fra deres indbyrdes ligevægtsstilling under fjederens deformation.

Ved en aflastning kan fjederen udføre et arbejde $\delta W = F dx$ på omgivelserne; dette arbejde er forbundet med et fald i potentiel bindingsenergi mellem stoffets atomer, når disse under aflastninger føres tilbage mod deres oprindelige ligevægtsstilling. Dette samspil mellem makroskopisk potentiel energi og molekylær potentiel energi illustrerer samtidig på udmærket vis begrebet energi som *evnen* til at udføre et arbejde.

Kemisk energi

Ved en **kemisk reaktion** forstår vi en omdannelse, der medfører ændringer i stoffernes molekylstruktur og dermed dannelse af nye kemiske forbindelser. Under en kemisk reaktion dannes eller ophæves stærke **primære bindinger** mellem atomer i systemet. I modsætning hertil vil en **faseomdannelse** normalt være forbundet med dannelse eller ophævelse af langt svagere **sekundære bindinger** mellem atomer eller molekyler. Eksempler på kemisk reaktion og faseomdannelse er

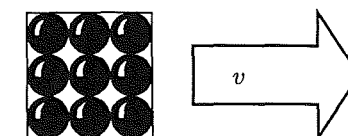
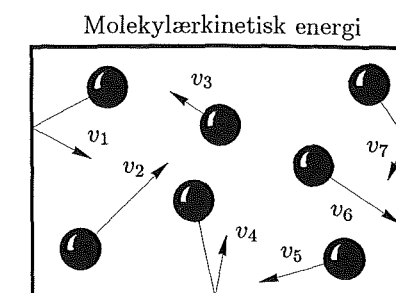


En kemisk reaktion, hvorunder et stof omdannes, er normalt forbundet med en betragtelig ændring af stoffets energiindhold: vi siger, at den **kemiske energi** af stoffet ændres. Ændring i et stofs kemiske energi registreres f.eks. i form af den reaktionsvarme, der frigøres ved den kemiske omdannelse af stoffet.

Sammenfatning

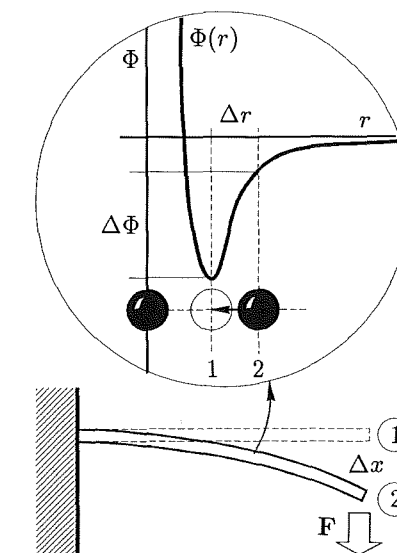
I den **klassiske termodynamik** skelnes der principielt *ikke* mellem forskellige former for indre energi: Tilstande og tilstandsændringer beskrives med overordnede, makroskopiske variable som **indre energi** U , **temperatur** T og **tryk** p . I termodynamisk henseende er et system blot et afgrænset, makroskopisk objekt *uden* molekylærstruktur (en "black box").

Den foranstående, kvalitative oversigt over energiformer falder dermed uden for den klassiske termodynamiks begrebsrammer. Den detaljerede beskrivelse af energitilstande og energiformer i stoffernes molekylærstruktur hører ind under disciplinen **statistisk termodynamik**.

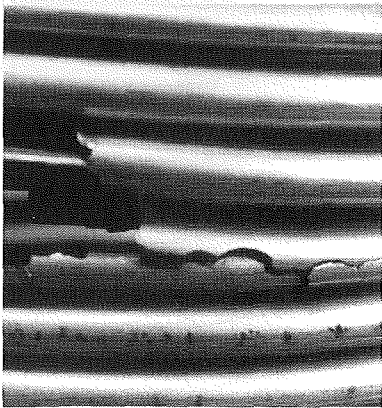


Makroskopisk kinetisk energi

Figur 3.3. Molekylærkinetisk energi er uordnede, termiske bevægelser af atomer og molekyler i et system. Makroskopisk kinetisk energi er en ordnet, samtidig bevægelse af et stofsystem. Temperaturen af et stofsystem er et mål for den gennemsnitlige molekylærkinetiske energi af systemets atomer og molekyler.



Figur 3.4. En spændt fjeder repræsenterer potentiel energi. Fjederkraften F opretholdes, fordi et stort antal atomer i stoffet er forskudt bort fra deres indbyrdes ligevægtsstilling, og derved har opnået en øget potentiel energi $\Delta\phi$.



Figur 3.5. Omkring revner i et træk-belastet metal kan der opstå store, lokale trækspændinger ved kærsvirkning. I disse kritisk belastede områder kan lokal spændingskorrosion føre til udvikling af brud i tilsyneladende intakte emner. Foto viser spændingskorrosion i en bælg af austenitisk rustfast stål (Instituttet for Metallære, DTU).

Det anbefales imidlertid, at man ved gennemgangen af de efterfølgende kapitler stedse stiller spørgsmålet: *hvorfor?* – og derigennem søger at opnå en vis kvalitativ forståelse af de fysiske fænomener i molekylærstrukturen, der er bestemmende for stoffernes egenskaber.

■ Et system (A) består af en ubelastet spiralfjeder af stål, der er nedsænket i saltsyre. Et system (B) består af en tilsvarende, men sammenpresset, spiralfjeder af stål i saltsyre. Efter nogen tid er begge stålfjedre opløst i syren. Hvad er der sket med den potentielle energi E_p , der oprindeligt var tilstede i fjederen (B)?

Svar. Den potentielle energi i fjeder (B) er omdannet til varme i systemet, dvs. til molekylærkinetisk energi. I belastet tilstand korroderer stålet hurtigere, og frigør herunder en lidt større varmemængde under opløsningen.

Fænomenet er kendt fra praksis i form af såkaldt **spændingskorrosion** – det forhold, at stærkt belastede metaldele er mindre korrosionsbestandige end tilsvarende ubelastede.

- 1. Ved findeling af stoffer øges energiindholdet pga. det udførte overfladearbejde – på hvilken form er den øgede indre energi ΔU tilstede i systemet?
- 2. I et isoleret system forbrændes 1 mol $H_2(g)$ og $\frac{1}{2}$ mol $O_2(g)$, og danner herved 1 mol $H_2O(g)$ – hvilken energiomdannelse dominerer under denne proces?
- 3. To mol ideal gas med $c_v = 20.0$ J/molK opvarmes isochort fra $0^\circ C$ til $100^\circ C$; angiv a) tilvækst i indre energi ΔU og b) den energiform, systemet tilføres.
- 4. Hvilken energiform dominerer i en ideal gas ved rumtemperatur? – og hvilke energiformer dominerer i en real gas ved rumtemperatur?
- 5. Et isoleret system indeholder vanddamp $H_2O(g)$. En del af vanddampen kondenserer til vand $H_2O(l)$; hvad sker der med systemets a) totale energi E_{total} ; b) potentielle energi E_p og c) molekylærkinetiske energi E_k ?

3.2 Første hovedsætning

Et termodynamisk system kan tilføres energi i form af et **arbejde** W , der udføres på systemet, eller i form af **varme** Q , der tilføres systemet. Arbejde og varme er ikke termodynamiske tilstandsvariable (afsnit 2.7); for en given tilstandsændring i et system gælder det, at

- det udførte **arbejde** W afhænger af den valgte procesvej
- den tilførte **varme** Q afhænger af den valgte procesvej

Alle erfaringer viser imidlertid, at *uanset* den valgte procesvej vil **summen** af det udførte **arbejde** W på systemet og den tilførte **varme** Q til systemet være konstant for en given termodynamisk proces $1 \rightarrow 2$. Denne erfaring er udtrykt i termodynamikkens **første hovedsætning**, der for et lukket system lyder

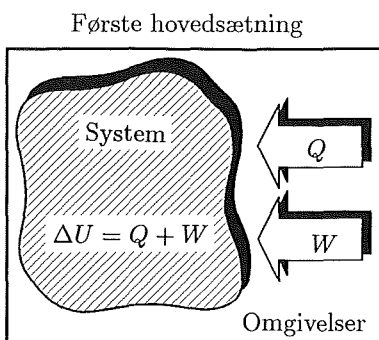
Termodynamikkens første hovedsætning (3.2)

$$dU = \delta Q + \delta W; \quad \Delta U = Q + W$$

– tilvæksten i et lukket systems **indre energi** dU er **summen** af den tilførte **varme** δQ og det udførte **arbejde** δW på systemet.

Første hovedsætning udtrykker et **postulat**, der ikke kan bevises; man har dog aldrig konstateret fænomener, der er i modstrid med sætningen.

Under en proces, der forbinder to ligevægtstilstande, vil **ændringen** i et systems indre energi ΔU *alene* afhænge af systemets **begyndelsestilstand** og **sluttetilstand**; vi siger, at den indre energi U er en **tilstandsfunktion** (afsnit 2.2). I modsætning hertil er *hverken* arbejde W eller varme Q tilstandsfunktioner, idet både W og Q afhænger af den valgte procesvej. Denne vigtige egenskab ved den indre energi U skal vi se nærmere på i det følgende.



Figur 3.6. Første hovedsætning postulerer eksistensen af en tilstandsfunktion: den indre energi U . Tilvæksten i et lukket systems indre energi ΔU er lig med summen af den tilførte varme til systemet Q og det udførte arbejde på systemet W .

Indre energi som tilstandsfunktion

Differentialet af Q og W i (3.2) er anført som δQ og δW , medens differentialet af den indre energi U er anført som dU . Denne særlige notation er benyttet for at erindre om den grundlæggende forskel mellem **tilstandsvariable** som U , og **energistørrelser** som Q og W .

Ved ligevægt kan ethvert termodynamisk system entydigt tilskrives en bestemt indre energi U ; for en termodynamisk proces, der forbinder to ligevægtstilstande (1) og (2), vil det derfor gælde at

$$\Delta U = \int_{(1)}^{(2)} dU = U_2 - U_1 \quad (3.3)$$

Tilvæksten i indre energi ΔU kan *altid* – uafhængig af den valgte procesvej – udtrykkes som systemets indre energi i **sluttetilstanden** U_2 minus systemets indre energi i **begyndelsestilstanden** U_1 . For en **kredsproces**, hvor systemets sluttetilstand og begyndelsestilstand er den samme, vil ændringen i systemets indre energi ΔU specielt være nul

$$\Delta U = \oint dU = 0 \quad (\text{kredsproces}) \quad (3.4)$$

Relationer som (3.3) og (3.4) gælder *ikke* for energistørrelserne Q og W . Arbejde W og varme Q udtrykker overførsel af energi fra omgivelser til system. I et termodynamisk sammenhæng har det derfor ingen mening at tale om et systems "indhold" af arbejde eller varme – man kan alene tale om et systems **indhold af energi**. For en endelig termodynamisk proces, der forbinder to ligevægtstilstande (1) og (2), kan vi derfor ikke tale om systemets tilvækst i arbejde " ΔW " eller tilvækst i varme " ΔQ "; vi kan derimod angive det udførte arbejde $W_{1,2}$ og den tilførte varme $Q_{1,2}$ for en *aktuel* proces, dvs.

$$Q_{1,2} = \int_{(1)}^{(2)} \delta Q; \quad W_{1,2} = \int_{(1)}^{(2)} \delta W \quad (3.5)$$

Den matematiske forskel mellem dU og δQ hhv. δW er følgende: Differentialet af den indre energi dU er et **eksakt** (eller **totalt**) differential; δQ og δW er *ikke* eksakte differentialer (se *Matematisk tillæg*: 6. Eksakt differential).

Anvendelse af **første hovedsætning** forudsætter at begyndelsestilstanden (1) og sluttetilstanden (2) er termodynamiske **ligevægtstilstande**. De processer, der forbinder tilstand (1) og (2) kan vælges vilkårligt. Der er således *ikke* gjort forudsætninger om ligevægt *under* disse processer; som vi senere skal se, er dette et centralt punkt i den termodynamiske stofbeskrivelse.

■ Antag et system der indeholder 5.00 mol ideal gas ved trykket 101325 Pa. I begyndelsestilstanden (1) er gassens temperatur $100^\circ C$. Ved en **isobar** og **reversibel** afkøling sænkes gassens temperatur til $0^\circ C$ i sluttetilstanden (2). Gassens molære varmekapacitet $c_p = 20.8$ J/molK forudsættes konstant. Beregn ændringen i systemets indre energi ΔU under processen!

Svar. Den tilførte varme $Q_{1,2}$ under den isobare proces beregnes af udtryk (2.24)

$$Q_{1,2} = n \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) = 5.00 \cdot 20.8 \cdot (273.15 - 373.15) \text{ J} = -10.40 \text{ kJ}$$

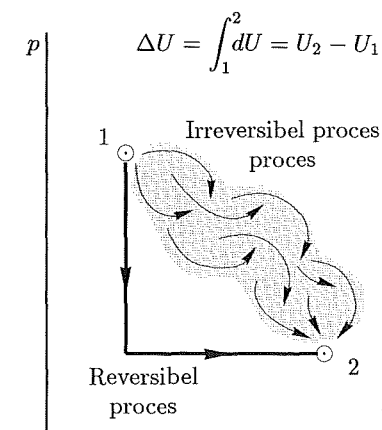
Idealgasloven (1.8) fastlægger gassens volumen V_1 og V_2 til

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p} = \frac{5.00 \cdot 8.314 \cdot 373.15}{101325} \text{ m}^3 = 0.1531 \text{ m}^3$$

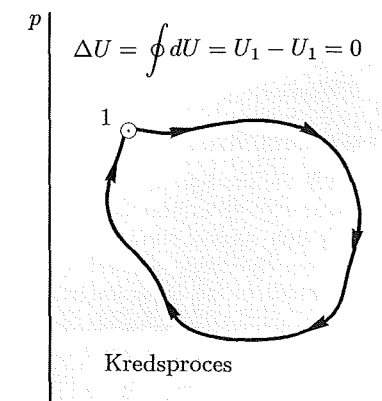
$$V_2 = \frac{nRT_2}{p} = \frac{5.00 \cdot 8.314 \cdot 273.15}{101325} \text{ m}^3 = 0.1121 \text{ m}^3$$

Det udførte volumenarbejde $W_{1,2}$ på systemet bestemmes ved brug af (2.17)

$$W_{1,2} = - \int_{(1)}^{(2)} p(V) dV = -p \cdot (V_2 - V_1) = -101325 \cdot (0.1121 - 0.1531) = 4.15 \text{ kJ}$$



Figur 3.7. Tilvæksten i et systems indre energi ΔU er – uafhængig af den valgte procesvej – lig med systemets indre energi U_2 i sluttetilstanden minus systemets indre energi U_1 i begyndelsestilstanden.



Figur 3.8. Ved enhver kredsproces, hvorunder et system føres tilbage til begyndelsestilstanden, er tilvæksten i systemets indre energi $\Delta U = 0$.

Første hovedsætning (3.2) bestemmer den søgte ændring i indre energi ΔU til

$$\Delta U = Q_{1,2} + W_{1,2} = -10.40 + 4.15 \text{ kJ} = -6.25 \text{ kJ}$$

- 1. Ved en eksplosion i et isoleret termodynamisk system omdannes 2 mol $\text{H}_2(\text{g})$ og 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ til 2 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Angiv tilvæksten i systemets indre energi ΔU !
- 2. Et system tilføres en varmemængde $Q = 1025 \text{ kJ}$; under opvarmningen udfører systemet et arbejde $W = 625 \text{ kJ}$ på omgivelserne. Beregn ΔU (kJ)!
- 3. To mol ideal gas med $c_p = 20.8 \text{ J/molK}$ opvarmes ved en isobar, reversibel proces fra 20.0 til $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ved $p = 1 \text{ atm}$. Beregn ΔU (kJ) for processen!
- 4. Under en isochor afkøling af en ideal gas i et lukket system afgiver systemet en varmemængde på 840 kJ ; angiv tilvæksten i systemets indre energi ΔU (kJ)!
- 5. Ved en reversibel adiabatisk proces påføres en 5.00 m lang $\varnothing = 20.0 \text{ mm}$ rundstang af stål en trækbelastning på $F = 32000 \text{ N}$. Stålets E-modul er $2.10 \cdot 10^5 \text{ MPa}$. Beregn tilvæksten i stangens indre energi ΔU (J) ved belastningen!

Varme og Arbejde

Q og W afhænger af procesvejen; varme og arbejde er derfor ikke tilstandsvariable

3.3 Indre energi U

Termodynamikkens første hovedsætning (3.2) indfører størrelsen **indre energi** U som et mål for energiindholdet i et system. I det følgende sammenfattes nogle vigtige egenskaber ved denne nye størrelse.

Den indre energi U i et termodynamisk system er en **tilstandsfunktion**. Ændres et system fra ligevægtstilstand (1) til ligevægtstilstand (2), vil tilvæksten i systemets indre energi ΔU *alene* afhænge af terminaltilstandene (1) og (2), og være uafhængig af den proces, der forbinder disse tilstande. Ved en **kredsproces**, der fører systemet tilbage til udgangstilstanden, er ΔU derfor nul.

Indre energi U er en tilstandsfunktion (3.6)

$$\Delta U = \int_{(1)}^{(2)} dU = U_2 - U_1 \quad (\text{proces } 1 \rightarrow 2)$$

$$\Delta U = \oint dU = 0 \quad (\text{kredsproces})$$

Tilvæksten i et systems **indre energi** U er *uafhængig* af procesvejen; ved en **kredsproces** er $\Delta U = 0$.

Det er vigtigt at bemærke følgende: ved forsøg kan man *alene* bestemme ændringer i et systems indre energi ΔU ; det er således *ikke* muligt at fastlægge absolutværdier af den indre energi U ved måling på et system.

Symboler og enheder

Første hovedsætning (3.2) indfører den indre energi U som en **extensiv** variabel med enhed (J) (se afsnit 2.3). Ved beskrivelse af rene stofsystemer er det imidlertid hensigtsmæssigt at benytte **intensiv** variable. Man benytter derfor hyppigt den tilhørende **molspecifikke** størrelse med enhed (J/mol).

Molspecifik indre energi (3.7)

$$U_m = \frac{U}{n}; \quad \Delta U_m = \frac{\Delta U}{n} \quad (\text{J/mol})$$

Den **molspecifikke** indre energi U_m af et **rent stof** angiver den indre energi pr. mol af stoffet.

Der foreligger ikke en standardiseret eller indarbejdet symbolbetegnelse der skelner mellem et systems indre energi (J), og den molspecifikke indre energi af

rene stoffer (J/mol). I det følgende benyttes det fælles symbol U for begge de nævnte størrelser; det vil ivotrigt fremgå af sammenhæng, betegnelser og enheder, hvilken størrelse der er tale om.

Indre energi og varmekapacitet

Tilføres et lukket termodynamisk system en varmemængde δQ ved **konstant volumen** (isochor proces), er temperaturtilvæksten dT efter (2.22) bestemt ved

$$\delta Q = C_V \cdot dT \quad (3.8)$$

Idet dV , og dermed volumenarbejdet $-p \cdot dV$, er nul under processen, følger af første hovedsætning (3.2) at

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + 0 = C_V \cdot dT \quad (V, n \text{ konstant}) \quad (3.9)$$

Den tidligere definerede størrelse – varmekapaciteten C_V ved konstant volumen – er således intimt forbundet med den indre energi gennem følgende relation

Varmekapacitet ved konstant volumen (3.10)

$$\text{Varmekapacitet, system :} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{J/K})$$

$$\text{Molspecifik varmekapacitet :} \quad c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{J/molK})$$

Varmekapaciteten ved **konstant volumen** angiver tilvæksten i **indre energi** pr. grad kelvin (K).

Ved måling på lukkede systemer med **konstant volumen** er den indre energi U en hensigtsmæssig parameter, idet volumenarbejdet $\delta W = -p \cdot dV$ på systemet er nul. Tilvæksten i indre energi dU bliver i dette tilfælde lig med den tilførte varme δQ , såfremt der ikke indgår bidrag fra andre arbejdsprocesser.

- Et lukket system indeholder 5.00 mol ideal gas. Ved isochor opvarmning tilføres systemet $Q = 1300 \text{ J}$; gassens temperatur stiger herved fra $20.0 \text{ }^\circ\text{C}$ til $32.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Beregn a) systemets tilvækst i indre energi ΔU ; b) systemets varmekapacitet C_V (J/K) og c) gassens molspecifikke varmekapacitet c_V (J/molK)!

Svar. Ved integration af (3.9) for konstant (V,n) fås følgende udtryk for ΔU

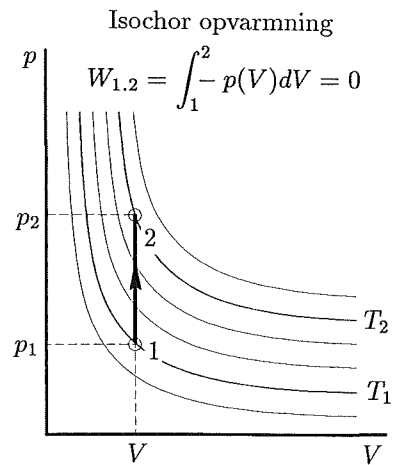
$$\Delta U = \int_{(1)}^{(2)} dU = \int_{(1)}^{(2)} \delta Q = Q_{1,2} = 1300 \text{ J}$$

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{1300 \text{ J}}{305.65 \text{ K} - 293.15 \text{ K}} = 104 \text{ J/K}$$

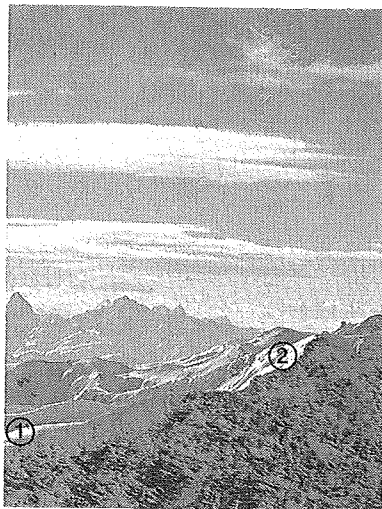
hvorefter den molspecifikke varmekapacitet c_V kan bestemmes ved brug af (2.22)

$$c_V = \frac{1}{n} \cdot C_V = \frac{1}{5.00 \text{ mol}} \cdot 104 \text{ J/K} = 20.8 \text{ J/molK}$$

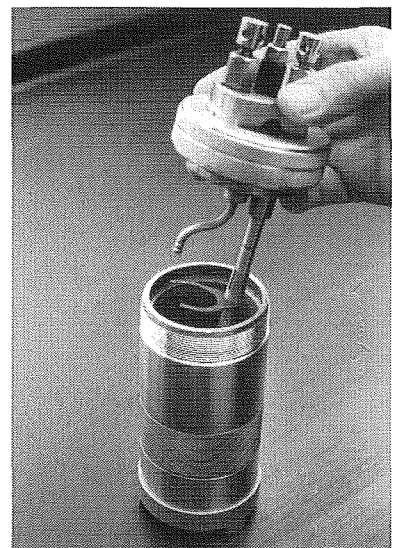
- 1. 100.0 g vanddamp opvarmes $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ved konstant volumen; $c_V = 25.3 \text{ J/molK}$ for $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Beregn tilvæksten i molspecifik indre energi ΔU (J/mol)!
- 2. Har det mening at tale om molspecifik indre energi U (J/mol) for a) en mættet NaCl-opløsning i vand; b) krystallinsk NaCl(s); c) en smelte af NaCl(l)?
- 3. En beton hærdner ved konstant volumen i et fugttæt, adiabatisk kalorimeter; angiv tilvæksten i systemets indre energi ΔU (J)?
- 4. Et lukket system tilføres $Q = 1500 \text{ kJ}$; under processen øges den indre energi med $\Delta U = -300 \text{ kJ}$. Beregn arbejdet W , der er udført på systemet!
- 5. Ved isochor opvarmning af 18.5 mol gas tilføres $Q = 3510 \text{ J}$, hvorved gassens temperatur øges med $7.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Beregn størrelserne: ΔU (J), ΔU (J/mol), C_V (J/K) samt c_V (J/molK)!



Figur 3.10. Opvarmes en ideal gas ved konstant volumen (isochor), er $-pdV$, og dermed volumenarbejdet W nul. Ved isochor opvarmning er tilvæksten i indre energi ΔU derfor lig med den tilførte varme Q .



Figur 3.9. Tilstandsfunktioner og tilstandsvariable er fundamentale begreber i den termodynamiske stofbeskrivelse. Følgende analogi hjælper til forståelse af disse begreber. Går man fra et punkt (1) til et punkt (2) i et terræn, er ændringen i højdekote $\Delta H = H_2 - H_1$ uafhængig af den valgte rute ("procesvej"); højdekoten er en tilstandsvariabel. Vejlængden S fra (1) til (2) er derimod afhængig af den valgte rute i terrænet; vejlængden S er derfor ikke en tilstandsvariabel.



Figur 3.11. Et bombekalorimeter til måling af varmeudvikling for processer, der forløber ved konstant volumen (isochor). Tilvæksten i indre energi ΔU er herunder lig med den tilførte varme til systemet Q . Bombekalorimetre benyttes bl.a. til måling af stoffers brændværdi.

3.4 Entalpi H

Den **indre energi** U er en hensigtsmæssig tilstandsfunktion ved beskrivelse af processer, der forløber ved **konstant volumen** V , idet bidrag fra volumenarbejde $\delta W = -pdV$ udgår. I hverdagens stofsystemer forløber langt de fleste reaktioner imidlertid ved et konstant atmosfæretryk. Det er derfor fordelagtigt at indføre en modificeret tilstandsfunktion – **entalpi** H – der er tilpasset beskrivelse af processer, der forløber ved konstant tryk (isobar).

For et pV -system med volumen V og tryk p , er systemets **entalpi** defineret ved følgende ligning

$$\text{Entalpi } H \quad (3.11)$$

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

Et systems **entalpi** H er summen af den **indre energi** U og produktet pV af tryk p og volumen V .

Et systems **entalpi** H fremkommer ved at addere energibidraget pV (J) til den **indre energi** U ; størrelsen pV – systemets **spatiske energi** – er mål for det arbejde, der er forbundet med at fortrænge systemets volumen V mod et ydre tryk $p_y = p$.

Entalpi H som tilstandsfunktion

Entalpien H er defineret som funktion af tre tilstandsstørrelser: U , p og V ; entalpien H er derfor selv en **tilstandsfunktion**. Ændres et system fra ligevægtstilstand (1) til ligevægtstilstand (2), afhænger tilvæksten i systemets entalpi ΔH *alene* af terminaltilstandene (1) og (2); ΔH er *uafhængig* af den benyttede procesvej. Tilvæksten i et systems entalpi ΔH ved en **kredsproces**, hvorunder systemet føres tilbage til udgangstilstanden, er derfor altid nul.

$$\text{Entalpi } H \text{ er en tilstandsfunktion} \quad (3.12)$$

$$\Delta H = \int_{(1)}^{(2)} dH = H_2 - H_1 \quad (\text{proces } 1 \rightarrow 2)$$

$$\Delta H = \oint dH = 0 \quad (\text{kredsproces})$$

Tilvæksten i et systems **entalpi** H er *uafhængig* af procesvejen; ved en **kredsproces** er $\Delta H = 0$.

Det er vigtigt at bemærke følgende: Ved forsøg kan man *alene* bestemme ændringer i et systems entalpi ΔH ; det er derimod *ikke* muligt at fastlægge absolutværdier af entalpiindholdet H i et system ved måling.

Definition af entalpi

$$\text{Entalpi: } H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

Symboler og enheder

Ved praktiske beregninger og målinger optræder entalpi H dels som en **extensiv** systemafhængig størrelse med enhed (J), dels som en **intensiv** molspecifik størrelse med enhed (J/mol); se afsnit (2.3). Da der ikke foreligger en standardiseret symbolbetegnelse, der skelner mellem disse tilfælde, benyttes overalt det fælles symbol H ; betydningen vil i det enkelte tilfælde fremgå af de benyttede betegnelser og enheder.

Ved beskrivelse af stofsystemer benyttes den **molspecifikke** entalpi H , der angiver entalpiindholdet pr. mol af et **rent** stof

$$\text{Molspecifik entalpi} \quad (3.13)$$

$$H_m = \frac{H}{n}; \quad \Delta H_m = \frac{\Delta H}{n} \quad (\text{J/mol})$$

– den **molspecifikke** entalpi H_m af et **rent stof** angiver entalpiindholdet pr. mol af stoffet.

Entalpien H er iøvrigt en tilstandsfunktion med samme grundlæggende egenskaber som den indre energi U . Ved beskrivelse af processer, der forløber ved konstant tryk p , er det imidlertid langt simplere at benytte H -funktionen.

Entalpi og varmekapacitet

Antag et **lukket** system, hvor det indre tryk p er lig med et konstant ydre tryk p_y ; denne forudsætning er typisk opfyldt for processer, der forløber ved atmosfæretrykket $p = 1 \text{ atm}$. Under en proces i dette system opfylder differentialiet dH betingelsen

$$dH = dU + d(pV) = \delta Q + \delta W + pdV + Vdp \quad (3.14)$$

hvor sidste omskrivning udnytter hovedsætningen (3.2). Såfremt der *alene* udføres et **volumenarbejde** $\delta W = -pdV$ på systemet, er differentialiet dH for den isobare proces

$$dH = \delta Q - pdV + pdV + V \cdot 0 = \delta Q \quad (p, n \text{ konstant}) \quad (3.15)$$

Tilvæksten i et systems entalpi dH ved en isobar proces er netop lig med den tilførte **varme** δQ , såfremt der *alene* udføres et volumenarbejde på systemet. Men ifølge (2.21) og (2.22) er den tilførte varmemængde δQ ved konstant tryk: $\delta Q = C_p \cdot dT$. Varmekapaciteter C_p og c_p er derfor knyttet til H -funktionen på følgende simple måde

$$\text{Varmekapacitet ved konstant tryk} \quad (3.16)$$

$$\text{Varmekapacitet, system: } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{J/K})$$

$$\text{Molspecifik varmekapacitet: } c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{J/molK})$$

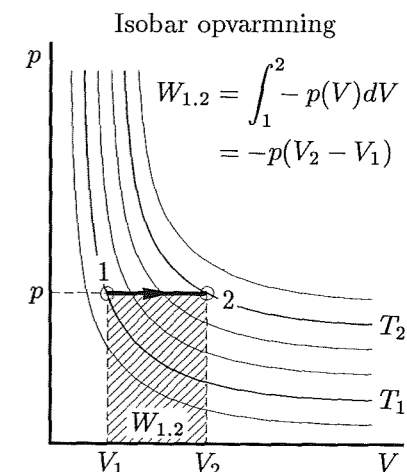
– varmekapaciteten ved **konstant tryk** angiver tilvæksten i **entalpi** pr. grad kelvin (K).

Som det vil fremgå af beregningseksempler, er forskellen mellem ΔH og ΔU normalt kun af betydning ved **gasfase-reaktioner**. Ved reaktioner i væsker og faste stoffer er $\Delta(pV)$ sædvanligvis en beskedne korrektionsstørrelse.

■ Ved måling i et volumenkonstant kalorimeter har man bestemt den molspecifikke varmekapacitet c_V for en ideal gas: $c_V = 12.5 \text{ J/molK}$. Beregn gassens molspecifikke varmekapacitet c_p (J/molK)!

Svar. Forskellen mellem c_V og c_p beror på, at en gas udvider sig, når den opvarmes ved konstant tryk; herved udføres et volumenarbejde δW på omgivelserne under opvarmningen (se figur 2.21). For at opnå *samme* temperaturstigning i gassen, skal der derfor tilføres en større varmemængde ved konstant tryk, end ved konstant volumen, dvs. $c_p > c_V$. Vi søger at besvare spørgsmålet analytisk ved følgende betragtninger: tilvækst i entalpi dH og tilvækst i indre energi dU opfylder efter (3.11) betingelsen

$$dH = dU + d(pV) \quad (\text{a})$$

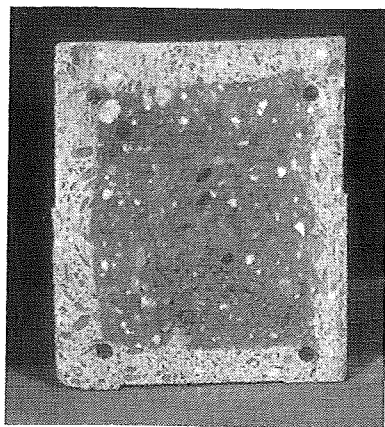


Figur 3.13. Opvarmes en ideal gas ved konstant tryk (isobar), er volumenarbejdet $W = -p(V_2 - V_1)$. Ved isobar opvarmning er tilvæksten i entalpi ΔH derfor lig med den tilførte varme Q .

Varmekapaciteter

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{J/molK})$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{J/molK})$$



Figur 3.14. Lys, karboniseret overfladezone og mørk, ukarboniseret kerne i en overskåret betonbjælke; farveforskellen er fremkaldt med den pH-følsomme indikator phenolphthalein. Ved beskrivelse af gassers indtrængning og reaktion i porøse materialer som beton, forudsættes der normalt at være tale om ideale gasser.

Efter idealgasloven (1.8) er leddet $d(pV) = d(RT)$ for et mol af en ideal gas. Benytter vi dernæst (3.10) og (3.15), har vi for et mol gas

$$c_p \cdot dT = c_V \cdot dT + R \cdot dT \Rightarrow c_p = c_V + R \quad (b)$$

$$c_p = c_V + R = 12.5 + 8.314 \text{ J/molK} = \mathbf{20.8 \text{ J/molK}}$$

- 1. Angiv størrelsen $(H - U)$ med enhed (J) ved $p = 1 \text{ atm}$, $\theta = 25^\circ\text{C}$ for: a) 1 mol ideal gas; b) 1 mol vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ og c) 1 mol jern $\text{Fe}(s)$
- 2. Ved isobar opvarmning af 1.000 kg vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ tilføres $Q = 1000 \text{ J}$; beregn entalpiøkt for system ΔH (J) og tilvækst i molær entalpi ΔH (J/mol)!
- 3. Under hvilke procesbetingelser er tilvæksten i et systems entalpi ΔH lig med tilvæksten i et systems indre energi ΔU ?
- 4. En beton hærder ved konstant tryk p i et fugttæt, adiabatisk kalorimeter; angiv tilvæksten i systemets entalpi ΔH !
- 5. Ved isobar opvarmning af 18.5 mol ideal gas tilføres $Q = 4660 \text{ J}$, hvorved gassens temperatur øges med 7.5°C . Beregn størrelserne: ΔH (J), ΔH (J/mol), C_p (J/K) samt c_p (J/molK)!

3.5 Ideal gas

Ved en række materialetekniske beregninger forudsættes kendskab til gassers egenskaber; dette gælder f.eks. behandling af emner som hygroskopisk **fugtabsorption**, **karbonatisering** af beton, **gaspermeabilitet** af porøse materialer og **fugtdiffusion** i materialer. Ved tekniske beregninger forudsættes der ofte at være tale om **ideale gasser** – en forudsætning, der i de fleste tilfælde er acceptabel. Med henblik på beregninger af denne art skal idealgasbegrebet kort uddybes i det følgende.

Antag et **lukket** system bestående af 1 mol gas. Gassens tilstand kan beskrives ved to variable, f.eks. **temperaturen** T og **volumnet** V , som fastlægger den indre energi $U = U(T, V)$. En differentiell ændring af systemets indre energi er da entydigt bestemt af ændring i temperatur dT og volumen dV gennem differentialen

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV \quad (3.17)$$

I dette udtryk indgår to partielle differentialkvotienter $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ og $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ som koefficienter til dT hhv. dV . Disse koefficienter indeholder informationer om gassens fysiske egenskaber (se Appendiks A.8 *Maxwell's relationer*).

Joules lov

Størrelsen $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ angiver gassens molære **varmekapacitet** c_V ved konstant volumen; denne størrelse er indført i (3.10). Udtrykket (3.17) kan dermed omskrives til formen

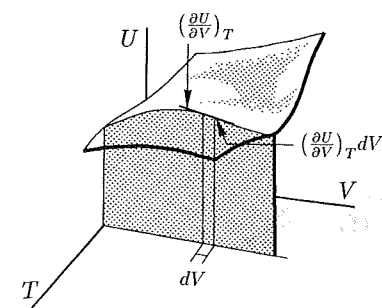
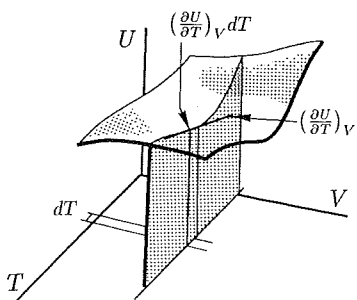
$$dU = c_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV \quad (3.18)$$

Koefficienten $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ udtrykker tilvæksten i gassens indre energi ved **isoterm** volumenændring. For **ideale gasser** finder man eksperimentelt ("Joules forsøg" ca. 1845), at $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, og dermed at den indre energi U af en ideal gas **alene** er en funktion af gassens temperatur $U = U(T)$. Denne vigtige egenskab ved ideale gasser er udtrykt i **Joules lov** (1845)

Joules lov for ideale gasser (3.19)

$$U = U(T); \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Den **indre energi** U af en **ideal gas** er **alene** en funktion af gassens **temperatur** T .



Figur 3.15. Den grafiske betydning af partielle differentialkvotienter for den indre energi $U = U(T, V)$.

Af Joules lov følger, at **entalpien** H af en ideal gas alene er en funktion af gassens temperatur; dette ses umiddelbart ved anvendelse af idealgasloven (1.8) på definitions ligningen (3.11). For 1 mol gas fås

$$H = U(T) + pV = U(T) + RT = H(T) \quad (3.20)$$

Det forhold, at U og H for en ideal gas kun afhænger af gassens temperatur T , medfører specielt, at differensen mellem c_p og c_V er konstant for en ideal gas:

$$c_p - c_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} = \frac{d(pV)}{dT} = R \quad (3.21)$$

Ved omskrivning af de partielle differentialkvotienter er det benyttet, at forudsætningen om konstant p hhv. V falder bort for en ideal gas; vi har derfor

$$c_p - c_V = R = \text{konstant} \quad (3.22)$$

Sammenfattende har vi dermed følgende vigtige egenskaber for ideale gasser

Ideale gasser (3.23)

pV	$= nRT$	følger idealgasloven
U	$= U(T)$	indre energi U afhænger alene af temperaturen T
H	$= H(T)$	entalpien H afhænger alene af temperaturen T
$c_p - c_V$	$= R$	differensen $c_p - c_V$ er konstant

Umiddelbart kan det virke overraskende, at den indre energi U og entalpien H af en ideal gas **kun** afhænger af gassens **temperatur** T ; uanset gassens **tryk** p og **volumen** V , har ideale gasser **samme** U hhv. H ved samme temperatur.

Forklaringen beror på, at den indre energi i en ideal gas udelukkende har form af **molekylærkinetisk energi** E_k ; gassens potentielle energi er nul, fordi der ikke virker kræfter mellem gaspartikler i en ideal gas. Dette gør det samtidig klart, at denne idealtilstand kun **tilnærmet** kan være opfyldt i reale gasser.

- Beregn den varmemængde Q (J) der skal tilføres 100 g vanddamp $\text{H}_2\text{O}(g)$ for at opvarme dampen 2.0°C ved konstant volumen V . Givne data for $\text{H}_2\text{O}(g)$: $c_p = 33.6 \text{ J/molK}$; $M = 18.02 \text{ g/mol}$; vanddampen forudsættes at være en ideal gas.

Svar. Ved beregning af Q indgår den molære varmekapacitet c_V ved konstant volumen; efter (3.23) bestemmes c_V af

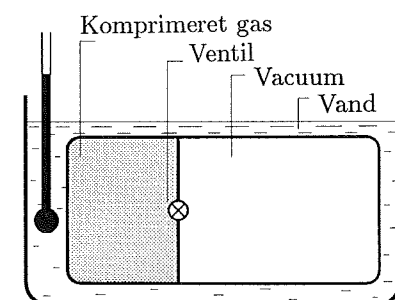
$$c_V = c_p - R = 33.6 - 8.314 \text{ J/molK} = 25.3 \text{ J/molK}$$

Den nødvendige varmetilførsel Q kan nu bestemmes af

$$Q = n \cdot c_V \cdot \Delta T = \frac{100 \text{ g}}{18.02 \text{ g/mol}} \cdot 25.3 \text{ J/molK} \cdot 2.0 \text{ K} = \mathbf{281 \text{ J}}$$

- 1. Ved en isoterm proces med en ideal gas reduceres trykket p fra 101325 Pa til 75994 Pa. Angiv ΔU og ΔH for processen!
- 2. 10 mol ideal gas tilføres $Q = 520 \text{ J}$ ved konstant tryk $p = 101325 \text{ Pa}$; gassens temperatur øges herunder med 2.5°C . Beregn ΔH (J/mol) og c_V (J/molK) for gassen!
- 3. Ved konstant V tilføres 5 mol ideal gas $Q = 187.5 \text{ J}$; tilvæksten i gassens temperatur er herved $\Delta T = 2.0 \text{ K}$. Bestem c_p (J/molK), c_V (J/molK) og ΔH (J/mol) for gassen!
- 4. I en lukket beholder opvarmes 6 mol ideal gas 2.0°C ; beregn talværdien af størrelsen $(\Delta H - \Delta U)$ med enhed (J) for systemet!
- 5. Ved en reversibel, isoterm proces komprimeres 2 mol ideal gas fra $p = 1000 \text{ Pa}$ til $p = 2000 \text{ Pa}$ ved 25°C . Beregn den tilførte varme Q (J) under processen!

"Joules forsøg" ca.1840



Figur 3.16. Joules forsøg, skematisk. Ved Joules forsøg eftervises, at temperaturen T af en ideal gas forbliver uændret, når gassen ekspanderer ind i et vacuum; da Q og W er nul under processen, viser forsøget, at ΔU , og dermed $(\partial U/\partial V)_T$, er nul under gassens ekspansion.

Ideal gastilstand

pV	$= nRT$
U	$= U(T)$
H	$= H(T)$
$c_p - c_V$	$= R$

3.6 Isoterm tilstandsændring

Den indre energi U af en **ideal gas** er ifølge **Joules lov** (3.19) *alene* en funktion af gassens temperatur: $U = U(T)$. For en **isoterm** tilstandsændring med en ideal gas betyder dette, at dT , og dermed dU , er nul. Af første hovedsætning (3.2) følger dermed

$$dU = \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow Q_{1,2} + W_{1,2} = 0 \quad (3.24)$$

Ved en **isoterm** tilstandsændring af en ideal gas er summen af den tilførte varme $Q_{1,2}$ og det udførte arbejde $W_{1,2}$ nul.

Betragtes specielt en **reversibel** og **isoterm** tilstandsændring (1) \rightarrow (2) med en ideal gas, kan det udførte volumenarbejde på systemet bestemmes af

$$W_{1,2} = \int_{(1)}^{(2)} \delta W = - \int_{(1)}^{(2)} p(V) dV = - \int_{(1)}^{(2)} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (3.25)$$

Den tilførte varme $Q_{1,2}$ under processen bestemmes ved brug af (3.24)

$$Q_{1,2} = -W_{1,2} = +nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (3.26)$$

Sammenfattende har vi dermed

Isoterm tilstandsændring, ideal gas (3.27)

(a) Ved en **isoterm** tilstandsændring gælder *alment*

$$Q_{1,2} + W_{1,2} = 0$$

(b) Ved en **reversibel, isoterm** tilstandsændring gælder *specielt*

$$W_{1,2} = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right); \quad Q_{1,2} = +nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right);$$

Bemærk: forudsætningen om en **reversibel**, isoterm tilstandsændring er nødvendig for entydigt at beregne det udførte volumenarbejde $W_{1,2}$; dette hænger sammen med, at arbejde W *ikke* er en tilstandsfunktion. Det vil derimod gælde, at ΔU og ΔH som tilstandsfunktioner er *uafhængige* af procesvejen.

■ Antag et system, der i begyndelsestilstanden (1) indeholder $V_1 = 1.000 \text{ m}^3$ atmosfærisk luft ved 20.0°C ; trykket i gassen er $p_1 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$. Luften forudsættes at være en ideal gas med molær masse $M = 28.98 \text{ g/mol}$. Ved en **reversibel, isoterm** proces sammentrykkes luften til et volumen $V_2 = 0.500 \text{ m}^3$. Beregn den varmemængde (J) der skal bortledes fra luften under processen, og bestem trykket p_2 i sluttetilstanden (2)!

Svar. Det betragtede system indeholder en stofmængde n , bestemt af gasloven (1.8)

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 1.000}{8.314 \cdot 293.15} \text{ mol} = 41.57 \text{ mol}$$

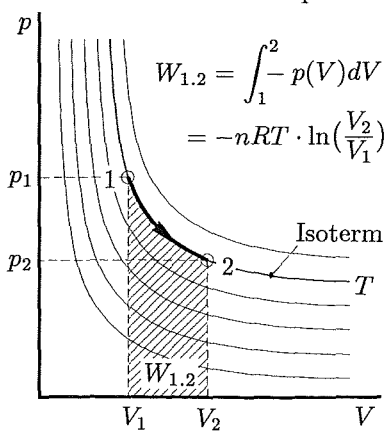
Den *tilførte* varmemængde Q under processen bestemmes af (3.27b)

$$Q_{1,2} = +nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 41.57 \cdot 8.314 \cdot 293.15 \cdot \ln\left(\frac{0.500}{1.000}\right) \text{ J} = -7.02 \cdot 10^4 \text{ J}$$

Det negative fortegn for Q betyder, at der **bortledes** $7.02 \cdot 10^4 \text{ J}$ fra systemet under processen. Trykket p_2 efter den reversible, isoterme proces beregnes efter idealgasloven (1.8)

$$p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{41.57 \cdot 8.314 \cdot 293.15}{0.500} \text{ Pa} = 2.03 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Reversibel isoterm proces

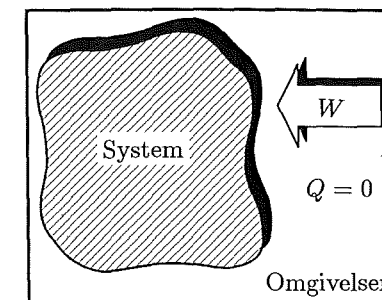


Figur 3.17. Under en reversibel, isoterm proces med en ideal gas, er arbejdet W proportional med arealet under den bestrøgne del af isoterme $V_1 \rightarrow V_2$.

Ideal gastilstand

Den indre energi U er konstant ved en isoterm proces.

- 1. I et isoleret system ekspanderer en ideal gas irreversibelt ind i et vakuum (se figur 2.4); angiv med begrundelse: Q , W , ΔT , ΔU og ΔH for processen!
- 2. Ved en reversibel, isoterm proces med 5 mol ideal gas ændres p fra 0.25 til 0.50 atm. ved 20.0°C . Beregn Q (J), W (J), ΔU (J) og ΔH (J) for processen!
- 3. Fra 3 mol ideal gas bortledes en varmemængde på 5.00 kJ ved konstant temperatur 30.0°C ; angiv Q (J), W (J), ΔU (J) og ΔH (J) for processen!
- 4. I (3.27) er $W_{1,2}$ og $Q_{1,2}$ angivet som en funktion $f(V_1, V_2)$ af V ; opstil et lignende udtryk til beregning af $W_{1,2}$ og $Q_{1,2}$ som en funktion: $g(p_1, p_2)$ af p !
- 5. Kan der gennemføres en isoterm tilstandsændring med en ideal gas i et adiabatisk system, såfremt der kun udføres volumenarbejde W på systemet?



Figur 3.18. Ved en adiabatisk proces er $Q = 0$; ændringen i et systems indre energi U ved den adiabatiske proces er derfor lig med det udførte arbejde W på systemet.

3.7 Adiabatisk tilstandsændring

Ved en **adiabatisk** tilstandsændring af en **ideal gas** er $Q = 0$, dvs. varmeudveksling mellem system og omgivelser er forhindret under processen. Efter første hovedsætning (3.2) betyder dette, at

$$dU = \delta Q + \delta W = 0 + \delta W = \delta W \quad (3.28)$$

Betragtes specielt en **reversibel, adiabatisk** tilstandsændring, er differentialet dU af den indre energi pr. mol gas derfor

$$dU = -pdV = -RT \cdot \frac{dV}{V} = -RT \cdot d\ln(V) \quad (3.29)$$

Den indre energi U af en ideal gas afhænger *alene* af gassens temperatur T ; for en given temperaturtilvækst dT er tilvæksten i den molære indre energi dU dermed

$$dU = c_V \cdot dT \quad (\text{ideal gas}) \quad (3.30)$$

Benyttes identiteten mellem (3.29) og (3.30), fås ved indførelse af den tidligere udledte relation: $R = c_p - c_V$ fra (3.23)

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \cdot \frac{dV}{V} = -\left(\frac{c_p}{c_V} - 1\right) \cdot \frac{dV}{V} \quad (3.31)$$

Poissons ligninger

Varmefyldeforholdet (c_p/c_V) kaldes **Poissons forhold** γ ; indføres γ i (3.31), fås ved integration over en tilstandsændring fra (1) til (2)

$$\int_{(1)}^{(2)} d\ln(T) = -(\gamma - 1) \cdot \int_{(1)}^{(2)} d\ln(V) \quad (3.32)$$

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right) \quad (3.33)$$

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1} = \text{konstant} \quad (3.34)$$

Ved anvendelse af idealgasloven (1.8) kan temperaturen T udtrykkes som funktion af trykket p ; indsættes $T = pV/R$ fås

$$p_1 \cdot V_1^\gamma = p_2 \cdot V_2^\gamma = \text{konstant} \quad (3.35)$$

Tilsvarende kan V i den sidste ligning elimineres ved indsætning af $V = RT/p$

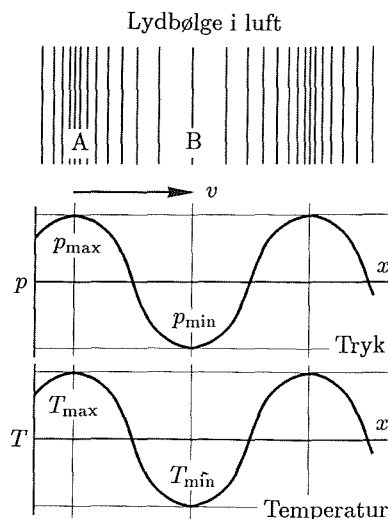
$$p_1^{1-\gamma} \cdot T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} \cdot T_2^\gamma = \text{konstant} \quad (3.36)$$

Sammenfattes disse udtryk, har vi følgende ligninger til beskrivelse af den adiabatisk tilstandsændring

Poissons forhold

Hydrogen H_2	1.410
Helium He	1.667
Oxygen O_2	1.401
Nitrogen N_2	1.404
Kuldioxid CO_2	1.304
Atmosfærisk luft	1.401

γ ved 25°C , 1 atm.



Figur 3.19. Lyd udbredes i luft som trykbølger, der forplanter sig med en karakteristisk hastighed v . Den meget hurtige, lokale trykvariation Δp fremkalder herunder en temperaturvariation ΔT i luftmassen, der er nær adiabatisk.

Adiabatisk tilstandsændring, ideal gas (3.37)

Ved en adiabatisk tilstandsændring gælder *alment*

$$dU = \delta W; \quad \delta Q = 0$$

Ved en adiabatisk tilstandsændring gælder **Poissons ligninger**

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konstant}; \quad p \cdot V^{\gamma} = \text{konstant}; \quad p^{1-\gamma} \cdot T^{\gamma} = \text{konstant}$$

hvor $\gamma = (c_p/c_V)$ er **Poissons forhold**; de tre anførte ligninger for (p, T, V) benævnes **Poissons ligninger**.

Hurtigt forløbende tilstandsændringer i en gasfase vil i mange tilfælde være adiabatiske eller nær-adiabatiske, således at forløbet tilnærmet kan beskrives med **Poissons ligninger** (3.37). Dette gælder f.eks. trykændringer i **lydbølger**, forbrændings- og eksplosionsprocesser i gasser samt trykændringer i hurtigt arbejdende gaskompressor.

Adiabatens forløb

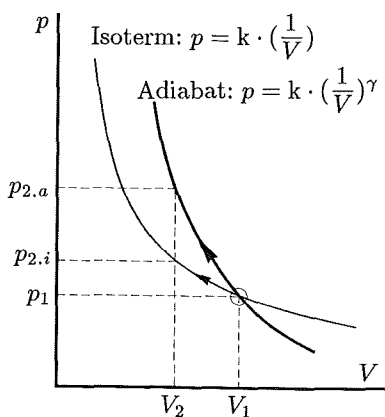
Af hensyn til den senere anvendelse af Poissons ligninger, er det nyttigt at sammenholde det **adiabatiske** og det **isoterme** forløb af en pV -proces med en ideal gas. I et pV -diagram forløber isotermer som 1. grads hyperbler

$$p = \frac{nRT}{V} = \text{konstant} \cdot \left(\frac{1}{V}\right) \quad (\text{isoterm}) \quad (3.38)$$

Afbildes en adiabatisk tilstandsændring med en ideal gas i pV -diagrammet, er forløbet efter **Poissons ligninger** (3.37)

$$p = (\text{konstant}) \cdot \left(\frac{1}{V}\right)^{\gamma} \quad (\text{adiabat}) \quad (3.39)$$

Da $c_p > c_V$, er **Poissons forhold** $\gamma = (c_p/c_V) > 1$. Heraf følger, at adiabatens (3.39) har et **stejlere** forløb end isotermerne (3.38) i et pV -diagram. Den fysiske begrundelse herfor er, at gassens temperatur ændres ved den adiabatiske proces: komprimeres en gas adiabatiske, øges gassens temperatur T , og dermed øges trykket p , i forhold til isotermerne.



Figur 3.20. I et pV -diagram har adiabatens et stejlere forløb end isotermerne; dette beror på, at temperaturen T ændres under den adiabatiske proces, og derved påvirker trykket p i gassen.

■ Antag et volumen $V_1 = 1.000 \text{ m}^3$ atmosfærisk luft ved 20.0°C , der i begyndelsestilstanden har trykket $p_1 = 1.00 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$. Luften forudsættes at være en ideal gas med $c_p = 29.0 \text{ J/molK}$. Ved en **reversibel, adiabatisk** sammentrykning ændres volumnet til $V_2 = 0.500 \text{ m}^3$. Beregn trykket p_2 og temperaturen θ_2 i sluttilstanden!

Svar. Poissons forhold $\gamma = c_p/c_V$ bestemmes ved brug af (3.23)

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{c_p}{c_p - R} = \frac{29.0}{29.0 - 8.314} = 1.40$$

Ved simpel omskrivning af **Poissons ligninger** (3.37) kan vi dernæst opstille følgende udtryk til bestemmelse af p_2 og T_2

$$p_2 = p_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} = 101325 \cdot \left(\frac{1.000}{0.500}\right)^{1.40} = 2.67 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (2.64 \text{ atm})$$

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 293.15 \cdot \left(\frac{1.000}{0.500}\right)^{0.40} = 386.8 \text{ K} \Rightarrow \theta_2 = 114^\circ\text{C}$$

I sluttilstanden er gassens tryk **2.64 atm**, og gassens temperatur er **114°C**; sammenlign i øvrigt disse værdier med resultater i eksemplet, afsnit (3.6), hvor samme volumenændring er beregnet for en isoterm proces.

- 1. Beregn Poissons forhold γ for en ideal gas, såfremt: a) $c_p = 33.6 \text{ J/molK}$; b) $c_V = 12.5 \text{ J/molK}$ og c) $c_p = 7.0 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$!

- 2. Antag en reversibel, adiabatisk proces med en ideal Ar-gas. Givet: (θ_1, p_1, V_1) er $(0.0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}, 1 \text{ m}^3)$. Efter proces er $p_2 = 0.1 \text{ atm}$; beregn θ_2 ($^\circ\text{C}$) og V_2 (m^3)!
- 3. En gas har Poissons forhold $\gamma = 1.35$ og $c_p = 24.9 \text{ J/molK}$; bestem c_V med enhed (J/K) for et system, der indeholder 42.0 mol af gassen!
- 4. En hurtigløbende dieselmotor har kompressionsforholdet $V_2:V_1 = 1:25$; beregn θ_2 ($^\circ\text{C}$) af den komprimerede indsugningsluft når $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$ og $\gamma = 1.40$!
- 5. Ved en reversibel, adiabatisk proces med en ideal gas, der har begyndelsestemperaturen 25.0°C , ændres V fra 1.00 m^3 til 2.00 m^3 ; beregn $W_{1,2}$ (J/mol) og ΔU (J/mol), når $c_p = 28.5 \text{ J/molK}$!

3.8 Termokemisk ligning

Reaktionsentalpi

Ved tekniske beregninger, der omfatter kemiske reaktioner eller faseomdannelser ved atmosfæretryk, er **reaktionsentalpien** ΔH en central beregningsstørrelse. Begrundelsen herfor har vi i den tidligere udledte relation (3.15)

Reaktionsentalpi (3.40)

For en proces, der forløber ved **konstant tryk** p og **temperatur** T , er **reaktionsentalpien** ΔH lig med den tilførte **varme** Q , såfremt der **alene** udføres volumenarbejde på systemet.

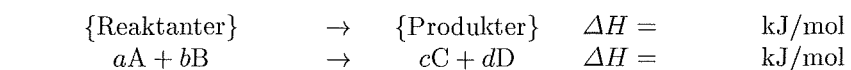
Reaktionsentalpien ΔH er den præcise termodynamiske betegnelse for en række af de varmestørrelser, der benyttes i daglig tale. Den varmemængde der medgår til at fordampe 1 kg vand, det vi i daglig tale kalder "fordampningsvarmen", er således reaktionsentalpien ΔH (kJ/kg) for faseomdannelsen $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ved den aktuelle tilstand. Der er dermed intet *nyt* eller *eksotisk* i begrebet reaktionsentalpi; men i kraft af den præcise definition (3.11), er det termodynamiske begreb ΔH en entydig beregningsparameter.

Reaktionsligninger

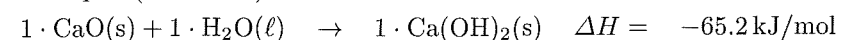
Entalpien H er en **tilstandsfunktion**; ved en tilstandsændring i et system afhænger ΔH alene af systemets **begyndelsestilstand** og dets **sluttilstand**. Denne vigtige egenskab udnyttes bl.a. ved termokemiske beregninger, der beskriver entalpiændringer under kemiske reaktioner eller faseomdannelser.

En **termokemisk ligning** er en reaktionsligning for en kemisk reaktion eller faseomdannelselse med tilhørende angivelse af reaktionsentalpien ΔH for en isobar proces, der forløber ved en given temperatur T . Ved angivelse af termokemiske ligninger benyttes følgende notation

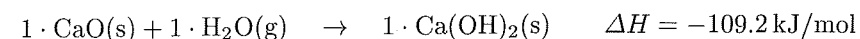
Termokemisk ligning (3.41)



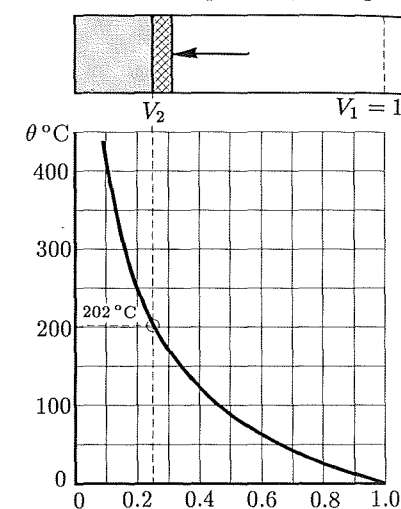
Eksempel: ($\theta = 25^\circ\text{C}$)



Ved angivelse af termokemiske ligninger *skal* stoffernes **tilstandsform** angives, såfremt de kan optræde i forskellige tilstande. Dette er nødvendigt, fordi ΔH afhænger af reaktanters og produkters tilstandsform. Eksemplet i (3.41) antager således formen



Adiabatisk kompression, ideal gas



Figur 3.21. Komprimeres en gas adiabatisk, øges gassens temperatur θ . Grafen viser temperaturøgning ved adiabatisk kompression af atmosfærisk luft; eksempelvis øges luftens temperatur til ca. 202°C ved sammenpresning til 25% af udgangsvoluminet.



Figur 3.22. Fordampningsentalpien ΔH for vand angiver den "fordampningsvarme", der medgår til at omdanne 1 mol vand til vanddamp ved konstant tryk.

såfremt der i reaktionen indgår $H_2O(g)$ i stedet for $H_2O(l)$. Ved angivelse af stoffernes **tilstandsform** benyttes følgende notation

Symbol	Betydning	Eksempler
(s)	fast fase ("solid")	$H_2O(s)$ is
(l)	flydende fase ("liquid")	$H_2O(l)$ vand
(g)	gasfase ("gas")	$H_2O(g)$ vanddamp
(aq)	ion, vandig opl. ("aqua")	$OH^-(aq)$ hydroxylion

Reaktionsvarme

Kemiske reaktioner er hyppigt forbundet med en "varmetoning" – vi oplever det på den måde, at systemet optager eller afgiver varme under reaktionen. Sammenhængen mellem varmetoning og reaktionsentalpi ΔH er

Varmetoning ved kemisk reaktion (3.42)

Forløber en kemisk reaktion ved konstant (p, T), gælder det at

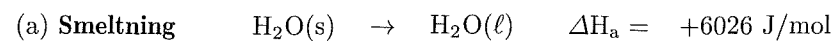
$\Delta H > 0$ for **endoterme** ("varmeforbrugende") reaktioner

$\Delta H < 0$ for **exoterme** ("varmeudviklende") reaktioner

Termokemisk beregning

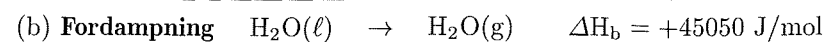
Fremgangsmåden ved termokemiske beregninger kan bedst illustreres ved gennemregning af et simpelt eksempel: bestemmelse af ΔH for **sublimation** af is.

Antag et **lukket** system bestående af 1 mol H_2O ved $0^\circ C$. Trykket p forudsættes konstant 1 atmosfære. Ved denne tilstand kan vand optræde i tre tilstandsformer, nemlig som: **is**, som **vand** og som **vanddamp**. Ved $0^\circ C$ kan 1 mol is omdannes til 1 mol vand, hvis systemet tilføres $Q = 6026$ J; vi siger, at isens "smeltevarme" er 6026 J/mol. Processen beskrives ved følgende **termokemiske ligning**



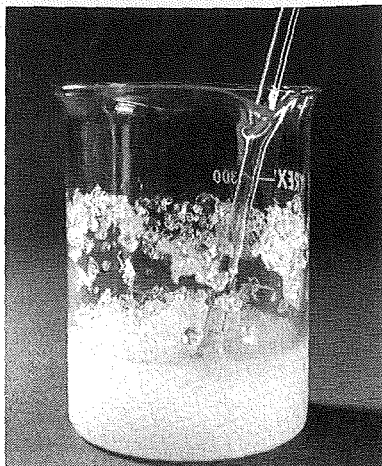
Entalpilvæksten ΔH_a ved en **isobar** proces er efter (3.40) lig med den tilførte varme Q . Smeltningen er **endoterm**, og $\Delta H > 0$ jf. (3.42); dette betyder, at systemets entalpiindhold er **øget** med 6026 J/mol ved smeltningen.

På tilsvarende måde kan 1 mol vand ved $0^\circ C$ omdannes til 1 mol vanddamp, hvis systemet tilføres en varmemængde $Q = 45050$ J/mol, den såkaldte "fordampningsvarme". Denne omdannelse beskrives ved en termokemisk ligning af formen



Entalpilvæksten ΔH_b ved en **isobar** fordampningsproces er efter (3.40) lig med den tilførte varmemængde Q . Ved omdannelse fra vand til vanddamp øges systemets entalpi med 45050 J/mol; fordampningsprocessen er derfor efter (3.42) **endoterm**.

Smeltevarme for is og fordampningsvarme for vand er simple, målbare fysiske størrelser, og talværdier for disse er tilgængelig i de fleste tabelværker. Det samme gælder **ikke** talværdien for isens sublimationsvarme ΔH_c ved $0^\circ C$, svarende til processen

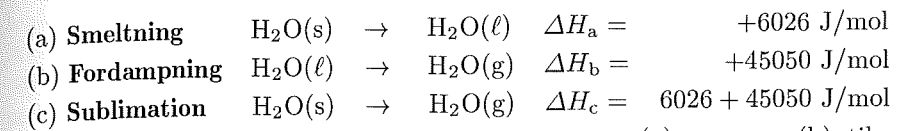


Figur 3.23. Reaktionsentalpien ΔH for opløsning af ammoniumnitrat NH_4NO_3 i vand er $+25.7$ kJ/mol, dvs. processen er stærkt endoterm ("varmeforbrugende"). Opløsning af ammoniumnitrat i vand ved stuetemperatur, kan opløsningens temperatur aftage til under frysepunktet.



Figur 3.24. Ved temperaturer under $0^\circ C$ kan is fordampe og omdannes til vanddamp på samme måde, som vand kan fordampe ved temperaturer over $0^\circ C$; man siger, at isen sublimerer. Fænomenet ses hyppigt i naturen om vinteren.

Da entalpilvæksten ΔH_c er **uafhængig** af procesvejen, vil entalpiændringen ved proces (c) svare til entalpiændringen ved proces (a) + proces (b), idet disse to processer tilsammen svarer til samme tilstandsændring som proces (c). Vi har dermed for faseomdannelsen ved $0^\circ C$

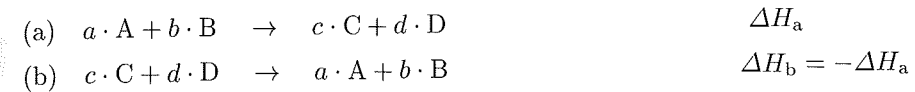


Nettoreaktionen (c) fremkommer ved at **addere** proces (a) og proces (b); tilvæksten i entalpi ΔH_c fremkommer ved tilsvarende at **addere** ΔH_a og ΔH_b . Herved har vi bestemt isens **sublimationsentalpi** ΔH_c til $+51076$ J/mol.

Beregningsregler

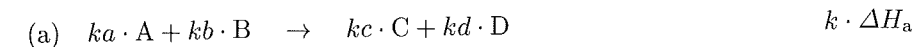
Ligninger af formen (a), (b) og (c) kaldes **termokemiske ligninger**. Det gælder generelt, at ligninger af denne art kan **adderes**, **subtraheres**, **omvendes** og **multipliseres** med konstanter. Man kan herved få informationer om entalpiændringer for processer der **ikke** foreligger termodynamiske data for, eller processer, der vanskeligt kan gennemføres eksperimentelt.

Fremgangsmåden ved **addition** og **subtraktion** af termokemiske ligninger fremgår af det gennemregnede eksempel. Ønsker man at **omvende** en termokemisk ligning, sker dette på følgende måde:



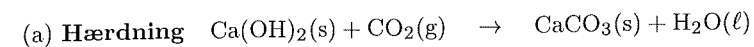
dvs. ved at **ombytte** reaktanter og produkter, og **samtidig** skifte fortegn for ΔH .

Multipliseres en termokemisk ligning med en konstant, multipliseres **både** de støkiometriske koefficienter og ΔH med konstanten. For den foranstående, formelle reaktionsligning (a) vil multiplikation med en konstant k således føre til ligningen

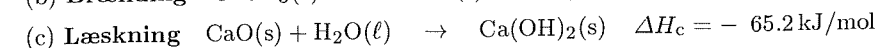
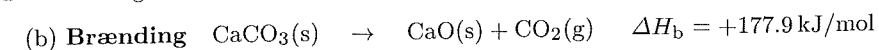


Den termokemiske betegningsmetode bygger direkte på, at entalpien H er en **tilstandsfunktion**. Beregningsprincippet betegnes ofte for **Hess' lov**, idet det oprindeligt er formuleret som en empirisk lovmæssighed af den schweiziske fysiker **G.H. Hess** (1840).

■ Ved opmuring af teglsten benyttes en **kalkmørtel**, der hærdner og opnår styrke under påvirkning af luftens kuldioxid $CO_2(g)$. Nettoreaktionen er

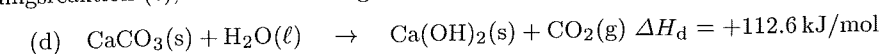


Under hærdningen danner calciumhydroxid og kuldioxid det tungtopløselige calciumcarbonat, der har bindemiddelegenskaber. Råmaterialet $Ca(OH)_2$ oparbejdes ud fra naturligt forekommende **calcit** $CaCO_3$ gennem følgende to trin

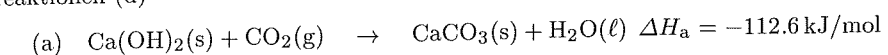


Beregn den varme der udvikles i mørtlen, når 1 kg $Ca(OH)_2$ omdannes til $CaCO_3$ under mørtlens hærdning; $M(Ca(OH)_2) = 74.10$ g/mol.

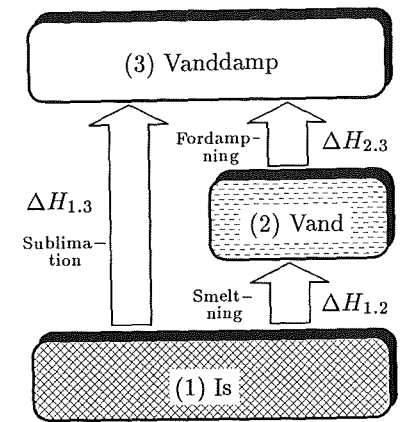
Svar. Adderes den **endoterme** kalkbrændningsreaktion (b) til den **exoterme** læskningsreaktion (c), fremkommer følgende nettoreaktion



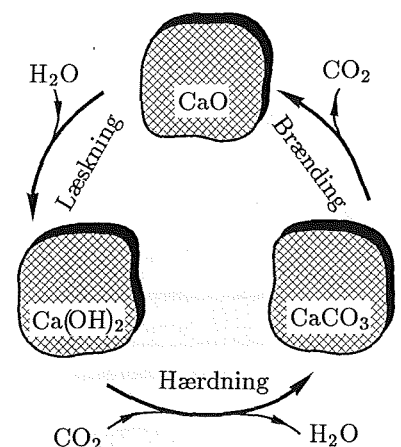
Komponenterne i reaktion (d) svarer til de søgte i (a), men processen forløber i den modsatte retning. Hærdningsreaktionen (a) fremkommer derfor ved at **omvende** reaktionen (d)



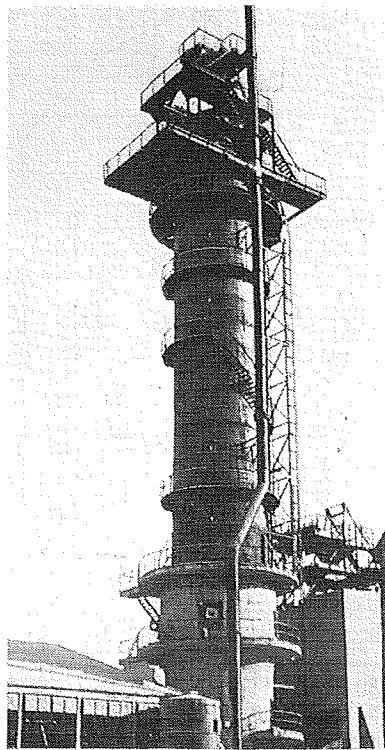
Hess' Lov: $\Delta H_{1,3} = \Delta H_{1,2} + \Delta H_{2,3}$



Figur 3.25. Ved termokemiske beregninger udnyttes, at entalpien H er en tilstandsfunktion; ΔH for en proces, der forbinder ligevægtstilstande, er derfor **uafhængig** af procesvejen (Hess' lov).



Figur 3.26. Figuren viser skematisk kalkens kredsløb. Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ har bindemiddelegenskaber, som bl.a. udnyttes i lufthærdende kalkmørtel.



Figur 3.27. Skaktovn til kalkbrænding; råmaterialet er naturligt forekommende calcit CaCO_3 , der ved opvarmning til over ca. 800°C calcinerer og omdannes til brændt kalk CaO .

Idet ΔH_a er negativ, er reaktionen under mørtlens hærdning **exoterm**, og der frigøres 112.6 kJ/mol . Stofmængden n i 1 kg Ca(OH)_2 er

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1 \text{ kg}}{74.10 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}} = 13.5 \text{ mol}$$

Ved hærdningen udvikles dermed $13.5 \cdot 112.6 \text{ kJ/kg} = 1520 \text{ kJ/kg}$

- 1. Angiv, om ΔH er entydigt fastlagt ved opgivelse af følgende dissociationsligning: a) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ b) $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$!
- 2. Angiv, om følgende processer er *exoterm* eller *endoterm*: a) frysning af vand b) størkning af $\text{Fe}(\ell)$ c) fordampning af is d) forbrænding af $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$!
- 3. Angiv reaktionsentalpien ΔH med enhed (J/mol) ved 0°C for følgende processer: a) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$; b) $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$; c) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$!
- 4. Omvend følgende termokemiske ligning, og multiplicer den med konstanten $k = \frac{3}{2}$: $2\text{Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{s})$; $\Delta H = +851.1 \text{ kJ/mol}$!
- 5. I det foranstående eksempel er ΔH for hærdning af kalkmørtel efter reaktion (a) bestemt til -112.6 kJ/mol , når der dannes $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ved reaktionen. Er ΔH større eller mindre end denne værdi, hvis der dannes $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ved reaktionen?

3.9 Standardentalpi

Det absolutte entalpiindhold H i et termodynamisk system kan ikke måles; ved forsøg kan man *alene* bestemme en **entalpiændring** ΔH i et system som

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (3.43)$$

hvor H_1 og H_2 angiver systemets samlede entalpiindhold i begyndelsestilstanden hhv. sluttilstanden.

Ved termokemiske beregninger er det imidlertid ønskeligt, at ethvert **grundstof** og enhver **kemisk forbindelse** kan tilskrives en **absolut**, molær entalpi H . Herved får man mulighed for at tabellere stoffernes termodynamiske egenskaber på en form, der er egnet til tekniske beregninger.

Ved indførelse af begrebet **standardentalpi** H^\ominus fastlægges en sådan absolut entalpiskala for grundstoffer og kemiske forbindelser. Denne entalpiskala har et **arbitrært nulpunkt**, fastlagt ved følgende definition

Standardentalpi (3.44)

For **grundstoffer** og **kemiske forbindelser** er standardentalpi H_{298}^\ominus defineret ved standardtilstanden: $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$; $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$

- **grundstoffer:**

$$H_{298}^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} 0 \text{ for grundstoffer i deres stabile form ved } 298.15 \text{ K}$$

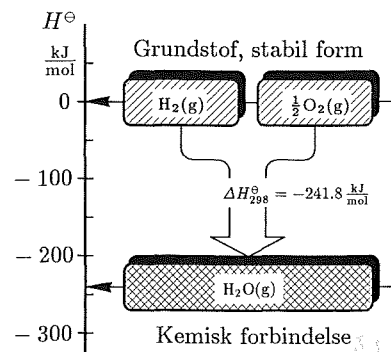
- **Kemiske forbindelser:**

$$H_{298}^\ominus \stackrel{\text{def}}{=} \Delta H_{298}^\ominus \text{ for dannelse af 1 mol af forbindelsen ud fra grundstoffer i deres stabile form ved } 298.15 \text{ K.}$$

I definitionen (3.44) af standardentalpi H_{298}^\ominus er det vigtigt at bemærke følgende: **standardtilstanden** ($^\ominus$) angiver at **trykket** $p = p^\ominus = 101325 \text{ (Pa)}$, samt at **koncentrationen** af opløste stoffer er $c = c^\ominus = 1 \text{ (mol/l)}$. Som **referencetemperatur** for tabeldata benyttes $T = 298.15 \text{ K}$ ($\theta = 25^\circ\text{C}$). Standardtegnet ($^\ominus$) er således ikke i sig selv knyttet til temperaturen 298.15 (K) .

Det skal endvidere fremhæves, at **standardtilstanden** (p^\ominus, c^\ominus) er en **beregningsmæssig referencetilstand**, der ikke nødvendigvis er fysisk realiserbar for kemiske forbindelser. Standardentalpi H_{298}^\ominus for $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ angiver eksempelvis den beregningsmæssige entalpi H_{298}^\ominus for vanddamp ved 25°C ved et partialtryk $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$; denne tilstand kan *ikke* etableres eksperimentelt, og tabelværdier tjener derfor *alene* som en beregningsmæssig referenceværdi.

Definition af standardentalpi H_{298}^\ominus



Figur 3.28. Definition af standardentalpi: Et grundstof i stabil form ved 25°C tilskrives arbitrært $H_{298}^\ominus = 0$; kemiske forbindelser tilskrives standardentalpien $H_{298}^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus$, der svarer til ΔH for dannelse ud fra grundstoffer i stabil form ved 25°C .

Ud fra tabeldata over standardentalpi H_{298}^\ominus for grundstoffer og kemiske forbindelser, kan stoffernes entalpi ved andre temperaturer og tryk beregnes.

Entalpiens trykafhængighed

I almindelighed kan man se bort fra entalpiens trykafhængighed, såfremt der ikke er tale om store trykændringer. Vi har tidligere ud fra **Joules lov** (3.19) og (3.23) vist, at entalpien er *uafhængig* af trykket for en **ideal gas**. For faste stoffer og væsker har trykket en meget lille indvirkning på entalpiindholdet; ved en adiabatisk trykændring dp i en kondenseret fase er dH efter (3.11)

$$dH = dU + d(pV) = 0 - pdV + pdV + Vdp = Vdp \quad (3.45)$$

Da det molære volumen V for faste stoffer og væsker typisk er af størrelsesordenen $1 \cdot 10^{-4}$ til $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, er ændringen i entalpi af størrelsesordenen 0.01 til 0.001 (kJ/mol·atm). Ved tekniske beregninger er det derfor en berettiget tilnærmelse at benytte

Entalpiens trykafhængighed (3.46)

Entalpien H af **faste stoffer**, **væsker** og **gasser** er *tilnærmet* uafhængig af trykket, såfremt der ikke er tale om ekstreme trykændringer.

Entalpiens temperaturafhængighed

Stoffernes entalpi H_T ved en temperatur $T \neq 298.15 \text{ K}$ kan bestemmes ved brug af udtrykket (3.16)

$$H_T = H_{298}^\ominus + \int_{298.15}^T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = H_{298}^\ominus + \int_{298.15}^T c_p(T) dT \quad (3.47)$$

Over moderate temperaturintervaller ($T - 298.15$) kan c_p med god tilnærmelse forudsættes at være konstant; i dette tilfælde fører integrationen til følgende standardprocedure for temperaturkorrektion

Entalpiens temperaturafhængighed (3.48)

$$H_T = H_{298}^\ominus + c_p \cdot (T - 298.15) \quad (\text{J/mol})$$

Til brug ved temperaturkorrektion af standardentalpi efter (3.47) eller (3.48) indeholder tabelværker over stoffernes standardentalpi H_{298}^\ominus normalt data for stoffernes molære varmekapacitet c_p ved standardtrykket p^\ominus .

■ I håndbogen *Physical Chemistry* af P.W. Atkins angives følgende termodynamiske data for vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$

$$H_{298}^\ominus = -285.83 \text{ kJ/mol}; \quad c_p = 75.291 \text{ J/mol K}$$

Beregn vands molære standardentalpi ved 0°C og ved 100°C !

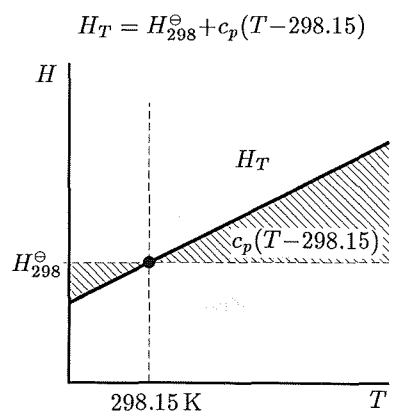
Svar. Det forudsættes, at c_p er konstant i det betragtede temperaturområde; de søgte værdier beregnes ved brug af (3.48)

$$H_T = H_{298}^\ominus + c_p \cdot (T - 298.15) \quad (\text{kJ/mol})$$

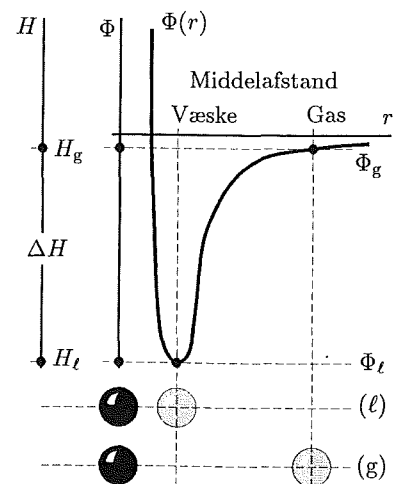
$$H_{273} = -285.83 + 75.291 \cdot 10^{-3} \cdot (273.15 - 298.15) \text{ kJ/mol} = -287.71 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{373} = -285.83 + 75.291 \cdot 10^{-3} \cdot (373.15 - 298.15) \text{ kJ/mol} = -280.18 \text{ kJ/mol}$$

Bemærk: den molære varmekapacitet c_p vil normalt være angivet med enheden (**J/mol K**), medens standardentalpien H_{298}^\ominus i de fleste tabelværker angives med enhed (**kJ/mol**); ved brug af udtrykket (3.48) skal disse enheder afstemmes!



Figur 3.29. Entalpiens temperaturafhængighed, skematisk: H_T beregnes ved at addere c_p gange tilvækst i temperatur til standardentalpien H_{298}^\ominus ved 298.15 K .



Figur 3.30. Ved isoterm omdannelse af en væske til gas (fordampning), er reaktionsentalpien ΔH et mål for tilvæksten i molekylernes potentielle bindingsenergi $\Delta\Phi$.

- 1. Bestem standardentalpien H_T^\ominus af: a) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ved 25°C ; b) $\text{CO}_2(\text{g})$ ved 0°C ; c) $\text{OH}^-(\text{aq})$ ved 50°C , og d) $\text{Hg}(\ell)$ ved 60°C !
- 2. Bestem standardentalpien H_T af: a) mættet vanddamp ved 40.0°C ; b) vanddamp ved 10.0°C ; RF = 50%!
- 3. Angiv H_{298} for vand ved 10 atm såfremt: a) tilnærmelsen (3.46) gælder og b) under hensyntagen til trykkorrektionen (3.45) og c) angiv forskellen i %
- 4. I *Handbook of Chemistry and Physics* angives H_{298}^\ominus for H(g) til 52.095 kcal/mol, og for $\text{H}_2(\text{g})$ til 0 kcal/mol; diskuter disse talværdier!
- 5. I tabel angives $H_{298}^\ominus = -285.8$ kJ/mol for $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, og $H_{298}^\ominus = -241.8$ kJ/mol for $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; diskuter den fysiske betydning af forskellen mellem disse to talværdier?

3.10 Reaktionsentalpi

Vi betragter en simpel kemisk reaktion eller faseomdannelse, der kan beskrives ved følgende, formelle reaktionsligning



hvor a, b, c og d er dimensionsløse **støkiometriske koefficienter**. Antag, at denne reaktion forløber i et system ved konstant tryk p og temperatur T . Den entalpi-tilvækst, reaktionen skaber i systemet, kaldes **reaktionsentalpien** $\Delta_r H$. Da entalpien er en tilstandsfunktion, kan reaktionsentalpien $\Delta_r H$ udtrykkes som systemets totale entalpi i sluttilstanden minus systemets totale entalpi i begyndelsestilstanden.

Reaktionsentalpi (3.50)

Reaktionsentalpien $\Delta_r H$ for en kemisk reaktion eller omdannelse, der forløber ved **konstant tryk** p og **temperatur** T , er

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

Reaktionsentalpien angiver den totale entalpi i **sluttilstanden** minus den totale entalpi i **begyndelsestilstanden**.

Vi søger nu at udtrykke reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ for et mol af det angivne reaktionsskema (3.49) ved komponenternes standardentalpi H_{298}^\ominus og molære varmekapacitet c_p . Forudsættes c_p konstant i det betragtede temperaturområde fra 298.15 K til T (K), fås af (3.48) og (3.49)

$$\Delta_r H_T = (c \cdot H_{298.C}^\ominus + d \cdot H_{298.D}^\ominus) - (a \cdot H_{298.A}^\ominus + b \cdot H_{298.B}^\ominus) + ((c \cdot c_{p.C} + d \cdot c_{p.D}) - (a \cdot c_{p.A} + b \cdot c_{p.B})) \cdot (T - 298.15) \quad (3.51)$$

Ved brug af følgende notation

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = (c \cdot H_{298.C}^\ominus + d \cdot H_{298.D}^\ominus) - (a \cdot H_{298.A}^\ominus + b \cdot H_{298.B}^\ominus) \quad (3.52)$$

$$\Delta_r c_p = (c \cdot c_{p.C} + d \cdot c_{p.D}) - (a \cdot c_{p.A} + b \cdot c_{p.B}) \quad (3.53)$$

kan (3.51) omskrives til den hensigtsmæssige form

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^\ominus + \Delta_r c_p \cdot (T - 298.15) \quad (3.54)$$

Det er her vigtigt at bemærke følgende med hensyn til enheder: de støkiometriske koefficienter a, b, c og d er **dimensionsløse størrelser**. Reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ har derfor enheden (J/mol), hvor molangivelsen refererer til det aktuelle reaktionsskema (3.49). Udtrykker vi dette i ord, har reaktionsentalpien enheden: "Joule pr mol reaktionsskema".

Beregningsprocedure

Sammenfattende har vi dermed følgende **procedure** for beregning af reaktionsentalpi $\Delta_r H_T$ for en given kemisk reaktion eller omdannelse

Standard reaktionsentalpi (3.55)

For en reaktion eller omdannelse: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ beregnes reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ ved temperaturen T gennem proceduren:

- (a) Med tabelværdier for **molær standardentalpi** H_{298}^\ominus beregnes først $\Delta_r H_{298}^\ominus = (c \cdot H_{298.C}^\ominus + d \cdot H_{298.D}^\ominus) - (a \cdot H_{298.A}^\ominus + b \cdot H_{298.B}^\ominus)$
- (b) Med tabelværdier for **molær varmekapacitet** c_p beregnes dernæst $\Delta_r c_p = (c \cdot c_{p.C} + d \cdot c_{p.D}) - (a \cdot c_{p.A} + b \cdot c_{p.B})$
- (c) **Reaktionsentalpi** $\Delta_r H_T$ ved **temperaturen** T er da $\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^\ominus + \Delta_r c_p \cdot (T - 298.15)$

Ved beregning af reaktionsentalpi $\Delta_r H_T$ efter (3.55) skal man være opmærksom på følgende forudsætninger i proceduren:

- Komponenternes molære varmekapacitet c_p er forudsat at være **konstant** i det betragtede temperaturområde 298.15 K til T (K)
- Systemets temperatur T forudsættes at være den **samme** i begyndelsestilstanden og sluttilstanden; temperaturtilstanden *under* processen er i øvrigt uden betydning

Den angivne beregningsprocedure (3.55) kan umiddelbart tilpasses reaktioner med flere eller færre reaktanter og produkter. Forløber en reaktion ved meget høj eller lav temperatur, kan de benyttede c_p -værdier indføres som temperaturafhængige størrelser ved integration jf. udtrykket (3.47).

- Ved varmhærdning af betonelementer og betonvarer benyttes hyppigt **dampvarmning** i lukkede hærdelanlæg. Fordelen herved er, at der kan overføres en betydelig varmemængde til betonen ved **kondensation** af vanddamp på emnernes overflader.

Beregn, hvor mange (kJ) der frigøres ved kondensation af 1.000 kg mættet vanddamp ved 50°C , når vanddampen $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ forudsættes at være en ideal gas med molær masse 18.02 g/mol!

Svar. Vi betragter en faseomdannelse, hvor vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ omdannes til vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ved følgende proces



Vanddampen forudsættes at være en ideal gas, dvs. entalpien er uafhængig af trykket p . Ved opslag i tabel findes de nødvendige termokemiske standardværdier

$$\text{H}_2\text{O}(\ell): \quad H_{298}^\ominus = -285.8 \text{ kJ/mol}; \quad c_p = 75.3 \text{ J/mol K}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): \quad H_{298}^\ominus = -241.8 \text{ kJ/mol}; \quad c_p = 33.6 \text{ J/mol K}$$

Ved anvendelse af proceduren (3.55) kan beregningerne gennemføres som følger

$$(a) \quad \Delta_r H_{298}^\ominus = (1 \cdot (-285.8)) - (1 \cdot (-241.8)) = -44.0 \text{ kJ/mol}$$

$$(b) \quad \Delta_r c_p = (1 \cdot 75.3 - 1 \cdot 33.6) = +41.7 \text{ J/mol K}$$

$$(c) \quad \Delta_r H_{323} = -44.0 + 41.7 \cdot 10^{-3} \cdot (323.15 - 298.15) = -43.0 \text{ kJ/mol}$$

Reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ er negativ, dvs. at kondensation af vanddamp er en **exoterm** proces. Kondensering af 1.000 kg vanddamp udvikler varmemængden

$$Q_{\text{udviklet}} = -n \cdot \Delta_r H_{323} = -\left(\frac{1000 \text{ g} \cdot (-43.0) \text{ kJ/mol}}{18.02 \text{ g/mol}}\right) = 2.39 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

Ved kondensation af 1 kg vanddamp frigøres således ca. 2400 kJ som varme!

1. Beregn ud fra tabeldata for H_{298}^{\ominus} og c_p , størrelsen af vands fordampningsvarme ved 5 °C, ved 50 °C og ved 95 °C!
2. Beregn ud fra tabeldata $\Delta_r H_{303}$ (kJ/mol) for hærkning af gips ved processen: $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})!$
3. Beregn ud fra tabeldata for c_p , ændringen i vands fordampningsvarme, når temperaturen hæves fra 20 °C til 100 °C!
4. Beregn varmeudviklingen Q_{udviklet} (kJ/mol) ved 25 °C for knaldgasreaktionen: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})!$
5. Undersøg, om opløsning af ammoniumnitrat $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ i vand er en exoterm eller en endoterm opløsningsproces, og angiv $\Delta_r H_{298}^{\ominus}$ (kJ/mol) for processen!

Sammenfatning

Den efterfølgende oversigt gengiver de vigtigste definitioner, begreber og beregningsudtryk, der er indført i kapitel 3.

Energi Energi er et mål for *evnen* til at udføre et **arbejde** eller *evnen* til at afgive **varme**.

Energibevarelse Energi kan *ikke* skabes eller tilintetgøres; energien i et isoleret, termodynamisk system er **konstant**.

Første hovedsætning $dU = \delta Q + \delta W$; tilvæksten i et lukket systems **indre energi** dU er summen af den *tilførte varme* δQ og det *udførte arbejde* δW på systemet.

Indre energi U $\int_{(1)}^{(2)} dU = U_2 - U_1$; $\oint dU = 0$ tilstandsfunktion
Et **systems** indre energi (J)
Et stofs **molære** indre energi (J/mol)

Definition af entalpi H $H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$

Entalpi H $\int_{(1)}^{(2)} dH = H_2 - H_1$; $\oint dH = 0$ tilstandsfunktion
Et **systems** entalpi H (J)
Et stofs **molære** entalpi H (J/mol)

Varmekapacitet $c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ **isochor** (J/mol)
 $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ **isobar** (J/mol)

Joules lov $U = U(T)$ gælder for en **ideal gas**

Ideal gas, alment $pV = nRT$ følger **idealgasloven**
 $U = U(T)$ **indre energi** U afhænger *alene* af T
 $H = H(T)$ **entalpi** H afhænger *alene* af T
 $c_p - c_V = R$ varmeyldedifferens **konstant**

Isoterm proces Ved en **isoterm** tilstandsændring med en **ideal gas** gælder det *alment*
 $\Delta U = Q_{1.2} + W_{1.2} = 0$
Ved en **reversibel, isoterm** tilstandsændring med en **ideal gas** gælder det *specielt*

$$W_{1.2} = -nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right); \quad Q_{1.2} = +nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Poissons forhold $\gamma = c_p/c_V$ (dimensionsløs)

Adiabatisk proces Ved en **adiabatisk** tilstandsændring med en **ideal gas** gælder det *alment*
 $\Delta U = W_{1.2}; \quad Q_{1.2} = 0$

Ved en **reversibel, adiabatisk** tilstandsændring med en **ideal gas** gælder *specielt* **Poissons ligninger**

$$T \cdot V^{\gamma-1} = k; \quad p \cdot V^{\gamma} = k; \quad p^{1-\gamma} \cdot T^{\gamma} = k$$

Endoterm proces En **endoterm** proces er "varmeforbrugende"; processen har **positiv reaktionsentalpi**: $\Delta H > 0$

Exoterm proces En **exoterm** proces er "varmeudviklende"; processen har **negativ reaktionsentalpi**: $\Delta H < 0$

Standardentalpi Ved **standardtilstanden** (p^{\ominus}, c^{\ominus}) og referencetemperaturen $T = 298.15$ K defineres en **absolut standardentalpi** ved

$$H_{298}^{\ominus} = 0 \quad \text{for grundstoffer i stabil form}$$

$$H_{298}^{\ominus} = \Delta H_{298}^{\ominus} \quad \text{for kemiske forbindelser}$$

Standardtilstand **Standardtilstanden** (p^{\ominus}, c^{\ominus}) er defineret ved trykket $p^{\ominus} = 101325$ Pa og for *opløste* stoffer ved koncentrationen $c^{\ominus} = 1$ mol/ℓ

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

Standard reaktionsentalpi . $\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^{\ominus} + \Delta_r c_p \cdot (T - 298.15)$ (J/mol)

Eksempler

De følgende eksempler illustrerer, hvorledes stof der er gennemgået i kapitel 3 kan kombineres ved praktiske beregninger.

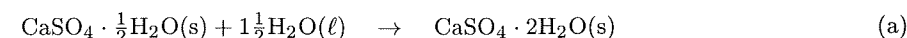
Eksempel 3.1

■ Temperaturstigning i hærtnende stukgips

Gips er et **calciumsulfat-dihydrat** med sammensætning $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. I Danmark er der ikke naturlige gipsforekomster; gips fremkommer derimod i store mængder som et **biprodukt** fra den kemiske industri. I byggeriet anvendes betydelige mængder gips til fremstilling af bl.a. præfabrikerede plader til væg- og loftsbeklædning. Gipsbundne beklædningsplader er bl.a. kendetegnet ved at være særdeles modstandsdygtige overfor brandpåvirkning. Dette beror på, at der forbruges en betydelig varmemængde ved fordampning af det indeholdte hydratvand i gipsen under påvirkning af brand.

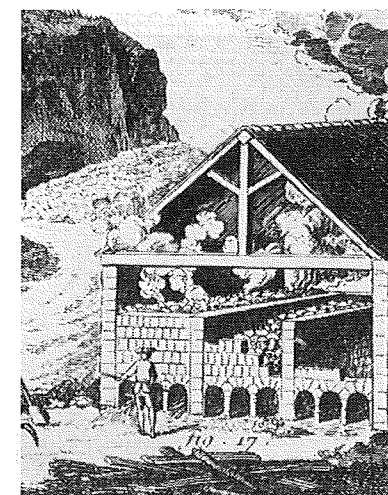
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ har ikke i sig selv bindemiddelegenskaber. Før anvendelsen brændes gipsen, således at hydratvandet helt eller delvist fjernes. Herved fremkommer *aktive* former for **anhydrit** CaSO_4 eller **hemihydrat** $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, der kan reagere med vand og hærde.

Den såkaldte **stukgips** er et hemihydrat, der hærder under gendannelse af dihydratet; hærningen fremkommer ved følgende reaktion

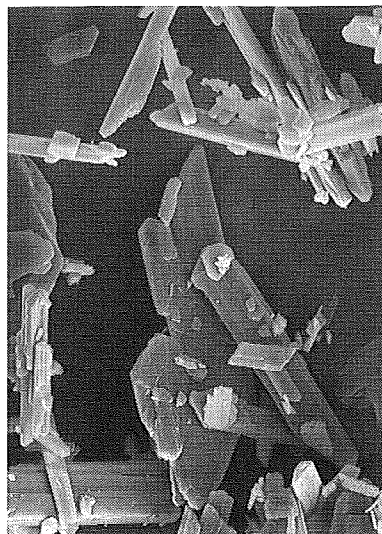


Stukgips reagerer *hurtigt* med det tilsatte vand, og hærningen er ledsaget en betydelig **varmeudvikling**. Under produktionsforhold må der tages hensyn til de temperaturstigninger, der kan fremkaldes af hærdevarmen.

Opgave. Beregn den adiabatiske temperaturstigning i en blanding af stukgips og vand i vægtforholdet (1:0.5), når blandingen udstøbes ved 25 °C.



Figur 3.31. Kammerovn til gipsbrænding fra 1700-tallet.



Figur 3.32. Elektronmikroskopisk optagelse af hærdnet gips, dannet ud fra hemihydrat. Den hærdnede gips består af et stort antal stavformede, monocline krystaller.

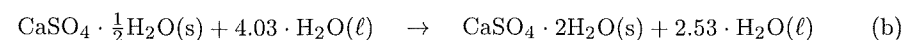
Forudsætninger. Ved beregninger forudsættes, at der sker en fuldstændig omdannelse af hemihydratet til dihydrat, samt at komponenternes varmekapacitet c_p er konstant i det betragtede temperaturområde. Som udgangspunkt for beregningerne benyttes følgende tabelfdata fra: P.W. Atkins: *Physical Chemistry* og H.A. Bent: *Entropy*

Komponent	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	c_p (J/molK)	M (g/mol)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2022.1	186.3	172.17
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575.9	119.7	145.14
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	-285.8	75.3	18.02

Løsning. Reaktionsligningen (a) omskrives først på en form, der afspejler det aktuelle vægtforhold (1:0.5) mellem stukgips og vand. Idet 1 mol hemihydrat svarer til 145.14 g, skal der til 1 mol reaktionsskema tilsættes

$$n = 0.5 \cdot 145.14 \text{ g} / 18.02 \text{ g/mol H}_2\text{O} = 4.03 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Under omdannelsen af 1 mol hemihydrat forbruges 1.50 mol vand; den overskydende vandmængde er derfor $(4.03 - 1.50) = 2.53$ mol. Den beregningsmæssige reaktionsligning incl. overskudsvand er dermed



Reaktionsentalpien ved 25 °C beregnes for reaktionsskema (a) ved brug af proceduren (3.55)

$$\Delta_r H_{298} = 1 \cdot (-2022.1) - (1 \cdot \frac{1}{2} \cdot (-285.8) + 1 \cdot (-1575.9)) = -17.5 \text{ kJ/mol}$$

Den negative reaktionsentalpi viser efter (3.42), at processen er **exoterm** ("varmeudviklende"). Vi bestemmer nu de dannede *produkters* varmekapacitet pr. mol reaktionsskema (b), der svarer til den aktuelle sammensætning incl. overskudsvand

$$c_p(\text{produkter}) = 1 \cdot 186.3 + 2.53 \cdot 75.3 \text{ J/molK} = 376.8 \text{ J/molK}$$

Den adiabatisk temperaturstigning svarer til en **isobar** proces med $\Delta H = 0$. Den beregnede *tilvækst* i entalpi under reaktionen ved 25 °C skal derfor fjernes fra systemet; dette svarer til en adiabatisk temperaturændring ΔT_a og en adiabatisk sluttemperatur T_a bestemt ved

$$\Delta T_a = (-\Delta_r H_{298} / c_p(\text{produkter})) = -(-17500) / 376.8 \text{ K} \approx +46.4 \text{ K}$$

$$T_a = T_{bl} + \Delta T_a = 298.15 \text{ K} + 46.4 \text{ K} \approx 344.6 \text{ K}$$

Der kan således forventes en adiabatisk temperaturstigning på ca. 46 °C; sluttemperatur ved adiabatisk hærdning ca. 71 °C.

Diskussion. Eksperimentel bestemmelse af den adiabatisk varmeudvikling kan f.eks. udføres med et **adiabatisk kalorimeter** som vist i figur 2.29. Ved fri udstøbning og hærdning af mindre emner, begrænses temperaturstigningen af varmetabet under hærdningen.

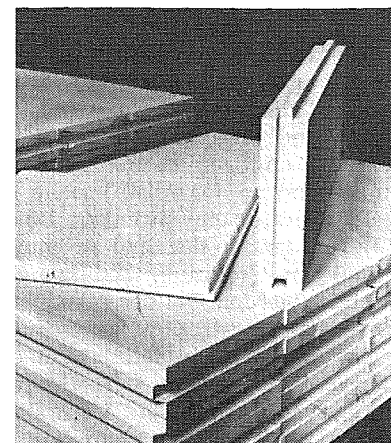
Eksempel 3.2

■ Edb-funktion til beregning af vands fordampningsvarme

Beton er en blanding af **cement**, **vand** og et **tilslag** af sand og sten. Betonen hærdner og opnår styrke ved cementens reaktion med det tilsatte vand. Under hærdningen udvikles der en betydelig varme i betonen. For at opnå en tæt beton med høj styrke, er det nødvendigt at beskytte betonen mod udtørring i de første døgn efter udstøbningen.

Ved industriel fremstilling af betonelementer, betonrør, betonfliser o.l., anvendes hyppigt **varmehærdning** af betonen. Efter udstøbning føres emnerne gennem hærdekamre, hvor betonens temperatur hæves til 40-60 °C. Herved fremskyndes hærdningen stærkt. Varmehærdning øger imidlertid risikoen for en tidlig udtørring af betonen, og dermed for en forringelse af betonkvaliteten. En medvirkende årsag til denne udtørring er bl.a. den varmeudvikling, der sker i den hærdnende beton.

Ved dimensionering af anlæg til varmehærdning af betonvarer anvendes i stigende omfang **processimulering** på edb. Det er herved muligt at forhåndsbergne, hvilke temperatur- og fugtforhold der sikrer den bedste hærdning og dermed betonkvalitet.



Figur 3.33. Eksempel på byggeplader af gips; de enkelte plader er forsynet med not og fjeder, der fikserer de opsatte plader indbyrdes.

Ved beregning af varme- og fugtovergang mellem beton og omgivelser, indgår bl.a. vands **fordampningsvarme** som en vigtig beregningsstørrelse.

Opgave. Udarbejd og afprøv en edb-funktion

$$h_{\text{vap}}(\theta) \quad 0^\circ\text{C} \leq \theta \leq 80^\circ\text{C} \quad (\text{a})$$

der ved kald med temperaturen θ (°C) som argument returnerer vands fordampningsvarme med enhed (kJ/kg). Den størst tilladte afvigelse mellem beregnet og tabelleret fordampningsvarme er 0.5% i temperaturområdet $0^\circ\text{C} \leq \theta \leq 80^\circ\text{C}$. Der er ikke stillet krav om optimering af beregningshastigheden.

Forudsætninger. Ved beregningerne benyttes følgende termodynamiske standardværdier for $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ og $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Komponent	M (g/mol)	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	c_p (J/molK)
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	18.02	-285.8	75.3
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	18.02	-241.8	33.6

Vanddampen forudsættes at være en ideal gas, og c_p -værdier forudsættes konstante i det betragtede temperaturområde $0^\circ\text{C} \leq \theta \leq 80^\circ\text{C}$.

Løsning. Ved en given termodynamisk temperatur T (K) er fordampningsvarmen lig med reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ for omdannelsen



Benyttes index (ℓ) for vand hhv (g) for vanddamp, fås ved brug af udtrykket for standard reaktionsentalpi (3.55)

$$\Delta_r H_T = H_{298,g}^\ominus - H_{298,\ell}^\ominus + (c_{p,g} - c_{p,\ell}) \cdot (T - 298.15) \quad (\text{kJ/mol}) \quad (\text{c})$$

Ved omregning fra enhed (kJ/mol) til (kJ/kg) skal udtrykket (c) multipliceres med følgende omsætningsfaktor k

$$k = M^{-1} = (18.02 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol})^{-1} = 55.49 \text{ mol/kg}$$

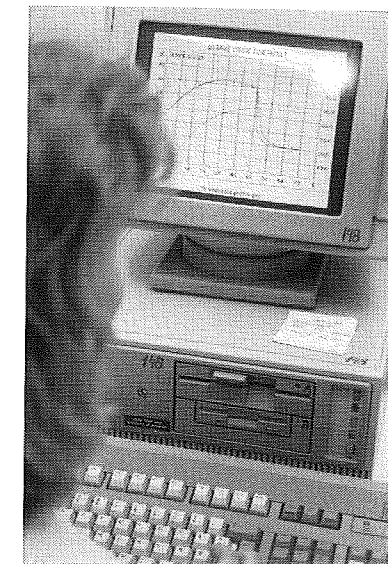
Den ønskede edb-funktion kan nu skitseres i følgende pseudo-kode, der simpelt kan omformes til strukturerede sprog som *Pascal*, *Comal* eller *C*.

```

FUNCTION hvap(T:real):real; (* entalpifunktion *)
const H_H2OL = -285.8; C_H2OL = 0.0753; (* H2O(l)-data *)
      H_H2OG = -241.8; C_H2OG = 0.0336; (* H2O(g)-data *)
      M = 0.01802; (* molær masse *)
var DELTAH, DELTAC : real;
begin
  T := T + 273.15; (* °C → K *)
  if (T < 273.15) or (T > 353.15) (* test område *)
  then writeln('Out of range'); (* Fejludskrift *)
  else
  begin (* beregn hvap *)
    DELTAH := H_H2OG - H_H2OL;
    DELTAC := C_H2OG - C_H2OL;
    hvap := (DELTAH + DELTAC * (T - 298.15)) / M;
  end;
end; (* returner værdi *)

```

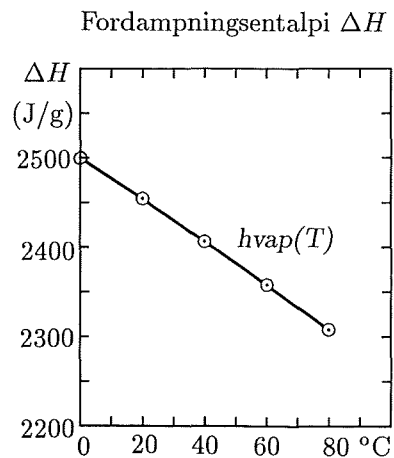
Ved afprøvning af den opstillede funktion benyttes sammenligning med tabelværdier for vands fordampningsentalpi i *Databog for fysik og kemi*. I den efterfølgende tabel er tabelværdi og beregnet værdi sammenholdt ved 0, 20, 40, 60 og 80 °C.



Figur 3.34. Ved større betonarbejder er det almindeligt at planlægge betonens hærdning; edb-simulering gør det muligt at vælge den udførelsesmetode, der sikrer den bedste hærdning og dermed betonkvalitet.

Fordampningsentalpi

$$\Delta H = H(\text{g}) - H(\ell)$$



Figur 3.35. Vands fordampningsentalpi ΔH aftager med stigende temperatur. Graf viser fuldt optrukket ΔH beregnet med funktion $h_{\text{vap}}(\theta)$; tabelværdier er angivet med \odot .

Temperatur θ	0	20	40	60	80	°C
Tabelværdi ΔH	2500	2454	2406	2358	2308	kJ/kg
$h_{\text{vap}}(\theta)$	2500	2453	2407	2361	2314	kJ/kg
Afvigelse	0.00	0.04	0.04	0.10	0.26	%

Den opstillede edb-funktion $h_{\text{vap}}(\theta)$ opfylder således det stillede krav om, at største afvigelse mellem beregnet og tabelleret fordampningsvarme er $\leq 0.5\%$ i temperaturområdet $0^\circ\text{C} \leq \theta \leq 80^\circ\text{C}$.

Diskussion. Ved udvikling af egentlige beregningsprogrammer, bør termodynamiske standardværdier erklæres som **globale konstanter** i hovedprogrammet således at disse data er tilgængelige for alle programmets **funktioner** og **procedurer**. Eksempelvis indgår de samme termodynamiske standardværdier for vand og vanddamp, der erklæres som konstanter i $h_{\text{vap}}(\theta)$, også i en termodynamisk beregning af vands damptrykskurve.

Eksempel 3.3

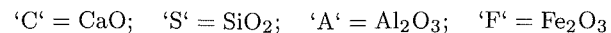
■ Varmedvikling ved hydratisering af klinkerminerale

Portlandcement fremstilles her i landet ved **brænding** af en homogeniseret blanding af **ler-** og **kalkholdige** materialer. Under begyndende smeltning ved 1400-1500 °C dannes herunder en række **calciumsilikater** og **calciumaluminater**, de såkaldte klinkerminerale. Det brændte produkt – cementklinkerne – formales derefter under tilsætning af nogle få procent **gips** til handelsvaren **portlandcement**.

De vigtigste klinkerminerale i portlandcement er

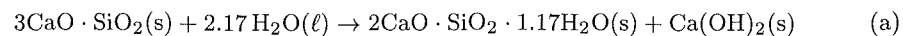
Betegnelse	Kemisk sammensætning	Cementkemisk betegnelse	Typisk indhold
Tricalciumsilikat	3CaO · SiO ₂	C ₃ S	55 %
Dicalciumsilikat	2CaO · SiO ₂	C ₂ S	20 %
Tricalciumaluminat	3CaO · Al ₂ O ₃	C ₃ A	7 %
Tetracalciumaluminoferrit	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	9 %

Ved den cementkemiske beskrivelse benyttes følgende betegnelser eller "forkortelse" for de oxider, der danner klinkerminerale



De fire nævnte klinkerminerale har karakteristiske egenskaber med hensyn til **varmedvikling**, **styrkeudvikling**, **holdbarhed** og **farve**. Portlandcements brugsegenskaber afhænger derfor af mængdeforholdet mellem disse klinkerminerale i cementen.

Opgave. I bogen *Thermodynamik der Silikate* af Mcedlov-Petrosjan angives, at en primær kemisk reaktion ved hydratisering af tricalciumsilikat $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ er dannelse af **Hillebrandit** $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ efter følgende reaktionsskema



Beregn varmedviklingen med enhed (J/g) ved fuldstændig hydratisering af tricalciumsilikat ved 25 °C, såfremt reaktionen forløber efter reaktionsskema (a)!

Forudsætninger. Følgende termodynamiske standardværdier er anført i Mcedlov-Petrosjan: *Thermodynamik der Silikate*

Stof	3CaO · SiO ₂ (s)	2CaO · SiO ₂ · 1.17H ₂ O(s)	Ca(OH) ₂ (s)	H ₂ O(ℓ)
H_{298}^\ominus kcal/mol	-688.1	-624.8	-235.8	-68.32

Molær masse M for tricalciumsilikat er 228.26 g/mol; enheden 1 cal = 4.184 J.

Løsning. Ved standardtilstanden $p^\ominus = 1 \text{ atm}$ og 25 °C er varmedviklingen Q for reaktionen (a) identisk med $-\Delta_r H_{298}^\ominus$. Ved brug af proceduren (3.55) fås

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = (1 \cdot (-624.8) + 1 \cdot (-235.8)) - (1 \cdot (-688.1) + 2.17 \cdot (-68.32)) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = -24.25 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = \frac{-24.25 \text{ kcal/mol} \cdot 1000 \text{ cal/kcal} \cdot 4.184 \text{ J/cal}}{228.26 \text{ g/mol}} = -445 \text{ J/g}$$

$$\text{Varmedvikling: } Q = -\Delta_r H_{298}^\ominus \simeq +445 \text{ J/g}$$

Diskussion. Den udviklede hydratiseringsvarme på ca. 445 J/g for reaktionen (a) hidrører *alene* fra de kemiske omdannelser under reaktionen.

De udfældede hydratiseringsprodukter består af **kolloide** faste partikler – den såkaldte "cementgel" – og har derfor en overordentlig stor specifik overflade: 200-300 m² pr. gram faststof. Under cementens hydratisering adsorberes en del af det tilsatte vand på overfladen af denne cementgel; ved adsorptionen frigøres en vis adsorptionsvarme. Efter Powers, T.C. & Brownayard, T.L.: *The Thermodynamics of Adsorption of Water on Hardened Cement Paste*, J. of ACI, vol.18, No.5 (1947), er denne adsorptionsvarme af størrelsesordenen 28 cal pr. gram cement. Den samlede varmedvikling under hydratiseringen vil derfor typisk være $\sim 25\%$ højere, end den beregnede værdi for de kemiske omdannelser efter (a).

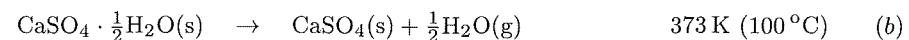
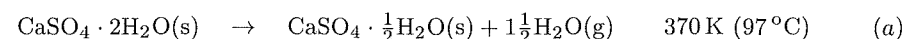
Eksempel 3.4

■ Brandbestandighed af gips

Præfabrikerede beklædningsplader af gips er særdeles modstandsdygtige over for **brandpåvirkning**. Dette beror især på to forhold: dels forbruges der varme til fordampning af hydratvand, når gipsen afvandes under en opvarmning, dels har den dehydrerede gips gode varmeisolerende egenskaber.

Uden at gå nærmere ind på rent brandtekniske mekanismer, illustrerer det følgende eksempel den førstnævnte effekt – varmeoptagelsen ved **dehydrering** af gips under brandpåvirkning.

Opgave. Schwierte & Knauf angiver i bogen *Gips*, at afvandning af gips ved opvarmning sker i to trin ved følgende, omtrentlige omdannelsestemperaturer



Ved reaktionen (a) afgiver **dihydratet** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ vand, og omdannes til **hemihydrat** $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Ved reaktionen (b) afgiver hemihydratet yderligere vand og omdannes til **anhydrit** $\text{CaSO}_4(\text{s})$. Anhydrit er stabilt ved alle temperaturer op til 450 K (177 °C).

Beregn den varmemængde Q (kJ) der skal tilføres ved reversibel opvarmning af 1 kg dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, hhv. 1 kg anhydrit $\text{CaSO}_4(\text{s})$ fra 25 °C til 125 °C!

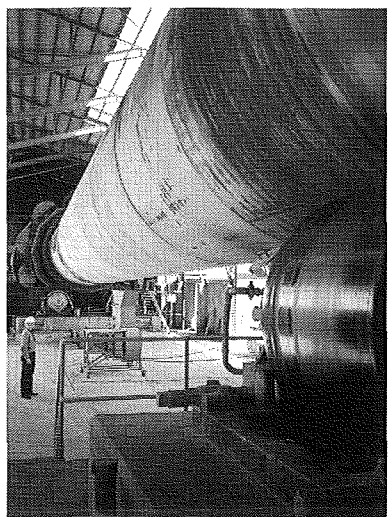
Forudsætninger. Komponenterne i reaktionsskema (a) og (b) har efter tabelangivelser (H.A.Bent: *The Entropy*) følgende stofdata

Stof	M (g/mol)	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	c_p (J/mol K)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	172.17	-2022.1	186.3
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	145.14	-1575.9	119.7
$\text{CaSO}_4(\text{s})$	136.14	-1433.4	99.6
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	18.02	-241.9	33.6

Den molære varmekapacitet c_p forudsættes at være konstant i det betragtede temperaturområde.

Specifik overflade

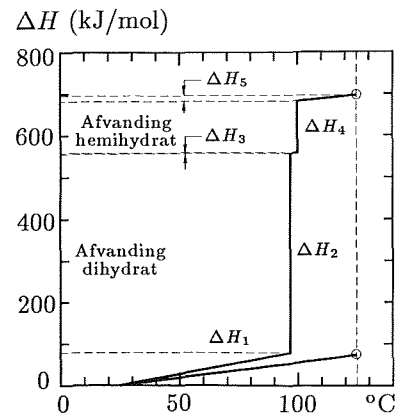
$$S \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\text{overfladeareal}}{\text{masse}}$$



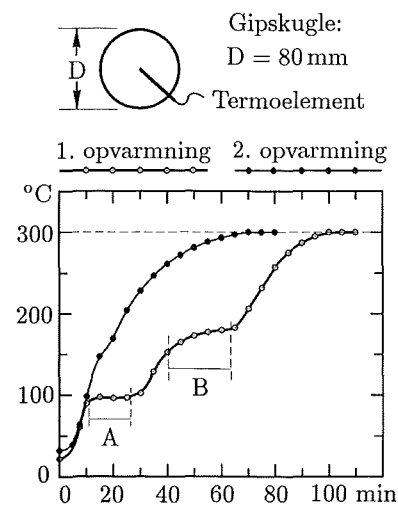
Figur 3.36. Roterovnen til brænding af portlandcement; moderne ovne kan producere 2000-3000 tons cement pr. døgn.



Figur 3.37. Gipspladers modstands-evne over for brandpåvirkning: Efter brand bag den viste lette skillevæg, er døren brændt igennem, medens skillevægen af gipsplader stadig er intakt.



Figur 3.38. Grafen viser ΔH ved opvarmning af dihydrat og anhydrit, som beregnet i eksempel 3.4. De lodrette kurveafsnit er afvandingsreaktioner.



Figur 3.39. Demonstration af gips' særlige egenskaber under brandpåvirkning. En gipskugle med diameter 80 mm anbringes i en ovn ved 300°C. Under den første opvarmning forsinkes temperaturstigningen pga. afvandingsreaktioner ved A og B. Ved anden opvarmning er gipsen omdannet til anhydrit, og temperaturen øges da langt hurtigere.

Løsning. Stofmængde af reaktanter i reaktionsligning (a) og (b) beregnes for den aktuelle masse på 1 kg

$$n_a = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{172.17 \text{ g/mol}} = 5.81 \text{ mol} \quad (\text{dihydrat})$$

$$n_b = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{136.14 \text{ g/mol}} = 7.35 \text{ mol} \quad (\text{anhydrit})$$

Opvarmning af dihydrat

- Ved reversibel opvarmning fra 25°C til 97°C er entalpitilvæksten ΔH₁ efter (3.48)

$$\Delta H_1 = n_a \cdot c_p \cdot \Delta T = 5.81 \cdot 0.1863 \cdot (370 - 298) \text{ K} = 77.9 \text{ kJ}$$

- Ved reversibel omdannelse af dihydrat til hemihydrat ved 97°C bestemmes ΔH₂ ved anvendelse af proceduren (3.55)

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = 1 \cdot (-1575.9) + 1 \frac{1}{2} \cdot (-241.9) - 1 \cdot (-2022.1) \text{ kJ/mol} = 83.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r c_p = 1 \cdot 119.7 + 1 \frac{1}{2} \cdot 33.6 - 1 \cdot 186.3 \text{ J/mol K} = -16.2 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r H_{370} = 83.4 - 16.2 \cdot 10^{-3} \cdot (370 - 298) \text{ kJ/mol} = 82.2 \text{ kJ/mol}$$

For den betragtede stofmængde på 5.81 mol er omdannelsentalpien ΔH₂ dermed

$$\Delta H_2 = n_a \cdot \Delta_r H_{370} = 5.81 \text{ mol} \cdot 82.2 \text{ kJ/mol} = 477.6 \text{ kJ}$$

- Ved opvarmning af hemihydrat fra 97°C til 100°C er entalpitilvæksten ΔH₃ efter (3.48)

$$\Delta H_3 = n_a \cdot c_p \cdot \Delta T = 5.81 \text{ mol} \cdot 0.1197 \text{ kJ/mol K} \cdot (373 - 370) \text{ K} = 2.1 \text{ kJ}$$

- Ved reversibel omdannelse af hemihydrat til anhydrit ved 100°C kan entalpitilvæksten ΔH₄ bestemmes ud fra proceduren (3.55)

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = 1 \cdot (-1433.4) + \frac{1}{2} \cdot (-241.9) - 1 \cdot (-1575.9) \text{ kJ/mol} = 21.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r c_p = (1 \cdot 99.6 + \frac{1}{2} \cdot 33.6) - 1 \cdot 119.7 \text{ J/mol K} = -3.3 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r H_{373} = 21.6 - 3.3 \cdot 10^{-3} \cdot (373 - 298) \text{ kJ/mol} = 21.4 \text{ kJ/mol}$$

For den betragtede stofmængde på 5.81 mol er omdannelsentalpien ΔH₄ dermed

$$\Delta H_4 = n_a \cdot \Delta_r H_{373} = 5.81 \text{ mol} \cdot 21.4 \text{ kJ/mol} = 124.3 \text{ kJ}$$

- Opvarmning af anhydrit fra 100°C til 125°C afslutter den samlede proces; entalpitilvæksten ΔH₅ bestemmes ud fra (3.48)

$$\Delta H_5 = n_a \cdot c_p \cdot \Delta T = 5.81 \text{ mol} \cdot 0.0996 \text{ kJ/mol K} \cdot (398 - 373) \text{ K} = 14.5 \text{ kJ}$$

Den samlede entalpitilvækst, og dermed det samlede varmeforbrug ved opvarmningen, kan nu bestemmes ved addition af de beregnede enkeltbidrag, dvs.

$$\Delta H_{\text{total}} = 77.9 + 477.6 + 2.1 + 124.3 + 14.5 \text{ kJ} \approx 696.4 \text{ kJ}$$

Opvarmning af anhydrit

- Reversibel opvarmning af anhydrit fra 25°C til 125°C er ikke forbundet med faseændringer; vi kan derfor beregne den totale entalpitilvækst, og dermed det samlede varmeforbrug ved opvarmningen, ud fra (3.48)

$$\Delta H_{\text{total}} = n_b \cdot c_p \cdot \Delta T = 7.35 \text{ mol} \cdot 0.0996 \text{ kJ/mol K} \cdot (398 - 298) \text{ K} \approx 73.2 \text{ kJ}$$

Diskussion. Ved reversibel opvarmning af 1 kg dihydrat CaSO₄·2H₂O(s) fra 25°C til 125°C er entalpitilvæksten, og dermed varmeforbruget, ca. 696 kJ; ved en tilsvarende opvarmning af 1 kg anhydrit CaSO₄(s) er entalpitilvæksten, og dermed varmeforbruget, ca. 73 kJ. Ved opvarmning af dihydratet er varmeforbruget således næsten 10 gange større, end ved opvarmning af anhydrit.

Beklædningsplader af gips består i hovedsagen af fiberarmeret dihydrat; disse pladers gode brandtekniske egenskaber beror i høj grad på den her viste, varmeforbrugende afgivelse af hydratvand ved opvarmning.

Eksempel 3.5

■ Måling af hydratiseringsvarme med opløsningskalorimeter

Bindemidlet i beton er en blanding af portlandcement og vand, den såkaldte cementpasta. Cementen reagerer kemisk med vandet og udfælder som kolloide hydrater; ved denne udfældning af hydrater hærder cementpastaen og opnår styrke. De kemiske reaktioner mellem cement og vand er stærkt exoterme, dvs. varmeudviklende. I praksis giver dette sig tilkende ved en temperaturstigning i den hærdenne beton.

Ved udstøbning af større, massive betontværsnit er det ikke ualmindeligt at iagttage temperaturstigninger på 50-70°C i den hærdenne beton. Denne selvopvarmning kan fremkalde alvorlige revnedannelser i betonen, såfremt der opstår temperaturdiferenser i de hærdenne tværsnit.

Temperaturstigningen i en hærdenne beton afhænger bl.a. af cementindholdet, og af cementens kemiske sammensætning og finhed. Der er således udviklet cementtyper med særlig lav og langsom varmeudvikling – lavvarmecementer – der anvendes til støbning af svære konstruktioner i beton som f.eks. dæmninger.

Cementers varmeudviklingssegenskaber bestemmes ved kalorimetrisk målinger. I praksis har man især anvendt: opløsningskalorimetri, isotherm kalorimetri og adiabatisk kalorimetri. Opløsningskalorimetret er interessant derved, at det direkte gør brug af termokemiske beregninger.

Opgave. T.C.Powers & T.L.Brownyard omtaler i artiklen: *Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement* (J.of ACI, Vol 18, No.3) en undersøgelse af cementers varmeudviklingssegenskaber ved brug af opløsningskalorimetri. I artiklen angives bl.a. opløsningsvarmen for en cementpasta, der opløses fuldstændigt i en syre

- opløsningsvarme, frisk cementpasta (t = 0 d) 623.0 cal/g cement
- opløsningsvarme, hærden cementpasta (t = 27 d) 509.5 cal/g cement

Beregn ud fra disse angivelser: (a) størrelsen Q (J/g) af den hærdevarme den pågældende cement har udviklet under 27 døgns hærdening, og (b) den adiabatiske temperaturstigning Δθ_a efter 27 døgns hærdening af en beton, der indeholder 375 kg/m³ af den pågældende cement !

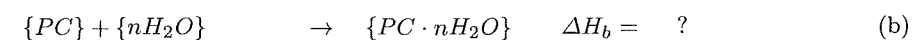
Forudsætninger. Ved beregninger ansættes betonens massespecifikke varmekapacitet c_p til 1.10 kJ/kg K; betonens densitet ρ ansættes til 2350 kg/m³.

Løsning. Ved beregninger benyttes følgende notation: {PC} angiver 1 g uhydratiseret portlandcement; {nH₂O} angiver den vandmængde, der er tilsat 1 g cement; {PC · nH₂O} angiver hærden cementpasta efter 27 døgn; {S} angiver den syremængde, der tilsættes kalorimetret; {OPL} angiver den dannede opløsning af cement og syre i kalorimetret. De angivne oplysninger kan med denne notation opskrives i følgende termokemiske ligninger

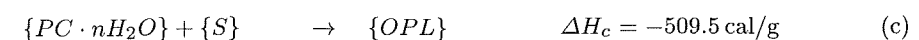
Opløsning af frisk cementpasta i syre til tidspunktet t = 0 døgn



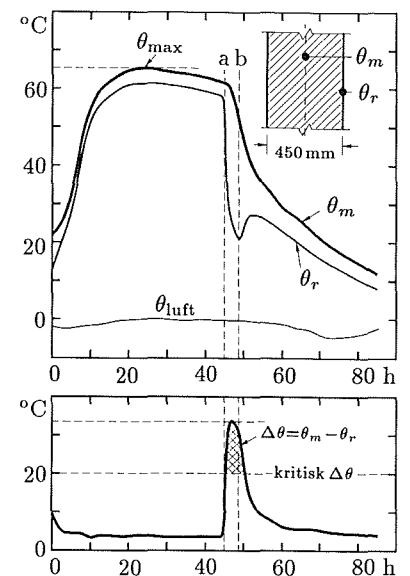
Hydratisering af cementpasta fra t = 0 døgn til t = 27 døgn



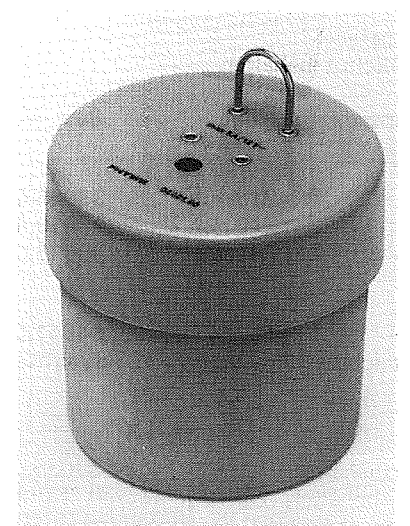
Opløsning af hærden cementpasta i syre til tidspunktet t = 27 døgn



I disse tre reaktioner er der tale om tilstandsændringer mellem ligevægtstilstande; reaktionsentalpien ΔH er derfor uafhængig af procesvejen. Adderes ligning (b) og ligning (c) fås nettoreaktionen



Figur 3.40. Eksempel på temperaturforløb i en hærdenne, 450 mm tyk betonvæg, udstøbt i en isoleret form. Ved (a) fjernes formen, og ved (b) overdækkes væggen med presenning. Efter afformning ved (a), øges temperaturforskellen Δθ mellem midte og overflade til ca. 34°C, og der fremkommer revnedannelser i betonoverfladen (bkf R:094, 1979).



Figur 3.41. Simpelt opløsningskalorimeter til måling af reaktionsentalpi ΔH; opløsningskalorimetri benyttes bl.a. ved bestemmelse af cementers hydratiseringsvarme.



Figur 3.42. Eksempel på revner i et betondæk, fremkaldt af temperaturforskelle i den hærdenne beton; foto viser et nystøbt betonribbedæk set nedefra.

Idet reaktionen (d) er identisk med reaktionen (a), kan den ukendte reaktionsentalpi ΔH_b for hydratisering af 1 g portlandcement nu bestemmes

$$\Delta H_a = \Delta H_d = \Delta H_b + \Delta H_c$$

$$\Delta H_b = \Delta H_a - \Delta H_c = -623.0 - (-509.5) \text{ cal/g} = -113.5 \text{ cal/g}$$

Den negative reaktionsentalpi viser, at hydratiseringen forløber **exotermt**; den udviklede hærdevarme er: $Q = -\Delta H_b$. Omregning til enheden (J/g) giver dermed

$$Q = -(-113.5 \text{ cal/g}) \cdot 4.184 \text{ J/cal} = 475 \text{ J/g}$$

Vi antager nu et system, der består af 1 m³ af den angivne beton med cementindhold 375 kg/m³; den adiabatisk temperaturstigning ΔT (K) bestemmes da af

$$\Delta T = \frac{Q}{V \rho c_p} = \frac{475 \text{ kJ/kg} \cdot 375 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3 \cdot 2350 \text{ kg/m}^3 \cdot 1.1 \text{ kJ/kg K}} \approx 69 \text{ K}$$

Diskussion. Ud fra de angivne måleresultater findes cementens varmeudvikling efter 27 døgns hærkning at være ca. 475 J/g. Ved adiabatisk hærkning af en beton med 375 kg/m³ af den pågældende cement kan forventes en temperaturstigning på ca. 69 K.

Det bemærkes, at den bestemte varmeudvikling er summen af den kemiske reaktionsvarme fra cements hydratisering, og den adsorptionsvarme, der frigøres ved vandets adsorption på overfladen af den dannede cementgel (se bl.a. diskussion af dette fænomen i eksempel 3.3).

Eksempel 3.6

■ Edb-funktion til entalpieregning

Ved materialetekniske beregninger optræder energistørrelserne **entalpi** H og **entalpiændring** ΔH som fundamentale beregningsparametre. I stort set enhver beregningsopgave, der behandler *ligevægte* i eller *omdannelse* af stofsystemer, indgår størrelserne H og ΔH . Som eksempler på områder af denne art kan nævnes

- *Faseligevægte i stofsystemer:* damptryksberegninger, frysning og frysetryk, svind- og svelningsmekanismer, damptryk over kapillarsystemer, fasediagrammer etc.
- *Kemiske reaktioner:* hydratiseringsvarme for cement, karbonatisering af beton, alkalikiselreaktioner, oxidation af metaller etc.
- *Elektrokemiske processer* elektrokemisk korrosion, galvanoteknik og elektroformning, hydrogenskørhed etc.

Ingeniørtekniske beregninger udføres i stigende omfang på PC'ere; det kan derfor være hensigtsmæssigt at programmere egne edb-funktioner, der udnytter eksisterende termodynamiske tabeldata optimalt. Det følgende eksempel viser udvikling af en simpel funktion til beregning af stoffers entalpi $H(T)$ ud fra tabeldata for standardentalpi H_{298}^\ominus . I beregningen tages der hensyn til varmekapacitetens temperaturafhængighed, således at der med givne tabeldata opnås den bedst mulige bestemmelse af stoffets entalpi H ved temperaturen T .

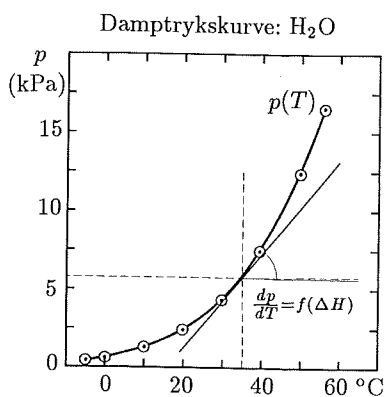
Opgave. Standardværker over termodynamiske stofdata angiver normalt **standardentalpi** H_{298}^\ominus (kJ/mol) og **molær varmekapacitet** c_p (J/mol K) ved $T = 298.15$ K (25 °C). I tabelværker som f.eks.: *Handbook of Chemistry and Physics*, angives herudover et sæt konstanter (a, b, c, d), der fastlægger varmekapaciteten c_p som funktion af temperaturen T på formen

$$c_p(T) = f(a, b, c, d) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2} \tag{a}$$

hvor en eller flere af konstanterne a, b, c og d er angivne. Udarbejd og afprøv en edb-funktion

$$fnh(H_{298}^\ominus, T, a, b, c, d) \tag{b}$$

der ved kald med argumenter: standardentalpi H_{298}^\ominus (kJ/mol), termodynamisk temperatur T (K) samt konstanterne a, b, c og d returnerer stoffets entalpi H_T (kJ/mol) ved den angivne temperatur T (K). Der stilles ikke særlige krav om optimering af beregningshastighed.



Figur 3.43. Ved beskrivelse af kemiske reaktioner og faseomdannelser er reaktionsentalpi ΔH en vigtig parameter; damptrykskurvens hældningskoefficient er eksempelvis proportional med fordampningsentalpi ΔH .

Forudsætninger. Ved beregninger forudsættes, at der ikke optræder faseændringer i stoffet inden for det betragtede temperaturområde: 298.15 → T (K). Der forudsættes endvidere, at argumenter i funktionen (b) er afstemte SI-enheder (kJ/mol) og (J/mol K) for H_{298}^\ominus hhv. c_p .

Løsning. Ved beregning af entalpien $H(T)$ benyttes det tidligere opstillede udtryk for entalpiens temperaturafhængighed (3.47). Indføres c_p fra (a) i (3.47) fås

$$H(T) = H_{298}^\ominus + \int_{298}^T (a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^{-2}) dT \tag{c}$$

Ved integration og indsætning af grænser kan (c) dernæst omskrives til en form, der er egnet til programmering

$$H(T) = H_{298}^\ominus + \left[a \cdot T + \frac{1}{2} b \cdot T^2 + \frac{1}{3} c \cdot T^3 - d \cdot T^{-1} \right]_{298}^T \tag{d}$$

$$H(T) = H_{298}^\ominus + \left[T \cdot (a + T \cdot (b/2 + T \cdot (c/3))) - d/T \right]_{298}^T \tag{e}$$

Den søgte beregningsfunktion $fnh(H, T, a, b, c, d)$ kan nu formuleres i en pseudo-kode, der simpelt kan omskrives til f.eks. Pascal, Comal eller C.

```

FUNCTION fnh(H, T, a, b, c, d : real) : real;    (* entalpifunktion *)
const R = 298.15;                               (* referencetemperatur *)
begin                                           (* beregn fnh *)
  fnh := +(T * (a + T * (b/2 + T * (c/3))) - d/T)
         - (R * (a + R * (b/2 + R * (c/3))) - d/R);
  fnh := H + fnh/1000;
end;                                           (* returner værdi *)

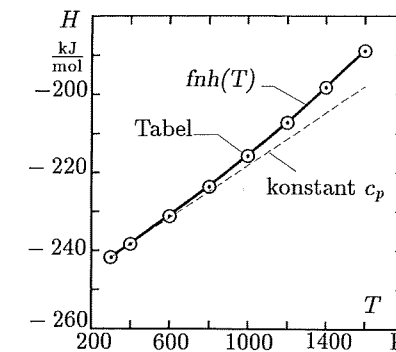
```

Håndbogen: *Chemical Engineers' Handbook* af Perry & Chilton indeholder en omfattende oversigt over c_p -konstanterne a, b, c og d , der indgår i $fnh()$. Til afprøvning af den udviklede funktion $fnh()$ benyttes følgende konstanter for vanddamp $H_2O(g)$ fra dette opslagsværk

$$a = 34.4 \text{ J/mol K}; \quad b = 6.276 \cdot 10^{-4} \text{ J/mol K}^2; \quad c = 5.609 \cdot 10^{-6} \text{ J/mol K}^3; \quad d = 0$$

Med $fnh()$ beregnes nu entalpien H (kJ/mol) af $H_2O(g)$ i temperaturområdet fra 298 – 1600 K. Resultatet sammenholdes med referencetabel fra det internationalt anerkendte værk: *Thermochemical Data of Pure Substances* af Barin. Endvidere beregnes entalpien H i samme temperaturområde med konstant $c_p = 33.6$ J/mol K efter udtrykket (3.48). Resultatet af denne afprøvning er gengivet i efterfølgende tabel.

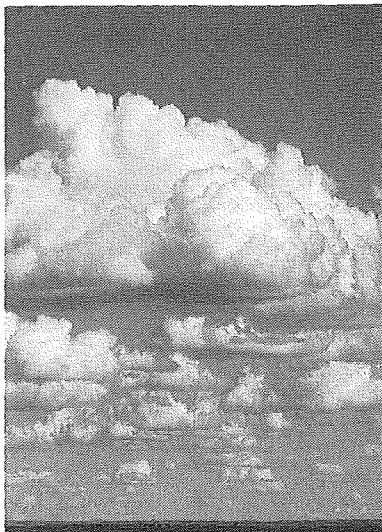
T (K)	Ref.Tabel H (kJ/mol)	fnh() (kJ/mol)	\Delta (kJ/mol)	konstant c_p H (kJ/mol)	\Delta (kJ/mol)
298	-241.826	-241.826	0.000	-241.826	0.000
400	-238.375	-238.230	0.145	-238.404	0.029
600	-231.326	-231.003	0.323	-231.634	0.308
800	-223.825	-223.482	0.343	-224.964	1.139
1000	-215.827	-215.576	0.251	-218.244	2.417
1200	-207.321	-207.197	0.124	-211.524	4.203
1400	-198.334	-198.254	0.080	-204.804	6.470
1600	-188.919	-188.658	0.261	-198.084	9.165



Figur 3.44. Entalpi af vanddamp, eksempel 3.6; graf viser tabelværdier (○) sammenholdt med en fuldt optrukne kurve, der er beregnet med $fnh(T)$. Den stiplede linie er H_T beregnet med konstant c_p .

Diskussion. Funktionen fnh er afprøvet ved beregning af entalpien $H(T)$ for vanddamp $H_2O(g)$ i temperaturområdet 298 – 1600 K. Ved sammenligning med anerkendte tabelværdier findes tilfredsstillende overensstemmelse i hele temperaturområdet; største absolute afvigelse i området er ca. 0.3 kJ/mol, svarende til ca. 0.1%.

Beregning af entalpien $H(T)$ for vanddamp under forudsætning om konstant c_p viser tilfredsstillende overensstemmelse op til ca. 600 K (300 °C). Over denne værdi øges afvigelsen mellem reference og beregnet værdi drastisk. Ved 1600 K er den absolutte



Figur 3.45. Cumuluskyer fremkommer ved adiabatisk ekspansion, og dermed afkøling, af luft i termiske opvinde; når luftens temperatur er aftaget til dugpunktet, kondenserer vanddampen til denne velkendte skyformation.

afvigelse ca. 9 kJ/mol, svarende til ca. 5%; denne afvigelse er ca. 35 gange større, end den der opnås med $f_{nh}()$.

Afprøvningen bekræfter således, at man over moderate temperaturintervaller $298 \rightarrow T$ (K) kan benytte (3.48) med konstant c_p ved beregning af entalpien H_T . Ved højtemperaturprocesser – dvs. forbrændingsprocesser o.l. – bør entalpien H_T beregnes med det udvidede udtryk (3.47), der tager hensyn til varmekapacitetens temperaturafhængighed $c_p = c_p(T)$.

Øvelsesopgaver

De følgende øvelsesopgaver kan anvendes ved indlæring af det stof, der er gennemgået i kapitel 3. De angivne besvarelestider er et vejledende mål for det indlæringsniveau, der tilstræbes i undervisningen.

Opgave 3.1

Isobar opvarmning af ideal gas (10 min.)

Antag et system, der indeholder 8 mol ideal gas ved trykket $p = 0.5$ atm. I begyndelsestilstanden (1) er gassens temperatur $\theta = 25$ °C. Ved en reversibel, isobar opvarmning øges gassens temperatur til 80 °C i tilstand (2). Gassens molære varmekapacitet ved konstant volumen $c_V = 12.5$ J/molK. Beregn den tilførte varme $Q_{1,2}$ (J), det udførte arbejde på systemet $W_{1,2}$ (J) samt ændringen i systemets indre energi ΔU (J) under tilstandsændringen!

Opgave 3.2

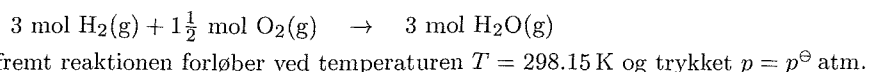
Temperaturstigning ved adiabatisk kompression (6 min.)

I en dieselmotor opvarmes luften så stærkt under kompressionen, at brændstoffet antændes, når det i forstøvet form sprøjtes ind i brændkammeret og kommer i forbindelse med luften. Beregn den temperaturstigning der sker i 20 °C varm atmosfærisk luft ved en adiabatisk, reversibel kompression 1:20 ($V_2 = V_1/20$); luften forudsættes at være en ideal gas med konstant varmekapacitet $c_p = 29$ J/molK.

Opgave 3.3

Dannelse af kemisk forbindelse ud fra grundstoffer (3 min.)

Ved $p^\ominus = 1$ atm og $T = 298.15$ K har vanddamp i følge tabelopgivelser standardentalpien $H_{298}^\ominus = -241.8$ kJ/mol. Ved denne temperatur er den stabile form af grundstofferne hydrogen og oxygen $H_2(g)$ hhv. $O_2(g)$. Beregn alene ud fra disse oplysninger den varmeudvikling, der er forbundet med reaktionen



Opgave 3.4

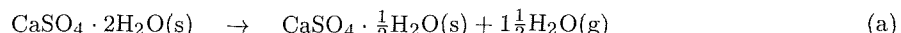
Entalpi af sammensat system (5 min.)

Et system består af 1000 g gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$ og 200 g vand $H_2O(\ell)$. For gipsen er følgende tabeldata oplyst: $H_{298}^\ominus = -2022.1$ kJ/mol og $M = 172.17$ g/mol. For vand $H_2O(\ell)$ er følgende oplyst: $H_{298}^\ominus = -285.8$ kJ/mol og $M = 18.02$ g/mol. Beregn systemets samlede entalpiindhold \bar{H} (kJ) ved 25 °C!

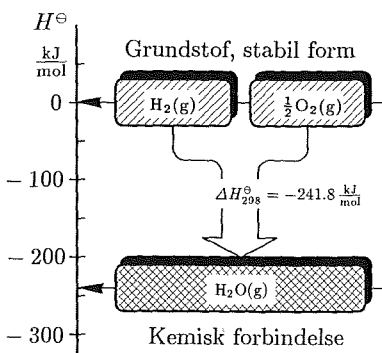
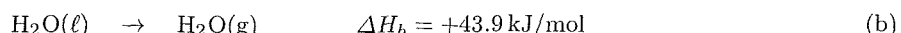
Opgave 3.5

Termokemisk ligning for hydratisering af stukgips (10 min.)

Ved brænding af gips til hemihydrat ("stukgips") fjernes hydratvandet i form af vanddamp. Ved 25 °C kan afvandingen beskrives ved følgende termokemiske ligning (a)

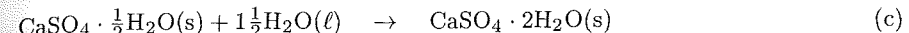


hvor $\Delta H_a = +83.35$ kJ/mol. Ved samme temperatur kan omdannelse af vand $H_2O(\ell)$ til vanddamp $H_2O(g)$ beskrives ved følgende termokemiske ligning (b)



Figur 3.46. Standardentalpi H_{298}^\ominus for kemiske forbindelser er defineret som dannelsesentalpi ud fra grundstoffer i stabil form ved 298.15 K; eksemplet viser denne definition anvendt ved fastlæggelse af standardentalpi for vanddamp.

Beregn ud fra disse termokemiske ligninger (Hess lov), størrelsen af den varmeudvikling der sker ved hydratisering af 1.000 kg stukgips efter følgende reaktionsskema



Opgave 3.6

Isobar opvarmning af ideal gas (15 min.)

Et lukket termodynamisk system indeholder 3 mol ideal gas ved trykket $p = 1.000$ atm. Ved en reversibel, isobar opvarmning tilføres systemet en varmemængde $Q = 482$ J; gassens temperatur øges herved fra 21.5 °C til 28.8 °C. Beregn ud fra disse oplysninger: a) systemets tilvækst i indre inergi ΔU (J); b) systemets tilvækst i entalpi ΔH (J); c) gassens molære varmekapacitet c_p (J/molK); d) gassens molære varmekapacitet c_V (J/molK)!

Opgave 3.7

Isochor afkøling af ideal gas (12 min.)

Et lukket termodynamisk system indeholder 7 mol ideal gas. Ved en isochor afkøling tilføres systemet en varmemængde $Q = -427$ J; Gassens temperatur aftager herved fra 32.3 °C til 27.5 °C. Beregn ud fra disse oplysninger: a) systemets tilvækst i indre energi ΔU (J); b) gassens molære varmekapacitet c_V (J/molK); c) gassens molære varmekapacitet c_p (J/molK)!

Opgave 3.8

Isoterm ekspansion af ideal gas (12 min.)

Et lukket termodynamisk system indeholder i begyndelsestilstanden $V_1 = 5.000$ l ideal gas ved trykket $p_1 = 1.000$ atm; gassens temperatur er $\theta_1 = 10.0$ °C. Ved en reversibel, isoterm tilstandsændring øges gassens volumen til $V_2 = 6.000$ l. Beregn ud fra disse oplysninger: a) gassens tryk p_2 (Pa) i sluttilstanden; b) den tilførte varme $Q_{1,2}$ (J) under processen; c) det udførte arbejde $W_{1,2}$ på systemet under processen!

Opgave 3.9

Adiabatisk komprimering af ideal gas (12 min.)

Et lukket system indeholder i begyndelsestilstanden 2 mol ideal gas ved trykket $p_1 = 101325$ Pa; gassens temperatur er i denne tilstand $\theta_1 = 20.0$ °C. Ved en reversibel, adiabatisk komprimering øges gassens tryk til $p_2 = 251050$ Pa. Gassens molære varmekapacitet er $c_V = 12.8$ J/molK. Beregn ud fra disse oplysninger: a) gassens temperatur θ_2 (°C) i sluttilstanden; b) gassens volumen V_2 (l) i sluttilstanden; c) tilvæksten i systemets indre energi ΔU (J) ved den beskrevne tilstandsændring!

Opgave 3.10

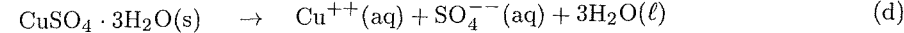
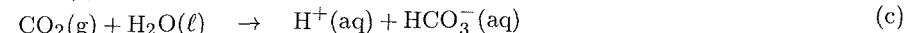
Entalpiens temperaturafhængighed (10 min.)

Beregn ud fra tabeldata for standardentalpi H_{298}^\ominus og molær varmekapacitet c_p , entalpien H_T (kJ/mol) for følgende stoffer ved de angivne temperaturer: a) vand $H_2O(\ell)$ ved 65 °C; b) kobbersulfat trihydrat $CuSO_4 \cdot 3H_2O(s)$ ved 0 °C; c) kvarts $SiO_2(s)$ ved 500 °C; d) hvid tin $Sn(s)$ ved 150 °C.

Opgave 3.11

Beregning af standard reaktionsentalpi (15 min.)

Beregn ud fra tabeldata for standardentalpi H_{298}^\ominus , værdien af standard reaktionsentalpi $\Delta_r H_{298}^\ominus$ (kJ/mol) for følgende reaktioner og omdannelsesprocesser



Termodynamiske procestyper

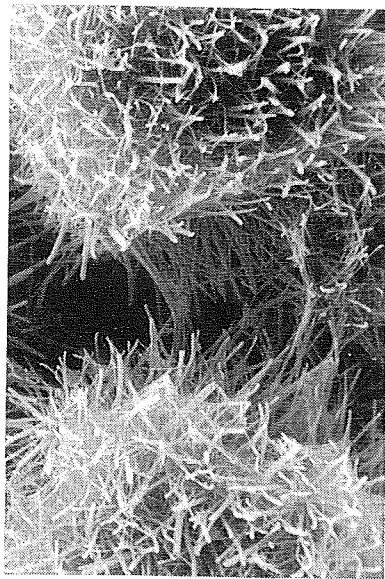
- isobar $\Delta p = 0$
- isochor $\Delta V = 0$
- isoterm $\Delta T = 0$
- adiabat $Q = 0$

Reaktionsentalpi

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = \sum H_{\text{prod}}^\ominus - \sum H_{\text{reakt}}^\ominus$$



Figur 3.47. Flammeskæring af stål. En skarpt afgrænset stråle af ren ilt forbrænder (oxiderer) og bortsmelter stålet i skærezonen; processen er stærkt eksoterm, således at oxygentilførslen sikrer en fortsat opvarmning af stålet i skærezonen.

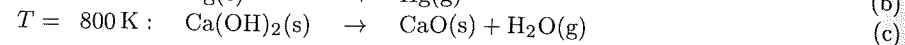
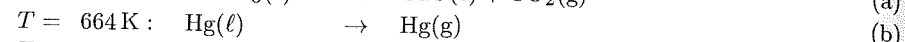
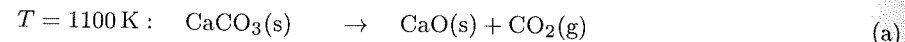


Figur 3.48. Nåleformet ettringit er dannet ved reaktion mellem klinkermineralet C_3A og gips, som begge er komponenter i portlandcement; forstørrelse $3000\times$.

Opgave 3.12

□ Reaktionsentalpiens temperaturafhængighed (12 min.)

Beregn ud fra tabeldata for **standardentalpi** H_{298}^{\ominus} og **varmekapacitet** c_p , værdien af reaktionsentalpi $\Delta_r H_T$ (kJ/mol) ved den angivne temperatur T (K) for følgende reaktioner og omdannelser

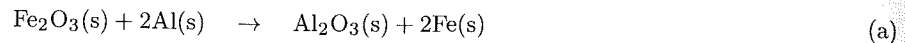


Ved beregningerne forudsættes konstant varmekapacitet c_p i de aktuelle temperaturområder.

Opgave 3.13

□ Desoxidation af stål med aluminium (5 min.)

Ved stålremstilling anvendes **aluminium** Al som et kraftigt virkende **desoxidationsmiddel**. Den desoxiderende virkning beror på aluminiums store affinitet til oxygen. Desoxidation af ferrioxid Fe_2O_3 sker gennem følgende omdannelse



Reaktionen (a) er stærkt **exoterm**. Beregn $\Delta_r H_{298}^{\ominus}$ for reaktionen (a) ud fra følgende data for komponenternes standardentalpi

Stof:	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{Al}(\text{s})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{Fe}(\text{s})$
H_{298}^{\ominus} (kJ/mol)	-824.2	0.0	-1675.7	0.0

Opgave 3.14

□ Flammeskæring af stål (8 min.)

Ved tildannelse af svære emner i stål anvendes hyppigt **flammeskæring**. Princippet i flammeskæring er følgende: med en særlig gasbrænder forvarmes stålet med en flamme af **acetylen** og **oxygen**; når stålet er opvarmet til lidt under smeltetemperaturen, sendes en skarp stråle af ren oxygen direkte mod det forvarmede stål, der nu oxideres ("forbrændes") ved følgende reaktion

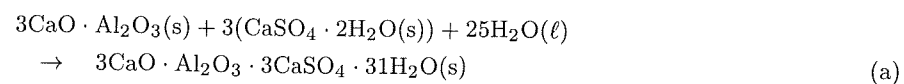


Reaktionen (a) er stærkt **exoterm**, således at den udviklede varme sikrer fortsat opvarmning og forbrænding af stålet. De dannede oxider blæses under skæringen bort fra brandzonen som smelte. Følgende termodynamiske data er givne $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$: $H_{298}^{\ominus} = -824.2$ kJ/mol; $\text{Fe}(\text{s})$: $c_p = 25.2$ J/mol K. Beregn herudfra $\Delta_r H_{298}^{\ominus}$ for reaktionen (a), og beregn for konstant c_p den varmemængde (kJ) der skal tilføres 2 mol Fe for at hæve temperaturen fra 25°C til jerns smeltepunkt! – sammenhold og diskuter kort resultaterne!

Opgave 3.15

□ Ettringitdannelse ved hydratisering af Tricalciumaluminat (12 min.)

Portlandcemen \ddot{u} t indeholder typisk ca. 7 vægt-% **tricalciumaluminat** $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$. Tricalciumaluminat reagerer meget hurtigt ved opblanding med vand; blandingen afbinder og stivner i løbet af få minutter. For at gøre portlandcement egnet til betonremstilling, er det derfor nødvendigt at retardere reaktionen mellem tricalciumaluminat og vand. Denne retardering – forsinkelse – opnås ved at indmale 2 – 5 vægt-% **gips** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ i cementen. Ved vandtilsætning reagerer gipsen med tricalciumaluminat og danner hydratet **Ettringit** $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ved følgende reaktion



Reaktionsprodukterne udfældes især på overfladen af den reaktive tricalciumaluminat, således at reaktionen efterhånden hæmmes. Mcedlov-Petrosjan angiver i: *Thermodynamik der Silikate* følgende værdier for komponenternes standardentalpi

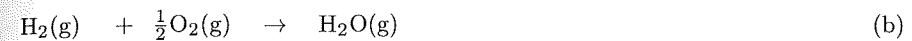
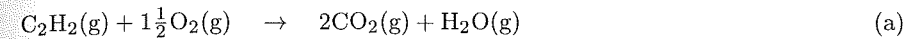
Stof:	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	"Ettringit"
H_{298}^{\ominus} (kJ/mol)	-3558.1	-2022.1	-285.9	-17208.1

Beregn den udviklede varme i (J) pr gram tricalciumaluminat ved reaktionen (a)! – Molær masse af tricalciumaluminat er 270.18 g/mol.

Opgave 3.16

□ Brændværdi af svejsegasser (15 min.)

Ved **gassvejsning** ("autogensvejsning") af stål frembringes smeltevarmen ved forbrænding af en brændbar gas i ren oxygen. Som brændgas benyttes normalt **acetylen** $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ eller **hydrogen** $\text{H}_2(\text{g})$. Ved svejsning af bærende konstruktioner er gassvejsning efterhånden fortrængt af elektrisk buesvejsning – én af årsagerne hertil er, at gassvejsning giver en uønsket stor varmespredning i stålet omkring svejsezone. Gasbrændere finder derimod udstrakt anvendelse til **forvarmning** af svejseemner, og i forbindelse med bukning af emner. Fuldstændig forbrænding af acetylen $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ og hydrogen $\text{H}_2(\text{g})$ i ren oxygen sker efter følgende reaktionsskema



• Beregn den teoretiske brændværdi $Q = -\Delta_r H_{298}^{\ominus}$ for acetylen efter reaktionsskema (a) og for hydrogen efter reaktionsskema (b); enhed (kJ/kg)

• Beregn brændværdien pr. m^3 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ og pr. m^3 $\text{H}_2(\text{g})$ ved 20°C og 1 atm, når gasserne forudsættes at følge idealgasloven; enhed (kJ/ m^3).

Opgave 3.17

□ Entalpieregning med temperaturafhængig varmekapacitet (20 min.)

Ved termokemiske beregninger i nærheden af referencetemperaturen 298 K (25°C), kan man med god tilnærmelse forudsætte, at stofferne har konstant varmekapacitet c_p . Entalpien H_T bestemmes da ud fra udtrykket (3.48)

$$H_T = H_{298}^{\ominus} + c_p \cdot (T - 298.15) \quad (\text{kJ/mol}) \quad (\text{a})$$

Afviger temperaturen meget fra referencetemperaturen 298 K, kan det være nødvendigt at tage hensyn til varmekapacitetens temperaturafhængighed; entalpien bestemmes da af udtrykket (3.47)

$$H_T = H_{298}^{\ominus} + \int_{298.15}^T c_p(T) dT \quad (\text{kJ/mol}) \quad (\text{b})$$

Mcedlov-Petrosjan angiver i: *Thermodynamik der Silikate* følgende termodynamiske standardværdier for **calcit** $\text{CaCO}_3(\text{s})$: $H_{298}^{\ominus} = -1207.5$ kJ/mol; $c_p = 81.9$ J/mol K ved 298 K. Varmekapacitetens temperaturafhængighed angives for calcit at være

$$c_p(T) = 104.6 + 0.0219 \cdot T - 26 \cdot 10^{-3} \cdot T^{-2} \quad (\text{J/mol K}) \quad (\text{c})$$

Beregn entalpien H_T for calcit efter (a) og efter (b) ved $\theta = 100^\circ\text{C}$, 500°C og 1000°C , og bestem afvigelsen mellem disse resultater i procent!

Opgave 3.18

□ Strækning af metaltråd (12 min.)

En 15.00 m lang \varnothing 1 mm tråd af hærde stål påføres ved en **reversibel, adiabatisk** strækning en **trækraft** F , der vokser fra $F_1 = 0$ N i begyndelsestilstanden (1) til $F_2 = 600$ N i sluttetilstanden (2). Stålets **arbejdslinie** er givet ved følgende relation mellem **spænding** σ (MPa) og **tøjning** ϵ

$$\sigma = 0.20 \cdot 10^6 \cdot \epsilon - 6.0 \cdot 10^6 \cdot \epsilon^2 \quad (\text{MPa}) \quad (\text{a})$$

Beregn for den pågældende tilstandsændring: a) størrelsen af det udførte arbejde $W_{1,2}$ (J) på tråden, og b) ændringen i trådens indre energi ΔU (J) under processen!

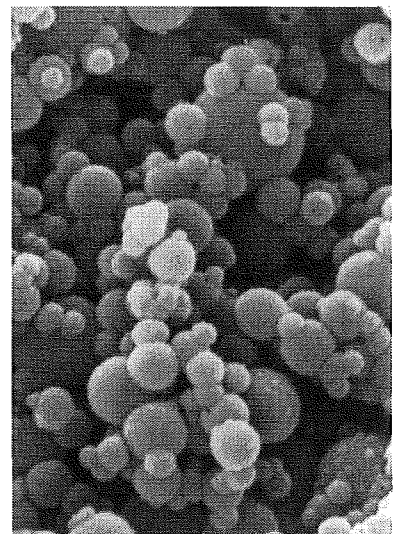
Opgave 3.19

□ Varmeudvikling ved hydratisering af mikrosilika (15 min.)

Mikrosilika – et restprodukt fra fremstilling af ferrosilicium – benyttes som tilsætning til beton i mængder op til 10% af cementenvægten. Gennem tilsætning af mikrosilika kan der opnås en markant forbedring af betonens styrkeegenskaber, samt en mere tæt og holdbar beton. Mikrosilika består overvejende af amorf, reaktiv kisel $\text{SiO}_2(\text{amorf})$; i betonens stærkt basiske miljø – $\text{pH} \approx 12.6$ – reagerer mikrosilika med overskydende

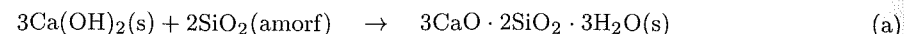
Idealgaslov

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT$$



Figur 3.49. Partikler af mikrosilika har en typisk partikeldimension på $0.1 \mu\text{m}$. Da den typiske partikeldimension af cement er $10 \mu\text{m}$, kan mikrosilika udfylde hulrum mellem cementpartikler og derved frembringe en ekstrem tæt bindemiddelfase med høj styrke.

calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fra cementens hærkning, og danner herved calciumsilikathydrater med bindemiddelegenskaber. Disse kemiske reaktioner er endnu ikke kendte i detaljer; følgende reaktion er en af de sandsynlige omdannelser i dette system



Det dannede hydrat $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, kaldet *Tobermorit*, tilhører den klasse af hydrater, der dannes ved hydratisering af portlandcement. Efter Mchedlov-Petrosjan: *Thermodynamik der Silikate* er $H_{298}^{\ominus} = -847.7 \text{ kJ/mol}$ for $\text{SiO}_2(\text{amorf})$ og $H_{298}^{\ominus} = -4682.0 \text{ kJ/mol}$ for *Tobermorit* $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$.

a) beregn $\Delta_r H_{298}^{\ominus}$ (kJ/mol) for hydratiseringsreaktionen (a); og b) beregn størrelsen af den varmemængde Q (J) der udvikles ved fuldstændig omdannelse af 1 g $\text{SiO}_2(\text{amorf})$ efter reaktionsskema (a)!

Opgave 3.20

Calcinerings af calciumcarbonat ved kalkbrænding (15 min.)

Et termodynamisk system består i udgangstilstanden af 2 mol calciumcarbonat CaCO_3 , der ved 25°C er indesluttet under et friktionsløst stempel. Systemet opvarmes reversibelt; ved 800°C begynder calciumcarbonat at dekomponere ("calcinere") efter følgende reaktionsskema



Under dekomponeringen er det ydre tryk på stemplet konstant 1 atm; ved en reversibel arbejdsproces udvider systemet sig isotermt ved 800°C under dannelse af $\text{CO}_2(\text{g})$. Den dannede CO_2 -gas forudsættes at være ideal, og der ses bort fra de faste fasers volumener. Beregn under disse forudsætninger a) det arbejde W (J), som omgivelserne har udført på systemet, når calcineringen af $\text{CaCO}_3(\text{s})$ er fuldstændig; b) reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ (kJ/mol) for omdannelsen (a) ved 800°C !

Litteratur

Til underbygning af det stof, der er gennemgået i kapitel 3, kan følgende litteratur og supplerende læsning anbefales.

Referencer

I kapitel 3 er der en række steder henvist til litteraturen; den efterstående liste indeholder en fuldstændig beskrivelse af de benyttede referencer.

- Atkins, P.W.: *Physical Chemistry*, Oxford University Press 1986.
- Mchedlov-Petrosjan: *Thermodynamik der Silikate*, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1966.
- Bent, H.A.: *The Second Law; an Introduction to Classical and Statistical Thermodynamics*, Oxford University Press, New York 1965.
- Andersen, E.S. & Jespersgaard, P. & Østergaard, O.G.: *Databog, fysik kemi*, F&K forlaget, København 1984.
- Powers, T.C. & Brownyard, T.L.: *The Thermodynamics of Adsorption of Water on Hardened Cement Paste*, Journal of ACI, Vol.18, No.5 1947.
- Schwiete, H.E. & Knäuf, A.N.: *Gips – Alte und neue Erkenntnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse*, Merziger Verlag (u. årstal).
- Powers, T.C. & Brownyard, T.L.: *Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste*, Journal of ACI, Vol.18, No.3 1946.
- Jensen, B.C. & Westergaard, J.: *Temperaturmålinger i betonkonstruktioner*, Nordisk Betong, 4 1979.
- Weast, R.C. (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Florida 1983.
- Perry, R.H. & Chilton, C.H. (ed.): *Chemical Engineers' Handbook*, 5.th. ed., McGraw-Hill Kogakusha LTD. 1973.

- Barin, I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*, Part I, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989.

Supplerende litteratur

En omfattende samling af termokemiske data for grundstoffer og kemiske forbindelser findes i tabelværket.

- Barin, I. & Knacke, O.: *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin 1973.

Det skal fremhæves, at tabelværket indeholder konstanter til beregning af varmeyldens temperaturafhængighed $c_p(T)$ for et stort antal stoffer. Tabelværket

- Barin, I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*, Part I, Part II, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989.

indeholder en opdateret oversigt over termokemiske data for ca. 2400 grundstoffer og kemiske forbindelser; det skal fremhæves, at tabelværket indeholder data for et stort antal oxider og hydrater, der indgår i cementkemiske beregninger. Dette gælder også bøgerne

- Mchedlov-Petrosjan: *Thermodynamik der Silikate*, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1966.
- Babushkin, Matveyev & Mchedlov-Petrosyan: *Thermodynamics of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin 1985.

der specielt omhandler cementsystemets forbindelser. Et opdateret tabelværk, der indeholder en omfattende samling af fysiske og termokemiske data for vand og vanddamp er

- Schmidt, E. & Grigull, U. (ed.): *Properties of Water and Steam in SI-Units*, Springer-Verlag, Berlin 1989.

Volumenarbejde

$$W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Anden hovedsætning

Termodynamikkens anden hovedsætning, og med den entropibegrebet, betød et vendepunkt i 1800-tallets naturvidenskabelige forskning. Anden hovedsætning skulle vise sig at være et af fysikkens mest frugtbare og vidtrækkende aksiomer.

Udgangspunktet for termodynamikkens anden hovedsætning var undersøgelser af varmens arbejdsevne, udført af den franske ingeniør **Sadi Carnot** (1824). Carnot's oprindelige teori var, at varmens arbejdsevne alene beroede på et uforøgeligt varmestofs fald fra en højere til en lavere temperatur.

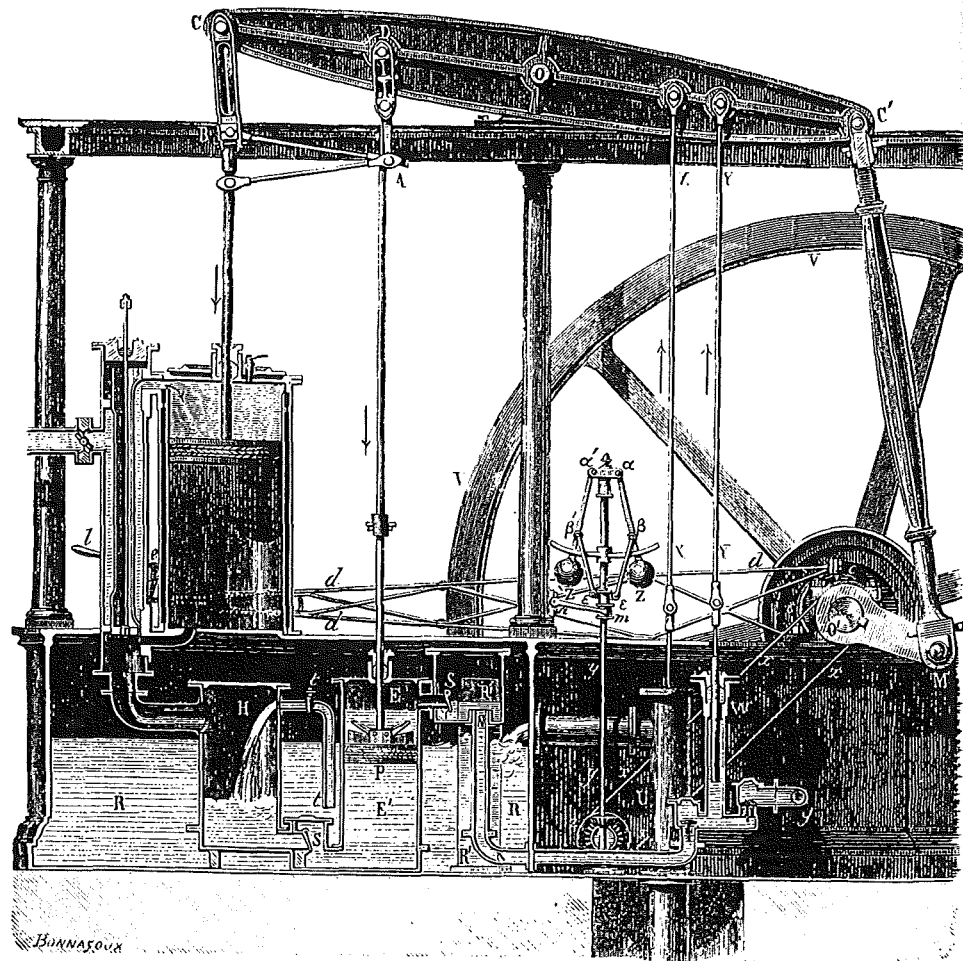
Omkring 1850 påviste den tyske fysiker **Rudolf Clausius** og den engelske fysiker **William Thomson** (senere Lord Kelvin) imidlertid uafhængigt af hinanden, at varmens arbejdsevne, i overensstemmelse med energiens bevarelsessætning, indebar egentlig omdannelse af varme til arbejde. Både Clausius og Thomson formulerede i disse år anden hovedsætnings grænser for energiomdannende processer. I 1865 postulerede Clausius det fundamentale princip om entropiens stadige vækst.

Som det gælder for termodynamikkens første hovedsætning, er også anden hovedsætning et postulat: Sætningen er baseret på erfaringer, og kan *ikke* bevises. Anden hovedsætning har dannet udgangspunkt for behandling af ligevægtsbegrebet inden for den fysiske kemi. I dette afsnit introduceres anden hovedsætning, og anvendelsen af ligevægtsbegrebet illustreres ved løsning af praktiske opgaver inden for materialelæren.



Rudolf Clausius (1822-1888)

Tysk fysiker, kendt for udvikling af anden hovedsætning, herunder indførelse af begrebet entropi.



Dobbeltvirkende Watt maskine fra slutningen af 1700-tallet; Watts dampkraftmaskine udkonkurrerede i løbet af få år samtlige eksisterende Newcomen maskiner pga. en langt bedre termisk virkningsgrad.

Indhold

4.1 Introduktion	4.2
4.2 Carnot's kredspocess	4.4
4.3 Anden hovedsætning	4.7
4.4 Temperaturafhængighed	4.8
4.5 Entropi, ideal gas	4.10
4.6 Faseomdannelse	4.11
4.7 Standardentropi	4.12
4.8 Reaktionsentropi	4.14
4.9 Kemisk ligevægt	4.16
4.10 Entropibegrebet	4.18
Sammenfatning	4.21
Eksempler	4.23
Øvelser	4.32
Litteratur	4.35

4.1 Introduktion

Termodynamikkens **første hovedsætning** kan opfattes som en udvidelse af den mekaniske fysiks energiprincipper. Første hovedsætning udtrykker, at den samlede energi – alle former taget i betragtning – er **konstant**. For en given proces kan vi derfor med første hovedsætning sikre **energibevarelse**; der er imidlertid ingen garanti for, at processer, der opfylder første hovedsætning, er **mulige**.

Spontane processer

Nogle processer forløber **spontan** – andre ikke. I visse tilfælde kan vi erfaringsmæssigt forudsæ forløbet af en proces. Anbringer vi f.eks. en varm metalklods i et køleskab, vil klodsen spontant afgive varme til omgivelserne; klodsens temperatur vil aftage, indtil den er i termisk ligevægt med omgivelserne i køleskabet. Den modsatte proces – at klodsen spontant optager varme og får en højere temperatur end omgivelserne – vil *erfaringsmæssigt* ikke finde sted.

Bringer vi en lufttom beholder i forbindelse med atmosfæren, ved vi, at luften spontant vil strømme ind i beholderen, indtil der er opnået tryklige vægt. Den modsatte proces – at luft spontant strømmer ud af en beholder og efterlader et vacuum – er i modstrid med alle *erfaringer*.

I de to nævnte eksempler ved vi *intuitivt*, hvilken proces der vil forløbe frivilligt, og hvilken proces, der er umulig. For en række af de kemiske reaktioner og omdannelser, der spiller en vigtig rolle i teknikken, kan vi imidlertid *ikke* støtte os til simpel intuition eller erfaring. Under hvilke betingelser vil calciumhydroxid f.eks. optage CO_2 fra luften, så en mørtel hærder? – hvad er betingelsen for, at vand fordamper fra en nyudstøbt betonoverflade, og derved forringer betonens kvalitet? – og hvilke betingelser medfører, at armeringsjern omdannes til rust, således at bæreevnen af en konstruktion forringes?

I spørgsmål af denne art kan vi *heller ikke* støtte os til termodynamikkens **første hovedsætning**. Første hovedsætning skelner *ikke* mellem mulige og umulige processer; første hovedsætning beskriver alene de energiændringer, der sker i et termodynamisk system, *såfremt* en angiven proces forløber. Første hovedsætning er termodynamikkens **energiregnskab** – et bogholderi, der overvåger energiens bevarelse.

På denne baggrund får termodynamikkens **anden hovedsætning** en særlig betydning: den fortæller os nemlig, om et system er i **ligevægt**, om en proces kan forløbe **spontan**, eller om en proces er **umulig**.

Gennem første hovedsætning har vi indført og defineret to vigtige tilstandsfunktioner: **indre energi U** og **entalpi H** . Anden hovedsætning indfører og definerer en ny, fundamental tilstandsfunktion: **entropi S** . Inden denne nye tilstandsfunktion introduceres, skal vi imidlertid præcisere nogle tidligere omtalte begreber.

Termodynamisk ligevægt

Den klassiske termodynamik beskriver **ligevægtstilstande** og **processer** der forbinder ligevægtstilstande. I beskrivelsen anvendes **tilstandsfunktioner** som **indre energi U** og **entalpi H** , der er uafhængige af procesvejen ved en tilstandsændring.

De makroskopiske størrelser, der benyttes for at beskrive et systems indre energitilstand, kaldes **tilstandsvariable**. For en ideal gas kan det f.eks. være **volumen V** , **tryk p** , **temperatur T** og **stofmængde n** . Hertil kommer de mekaniske størrelser, der kræves for at fastlægge systemets makroskopiske potentielle og kinetiske energi, dvs. størrelser som systemets **hastighed v** og **position (x, y, z)** . I det følgende vil vi hovedsageligt referere til systemers indre energi.

En termodynamisk ligevægtstilstand er kendetegnet ved, at det betragtede system samtidig er i **termisk** ligevægt, i **mekanisk** ligevægt og i **kemisk** ligevægt. Betydningen heraf er følgende



Figur 4.1. Nedbrydning af betonelementer pga. alkalireaktioner i det benyttede tilslag; arbejdet med at forbedre betons holdbarhed kræver viden om kemiske reaktioners retningsbestemthed.



Figur 4.2. Korrosion af armeringsjern i en altanbrystning afsprænger betonen; forebyggelse af korrosionsskader i bygværker forudsætter viden om kemiske reaktioners retningsbestemthed.

Termodynamisk ligevægt

(4.1)

Et system er i termodynamisk ligevægt, såfremt det er i samtidig

Termisk ligevægt: systemet har overalt *samme* temperatur T .

Mekanisk ligevægt: der forekommer ikke *uafbalancerede* kræfter.

Kemisk ligevægt: der kan ikke ske *spontane* omdannelser i systemet.

Et system der er i termodynamisk ligevægt kan ikke spontant ændre tilstand.

Termodynamisk proces

De processer, der forbinder termodynamiske ligevægtstilstande, kan opdeles i to typer: **reversible** processer og **irreversible** processer.

Den **reversible** proces er en teoretisk, idealiseret proces. Under en reversibel proces føres systemet gennem tilstande, der kun afviger *infinitesimalt* fra ligevægt. Ved en reversibel varmeudveksling forudsættes varmemstrømmen til systemet at være fremkaldt af en infinitesimal temperaturforskel dT mellem system og omgivelser. Ved en reversibel kompression eller ekspansion af en gas forudsættes tilsvarende, at der kun optræder en infinitesimal trykdifferens dp mellem system og omgivelser.

Under den reversible proces føres systemet således gennem en følge af tilstande, der alle er uendelig nær en sand termodynamisk ligevægt. Den reversible proces kan derfor entydigt afbildes i et diagram, f.eks. som en kurve der gengiver en reversibel, isoterm tilstandsændring for en gas i et pV -diagram.

Som betegnelsen angiver, kan en reversibel proces *vendes om* ved en infinitesimal ændring af omgivelsernes påvirkning af systemet. Gennemføres en reversibel **kredsproces**, der bringer et system tilbage til begyndelsestilstanden, er der ikke sket en blivende ændring i det termodynamiske univers.

Alle processer, der *ikke* er reversible, kaldes **irreversible** processer. Følgende eksempler kan illustrere naturen af den irreversible proces. Et arbejde W udføres på et system; arbejdet omdannes helt eller delvist til varme ved friktion i systemet – processen kan *ikke* vendes om, den er irreversibel. En gas ekspanderer ind i et vacuum; under ekspansionen varierer tryk og temperatur fra sted til sted i gassen, der således ikke er i ligevægt under ekspansionen – processen kan *ikke* vendes om, den er irreversibel. Et system med lav temperatur optager varme fra omgivelser med høj temperatur; under varmeudvekslingen er der ikke termodynamisk ligevægt i systemet – processen kan *ikke* vendes om, den er irreversibel.

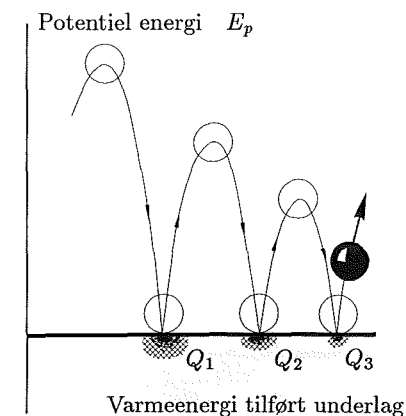
Genskabes systemets begyndelsestilstand efter en irreversibel kredsproces, er der *altid* sket en blivende ændring af det termodynamiske univers. Det er denne ændring – en tilvækst i universets **entropi** – der er udgangspunktet for termodynamikkens **anden hovedsætning**.

■ En isoleret, lukket glaskolbe indeholder 100 ml vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ og 100 ml vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Temperaturen i systemet er overalt 35°C . Partialtrykket af vanddamp i kolben er $p = 4500\text{ Pa}$, og systemet er i ro. Undersøg, om der er tale om et system i termodynamisk ligevægt!

Svar. Vi undersøger om der er termodynamisk ligevægt ved brug af (4.1). De givne oplysninger viser, at der er **termisk ligevægt**, da temperaturen er 35°C overalt. Systemet er i ro; der er således intet, der indikerer tilstedeværelse af *uafbalancerede* kræfter i systemet, dvs. der er tale om **mekanisk ligevægt**. Vanddampens partialtryk i systemet er $p = 4500\text{ Pa}$. Ved 35°C er partialtrykket af **mættet vanddamp** jf. tabel 5626.7 Pa. Da $p < p_m$, vil der ske en *spontan* fordampning af vand indtil partialtrykket er lig med p_m ; under denne proces vil systemets temperatur aftage lidt pga. af den forbrugte fordampningsvarme. Systemet er derfor *ikke* i **kemisk ligevægt**. Konklusion: det beskrevne system er *ikke* i termodynamisk ligevægt!

Termodynamisk ligevægt

$$= \text{Termisk ligevægt} \\ + \text{Mekanisk ligevægt} \\ + \text{Kemisk ligevægt}$$



Figur 4.3. En hoppende bold, der overgår til hvile, er et eksempel på en irreversibel proces. Boldens ordnede bevægelse omdannes spontant til varme, dvs. uordnede, termiske molekylbevægelser i bold og underlag. Den modsatte proces, at uordnede molekylbevægelser spontant omsættes til en ordnet, makroskopisk bevægelse, kendes ikke.

- 1. En kolbe indeholder 100 ml vand tilsat 1 g NaCl-krystaller. Under henstand opløses NaCl langsomt i vandet. Er processen reversibel eller en irreversibel?
- 2. Et isoleret termodynamisk system er i termodynamisk ligevægt. Kan der fremkaldes en reversibel eller irreversibel proces i dette system?
- 3. Hvorfor kan man ikke anvende første hovedsætning til at afgøre, om en proces i et termodynamisk system kan forløbe spontant?
- 4. Skal trykket p være ens overalt i et termodynamisk system, for at dette kan være i termodynamisk ligevægt?
- 5. En lukket glaskolbe er delvist fyldt med vand ved 40°C . Ved hvilke partialtryk p af $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ er fordampning af H_2O a) reversibel b) irreversibel c) umulig?

Første hovedsætning

$$dU = \delta Q + \delta W$$

4.2 Carnot's kredsproces

Termodynamikkens **anden hovedsætning** har sin rod i 1800-tallets studier af varmekraftmaskiner, og i denne periodes teorier om **varmens arbejdssevne**. Vi vil derfor introducere anden hovedsætning, og med den entropibegrebet, gennem den klassiske **Carnot's kredsproces** for en varmekraftmaskine, der arbejder med en ideal gas. De energibetragtninger, der benyttes i Carnot-processen, er almenyldige; betragtningerne fører dermed frem til generelle betingelser for termodynamiske systemers ligevægt.

Termisk virkningsgrad

I følge termodynamikkens første hovedsætning er **varme** Q og **arbejde** W ækvivalente former for energiudveksling mellem et system og dets omgivelser. Efter første hovedsætning er det derfor muligt

- at tilføre et system energi i form af **mekanisk arbejde** W , og derefter fjerne den **samme** energimængde i form af **varme** Q .
- at tilføre et system energi i form af **varme** Q , og derefter fjerne den samme energimængde i form af **mekanisk arbejde** W .

Alle erfaringer viser imidlertid, at der er en grundlæggende **kvalitativ** forskel på **arbejde** W og **varme** Q : et udført arbejde kan altid omdannes **fuldstændigt** til varme, hvorimod varme kun delvist kan omformes til arbejde.

Med den tekniske udvikling af dampmaskinen, var denne begrænsning i varmens arbejdssevne et påtrængende spørgsmål i begyndelsen af 1800-tallet, altså forud for formuleringen af første hovedsætning. I 1824 fremlagde den franske ingeniørofficer **Sadi Carnot** sin teori for varmens arbejdssevne – den teori, der senere blev udgangspunktet for termodynamikkens anden hovedsætning og for definition af entropibegrebet.

Carnot's arbejder sigtede bl.a. på at afklare, hvor stor en del af den tilførte varme der kunne omsættes til mekanisk nyttearbejde i en ideal varmekraftmaskine. Dette kan udtrykkes ved maskinens **termiske virkningsgrad**, der er defineret på følgende måde

Termisk virkningsgrad

(4.2)

Den termiske virkningsgrad η af en periodisk virkende varmekraftmaskine, der ved en kredsproces tilføres **varmen** Q_1 ved **temperaturen** T_1 , og herunder udfører **arbejdet** $-W_{kreds}$ på omgivelserne, er defineret ved

$$\eta = \frac{\text{Ydet arbejde på omgivelser}}{\text{Modtaget varme fra omgivelser}} = \frac{-W_{kreds}}{Q_1}$$

I den følgende udledning skal vi se, hvorledes besvarelsen af dette tekniske spørgsmål afslører eksistensen af én af fysikkens mest fundamentale tilstandsfunktioner, **entropien** S .

Carnot's kredsproces

Carnot's kredsproces er en **reversibel kredsproces**, hvorunder et termodynamisk system vekselvirker med to varmereservoirs, der har forskellig temperatur. Vi vil her beskrive en Carnot-proces, udført på en **ideal gas**. Som vi senere skal se, er der imidlertid **ikke** restriktioner mht. systemets art.

Antag et **lukket system** af 1 mol **ideal gas**, der er indesluttet i en cylinder under et friktionsløst stempel. I omgivelserne rådes over to varmereservoirs, et reservoir med konstant **høj temperatur** T_1 , og et reservoir med konstant **lav temperatur** T_3 . I begyndelsestilstanden (a) er systemet i kontakt med det varme reservoir; gassens temperatur er T_1 , og volumnet er V_a . Med gassen gennemføres nu følgende **reversible** kredsproces

proces 1 Reversibel **isoterm ekspansion**: $V_a \rightarrow V_b; T = T_1$
Systemet udfører arbejde på omgivelserne, og tilføres herunder varme fra reservoir 1 med høj temperatur T_1 .

proces 2 Reversibel **adiabatisk ekspansion**: $V_b \rightarrow V_c; T_1 \rightarrow T_3$
Systemet udfører arbejde på omgivelserne. Der udveksles ikke varme under processen; systemets temperatur aftager derfor til T_3 ved den adiabatisk ekspansion.

proces 3 Reversibel **isoterm kompression**: $V_c \rightarrow V_d; T = T_3$
Omgivelser udfører arbejde på systemet, der samtidig afgiver varme til reservoir med lav temperatur T_3 .

proces 4 Reversibel **adiabatisk kompression**: $V_d \rightarrow V_a; T_3 \rightarrow T_1$
Omgivelser udfører arbejde på systemet. Der udveksles ikke varme under processen; systemets temperatur øges derfor til T_1 ved den adiabatisk kompression.

Efter denne følge af processer, er begyndelsestilstanden (a) genskabt; under ét udgør processerne derfor en **reversibel kredsproces**. Vi kan nu, ud fra **første hovedsætning** opstille et samlet energiregnskab for kredsprocessen

Proces	ΔU	W	Q	Bemærkninger
1	0	W_1	Q_1	$\Delta U = 0$ jf. (3.27)
2	ΔU_2	W_2	0	$Q = 0$ jf. (2.27)
3	0	W_3	Q_3	$\Delta U = 0$ jf. (3.27)
4	ΔU_4	W_4	0	$Q = 0$ jf. (2.27)

Den indre energi U er en **tilstandsfunktion**; efter kredsprocessen er U derfor uændret. Ved addition af samtlige ΔU -bidrag for kredsprocessen ses følgende betingelse at være opfyldt

$$\sum \Delta U = \Delta U_2 + \Delta U_4 = W_2 + W_4 = 0 \quad (4.3)$$

Det samlede arbejde der er udført på systemet under kredsprocessen, W_{kreds} , kan dermed udtrykkes ved

$$W_{kreds} = (W_2 + W_4) + (W_1 + W_3) = 0 + (W_1 + W_3) = W_1 + W_3 \quad (4.4)$$

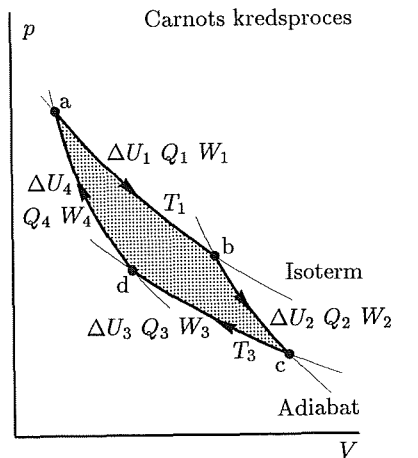
For proces 1 og proces 3 gælder det ifølge (3.27) at $W = -Q$, hvormed

$$W_{kreds} = W_1 + W_3 = -(Q_1 + Q_3) \quad (4.5)$$

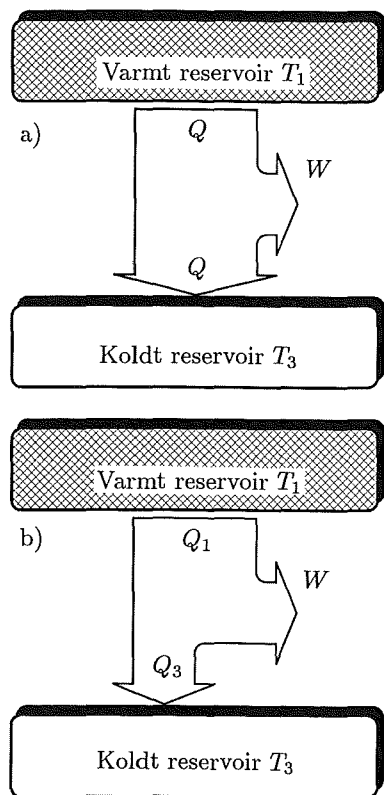
Vi kan nu udtrykke den **termiske virkningsgrad** for kredsprocessen ved indsætning i (4.2)

$$\text{Termisk virkningsgrad: } \eta = \frac{-W_{kreds}}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_3}{Q_1} = 1 + \frac{Q_3}{Q_1} \quad (4.6)$$

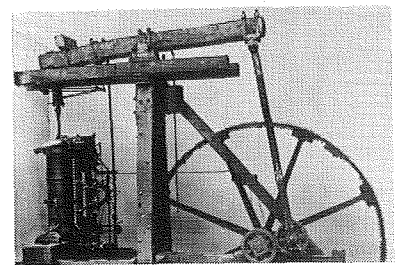
Forholdet (Q_3/Q_1) er alene bestemt af forholdet mellem temperaturerne T_3 og T_1 i de to varmereservoirs; dette indses ved indsætning af det tidligere udledte



Figur 4.5. Reversibel Carnot's kredsproces $abcd$ med en ideal gas; det udførte arbejde under kredsprocessen svarer til det omkredede, skraevede areal i pV -diagrammet.



Figur 4.4. Omdannelse af arbejde til varme. Sadi Carnot's oprindelige teori var, at arbejdssevnen beroede på et uforgængeligt varместofs fald fra høj til lav temperatur (a). Rudolf Clausius og William Thomson påviste senere, at arbejdssevnen, i overensstemmelse med energiens bevaringssætning, indebar egentlig omdannelse af varme til arbejde (b).



Figur 4.6. James Watt's første dampmaskine; James Watt grundlagde den systematiske udvikling af varmekraftmaskiner.

udtryk for Q ved en isotherm tilstandsændring med en ideal gas (3.27)

$$1 + \frac{Q_3}{Q_1} = 1 + \frac{RT_3 \cdot \ln(V_d/V_c)}{RT_1 \cdot \ln(V_b/V_a)} = 1 + \frac{T_3 \cdot \ln(V_d/V_c)}{T_1 \cdot \ln(V_b/V_a)} \quad (4.7)$$

Efter Poissons ligning (3.37) opfylder volumenforholdene følgende betingelse

$$T_1 \cdot V_b^{\gamma-1} = T_3 \cdot V_c^{\gamma-1}; \quad \text{og} \quad T_1 \cdot V_a^{\gamma-1} = T_3 \cdot V_d^{\gamma-1} \quad (4.8)$$

Divideres den første ligning op i den anden, følger at: $V_a/V_b = V_d/V_c$. Ved indsætning i (4.7) fås dermed følgende udtryk for den termiske virkningsgrad η som funktion af temperaturerne T_1 og T_3 i de anvendte reservoirer

Reversibel kredsproces

$$\sum \left(\frac{Q}{T}\right)_{rev} = 0$$

Termisk virkningsgrad η (4.9)

$$\eta = 1 + \frac{Q_3}{Q_1} = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

- den termiske virkningsgrad af en **reversibel kredsproces** mellem temperaturerne T_1 og T_3 , hvor $T_1 > T_3$.

Ved subtraktion af de to udtryk for η i (4.9) fremkommer efter omordning af ledene følgende vigtige relation, der indeholder nøglen til en ny tilstandsfunktion, entropien S

Varmeoverførsel ved reversibel kredsproces (4.10)

Ved en **reversibel** Carnot-proces med en **ideal gas** er summen af de tilførte varmemængder Q divideret med den termodynamiske temperatur T , ved hvilken varmen tilføres, lig med nul

$$\sum \left(\frac{Q}{T}\right)_{rev} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$$

Den termiske virkningsgrad η for en reversibel **Carnot's kredsproces** afhænger jf. (4.9) *alene* af forholdet mellem den termodynamiske temperatur i de to varmereservoirer, her T_1 og T_3 . Denne egenskab ved Carnot-processen har muliggjort definitionen af en absolut temperaturskala, der er *uafhængig* af benyttede termometerstoffer (Lord **Kelvin**, 1854).

De udledte udtryk (4.9) og (4.10) kan vises at være *almengyldige* for reversible kredsprocesser. Det kan endvidere vises, at den reversible Carnot's kredsproces med en ideal gas er den proces, der mest effektivt omdanner varme til arbejde. Den termiske virkningsgrad η udtrykt i (4.9) er derfor den **teoretisk maksimale virkningsgrad**.



Figur 4.7. Eskimoer gør ild. Arbejde kan altid omdannes fuldstændigt til varme. Omdannelse af varme til arbejde er derimod underlagt klare begrænsninger, der er udtrykt i termodynamikkens Anden Hovedsætning.

■ Beregn den teoretisk maksimale termiske virkningsgrad af en varmekraftmaskine der arbejder med damp under tryk ved 350 °C, og har en kondensatortemperatur på 100 °C. Bestem den varmemængde Q_3 der overføres til kondensatoren som tab, når der under disse betingelser tilføres $Q_1 = 1$ MJ ved 350 °C!

Svar. Ved omregning til termodynamiske temperaturer efter (2.8) fås $T_1 \approx 623$ K og $T_3 \approx 373$ K; den teoretisk maksimale virkningsgrad η bestemmes ud fra (4.9)

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_3}{T_1} = 1 - \frac{373}{623} \cdot 100\% = 40\%$$

Den *tilførte* varme Q_3 ved kondensatortemperaturen T_3 bestemmes ved indsætning i (4.10)

$$Q_3 = -Q_1 \cdot \frac{T_3}{T_1} = -1 \text{ MJ} \cdot \frac{373}{623} = -600 \text{ kJ}$$

Af det negative fortegn ses, at der *afgives* 600 kJ fra maskinen til kondensatoren.

- 1. Hvilken værdi skal T_1 hhv. T_3 gå mod, for at opnå at virkningsgraden $\eta \rightarrow 1$ ved en reversibel Carnot-proces med en ideal gas?
- 2. Bestem den maksimale termiske virkningsgrad η af en reversibel varmekraftmaskine der modtager varme ved 650 °C og afgiver varme ved 10 °C!
- 3. Øges virkningsgraden η for en varmekraftmaskine mest ved at hæve den høje temperatur 10 °C eller ved at sænke den lave temperatur 10 °C?
- 4. Kan en ideal varmekraftmaskine udføre et arbejde ved at modtage varme fra, og afgive varme til samme varmereservoir? - begrund svaret!
- 5. En ideal varmekraftmaskine arbejder med en virkningsgrad $\eta = 55\%$. Bestem den temperatur T_1 der driver maskinen, når kondensatortemperaturen er 50 °C!

4.3 Anden hovedsætning

Termodynamikkens **anden hovedsætning** er et *postulat*; sætningen kan *ikke* bevises. Både første og anden hovedsætning bygger imidlertid på så omfattende erfaringer, at de anses for at være almen gyldige naturlove.

Termodynamikkens første hovedsætning var knyttet til definitionen af en tilstandsfunktion: **indre energi** U . På tilsvarende måde fører anden hovedsætning frem til definitionen af en tilstandsfunktion: **entropi** S .

Termodynamikkens anden hovedsætning (4.11)

Det er umuligt for et system, der gennemgår en **kredsproces**, at udføre arbejde på omgivelserne ved kun at få tilført varme fra et reservoir!

I denne formulering kan anden hovedsætning ses som en generalisering af udtrykket (4.9) for den termiske virkningsgrad for en Carnot's kredsproces. Varme optaget fra et reservoir ved én temperatur kan *kun* omdannes til arbejde, såfremt der *samtidig* afgives varme til et andet reservoir ved en *lavere* temperatur.

Entropi S

Anden hovedsætning indeholder de grundlæggende principper for beskrivelse af termodynamisk **ligevægt**, og for bestemmelse af irreversible processers **retningsbestemthed**. Det ligevægtsprincip, der kan afledes af anden hovedsætning, har følgende matematiske formulering

Anden hovedsætning (4.12)

- $dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ (definition)
- S er en **tilstandsfunktion** (postulat)
- $dS_{system} \geq \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{system}$ ("Clausius' ulighed")

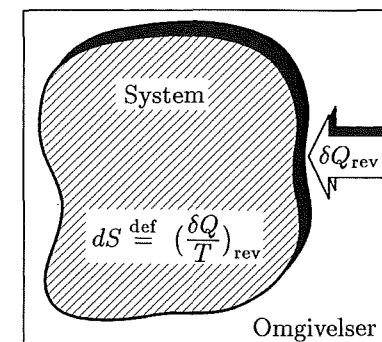
Entropien i et **adiabatisk** system ($\delta Q = 0$) kan *aldrig* aftage; entropien *vokser* ved **irreversible** processer og forbliver *konstant* ved **reversible** processer.

Definitionen af entropi S kan ses som en naturlig generalisering af den tidligere udledte betingelse (4.10) for en reversibel Carnot's kredsproces

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} = 0 \quad (\text{reversibel Carnot's kredsproces})$$

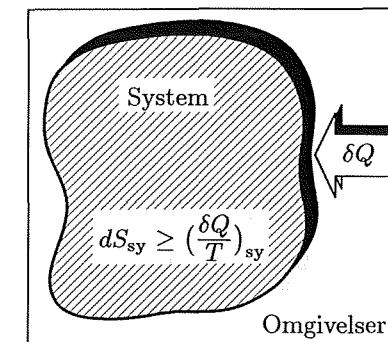
Udtrykket viser, at størrelsen $\sum Q_{rev}/T = 0$ ved en simpel, reversibel kredsproces. Da enhver reversibel kredsproces principielt kan opløses i et vilkårligt antal

Definition af entropi S



Figur 4.8. Entropi S er en tilstandsfunktion; entropitilvæksten dS i et system er defineret som den reversibelt tilførte varme δQ divideret med systemets temperatur T .

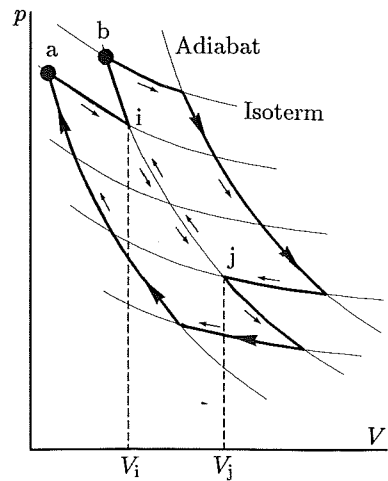
"Clausius ulighed"



Figur 4.9. Ifølge Clausius' ulighed er tilvæksten i et systems entropi dS_{sy} ved en proces større end eller lig med $(\delta Q/T)_{sy}$; for et adiabatisk system, hvor $\delta Q = 0$, er dS_{sy} specielt større end eller lig med 0.

Addition of kredsprocesser

$$W_{\text{total}} = W_a + W_b$$



Figur 4.10. Addition af to, reversible Carnot's kredsprocesser med delvist sammenfaldende adiabat. Arbejdsbidragene W_{ij} og W_{ji} har modsat fortegn, og ophæver hinanden; den sammensatte proces svarer derfor til en kredsproces, der følger den ydre konturlinie.

delprocesser, der hver for sig opfylder denne betingelse, kan det vises at

$$\sum \left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{rev}} \rightarrow \oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \oint dS = 0 \quad (4.13)$$

Heraf følger, at $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ er et **eksakt** differential, og dermed at entropien S er en **tilstandsfunktion**. Ændringen ΔS i entropi ved en tilstandsændring beregnes efter (4.12) som

$$\Delta S \text{ ved tilstandsændring} \quad (4.14)$$

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Ændres et system fra tilstand (1) til tilstand (2), beregnes systemets **tilvækst** i entropi ΔS som integralet af $\delta Q_{\text{rev}}/T$ for en **vilkårlig reversibel** proces fra (1) til (2).

Det er vigtigt at bemærke følgende: En entropiændring ΔS beregnes *altid* for en **reversibel** tilstandsændring (1) \rightarrow (2). Da S er en tilstandsfunktion, er ΔS *uafhængig* af procesvejen; den beregnede entropiændring ΔS ved den reversible proces er derfor identisk med ΔS for en *vilkårlig* reversibel eller irreversibel proces, der forbinder samme ligevægtstilstande (1) og (2).

■ En cylinder indeholder 2 mol **ideal gas**, indesluttet under et friktionsløst stempel. Gassens temperatur er i begyndelsestilstanden (1): $\theta = 200^\circ\text{C}$. Ved en **reversibel, isoterm** proces (1) \rightarrow (2) tilføres gassen en varmemængde $Q_{1,2} = 6000\text{ J}$. Beregn for systemet: ΔU (J), $W_{1,2}$ (J) samt systemets tilvækst i entropi ΔS (J) ved den pågældende tilstandsændring!

Svar. Tilstandsændringen er isoterm; for en ideal gas har vi da ifølge *Joules lov* (3.19) og (3.27)

$$\Delta U = Q_{1,2} + W_{1,2} = 0\text{ J}$$

Heraf følger umiddelbart, at det udførte arbejde $W_{1,2}$ på gassen er

$$W_{1,2} = -Q_{1,2} = -6000\text{ J} = -6000\text{ J}$$

Systemet er tilført en varmemængde $Q_{1,2} = 6000\text{ J}$ ved en **reversibel** proces; efter anden hovedsætning (4.12) har vi dermed

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} dS = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_{(1)}^{(2)} \delta Q_{\text{rev}} = \frac{6000}{473.15} = 12.7\text{ J/K}$$

- 1. Et system indeholder ideal gas. Ved en reversibel, isoterm proces tilføres $Q_{1,2} = 3000\text{ J}$; under processen er $\Delta S = 10\text{ J/K}$. Bestem gassens temperatur T (K)!
- 2. Begrund ud fra anden hovedsætning (4.12), *hvorfor* entropien S i et adiabatisk termodynamisk system aldrig kan aftage!
- 3. En proces foregår i et isoleret termodynamisk system. Vurder ud fra anden hovedsætning (4.12), om processen er reversibel eller irreversibel!
- 4. Ved en reversibel, isoterm proces udføres arbejdet $W_{1,2} = 4000\text{ J}$ på en ideal gas ved 25°C . Beregn systemets entropitilvækst ΔS under processen!
- 5. I et diagram med abscisse T og ordinat S afbildes en reversibel Carnot's kredsproces med en ideal gas. Vis, at afbildningen altid vil danne et rektangel med sider, der er parallelle med TS -koordinatsystemets akser!

4.4 Entropiens temperaturafhængighed

I det følgende vil vi bestemme entropiændringen ΔS i et stofsystem, der *opvarmes* eller *afkøles*. Det er igen vigtigt at erindre, at ændringen ΔS skal beregnes

for en **reversibel** tilstandsændring, der forbinder to ligevægtstilstande. Den fundne entropiændring ΔS vil derefter gælde for *både reversible og irreversibile* processer, der forbinder disse terminaltilstande.

Ved en reversibel opvarmning forudsættes en infinitesimal temperaturforskel dT mellem system og omgivelser under processen. På ethvert trin af processen vil systemet derfor være uendelig nær **termisk ligevægt**. For en reversibel temperaturændring, der foregår ved **konstant tryk** p , har vi ifølge (3.15) og (3.16)

$$(dH_{\text{rev}} = \delta Q_{\text{rev}})_p; \quad (dH = nc_p \cdot dT)_p \quad (4.15)$$

Entropitilvæksten $\Delta S_{1,2}$ ved en reversibel temperaturændring fra T_1 til T_2 beregnes nu ud fra (4.14)

$$\Delta S_{1,2} = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dH_{\text{rev}}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} nc_p \cdot d\ln(T) \quad (4.16)$$

Forudsættes **konstant varmekapacitet** c_p i det aktuelle temperaturområde, fås ved integration

$$\Delta S_{1,2} = nc_p \int_{T_1}^{T_2} d\ln(T) = nc_p \cdot (\ln(T_2) - \ln(T_1)) = nc_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (4.17)$$

En tilsvarende udledning kan gennemføres for et stofsystem, der opvarmes ved **konstant volumen** V ; i dette tilfælde er tilvæksten i indre energi ΔU efter (3.9) lig med den tilførte varme $Q_{1,2}$, og der indføres jf. (3.10) c_V i udtrykket for dU . Vi får dermed følgende udtryk til beregning af entropiændringen ved opvarmning eller afkøling af et stofsystem

$$\Delta S_{1,2} = nc_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (\text{konstant } V) \quad (4.18)$$

En temperaturændring fra T_1 til T_2 ændrer et stofsystems entropi med

$$\Delta S_{1,2} = nc_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (\text{konstant } p)$$

$$\Delta S_{1,2} = nc_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (\text{konstant } V)$$

hvor nc_p og nc_V angiver stofsystemets varmekapacitet ved **konstant tryk** p hhv. ved **konstant volumen** V .

Bemærk igen, at der ved udledningen forudsættes et **reversibelt** procesforløb; det fundne udtryk for ΔS gælder imidlertid for enhver reversibel eller irreversibel proces, der forbinder den aktuelle begyndelses- og sluttetilstand.

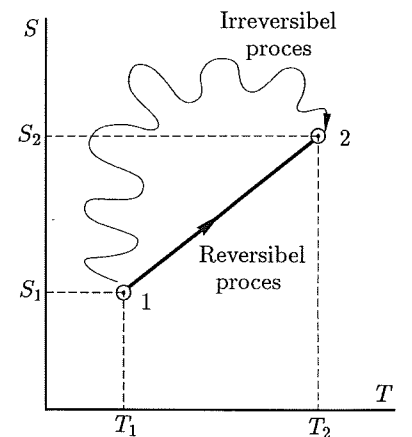
■ Antag to adiabatisk systemer (a) og (b), der hver består af en stålklods med massen $m = 1.000\text{ kg}$. Stålets massespecifikke varmekapacitet er $c_p = 0.481\text{ kJ/kg K}$. I begyndelsestilstanden er temperaturen af de to klodser $\theta_a = 0^\circ\text{C}$ hhv. $\theta_b = 100^\circ\text{C}$. Til tidspunktet t_2 er de to klodser i indbyrdes termisk ligevægt ved $\theta_{ab} = 50^\circ\text{C}$. Beregn for den pågældende proces (1) \rightarrow (2), tilvæksten i entropi i de to delsystemer ΔS_a hhv. ΔS_b , samt tilvæksten i entropi ΔS_{ab} i det samlede system!

Svar. De søgte størrelser ΔS_a , ΔS_b og ΔS_{ab} bestemmes ud fra relationen (4.18). Ved beregningen indsættes de termodynamiske temperaturer T_a , T_b og T_{ab} svarende til de angivne celsiusværdier

$$\Delta S_a = mc_p \cdot \ln\left(\frac{T_{ab}}{T_a}\right) = 1.000 \cdot 481 \cdot \ln\left(\frac{323.15}{273.15}\right) = +80.9\text{ J/K}$$

$$\Delta S_b = mc_p \cdot \ln\left(\frac{T_{ab}}{T_b}\right) = 1.000 \cdot 481 \cdot \ln\left(\frac{323.15}{373.15}\right) = -69.2\text{ J/K}$$

$$\Delta S_{ab} = \Delta S_a + \Delta S_b = +80.9 - 69.2\text{ J/K} = +11.7\text{ J/K}$$



Figur 4.12. Entropi S er en tilstandsfunktion; ΔS beregnet for en given, reversibel proces 1 \rightarrow 2 er derfor lig med ΔS for enhver anden, reversibel eller irreversibel proces, der forbinder tilstand 1 og 2.

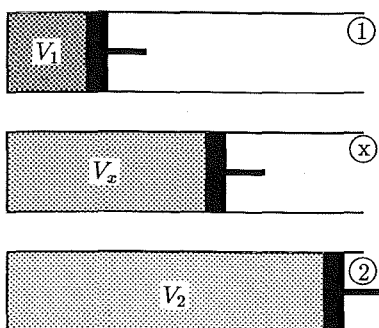
Temperaturændring

$$\Delta S_{1,2} = nc_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_{1,2} = nc_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Reversibel isotherm ekspansion

$$\Delta S_{1,2} = nR \cdot \ln(V_2/V_1)$$

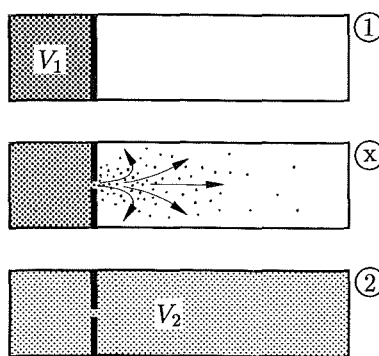


$$\Delta U = 0 \quad Q > 0 \quad W = -Q$$

Figur 4.13. Ved en reversibel, isotherm tilstandsændring med en ideal gas er den indre energi U konstant; den tilførte varme Q modsvarer det arbejde, gassen udfører på omgivelserne. ΔS kan i dette tilfælde beregnes ud fra definitionsligningen.

Irreversibel isotherm ekspansion

$$\Delta S_{1,2} = nR \cdot \ln(V_2/V_1)$$



$$\Delta U = 0 \quad Q = 0 \quad W = 0$$

Figur 4.14. En irreversibel ekspansion af en ideal gas ind i et vacuum forløber isotermt (Joules lov). ΔS for denne proces er derfor den samme, som for den reversible, isotherme ekspansion beskrevet i figur 4.13.

Under den adiabatisk proces har de to systemer ikke udvekslet varme med omgivelserne. Ved processen er systemets entropi øget med 11.7 J/K; efter Clausius' ulighed (4.12) er der derfor tale om en irreversibel proces

- 1. 5 mol ideal gas med $c_p = 21.0 \text{ J/molK}$ afkøles ved konstant tryk p fra 25°C til -12°C . Beregn tilvæksten ΔS (J/K) i systemets entropi!
- 2. Et system indeholder af 3.000 kg $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ved 0°C . Beregn tilvæksten i vandets molære entropi ΔS (J/molK), når systemet tilføres $Q = 80.0 \text{ kJ}$!
- 3. Antag, at kvarts $\text{SiO}_2(\text{s})$ har konstant c_p ved alle temperaturer. Beregn ΔS ved opvarmning af 1 mol kvarts: a) fra 5 K til 6 K; og b) fra 5°C til 6°C !
- 4. 2 mol ideal gas med $c_p = 21 \text{ J/molK}$ afkøles ved konstant volumen V fra 25°C til -12°C . Beregn tilvæksten ΔS (J/K) i systemets entropi!
- 5. Et system består af 100 g vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ved temperaturen θ_1 ($^\circ\text{C}$). Systemet tilføres en varmemængde $Q = -5000 \text{ J}$, hvorved vandets molære entropi øges med $\Delta S = -3.01 \text{ J/molK}$. Bestem vandets begyndelsestemperatur θ_1 !

4.5 Entropiændring, ideal gas

Ved materialetekniske beregninger indgår stoffer i gasfase hyppigt i ligevægtsberegninger. Som eksempler herpå kan nævnes **sorptionsligevægt** for vanddamp, **oxygenligevægt** ved elektrokemisk korrosion og **fordampningsligevægt** for fugtig, hærdnende beton. I de fleste tilfælde vil de betragtede gasser med god tilnærmelse følge idealgasloven. De termodynamiske egenskaber af ideale gasser har derfor betydelig praktisk interesse. I det følgende opstilles udtryk til beregning af entropiændring ved isotherm tilstandsændring af ideale gasser.

Antag et system der indeholder n mol af en ideal gas ved temperaturen T (K). Gennemføres en **reversibel, isotherm** tilstandsændring med gassen, vil den reversibelt tilførte varme Q_{rev} efter (3.27) være bestemt af

$$Q_{rev} = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

hvor V_1 og V_2 er systemets volumen i begyndelsestilstanden, hhv. i sluttetilstanden. Da processen forløber isotermt, kan entropitilvæksten $\Delta S_{1,2}$ beregnes af (4.14)

$$\Delta S_{1,2} = \frac{1}{T} \int_{(1)}^{(2)} \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (4.19)$$

Der er tale om en ideal gas; volumenforholdet kan derfor omskrives til et simpelt forhold mellem trykkene p_1 og p_2

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{nRT}{p_2}\right) / \left(\frac{nRT}{p_1}\right) = \frac{p_1}{p_2} \quad (4.20)$$

Indsættes dette forhold i (4.19), fås efter omvendning af brøken under logaritmen

$$\Delta S_{1,2} = -nR \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (4.21)$$

Sammenfattende har vi dermed følgende udtryk til beregning af entropiændringen ΔS ved isotherme tilstandsændringer med ideale gasser

$$\Delta S \text{ for isotherm tilstandsændring, ideal gas} \quad (4.22)$$

Ved **isotherm** tilstandsændring af n mol **ideal gas** fra (p_1, V_1) til (p_2, V_2) er **tilvæksten** i gassens **entropi**

$$\Delta S_{1,2} = nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right); \quad \Delta S_{1,2} = -nR \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

Igen skal det bemærkes, at selv om ΔS er bestemt for en reversibel, isotherm tilstandsændring, gælder (4.22) for en **vilkårlig** reversibel eller irreversibel tilstandsændring mellem de angivne ligevægtstilstande (1) og (2); dette følger af, at entropien S er en tilstandsfunktion.

Det gælder alment, at entropien S af gasser øges med stigende fortynding, dvs. når voluminet V forøges eller når trykket p formindskes. Dette hænger sammen med, at entropi S er et mål for "graden af uorden" på molekylært niveau. Som vi skal se i afsnit 4.10, øges den molekylære uorden, og dermed entropien, når krystallinske stoffer smelter, og når væsker fordampes – dvs. ved faseomdannelse, der fører mod øget uorden på det molekylære niveau.

■ Ved 20°C og atmosfæretryk indeholder fugtmættet atmosfærisk luft 17.3 g vanddamp pr. m^3 . Vanddampen og den atmosfæriske luft forudsættes at være ideale gasser. Antag et system, der består af $V_1 = 1 \text{ m}^3$ fugtmættet atmosfærisk luft ved $\theta_1 = 20^\circ\text{C}$ og $p_1 = 101325 \text{ Pa}$. Beregn entropiændringen i den indeholdte vanddamp, såfremt systemets volumen ændres til $V_2 = 2 \text{ m}^3$ ved en isotherm proces!

Svar. I begyndelsestilstanden indeholder den fugtmættede luft 17.3 g vanddamp pr m^3 ; dette svarer til en **stofmængde**

$$n = \frac{m}{M} = \frac{17.3 \text{ g}}{18.02 \text{ g/mol}} = 0.96 \text{ mol}$$

Vanddampens tilvækst i entropi $\Delta S_{1,2}$ under processen kan nu bestemmes ud fra udtrykket (4.22)

$$\Delta S_{1,2} = nR \cdot \ln(V_2/V_1) = 0.96 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J/molK} \cdot \ln\left(\frac{2}{1}\right) = \mathbf{5.53 \text{ J/K}}$$

- 1. Ved en isotherm ekspansion ændres trykket p i 100 g ideal $\text{N}_2(\text{g})$ fra 101325 Pa til 8000 Pa. Beregn tilvæksten i systemets entropi ΔS (J/K)!
- 2. Ved en isotherm proces ændres trykket p i 5 mol ideal gas fra 0.500 atm til 0.125 atm. Beregn tilvæksten i gassens molære entropi ΔS (J/molK)!
- 3. En beholder på 410 l indeholder 476 g ideal $\text{N}_2(\text{g})$ ved 0°C . Beregn tilvækst i entropi ΔS (J/K) ved en isotherm proces, der ændrer gassens tryk til 10000 Pa!
- 4. Ved en isotherm kompression halveres voluminet af 3 mol ideal gas. Beregn tilvæksten i gassens molære entropi ΔS (J/molK)!
- 5. Ved en isotherm proces med en ideal gas er tilvæksten i gassens molære entropi $\Delta S = -15.5 \text{ J/molK}$. Er gassens tryk øget eller reduceret ved processen?

4.6 Entropiændring ved faseomdannelse

Faseomdannelse spiller en vigtig rolle inden for materiallæren; så forskellige fænomener som **hærdning** af stål, **frostnedbrydning** af beton, **fugtabsorption** i træ og **kemisk svind** af hærdnende cementpasta er knyttet til faseomdannelse i stofsystemer. Tabel 4.1 indeholder en oversigt over de vigtigste faseomdannelse mellem stoffer i **fast**, **flydende** og **gasformig** tilstand.

Omdannelse	Betegnelse	$\Delta_r H$	Betegnelse
$(s_1) \rightarrow (s_2)$	Omdannelse	$H(s_2) - H(s_1)$	Omdannelsesvarme
$(s) \rightarrow (\ell)$	Smeltning	$H(\ell) - H(s)$	Smeltevarme
$(s) \rightarrow (g)$	Sublimation	$H(g) - H(s)$	Sublimationsvarme
$(\ell) \rightarrow (s)$	Størkning, frysning	$H(s) - H(\ell)$	Størkningsvarme
$(\ell) \rightarrow (g)$	Fordampning	$H(g) - H(\ell)$	Fordampningsvarme
$(g) \rightarrow (s)$	Sublimation	$H(s) - H(g)$	Sublimationsvarme
$(g) \rightarrow (\ell)$	Kondensation	$H(\ell) - H(g)$	Kondensationsvarme

Tabel 4.1. Oversigt over og betegnelser for de vigtigste, simple faseomdannelse. I tabellen er anvendt følgende forkortelser for tilstandsformer: (s) fast, (ℓ) flydende og (g) gasfase.

Ved beskrivelse af faseomdannelse er entropiændringen ΔS ved faseomdannelse en vigtig beregningsstørrelse. Vi vil derfor opstille et udtryk til beregning af ΔS ved **isotherme** faseomdannelse i stofsystemer.

Isotherm tilstandsændring
ideal gas

$$\Delta S_{1,2} = nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S_{1,2} = -nR \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$



Figur 4.15. Frostnedbrydning af beton fremkaldes af porevandets udvidelse ved frysning, dvs. ved faseomdannelsen $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Foto viser frostskeer på en betonflise.

En faseomdannelse vil normalt være forbundet med optagelse eller afgivelse af varme; vi kender f.eks. dette i form af **smeltevarme** for is og **fordampningsvarme** for vand. Denne varmetoning – omdannelsesentalpien $\Delta_r H_T$ – er direkte et mål for entropiændringen ved den pågældende faseomdannelse.

Forløber en faseomdannelse reversibelt ved *konstant tryk* p og *temperatur* T , er entalpitilvæksten $\Delta_r H_T$ for omdannelsen jf. (3.15) lig med den reversible varmetilførsel Q_{rev} til systemet. Vi kan derfor direkte bestemme entropitilvæksten ΔS pr. mol omdannet stof ved brug af udtrykket (4.14)

Reversibel faseomdannelse

$$\Delta S = \frac{\Delta_r H}{T} \quad (p, T \text{ konstant})$$

Entropiændring ved faseomdannelse (4.23)

Entropitilvæksten ΔS ved en **isoterm** faseomdannelse, der forløber ved **konstant tryk** p , er

$$\Delta S = \frac{\Delta_r H_T}{T} \quad (\text{J/mol K})$$

hvor T (K) er omdannelsestemperaturen, og $\Delta_r H_T$ (J/mol) er omdannelsesentalpien ved T .

Den beregnede entropitilvækst ΔS efter (4.23) er uafhængig af procesvejen, dvs. af omdannelsesforløbet; det forudsættes *alene*, at systemet i begyndelses- og slutttilstanden er i **ligevægt** ved omdannelsestemperaturen T (K).

■ Et lukket system indeholder 1 kg is $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ved 0°C og atmosfæretryk. Der tilføres systemet så meget varme, at isen netop smeltes og omdannes til 1 kg vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ved 0°C . Beregn tilvæksten i systemets entropi ΔS (J/K) samt tilvæksten i den molære entropi ΔS (J/mol K) af H_2O ved omdannelsen. Isens smeltevarme er 6008 J/mol ved omdannelsestemperaturen.

Svar. Vi bestemmer først stofmængden n af H_2O i systemet

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000 \text{ g}}{18.02 \text{ g/mol}} = 55.5 \text{ mol}$$

Entalpitilvæksten ved faseomdannelsen: $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$ er netop lig med den tilførte smeltevarme Q_{rev} ved en reversibel omdannelse; tilvæksten i systemets entropi ΔS findes dermed ved brug af (4.23)

$$\Delta S = \frac{n \cdot \Delta_r H_{273}}{T} = \frac{55.5 \text{ mol} \cdot 6008 \text{ J/mol}}{273.15 \text{ K}} = 1221 \text{ J/K}$$

Tilvæksten i molær entropi bestemmes endelig af

$$\Delta S_{mol} = \frac{1}{n} \cdot \Delta S_{sys} = \frac{1}{55.5} \cdot 1221 \text{ J/mol K} = 22.0 \text{ J/mol K}$$

Ved omdannelse af is til vand, øges entropien således med 22 J/mol K; dette er en indikation på øget uorden i stoffets molekulære struktur.

- 1. Vands fordampningsvarme er 2442 J/g ved 25°C . Beregn tilvæksten i molær entropi ΔS (J/mol K) ved fordampning af vand ved 25°C !
- 2. Ved 0°C er isens smeltevarme 6008 J/mol og vands fordampningsvarme 45050 J/mol. Beregn ΔS for sublimationen: $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ved 0°C !
- 3. Ved 100°C er $\Delta S = 109.0 \text{ J/mol K}$ for reversibel fordampning af vand. Bestem herudfra vands fordampningsvarme med enhed (J/g) ved 100°C !
- 4. Ved ca. 11°C kan hvid tin $\text{Sn}(\text{s})$ spontant omdannes til grå tin ("tinpest"); $\Delta_r H = -2.1 \text{ kJ/mol}$ for omdannelsen. Bestem ΔS for omdannelsen!
- 5. Ved en given faseomdannelse er entropitilvæksten $\Delta S < 0$; hvad indikerer denne værdi om ændringen af det molekulære arrangement i stoffet?

4.7 Standardentropi

Ved tekniske beregninger er det fordelagtigt at tilskrive **grundstoffer** og **kemiske forbindelser** en absolut **standardentropi** S_{298}^\ominus på samme måde, som vi tidligere har indført standardentalpien H_{298}^\ominus i afsnit 3.9. Fastsettelse af et nulpunkt for

denne absolutte entropiskala kan ske på grundlag af termodynamikkens tredje hovedsætning.

Termodynamikkens **tredie hovedsætning** postulerer, at entropien af **kemisk rene, krystallinske** stoffer ved det absolutte nulpunkt 0 K, er nul. Dette postulat er oprindeligt fremsat som **Nernst's Varmeteorem** (1906), og senere eftervist kvantemekanisk (**Planck** 1912). Ud fra dette absolutte 0-punkt, kan stoffers standardentropi $S(T)$ formelt fastlægges ved en vilkårlig temperatur T , idet entropitilvækster ΔS fra opvarmning og evt. faseomdannelser adderes til $S(0)$.

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{c_p(T)}{T} dT + \sum \left(\frac{\Delta H}{T} \right)_{omd} \quad (4.24)$$

Stoffernes varmekapacitet $c_p(T)$ og omdannelsesentalpi ΔH_{omd} ved faseændringer bestemmes eksperimentelt.

Standardentropien S_{298}^\ominus er i dag kortlagt og tabelleret for et betydeligt antal grundstoffer og kemiske forbindelser. Som referencetemperatur og -tryk anvendes vedtægtsmæssigt 298.15 K (25°C) hhv. 101325 Pa.

Standardentropi (4.25)

Ved **standardtrykket** $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$, og for opløste stoffer ved **standard-koncentrationen** $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$, er et stofs molære standardentropi

$$S_{298}^\ominus \quad (\text{J/mol K})$$

Ud fra tabellerede værdier for stoffernes standardentropi S_{298}^\ominus kan entropien ved andre tryk og temperaturer beregnes ved brug af de tidligere udledte udtryk (4.18), (4.22) og (4.23). For denne beregning gælder følgende retningslinier.

For **faste** og **flydende** stoffer kan der ses bort fra trykkets indflydelse på entropien, såfremt der ikke er tale om ekstreme trykændringer. Entropiens temperaturafhængighed kan normalt bestemmes af (4.18), idet der forudsættes konstant varmekapacitet c_p i det betragtede temperaturområde. Afviger temperaturen mere end 100-200 K fra referencetemperaturen 298.15 K, bør man ved nøjagtige beregninger tage hensyn til varmekapacitetens temperaturafhængighed. Beregningen omfatter da integration af udtrykket (4.16) med $c_p = c_p(T)$.

For **gasser** skal der **altid** korrigeres for entropiens trykafhængighed, såfremt trykket afviger fra standardværdien $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$. Korrektionen kan normalt ske ved brug af udtrykket (4.22), idet der forudsættes ideal gastilstand. Temperaturkorrektionen gennemføres som beskrevet for faste og flydende stoffer.

Sammenfattende har vi dermed følgende **procedure** for beregning af faste, flydende og gasformige stoffers standardentropi $S(T, p)$ som funktion af tryk og temperatur

Beregning af standardentropi (4.26)

Stoffets **standardentropi** S_{298}^\ominus og **varmekapacitet** c_p opsøges i tabel; standardentropien ved **temperatur** T (K) og **tryk** p (Pa) bestemmes af

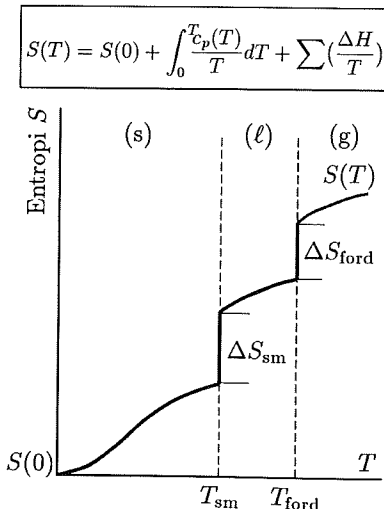
- **Faste og flydende stoffer:**

$$S(T, p) = S_{298}^\ominus + c_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) \quad (\text{J/mol K})$$

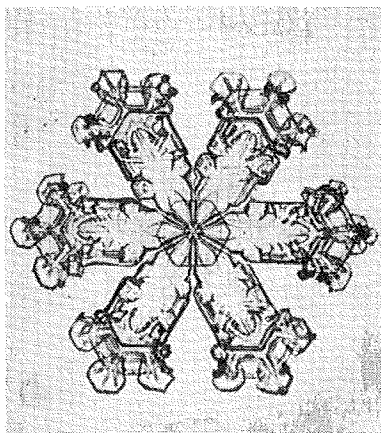
- **Gasformige stoffer:**

$$S(T, p) = S_{298}^\ominus + c_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{101325}\right) \quad (\text{J/mol K})$$

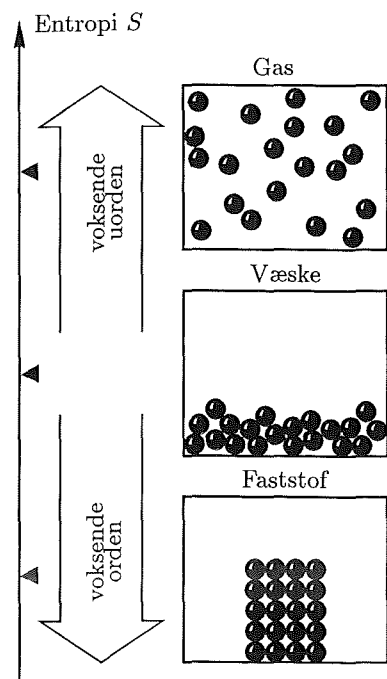
Beregningen forudsætter **konstant** c_p i det betragtede temperaturområde, samt at der *ikke* forekommer **faseomdannelser** eller **kemiske reaktioner** i stoffet. Som



Figur 4.17. Beregning af absolut entropi $S(T)$, skematisk. $S(T)$ beregnes ved integration af $dS = \delta Q/T$ for en reversibel opvarmning fra det termodynamiske 0-punkt; ved faseomdannelser adderes $\Delta S = \Delta H/T$, som vist for smeltning og fordampning.



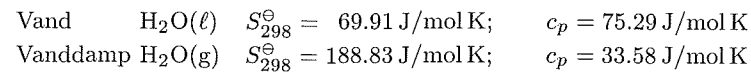
Figur 4.16. Snekrystal med hexagonal krystalstruktur. Is har en ordnet krystalinsk struktur med lav entropi; ved smeltning dannes en uordnet flydende tilstandsform vand med et højerere entropiindhold. Entropitilvæksten ΔS ved isens smeltning er $\Delta H/T$.



Figur 4.18. Stoffernes entropiindhold øges med graden af molekylær uorden. Overgang fra fast til flydende tilstandsform (smeltning) øger graden af uorden, og dermed entropiindholdet; overgang fra flydende til gasformig tilstandsform (fordampning) øger graden af uorden, og dermed entropiindholdet.

det vil fremgå af det efterfølgende eksempel, er beregningsarbejdet ved brug af proceduren (4.26) ikke særlig omfattende (se også Appendiks, s. A.35).

■ Efter Atkins: *Physical Chemistry* har vand og vanddamp følgende termodynamiske data ved standardtilstanden



Ved 60°C er partialtrykket af mættet vanddamp $p_m = 19932 \text{ Pa}$. Beregn herudfra entropien af vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ og vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ved 60°C !

Svar. Vands entropi ved $T = 333.15 \text{ K}$ (60°C) bestemmes efter proceduren (4.26); der forudsættes konstant c_p , og der korrigeres *ikke* for trykkets indflydelse på standardentropien, da det er tale om en **flydende** fase

$$S_\ell = 69.9 + 75.29 \cdot \ln\left(\frac{333.15}{298.15}\right) = 78.3 \text{ J/mol K}$$

Mættet vanddamps entropi ved $T = 333.15 \text{ K}$ (60°C) og $p = p_m = 19932 \text{ Pa}$ bestemmes ligeledes efter (4.26); der forudsættes konstant c_p , og der korrigeres for trykkets afvigelse fra p^\ominus , da det er tale om **gasfase**

$$S_g = 188.83 + 33.58 \cdot \ln\left(\frac{333.15}{298.15}\right) - 8.314 \cdot \ln\left(\frac{19932}{101325}\right) = 206.1 \text{ J/mol K}$$

- 1. Bestem standardentropien af calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ og calciumoxid $\text{CaO}(\text{s})$ ved følgende temperaturer: a) 65°C og b) -12°C !
- 2. Bestem entropien af oxygen $\text{O}_2(\text{g})$ ved 120°C , såfremt gassens tryk p er hhv.: a) 101325 Pa og b) 200 Pa !
- 3. En beholder på 40 l indeholder 20 g argongas $\text{Ar}(\text{g})$ ved 85°C . Beregn S for Ar-gassen, når: $S_{298}^\ominus = 154.84 \text{ J/mol K}$, og $c_p = 20.786 \text{ J/mol K}$!
- 4. Ved 30°C indeholder fugtmættet atmosfærisk luft 30.4 g vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ pr. m^3 . Beregn entropien af vanddampen ved denne tilstand!
- 5. Beregn tilvæksten i entropi ΔS (J/K), når 1 mol flydende kviksølv $\text{Hg}(\ell)$ omdannes til kviksølv damp $\text{Hg}(\text{g})$ ved kviksølvs kogepunkt 357°C !

4.8 Reaktionsentropi

Ved undersøgelse af reaktionsligningens indgår **reaktionsentropien** $\Delta_r S$ som en vigtig beregningsstørrelse. Idet vi nu kan udtrykke stoffernes entropi ved en given tilstand $S(T, p)$, kan vi bestemme standard reaktionsentropi $\Delta_r S_T^\ominus$ efter samme princip, som benyttes ved beregning af standard reaktionsentalpi $\Delta_r H_T^\ominus$.

Antag en simpel **kemisk reaktion** eller **faseomdannelse**, der kan beskrives ved følgende, formelle reaktionsligning



hvor a, b, c og d er dimensionsløse, **støkiometriske koefficienter**. Antag, at denne proces forløber i et system ved konstant tryk p og temperatur T . Den entropitilvækst, reaktionen skaber i systemet, kaldes **reaktionsentropien** $\Delta_r S$. Da entropien er en tilstandsfunktion, kan reaktionsentropien $\Delta_r S$ udtrykkes som systemets samlede entropi i sluttilstanden minus systemets samlede entropi i begyndelsestilstanden

Reaktionsentropi (4.28)

Reaktionsentropien $\Delta_r S$ for en kemisk reaktion eller omdannelse, der forløber ved **konstant tryk** p og **temperatur** T , er

$$\Delta_r S = \sum S(\text{produkter}) - \sum S(\text{reaktanter})$$

– reaktionsentropien angiver systemets totale entropi i **sluttilstanden** minus systemets totale entropi i **begyndelsestilstanden**.

Reaktionsentropi

$$\Delta_r S = \sum S_{\text{prod}} - \sum S_{\text{reakt}}$$

Betragter vi et mol af det angivne reaktionsskema (4.27), kan vi udtrykke reaktionsentropien $\Delta_r S$ på følgende, formelle form

$$\Delta_r S = (c \cdot S_C + d \cdot S_D) - (a \cdot S_A + b \cdot S_B) \quad (\text{J/mol K}) \quad (4.29)$$

Det er her vigtigt at bemærke følgende med hensyn til enheder: de støkiometriske koefficienter a, b, c og d er **dimensionsløse** størrelser. Reaktionsentropien $\Delta_r S$ har derfor enheden (J/mol K), hvor molangivelsen refererer til det angivne reaktionsskema. Udtrykt i ord: “*Joule pr. mol reaktionsskema pr grad kelvin*”.

Beregningsprocedure

Sammenfattende har vi dermed følgende **procedure** for beregning af standard reaktionsentropi $\Delta_r S_T$ for en given kemisk reaktion eller faseomdannelse

Standard reaktionsentropi (4.30)

For en reaktion eller omdannelse $aA + bB \rightarrow cC + dD$ beregnes reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ ved temperatur T og tryk p gennem proceduren:

- a) Opsøg **termodynamiske standardværdier** S_{298}^\ominus og c_p for de stoffer A, B, C og D, der indgår i reaktionen.
- b) Beregn **entropien** $S(T, p)$ for **reaktanter** og **produkter** ved temperaturen T og trykket p med (4.26).
- c) **Reaktionsentropien** $\Delta_r S_T$ for reaktionen bestemmes af

$$\Delta_r S_T = (c \cdot S_C + d \cdot S_D) - (a \cdot S_A + b \cdot S_B) \quad (\text{J/mol K})$$

Ved beregning af reaktionsentropi $\Delta_r S_T$ efter (4.30) forudsættes systemets temperatur T og tryk p at være den samme i begyndelsestilstanden og i sluttilstanden. Hvilket forløb processen iøvrigt har, er uden betydning.

Den angivne beregningsprocedure (4.30) kan umiddelbart tilpasses reaktioner med flere eller færre reaktanter og produkter. Forløber en reaktion eller omdannelse ved meget høj eller lav temperatur, bør man ved nøjagtige beregninger tage hensyn til varmekapacitetens temperaturafhængighed. Beregningen omfatter da integration af (4.16) med $c_p = c_p(T)$.

■ Metallisk aluminium $\text{Al}(\text{s})$ danner et hårdt og slidstærkt overfladelag af aluminiumoxid $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ (“korund”), når det påvirkes af luftens oxygen $\text{O}_2(\text{g})$. Oxidationen sker efter følgende reaktionsskema



Bestem **standard reaktionsentropien** $\Delta_r S_T$ for reaktionen (a) ved 100°C , når $\text{O}_2(\text{g})$ optages fra atmosfærisk luft!

Svar. Atmosfærisk luft indeholder efter tabel 1.4 typisk 20.95 vol-% $\text{O}_2(\text{g})$; forudsættes luften at være en ideal gasblanding, er partialtrykket af oxygen dermed

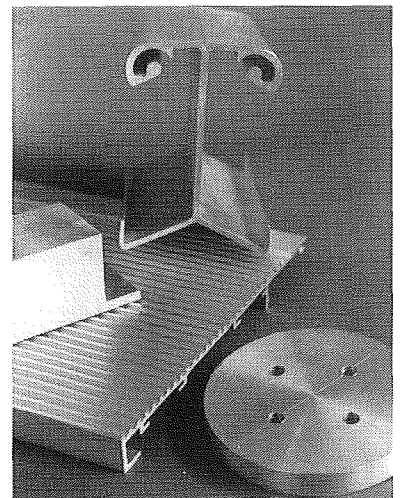
$$p(\text{O}_2(\text{g})) = 0.2095 \cdot 101325 \text{ Pa} = 2.12 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

Vi anvender nu proceduren (4.30); jf. punkt a) opsøges standardværdier i tabel

		Al(s)	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$
S_{298}^\ominus	(J/mol K)	28.3	205.1	50.9
c_p	(J/mol K)	24.3	29.4	79.0

Entropien $S(T, p)$ af reaktanter og produkter bestemmes jf. punkt b) i proceduren (4.30). Ved $T = 373.15 \text{ K}$ (100°C) fås med det aktuelle oxygenetryk

$$S(\text{Al}) = 28.3 + 24.3 \cdot \ln\left(\frac{373.15}{298.15}\right) = 33.8 \text{ J/mol K}$$



Figur 4.19. Metallet aluminium danner et hårdt og slidstærkt overfladelag af aluminiumoxid Al_2O_3 “korund”, når det påvirkes af luftens oxygen. Dette oxidlag er afgørende for aluminiums korrosionsbestandighed.

$$S(\text{O}_2) = 205.1 + 29.4 \cdot \ln\left(\frac{373.15}{298.15}\right) - 8.314 \cdot \ln\left(\frac{2.12 \cdot 10^4}{101325}\right) = 224.7 \text{ J/mol K}$$

$$S(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50.9 + 79.0 \cdot \ln\left(\frac{373.15}{298.15}\right) = 68.6 \text{ J/mol K}$$

Standard reaktionsentropien ved (T, p) bestemmes jf. punkt c) i proceduren (4.30)

$$\Delta_r S_{373} = 1 \cdot 68.6 - (2 \cdot 33.8 + \frac{3}{2} \cdot 224.7) = -336.1 \text{ J/mol K}$$

Den store negative værdi for $\Delta_r S$ viser, at reaktionen har ført til en større molekylær orden i systemet; dette beror især på, at en gasfase $\text{O}_2(\text{g})$ efter reaktionen indgår i en fast fase $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$.

- 1. Givet reaktionen: $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$; beregn reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ ved 28°C , såfremt $p(\text{CO}_2(\text{g})) = 33 \text{ Pa}$!
- 2. Givet reaktionen: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$; beregn reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ ved 25°C når $p(\text{H}_2) = 0.5 \text{ atm}$, $p(\text{O}_2) = 0.5 \text{ atm}$, og c_p er konstant!
- 3. Givet reaktionen: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$; partialtrykket af $\text{CO}_2(\text{g})$ er 1 atm . Beregn standard reaktionsentropien ved 800°C med konstant c_p !
- 4. Angiv, om standard reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ øges eller formindskes, såfremt man i spørgsmål 3 foran reducerer $p(\text{CO}_2)$!
- 5. For en given reaktion har $\Delta_r S_T$ en meget stor positiv værdi; hvilken ændring indikerer dette i systemets molekylære sammensætning?

4.9 Kemisk ligevægt

Vi har nu opstillet forskrifter for beregning af entropitilvækst ΔS ved **tilstandsændringer**, ved **kemiske reaktioner** og ved simple **faseomdannelser**. Vi skal dernæst skitsere, hvorledes disse forskrifter kan kombineres med **anden hovedsætning** (4.12) til et beregningsværktøj, der gør det muligt at behandle praktiske ligevægtsproblemer.

Entropiens stadige vækst

Udgangspunktet for opstilling af et termodynamisk ligevægtskriterium er **Clausius' ulighed** i (4.12)

$$dS_{\text{system}} \geq \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{system}} \quad \text{“Clausius’ ulighed”} \quad (4.31)$$

Antag et termodynamisk system, der omfatter det samlede termodynamiske univers. Dette – noget specielle – system udgør da efter (2.2) et **isoleret** termodynamisk system, der ikke kan udveksle stof eller energi. Som system er det termodynamiske univers dermed **adiabatisk**, dvs. $\delta Q_{\text{univers}} = 0$. Ifølge Clausius’ ulighed (4.31) vil det da gælde, at $dS_{\text{univers}} \geq 0$. Denne ulighed betyder efter (4.12)

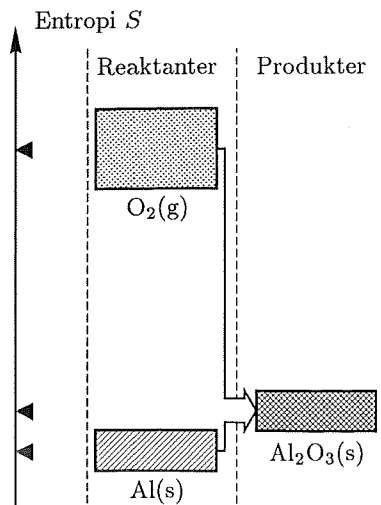
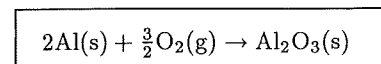
$$dS_{\text{univers}} : \begin{cases} > 0 & \text{irreversibel proces (spontan)} \\ = 0 & \text{reversibel proces (ligevægt)} \\ < 0 & \text{umulig proces} \end{cases} \quad (4.32)$$

Dette princip om **entropiens stadige tiltag** (Clausius 1865) fastslår, at enhver **irreversibel** proces bevirker en tilvækst af entropi i universet; ved **reversible** processer forbliver entropien i universet uændret.

Termodynamisk ligevægtsbetingelse

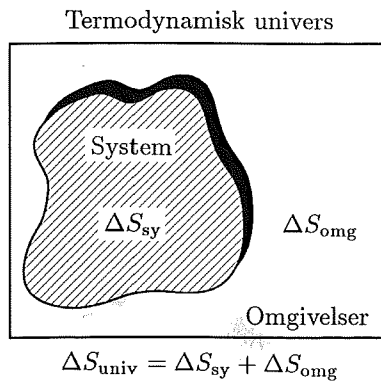
Betragtes et aktuelt **stofsysteem** og dets **omgivelser**, udgør dette under ét det termodynamiske univers; vi kan derfor anvende betingelsen (4.32) på systemet og dets omgivelser under ét.

Det antages nu, at der forløber en proces ved konstant tryk p i stofsyste-met. Ved processen bringes systemet fra ligevægtstilstand (1) ved (T, p) til ligevægtstilstand (2) ved (T, p) . Under processen forudsættes omgivelserne at være i termodynamisk ligevægt ved temperaturen T .



$$\Delta S = -335.6 \text{ J/mol K} \ll 0$$

Figur 4.20. Ved dannelse af $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ ud fra $\text{Al}(\text{s})$ og $\text{O}_2(\text{g})$, er ΔS stærkt negativ; dette er typisk for processer, hvori der indgår en gasfase med højt entropiindhold som reaktant og hvor det dannede produkt er en kondenseret fase med lavt entropiindhold.



Figur 4.21. Tilvæksten i entropi i det termodynamiske univers er summen af entropitilvækst i system og omgivelser. Irreversible processer vil altid medføre en tilvækst i universets samlede entropi.

Tilvæksten i systemets entalpi, $\Delta_r H_T$, er ved konstant tryk p lig med den tilførte varme $Q_{1.2}$ (se 3.15). Under processen optages varmen fra omgivelserne, der herved reversibelt tilføres en varmemængde $Q_{\text{omg}} = -\Delta_r H_T$. Betegnes stofsyste-mets ukendte tilvækst i entropi ΔS_{system} , fås ved indsætning i (4.32) følgende fundamentale ligevægtsbetingelse

Termodynamisk ligevægtsbetingelse I (4.33)

Under en proces ved konstant tryk p og temperatur T , hvorunder der alene udføres **volumenarbejde** på et system, er tilvæksten i entropi

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{system}} - \frac{\Delta_r H_T}{T} : \begin{cases} > 0 & \text{irreversibel proces} \\ = 0 & \text{reversibel proces} \\ < 0 & \text{umulig proces} \end{cases}$$

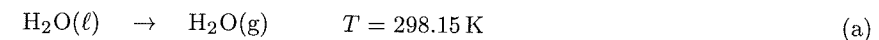
hvor $\Delta_r H_T$ angiver **reaktionsentalpi** for processen, og ΔS_{system} angiver tilvæksten i systemets entropi.

Enhver spontan proces er med andre ord entropiproducerende i det termodynamiske univers. Et system har opnået ligevægt, når entropien i system + omgivelser når en største værdi S_{max} . Beregner vi for en given proces den samlede entropitilvækst efter (4.33), kan vi derfor afgøre, om det er en spontan, **irreversibel proces**, om det er en **reversibel ligevægtsproces**, eller om det er en **umulig proces**.

Det følgende eksempel viser, hvorledes man kan beregne partialtrykket af mættet vanddamp ud fra ligevægtsbetingelsen (4.33). En ligevægtsbetingelse på formen (4.33) er imidlertid ikke særlig hensigtsmæssig i brug. I kapitel 5 vil vi derfor udvikle en mere effektiv beregningsmetode gennem indførelse af en sammensat tilstandsfunktion: **Gibbs fri energi** G .

- Beregn ud fra (4.33) partialtrykket p_m af mættet vanddamp ved 25°C , og sammenhold resultatet med tabeldata for vands damptrykskurve!

Svar. Antag en lukket beholder, der indeholder vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ og vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ i ligevægt ved 25°C . Vi betragter i dette system faseomdannelsen



Såfremt systemet er i ligevægt, og vanddampens partialtryk $p = p_m$, vil omdannelsen (a) være en **reversibel ligevægtsproces**; tilvæksten i entropi $\Delta S_{\text{univers}}$ vil derfor efter (4.33) være nul. Fra tabel opsøges termodynamiske standardværdier H_{298}^\ominus og S_{298}^\ominus for vand og vanddamp:

$$\begin{array}{ll} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) : & H_{298}^\ominus = -241.8 \text{ kJ/mol}; \quad S_{298}^\ominus = 188.7 \text{ J/mol K} \\ \text{H}_2\text{O}(\ell) : & -285.8 \text{ kJ/mol}; \quad 69.9 \text{ J/mol K} \end{array}$$

Systemets tilvækst i entropi $\Delta_r S_{298}$ beregnes med proceduren (4.30);

$$\Delta_r S_{298} = (188.7 - R \cdot \ln\left(\frac{p_m}{101325}\right)) - 69.9 = 118.8 - R \cdot \ln\left(\frac{p_m}{101325}\right) \text{ J/mol K}$$

Systemets reaktionsentalpi $\Delta_r H_{298}$ beregnes med proceduren (3.55); da processen forløber ved referencetemperaturen 298.15 K , indgår $\Delta_r c_p$ ikke i beregningen, og vi får

$$\Delta_r H_{298} = H_{298, \text{g}}^\ominus - H_{298, \ell}^\ominus = -241.8 - (-285.8) = 44.0 \text{ kJ/mol}$$

Betingelsen for ligevægt, og dermed for en reversibel omdannelse af vand til vanddamp, er nu efter (4.33)

$$\Delta_r S_{298} - \frac{\Delta_r H_{298}}{298.15} = 118.8 - R \cdot \ln\left(\frac{p_m}{101325}\right) - \frac{44000}{298.15} = 0 \quad (\text{b})$$

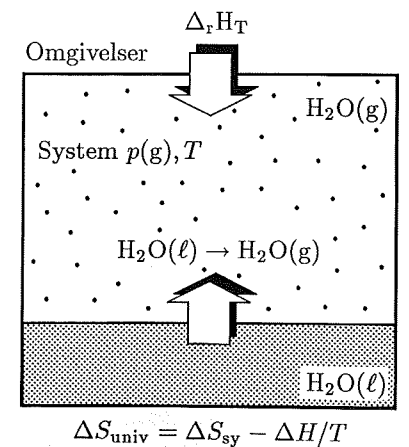
Denne ligning fastlægger ved reduktion partialtrykket af mættet vanddamp p_m med enhed (Pa)

$$\begin{array}{ll} \text{Partialtryk } p_m \text{ af mættet vanddamp beregnet ud fra (4.33)} & = 3180.7 \text{ Pa} \\ \text{Partialtryk fra tabel over vands damptryk} & = 3169.1 \text{ Pa} \end{array}$$

Det beregnede partialtryk p_m af mættet vanddamp afviger ca. **0.4%** fra den angivne tabelværdi.

Reversibel proces

$$\Delta S_{\text{system}} - \frac{\Delta H}{T} = 0$$



Figur 4.22. Ved reversibel faseomdannelse af vand til vanddamp er $\Delta S_{\text{sy}} - \Delta H/T = 0$; ved konstant p, T fastlægger denne betingelse partialtrykket af mættet vanddamp ved den givne temperatur T .

- 1. Ved en reversibel proces omdannes 2 kg is til 2 kg vand ved 0°C; isens smeltevarme er 6008 J/mol. Beregn $\Delta S_{univers}$, ΔS_{system} og $\Delta S_{omg.}$ for processen!
- 2. Et adiabatisk system indeholder 1 kg vand ved $\theta = 20^\circ\text{C}$. Ved omrøring udføres arbejdet W på systemet, der øger θ 1°C. Bestem $\Delta S_{univers}$, ΔS_{system} og $\Delta S_{omg.}$!
- 3. Givet reaktionen: $\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$; undersøg ud fra (4.33) om reaktionen kan forløbe spontant ved 25°C!
- 4. Tin Sn(s) kan forekomme i to allotrope former: Hvid Sn og grå Sn. Undersøg ud fra (4.33), hvilken tilstandsform, der er stabil ved 25°C!
- 5. Givet reaktionen: $\text{Hg}(\ell) \rightarrow \text{Hg}(\text{g})$. Beregn partialtrykket af mættet kviksølv damp p_m (Pa) ved 25°C ved brug af ligevægtsbetingelsen (4.33)!

Irreversibel proces

$$\Delta S_{\text{system}} - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

4.10 Entropibegrebet

Den klassiske termodynamik omhandler *alene* termodynamiske systemers **makroskopiske** egenskaber som f.eks. temperatur, tryk, volumen, indre energi og entropi. Den underliggende, molekylære forklaring på stoffernes egenskaber og egenskabsændringer behandles inden for den særlige disciplin, der kaldes **statistisk termodynamik**.

I termodynamikkens **anden hovedsætning** konstateres eksistensen af en tilstandsfunktion: **entropien** S . Denne tilstandsfunktion indføres derefter uden yderligere forklaring som en hensigtsmæssig regnestørrelse. I det følgende vil vi kortfattet se på entropiens statistiske natur, og herigennem prøve at opnå en – om end spæd – fysisk forståelse af denne, vanskeligt tilgængelige størrelse.

Mikrotilstande

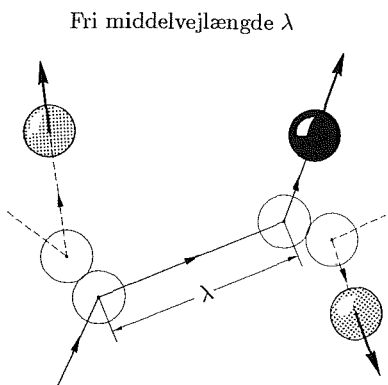
Den makroskopiske beskrivelse af et termodynamisk systems tilstand beskæftiger sig *ikke* med de enkelte atomers stedkoordinater og hastigheder. Det er imidlertid nyttigt at gøre sig følgende dobbelthed klart:

- *enhver* observeret **makrotilstand** af et system, f.eks. en ideal gas, reflekterer én øjeblikkelig **mikrotilstand** i systemet, bestemt af de enkelte partiklers energitilstand, placering og hastighed.
- til *én og samme* **makrotilstand** svarer et stort antal, Ω , **forskellige mikrotilstande** i systemet.

Vi kan med andre ord *ikke* udtale os om, hvilken mikrotilstand systemet er i, selv om systemets makrotilstand er kendt. Vi kan alene slutte, at mikrotilstanden er én af de Ω tilstande, der svarer til *samme*, aktuelle makrotilstand.

Antag nu, at vi til ethvert tidspunkt – f.eks. i form af en tabel – kendte placering og hastighed af hvert enkelt atom eller molekyle i et mol gas ved standardtilstanden. Denne tabel over gassens mikrotilstand ville da ændre sig med kaotisk hastighed. I en gas bevæger det enkelte atom eller molekyle sig typisk med en hastighed v på 1000 m/s (3600 km/h); se f.eks. figur 1.13. Den **fri middelvejlængde** λ – dvs. den gennemsnitlige vejlængde en gaspartikel bevæger sig mellem kollisioner – er ca. 10^{-7} m ($0.1 \mu\text{m}$) ved atmosfæretryk. Det enkelte atom eller molekyle i en gas ved standardtilstanden ændrer derfor i gennemsnit fart og baneretning omkring $v/\lambda = 10\,000\,000\,000$ gange pr. sekund!

Antallet af mulige **mikrotilstande** i et system med $6.02 \cdot 10^{23}$ partikler er ekstremt stort. Omvendt er der en overordentlig lille sandsynlighed for, at partiklerne til to forskellige tidspunkter kan genfindes i nøjagtig *samme* mikrotilstand. Sandsynligheden for at *samtliche* $6.02 \cdot 10^{23}$ partikler i et mol gas til samme tidspunkt befinder sig i det halve af det tilgængelige volumen, og her udøver det dobbelte tryk, er derfor overordentlig ringe. Det er her vigtigt at bemærke sig følgende: For en ideal gas er *alle* mikrotilstande principielt lige sandsynlige, også de mikrotilstande, hvor gassen samler sig i det halve volumen, og her udøver det dobbelte tryk.



Figur 4.23. Den fri middelvejlængde angiver den gennemsnitlige vejlængde λ en gaspartikel bevæger sig mellem to kollisioner; ved atmosfæretryk er $\lambda \approx 10^{-7}$ m. Dette betyder, at den enkelte gaspartikel typisk skifter fart og baneretning ca. 10 milliarder gange pr. sekund ved stuetemperatur.

Hvad er da årsagen til, at en gas erfaringsmæssigt fordeler sig jævnt over et tilgængeligt volumen, og tilsyneladende følger idealgaslovens makroskopiske tilstandsbeskrivelse til punkt og prikke?

Den sandsynlige uorden

At det må forholde sig således, kan vi bedst indse gennem en simpel analogi. Antag et spil kort, der er ordnet i en systematisk følge inden for hver af farverne: Spar 1,2,..., Hjertes 1,2,... osv. Dette arrangement af kortene svarer da netop til *én* mulig mikrotilstand af kortsættet. Blander vi omhyggeligt kortbunken, er der en meget lille sandsynlighed for, at vi genser netop *denne* mikrotilstand med en systematisk, ordnet kortfølge. Igen bemærker vi: sandsynligheden for, at kortene ligger i den oprindelige, ordnede følge efter en blanding er den *samme*, som sandsynligheden for, at enhver anden, *forud* given fordeling af kortene genfindes.

Da et kortspil – med sine 52 “partikler” – imidlertid har et overordentligt stort antal forskellige mikrotilstande svarende til *blandet*, og kun én mikrotilstand svarende til *ordnet*, anses dette sidste udfald af en blandeproces for en “umulig” hændelse. Ved omstikning af kortbunken, sker der en **spontan** ændring fra den *ordnede* tilstand til en *blandet* tilstand med “større grad af uorden”.

Boltzmanns ligning

Anden hovedsætnings postulat om entropiens stadige vækst, er nært forbundet med dette princip: Ved den **irreversible** proces føres systemet spontant mod det hyppigst forekommende sæt af mikrotilstande, der svarer til samme makrotilstand af systemet. Den makroskopiske ligevægtstilstand – hvor entropien har maksimum – er netop den tilstand, der er forbundet med det største antal forskellige mikrotilstande. Denne grundlæggende idé ligger bag **Boltzmanns ligning**, der definerer entropifunktionen S i den statistiske termodynamik

Boltzmanns ligning (4.34)

Entropien S af et termodynamisk system er defineret ved ligningen

$$S = k \cdot \ln(\Omega) \quad (\text{J/K})$$

hvor Ω angiver antal **mikrotilstande**, der svarer til den *samme*, aktuelle **makrotilstand**, og $k = R/\mathcal{N}$ er **Boltzmanns konstant**.

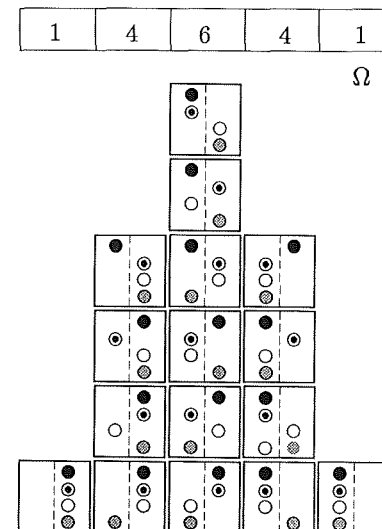
Entropien S kan i den statistiske fortolkning opfattes som et mål for “graden af uorden” i et termodynamisk system. Voksende entropi svarer til øget grad af molekylær uorden. Ved beregning af størrelsen Ω for et system skal der både tages hensyn til energiens kvantiserede fordeling på systemets elementære partikler, og til partiklernes fordeling i det tilgængelige volumen.

Kan entropien aftage?

I følge den **klassiske termodynamik** er enhver proces, der forløber spontant i et isoleret system, forbundet med en *tilvækst* i entropi; en spontan proces, der reducerer entropien i et isoleret system, er efter **Clausius’ ulighed** en “umulig” proces.

I den **statistiske termodynamik** er forholdet noget anderledes: En proces, der spontant reducerer entropien af et isoleret, termodynamisk system, er her mulig – processer af denne art er imidlertid overordentlig usandsynlige.

For at forstå denne, tilsyneladende modstridende, opfattelse af begrebet “umulig proces”, kan det være nyttigt – om end skitse-mæssigt – at undersøge et konkret eksempel med **Boltzmanns ligning** (4.34). Antag et isoleret system der indeholder 1 mol ideal gas i termodynamisk ligevægt ved tilstand (1). Hvad er sandsynligheden for, at en spontan tilstandsændring reducerer systemets entropiindhold med $\Delta S = 1 \text{ J/K}$?



Figur 4.24. Den sandsynlige uorden vist skematisk for en beholder med 4 indbyrdes uafhængige gaspartikler. Til et givet tidspunkt er sandsynligheden (6/16) for, at partiklerne er jævnt fordelt med to i hver halvdel af beholderen; sandsynligheden for, at alle partikler f.eks. er i venstre halvdel af beholderen, er kun (1/16).

$P = (\frac{1}{2})^n$	n	P
	2	0.25
	4	0.0625
	8	$4 \cdot 10^{-3}$
	16	$1 \cdot 10^{-5}$
	32	$2 \cdot 10^{-10}$

Figur 4.25. Sandsynligheden for, at n indbyrdes uafhængige gaspartikler samtidig befinder sig i den ene halvdel af et tilgængeligt volumen, aftager drastisk med voksende n . Sådanne udartede tilstande kendes derfor ikke i praktiske gassystemer, hvor n svarer til størrelsesordenen (mol), dvs. 10^{23} .

Vi forudsætter, at enhver konfiguration af gaspartikler i systemet er lige sandsynlig; antallet af mikrotilstande Ω_1 og Ω_2 , svarende til systemet i tilstand (1) hhv. i tilstand (2), er efter Boltzmanns ligning (4.34)

$$\Omega_1 = \exp\left(\frac{S_1}{k}\right); \quad \Omega_2 = \exp\left(\frac{S_2}{k}\right) \quad (4.35)$$

Forholdet Φ mellem antallet af mikrotilstande Ω_2 , der svarer til tilstand (2), og antallet af mikrotilstande Ω_1 , der svarer til tilstand (1), er da et mål for sandsynligheden af den spontane hændelse (1)→(2). Vi har derfor

$$\Phi \sim \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \sim \exp\left(\frac{S_2 - S_1}{k}\right) = \exp\left(\frac{-1}{k}\right) \sim 10^{-3.1 \cdot 10^{22}} \quad (4.36)$$

Boltzmanns konstant

$$k = \frac{R}{N} = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Sandsynligheden for en spontan reduktion af systemets entropi med 1 J/K er således overordentlig lille, grænsende til det "umulige". Ville vi prøve at opskrive Φ som et decimaltal 0.00...001, ville tallet med den her anvendte skrifttype blive ca. 4000 lysår langt efter kommaet!

Faseomdannelse og uorden

Ved en given temperatur er antallet af mulige mikrotilstande mindre i en **krystal**, end i en **væske**; smeltning af stoffer er derfor *altid* forbundet med en tilvækst i entropi. Når stoffer omdannes fra væske til **gas**, øges graden af uorden; en fordampningsproces er derfor *altid* forbundet med en tilvækst i entropi. Ved faseomdannelse i stofsystemer gælder det derfor alment, at

$$S_{\text{solid}} < S_{\text{liquid}} < S_{\text{gas}} \quad (4.37)$$

Gennem Boltzmanns ligning sammenknyttes den klassiske termodynamiks makroskopiske entropibegreb med den molekylære statistiske størrelse Ω , der angiver antallet af mikrotilstande svarende til samme makrotilstand. Denne sammenhæng kan i mange tilfælde udnyttes ved simple, kvalitative vurderinger af stoffernes egenskaber og opførsel.

■ Antag n mol **ideal gas**, der er i termodynamisk ligevægt ved temperaturen T (K). Gassens volumen er V (m^3), og gassens molære masse er M (kg/mol). Ud fra statistiske betragtninger er det eftervist, at antallet af mikrotilstande Ω , der svarer til ligevægtstilstanden, er bestemt af

$$\Omega = f(T, M, n) \cdot V^{nN} \quad (a)$$

hvor N er Avogadrokonstanten. Udled af (a) et udtryk for tilvæksten i entropi $\Delta S_{1,2}$ ved en isotherm ekspansion af gassen fra V_1 til V_2 !

Svar. Vi udtrykker $\Delta S_{1,2} = S_2 - S_1$ ved brug af Boltzmanns ligning (4.34); da processen forløber isotermt, er $f(T, M, n) = \text{konstant}$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln\left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1}\right) = k \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{nN} \quad (b)$$

$$\Delta S = n \cdot N \cdot k \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = n \cdot N \cdot \frac{R}{N} \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (c)$$

Dette, statistisk udledte resultat, er overensstemmende med det tidligere fundne, klassiske udtryk (4.22)

- 1. Hvad er sandsynligheden for, at kortene i et idealt blandet kortspil ligger i én bestemt, forud given rækkefølge?
- 2. Beregn værdien af Boltzmanns konstant k med den tidligere hyppigt anvendte enhed (cal/K)!
- 3. Bestem antallet af mikrotilstande Ω i a) 1 mol grafit C(s) og b) 1 mol diamant C(s); diskuter forskellen i entropi ved standardtilstanden!
- 4. Opsøg i tabel over termodynamiske standardværdier mindst 3 eksempler på, at uligheden (4.37) er opfyldt!
- 5. Bestem sandsynligheden for, at der i et mol ideal gas i ligevægt, spontant sker et fald i gassens entropi på 0.001 J/K!

Faseomdannelse

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

Sammenfatning

Den efterfølgende oversigt gengiver de vigtigste definitioner, begreber og beregningsudtryk, der er indført i kapitel 4.

Termodynamisk ligevægt ... Et system er i termodynamisk ligevægt, når det er i *samtidig termisk ligevægt, mekanisk ligevægt og kemisk ligevægt*.

Termisk ligevægt ... Et system er i termisk ligevægt, når systemet overalt har **samme temperatur** T , og denne temperatur er den samme som i omgivelserne, eller systemet er adiabatisk.

Mekanisk ligevægt ... Et system er i mekanisk ligevægt, når der *ikke* forekommer **uafbalancerede kræfter** i systemet.

Kemisk ligevægt ... Et system er i kemisk ligevægt, når der *ikke* i systemet spontant kan forløbe **kemiske reaktioner** eller **faseomdannelse**.

Reversibel proces ... En proces, som fører et system gennem tilstande, der kun **afviger infinitesimalt** fra **ligevægt**; ved reversible processer er $\Delta S = 0$ i det termodynamiske univers.

Irreversible processer ... Enhver proces, der *ikke* er reversibel, kaldes **irreversibel**; ved en irreversibel proces er $\Delta S > 0$ i det termodynamiske univers.

Termisk virkningsgrad ... $\eta = \frac{\text{Ydet arbejde på omgivelser}}{\text{Modtaget varme fra omgivelser}} = \frac{-W_{\text{kreds}}}{Q_h}$

For en **reversibel** Carnot kredspoc er

$$\eta = 1 + \frac{Q_3}{Q_1} = 1 - \frac{T_3}{T_1} \quad \text{og} \quad \sum \left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{rev}} = 0$$

Carnot's kredspoc ... En kredspoc, hvorunder et termodynamisk system vekselvirker med to varmereservoir, der har forskellig temperatur.

Anden hovedsætning ... Det er *umuligt* for et system, der gennemfører en **kredspoc**, at udføre et arbejde på omgivelserne ved kun at få tilført varme fra et reservoir.

Tredie hovedsætning ... Entropien af **kemisk rene** krystaller er **nul** ved det absolutte, termodynamiske nulpunkt 0 K.

Entropi S ... $dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$ (definition)

S er en **tilstandsfunktion** (egenskab)

$$dS_{\text{system}} \geq \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{system}} \quad (\text{Clausius' ulighed})$$

Clausius' ulighed ... $dS_{\text{system}} \geq \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{system}}$ (alment)

$$dS_{\text{system}} \geq 0 \quad (\text{adiabatisk system})$$

ΔS , **tilstandsændring** ... ΔS beregnes for en **reversibel** tilstandsændring; resultatet gælder for *enhver* proces, der forbinder **ligevægtstilstandene** (1) og (2)

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{rev}}$$

ΔS , temperaturændring ... ΔS ved en temperaturændring, der forbinder **ligevægtstilstandene** (1) og (2)

$$\Delta S_{1,2} = n c_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (p \text{ konstant})$$

$$\Delta S_{1,2} = n c_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (V \text{ konstant})$$

ΔS , ideal gas Ved en **isoterm** tilstandsændring med en **ideal gas** der forbinder **ligevægtstilstandene** (1) og (2), er tilvæksten i systemets entropi

$$\Delta S_{1,2} = nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nR \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

ΔS , faseomdannelse Ved en **isoterm** faseomdannelse, der forløber ved **konstant tryk** p , er tilvæksten i entropi

$$\Delta S = \frac{\Delta_r H_T}{T} \quad (T, p \text{ konstant})$$

Standardentropi S_{298}^\ominus Standardentropien S_{298}^\ominus angiver **molær entropi** ved **standardtrykket** $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$, og for opløste stoffer ved **standardkoncentrationen** $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$, når temperaturen er $T = 298.15 \text{ K}$. Fås ved **tabelopslag**.

Standardtilstand **Standardtilstanden** (p^\ominus, c^\ominus) er defineret ved trykket $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$ og for opløste stoffer ved koncentrationen $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$.

Standardentropi $S(T, p)$... For **faste** og **flydende** stoffer bestemmes $S(T, p)$ af

$$S(T, p) = S_{298}^\ominus + c_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right)$$

For **ideale gasser** korrigeres for trykkets indflydelse, og $S(T, p)$ bestemmes af

$$S(T, p) = S_{298}^\ominus + c_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{101325}\right)$$

Reaktionsentropi Reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ ved en **kemisk reaktion** eller **faseomdannelse** angiver systemets totale entropi i **sluttilstanden** minus systemets totale entropi i **begyndelsestilstanden**

$$\Delta_r S = \sum S(\text{produkter}) - \sum S(\text{reaktanter})$$

Ligevægtsbetingelse I Under en proces ved konstant **tryk** p og **temperatur** T , hvorunder der **alene** udføres **volumenarbejde** på et system, er følgende betingelse opfyldt

$$\Delta S_{\text{system}} - \frac{\Delta_r H_T}{T} : \begin{cases} > 0 & \text{irreversibel proces} \\ = 0 & \text{reversibel proces} \\ < 0 & \text{umulig proces} \end{cases}$$

Boltzmanns ligning $S = k \cdot \ln(\Omega)$ (J/K)

hvor Ω angiver antallet af **mikrotilstande**, der svarer til samme, aktuelle **makrotilstand** af systemet, og $k = R/N = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ er **Boltzmanns konstant**.

Faseomdannelse Ved faseomdannelse i stofsystemer gælder det alment, at **smeltning** og **fordampning** medfører en tilvækst i entropi, dvs.

$$S_{\text{krystal}} < S_{\text{liquid}} < S_{\text{gas}} \quad (\text{alment})$$

Eksempler

De følgende eksempler illustrerer, hvorledes stof der er gennemgået i kapitel 4 kan kombineres ved praktiske beregninger.

Eksempel 4.1

■ Omdannelse af tin ved lav temperatur – "Tinpest"

Det rene metal tin (*stannum* Sn) forekommer i to forskellige allotrope former. Ved høje temperaturer er den stabile form et **sølvhvidt metal** med ringe hårdhed. Denne modifikation, såkaldt "hvid tin" eller β -Sn, udfælder i et **tetragonalt** krystalgitter med densitet 7285 kg/m^3 . Ved lavere temperaturer er den stabile modifikation en grå, **metalloid** form. Denne lavtemperatur modifikation, såkaldt "grå tin" eller α -Sn, udfælder i et **kubisk** krystalgitter med densitet 5769 kg/m^3 .

Omdannelsen fra hvid tin til grå tin ved lave temperaturer foregår normalt meget langsomt; under omdannelsestemperaturen kan hvid tin således være *holdbar* gennem lang tid, indtil der dannes eller tilføres **kim** af grå tin. Er omdannelsen begyndt, vil den langsomt brede sig. Da densiteten af grå tin er mindre end af hvid tin, viser omdannelsen sig i form af byld-agtige udvækster på overfladen af det hvide tin. Denne omdannelse til grå tin ved lave temperaturer kaldes derfor i daglig tale for "tinpest".

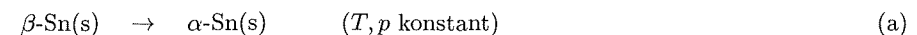
Opgave. Beregn ud fra termodynamiske standardværdier for α -Sn og β -Sn den temperatur T_{omd} , hvor hvid tin og grå tin er i termodynamisk ligevægt, og angiv, hvilket temperaturområde der byder på risiko for "tinpest"!

Forudsætninger. Termodynamiske standardværdier for α -Sn og β -Sn er ifølge data fra Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*

Metal	Kem. bet.	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	S_{298}^\ominus (J/mol K)	c_p (J/mol K)
Grå tin	α -Sn(s)	-1.98	44.3	25.8
Hvid tin	β -Sn(s)	0.00	51.2	27.0

Ved beregning af omdannelsestemperatur T_{omd} forudsættes termodynamisk ligevægt i systemet, og der set bort fra forsinket omdannelse som følge af manglende kimdannelse.

Løsning. Omdannelsestemperaturen T_{omd} angiver den temperatur, hvor der er termodynamisk ligevægt mellem de to tin-modifikationer; vi søger derfor at bestemme den temperatur T , hvor omdannelsen fra hvid tin til grå tin forløber reversibelt (ligevægt)



Reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ for omdannelsen (a) udtrykkes som funktion af temperaturen T ; ved brug af proceduren (3.55) fås

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T &= \Delta_r H_{298}^\ominus + \Delta_r c_p \cdot (T - 298.15) & (\text{J/mol}) \\ \Delta_r H_T &= (-1980 - 0.0) + (25.8 - 27.0) \cdot (T - 298.15) = -1622 - 1.2 \cdot T & (\text{J/mol}) \end{aligned}$$

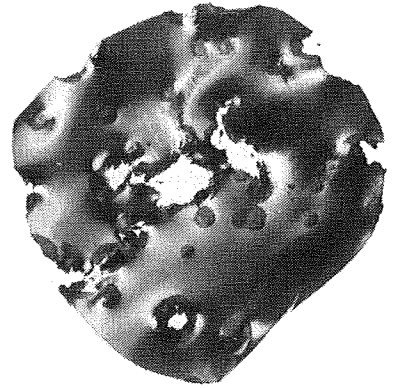
Reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ bestemmes af (4.30), idet temperaturen T indføres som variabel

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T &= \Delta_r S_{298}^\ominus + \Delta_r c_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) & (\text{J/mol K}) \\ \Delta_r S_T &= (44.3 - 51.2) + (25.8 - 27.0) \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) = -0.06 - 1.2 \cdot \ln(T) & (\text{J/mol K}) \end{aligned}$$

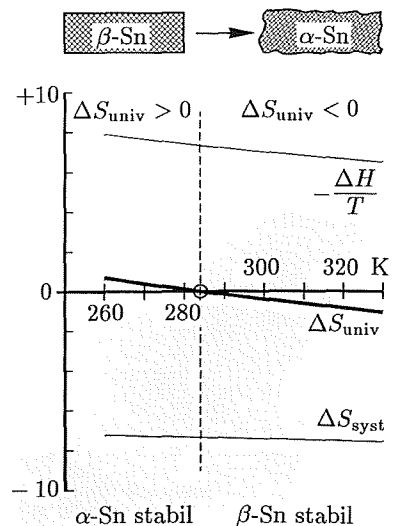
Vi kan nu benytte ligevægtsbetingelsen (4.33). Ved en reversibel omdannelse er den totale entropitilvækst i system + omgivelser nul; udtrykkes denne betingelse ved indsætning af $\Delta_r H_T$ og $\Delta_r S_T$, fås

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{omg}} = (-0.06 - 1.2 \cdot \ln(T)) - \frac{-1622 - 1.2 \cdot T}{T} = 0 \quad (\text{b})$$

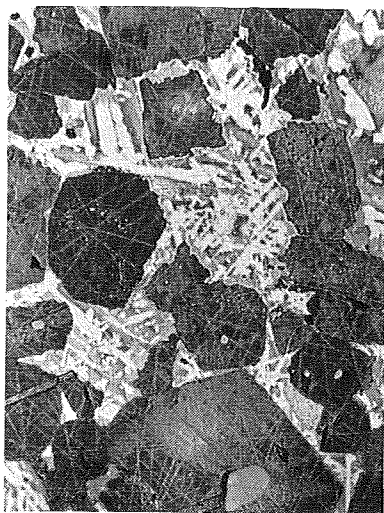
$$\Delta S_{\text{univers}} = 1.14 - 1.2 \cdot \ln(T) + 1622 \cdot T^{-1} = 0 \quad (\text{c})$$



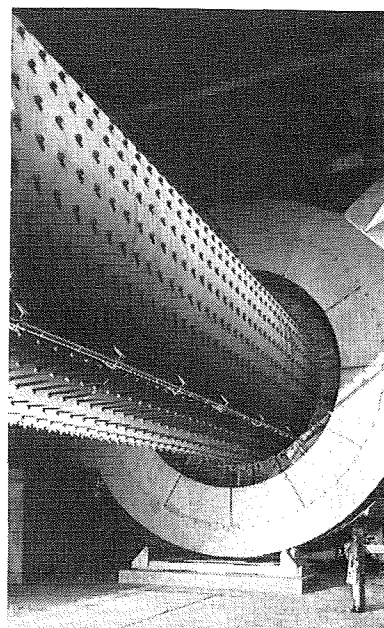
Figur 4.26. Angreb af tinpest på et emne af hvid β -Sn; de viste områder under nedbrydning består af grå α -Sn, der er den termodynamisk stabile form af tin ved temperaturer under ca. 14°C .



Figur 4.27. Bestemmelse af tins stabilitet, eksempel 4.1. For $T < 287 \text{ K}$ er α -Sn stabil, idet den undersøgte omdannelse af hvid tin til grå tin sker spontant i dette temperaturområde ($\Delta S_{\text{univ}} > 0$).



Figur 4.28. På planslebne, overfladeætsede cementklinker kan de enkelte klinkerminerale ses i mikroskop. Den lyse grundmasse består af C_3A og C_4AF ; i grundmassen er indlejret mørkere krystaller af C_2S og C_3S . Forstørrelse 700 \times .



Figur 4.29. Moderne rørmølle til formaling af portlandcement; bemærk størrelsesforholdet til personen på gulvet. Møller af denne art kan formale 100-200 tons cementklinker pr. time.

Af denne ligning kan ligevægtstemperaturen T bestemmes iterativt, f.eks. ved brug af **Newton-Raphson's** metode (se *Matematisk tillæg A.3*). Som løsning til (c) findes $T_{\text{omd}} \approx 287 \text{ K}$ (14°C). Det kan dermed forventes, at der er potentiel risiko for tinpest ved temperaturer $\theta < \text{ca. } 14^\circ \text{C}$.

Diskussion. Ifølge Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* kan det metalliske, hvide tin omdannes ved temperaturer under 13.2°C ; en ødelæggende omdannelse sker imidlertid kun, såfremt der ved lavere temperaturer er dannet kim af den grå α -Sn. Holleman-Wiberg angiver, at den maksimale omdannelseshastighed optræder ved ca. -45°C .

Tinpest har været årsag til ødelæggelse af mange tingenstande i kolde egne; fænomenet er bl.a. aktuelt ved opbevaring af kunstgenstande i uopvarmede bygninger.

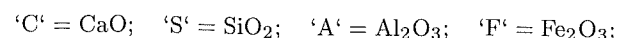
Eksempel 4.2

■ Afvanding af gips ved formaling af portlandcement

Portlandcement fremstilles ved brænding af ler- og kalkholdige materialer. Under brændingen ved $1400\text{--}1500^\circ \text{C}$ **sintrer** råmaterialerne til kugleformede **cementklinker**; under sintringen dannes de **calciumsilikater** og **calciumaluminater**, der udgør bindemiddelfasen i portlandcement. De fire vigtigste af disse såkaldte **klinkerminerale** med bindemiddellegenskaber er

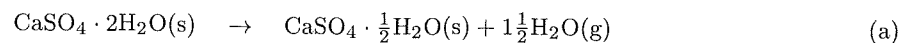
Betegnelse	Kemisk sammensætning	Cementkemisk betegnelse	Typisk indhold
Tricalciumsilikat	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	55 %
Dicalciumsilikat	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	20 %
Tricalciumsilikat	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	7 %
Tetracalciumaluminoferrit	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	9 %

I de hyppigt anvendte cementkemiske betegnelser benyttes følgende "forkortelser" for oxider i klinkerminerale



Efter brændingen formales de kugleformede cementklinker til en typisk partikelstørrelse på $10 \mu\text{m}$. Under formalingen tilsættes 2-5 vægt-% **gips** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Denne gipstilsætning er nødvendig for at give cementen de ønskede brugsegenskaber. Klinkermineralet C_3A reagerer meget hurtigt med vand; en beton fremstillet af cement *uden* gipstilsætning vil derfor afbinde og stivne i løbet af få minutter. Denne hurtige afbinding ved C_3A -reaktion kaldes "lynafbinding". Lynafbinding gør en beton uanvendelig. Ved tilsætning af gips **retarderes** C_3A -reaktion, således at betonen kan udstøbes og bearbejdes flere timer efter blandingen.

Formaling af cementklinker sker i store **kuglemøller**. Under formalingen kan temperaturen i møllen stige til 100°C og derover som følge af den voldsomme mekaniske bearbejdning. En langvarig, høj temperatur under formalingen kan medføre hel eller delvis **afvanding** af den tilsatte gips gennem følgende omdannelse



Ved afvanding dannes **hemihydrat** $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, der svarer til stukgips. En portlandcement der indeholder større mængder hemihydrat kan udvise "falsk afbinding" og hurtig stivnen ved opblanding med vand. Fænomenet falsk afbinding skyldes, at hemihydratet optager vand og gendanner dihydratet $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Falsk afbinding i en beton kan bevirke, at det er vanskeligt at styre betonens konsistens og bearbejdelse.

Opgave. Gennemfør en beregningsmæssig vurdering af, hvilken maksimal temperatur θ ($^\circ \text{C}$) gipsen kan udsættes for under formalingen, såfremt afvanding efter reaktionsskema (a) ikke må forekomme. Ved beregningen kan det forudsættes, at vanddampens partialtryk er 1 atm ved omdannelsestemperaturer over 100°C .

Forudsætninger. Ved beregningen undersøger vi betingelsen for, at afvandingsreaktionen (a) forløber reversibelt; denne vurdering giver **ingen** information om, hvor hurtigt en evt. afvanding vil ske! – vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ forudsættes at være en ideal gas.

Følgende termodynamiske standardværdier benyttes for reaktanter og produkter i reaktionsskema (a)

Komponent	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	S_{298}^\ominus (J/mol K)	c_p (J/mol K)
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2021.1	194.0	186.2
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-1575.2	130.5	119.7
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.7	33.6

Løsning. Reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ for afvandingsreaktionen (a) beregnes gennem proceduren (3.55); den søgte ligevægtstemperatur T indføres herved som en ubekendt variabel

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = -1575.2 - 1\frac{1}{2} \cdot 241.8 - (-2021.1) = 83.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r c_p = 119.7 + 1\frac{1}{2} \cdot 33.6 - 186.2 = -16.1 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r H_T = 83200 + (-16.1) \cdot (T - 298.15) = 88000 - 16.1 \cdot T \text{ (J/mol)}$$

Reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ bestemmes tilsvarende gennem proceduren (4.30); temperaturen T indføres som en ubekendt variabel, og vanddampens partialtryk ansættes til $p = 101325 \text{ Pa}$. Størrelsen $\Delta_r c_p$ overføres fra den foranstående beregning af $\Delta_r H_T$.

$$\Delta_r S_{298}^\ominus = (130.5 + 1\frac{1}{2} \cdot 188.7) - 194.0 = 219.6 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r S_T = 219.6 + (-16.1) \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) = 311.3 - 16.1 \cdot \ln(T) \text{ (J/mol K)}$$

Vi kan nu bestemme temperaturen T_a , hvor afvandingsreaktionen (a) forløber reversibelt, dvs. som en ligevægtsreaktion. Ved indsætning i den termodynamiske ligevægtsbetingelse (4.33) fås betingelsen

$$\Delta_r S_T - \frac{\Delta_r H_T}{T} = (311.3 - 16.1 \cdot \ln(T)) - \frac{88000 - 16.1 \cdot T}{T} = 0 \quad (\text{b})$$

$$327.4 - 16.1 \cdot \ln(T) - 88000 \cdot T^{-1} = 0 \quad (\text{c})$$

Løses denne ligning i T ved iteration (se *Matematisk tillæg: A3*), fremkommer den søgte omdannelsestemperatur: $T_a \approx 380 \text{ K}$ (107°C). Ud fra de givne data og forudsætninger må det derfor antages, at der kan optræde **begyndende afvanding** af gipsen ved temperaturer over ca. 107°C . Den hastighed, hvormed afvandingen finder sted, kan ikke bedømmes på dette grundlag.

Diskussion. Ved vurdering af det fundne resultat er det vigtigt at bemærke følgende: Afvandingstemperaturen T_a for dihydrat afhænger af vanddampens partialtryk $p(\text{H}_2\text{O})$ i den omgivende atmosfære. I eksemplet forudsættes $p(\text{H}_2\text{O}) \approx 101325 \text{ Pa}$; denne forudsætning er valgt, fordi man i praksis tilfører cementmøller begrænsede mængder forstøvet vand under formalingen for at modvirke afvanding af gipsen.

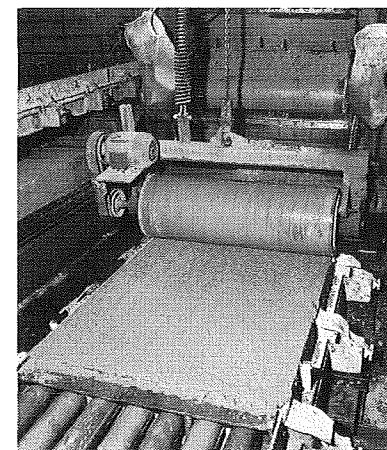
Sænkes partialtrykket af vanddamp i den omgivende atmosfære, formindskes T_a , dvs. afvandingen sætter ind ved en lavere temperatur. Ved meget lav luftfugtighed, kan afvandingen således indtræde allerede ved stuetemperatur. Det kan iøvrigt være nyttigt at sammenholde de gennemførte beregninger med eksempel 3.4 og eksempel 4.4, der begge berører samme problemstilling.

Eksempel 4.3

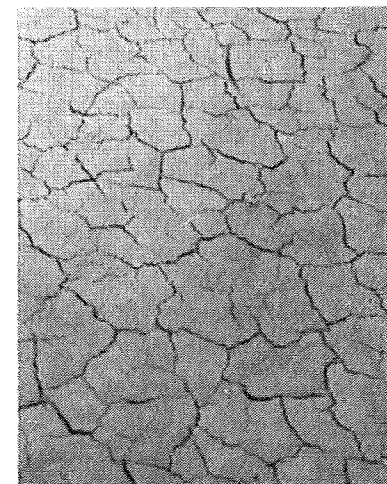
■ Edb-funktion til beregning af mættet vanddamp partialtryk

Beton er en blanding af **cement**, **vand** og et **tilslag** af sand og sten. Den aktive bindemiddelfase udgøres af blandingen af cement og vand, den såkaldte **cementpasta**.

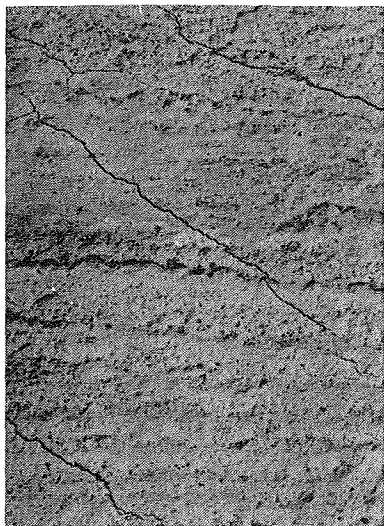
De første timer efter udstøbningen er en beton plastisk og deformerbar. Afbindingen – det tidspunkt hvor betonen stivner og bliver formfast – vil normalt indtræde 3-5 timer efter blandetidspunktet. I perioden omkring og umiddelbart efter afbindingen er betonens styrke meget lav. Udsættes en beton for kraftig udtørring i denne periode, kan der fremkomme ødelæggende revnedannelser i overfladen af de udstøbte emner. Revner af denne art opstår ved såkaldt "plastisk svind", fremkaldt af kapillære trækspændinger i den hærdenede cementpasta. Plastiske svindrevner er især et problem ved betonstøbning under forhold med **lav luftfugtighed** og **høj vindhastighed**, idet disse faktorer bevirker en hurtig udtørring af betonens overflade.



Figur 4.30. Udstøbning, komprimering og afretning af betonelement. Ved betonarbejder er den friske betons konsistens og bearbejdighed afgørende for den opnåede kvalitet; selv beskedne variationer i cementens afbindingsegenskaber kan give anledning til vanskeligheder under støbearbejdet.



Figur 4.31. Plastisk svind med revnedannelser er et velkendt fænomen i naturen, og ses f.eks. ved sommerudtørring af ler- eller siltholdige aflejringer. Billedet viser plastiske svindrevner i en udtørret søbund.



Figur 4.32. Plastiske svindrevner i overfladen af et brodæk; revner skyldes udtørring i den periode, hvor betonen endnu er plastisk. Svindrevner nedsætter betonens holdbarhed under fugt- og frostpåvirkning.

For at modvirke revneskader som følge af plastisk svind, stilles der ved de fleste betonarbejder krav om, at den nystøbte beton skal beskyttes mod udtørring. Dette gælder både for beton, der støbes *in situ* ("på byggeplads"), og for beton, der anvendes ved **industriell produktion** af elementer, rør, fliser m.v. I denne sammenhæng kræves der hyppigt en beregningsmæssig vurdering af fordampningshastigheden fra betonoverflader under forskellige klimaforhold. I vurderinger af denne art indgår vands **damptrykskurve** som en vigtig beregningsstørrelse. Ved edb-beregninger er det derfor ønskeligt at kunne udtrykke damptrykskurven på analytisk form: $p = p(T)$.

Opgave. Udled ved termodynamiske betragtninger et analytisk udtryk for partialtrykket p (Pa) af mættet vanddamp som funktion af temperaturen θ ($^{\circ}\text{C}$) i temperaturområdet $0 - 100^{\circ}\text{C}$

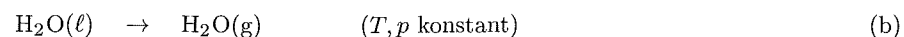
$$p = p(\theta) \quad (\text{Pa}); \quad 0 \leq \theta \leq 100^{\circ}\text{C} \quad (\text{a})$$

og formuler herudfra en edb-funktion $p_{\text{vap}}(T)$, der ved kald med argument: θ ($^{\circ}\text{C}$) returnerer partialtrykket p af mættet vanddamp ved den pågældende temperatur; sammenlign beregnede værdier fra $p_{\text{vap}}(T)$ med tabelværdier for partialtrykket af mættet vanddamp i temperaturområde $0 - 100^{\circ}\text{C}$!

Forudsætninger. Vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ forudsættes at være en **ideal gas** i det aktuelle temperaturområde $0 - 100^{\circ}\text{C}$. Ved beregningerne benyttes følgende termodynamiske standardværdier for H , S og c_p fra Atkins: *Physical Chemistry*

Komponent		H_{298}^{\ominus} (kJ/mol)	S_{298}^{\ominus} (J/mol K)	c_p (J/mol K)
Vanddamp	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	-285.83	69.91	75.29
Vand	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82	188.83	33.58

Løsning. Vi undersøger en fordampningsproces, hvor vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ omdannes til vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ved konstant temperatur T og tryk p



Vanddampen forudsættes at være en **ideal gas**. Reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ bestemmes gennem proceduren (3.55), hvorved temperaturen T indføres som en variabel. Det simple reaktionsskema (b) gør det muligt at opskrive $\Delta_r H_T$ direkte

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^{\ominus} + \Delta_r c_p \cdot (T - 298.15) \quad (\text{J/mol})$$

$$\Delta_r H_T = (-241820 - (-285830)) + (33.58 - 75.29) \cdot (T - 298.15) \quad (\text{J/mol})$$

$$\Delta_r H_T = 56446 - 41.71 \cdot T \quad (\text{J/mol})$$

Dernæst bestemmes reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ ved brug af proceduren (4.30); vi indfører her både temperaturen T og vanddampens partialtryk p som variable. I udtrykket benyttes symbolet p^{\ominus} for standardtrykket 101325 Pa

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298}^{\ominus} + \Delta_r c_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)_g \quad (\text{J/mol K})$$

$$\Delta_r S_T = (188.83 - 69.91) + (33.58 - 75.29) \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)_g \quad (\text{J/mol K})$$

$$\Delta_r S_T = 356.57 - 41.71 \cdot \ln(T) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)_g \quad (\text{J/mol K})$$

Ud fra ligevægtsrelationen (4.33) kan vi nu opstille betingelsen for, at fordampningsprocessen (a) forløber reversibelt, svarende til fase-ligevægt mellem vand og vanddamp

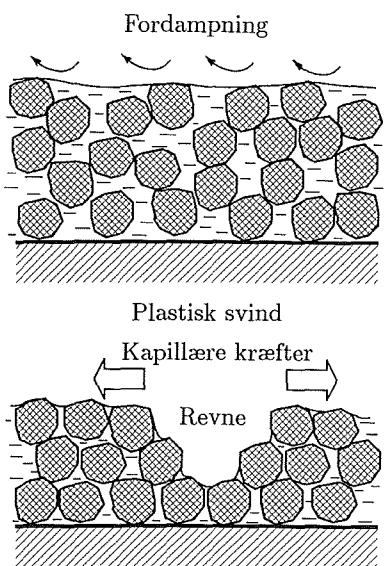
$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{omg}} = \Delta S_{\text{system}} - \frac{\Delta_r H_T}{T} = 0 \quad (\text{c})$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = 356.557 - 41.71 \cdot \ln(T) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right) - \frac{56446 - 41.71 \cdot T}{T} = 0 \quad (\text{d})$$

Efter reduktion og isolering af vanddampens partialtryk p , fremkommer den søgte relation (a) mellem p og T

$$p = p^{\ominus} \cdot \exp(47.905 - 5.017 \cdot \ln(T) - 6789.3 \cdot T^{-1}) \quad (\text{Pa}) \quad (\text{e})$$

hvor $p^{\ominus} = 101325$ Pa. Vi kan dernæst udforme en edb-funktion $p_{\text{vap}}(T)$ i pseudo-kode, der simpelt kan omskrives til f.eks. *Pascal*, *Comal* eller *C*.



Figur 4.33. Dannelse af svindrevne, skematisk. Udtørres et vandmættet partikelsystem, opstår der et kapillært undertryk i porevæsken pga. vandets overfladespænding. Partiklerne påvirkes derved af kapillærkræfter, der kan fremkalde svind og evt. revnedannelser.

```
FUNCTION pvap(T:real):real; (* damptryksfunktion *)
const PSTAN = 101325; (* p^{\ominus} værdi *)
      KA = 47.905; KB = -5.017; KC = -6789.3; (* konstanter *)
begin
  T := T + 273.15; (* ^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{K} *)
  if (T < 273.15) or (T > 373.15) (* test område *)
  then writeln('Out of range'); (* fejludskrift *)
  else
    pvap := PSTAN * exp(KA + KB * ln(T) + KC / T); (* beregn værdi *)
  end; (* returner værdi *)
```

Den udviklede funktion $p_{\text{vap}}(T)$ kan derefter testes overfor tabeldata. Sammenholdes beregnede værdier af mættede vanddampes partialtryk med de angivne tabelværdier, findes følgende overensstemmelse i temperaturområdet $0 - 100^{\circ}\text{C}$

Temperatur	0	20	40	60	80	100	$^{\circ}\text{C}$
p (tabel)	611	2339	7381	19932	47373	101320	Pa
p (beregnet)	620	2372	7475	20136	47663	101311	Pa
$ \Delta $	1.5	1.4	1.3	1.0	0.6	0.0	%

Beregning af mættede vanddampes partialtryk p med den udviklede funktion $p_{\text{vap}}(T)$ giver en største afvigelse $|\Delta|$ på ca. 1.5% i temperaturområdet $0 - 100^{\circ}\text{C}$.

Diskussion. I den gennemførte beregning har vi anvendt "rå" data for termodynamiske standardværdier, og der er ikke korrigeret for varmfyldens temperaturafhængighed. Vi skal i eksempel 5.4 se, hvorledes vands damptrykskurve kan udtrykkes med høj præcision gennem en lidt mere forfinet beregningsmetode.

Eksempel 4.4

■ Differentialtermisk analyse af cementpasta – DTA

Ved laboratorieundersøgelse af materialer anvendes hyppigt **differentialtermisk analyse**. Ved denne måling kan man bl.a. identificere sammensætningen af materialer og undersøge deres temperaturbestandighed.

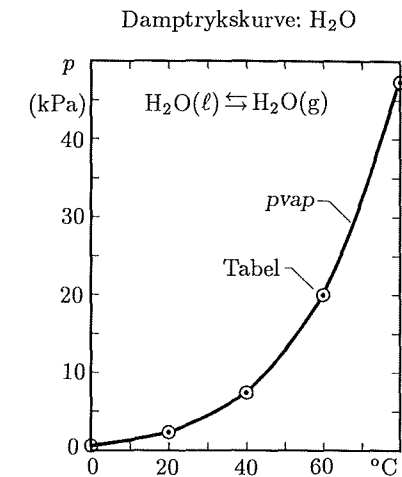
Differentialtermisk analyse, normalt forkortet "DTA", er baseret på følgende måleprincip: I en ovnkappe anbringes to ens, små digler. I hver digel er der monteret et **termoelement**, således at digeltemperaturen kan registreres. I den ene digel anbringes den materialeprøve, der skal undersøges; i den anden digel anbringes en tilsvarende mængde af et **inaktivt stof** som f.eks. rutil, TiO_2 . Den benyttede prøvestørrelse er typisk nogle få milligram.

Ovnkappen opvarmes nu med **konstant hastighed**, normalt fra 2 til 10°C pr. minut. Under opvarmningen måles temperaturforskellen $\Delta\theta$ mellem den aktive og den inaktive prøve.

Sker der under opvarmningen **exoterme** eller **endoterme** reaktioner i den undersøgte materialeprøve, vil dette give sig tilkende ved en **temperaturforskellen $\Delta\theta$** mellem de to digler. En endoterm, varmforsørgende faseomdannelse i materialet vil f.eks. bevirke, at diglen med den aktive prøve får en lidt lavere temperatur end den inaktive referenceprøve. Tilsvarende vil en exoterm, varmeudviklende reaktion i materialet medføre, at den aktive prøve får en lidt højere temperatur end den inaktive referenceprøve. Når en omdannelse er afsluttet, får de to digler atter samme temperatur under den videre opvarmning.

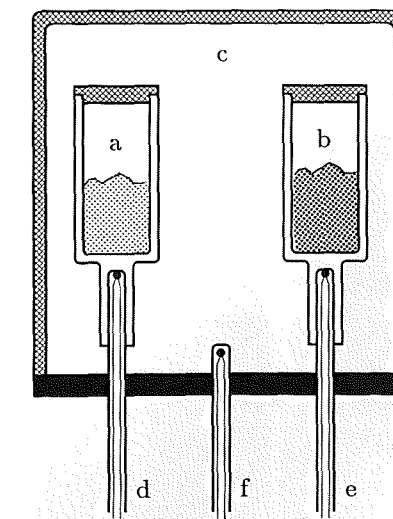
Ved grafisk afbildning af differens temperaturen $\Delta\theta$ som funktion af digeltemperaturen, fremkommer et såkaldt **DTA-diagram**. Dette diagram viser med typiske "peak" de **faseomdannelse** og **reaktioner**, der sker under opvarmningen af materialeprøven. Ved måling af arealet under de optegnede "peak" på DTA-kurven, kan man efter passende kalibrering bestemme **reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$** for de enkelte omdannelser eller reaktioner.

Ved DTA-analyse af en fintformalet prøve af hærdnet cementpasta eller beton er det muligt at vurdere karboniseringsgraden, indholdet af calciumhydroxid, indholdet af dannede silikathydrater og aluminathydrater m.v. DTA-analysen anvendes derfor

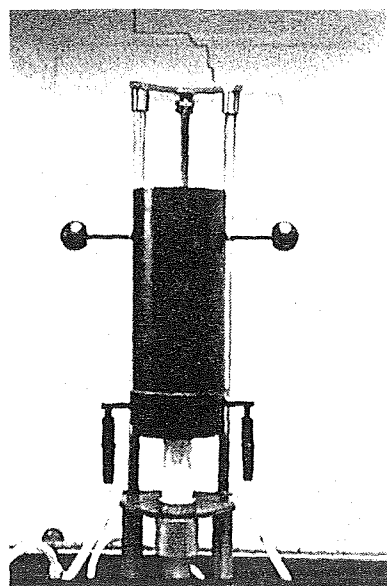


Figur 4.34. Vands damptrykskurve beregnet med funktionen $p_{\text{vap}}()$, udledt i eksempel 4.3; tabelværdier \odot er indtegnede til sammenligning.

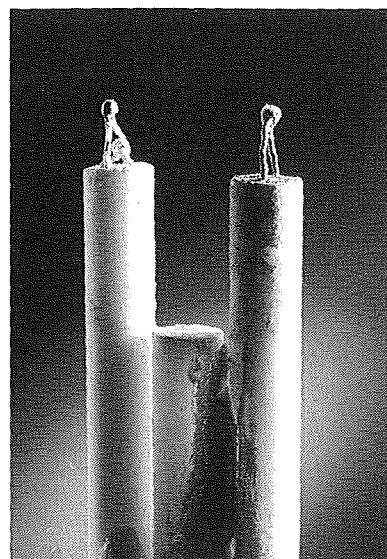
DTA-analyse



Figur 4.35. Ovnkappe (c) med digler (a) og (b) til differentialtermisk analyse DTA. Diglen (a) indeholder et inaktivt stof, og (b) indeholder materialeprøven. Ved en reaktion eller faseomdannelse i prøven (b), fremkommer der en temperaturforskellen $\Delta\theta$ mellem de to digler; $\Delta\theta$ registreres med termoelementerne (d) og (e).



Figur 4.36. Eksempel på udstyr til differentialtermisk analyse DTA; billedet viser ovnopstilling med digler, samt udstyr til automatisk registrering af T og ΔT i de to digler.



Figur 4.37. Termopar til registrering af temperaturforskelle mellem aktiv og inaktiv prøve ved DTA-analyse.

hyppigt ved undersøgelse af bindemiddelfasen i hærdnet konstruktionsbeton, f.eks. i forbindelse med holdbarhedsundersøgelser.

Opgave. En fintformet prøve af hærdnet beton skal undersøges ved DTA-måling. Undersøgelsen sigter bl.a. mod at bestemme karboniseringsgraden af den pågældende betonprøve (se eksempel 1.4). Prøvens indhold af calciumhydroxid Ca(OH)_2 viser sig ved et endotermt peak, der begynder omkring 500°C . Dette peak fremkommer, fordi der forbruges varme til afvandning af Ca(OH)_2 ved reaktionen



Ved karbonatisering af beton omdannes Ca(OH)_2 langsomt til CaCO_3 under optagelse af luftens kuldioxid CO_2 . I en karbonatiseret beton vil DTA-diagrammet derfor udvise et karakteristisk peak ved den temperatur, hvor den dannede calciumcarbonat CaCO_3 dekomponerer og afgiver CO_2



Bestem beregningsmæssigt den omtrentlige temperatur $\theta^\circ\text{C}$, hvor DTA-kurven kan forventes at vise et peak, der afslører et evt. indhold af calciumcarbonat CaCO_3 i prøven!

Forudsætninger. Reaktionsskemaet (b) viser, at ligevægten ved dekomponering af CaCO_3 må afhænge af CO_2 -gassens partialtryk i diglen. Atmosfærisk luft har et naturligt indhold af CO_2 på ca. 0.03 vol% (se tabel 1.4). Dette svarer til CO_2 -partialtrykket

$$p(\text{CO}_2) \approx 0.03 \cdot 10^{-2} \cdot 101325 \text{ Pa} = 30 \text{ Pa}$$

Ved dekomponering af CaCO_3 frigøres CO_2 i den formalede prøve; herved øges partialtrykket af CO_2 i diglen, således at ligevægten forskydes mod venstre i reaktionsskema (b). Først ved et partialtryk $p(\text{CO}_2) \approx 1 \text{ atm}$ kan der ske uhindret omdannelse af CaCO_3 i den delvist aflukkede digel. DTA-kurvens peak for dekomponering af CaCO_3 må derfor forventes at begynde ved den temperatur θ , hvor reaktionen (b) er i ligevægt ved et CO_2 -partialtryk på 101325 Pa.

Beregningerne gennemføres med følgende tabellata for komponenternes termodynamiske standardværdier

Komponent	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	S_{298}^\ominus (J/mol K)	c_p (J/mol K)
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	213.6	37.1
$\text{CaO}(\text{s})$	-635.5	39.7	42.8
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1206.9	92.9	81.9

Ved beregninger forudsættes CO_2 -gassen at være ideal; der forudsættes opbygget en ren CO_2 -atmosfære i diglen under dekomponering af CaCO_3 , dvs. $p(\text{CO}_2) \approx 101325 \text{ Pa}$. Ved beregninger forudsættes konstant varmekapacitet c_p i det aktuelle temperaturområde.

Løsning. Vi søger at bestemme den temperatur T , hvor dekomponering af CaCO_3 efter reaktionsskema (b) forløber reversibelt (ligevægt). Reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ bestemmes gennem proceduren (3.55); herved indføres temperaturen T som en ukendt variabel

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = (-393500 - 635500) - (-1206900) = 177900 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r c_p = (37.1 + 42.8) - 81.9 = -2.0 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r H_T = 177900 - 2.0 \cdot (T - 298.15) = 178496 - 2.0 \cdot T \quad (\text{J/mol})$$

Tilsvarende bestemmes reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ gennem proceduren (4.30); da $p(\text{CO}_2)$ sættes til 101325 Pa, er bidraget $-R \cdot \ln(p/p^\ominus) = 0$. Ved beregningen benyttes den foran bestemte værdi for $\Delta_r c_p$.

$$\Delta_r S_{298}^\ominus = (213.6 + 39.7) - 92.9 = 160.4 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r S_T = 160.4 - 2.0 \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) = 171.8 - 2.0 \cdot \ln(T) \quad (\text{J/mol K})$$

Ligevægt for reaktionen (b) betyder efter (4.33), at entropitilvækst i system + omgivelser er nul. Vi har dermed betingelsen

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{omg}} = \Delta_r S_T - \frac{\Delta_r H_T}{T} = 0 \quad (\text{c})$$

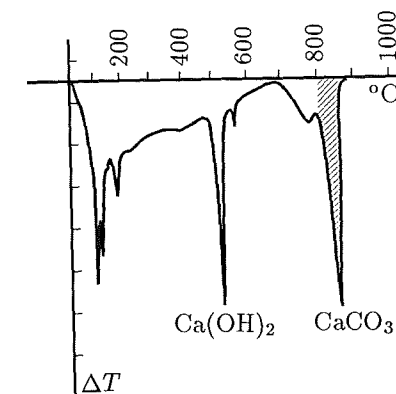
$$\Delta S_{\text{univers}} = 171.8 - 2.0 \cdot \ln(T) - \frac{178496 - 2.0 \cdot T}{T} = 0 \quad (\text{d})$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = 173.8 - 2.0 \cdot \ln(T) - 178496 \cdot T^{-1} = 0 \quad (\text{e})$$

Løsning af denne ligning i T kan f.eks. ske ved Newton-Raphson iteration (se Matematisk tillæg, A.3); herved findes ligevægtstemperaturen $T \approx 1117 \text{ K}$ (844°C).

Idet $\Delta_r H_T > 0$ for reaktionen, kan dekomponering af CaCO_3 forventes at give sig tilkende ved et endotermt peak på DTA-kurven i området fra ca. 850°C og opefter. Udseendet af dette peak vil afhænge af det anvendte måleudstyr, af den benyttede opvarmingshastighed og af prøvestørrelsen.

Diskussion. Den fundne værdi for dekomponering af calciumcarbonat CaCO_3 er overensstemmende med eksperimentelt bestemte værdier ved DTA-analyser. P.D.Garn: *Thermoanalytical Methods of Investigation* angiver eksempelvis omdannelsestemperaturen 875°C for processen. I hosstående figur er der gengivet et DTA-diagram for delvist karbonatiseret cementpasta. I denne figur genfindes det netop beregnede peak ved ca. 850°C .



Figur 4.38. DTA-analyse af hærdnet, delvis karbonatiseret cementpasta. Det viste, skraverede peak over 800°C viser dekomponering af CaCO_3 ; dekomponering af Ca(OH)_2 ses som et peak ved ca. 500°C .

Eksempel 4.5

■ Damptryk af metallet kviksølv – hygiejnisk grænseværdi

Organiske og uorganiske stoffer, der dagligt anvendes i laboratorium og i produktion, kan være sundhedsfarlige. Mange giftige stoffer har en karakteristisk lugt, og kan umiddelbart opdages med sanserne, hvis de er tilstede i farlig koncentration. Andre stoffer er helt lugtfrie, selv i livstruende koncentrationer. Et eksempel herpå er kviksølv Hg.

Kviksølv finder udstrakt anvendelse i instrumenter til laboratoriebrug. Letsindig omgang med kviksølv kan medføre indånding af kviksølvdampe i en koncentration, der udgør en alvorlig sundhedsrisiko. Som det eneste metal er kviksølv flydende ved rumtemperatur; metallets damptryk er ved rumtemperatur så højt, at luften kan indeholde farlige koncentrationer af Hg.

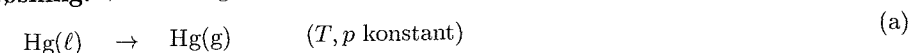
Opgave. Beregn ud fra termodynamiske standardværdier indholdet af $\text{Hg}(\text{g})$ i mg pr. m^3 atmosfærisk luft der er mættet med Hg-dampe ved 20°C og ved 100°C ; sammenhold resultatet med den grænseværdi på 0.05 mg/m^3 der er fastsat i: *Arbejdstilsynets liste over grænseværdier for stoffer og materialer*, juni 1985!

Forudsætninger. Kviksølv har ifølge Atkins: *Physical Chemistry* følgende termodynamiske standardværdier

Tilstandsform	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	S_{298}^\ominus (J/mol K)	c_p (J/mol K)
$\text{Hg}(\text{g})$	61.32	174.96	20.786
$\text{Hg}(\ell)$	0.00	76.02	27.983

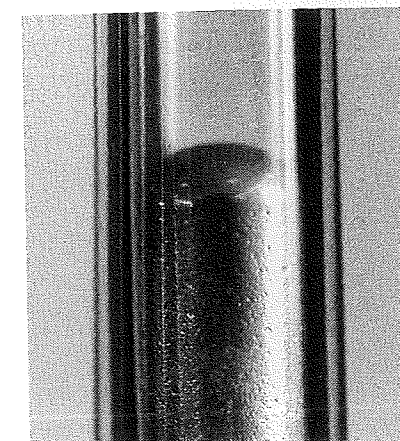
Molær masse af kviksølv Hg er $M = 200.59 \text{ g/mol}$. Ved beregningen forudsættes ligevægt med en fri, plan overflade af kviksølv, og kviksølvdamp $\text{Hg}(\text{g})$ forudsættes at være en ideal gas.

Løsning. Vi undersøger følgende faseomdannelse i et lukket system

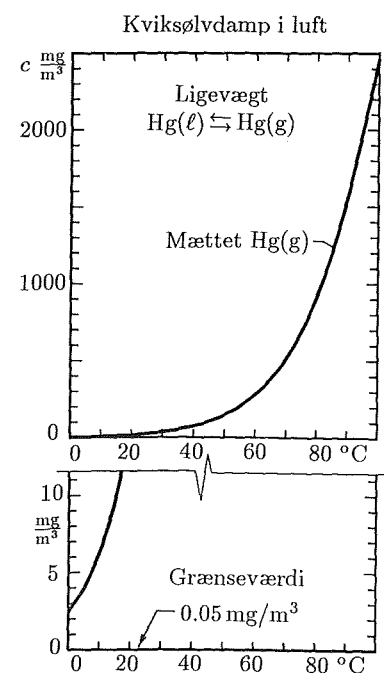


og forudsætter en reversibel omdannelse (ligevægt). Reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ bestemmes gennem proceduren (3.55); herved indføres temperaturen T som en ukendt variabel

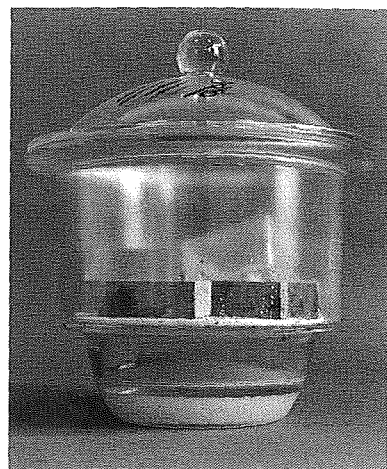
$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^\ominus + \Delta_r c_p \cdot (T - 298) \quad (\text{J/mol})$$



Figur 4.39. Kviksølv Hg anvendes hyppigt som termometerstof i laboratorietermometre.



Figur 4.40. Koncentrationen af Hg i atmosfærisk luft, der er mættet med kviksølv damp, vokser stærkt med temperaturen; allerede ved rumtemperatur er mætningskoncentrationen ca. 300 gange større end den foreskrevne hygiejniske grænseværdi på 0.05 mg/m^3 .



Figur 4.41. Ekssikkator til fugtkonditionering af træprøver; en mættet saltopløsning i bunden af kammeret fastholder konstant relativ luftfugtighed RF omkring de viste prøveemner.

$$\Delta_r H_T = (61320 - 0.0) + (20.786 - 27.983) \cdot (T - 298.15) \quad (\text{J/mol})$$

$$\Delta_r H_T = 63466 - 7.197 \cdot T \quad (\text{J/mol})$$

Reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ bestemmes derefter gennem proceduren (4.30); herved indføres temperaturen T og partialtrykket p af Hg(g) som ubekendte variable

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298}^\ominus + \Delta_r c_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)_g \quad (\text{J/mol K})$$

$$\Delta_r S_T = (174.96 - 76.02) - 7.197 \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)_g \quad (\text{J/mol K})$$

$$\Delta_r S_T = 139.95 - 7.197 \cdot \ln(T) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)_g \quad (\text{J/mol K})$$

Ligevægt mellem Hg(l) og Hg(g) betyder efter (4.33), at den totale entropitilvækst ved omdannelsen (a) er nul; ved indsætning fås dermed ligevægtsbetingelsen

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{system} + \Delta S_{omg} = \Delta_r S_T - \frac{\Delta_r H_T}{T} = 0 \quad (\text{b})$$

$$139.95 - 7.197 \cdot \ln(T) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)_g - (63466 - 7.197 \cdot T) \cdot T^{-1} = 0 \quad (\text{c})$$

$$p = p^\ominus \cdot \exp(17.699 - 0.866 \cdot \ln(T) - 7633.6 \cdot T^{-1}) \quad (\text{Pa}) \quad (\text{d})$$

hvor standardtrykket $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$. De søgte partialtryk af Hg(g) bestemmes derefter ved indsætning af $T = 293.15 \text{ K}$ (20°C) hhv. $T = 373.15 \text{ K}$ (100°C) i (d)

$$p_{20} = 101325 \cdot \exp(17.699 - 0.866 \cdot \ln(293.15) - 7633.6 \cdot 293.15^{-1}) = \mathbf{0.18 \text{ Pa}}$$

$$p_{100} = 101325 \cdot \exp(17.699 - 0.866 \cdot \ln(373.15) - 7633.6 \cdot 373.15^{-1}) = \mathbf{38.1 \text{ Pa}}$$

Ud fra idealgasloven (1.8) kan de søgte koncentrationer af kviksølv damp bestemmes med enhed (mg/m^3); ved beregningen indsættes molær masse $M = 200590 \text{ (mg/mol)}$, således at enheden bliver den ønskede

$$c_{20} = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{0.18 \cdot 200590}{8.314 \cdot 293.15} = \mathbf{14.8 \text{ mg/m}^3}$$

$$c_{100} = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{38.1 \cdot 200590}{8.314 \cdot 373.15} = \mathbf{2463 \text{ mg/m}^3}$$

Mættede kviksølv dampe indeholder ca. 15 mg Hg(g) pr. m^3 ved 20°C , og ca. 2500 mg Hg(g) pr. m^3 ved 100°C . Arbejdstilsynets grænseværdi for kviksølv dampe i luft er 0.05 mg/m^3 . Ved 20°C indeholder mættet kviksølv damp således ca. 300 gange den tilladte værdi, og ved 100°C ca. 50000 gange den tilladte værdi!

Diskussion. Ved arbejde i laboratorium kan spildt kviksølv udgøre en betydelig sundhedsrisiko, specielt hvor der er tale om lukkede eller dårligt ventilerede rum.

Eksempel 4.6

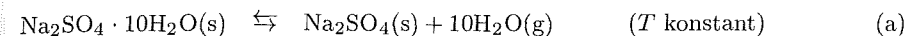
■ Styring af relativ luftfugtighed RF med salhydrater

Ved praktiske laboratoriemålinger har man hyppigt behov for at fastholde en kendt, konstant relativ luftfugtighed RF i et lukket prøve-kammer. Der kan f.eks. være tale om at indstille prøveemner af træ eller cementpasta i fugtlige vægt i en ekssikkator i forbindelse med måling af sorptionsisotermer. Har man ikke adgang til egentlige, klimastyrede prøve-rum, kan man ved laboratorieforsøg opretholde konstant luftfugtighed RF i mindre, aflukkede prøve-kamre ved brug af

- **mættede saltopløsninger:** ved valg af passende salte kan man tilpasse RF til den ønskede værdi
- **homogene opløsninger:** vandige opløsninger af stærkt hygroskopiske stoffer som f.eks. svovlsyre H_2SO_4 og glycerol $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ kan efter indstilling til en bestemt koncentration fastholde en konstant luftfugtighed RF
- **salhydrater:** mange salte kan danne en række hydrater der indeholder et voksende antal hydratvand; parvis kan disse salte indgå i en ligevægt, der fastholder konstant luftfugtighed i et aflukket prøve-kammer

Som et eksempel på denne sidste metode til styring af relativ luftfugtighed kan nævnes saltparret: **natriumsulfat anhydrit** $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ og **natriumsulfat decahydrat**

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Ved konstant temperatur under 32.4°C opbygger dette saltpar en indbyrdes ligevægt i et aflukket rum; ligevægtreaktionen er



Ved denne reaktion fastholdes partialtrykket $p(\text{H}_2\text{O})$ – og dermed den relative luftfugtighed RF – i den omgivende luft gennem følgende mekanisme

– tilføres luften i rummet vanddamp, f.eks. fra en fugtig træprøve, forskydes ligevægten (a) mod venstre; herved dannes decahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ indtil partialtrykket igen er aftaget til ligevægtstrykket ved den givne temperatur

– fjernes vanddamp fra luften, f.eks. ved optagelse i en tør prøve af træ, forskydes ligevægten (a) mod højre; decahydrat omdannes nu til anhydrit Na_2SO_4 , og afgiver herunder vanddamp til luften indtil ligevægtstilstanden på ny er genoprettet.

Relativ luftfugtighed

$$RF = \frac{\text{aktuelt partialtryk}}{\text{mætningsdamptryk}}$$

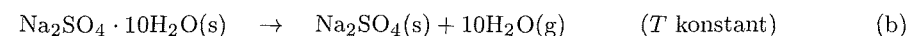
Opgave. Ved et laboratorieforsøg skal der opretholdes konstant relativ luftfugtighed RF omkring nogle prøveemner af træ. Af forsøgstekniske grunde ønsker man at benytte et "tørt" saltpar til dette formål. Der ønskes i den forbindelse en vejledende beregning af, hvilken relativ luftfugtighed RF der kan opretholdes i en ekssikkator ved ligevægtsreaktionen (a), såfremt temperaturen er konstant $\theta = 15^\circ\text{C}$.

Forudsætninger. Ved opslag i tabel er følgende termodynamiske standardværdier fastlagt for de aktuelle stoffer i reaktionsskema (a)

Komponent	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	S_{298}^\ominus (J/mol K)	c_p (J/mol K)
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-4326.1	593.2	587.7
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$	-1385.1	149.6	127.7
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.7	33.6

Det antages, at vanddampen er en ideal gas, og der ses bort fra eventuelle hystereseffekter i forbindelse med desorption/absorption.

Løsning. Vi undersøger omdannelse af natriumsulfat decahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ til natriumsulfat anhydrit Na_2SO_4 ved reaktionen



idet vi antager, at omdannelsen forløber reversibelt (ligevægt). For reaktionen bestemmes reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ ved 15°C ud fra proceduren (3.55)

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = (-1385.1 + 10 \cdot (-241.8)) - (-4326.1) = 523.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r c_p = (127.7 + 10 \cdot 33.6) - 587.7 = -124.0 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r H_T = 523000 + (-124.0) \cdot (288.15 - 298.15) = 524240 \text{ J/mol}$$

Tilsvarende bestemmes standard reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ gennem proceduren (4.30); herved indføres partialtrykket p af vanddamp som en ubekendt variabel. Man skal her især bemærke den støkiometriske koefficient 10 for $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ i det logaritmiske korrektionsled, der justerer vanddampens entropi til det aktuelle tryk p .

$$\Delta_r S_{298}^\ominus = (149.6 + 10 \cdot 188.7) - 593.2 = 1443.4 \text{ J/mol K}$$

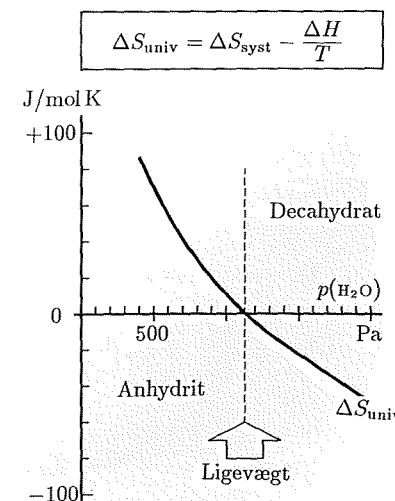
$$\Delta_r S_T = 1443.4 + (-124.0) \cdot \ln\left(\frac{288.15}{298.15}\right) - 10R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \quad (\text{J/mol K})$$

$$\Delta_r S_T = 1447.6 - 10R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \quad (\text{J/mol K})$$

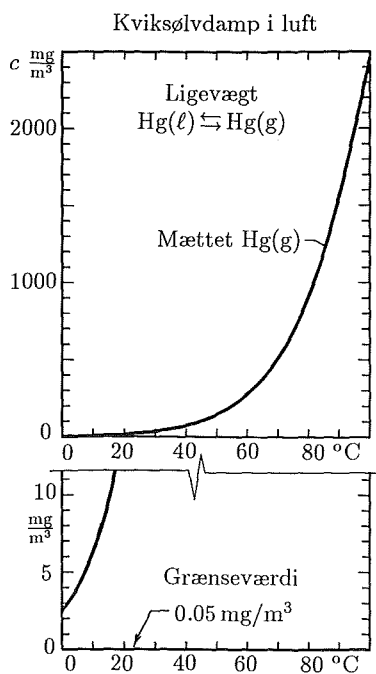
Reversibel omdannelse – og dermed ligevægt – optræder efter (4.33) når $\Delta S_{univers} = 0$

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_{system} + \Delta S_{omg} = \Delta_r S_T - \frac{\Delta_r H_T}{T} = 0 \quad (\text{c})$$

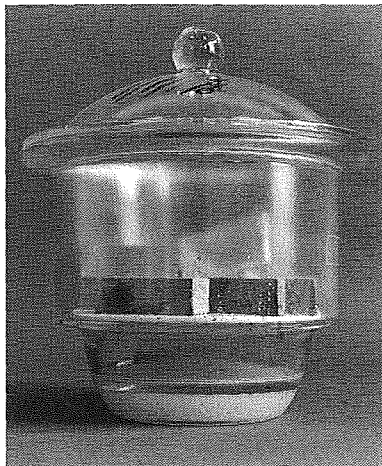
$$1447.6 - 10R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) - \frac{524240}{288.15} = 0 \quad (\text{d})$$



Figur 4.42. Bestemmelse af RF over saltpar. For omdannelsen (a) beregnes ΔS_{univ} ved 15°C som funktion af vanddampens partialtryk p . Ligevægt svarer til, at ΔS_{univ} er nul; denne betingelse er opfyldt for $p \approx 1129 \text{ Pa}$.



Figur 4.40. Koncentrationen af Hg i atmosfærisk luft, der er mættet med kviksølv damp, vokser stærkt med temperaturen; allerede ved rumtemperatur er mætningskoncentrationen ca. 300 gange større end den foreskrevne hygiejniske grænseværdi på 0.05 mg/m^3 .



Figur 4.41. Eksikkator til fugtkonditionering af træprøver; en mættet saltopløsning i bunden af kammeret fastholder konstant relativ luftfugtighed RF omkring de viste prøveemner.

$$\Delta_r H_T = (61320 - 0.0) + (20.786 - 27.983) \cdot (T - 298.15) \quad (\text{J/mol})$$

$$\Delta_r H_T = 63466 - 7.197 \cdot T \quad (\text{J/mol})$$

Reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ bestemmes derefter gennem proceduren (4.30); herved indføres temperaturen T og partialtrykket p af Hg(g) som ubekendte variable

$$\Delta_r S_T = \Delta_r S_{298}^\ominus + \Delta_r c_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)_g \quad (\text{J/mol K})$$

$$\Delta_r S_T = (174.96 - 76.02) - 7.197 \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)_g \quad (\text{J/mol K})$$

$$\Delta_r S_T = 139.95 - 7.197 \cdot \ln(T) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)_g \quad (\text{J/mol K})$$

Ligevægt mellem Hg(l) og Hg(g) betyder efter (4.33), at den totale entropitilvækst ved omdannelsen (a) er nul; ved indsætning fås dermed ligevægtsbetingelsen

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{omg}} = \Delta_r S_T - \frac{\Delta_r H_T}{T} = 0 \quad (\text{b})$$

$$139.95 - 7.197 \cdot \ln(T) - R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)_g - (63466 - 7.197 \cdot T) \cdot T^{-1} = 0 \quad (\text{c})$$

$$p = p^\ominus \cdot \exp(17.699 - 0.866 \cdot \ln(T) - 7633.6 \cdot T^{-1}) \quad (\text{Pa}) \quad (\text{d})$$

hvor standardtrykket $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$. De søgte partialtryk af Hg(g) bestemmes derefter ved indsætning af $T = 293.15 \text{ K}$ (20°C) hhv. $T = 373.15 \text{ K}$ (100°C) i (d)

$$p_{20} = 101325 \cdot \exp(17.699 - 0.866 \cdot \ln(293.15) - 7633.6 \cdot 293.15^{-1}) = \mathbf{0.18 \text{ Pa}}$$

$$p_{100} = 101325 \cdot \exp(17.699 - 0.866 \cdot \ln(373.15) - 7633.6 \cdot 373.15^{-1}) = \mathbf{38.1 \text{ Pa}}$$

Ud fra idealgasloven (1.8) kan de søgte koncentrationer af kviksølv damp bestemmes med enhed (mg/m^3); ved beregningen indsættes molær masse $M = 200590 \text{ (mg/mol)}$, således at enheden bliver den ønskede

$$c_{20} = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{0.18 \cdot 200590}{8.314 \cdot 293.15} = \mathbf{14.8 \text{ mg/m}^3}$$

$$c_{100} = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{38.1 \cdot 200590}{8.314 \cdot 373.15} = \mathbf{2463 \text{ mg/m}^3}$$

Mættede kviksølv dampe indeholder ca. 15 mg Hg(g) pr. m^3 ved 20°C , og ca. 2500 mg Hg(g) pr. m^3 ved 100°C . Arbejdstilsynets grænseværdi for kviksølv dampe i luft er 0.05 mg/m^3 . Ved 20°C indeholder mættet kviksølv damp således ca. 300 gange den tilladte værdi, og ved 100°C ca. 50000 gange den tilladte værdi!

Diskussion. Ved arbejde i laboratorium kan spildt kviksølv udgøre en betydelig sundhedsrisiko, specielt hvor der er tale om lukkede eller dårligt ventilerede rum.

Eksempel 4.6

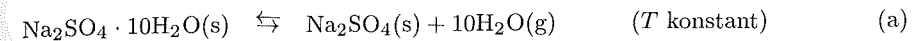
■ Styling af relativ luftfugtighed RF med salthydrater

Ved praktiske laboriemålinger har man hyppigt behov for at fastholde en kendt, konstant relativ luftfugtighed RF i et lukket prøve-kammer. Der kan f.eks. være tale om at indstille prøveemner af træ eller cementpasta i fugtlige vægt i en eksikkator i forbindelse med måling af sorptionsisotermer. Har man ikke adgang til egentlige, klimastyrede prøverum, kan man ved laborieforsøg opretholde konstant luftfugtighed RF i mindre, aflukkede prøve-kamre ved brug af

- **mættede saltopløsninger:** ved valg af passende salte kan man tilpasse RF til den ønskede værdi
- **homogene opløsninger:** vandige opløsninger af stærkt hygroskopiske stoffer som f.eks. svovlsyre H_2SO_4 og glycerol $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ kan efter indstilling til en bestemt koncentration fastholde en konstant luftfugtighed RF
- **salthydrater:** mange salte kan danne en række hydrater der indeholder et voksende antal hydratvand; parvis kan disse salte indgå i en ligevægt, der fastholder konstant luftfugtighed i et aflukket prøve-kammer

Som et eksempel på denne sidste metode til styling af relativ luftfugtighed kan nævnes saltparret: **natriumsulfat anhydrit** $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ og **natriumsulfat decahydrat**

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. Ved konstant temperatur under 32.4°C opbygger dette saltpar en indbyrdes ligevægt i et aflukket rum; ligevægtsreaktionen er



Ved denne reaktion fastholdes partialtrykket $p(\text{H}_2\text{O})$ – og dermed den relative luftfugtighed RF – i den omgivende luft gennem følgende mekanisme

– tilføres luften i rummet vanddamp, f.eks. fra en fugtig træprøve, forskydes ligevægten (a) mod venstre; herved dannes decahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ indtil partialtrykket igen er aftaget til ligevægtsstrykket ved den givne temperatur

– fjernes vanddamp fra luften, f.eks. ved optagelse i en tør prøve af træ, forskydes ligevægten (a) mod højre; decahydrat omdannes nu til anhydrit Na_2SO_4 , og afgiver herunder vanddamp til luften indtil ligevægtstilstanden på ny er genoprettet.

Relativ luftfugtighed

$$RF = \frac{\text{aktuelt partialtryk}}{\text{mætningsdamptryk}}$$

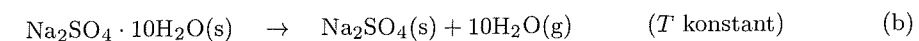
Opgave. Ved et laborieforsøg skal der opretholdes konstant relativ luftfugtighed RF omkring nogle prøveemner af træ. Af forsøgstekniske grunde ønsker man at benytte et "tørt" saltpar til dette formål. Der ønskes i den forbindelse en vejledende beregning af, hvilken relativ luftfugtighed RF der kan opretholdes i en eksikkator ved ligevægtsreaktionen (a), såfremt temperaturen er konstant $\theta = 15^\circ \text{C}$.

Forudsætninger. Ved opslag i tabel er følgende termodynamiske standardværdier fastlagt for de aktuelle stoffer i reaktionsskema (a)

Komponent	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	S_{298}^\ominus (J/mol K)	c_p (J/mol K)
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-4326.1	593.2	587.7
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$	-1385.1	149.6	127.7
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.8	188.7	33.6

Det antages, at vanddampen er en ideal gas, og der ses bort fra eventuelle hystereseeffekter i forbindelse med desorption/absorption.

Løsning. Vi undersøger omdannelse af natriumsulfat decahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ til natriumsulfat anhydrit Na_2SO_4 ved reaktionen



idet vi antager, at omdannelsen forløber reversibelt (ligevægt). For reaktionen bestemmes reaktionsentalpien $\Delta_r H_T$ ved 15°C ud fra proceduren (3.55)

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = (-1385.1 + 10 \cdot (-241.8)) - (-4326.1) = 523.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r c_p = (127.7 + 10 \cdot 33.6) - 587.7 = -124.0 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r H_T = 523000 + (-124.0) \cdot (288.15 - 298.15) = 524240 \text{ J/mol}$$

Tilsvarende bestemmes standard reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ gennem proceduren (4.30); herved indføres partialtrykket p af vanddamp som en ubekendt variabel. Man skal her især bemærke den støkiometriske koefficient 10 for $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ i det logaritmiske korrektionsled, der justerer vanddampens entropi til det aktuelle tryk p .

$$\Delta_r S_{298}^\ominus = (149.6 + 10 \cdot 188.7) - 593.2 = 1443.4 \text{ J/mol K}$$

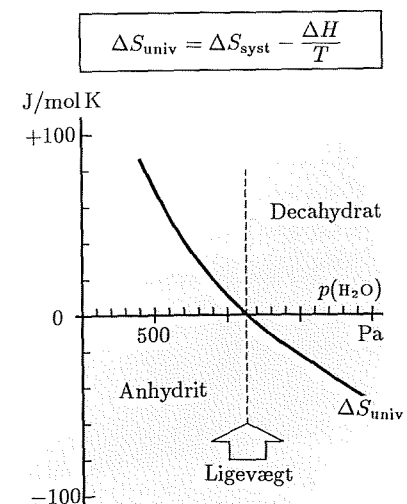
$$\Delta_r S_T = 1443.4 + (-124.0) \cdot \ln\left(\frac{288.15}{298.15}\right) - 10R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \quad (\text{J/mol K})$$

$$\Delta_r S_T = 1447.6 - 10R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \quad (\text{J/mol K})$$

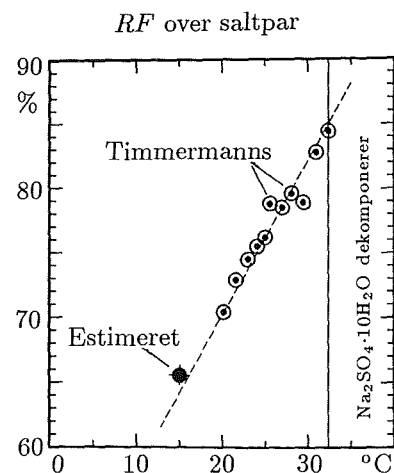
Reversibel omdannelse – og dermed ligevægt – optræder efter (4.33) når $\Delta S_{\text{univers}} = 0$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{omg}} = \Delta_r S_T - \frac{\Delta_r H_T}{T} = 0 \quad (\text{c})$$

$$1447.6 - 10R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) - \frac{524240}{288.15} = 0 \quad (\text{d})$$



Figur 4.42. Bestemmelse af RF over saltpar. For omdannelsen (a) beregnes ΔS_{univ} ved 15°C som funktion af vanddampens partialtryk p . Ligevægt svarer til, at ΔS_{univ} er nul; denne betingelse er opfyldt for $p \approx 1129 \text{ Pa}$.



Figur 4.43. Beregnet relativ luftfugtighed over saltparret natriumsulfat decahydrat hhv. anhydrit ved 15 °C (●); til sammenligning er indtegnet forsøgsdata (○), publiceret af Timmermanns.

Ligningen (d) fastlægger ved indførelse af gaskonstanten $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ og standardtrykket $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$ det søgte partialtryk p af vanddamp ved ligevægt

Partialtryk af vanddamp

$$p = 1159 \text{ Pa}$$

I damptrykstabel angives partialtrykket af mættet vanddamp ved 15 °C at være: $p_m = 1705.1 \text{ Pa}$. Den forventede, relative luftfugtighed RF ved ligevægt i saltparret er dermed

$$\text{Relativ luftfugtighed } RF = \frac{p}{p_m} = \frac{1159}{1705.1} \approx 68\%$$

Diskussion. I Jean Timmermanns: *The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solution* er der angivet en række eksperimentelt bestemte værdier for ligevægten (a) i temperaturområdet 20 °C til 32.4 °C. Ved lineær ekstrapolation ud fra disse data findes luftfugtigheden RF ved 15 °C at ligge mellem 64% og 65%.

Øvelsesopgaver

De følgende øvelsesopgaver kan anvendes ved indlæring af det stof, der er gennemgået i kapitel 4. De angivne besvarelestider er et vejledende mål for det indlæringsniveau, der tilstræbes i undervisningen.

Opgave 4.1

Termisk virkningsgrad, Carnot's kredspocess (4 min.)

En varmekraftmaskine fødes med damp under tryk ved $\theta_1 = 330 \text{ °C}$, og afgiver varme til en kondensator med temperatur $\theta_2 = 20 \text{ °C}$. Beregn den teoretiske maksimale termiske virkningsgrad η der kan opnås under disse betingelser, og angiv den mindste mængde spildvarme Q , der skal føres fra maskinen, såfremt den skal yde et nyttearbejde på $W = 1000 \text{ kJ}$!

Opgave 4.2

Isoterm ekspansion af ideal gas (8 min.)

En cylinder indeholder 5 mol ideal gas, der i begyndelsestilstanden (1) har temperaturen $\theta = 20 \text{ °C}$. Den gennemføres nu en reversibel, isoterm tilstandsændring, hvorunder gassen tilføres $Q = 8000 \text{ J}$. Bestem det arbejde $W_{1,2}$ (J), der herunder udføres på systemet, og beregn tilvæksten i gassens molære entropi ΔS (J/mol K)!

Opgave 4.3

Entropiændring ved opvarmning af vand (3 min.)

Et lukket system indeholder 5.00 kg vand ved 20.0 °C. Vandets specifikke varmekapacitet er $c_p = 75.29 \text{ J/mol K}$, og dets molære masse er $M = 18.02 \text{ g/mol}$. Ved opvarmning hæves vandets temperatur til 80.0 °C. Beregn den entropiændring ΔS (J/K), der her sker i systemet!

Opgave 4.4

Entropiændring ved opvarmning af metal (10 min.)

Ifølge Barin & Knoche: *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances* har metallet zink Zn(s) følgende, temperaturafhængige varmekapacitet

$$c(T) = 22.40 + 10.05 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\text{J/mol K}) \quad (\text{a})$$

hvor T er temperaturen i (K). Beregn under hensyntagen til varmekapacitetens temperaturafhængighed tilvæksten i molær entropi ΔS (J/mol K) for Zn(s) ved opvarmning fra 25 °C til smeltetemperaturen 419 °C!

Opgave 4.5

Irreversibel ekspansion af ideal gas (5 min.)

En beholder med volumen $V_1 = 5.00 \text{ l}$ indeholder ideal gas i ligevægt; gassens tryk er $p = 1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa}$, og gassens temperatur er 20.0 °C. Beholderen er gennem en ventil forbundet med en lufttom beholder med volumen $V_2 = 12 \text{ l}$. I denne tilstand

åbnes ventilen, således at gassen strømmer ind i den tomme beholder. Beregn den entropiændring ΔS (J/K) der er sket i det samlede system når der er opnået ligevægt!

Opgave 4.6

Opvarmning med faseomdannelse (8 min.)

En prøve af vand opvarmes først fra 20.0 °C til 100 °C; ved kogning omdannes vandet dernæst til vanddamp ved 100 °C. Kogningen sker ved et tryk på 1 atm. Data for vand: Fordampningsvarme ved 100 °C er 2257 J/g; specifik varmekapacitet $c_p = 75.29 \text{ J/mol K}$; molær masse $M = 18.02 \text{ g/mol}$. Beregn vandets entropitilvækst ΔS (J/mol K) for den samlede proces: opvarmning + fordampning!

Opgave 4.7

Tilstandsændring, ideal gas (10 min.)

En beholder indeholder 3 mol ideal gas ved trykket 1 atm; gassens temperatur er 50 °C. Ved en reversibel, isoterm ekspansion ændres gassens volumen til $V_2 = 500 \text{ l}$. Bestem $Q_{1,2}$ (J), $W_{1,2}$ (J) og ΔS (J/K) for den angivne tilstandsændring!

Opgave 4.8

Standardentropi af faste, flydende og gasformige stoffer (12 min.)

Beregn den molære standardentropi $S(T, p)$ (J/mol K) af følgende stoffer ved de angivne tilstandsbedingungen: a) calcit $\text{CaCO}_3(\text{s})$ ved $\theta = 150 \text{ °C}$; b) hydrogen $\text{H}_2(\text{g})$ ved $\theta = -10 \text{ °C}$, $p = 1000 \text{ Pa}$; c) vand $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ved $\theta = 110 \text{ °C}$, $p = 5 \text{ atm}$; d) vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ved $\theta = 80 \text{ °C}$, $RF = 50\%$; – ved beregninger forudsættes c_p konstant, og gasser forudsættes ideale.

Opgave 4.9

Smeltning af tin Sn(s) (10 min.)

Tin Sn(s) og legeringer af tin og bly Pb(s), finder udstrakt anvendelse ved bløddlodning af metaller. For rent, metallisk tin Sn(s) angives følgende fysiske og termodynamiske data i tabel: $S_{298}^\ominus = 51.5 \text{ J/mol K}$; $c_p = 27.0 \text{ J/mol K}$; smeltepunkt $\theta_s = 232 \text{ °C}$; smeltevarme $Q_s = 7.20 \text{ kJ/mol}$; molær masse $M = 118.69 \text{ g/mol}$. Beregn ud fra disse oplysninger standardentropien S_T (J/mol K) af smeltet tin Sn(l) ved 232 °C!

Opgave 4.10

Entropi af vand, mættet vanddamp og is ved 0 °C (10 min.)

Følgende termodynamiske standardværdier er angivet for vand $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ og for vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) : S_{298}^\ominus = 69.91 \text{ J/mol K}; c_p = 75.29 \text{ J/mol K} \quad (\text{a})$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : S_{298}^\ominus = 188.83 \text{ J/mol K}; c_p = 33.58 \text{ J/mol K} \quad (\text{a})$$

Ved 0 °C og atmosfæretryk er isens smeltevarme 6012 J/mol. Mættede vanddampes partialtryk er ved denne temperatur 610.5 Pa. Beregn ud fra disse oplysninger entropien S_{273} for vand $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ved 0 °C, for mættet vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ved 0 °C og for is $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ved 0 °C! – vanddampen forudsættes at følge idealgasloven.

Opgave 4.11

Oxidation af jern Fe (8 min.)

Jern Fe(s) der kommer i kontakt med atmosfærisk luft danner et overfladelag af jernoxid $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ ved følgende reaktion

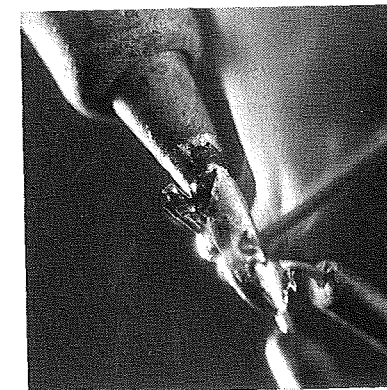


Beregn standard reaktionsentropien $\Delta_r S_T$ (J/mol K) ved reaktionen (a), når denne foreløber ved 200 °C i atmosfærisk luft af normal sammensætning!

Opgave 4.12

Mættede vanddampes partialtryk ved 25 °C (8 min.)

Ved 25 °C er vands fordampningsvarme 2442 J/g. Termodynamisk standardentropi S_{298}^\ominus for vand $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ og for vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ er 69.91 J/mol K, hhv. 188.83 J/mol K. Beregn ud fra disse data mættede vanddampes partialtryk p_m Pa ved 25 °C! – vanddampen forudsættes at følge idealgasloven.



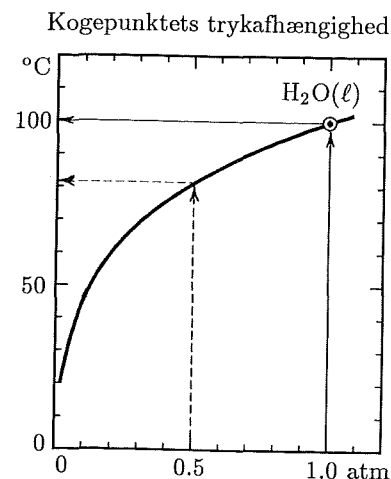
Figur 4.44. Bløddlodning af metaller udføres normalt med en legering af tin Sn, og bly Pb. Loddetin, der kommer i kontakt med levnedsmidler, skal dog være blyfri, idet Pb kan danne sundhedsfarlige forbindelser.



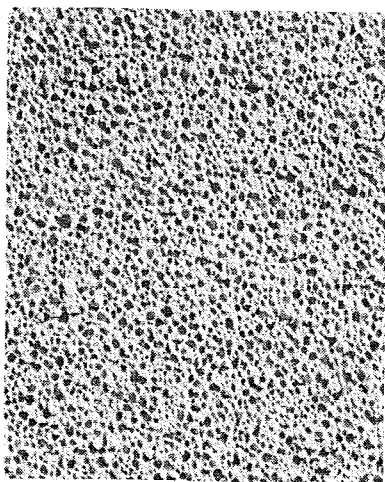
Figur 4.45. Jern Fe reagerer spontant med luftens O_2 og overtrækker med et overfladelag af jernoxid. Ved høj temperatur, f.eks. ved varmvalsning, kan dette oxidlag blive tykt og afskallende; man taler i dette tilfælde om "valsehud" på jernet.

Temperaturændring

$$\Delta S_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_p(T)}{T} dT$$



Figur 4.46. En væske koger, når væskens damptryk overstiger trykket i den omgivende atmosfære. Dette forhold er bestemmende for, at f.eks. vands kogepunkt aftager med faldende atmosfæretryk som vist i figuren. Eksempelvis er kogepunktet aftaget til ca. 82°C, når lufttrykket sænkes til 0.5 atm.



Figur 4.47. Tværsnit i gasbeton med densitet 500 kg/m³; den porøse struktur fremkommer ved opskumning af den friske beton med et gasdannende stof, f.eks. aluminiumpulver. Betonen har gode varmeisolerende egenskaber som følge af det store indhold af luftporer.

Opgave 4.13

□ Entropitilvækst ved irreversibel varmestrøm

(8 min.)

Et adiabatisk system indeholder to, termisk adskilte metalblokke A og B. Blokkene har begge massen 1000 g, og metallens specifikke varmekapacitet er $c_p = 0.38 \text{ J/g K}$. I begyndelsestilstanden er blok A i temperaturligevægt ved 0°C, og blok B er i temperaturligevægt ved 100°C. Blokkene bringes nu i indbyrdes termisk kontakt, og har efter nogen tid opnået ligevægt ved fællestemperaturen 50°C. Beregn den samlede entropitilvækst $\Delta S_{univers}$ der er sket i det termodynamiske univers ved denne proces, og vurder resultatet ud fra Clausius' ulighed!

Opgave 4.14

□ Smeltevarme for bly Pb(s)

(8 min.)

Antag et system der består af 5.00 kg smeltet bly Pb(ℓ) ved smeltetemperaturen 328°C. Ved en reversibel, isotherm størkning omdannes smelten til fast bly Pb(s). Under størkningen er tilvæksten i systemets entropi $\Delta S = -191.5 \text{ J/K}$. Molær masse af bly er $M = 207.2 \text{ g/mol}$. Beregn ud fra disse oplysninger smeltevarmen for bly Pb(s)!

Opgave 4.15

□ Kogepunktets trykafhængighed

(10 min.)

Kogning af en væske indtræder ved den temperatur, hvor mætningsdamptrykket af den tilhørende gasfase overstiger trykket i den omgivende atmosfære. Beregn ud fra termodynamiske standardværdier kogepunktet for vand, når trykket i den omgivende atmosfære er $p = 2000 \text{ Pa}$!

Opgave 4.16

□ Autoklavering af gasbeton

(15 min.)

Gasbeton fremstilles ud fra en blanding af vand, portlandcement og en formalet blanding af kalk, kvartssand og flyveaske. Blandingen opskummes ved tilsætning af aluminiumpulver, hvorved der fremkommer en højporøs beton med gode varmeisolerende egenskaber (se eksempel 1.3). Efter størkningen udskæres den friske gasbeton i byggeblokke eller elementer. Den endelige hærdning af gasbetonen sker i dampmættede stålkanre ved ca. 180°C; denne proces kaldes autoklavering. Under autoklaveringen reagerer det tilsatte kalk CaO med kvarts SiO₂, og danner styrkegivende calciumsilikathydrater.

Autoklaveringen sker under tryk; i autoklaven er frit vand i ligevægt med mættet vanddamp ved 180°C. Beregn det omtrentlige damptryk p i atmosfære der opstår under autoklaveringen! – følgende termodynamisk standardværdier anvendes ved beregningen

Komponent	H_{298}^{\ominus} (kJ/mol)	S_{298}^{\ominus} (J/mol K)	c_p (J/mol K)
H ₂ O(ℓ)	-285.83	69.91	75.29
H ₂ O(g)	-241.82	188.83	33.58

Opgave 4.17

□ Temperaturbestandighed af beton

(20 min.)

Konstruktionsbeton udsættes under brugsforhold normalt kun for temperaturer under ca. 50°C. I specielle konstruktioner kan anvendelsestemperaturen dog være betydeligt højere; dette er f.eks. tilfældet i visse industrielle anlæg som betongulve under ovne, konstruktioner i retorthuse og støberier, samt i visse skorstene og røgkanaler. Betonen udsættes her for langvarig høj temperatur, som kan medføre dekomponering og styrketab. Udtørring kombineret med høj temperatur kan f.eks. føre til afvanding af calciumhydroxid Ca(OH)₂ i betonen, og dermed til betydelige styrkereduktioner. Afvanding – dehydratisering – af Ca(OH)₂ sker ved reaktionen



Følgende termodynamisk standardværdier er oplyst for komponenter i reaktion (a)

Komponent	H_{298}^{\ominus} (kJ/mol)	S_{298}^{\ominus} (J/mol K)	c_p (J/mol K)
Ca(OH) ₂ (s)	-986.6	76.1	84.5
CaO(s)	-635.5	39.7	42.8
H ₂ O(g)	-241.8	188.7	33.6

Beregn den omtrentlige omdannelsestemperatur for calciumhydroxid i beton ved reaktionen (a), såfremt betonen udsættes for langvarig høj temperatur ved et omgivende partialtryk af vanddamp $p = 2338 \text{ Pa}$!

Opgave 4.18

□ Udtørring af hærdnende beton – plastisk svind

(20 min.)

Kraftig udtørring af en nyudstøbt beton kan medføre, at der opstår plastiske svindrevner i betonens overflade. Udtørringshastigheden for en våd betonoverflade er i hovedsagen bestemt af vindhastigheden ved overfladen, og af forskellen mellem vanddampens partialtryk ved den våde betonoverflade p_b og partialtrykket af vanddamp i den omgivende luft p_ℓ . For en våd betonoverflade svarer p_b til partialtrykket af mættet vanddamp ved betonens temperatur θ_b . Vanddampens partialtryk i den omgivende luft er bestemt af luftens temperatur θ_ℓ og af luftens relative fugtighed RF . Udtørring af betonen finder sted, såfremt $p_b > p_\ell$. Følgende termodynamiske standardværdier er oplyst fra tabel

Komponent	H_{298}^{\ominus} (kJ/mol)	S_{298}^{\ominus} (J/mol K)	c_p (J/mol K)
H ₂ O(ℓ)	-285.83	69.91	75.29
H ₂ O(g)	-241.82	188.83	33.58

En 20°C varm beton udstøbes som vejbelægning, frit udsat for vindpåvirkning. Luftens temperatur er $\theta_\ell = 24^\circ\text{C}$, og luftens relative fugtighed er $RF = 60\%$. Beregn ud fra disse oplysninger p_b (Pa) og p_ℓ (Pa), og vurder om betonen er udsat for udtørring på udstøbningsstidspunktet!

Litteratur

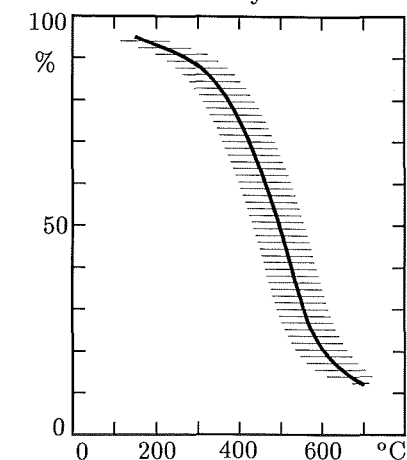
Til underbygning af det stof, der er gennemgået i kapitel 4, kan følgende litteratur og supplerende læsning anbefales.

Referencer

I kapitel 4 er der en række steder henvist til litteraturen; den efterstående liste indeholder en fuldstændig beskrivelse af de benyttede referencer.

- La Cour, P. & Appel, J.: *Historisk Fysik*, Gyldendalske Boghandel, Nordisk Forlag, København 1906.
- Holleman-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin 1976.
- Karsten, R.: *Bauchemie für Schule und Baupraxis*, Strassenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft, Heidelberg 1960.
- Atkins, P.W.: *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1986.
- Timmermans, J.: *The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*, Vol.3, Interscience Publishers, Inc., New York 1960.
- Barin, I. & Knacke, O.: *Thermochemical Properties of inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin 1973.
- Barin, I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Basel 1989.

Procent af normalstyrke



Figur 4.48. Udsættes beton for høje temperaturer, f.eks. ved brand, kan betonstyrken reduceres drastisk; dette styrketab skyldes dekomponering af hydrater i betonens bindemiddelfase.

KAPITEL 5

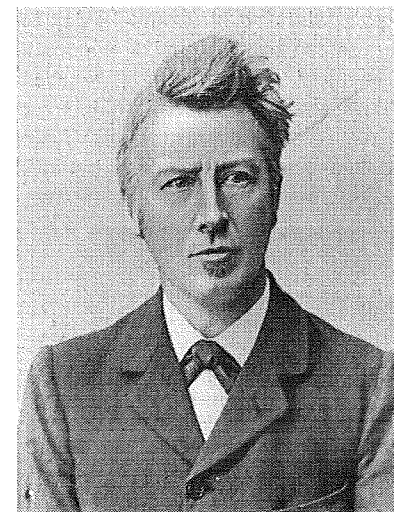
Ligevægtsberegninger

Daltons atomteori (1808) forklarede stoffernes opbygning, men førte ikke til en forståelse af den kemiske **affinitet** – af de drivende kræfter, der er bestemmende for stoffernes indbyrdes omsætning. Danskeren **Julius Thomsen** var blandt de første, der udviklede en termokemisk affinitetsteori (1852); i denne teori var varmeudviklingen under den kemiske reaktion et mål for affiniteten.

Thomsens teori indebar, at enhver spontan reaktion måtte være **exoterm** og ledsaget af varmeudvikling. Man lærte imidlertid snart endoterme, kemiske reaktioner at kende, der forløb frivilligt; Thomsens simple affinitetsbegreb var med andre ord *ikke* almenlydig.

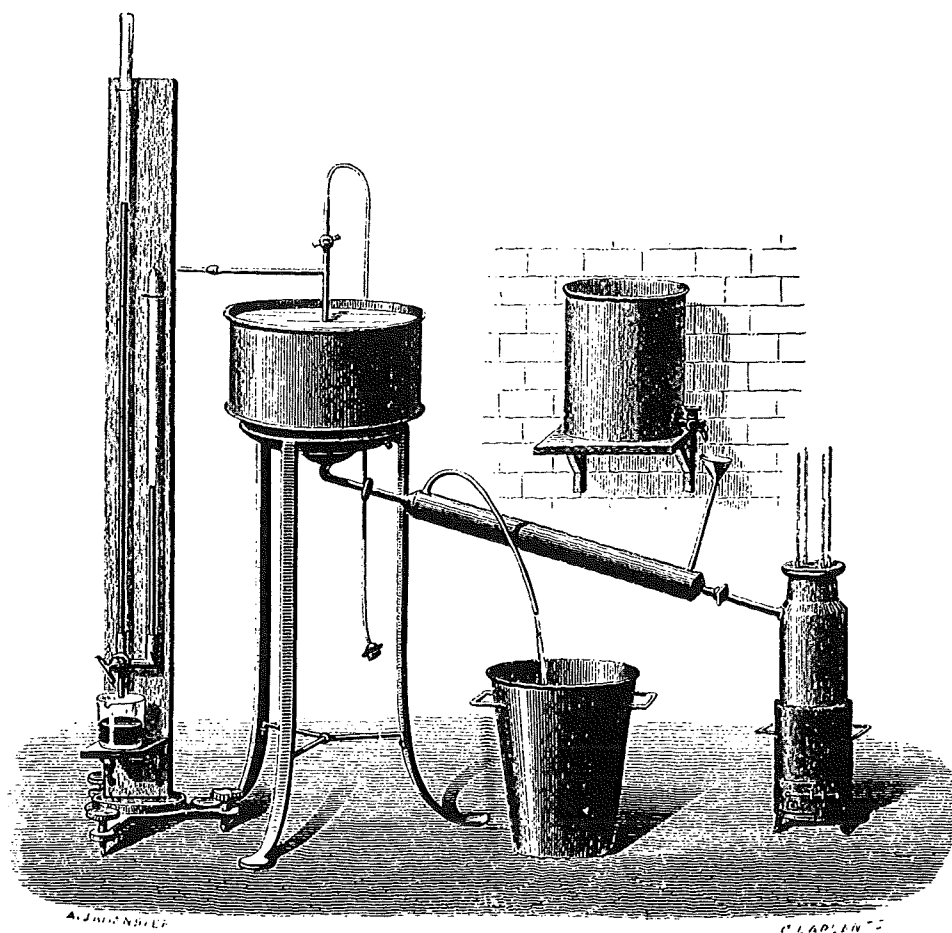
I slutningen af 1800-tallet viste arbejder af bl.a. **J.W. Gibbs** og **van't Hoff**, at kemisk affinitet kunne identificeres med tab i fri energi (van't Hoff 1883). Af disse arbejder fremstod efterhånden den termodynamiske affinitetslære i den form, der kendes i dag.

Indførelse af begrebet **fri energi** var udgangspunktet for udviklingen af en række vigtige tekniske beregningsmetoder for ligevægtssystemer. I dette kapitel introduceres begrebet **Gibbs' fri energi**, og den praktiske anvendelse af denne beregningsstørrelse illustreres på materialeteknologiske opgaver.



J.H. van't Hoff (1852-1911)

Hollandsk fysiker og kemiker; professor i fysisk kemi i Amsterdam, senere Berlin.



Damptryksmåling, ca. 1850; forsøgsopstillingen er benyttet ved måling af vands damptryk ved temperaturer over 100°C , hvor dampens tryk overstiger atmosfæretrykket.

Indhold

5.1 Gibbs' fri energi	5.2
5.2 Clapeyron's ligning	5.5
5.3 Clausius-Clapeyron	5.7
5.4 Aktivitet	5.9
5.5 Ligevægtskonstant	5.11
5.6 Temperaturafhængighed	5.13
Sammenfatning	5.15
Eksempler	5.16
Øvelser	5.29
Litteratur	5.32

5.1 Gibbs' fri energi G

Entropi S – indført gennem **anden hovedsætning** (4.12) – er den grundlæggende parameter ved beskrivelse af spontane processers **retningsbestemthed** og ved opstilling af **ligevægtsbetingelser** for stofsystemer. For at udvikle effektive beregningsmetoder er det imidlertid hensigtsmæssigt at indføre en sammensat tilstandsfunktion – **Gibbs' fri energi G**. I det følgende skal vi se, hvorledes G -funktionen naturligt sammenfatter de ligevægtsbetingelser, vi har udviklet i kapitel 4.

Definition af fri energi G

Gibbs' fri energi G er en sammensat termodynamisk funktion, der er defineret på følgende måde

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS \quad (5.1)$$

Et systems **fri energi G** er defineret som systemets **entalpi H** minus **temperaturen T** gange systemets **entropi S**.

Definitionsligningen for Gibbs' fri energi G indeholder *kun* tilstandsfunktioner (H, S) og tilstandsvariable (T); den fri energi G er derfor selv en **tilstandsfunktion**.

I definitionen af G indgår **entalpi H**, der er en særlig egnet energifunktion til beskrivelse af tilstandsændringer ved konstant tryk p (se afsnit 3.4). Som vi skal se i det følgende, er G -funktionen da også tilpasset beskrivelsen af ligevægte i stofsystemer ved konstant tryk p .

I litteraturen kan man undertiden møde en tilsvarende energifunktion, **Helmholtz' fri energi A**, der er defineret ud fra indre energi U , på samme måde som G -funktionen er defineret ud fra entalpi H

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS \quad \text{Helmholtz' fri energi} \quad (5.2)$$

A -funktionen – der især benyttes inden for statistisk termodynamik – vil *ikke* blive anvendt i det efterfølgende.

G-funktionens differentiale

For at blive fortløbig med G -funktionens egenskaber er det nyttigt, skridt for skridt, at undersøge differentialet dG af den fri energi. Det er herunder vigtigt at bemærke de *forudsætninger*, der gøres mht. procesbetingelser. Af definitionsligningen (5.1) følger

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) & \text{da : } H &= U + pV \text{ er} \\ dG &= dU + d(pV) - d(TS) & \text{og da : } dU &= \delta Q + \delta W \text{ er} \\ dG &= \delta Q + \delta W + pdV + Vdp - TdS - SdT \end{aligned} \quad (5.3)$$

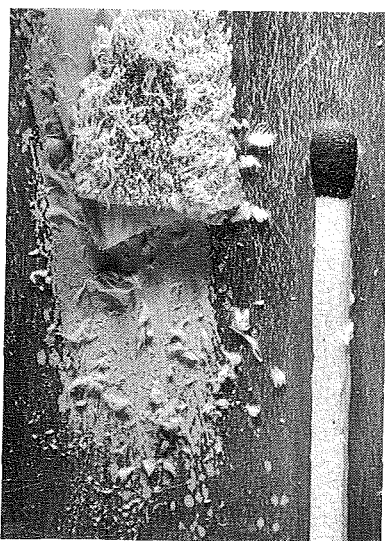
Vi begrænser os nu til processer, der forløber ved **konstant temperatur T** og ved **konstant tryk p**; dette indebærer, at $Vdp = 0$ og $SdT = 0$, dvs.

$$dG = \delta Q + \delta W + pdV - TdS \quad (5.4)$$

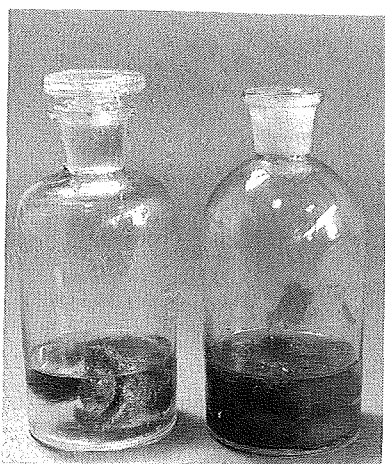
Det forudsættes dernæst, at der *alene* udføres et **volumenarbejde** $\delta W = -pdV$ på systemet; indføres dette i (5.4), fås

$$dG = \delta Q - TdS \quad (T, p \text{ konstant}) \quad (5.5)$$

I dette udtryk angiver δQ den tilførte varme til systemet, δQ_{system} , og dS angiver systemets tilvækst i entropi, dS_{system} ; tilvæksten i et systems fri energi dG er med andre ord lig med den tilførte varme δQ minus temperaturen T gange



Figur 5.1. Aluminium reagerer spontant med oxygen og danner Al_2O_3 , der udfældes som et tæt, passiverende lag på overfladen. Kviksølv ophæver denne passivering, og fremkalder dybtgående tæring med udstødning af pulverformig Al_2O_3 . På foto ses en Al-plade, der er bestrøget med kviksølv. Processen er irreversibel: den formindsker systemets fri energi G .



Figur 5.2. Glas med ståluld i vand. Er jernet i kontakt med rent, oxygenfrit vand, rustner det ikke (tv). Er der adgang for luftens oxygen, sker der en spontan rustdannelse (th). Processen er irreversibel: den formindsker systemets fri energi G .

tilvæksten i systemets entropi dS . Men ifølge **Clausius' ulighed** (4.12) gælder det alment, at

$$TdS_{system} : \begin{cases} > \delta Q_{system} & \text{irreversibel proces} \\ = \delta Q_{system} & \text{reversibel proces} \\ < \delta Q_{system} & \text{umulig proces} \end{cases} \quad (5.6)$$

Indføres anden hovedsætnings betingelse (5.6) i differentialet (5.5) af Gibbs' fri energi G , fremkommer følgende, fundamentale ligevægtsbetingelse

$$\text{Termodynamisk ligevægtsbetingelse II} \quad (5.7)$$

Under en proces ved konstant **tryk p** og **temperatur T**, hvorunder der *alene* udføres **volumenarbejde** på systemet, er tilvæksten i **fri energi**

$$dG = dH - TdS : \begin{cases} < 0 & \text{irreversibel, spontan proces} \\ = 0 & \text{reversibel ligevægtsproces} \\ > 0 & \text{termodynamisk umulig proces} \end{cases}$$

– hvor dH er systemets tilvækst i **entalpi**, og dS er systemets tilvækst i **entropi**.

Under de givne procesbetingelser – konstant (T, p) og volumenarbejde som eneste arbejdsbidrag – betyder dette i ord: Enhver spontan proces vil *formindske* den fri energi G i et termodynamisk system; ved reversible processer forbliver systemets fri energi *uændret*. Den fri energi G kan *ikke* spontant vokse.

Det er her vigtigt at bemærke, at vi i ligevægtsbetingelsen (5.7) har *forudsat*, at der *alene* udføres et **volumenarbejde** på systemet. Såfremt der udføres arbejde af anden art på systemet, f.eks. et **elektrisk arbejde** δW_a , vil dette arbejdsbidrag optræde på højresiden i de tre relationer i (5.7). Eksempelvis vil en reversibel opladning af en akkumulator *øge* dette systems fri energi med $dG = \delta W_a$, hvor δW_a angiver det udførte, elektriske arbejde på systemet. Disse forhold er nærmere beskrevet i kapitel 6: *Elektrokemi*.

Spontane processer

Ligevægtsbetingelsen (5.7) indeholder nogle helt grundlæggende informationer om stofsystemers reaktionsegenskaber. Enhver spontan reaktion *formindsker* et systems fri energi G – systemet bevæger sig spontant mod en **ligevægstilstand** med **minimum fri energi** G_{min} . Betragter vi en kemisk reaktion eller faseomdannelselse der forbinder to ligevægstilstande, er ΔG bestemt af

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T, p \text{ konstant}) \quad (5.8)$$

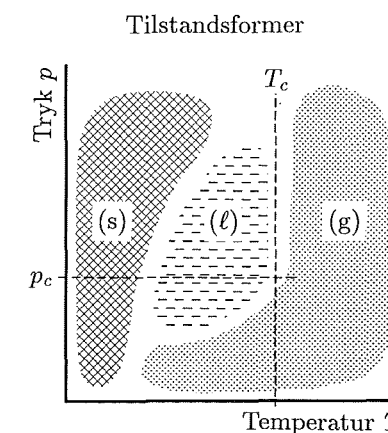
Vi ser heraf, at to drivende kræfter må være bestemmende for et systems opførsel: En tendens til at *formindske* systemets **entalpi** – og en tendens til at *øge* systemets **entropi**; begge disse ændringer kan bevirke en negativ ΔG .

Vægtningen mellem disse to, modsat rettede tendenser, bestemmes af temperaturen T . Ved lave temperaturer vil et negativt ΔH -bidrag normalt være dominerende, idet størrelsen $|T\Delta S|$ da er lille. Ved lave temperaturer træffer vi derfor typisk stofsystemer i en tilstand med **minimum entalpi**, dvs. kondenseret i **flydende** eller **fast tilstandsform**.

Ved høje temperaturer vil et positivt ΔS -bidrag normalt blive dominerende, idet $|T\Delta S|$ da antager en stor værdi. Ved høje temperaturer træffer vi derfor typisk stofsystemer i en tilstand med **maksimum entropi**, dvs. i en uordnet **gas-tilstand**.

Umiddelbart betyder dette, at **exoterme** reaktioner, hvor $\Delta H < 0$, favoriserer et frivilligt procesforløb. Omvendt vil **endoterme** reaktioner, hvor $\Delta H > 0$, modvirke et frivilligt procesforløb. Danskeren **Julius Thomsen** opstillede som nævnt i 1852 en affinitetsteori, baseret på den idé, at varmetoningen *i sig selv* var et mål for stoffernes affinitet. Som det ses af den efterfølgende tabel 5.1, er dette mål for affinitet dog ikke almenlydig.

$$\text{Reversibel proces} \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$



Figur 5.3. Tilstandsformer, skematisk. Høj temperatur og lavt tryk favoriserer dannelse af gasfase (g) med stor entropi. Lav temperatur og højt tryk favoriserer dannelse af fastfase (s) med lav entropi. Væsketilstanden (l) optræder som en overgangstilstand mellem disse to tilstandsformer. Bemærk, at gasfasen ikke kan fordråbes over den kritiske temperatur T_c .

Procestype	Entalpi	Entropi	Fri energi	spontan?
Exoterm	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	altid!
Exoterm	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$?	hvis: $ T\Delta S < \Delta H $
Endoterm	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$?	hvis: $T\Delta S > \Delta H$
Endoterm	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	aldrig!

Tabel 5.1. Betingelser for, at kemiske reaktioner eller faseomdannelse kan forløbe spontant jf. den termodynamiske ligevægtsbetingelse i (5.7)

Fri reaktionsenergi

Antag en kemisk reaktion eller faseomdannelse der forløber ved konstant tryk p og temperatur T ; under processen udføres der alene **volumenarbejde** på systemet. Den fri reaktionsenergi $\Delta_r G_T$ for processen er da ifølge definitionsligningen (5.1)

$$\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \cdot \Delta_r S_T \quad (T, p \text{ konstant}) \quad (5.9)$$

Specielt vil den **fri standardreaktionsenergi** $\Delta_r G_T^\ominus$ være bestemt af

$$\Delta_r G_T^\ominus = \Delta_r H_T^\ominus - T \cdot \Delta_r S_T^\ominus \quad (5.10)$$

Ved beregning af **fri reaktionsenergi** $\Delta_r G_T$ for en kemisk reaktion eller faseomdannelse kan vi derfor umiddelbart anvende de tidligere opstillede regneforskrifter for **reaktionsentalpi** $\Delta_r H_T$ i (3.55) og for **reaktionsentropi** $\Delta_r S_T$ i (4.30). Vi har dermed følgende procedure for beregning af fri reaktionsenergi

Fri reaktionsenergi (5.11)

For en reaktion eller omdannelse: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ beregnes den fri reaktionsenergi $\Delta_r G_T$ ved temperaturen T med følgende procedure

- Beregn **reaktionsentalpi** $\Delta_r H_T$ efter (3.55).
- Beregn **reaktionsentropi** $\Delta_r S_T$ efter (4.30).
- Den **fri reaktionsenergi** er da: $\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \cdot \Delta_r S_T$

En række tabelværker indeholder data for stoffers fri standardenergi G_{298}^\ominus , som kan benyttes til beregning af $\Delta_r G_T$ -værdier. Principielt kan man dog gennemføre alle beregninger ved brug af proceduren (5.11)

Ved brug af tabeldata for termodynamiske standardværdier skal man være opmærksom på følgende forhold: **standardentalpi** H_{298}^\ominus og **fri standardenergi** G_{298}^\ominus er absolutte energistørrelser, der er defineret ud fra et **arbitrært nulpunkt** (se f.eks. (3.44)). Standardværdierne som sådan opfylder derfor *ikke* definitions-ligningen (5.1), dvs.

$$G_{298}^\ominus \neq H_{298}^\ominus - T \cdot S_{298}^\ominus \quad (5.12)$$

Dette hænger sammen med det tidligere nævnte forhold, at man ved forsøg *alene* kan bestemme *ændringer* af et systems entalpi H og fri energi G ; det er ikke muligt at fastlægge absolutværdier eksperimentelt.

■ Ved kalklækning omsættes **brændt kalk** CaO med vand H₂O til **calciumhydroxid** Ca(OH)₂, der er et vigtigt råmateriale ved fremstilling af kalkmørtel. Tør kalklækning uden overskud af vand sker efter reaktionsskemaet



Reaktionskomponenterne i (a) har følgende termodynamiske standardværdier

CaO(s)	H_{298}^\ominus	= -635.1 kJ/mol	S_{298}^\ominus	= 38.1 J/mol K
Ca(OH) ₂ (s)		= -986.1 kJ/mol		= 83.4 J/mol K
H ₂ O(l)		= -285.8 kJ/mol		= 69.9 J/mol K

Beregn den fri reaktionsenergi $\Delta_r G_{298}$ (J/mol) for tør lækning af CaO(s) ved atmosfæretryk, og kommenter resultatet!

Svar. Vi bestemmer $\Delta_r G_{298}$ ved brug af proceduren (5.11); ved indsætning fås

$$\Delta_r H_{298} = -986100 - (-635100 - 285800) \text{ J/mol} = -65200 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r S_{298} = 83.4 - (38.1 + 69.9) \text{ J/mol K} = -24.6 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r G_{298} = -65200 - 298,15 \cdot (-24.6) \text{ J/mol} = -57.9 \text{ kJ/mol K}$$

Reaktionen er stærkt exoterm (varmeudviklende), idet systemets entalpiindhold formindskes med 65.2 kJ/mol. Den store negative værdi for $\Delta_r G_{298}$ viser samtidig, at reaktionen (a) er stærkt forskudt mod dannelse af calciumhydroxid Ca(OH)₂.

- For en given proces er $\Delta_r H_T = -3000 \text{ J/mol}$ og $\Delta_r S_T = -12 \text{ J/mol K}$; undersøg, om denne proces kan forløbe spontant ved $T = 323 \text{ K}$?
- For en given proces er $\Delta_r H_T = 4.7 \text{ kJ/mol}$ og $\Delta_r S_T = 17 \text{ J/mol K}$; undersøg, om denne proces kan forløbe spontant ved $T = 278 \text{ K}$?
- Givet reaktionen: S(monoclin) \rightarrow S(rhombisk), hvor monoclin svovl S omdannes til rhombisk svovl S. Undersøg, om processen er spontan ved 25°C !
- Beregn partialtrykket af mættet vanddamp ved 25°C ved brug af relationerne (5.7) og (5.11)!
- Givet reaktionen: $\text{CaSO}_4\text{(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$; beregn $\Delta_r G_{323}$ for reaktionen, og vurder, om den kan forløbe spontant ved 323 K !

5.2 Clapeyron's ligning

Antag en **homogen fase** i ligevægt ved temperaturen T og trykket p . Vi vil nu undersøge, hvorledes Gibbs' fri energi G for denne fase afhænger af tryk og temperatur ved en **reversibel tilstandsændring**. Igen begrænser vi os til systemer, hvor **volumenarbejdet** $\delta W = -pdV$ er *eneste* arbejdsbidrag. Differentialet af Gibbs' fri energi G bestemmes først af (5.1)

$$dG = dH - d(TS) \quad \text{men da } H = U + pV, \text{ er}$$

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) \quad \text{og da } U = Q + W, \text{ er}$$

$$dG = \delta Q + \delta W + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (5.13)$$

Da vi har begrænset os til systemer, hvor der *alene* optræder volumenarbejde, er $\delta W = -pdV$. Gennemfører vi en reversibel tilstandsændring, har vi ifølge (5.6) at $\delta Q = TdS$; indføres dette i (5.13), fremkommer den vigtige **Gibbs-Duhem ligning**

Gibbs-Duhem ligning (5.14)

Ved en reversibel tilstandsændring (dT, dp) med en **homogen fase**, er tilvæksten i fasens molære fri energi dG bestemt af

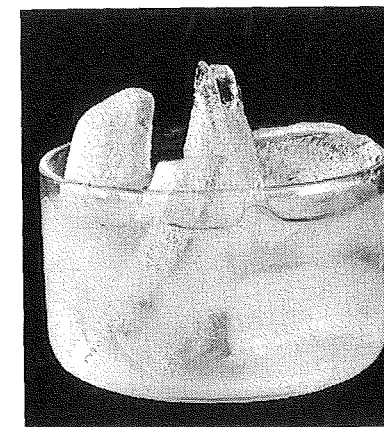
$$dG = Vdp - SdT \quad (\text{J/mol})$$

hvor V er fasens **molære volumen** (m³/mol), og S er fasens **molære entropi** (J/mol K).

Udtrykket (5.14) anvendes bl.a. ved beskrivelse af temperaturens og trykkets indflydelse på faseligevægte. Dette benyttes i det følgende ved udledning af Clapeyron's ligning.

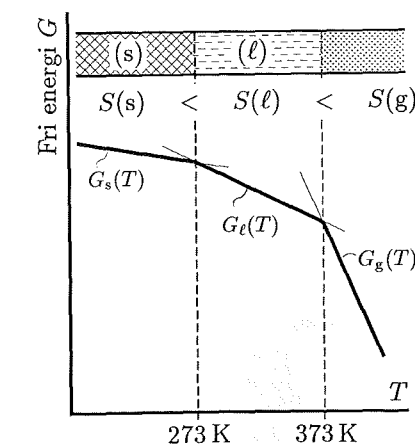
Faseligevægt i enkomponentsystem

Vi betragter et system der består af to **faser** a og b af *samme* stof; et system af denne art kaldes et **enkomponentsystem**. I begyndelsestilstanden forudsættes de to faser at være i indbyrdes **ligevægt** ved temperaturen T og trykket p . Vi kan

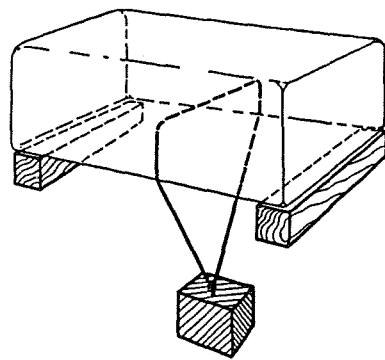


Figur 5.4. Ved atmosfæretryk er is og vand i termodynamisk ligevægt ved 0°C , dvs. at ΔG er nul ved omdannelse af is til vand.

Tilstandsform H₂O ($p = 1 \text{ atm}$)



Figur 5.5. Homogen faseligevægt i systemet is-vand-vanddamp, skematisk. Ved en given temperatur T er den stabile fase den, der har den laveste fri energi G . Ved konstant tryk gælder ifølge Gibbs-Duhem ligning, at $(\partial G/\partial T)_p = -S$. Da $S(s) < S(l) < S(g)$, vil voksende temperatur successivt favorisere tilstandsformerne (s), (l) og (g).



Figur 5.6. Ved 0°C kan en vægtbelastet metaltråd gennemskære en isblok; blokken efterlades intakt. Fænomenet forklares af Gibbs-Duhem ligning: på trådens underside er isens smeltepunkt sænket pga. af trykket; isen smelter her, og forbruger varme til smeltningen. På trådens overside fryser det frigivne vand påny til is, og frigør den tilsvarende varmemængde.

f.eks. tænke os et system, der indeholder vand $H_2O(\ell)$ og is $H_2O(s)$ i ligevægt ved $\theta = 0^\circ C$ og $p = 1 \text{ atm}$. Vi har da af ligevægtsbetingelsen (5.7), at

$$\Delta G = G_b - G_a = 0 \quad (5.15)$$

Systemets tilstand ændres nu infinitesimalt med (dT, dp) ; herved ændres fasernes fri energi med dG_a hhv. dG_b . Betingelsen for at bevare ligevægt under denne tilstandsændring er da åbenbart, at

$$\Delta G = (G_b + dG_b) - (G_a + dG_a) = dG_b - dG_a = 0 \quad (5.16)$$

Udtrykkes denne betingelse ved brug af Gibbs-Duhem ligning (5.14), fremkommer følgende relation mellem trykændring og temperaturændring i systemet

$$(V_b dp - S_b dT) - (V_a dp - S_a dT) = 0 \quad (5.17)$$

I dette udtryk angiver V molær volumen (m^3/mol), og S angiver molspecifik entropi ($J/\text{mol K}$). Isoleres dp og dT , fås følgende betingelse for fase-ligevægt

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_b - S_a}{V_b - V_a} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5.18)$$

Ved fase-ligevægt har vi ifølge (5.7), at $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$, og dermed at $\Delta S = \Delta H/T$. Indføres denne betingelse i (5.18), fremkommer den vigtige Clapeyron's ligning for ligevægt mellem faser i et enkomponentsystem

Clapeyron's ligning (5.19)

Ved ligevægt mellem to vilkårlige faser a og b i et enkomponentsystem, er er følgende betingelse opfyldt

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (\text{Pa/K})$$

$\Delta H = H_b - H_a$ (J/mol) er tilvæksten i entalpi, og $\Delta V = V_b - V_a$ (m^3/mol) er tilvæksten i molær volumen ved faseomdannelsen $a \rightarrow b$.

Clapeyron's ligning (5.19) gælder for alle former for fase-ligevægte i enkomponentsystemer, dvs. fordampning, kondensation, smeltning, størkning, sublimation og omdannelse (se tabel 4.1).

Integration af Clapeyron's ligning

Clapeyron's ligning på formen (5.19) angiver hældningen af en ligevægtskurve, afbildet i et pT -diagram. Betragter vi f.eks. fase-ligevægten mellem vand $H_2O(\ell)$ og is $H_2O(s)$, angiver (5.19) ligevægtskurvens hældning i ethvert punkt, givet ved temperaturen T .

Ønsker vi at fastlægge ligevægtskurvens forløb over et endeligt temperaturinterval ($T_0 \rightarrow T$), må vi integrere Clapeyron's ligning. For kondenserede faser kan ΔH og ΔV med god tilnærmelse forudsættes konstant i et begrænset temperaturinterval; ved integration af Clapeyron's ligning fås dermed

$$\int_{p_0}^p dp = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{\Delta V} \frac{dT}{T} \simeq \frac{\Delta H}{\Delta V} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} \quad (5.20)$$

$$p - p_0 \simeq \frac{\Delta H}{\Delta V} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (\text{kondenserede faser}) \quad (5.21)$$

Ved brug af udtrykket (5.21) skal det erindres, at ΔH og ΔV er forudsat konstant i det betragtede temperaturinterval ($T_0 \rightarrow T$).

■ Ved 0°C, 1 atm har vand $H_2O(\ell)$ og is $H_2O(s)$ følgende termodynamiske data

$H_2O(s)$:	H_{273}^\ominus	= -293720 J/mol	V	= $19.651 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
$H_2O(\ell)$:		= -287712 J/mol		= $18.022 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

Beregn (dp/dT) for ligevægten mellem vand og is ved 0°C, og bestem den trykændring, Δp (Pa), vand skal påføres for at sænke frysepunktet med 1.5°C!

Svar. Ved frysning af vand: $H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(s)$ har vi ud fra de opgivne data

$$\Delta H = H_s - H_\ell = -293720 - (-287712) = -6008 \text{ J/mol}$$

$$\Delta V = V_s - V_\ell = 19.651 \cdot 10^{-6} - 18.022 \cdot 10^{-6} = 1.629 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Ligevægtskurvens hældning ved 0°C bestemmes med Clapeyron's ligning (5.19)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{-6008}{273.15 \cdot 1.629 \cdot 10^{-6}} = -1.35 \cdot 10^7 \text{ Pa/K}$$

Vi forudsætter nu, at ΔH og ΔV er konstante i et begrænset temperaturområde omkring 0°C; ved brug af Clapeyron's ligning på integreret form (5.21) fås da

$$\Delta p = p - p_0 \simeq \frac{\Delta H}{\Delta V} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \frac{-6008}{1.629 \cdot 10^{-6}} \cdot \ln\left(\frac{271.65}{273.15}\right) \simeq 2.03 \cdot 10^7 \text{ Pa}$$

For at sænke vands frysepunkt med 1.5 K, skal trykket øges med ca. $2.03 \cdot 10^7 \text{ Pa}$, svarende til ca. **200 atm!**

- 1. Med data fra eksempel foran: bestem frysepunktet for vand, når systemet vand + is er under et tryk $p = 75 \text{ atm}$!
- 2. For stof A er $\Delta H > 0$ ved smeltning; den faste fase synker til bunds i smelten. Vil et øget tryk p hæve eller sænke stoffets smeltepunkt?
- 3. Med data fra eksempel foran: beregn, hvor stor en trykændring Δp der kræves for at sænke vands frysepunkt til $-2.6^\circ C$!
- 4. Med data fra eksempel foran: beregn vands tripelpunktstemperatur θ_t med 2 decimaler, og kommenter resultatet!
- 5. ΔH for smeltning af kviksølv er 2.292 kJ/mol ved smeltepunktet $-38.85^\circ C$; ved smeltningen er $\Delta V = 0.517 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Beregn frysepunkt for $Hg(\ell)$ ved $p = 75 \text{ atm}$!

5.3 Clausius-Clapeyron's ligning

Clapeyron's ligning (5.19) gælder for ligevægt mellem to vilkårlige faser i et enkomponentsystem. Såfremt den ene fase er en ideal gas, kan Clapeyron's ligning med fordel omskrives. Ved omskrivningen benyttes, at det molære volumen af en kondenseret fase normalt er negligerbar i forhold til det molære volumen af en gasfase. Betragter vi eksempelvis ligevægten mellem vand og vanddamp ved 25°C, har vi følgende talværdier: Molær volumen af vand $\simeq 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$; molær volumen af mættet vanddamp $\simeq 0.78 \text{ m}^3/\text{mol}$. I dette system er gasfasens molære volumen ca. 40000 gange større end den kondenserede fases volumen. Differensen ΔV , der indgår i Clapeyron's ligning, kan derfor med god tilnærmelse udtrykkes ved

$$\Delta V = V(\text{gasfase}) - V(\text{kondenseret fase}) \simeq V(\text{gasfase}) = \frac{RT}{p} \quad (5.22)$$

Indføres denne tilnærmelse i Clapeyron's ligning (5.19), fås

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta H p}{RT^2} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (5.23)$$

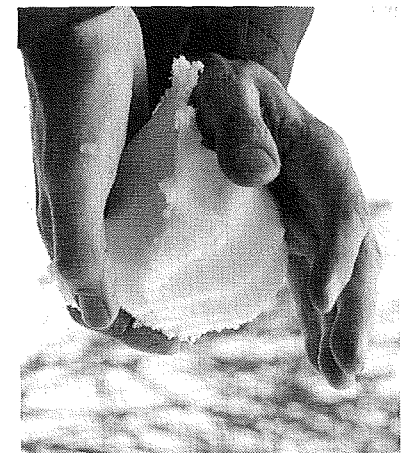
Idet vi udnytter, at: $dp/p = d \ln(p)$, og at: $dT/T^2 = -d(1/T)$, kan sammenhængen mellem gasfasens ligevægtstryk p og ligevægtstemperatur T udtrykkes ved den såkaldte Clausius-Clapeyron's ligning

Clausius-Clapeyron's ligning (5.24)

Ved ligevægt mellem en kondenseret fase og en ideal gasfase i et enkomponentsystem, er følgende betingelse opfyldt med god tilnærmelse

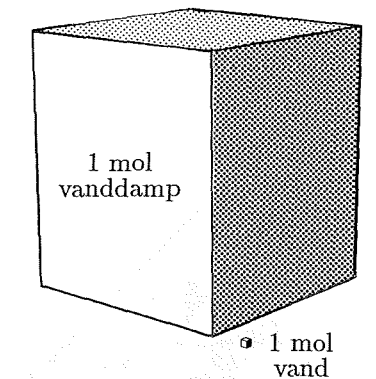
$$\frac{d \ln(p)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

hvor $\Delta H = H(\text{gas}) - H(\text{kondenseret fase})$, og R er gaskonstanten.



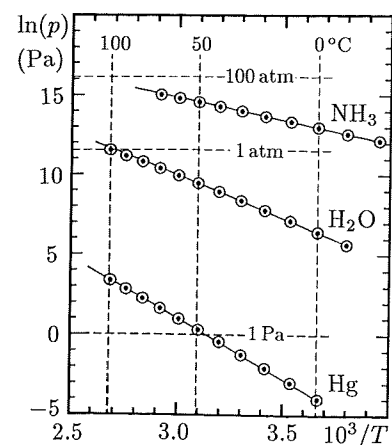
Figur 5.7. En fast, sammenhængende snebold kan bedst formes, når udetemperaturen er omkring 0°C. Ved denne temperatur kan et beskedent ydre tryk få iskristaller til at smelte i lokale kontaktpunkter; ved aflastning fryser dette vand igen og efterlader en sammenhængende ismasse. I stærk frost sker denne smeltning ikke: snebolden forbliver løs og usammenhængende.

Vands tilstandsformer ved 20°C



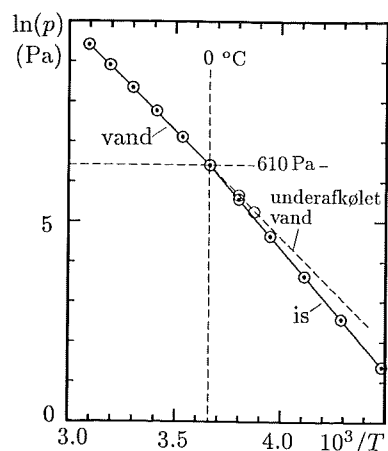
Figur 5.8. Clausius-Clapeyron's ligning forudsætter, at det molære volumen af den kondenserede fase er negligerbar. Eksempelvis har mættet vanddamp ved 20°C et molært volumen, der er ca. 40000 gange større end vands molære volumen!

Afbildning af damptrykskurver



Figur 5.9. Afbildes logaritmen til et stofs damptryk $\ln(p)$ som funktion af reciprok termodynamisk temperatur $1/T$, fremkommer kurver med hældningskoefficient $-\Delta H/R$. Idet ΔH kun varierer svagt med temperaturen, er kurverne næsten retlinede.

Damptrykskurve for is



Figur 5.10. Logaritmen til mætningsdamptrykket over vand hhv. is som funktion af $1/T$. Forskellen i hældningskoefficient svarer til forskellen mellem $\Delta H/R$ for fordampning af vand hhv. sublimation af is (se afsnit 3.8).

Clausius-Clapeyron's ligning (5.24) gælder for fase-ligevægte i enkomponentsystemer, hvor den ene fase er en **ideal gas**; udtrykket kan dermed beskrive fase-ligevægt ved **fordampning** og **sublimation**. Ligevægte mellem kondenserede faser beskrives med Clapeyron's ligning (5.19) hhv. (5.21)

Integration af Clausius-Clapeyron's ligning

Clausius-Clapeyron's ligning på formen (5.24) angiver hældningen af en ligevægtskurve afbildet i et pT -diagram. Betragt vi f.eks. fase-ligevægten mellem **vand** $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ og **vanddamp** $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, angiver (5.24) tangenthældningen til vands damptrykskurve i ethvert punkt, givet ved temperaturen T .

Clausius-Clapeyron's ligning viser følgende karakteristiske egenskab ved stoffers damptrykskurve: Afbildes logaritmen til ligevægtsdamptrykket (p) som ordinat, og $(1/T)$ som absisse, fås kurver med hældningskoefficient $-\Delta H/R$. Kurverne vil være næsten retlinede, idet ΔH kun er svagt temperaturafhængig. Denne afbildningsform er bl.a. nyttig ved eksperimentel bestemmelse af ΔH for faseomdannelser i stofs-systemer.

Ønsker vi at fastlægge ligevægtskurvens forløb over et endeligt temperaturinterval ($T_0 \rightarrow T$), må ligningen (5.24) integreres. Vi betragter et begrænset temperaturområde, hvori ΔH kan forudsættes at være konstant. Kendes gasfasens ligevægtstryk p_0 ved temperaturen T_0 , bestemmes ligevægtstrykket p ved temperaturen T ved integrationen

$$\int_{p_0}^p d \ln(p) = - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \simeq - \frac{\Delta H}{R} \int_{T_0}^T d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.25)$$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \simeq - \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (5.26)$$

$$p \simeq p_0 \cdot \exp\left(- \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (5.27)$$

Ved brug af (5.26) og (5.27) skal det erindres, at ΔH er forudsat konstant i det betragtede temperaturinterval ($T_0 \rightarrow T$), samt at ligningerne beskriver ligevægt mellem en kondenseret fase og en ideal gasfase i et enkomponentsystem.

■ Sublimationsvarmen for is ved 0°C har vi i afsnit (3.8) beregnet til 51076 J/mol . Ved 0°C er partialtrykket af mættet vanddamp i ligevægt med vand og is: 611.3 Pa . Beregn ud fra disse oplysninger partialtrykket af mættet vanddamp i ligevægt med is ved -6°C ! - vanddampen forudsættes at være en ideal gas.

Svar. Vi anvender Clausius-Clapeyron's formel på integreret form (5.27) med indsætning af $p_0 = 610.5 \text{ Pa}$, $T_0 = 273.15 \text{ K}$, $T = 267.15 \text{ K}$ og $\Delta H = 51076 \text{ J/mol}$

$$p = 611.3 \cdot \exp\left(- \frac{51076}{8.314} \cdot \left(\frac{1}{267.15} - \frac{1}{273.15}\right)\right) = 368.9 \text{ Pa}$$

Tabelværdi: partialtryk af vanddamp i ligevægt med is ved -6°C er 368.9 Pa

- 1. Partialtryk af mættet vanddamp er 1228 Pa ved 10°C og 1403 Pa ved 12°C ; bestem vands fordampningsvarme (J/g) ved 10°C !
- 2. Ved kogepunktet 100°C er vands fordampningsvarme 2257 J/g ; beregn herudfra partialtryk af mættet vanddamp ved 108°C !
- 3. Ved 0°C er partialtryk af mættet vanddamp 611.3 Pa , og vands fordampningsvarme er 2500 J/g ; bestem partialtryk af mættet vanddamp over underafkølet vand ved -4°C !
- 4. Ved 25°C er partialtryk af mættet vanddamp 3169.1 Pa , og fordampningsvarmen er 44000 J/mol ; bestem herudfra partialtryk af mættet vanddamp ved 30°C !
- 5. Ved 80°C er vands fordampningsvarme 2308 J/g , og partialtryk af mættet vanddamp er 47373 Pa ; beregn tilvækst i damptryk (Pa) pr. ($^\circ\text{C}$) ved 80°C !

5.4 Aktivitet

Vi har i det foranstående set, hvorledes man kan anvende data for stoffernes termodynamiske standardværdier ved løsning af materialetekniske opgaver. De benyttede tabeller over termodynamiske data har vedtægtsmæssigt refereret til følgende **standardtilstand** (p^\ominus, c^\ominus) ved 25°C

$$p^\ominus = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}; \quad c^\ominus = 1 \text{ mol/l}; \quad T = 298,15 \text{ K} (25^\circ\text{C}) \quad (5.28)$$

Med indførelse af begrebet **molær fri energi** G (J/mol), har vi fået et mål for stoffernes tendens til at reagere indbyrdes eller til at ændre tilstandsform. Ethvert stofs-system søger *spontant* at indstille sig i en **ligevægtstilstand** med **minimum fri energi** G . Et stof kan derfor kun være i ligevægt i et system, hvis det overalt i systemet har **samme** molære fri energi G .

Hvis vi alene betragter systemer, der består af rene stoffer i deres standardtilstand (5.28), kan vi umiddelbart anvende tabeldata for termodynamiske standardværdier. Vi har imidlertid allerede erfaret, at f.eks. entropien S af en ideal gas afhænger af trykket (se f.eks. 4.26); heraf følger, at gassens molære fri energi også må afhænge af trykket.

I det følgende vil vi udbygge et sæt praktiske regneforskrifter for G -funktionen, der er tilpasset beskrivelsen af **ideale stofs-systemer**. Disse regneforskrifter bygger på indførelse af en generaliseret koncentrationsparameter, **aktiviteten** a , defineret ved

$$\text{Aktivitet } a \quad (5.29)$$

Aktiviteten a_i af en komponent (i) i en **vilkaarlig fast, flydende eller gasformig** blanding er **defineret** ved ligningen

$$G_i = G_i^\ominus + RT \cdot \ln(a_i)$$

hvor G_i er komponentens **aktuelle**, molære fri energi (J/mol), og G_i^\ominus er komponentens molære fri energi i **standardtilstanden**.

Det er vigtigt at bemærke, at aktiviteten a_i er **defineret** ud fra størrelserne G_i og G_i^\ominus , og **ikke** omvendt. Begrundelsen for denne, noget særprægede, definitions-ligning fremgår af følgende betragtning

Ved en **reversibel** tilstandsændring i et system, hvor der kun optræder volumenarbejde, er differentialet af den fri energi dG bestemt af Gibbs-Duhem ligningen (5.14); under **isoterme** betingelser, hvor $dT = 0$, er $dG = V dp$. For en **ideal gas** kan den molære fri energi G derfor bestemmes ud fra G^\ominus ved standardtilstanden

$$\int_{G^\ominus}^G dG = \int_{p^\ominus}^p V dp = RT \int_{p^\ominus}^p \frac{dp}{p} = RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \quad (5.30)$$

Ved omordning af leddet $G - G^\ominus$ i venstresiden, fremkommer følgende relation for en ideal gas

$$\text{Aktivitet af ideal gas} \quad (5.31)$$

$$G = G^\ominus + RT \cdot \ln(a) = G^\ominus + RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \quad (T \text{ konstant})$$

hvor $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$ er **standardtrykket**.

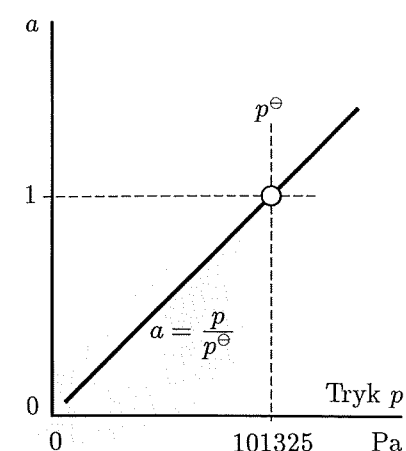
Det ses heraf, at aktiviteten a for en **ideal gas** netop angiver det tidligere benyttede forhold p/p^\ominus . Specielt ses af (5.31), at aktiviteten af en ideal gas er $a = 1$ ved standardtilstanden $p = p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$.

For **ideale opløsninger** findes, at stoffernes molære fri energi G kan udtrykkes ved koncentrationen gennem et tilsvarende udtryk

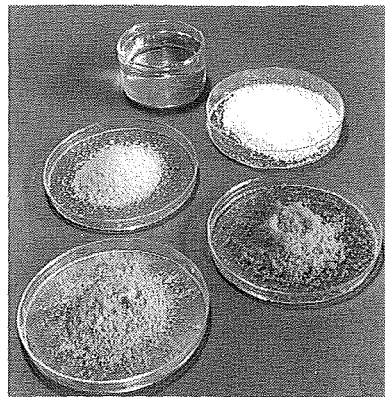
Referencetilstand

$$p = p^\ominus = 101325 \text{ Pa} \\ c = c^\ominus = 1 \text{ mol/l} \\ T = 298,15 \text{ K} (25^\circ\text{C})$$

Aktivitet af ideal gas



Figur 5.11. Aktiviteten a af en ideal gas kan opfattes som et normeret tryk, der antager værdien $a = 1$ ved standardtilstanden $p = p^\ominus$.

Figur 5.12. Alle rene, faste og flydende stoffer har aktiviteten $a = 1$.**Aktivitet af ideal opløsning** (5.32)

$$G = G^\ominus + RT \cdot \ln(a) = G^\ominus + RT \cdot \ln\left(\frac{c}{c^\ominus}\right) \quad (T \text{ konstant})$$

hvor $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$ er standardkoncentrationen.

Aktiviteten a af en **ideal opløsning** har derfor følgende simple betydning: $a = c/c^\ominus$, hvor c^\ominus er standardkoncentrationen 1 mol/l . For opløste stoffer gælder det dermed, at aktiviteten $a = 1$ ved standardtilstanden $c = c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$.

For opløsningsmidler, dvs. den dominerende komponent i en homogen blanding, er standardtilstanden henført til det rene stof; vi har i dette tilfælde følgende udtryk for aktiviteten a af rene stoffer og opløsningsmidler

Aktivitet af rene stoffer og opløsningsmidler (5.33)

$$G = G^\ominus + RT \cdot \ln(a) = G^\ominus + RT \cdot \ln\left(\frac{x}{x^\ominus}\right) \quad (T \text{ konstant})$$

hvor $x^\ominus = 1$ er molbrøken af det rene stof.

Også i dette system har aktiviteten en simpel betydning: $a = x/x^\ominus$, hvor $x^\ominus = 1$ er molbrøken for det rene stof eller opløsningsmiddel. Specielt følger heraf, at **rene stoffer har aktiviteten 1!**

Af disse eksempler vil det fremgå, at aktiviteten a er en dimensionsløs størrelse; aktiviteten kan opfattes som en generaliseret, termodynamisk koncentrationsparameter, der for **ideale** stofsystemer kan beskrives ved relationerne (5.31)-(5.33).

De opstillede udtryk for aktiviteter gælder for **ideale** gasser og opløsninger. For gasser vil denne forudsætning normalt være opfyldt. I fortyndede opløsninger af neutrale stoffer er forudsætningen om idealitet også rimelig. I opløsninger af ioner kan elektrostatiske vekselvirkninger og kompleksdannelse imidlertid føre til betydelige afvigelser fra idealitet.

For ikke-ideale blandinger indføres i en videregående beskrivelse en korrektionsfaktor, **aktivitetskoefficienten** γ , der formelt angiver afvigelsen fra idealitet på følgende måde (se: Appendiks side A.37: *Debye-Hückels lov*)

$$a = \gamma \cdot \left(\frac{c}{c^\ominus}\right); \quad a = \gamma \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus}\right); \quad \text{etc.} \quad (5.34)$$

Aktivitetskoefficientens værdi kan dels bestemmes eksperimentelt, dels forudsiges beregningsmæssigt. I det følgende vil vi imidlertid overalt benytte den tilnærmelse at se bort fra aktivitetskoefficienter, og forudsætte ideale stofsystemer.

Aktivitet, ideale stofsystemer

Gas	$a = p/p^\ominus$
Opløst stof	$a = c/c^\ominus$
Opløsningsmiddel	$a = x/x^\ominus$
Rent stof (s), (l)	$a = 1$

■ Under betons hærkning udfældes overskud af **calciumhydroxid** Ca(OH)_2 i betonens porevæske. Ved 25°C indeholder porevæsken ca. 1.8 g opløst Ca(OH)_2 pr. liter, svarende til 0.024 mol Ca(OH)_2 pr. liter. Mættede vanddampes partialtryk p i ligevægt med porevæsken ved 25°C er 3160 Pa . Følgende tabelværdier foreligger

$\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$	$G^\ominus = -898.5 \text{ kJ/mol}$	$\text{OH}^-(\text{aq})$	$G^\ominus = -157.3 \text{ kJ/mol}$
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$G^\ominus = -237.2 \text{ kJ/mol}$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$G^\ominus = -228.6 \text{ kJ/mol}$

Idet opløsning, opløste stoffer og gasfase forudsættes at være **ideale**, ønskes **aktivitet** a og **molær fri energi** G beregnet for: $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ og for $\text{H}_2\text{O}(\text{g})!$

Svar. 1) Bundfaldet af fast **calciumhydroxid** $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$ udgør et **rent stof** med molbrøken $x = x^\ominus = 1$; af (5.33) fås dermed

$$a = \frac{x}{x^\ominus} = \frac{1.0}{1.0} = 1.0$$

$$G = G^\ominus + RT \cdot \ln(a) = -898.5 + R \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 \cdot \ln(1.0) = -898.5 \text{ kJ/mol}$$

2) Den molære koncentration $[\text{OH}^-]$ af hydroxylioner er to gange den molære koncentration $[\text{Ca(OH)}_2]$ af opløst calciumhydroxid, idet Ca(OH)_2 dissocierer i Ca^{++} og 2 OH^- ; vi har dermed at $[\text{OH}^-] = 0.048 \text{ mol/l}$. Af (5.32) fås da

$$a = \frac{c}{c^\ominus} = \frac{0.048}{1.0} = 0.048$$

$$G = G^\ominus + RT \cdot \ln(a) = -157.3 + R \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 \cdot \ln(0.048) = -164.8 \text{ kJ/mol}$$

3) En liter af opløsningsmidlet vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ vejer ca. 1000 g , svarende til stofmængden $n = 1000/18.02 = 55.49 \text{ mol}$. Da indholdet af andre ioner kun er $0.024 + 0.048 = 0.072 \text{ mol/l}$, kan vi med god tilnærmelse sætte vandets molbrøk til $x \simeq 1.00$. For opløsningsmidlet vand har vi dermed af (5.33)

$$a = \frac{x}{x^\ominus} = \frac{1.00}{1.00} = 1.00$$

$$G = G^\ominus + RT \cdot \ln(a) = -237.2 + R \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 \cdot \ln(1.00) = -237.2 \text{ kJ/mol}$$

4) Aktivitet og fri energi af **vanddamp** $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ i ligevægt med porevæsken bestemmes ud fra (5.31)

$$a = \frac{p}{p^\ominus} = \frac{3160}{101325} = 0.0312$$

$$G = G^\ominus + RT \cdot \ln(a) = -228.6 + R \cdot 10^{-3} \cdot 298.15 \cdot \ln(0.0312) = -237.2 \text{ J/mol}$$

Bemærk specielt, at vi inden for regnenøjagtigheden finder **samme** fri energi for **vand** og for **vanddamp** i systemet, svarende til fase-ligevægt.

- 1. Ved 25°C indeholder en ideal, vandig opløsning 0.01 g opløst og dissocieret NaCl pr. ℓ ; beregn aktiviteten a og den fri energi G af Na^+ i opløsningen!
- 2. En mættet, ideal vandig opløsning af CaCO_3 indeholder ved 25°C bundfald af fast $\text{CaCO}_3(\text{s})$; angiv aktivitet a og fri energi G for $\text{CaCO}_3(\text{s})!$
- 3. I et hærdekammer er $\theta = 25^\circ\text{C}$ og $RF = 80\%$; beregn aktivitet a og fri energi G af vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ i luften! - (forudsæt ideal gasblanding)
- 4. Beregn og angiv aktivitet a og fri energi G for $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ og $\text{CO}_2(\text{g})$ i atmosfærisk luft ved $25^\circ\text{C}!$ - (forudsæt ideal gasblanding)
- 5. En ideal vandig opløsning ved 25°C indeholder 2.30 g ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pr. liter; beregn aktivitet a og fri energi G af $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ og $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$ i blandingen, når det er oplyst, at $G_{298}^\ominus = -182.0 \text{ kJ/mol}$ for $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})!$

5.5 Termodynamisk ligevægtskonstant

Med indførelse af aktivitetsbegrebet kan ligevægtsbetingelser for sammensatte kemiske reaktioner og faseomdannelse behandles systematisk. Antag f.eks. en **isoterm** reaktion eller omdannelse af følgende art



Ændringen $\Delta_r G_T$ i systemets fri energi pr. mol reaktion kan nu udtrykkes ved de enkelte reaktionskomponents molære fri energi; ved opskrivning af den fri reaktionsenergi undlader vi indeks T af hensyn til overskueligheden

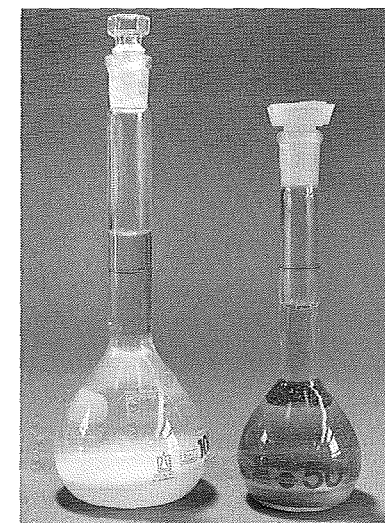
$$\Delta_r G_T = \sum G(\text{produkter}) - \sum G(\text{reaktanter}) \quad (5.36)$$

$$\Delta_r G_T = (c \cdot G_C + d \cdot G_D) - (a \cdot G_A + b \cdot G_B) \quad (5.37)$$

Udtrykkes komponenternes molære fri energi nu som: $G_T = G_T^\ominus + RT \cdot \ln(a)$ i overensstemmelse med definitionen (5.29), kan den fri reaktionsenergi omskrives som følger

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T &= (c \cdot G_C^\ominus + d \cdot G_D^\ominus) - (a \cdot G_A^\ominus + b \cdot G_B^\ominus) \\ &\quad + RT \cdot ((c \cdot \ln(a_C) + d \cdot \ln(a_D)) - (a \cdot \ln(a_A) + b \cdot \ln(a_B))) \end{aligned} \quad (5.38)$$

Ved inspektion af dette udtryk ses, at højresiden i første linie angiver den fri standardreaktionsenergi $\Delta_r G_T^\ominus$ ved temperaturen T . Sammenfattes de logaritmiske led i den sidste parentes, fremkommer en simpel og systematisk brøk i

Figur 5.13. Rene stoffer, der er udfældet som bundfald i opløsninger, har aktiviteten $a = 1$.

aktiviteter a ; denne brøk definerer den **termodynamiske ligevægtskonstant** K_a for reaktionen

Termodynamisk ligevægtskonstant (5.39)

For en kemisk reaktion eller en faseomdannelse: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ er den **termodynamiske ligevægtskonstant** K_a defineret ved

$$K_a \stackrel{\text{def}}{=} \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

hvor a_A, a_B, a_C og a_D angiver komponenternes **aktiviteter**.

Ligevægtskonstant

$$K_a \stackrel{\text{def}}{=} \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Med indførelse af den termodynamiske ligevægtskonstant K_a , kan den fri reaktionsenergi for en kemisk reaktion eller faseomdannelse af formen (5.35) nu udtrykkes ved

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\ominus + RT \cdot \ln(K_a) \quad (5.40)$$

Ligevægtskonstanten K_a er den termodynamiske parallel til Guldberg og Waages **massevirkningslov**, der blev fremsat i 1864 som en empirisk lovmæssighed.

Ligevægtsbetingelse

Ligevægt svarer til, at $\Delta_r G_T = 0$ for den betragtede reaktion (5.35); ved indførelse af denne betingelse i (5.40), fremkommer følgende fundamentale ligevægtsbetingelse

Termodynamisk ligevægtsbetingelse III (5.41)

For en kemisk reaktion eller en faseomdannelse: $aA + bB \rightarrow cC + dD$ er følgende betingelse opfyldt ved **reaktionsligevægt**

$$\Delta_r G_T^\ominus = -RT \cdot \ln(K_a) \quad (T, p \text{ konstant})$$

hvor $\Delta_r G_T^\ominus$ er den fri standardreaktionsenergi ved temperaturen T og K_a er den termodynamiske ligevægtskonstant.

Den her udviklede ligevægtsbetingelse er på flere måder bemærkelsesværdig. Udtrykket (5.41) er *almengyldigt*, og der gøres *ikke* forudsætninger om idealitet. I ligevægtsbetingelsen indgår *alene* termodynamiske **standardværdier** G_T^\ominus , der på simpel vis kan bestemmes ud fra tabellata. Den termodynamiske **ligevægtskonstant** K_a kan altid bestemmes, såfremt enten $\Delta_r G_T^\ominus$ er kendt, eller hvis komponenternes aktiviteter er kendte.

Bestemmelse af aktivitet

Ved den praktiske anvendelse af ligevægtsbetingelsen (5.41) kan man for ideale eller nær-ideale stofsystemer udtrykke aktiviteterne ved komponenternes **partialtryk** eller **koncentration**; fra afsnit 5.4 har vi følgende udtryk for aktiviteter for **ideale stofsystemer**

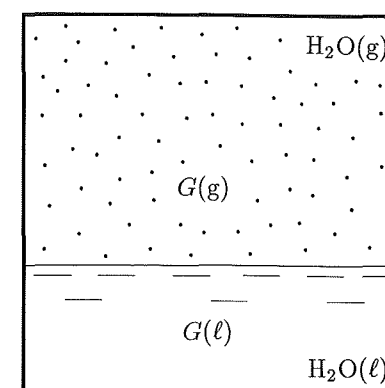
Komponent	Idealt system	Standardtilstand
Gas	$a = p/p^\ominus$	$p^\ominus = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$
Opløst stof	$a = c/c^\ominus$	$c^\ominus = 1 \text{ mol/l}; p = p^\ominus$
Opløsningsmiddel	$a = x/x^\ominus$	$x^\ominus = 1; p = p^\ominus$
Rent stof	$a = 1$	$p = p^\ominus$

Tabel 5.2. Oversigt over udtryk for aktivitet a for ideale blandinger og opløsninger; de angivne beregningsudtryk refererer til afsnit 5.4

Ved simple, tekniske beregninger, hvor aktiviteter bestemmes ud fra **partialtryk** p af gasser eller **koncentration** c af opløste stoffer, skal man være opmærksom på følgende begrænsninger

- For **gasfaser** kan aktiviteten med god tilnærmelse beregnes som p/p^\ominus ved alle almindeligt forekommende tryk; kun ved høje tryk hhv. lave temperaturer, hvor gasfasen afviger mærkbart fra idealtilstanden, er det nødvendigt at korrigere gennem indførelse af aktivitetskoefficient.
- For **opløste, neutrale stoffer** kan aktiviteten med rimelig tilnærmelse beregnes som $a = c/c^\ominus$ ved koncentrationer mindre end 0.1 til 1.0 mol/l.
- For **opløste, dissocierede salte** kan aktiviteten med rimelig nøjagtighed beregnes som $a = c/c^\ominus$ ved koncentrationer mindre end 0.01 til 0.02 mol/l; ved højere koncentrationer kan denne tilnærmelse kun benyttes til vurdering af størrelsesorden. Nøjagtigere beregninger ved højere koncentrationer forudsætter, at der korrigeres med aktivitetskoefficient.

Ligevægt: $K_a = -\exp(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT})$



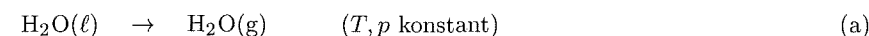
Figur 5.14. Ligevægt mellem vand og vanddamp betyder, at $G(l) = G(g)$, således at $\Delta G = 0$ ved faseomdannelsen. Ifølge (5.41) fås dermed, at $\Delta_r G^\ominus = -RT \cdot \ln(K_a)$.

■ Termodynamiske standardværdier for vand $H_2O(l)$ og for vanddamp $H_2O(g)$ er

$$H_2O(l) : G_{298}^\ominus = -237.2 \text{ kJ/mol}; \quad H_2O(g) : G_{298}^\ominus = -228.6 \text{ kJ/mol};$$

Beregn ud fra disse data partialtrykket af mættet vanddamp ved 25 °C!

Svar. Vi betragter en isoterm faseomdannelse, svarende til fordampning af vand



For denne faseomdannelse bestemmes den fri standardreaktionsenergi ved 25 °C

$$\Delta_r G_T^\ominus = G_T^\ominus(g) - G_T^\ominus(l) = -228.6 - (-237.2) = 8.6 \text{ kJ/mol}$$

Ved reaktionsligevægt er den termodynamiske ligevægtskonstant ifølge (5.41)

$$K_a = \exp(-\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{RT}) = \exp(-\frac{8600}{8.314 \cdot 298.15}) = 0.03114$$

men efter (5.39) er den termodynamiske ligevægtskonstant K_a defineret som

$$K_a = \frac{a(H_2O(g))}{a(H_2O(l))} = \frac{p/p^\ominus}{1} = \frac{p}{p^\ominus} \quad \text{hvormed}$$

$$p = p^\ominus \cdot K_a = 101325 \cdot 0.03114 \text{ Pa} = \mathbf{3155 \text{ Pa}}$$

Denne værdi afviger ca. 0.4% fra tabellata for partialtrykket ved 25 °C.

- 1. Givet reaktionen: $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ ved 25 °C; beregn K_a for følgende partialtryk p af $CO_2(g)$: 30 Pa; 3000 Pa og 1 atm! – (forudsæt idealgas)
- 2. Givet reaktionen: $2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s)$ ved 25 °C; beregn, hvilket partialtryk p af $O_2(g)$ der svarer til reaktionsligevægt! – (forudsæt idealgas)
- 3. Givet reaktionen: $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O(s) + \frac{1}{2}H_2O(g) \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$; beregn $p(H_2O(g))$ og RF for reaktionsligevægt ved 25 °C! – (forudsæt idealgas)
- 4. Givet opløsningsligevægt: $BaSO_4(s) \rightarrow Ba^{++}(aq) + SO_4^{--}(aq)$; beregn opløseligheden af $BaSO_4$ ved 25 °C i (mol/l) og (g/l)! – (forudsæt ideal opløsning)
- 5. Givet reaktionsligevægt: $H_2O(l) \rightarrow H^+(aq) + OH^-(aq)$; beregn herudfra $[H^+]$ og $pH = -\log_{10}(a(H^+))$ for vand ved 25 °C! – (forudsæt idealitet)

Definition af pH

$$pH \stackrel{\text{def}}{=} -\log_{10}(a(H^+))$$

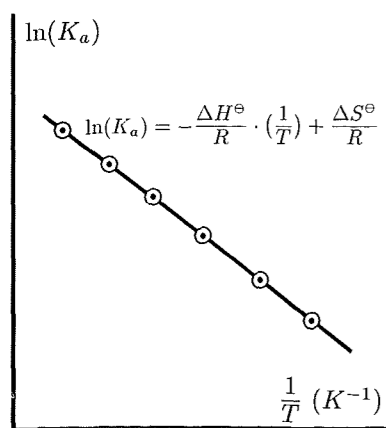
5.6 Ligevægtens temperaturafhængighed

I det foranstående afsnit har vi udledt den termodynamiske betingelse for reaktionsligevægt ved kemiske reaktioner eller omdannelser

$$\Delta_r G_T^\ominus = -RT \cdot \ln(K_a) \quad (T, p \text{ konstant}) \quad (5.42)$$

hvor K_a angiver ligevægtskonstanten for den aktuelle reaktion eller omdannelse. Da komponenternes molære fri energi G_T^\ominus er defineret ved **standardtrykket** p^\ominus og ved **standardkoncentrationen** c^\ominus , afhænger $\Delta_r G_T^\ominus$ alene af temperaturen T . Heraf følger, at ligevægtskonstanten K_a må være entydigt bestemt af temperaturen T .

Termodynamisk ligevægt



Figur 5.15. Afbildes $\ln(K_a)$ over for den reciproke termodynamiske temperatur $1/T$, fås jf. (5.46) kurver med hældningskoefficient $-\Delta H/R$. Da reaktionsentalpien ΔH kun varierer svagt med temperaturen, er disse kurver næsten retlinede.

For en given reaktion eller omdannelse er den fri standardreaktionsenergi $\Delta_r G_T^\ominus$ bestemt af (5.10)

$$\Delta_r G_T^\ominus = \Delta_r H_T^\ominus - T \cdot \Delta_r S_T^\ominus \quad (5.43)$$

Sammenholdes dette udtryk med (5.41) ses, at ligevægtskonstanten K_a kan udtrykkes ved

$$\ln(K_a) = -\frac{\Delta_r H_T^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^\ominus}{R} \quad (5.44)$$

Ved en given temperatur T , kan ligevægtskonstantens temperaturafhængighed dermed udtrykkes på formen

$$d \ln(K_a) = -\frac{\Delta_r H_T^\ominus}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.45)$$

Afbildes $\ln(K_a)$ for en given reaktion overfor $(1/T)$, vil kurven i ethvert punkt have hældningskoefficienten $-\Delta_r H_T^\ominus/R$. Da reaktionsentalpien for mange reaktioner kun er svagt temperaturafhængig, viser en grafisk afbildning af $\ln(K_a)$ over for $(1/T)$ næsten rette linier. Denne afbildningsform er derfor nyttig ved grafisk bestemmelse af reaktionsentalpi ud fra forsøgsdata.

Ligevægtskonstantens temperaturafhængighed (5.46)

Ved **reaktionsligevægt** for en kemisk reaktion eller omdannelse, opfylder ligevægtskonstanten følgende betingelse

$$\ln(K_a) = -\frac{\Delta_r H_T^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_r S_T^\ominus}{R}$$

hvor $\Delta_r H_T^\ominus$ angiver **standard reaktionsentalpi** og $\Delta_r S_T^\ominus$ angiver **standard reaktionsentropi** for den aktuelle reaktion.

Vigtigt: Ved brug af ligevægtsrelationerne (5.41) og (5.46) er det vigtigt at være opmærksom på følgende:

- Der er tale om **ligevægtsrelationer**; det er dermed *forudsat*, at $\Delta G = 0$ for de betragtede reaktioner!
- I udtrykkene indgår reaktionsentalpi ΔH^\ominus og reaktionsentropi ΔS^\ominus ved **standardtilstanden**; det er dermed *forudsat*, at $p = p^\ominus$ og $c = c^\ominus$ ved beregning af disse størrelser!

■ Partialtrykket af mættet vanddamp er 2338.8 Pa ved 20 °C og 4245.5 Pa ved 30 °C. Beregn ud fra disse data $\Delta_r H_T^\ominus$ og $\Delta_r S_T^\ominus$ for fordampning af vand ved 25 °C!

Svar. Ved fordampning af vand: $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ er K_a ifølge (5.39)

$$K_a = \frac{a(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))}{a(\text{H}_2\text{O}(\ell))} = \frac{p/p^\ominus}{1} = \frac{p}{p^\ominus} \quad (a)$$

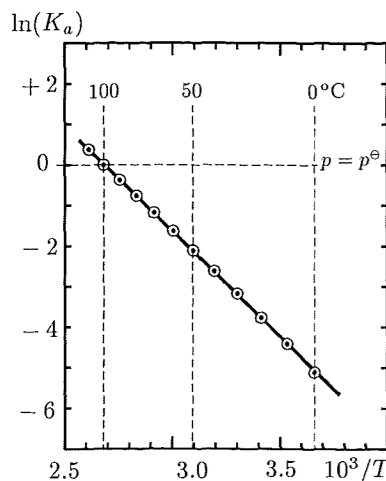
idet vi forudsætter ideal gastilstand, og beregner aktivitet jf. tabel 5.2. Ved reaktionsligevægt har vi dermed følgende lineære ligningssystem efter (5.46)

$$\begin{pmatrix} T_1^{-1} & 1 \\ T_2^{-1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\Delta_r H^\ominus/R \\ \Delta_r S^\ominus/R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ln(K_{a1}) \\ \ln(K_{a2}) \end{pmatrix} \quad (b)$$

$$\begin{pmatrix} 0.003411 & 1 \\ 0.003299 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\Delta_r H^\ominus/R \\ \Delta_r S^\ominus/R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3.7689 \\ -3.1726 \end{pmatrix} \quad (c)$$

der ved løsning bestemmer: $\Delta H^\ominus = 44.00 \text{ kJ/mol}$ og $\Delta S^\ominus = 118.8 \text{ J/molK}$; dette svarer eksakt til tabelværdier for ΔH^\ominus og ΔS^\ominus ved middeltemperaturen 25 °C.

- 1. Partialtryk af mættet vanddamp er 8205.3 Pa ved 42 °C og 11171 Pa ved 48 °C; beregn herudfra $\Delta_r H_{318}^\ominus$ og $\Delta_r S_{318}^\ominus$ for fordampning af vand ved 45 °C!



Figur 5.16. Grafen for $\ln(K_a)$ ved ligevægt mellem vand og vanddamp som funktion af $1/T$. Den indtegnede kurve repræsenterer en damptrykskurve for vand i lighed med figur (5.9).

- 2. Opløseligheden af $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i vand aftager med stigende temperatur; er reaktionen: $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{++}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ a) exoterm, eller b) endoterm?
- 3. Ved 20 °C er $pH = 7.083$, og ved 30 °C er $pH = 6.917$ for rent vand. Bestem herudfra $\Delta_r H_{298}^\ominus$ for: $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, når $pH = -\log_{10}(a(\text{H}^+))$!
- 4. Hvilken information indeholder udtrykket (5.46), såfremt det benyttes på omdannelse af rene, kondenserede faser, f.eks.: $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$?
- 5. For adsorberet vand i cementpasta har man fundet, at det er i ligevægt med 75.3% RF ved 20.2 °C, og i ligevægt med 78.2% RF ved 25.2 °C; beregn $\Delta_r H^\ominus$ og $\Delta_r S^\ominus$ for fordampning af adsorberet vand i dette temperaturområde!

Sammenfatning

Den efterfølgende oversigt gengiver de vigtigste definitioner, begreber og beregningsudtryk, der er indført i kapitel 5.

Gibbs' fri energi $G \dots\dots G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$ (J/mol)

Helmholtz' fri energi $A \dots\dots A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$ (J/mol)

Ligevægtsbetingelse II $\dots\dots$ Under en proces ved konstant tryk p og temperatur T , hvorunder der *alene* udføres **volumenarbejde** på et system, gælder

$$dG = dH - TdS : \begin{cases} < 0 & \text{irreversibel proces} \\ = 0 & \text{reversibel proces} \\ > 0 & \text{umulig proces} \end{cases}$$

Spontan proces $\dots\dots$ Enhver **spontan** proces forløber **irreversibelt**, og *formindsker* herved et systems **fri energi** G ; ved **ligevægt** har systemet **minimum fri energi** G_{min}

Fri reaktionsenergi $\dots\dots$ For en proces, der forløber ved konstant tryk p og temperatur T , er $\Delta_r G_T = \Delta_r H_T - T \Delta_r S_T$ (J/mol)

Gibbs-Duhem ligning $\dots\dots$ Ved **reversibel** tilstandsændring i en homogen fase, hvorunder der *alene* udføres **volumenarbejde**, er $dG = Vdp - SdT$ (J/mol)

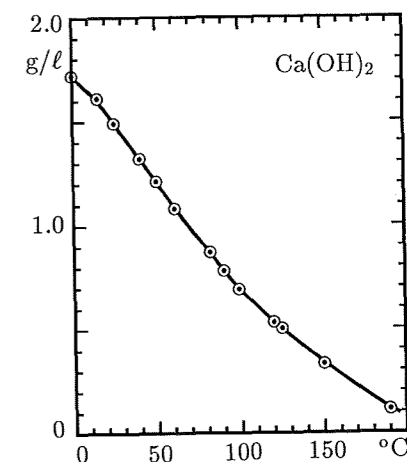
Clapeyron's ligning $\dots\dots$ Ved **ligevægt** mellem to vilkårlige faser a og b i et **enkomponentsystem** er $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ (Pa/K)

Over et begrænset temperaturområde omkring en **ligevægtstilstand** (p_0, T_0) , hvor $\Delta H \simeq$ konstant, gælder Clapeyron's ligning på **integreret** form $p - p_0 \simeq \frac{\Delta H}{\Delta V} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ (Pa)

Clausius-Clapeyron's ligning Ved **ligevægt** mellem en **kondenseret** fase og en **ideal gasfase** i et **enkomponentsystem** er $\frac{d \ln(p)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$ (K)

Over et begrænset temperaturområde omkring en

Opløselighed af calciumhydroxyd



Figur 5.17. Opløselighed af calciumhydroxyd som funktion af temperaturen; opløseligheden aftager markant med voksende temperatur.



Figur 5.18. Kammeranlæg til damphærdning af betonelementer. Ved den forhøjede temperatur forløber betonens hærkning hurtigere, og elementer kan afformes og overføres til lagerplads så tidligt som 6-8 timer efter udstøbningen.

ligevægtstilstand (p_0, T_0), hvor $\Delta H \simeq$ konstant, gælder Clausius-Clapeyron's ligning på integreret form

$$p \simeq p_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (\text{Pa})$$

Aktivitet a Aktiviteten a_i af komponent (i) er defineret ved ligningen

$$G_i = G_i^\ominus + RT \cdot \ln(a_i) \quad (\text{J/mol})$$

Aktivitet, gas $a \simeq p/p^\ominus$, hvor $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$; gælder med god tilnærmelse for de fleste gasser ved rumtemperatur og atmosfæretryk

Aktivitet, opløst stof $a \simeq c/c^\ominus$, hvor $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$; gælder tilnærmelse for opløste, neutrale stoffer op til 0.1 til 1.0 mol/l; for ladede ioner er tilnærmelsen kun vejledende ved koncentrationer over ca. 0.01 mol/l

Aktivitet, opløsningsmiddel $a \simeq x/x^\ominus$, hvor $x^\ominus = 1$, svarende til molbrøk af et rent stof.

Aktivitet, rent stof Ethvert rent stof har molbrøken $x = x^\ominus = 1$, og har dermed aktiviteten $a = 1$

Aktivitetskoefficient γ Aktivitetskoefficienten γ korrigerer for afvigelse fra idealitet, eksempelvis

$$\text{gas : } a = \gamma \cdot (p/p^\ominus); \quad \text{opløst stof : } a = \gamma \cdot (c/c^\ominus)$$

Ligevægtskonstant K_a For en reaktion: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, er den termodynamiske ligevægtskonstant K_a defineret ved

$$K_a \stackrel{\text{def}}{=} (a_C^c \cdot a_D^d) / (a_A^a \cdot a_B^b)$$

Ligevægtsbetingelse III For en reaktion: $aA + bB \rightarrow cC + dD$, er følgende betingelse opfyldt ved reaktionsligevægt i et termodynamisk system

$$\Delta_r G_T^\ominus = -RT \cdot \ln(K_a) \quad (T, p \text{ konstant})$$

Temperaturafhængighed ... Ved reaktionsligevægt for en kemisk reaktion eller omdannelse opfylder ligevægtskonstanten følgende betingelse

$$\ln(K_a) = -\frac{\Delta_r H_T^\ominus}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_r S_T^\ominus}{R}$$

Eksempler

De følgende eksempler illustrerer, hvorledes stof der er gennemgået i kapitel 5 kan kombineres ved praktiske beregninger.

Eksempel 5.1

■ Styrketab ved varmhærdning af beton

Ved industriel betonproduktion benyttes hyppigt varmhærdning af den udstøbte beton. Et varmhærdningsforløb omfatter typisk følgende proces: betonen opvarmes under blandingen, f.eks. ved damptilsætning, og udstøbes varm. Efter udstøbning føres emnerne gennem dampopvarmede hærdekamre, hvor betontemperaturen hæves til 50 – 70 °C; ved denne temperatur sker hærdeningen 4-6 gange hurtigere, end ved stuetemperatur. Betonen kan derfor afformes og overføres til lagerplads så tidligt som 6-8 timer efter udstøbningen.

I praksis har man konstateret, at betonens slutkvalitet kan forringes ved denne form for højtemperaturhærdning; dette viser sig bl.a. ved, at en tidlig høj hærde-temperatur kan medføre lavere slutstyrker i det færdige produkt. En medvirkende årsag hertil menes at være, at forløbet af de kemiske reaktioner under betonens afbinding og tidlige hærkning ændres ved den forhøjede temperatur.

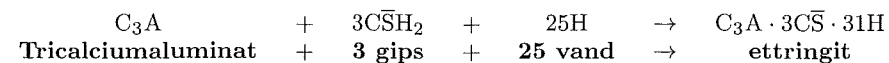
Den benyttede portlandcement består overvejende af calciumsilikater og calciumaluminater, de såkaldte klinkerminerale. Herudover indeholder cementen en mindre mængde gips, der er tilsat ved formalingen. En typisk portlandcement har følgende sammensætning

Betegnelse	Kemisk sammensætning	Cementkemisk betegnelse	Typisk indhold
Tricalciumsilikat	3CaO · SiO ₂	C ₃ S	55 %
Dicalciumsilikat	2CaO · SiO ₂	C ₂ S	20 %
Tricalciumaluminat	3CaO · Al ₂ O ₃	C ₃ A	7 %
Tetracalciumaluminoferrit	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	9 %
Calciumsulfat (gips)	CaO · SO ₃	C \bar{S}	3 %

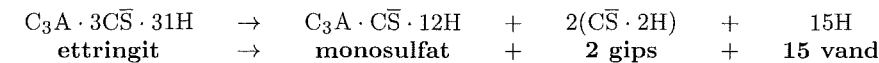
Ved den cementkemiske beskrivelse benyttes følgende betegnelser eller "forkortelser" for de oxider, der danner klinkerminerale

$$'C' = \text{CaO}; \quad 'S' = \text{SiO}_2; \quad 'A' = \text{Al}_2\text{O}_3; \quad 'F' = \text{Fe}_2\text{O}_3; \quad '\bar{S}' = \text{SO}_3; \quad 'H' = \text{H}_2\text{O}$$

Under cementens formaling er der tilsat 2-5 vægt-% gips CaSO₄ · 2H₂O. Formålet med denne gipstilsætning er bl.a. at retardere hærdeningen af tricalciumaluminat C₃A. Klinkermineralet C₃A reagerer meget hurtigt ved kontakt med vand; en beton, der er fremstillet af cement uden gipstilsætning, vil af denne grund afbinde og stivne i løbet af få minutter ved såkaldt "lynafbinding" af C₃A. Den tilsatte gips forhindrer lynafbinding idet den reagerer med C₃A og udfælder et retarderende lag af "ettringit" på overfladen af C₃A-partiklerne. Denne reaktion (a) mellem C₃A og gips er



Den dannede ettringit C₃A · 3C \bar{S} · 31H udfældes på overfladen af den reaktive C₃A, og hæmmer herved den ellers hurtige reaktion. Det har imidlertid vist sig, at ettringit ikke er stabil ved højere temperaturer; ved opvarmning omdannes ettringit til en forbindelse med lavere sulfatindhold, den såkaldte monosulfat. Denne reaktion (b) er



En række undersøgelser antyder, at denne omdannelse er en medvirkende årsag til det styrketab, der opstår ved høj temperatur under betonens tidlige hærkning.

Opgave. Gennemfør en vejledende bestemmelse af den temperatur θ_{omd} (°C), hvor det må forventes, at den ettringit, der er dannet ved reaktionen (a), bliver ustabil, og omdannes til monosulfat ved reaktionen (b)!

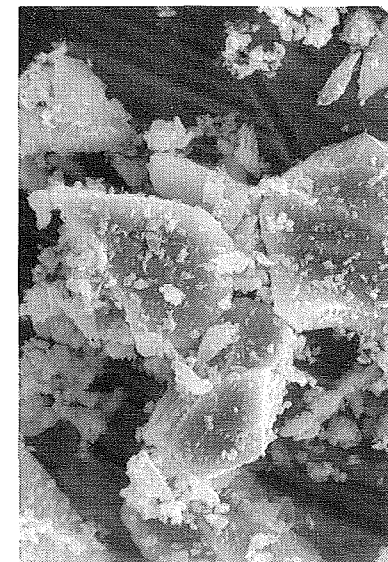
Forudsætninger. I værket: *Thermodynamik der Silikate* angiver Mcedlov-Petrosjan følgende termodynamiske standardværdier for komponenterne i reaktionsskema (b)

Komponent	Formel	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	S_{298}^\ominus (J/mol K)
Ettringit	C ₃ A · 3C \bar{S} · 31H	-17208	1688.6
Monosulfat	C ₃ A · C \bar{S} · 12H	-8719	719.2
Gips	C \bar{S} · 2H	-2022	194.1
Vand	H	-285.9	69.9

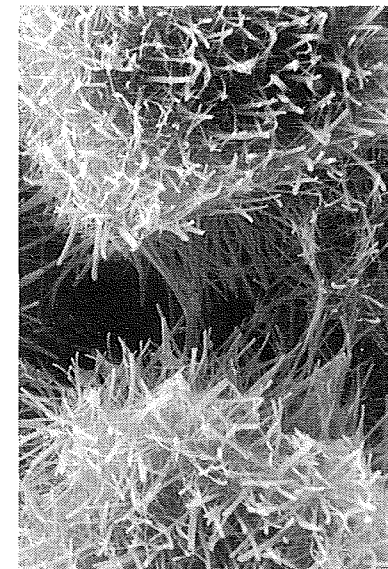
Det benyttede tabelværk indeholder ikke data for varmekapacitet c_p af ettringit og monosulfat.

Løsning. Vi undersøger omdannelsen af ettringit ved reaktion (b). Reaktionsentalpi beregnes jf. (3.55), og reaktionsentropi jf. (4.30); begge størrelser beregnes for $T = 298.15 \text{ K}$ (25 °C). Ved indsætning af de givne data fås

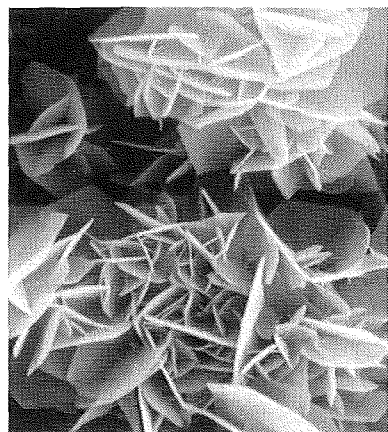
$$\Delta_r H_{298}^\ominus = (-8719 - 2 \cdot 2022 - 15 \cdot 285.9) - (-17208) = 156.5 \text{ kJ/mol}$$



Figur 5.19. Korn af klinkermineralet C₃A omgivet af mindre partikler af gips CaSO₄ · 2H₂O. Tilsætning af gips forsinker reaktionen af C₃A, således at betonen er bearbejdelig i flere timer efter blanding.



Figur 5.20. Nåleformet ettringit dannet på overfladen af C₃A-korn; forstørrelsen svarer til figur 5.18 ovenfor. Den viste udfældning af ettringit hæmmer den ellers hurtige reaktion mellem C₃A og vand.



Figur 5.21. Hexagonale krystaller af monosulfat dannet ved reaktion mellem ettringit og C_3A ; undersøgelser antyder, at denne omdannelse vil ske spontant ved høj temperatur under betonens tidlige hærdning.

$$\Delta_r S_{298}^\ominus = (719.2 + 2 \cdot 194.1 + 15 \cdot 69.9) - 1688.6 = 467.3 \text{ J/mol K}$$

Ved $T = 298.15 \text{ K}$ kan tilvæksten i fri energi ΔG nu bestemmes ved brug af (5.10)

$$\Delta_r G_{298}^\ominus = \Delta_r H_{298}^\ominus - T \Delta_r S_{298}^\ominus = 156500 - 298.15 \cdot 467.3 = 17200 \text{ J/mol}$$

Da $\Delta G > 0$, er processen termodynamisk umulig ved 25°C ; den kan kun forløbe spontant i den modsatte retning, dvs. under dannelse af ettringit ud fra monosulfat + gips + vand. Ettringit må derfor forventes at være den stabile fase ved stuetemperatur, så længe der er overskud af gips tilstede.

I de oplyste data mangler varmekapaciteten c_p for komponenter i reaktionsskema (b); vi må derfor ved en **overslagsberegning** forudsætte, at ΔH og ΔS er \approx konstant i det betragtede temperaturområde. Ligevægt for reaktionen (b) svarer efter (5.7) til, at $\Delta G = 0$; heraf fås umiddelbart følgende betingelse til bestemmelse af omdannelsestemperaturen T_{omd}

$$T_{\text{omd}} \approx \frac{\Delta_r H_{298}^\ominus}{\Delta_r S_{298}^\ominus} = \frac{156500 \text{ J/mol}}{467.3 \text{ J/mol K}} = 335 \text{ K}$$

Ud fra de givne data må det derfor forventes, at ettringit vil dekomponere og omdannes til monosulfat, såfremt temperaturen overstiger ca. 335 K , svarende til, at $\theta_{\text{omd}} \approx 62^\circ\text{C}$. Eventuelle følgevirkninger af denne omdannelse – f.eks. i form af faldende betonstyrker – må derfor forventes, såfremt betonen under den tidlige afbinding og hærdning opvarmes udover denne temperatur.

Diskussion. Forudsætningen om, at ΔH og ΔS er \approx konstant i det betragtede temperaturområde, er normalt rimelig ved overslagsberegninger. Betragt vi f.eks. omdannelsen: $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, dvs. fordamning af vand, er $\Delta_r H_{298}^\ominus = 44000 \text{ J/mol}$, og $\Delta_r S_{298}^\ominus = 118.8 \text{ J/mol K}$. Vands kogepunkt svarer til, at partialtrykket af mættet vanddamp netop er 1 atmosfære. Beregn vi nu overslagsmæssigt temperaturen ved kogepunktet under forudsætning om konstant ΔH og ΔS , fås

$$T_{\text{kogep}} \approx \frac{\Delta_r H_{298}^\ominus}{\Delta_r S_{298}^\ominus} = \frac{44000}{118.8} = 370 \text{ K}$$

Denne værdi, ca. 97°C , er et helt acceptabelt skøn for vands kogepunkt ved en simpel overslagsberegning.

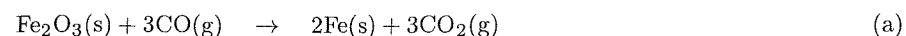
Eksempel 5.2

■ Stålfremstilling – reduktion af jernmalm i højovn

Stål oparbejdes ud fra **jernmalme**, fortrinsvis jernoxider; eksempler på jernmalme er **magnetit** ("magnetjernsten") Fe_3O_4 og **hæmatit** ("rødjernsten") Fe_2O_3 . Ud fra disse råmaterialer fremstilles først **råjern** ved reduktion af malmen i højovne. Råjernet indeholder en række urenheder, bl.a. **svovl**, **fosfor** og **silicium**, og har samtidig et uønsket højt indhold af kulstof. Indholdet af disse uønskede komponenter nedbringes ved en efterfølgende **raffinerings**, hvorefter man har råstål, klar til forarbejdning.

En moderne **højovn** fungerer på følgende måde: Højovnen er en skaktovn, der typisk rummer 2000 tons råmaterialer under forarbejdning. I ovnen anbringes lagvis jernmalm, kul og lag af et slaggedannende stof, almindeligvis kalksten. Under forbrændingsprocessen indblæses forvarmet luft forneden i skaktovnens varmeste zone, hvor det smeltede råjern har en temperatur på over 1500°C .

Under højovnsprocessen reduceres jernoxid til jern Fe gennem to forskellige reaktioner. Ved moderate temperaturer optræder **kulmonoxid** $\text{CO}(\text{g})$ som reduktionsmiddel; nettoreaktionen ved reduktion af hæmatit er f.eks.



Ved høje temperaturer kan reduktionen ske ved direkte indvirkning af kulstof på den behandlede jernmalm.

Reduktion af jernoxid til jern Fe gennem påvirkning med kulmonoxid $\text{CO}(\text{g})$, kan ske ved temperaturer langt under jernets smeltepunkt. Malmen omdannes herved til en såkaldt **jernsvamp** af Fe , uden på noget tidspunkt at have været smeltet. Ved en efterfølgende smedning kan denne jernsvamp omdannes til kompakte jernemner. I tidligere tid, hvor man ikke formåede at opvarme jernet til dets smeltepunkt, blev jern fremstillet efter dette princip.



Figur 5.22. Ældre stik der viser primitiv oparbejdelse af jernmalm til jern; ved reduktion med kul, kan malmen omdannes til en smedelig jernsvamp af Fe , uden på noget tidspunkt at have været smeltet.

Under højovnsprocessen sker reduktion (a) parallelt med en proces, der **regenererer** kulmonoxid $\text{CO}(\text{g})$. Den kuldioxid $\text{CO}_2(\text{g})$, der dannes ved reduktionen, reagerer med kulstof, og omdannes herved igen til kulmonoxid $\text{CO}(\text{g})$



hvorefter der kan ske yderligere omdannelse af hæmatit Fe_2O_3 til jern Fe efter skema (a). Under højovnsprocessen spiller denne omdannelse af kuldioxid til kulmonoxid en afgørende rolle. Koncentrationen af den reducerende CO -gas er direkte bestemt af **temperaturen** i højovnen. Ved stuetemperatur er $\text{CO}_2(\text{g})$ stabil sammen med kulstof $\text{C}(\text{s})$; med stigende temperatur, vil mængden af $\text{CO}(\text{g})$ øges i forhold til $\text{CO}_2(\text{g})$. Reduktion af jernoxid til jern er derfor knyttet til et bestemt temperaturområde i højovnen.

Opgave. I en lukket beholder er kulstof $\text{C}(\text{s})$, kuldioxid $\text{CO}_2(\text{g})$ og kulmonoxid $\text{CO}(\text{g})$ i indbyrdes ligevægt ved følgende reaktion



Gastrykket i beholderen holdes konstant på $p = p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$. Gennemfør en vejledende beregning af kulmonoxid partialtrykket, $p(\text{CO})$, i beholderen som funktion af temperaturen i området: $25^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$.

Forudsætninger. Ved beregningerne benyttes følgende tabeldata for komponenternes termodynamiske standardværdier

Komponent		H_{298}^\ominus (kJ/mol)	S_{298}^\ominus (J/mol K)	c_p (J/mol K)
Kulmonoxid	$\text{CO}(\text{g})$	-110.5	197.6	29.1
Kuldioxid	$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	213.6	37.1
Kulstof	$\text{C}(\text{s})$	0	5.7	8.5

Ved beregninger forudsættes $\text{CO}_2(\text{g})$ og $\text{CO}(\text{g})$ at være ideale gasser; varmekapaciteten c_p forudsættes konstant i det betragtede temperaturområde.

Løsning. Vi bestemmer de fri standardreaktionsenergi $\Delta_r G_{298}^\ominus$ gennem proceduren (5.11)

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = 2 \cdot (-110.5) - (0 + (-393.5)) = 172.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S_{298}^\ominus = 2 \cdot 197.6 - (5.7 + 213.6) = 175.9 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r c_p = 2 \cdot 29.1 - (8.5 + 37.1) = 12.6 \text{ J/mol K}$$

Vi kan dernæst udtrykke $\Delta_r H_T^\ominus$ og $\Delta_r S_T^\ominus$ som funktion af temperaturen; da gasser er ved standardtrykket p^\ominus , indgår der *ikke* trykkorrektion i disse udtryk

$$\Delta_r H_T^\ominus = 172500 + 12.6 \cdot (T - 298.15) = 168743 + 12.6 \cdot T \quad (\text{J/mol}) \quad (\text{d})$$

$$\Delta_r S_T^\ominus = 175.9 + 12.6 \cdot \ln(T/298.15) = 104.1 + 12.6 \cdot \ln(T) \quad (\text{J/mol K}) \quad (\text{e})$$

$$\Delta_r G_T^\ominus = 168743 + 12.6 \cdot T - T(104.1 + 12.6 \cdot \ln(T)) \quad (\text{J/mol})$$

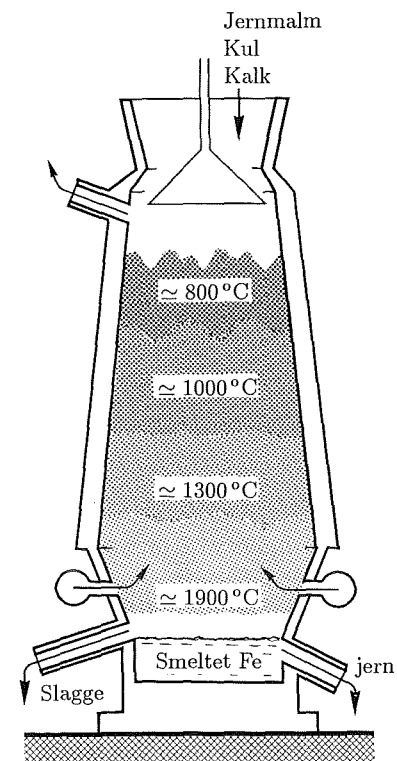
$$\Delta_r G_T^\ominus = 168743 - 91.5 \cdot T - 12.6 \cdot T \cdot \ln(T) \quad (\text{J/mol}) \quad (\text{f})$$

Ved brug af ligevægtsbetingelsen (5.41), kan den termodynamiske ligevægtskonstant K_a nu udtrykkes som funktion af temperaturen T

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{168743 - 91.5 \cdot T - 12.6 \cdot T \cdot \ln(T)}{RT}\right) \quad (\text{g})$$

Udtrykket (g) bestemmer ligevægtskonstanten K_a som funktion af temperaturen T . Vi vil dernæst knytte K_a til aktiviteten af $\text{CO}(\text{g})$ i systemet. Ved ligevægt for reaktionen (c), opfylder aktiviteterne efter tabel 5.2 følgende relationer

$$a(\text{C}) = 1; \quad a(\text{CO}_2) = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus}; \quad a(\text{CO}) = \frac{p(\text{CO})}{p^\ominus} \quad (\text{h})$$



Figur 5.23. Højovn til fremstilling af råjern ud fra jernmalm. Reduktion af jernmalm sker dels gennem påvirkning af den usmeltede malm med kulmonoxid CO , dels ved direkte reduktion med kulstof ved høje temperaturer.

Reaktionsligevægt

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{RT}\right)$$



Figur 5.28. Parketgulv, der er nedbrudt af ægte hussvamp. Årsag: en ydermur har opsuget fugt, hvorved den relative luftfugtighed under gulvbelægningen er øget til et niveau, hvor angreb af hussvamp kan sætte ind. Efter få år er gulvtræets underside nedbrudt af svampens mycelium.

af vand ved standardtrykket 1 atm. Denne trykændring bevirker en sænkning af ligevægtsdamptrykket over kapillarbundet vand. I praksis giver dette fænomen sig tilkende ved, at luftens vanddamp kan kondensere og bindes i snævre porer, selv om luftfugtigheden $RF < 100\%$. Som det fremgår af beregningerne, bliver damptryksænkningen først betydende ved poreradier r af størrelsesordenen 100 nm og derunder.

Eksempel 5.4

■ Edb-funktion til beregning af mættet vanddamps partialtryk

Fugttechniske beregninger er en vigtig disciplin inden for materialeteknologien. Vand og fugt optræder f.eks. som fællesnævner inden for så væsentlige og forskellige områder som

- elektrolytisk korrosion af metaller
- frostnedbrydning af betonkonstruktioner
- svampeangreb i trækonstruktioner
- revnedannelse ved plastisk svind i hærdnende beton

Ved behandling af fugttechniske problemer indgår mættede vanddampes partialtryk hyppigt som en beregningsparameter. Ved overslagsmæssige beregninger kan man simpelt basere sig på tabeller over vanddampens tryk som funktion af temperaturen. I forbindelse med fugttechniske beregninger på edb, er det imidlertid ønskeligt at have adgang til nøjagtige analytiske udtryk for damptrykket som funktion af temperaturen: $p_m = f(T)$. Det efterfølgende eksempel illustrerer, hvorledes man ud fra Clausius-Clapeyron's ligning kan udvikle og tilpasse simple edb-funktioner, egnede til fugttechniske beregninger.

Opgave. Til brug ved fugttechniske beregninger ønskes udviklet en edb-funktion $pvap(T)$; ved kald af funktionen med argumentet T (K), skal funktionen returnere partialtrykket af mættet vanddamp p_m med enhed (Pa). Funktionen skal dække et temperaturområde fra 0 °C til 80 °C. Den opnåede beregningsnøjagtighed ønskes vurderet.

Forudsætninger. Ved beregningerne forudsættes vanddamp at være en ideal gas. Som referencetabel over vand damptrykskurve benyttes: Haar, Gallagher & Kell: *NBS/NRC Wasserdampftafeln*, (1988).

Løsning. Vi undersøger temperaturafhængigheden af fasevægten mellem vand $H_2O(\ell)$ og vanddamp $H_2O(g)$ i temperaturområdet 0 – 80 °C



For dette enkomponentsystem med én kondenseret fase og én ideal gasfase, har vi ifølge Clausius-Clapeyron's ligning (5.24)

$$d \ln(p) = -\frac{\Delta H}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (b)$$

Clausius-Clapeyron's ligning

$$\frac{d \ln(p)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}$$

I dette udtryk er gasfasen, dvs. vanddampen, forudsat at være en ideal gas. Indføres heri ΔH for faseomdannelsen (a) som funktion af temperaturen T , fås af (3.55)

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298}^\ominus + \Delta_r c_p \cdot (T - 298.15) \quad (\text{J/mol}) \quad (c)$$

Indsættes denne relation i Clausius-Clapeyron's ligning (b), fremkommer følgende udtryk for $d \ln(p)$ efter ordning af leddene

$$d \ln(p) = -\frac{\Delta_r H_{298}^\ominus - \Delta_r c_p \cdot 298.15}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_r c_p}{R} \cdot \frac{dT}{T} \quad (d)$$

Ved referencetilstanden $T_0 = 298.15$ K, er mættede vanddampes partialtryk $p_0 = 3169.1$ Pa. Ved integration af (d) ud fra denne referencetilstand (T_0, p_0) fås efter omordning af led

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = A \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + B \cdot \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \quad (e)$$

hvor konstanterne: $A = (\Delta_r H_{298}^\ominus - \Delta_r c_p \cdot T_0)/RT_0$ og $B = -\Delta_r c_p/R$. Konstanterne A og B kan principielt fastlægges ud fra tabelværdier for faseres termodynamiske standardværdier. Som det er vist i eksempel 4.3, vil dette typisk give afvigelser på ca. 1% i de beregnede damptryk. For at opnå en forbedret regnenøjagtighed bestemmes konstanterne A og B, og dermed $\Delta_r H_{298}^\ominus$ og $\Delta_r c_p$, ved lineær regression (se *Matematisk tillæg*: "5. Lineær regression").

I udtrykket (e) kan $Y = \ln(p/p_0)$ opfattes som en variabel, der afhænger lineært af $X_1 = (1 - T_0/T)$ og $X_2 = \ln(T_0/T)$. Regressionsligningen bliver dermed

$$Y = A \cdot X_1 + B \cdot X_2 + \varepsilon \quad (f)$$

Til bestemmelse af konstanterne A og B i denne regressionsligning benyttes følgende tabelværdier for vands damptrykskurve

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
θ (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
p (Pa)	611.3	1228.1	2338.8	4245.5	7381.4	12344	19932	31176	47373

Med dette datasæt gennemføres nu koefficientbestemmelse jf. procedure i *Matematisk tillæg*: *Lineær regression*. Idet vi udvikler fra punktet: $(T_0, p_0) = (298.15, 3169.1)$, dannes følgende matricer efter procedurens punkt (1)

$$Y = \begin{pmatrix} \ln(p_1/p_0) \\ \ln(p_2/p_0) \\ \vdots \\ \ln(p_9/p_0) \end{pmatrix}; \quad X = \begin{pmatrix} (1 - T_0/T_1) & \ln(T_0/T_1) \\ (1 - T_0/T_2) & \ln(T_0/T_2) \\ \vdots & \vdots \\ (1 - T_0/T_9) & \ln(T_0/T_9) \end{pmatrix}; \quad k = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \quad (g)$$

Efter procedurens punkt (2) bestemmes dernæst **normalligningen** for det overbestemte ligningssystem

$$X^T X k = X^T Y \quad (h)$$

Ved indsætning af de benyttede tabeldata fremkommer følgende numeriske udtryk for normalligningen

$$\begin{pmatrix} 0.0725153097 & -0.0763547933 \\ -0.0763547933 & 0.0805311004 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.2707454050 \\ -1.3373985277 \end{pmatrix} \quad (i)$$

Løsningen til normalligningen (i) fastlægger A og B således, at summen af afvigelses kvadrat $\sum \varepsilon_i^2$ får minimum. Ved løsning af ligningssystemet findes

$$A = 22.48604854; \quad B = 4.71270177 \quad (j)$$

Som kontrol på dette resultat bestemmes de tilhørende termodynamiske standardværdier; fra substitutionen har vi

$$\Delta_r c_p = -B \cdot R = -4.7127 \cdot 8.314 = -39.2 \text{ J/mol K}$$

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = (A - B) \cdot RT_0 = (22.4860 - 4.7127) \cdot 8.314 \cdot 298.15 = 44.06 \text{ kJ/mol}$$

De beregnede standardværdier er rimeligt overensstemmende med tabelværdier for samme størrelser: $\Delta_r H_{298}^\ominus = 44.0 \text{ kJ/mol}$ hhv. $\Delta_r c_p = -41.7 \text{ J/mol K}$. Det skal her erindres, at den bestemte værdi for $\Delta_r c_p$ er en karakteristisk middelværdi i det betragtede temperaturområde 0 – 80 °C.

Vi kan nu udforme den søgte edb-funktion $pvap(T)$ i en pseudo-kode, der simpelt kan omskrives til sprog som Pascal, comal eller C.

```
FUNCTION pvap(T:real):real; (* damptryksfunktion *)
const A = 22.48604854; B = 4.71270177; (* konstanter *)
      T0 = 298.15; p0 = 3169.1; (* ref. punkt *)
begin
  if (T < 273.15) or (T > 353.15) (* test område *)
  then writeln('Out of range') (* fejludskrift *)
  else
    pvap:= p0*exp(A*(1-T0/T) + B*ln(T0/T)) (* beregn værdi *)
  end; (* returner værdi *)
```

Vi kan herefter gennemføre en afprøvning af den udviklede edb-funktion. Gennemregnes det foran benyttede datasæt i temperaturområdet 0 – 80 °C, fås følgende resultat

Clausius-Clapeyron's ligning

Beskriver ligevægt mellem to faser i et enkomponentsystem; det forudsættes, at den ene fase er en ideal gas.

Clapeyron's ligning

Beskriver ligevægt mellem to faser i et enkomponentsystem; gælder alment for alle tilstandsformer.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
θ (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
p (Pa)	611.3	1228.1	2338.8	4245.5	7381.4	12344	19932	31176	47373
p_{vap}	611.5	1228.1	2338.8	4245.9	7383.2	12349	19939	31179	47352
$ \Delta $ %	0.03	0.00	0.00	< 0.01	0.02	0.04	0.04	< 0.01	0.04

Største afvigelse mellem tabelværdi og funktionsværdi i det aktuelle temperaturområde kan således forventes at være ca. 0.04%.

Diskussion. Damptryksfunktioner af den her skitserede art kan udvikles for temperaturer under 0 °C; i dette temperaturområde benyttes blot termodynamiske standardværdier for reaktionen

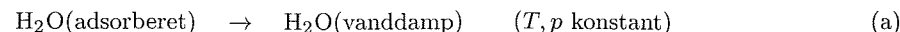


svarende til sublimation af is. Fremgangsmåden ved bestemmelse af konstanter vil iøvrigt svare til det foran gennemregnede eksempel.

Eksempel 5.5

■ Adsorption af vand i hærdnet cementpasta – svind og svelming

Porøse byggematerialer som træ, beton og tegl er **hygroskopiske**, dvs. at disse materialer kan optage fugt fra den omgivende luft. Anbringes et hygroskopisk materiale i omgivelser med konstant relativ luftfugtighed RF , vil det optage eller afgive vanddamp, indtil det er i fugtligevægt med omgivelserne. Ved fugtligevægt har det adsorbere vand i materialet og vanddampen i den omgivende luft **samme** molære fri energi G , således at $\Delta G = 0$ for omdannelsen



For et givet materiale ved en given temperatur T , er ligevægtsfugtindholdet u (g fugt pr g tørvægt) bestemt af luftens relative fugtighed RF i omgivelserne. Denne sammenhæng: $u = f(RF)$ ved konstant temperatur, kaldes en **sorptions-isoterm**.

Under brugsforhold, hvor omgivelsernes fugttilstand er vekslende, vil fugtindholdet i hygroskopiske materialer til stadighed variere. Dette giver i praksis anledning til en række problemer, fordi en hygroskopisk fugtændring altid er forbundet med en dimensionsændring.

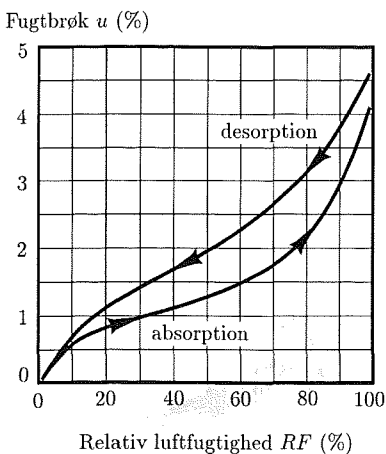
Et hygroskopisk materiale udvider sig – **sveller** – når det optager fugt fra luften, og det trækker sig sammen – **svinder** – når det afgiver fugt. Disse fugtbevægelser kan fremkalde **spændinger** og evt. **svindrevner** i materialer, der er indbygget i en konstruktion. Dette fænomen er ikke mindst kendt fra beton og andre cementbundne materialer, hvor bindemiddelfasen består af **cementpasta**.

Hærdnet cementpasta består overvejende af en porøs, **kolloid** fase af calciumsilikat- og calciumaluminathydrater, den såkaldte **cementgel**. Som følge af den kolloide opbygning har cementgelen en meget stor aktiv overflade, der kan adsorbere vandmolekyler; ved måling har man fundet, at den **specifikke overflade** S af hærdnet cementpasta er af størrelsesordenen 200 000 m²/kg. Den specifikke overflade er et mål for den indre, fri overflade i m² pr. kg af materialet.

Cementgelen kan optage fugt fra omgivelserne ved molekylær adsorption; ved fugt-optagelsen adsorberes vandmolekyler til gelens aktive overflade ved **hydrogenbinding** (se afsnit 1.10). Under optagelse af fugt udvider gelen sig – den sveller. Forhindres svelmingen under en opfugtning, kan cementgelen udøve et betydeligt **svelmingsstryk** på omgivelserne; dette fænomen svarer til det tryk, der kan opstå ved frysning af vand i en lukket beholder. I begge tilfælde er der – som det fremgår af Gibbs-Duhem ligningen (5.14) – tale om trykkets indflydelse på en kondenseret fases fri energi G . Undersøgelser af svind- og svelmingsfænomener i hærdnet cementpasta er derfor nært knyttet til bestemmelse af den termodynamiske tilstand af det adsorbere vand i cementgelen.

Opgave. Ved en forundersøgelse af et **fiberarmeret** cementbundet materiale er der bl.a. gennemført følgende måling i laboratorium.

En fiberarmeret prøve af cementmørtel er udstøbt med v/c -forhold 0.2. Prøven er hærdnet i 28 døgn ved 20 °C. Efter hærdningen er prøven nedknust og anbragt i en



Figur 5.29. Typisk fugtsorptionsisoterm for beton med cementindhold 240 kg/m³. Ordinaten angiver betonens fugtbrøk, der er forholdet mellem indhold af fordampeligt vand og betonens tørre masse. Bemærk hystereseeffekten, der er karakteristisk ved sorption af fugt i porøse materialer.

lukket glasbeholder, der er udstyret med en føler til måling af relativ luftfugtighed RF og temperatur T . Ved måling bestemmes sammenhængen mellem den relative luftfugtighed RF i den lukkede beholder, og temperaturen T . Følgende måleresultater foreligger

Måling nr.		1	2	3	4	
Temperatur	θ	20.2	25.2	30.2	35.1	°C
Temperatur	T	293.35	298.35	303.35	308.25	K
Relativ luftfugtighed	RF	75.3	78.2	81.2	83.8	%
Partialdamptryk	p	1781.7	2506.5	3485.8	4740.2	Pa

Gennemfør ud fra disse målinger en vejledende bestemmelse af følgende molære termodynamiske data for den adsorbere vandfase $H_2O(a)$ i den hærdnede cementpasta

$$\Delta_r H_{298}^\ominus \text{ (kJ/mol) for ligevægtsomdannelsen: } H_2O(a) \rightarrow H_2O(g) \quad (b)$$

$$\Delta_r S_{298}^\ominus \text{ (J/mol K) for ligevægtsomdannelsen: } H_2O(a) \rightarrow H_2O(g) \quad (c)$$

$$H_{298}^\ominus \text{ (kJ/mol) for den adsorbere vandfase } H_2O(a) \text{ i cementgelen} \quad (d)$$

$$S_{298}^\ominus \text{ (J/mol K) for den adsorbere vandfase } H_2O(a) \text{ i cementgelen} \quad (e)$$

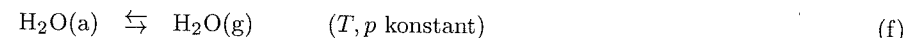
Sammenhold de beregnede termodynamiske egenskaber af adsorbere vand $H_2O(a)$ med tilsvarende data for frit vand $H_2O(l)$ ved standardtilstanden, og diskuter årsagen til den konstaterede forskel!

Forudsætninger. Det forudsættes, at vanddamp $H_2O(g)$ er en **ideal gas**. Det angivne datasæt forudsættes at repræsentere **ligevægtstilstande**, og der ses bort fra evt. **hystereseeffekter**. Vand og vanddamp tilskrives følgende termodynamiske standardværdier

$H_2O(l)$	H_{298}^\ominus	= -285.83 kJ/mol	S_{298}^\ominus	= 69.91 J/mol K
$H_2O(g)$		= -241.82 kJ/mol		= 188.83 J/mol K

Ved beregningen bestemmes middelværdi af H^\ominus og S^\ominus for adsorbere vand i temperaturområdet 20.2 – 35.1 °C; disse værdier forudsættes at repræsentere tilstanden ved 25 °C, der er: H_{298}^\ominus , S_{298}^\ominus .

Løsning. Vi betragter følgende faseligevægt i et **enkomponentsystem** bestående af adsorbere vand $H_2O(a)$ og vanddamp $H_2O(g)$



Ved ligevægt er $\Delta G = 0$ for omdannelsen. I det begrænsede temperaturområde omkring standardtemperaturen kan denne betingelse ifølge (5.41) og (5.10) udtrykkes ved

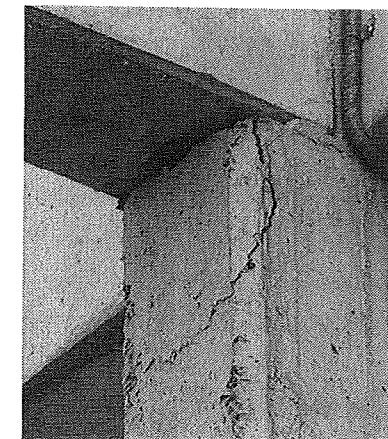
$$\Delta_r G_{298}^\ominus = -RT \cdot \ln(K_a) = \Delta_r H_{298}^\ominus - T \Delta_r S_{298}^\ominus \quad (T, p \text{ konstant}) \quad (g)$$

Den termodynamiske ligevægtskonstant K_a kan udtrykkes ved brug af (5.39). Forudsættes vanddampen at være en ideal gas, er **aktiviteten** af vanddamp $a(g) = p(g)/p^\ominus$, hvor p^\ominus er standardtrykket 101325 Pa. Den kondensere fase har definitionsmæssigt aktiviteten $a(a) = 1$. Vi kan dermed omskrive (g) til formen

$$\Delta_r H_{298}^\ominus - T \cdot \Delta_r S_{298}^\ominus = -RT \cdot \ln\left(\frac{a(g)}{a(a)}\right) = -RT \cdot \ln\left(\frac{p(g)}{p^\ominus}\right) \quad (h)$$

I dette udtryk optræder de søgte størrelser $\Delta_r H_{298}^\ominus$ og $\Delta_r S_{298}^\ominus$ som eneste ubekendte i forhold til de givne forsøgsdata. Vi kan derfor bestemme disse to ubekendte ved lineær regression (se **Matematisk tillæg 5.: Lineær regression**). Beregningerne gennemføres f.eks. med 6 betydende cifre efter den angivne procedure i matematisk tillæg. Her ved bestemmes de ubekendte således, at summen af afvigelseernes kvadrat **SAK** får minimum. Vi danner først følgende matricer

$$Y = \begin{pmatrix} -RT_1 \cdot \ln(p_1/p^\ominus) \\ -RT_2 \cdot \ln(p_2/p^\ominus) \\ -RT_3 \cdot \ln(p_3/p^\ominus) \\ -RT_4 \cdot \ln(p_4/p^\ominus) \end{pmatrix}; \quad X = \begin{pmatrix} 1 & -T_1 \\ 1 & -T_2 \\ 1 & -T_3 \\ 1 & -T_4 \end{pmatrix}; \quad k = \begin{pmatrix} \Delta_r H_{298}^\ominus \\ \Delta_r S_{298}^\ominus \end{pmatrix} \quad (i)$$



Figur 5.30. Svindbevægelser i konstruktionsdele kan udvikle ødelæggende nedbrydning af samlinger og vederlag. Foto viser en betonbjælke, hvor fugt- og temperaturbevægelser har beskadiget søjlevederlaget. Er konstruktionen fugtpåvirket, kan skaden udløse armeringskorrosion og dermed svigt af vederlagets bæreevne.

Reaktionsligevægt

$$\Delta_r G_T^\ominus = -RT \cdot \ln(K_a)$$

Løsning. Vi bestemmer først tilvækst i faststofvolumen ved omdannelse af anhydrit til decahydrat efter reaktionsskema (d). Ved reaktionen omdannes 1 mol anhydrit til 1 mol decahydrat – vi kan derfor bestemme tilvæksten i molær volumen: $V_m = M/\rho$ for den aktuelle omdannelse.

$$\text{Slutvolumen : } V_m(\text{decahydrat}) = 322.21/1.46 = 220.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{Begyndelsesvolumen : } V_m(\text{anhydrit}) = 142.05/2.70 = 52.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Den søgte, relative volumentilvækst i % er dermed

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V(\text{decahydrat}) - V(\text{anhydrit})}{V(\text{anhydrit})} = \frac{220.7 - 52.6}{52.6} \cdot 100\% = 320\%$$

Betragter vi en reversibel fastfase-omdannelse (ligevægt), er $\Delta G = 0$ for reaktionen (d); dette medfører efter ligevægtsbetingelse III i (5.41), at

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{RT}\right) \quad (T, p \text{ konstant}) \quad (e)$$

Vi bestemmer først $\Delta_r G_T^\ominus$ efter proceduren (5.11); herved indføres temperaturen T som variabel

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = -4326.1 - (-1385.1 + 10 \cdot (-241.8)) = -523.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r S_{298}^\ominus = 593.2 - (149.6 + 10 \cdot 188.7) = -1443.4 \text{ J/molK}$$

$$\Delta_r c_p = 587.7 - (127.7 + 10 \cdot 33.6) = 124.0 \text{ J/molK}$$

$$\Delta_r G_T^\ominus = -523.0 \cdot 10^3 + 124.0 \cdot (T - 298.15) - T \cdot (-1443.4 + 124.0 \cdot \ln\left(\frac{T}{298.15}\right))$$

$$\Delta_r G_T^\ominus = -559971 + 2273.9 \cdot T - 124.0 \cdot T \ln(T) \quad (\text{J/molK}) \quad (f)$$

Dernæst udtrykkes den termodynamiske ligevægtskonstant K_a ved definitionen (5.39); herved indføres partialtrykket p af vanddamp som variabel

$$K_a = \frac{a(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(s))}{a(\text{Na}_2\text{SO}_4(s)) \cdot a(\text{H}_2\text{O}(g))^{10}} = \frac{1}{1 \cdot (p/p^\ominus)^{10}} = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-10} \quad (g)$$

I ligevægtstilstanden kan partialtrykket af vanddamp p (Pa) nu udtrykkes som funktion af temperaturen T ; indføres (f) og (g) i ligevægtsudtrykket (e), fremkommer denne sammenhæng

$$p = p^\ominus \cdot \left(\exp\left(-\frac{-55971 + 2273.9 \cdot T - 124.0 \cdot T \ln(T)}{RT}\right)\right)^{-0.10} \quad (\text{Pa}) \quad (h)$$

hvor p^\ominus angiver standardtrykket 101325 Pa. Ved skemaberegning bestemmes partialtrykket p (Pa) af vanddamp ved ligevægt for reaktionen (d) for udvalgte temperaturer $\leq 32.4^\circ\text{C}$. Divideres disse værdier med mættede vanddampes partialtryk p_m ved samme temperaturer, fremkommer den søgte, relative luftfugtighed RF ved ligevægt

θ	10	15	20	25	30	32.4	$^\circ\text{C}$
p	787.3	1159	1683	2412	3416	4019	Pa
p_m	1228.1	1705.6	2338.8	3169.1	4245.5	4867.7	Pa
RF	64.1	68.0	72.0	76.1	80.5	82.6	%

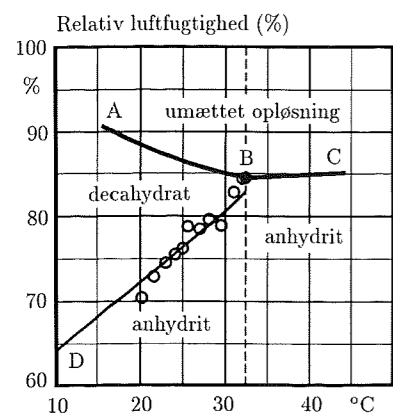
Enhver passage af den fastlagte tilstandskurve $RF(\theta)$ vil ændre **ligevægtssammensætningen** af det betragtede system



I ligevægtstilstanden vil et porøst materiale, der indeholder ren natriumsulfat, reagere på følgende måde over for ændringer i temperatur $\theta < 32.4^\circ\text{C}$ og relativ luftfugtighed RF

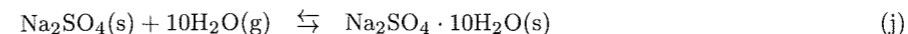
- Overskrides tilstandskurven ved **konstant temperatur** θ under **voksende** RF , omdannes anhydrit til decahydrat; omdannelsen er forbundet med en tilvækst i faststofvolumen på ca. 320%.
- Overskrides tilstandskurven ved **konstant** RF under **aftagende temperatur** θ , omdannes anhydrit til decahydrat; omdannelsen er forbundet med en tilvækst i faststofvolumen på ca. 320%.

Det er ikke muligt ud fra disse overvejelser at konkludere, at omdannelsen fra anhydrit til decahydrat fremkalder skader og afskalninger i et materiale. Men det kan afslutningsvis være illustrativt at vurdere størrelsen af de tryk, der kan opbygges ved den her diskuterede omdannelse.



Figur 5.35. Sænkes RF over en mættet opløsning af natriumsulfat decahydrat (A–B), afvandes opløsningen, og der dannes fast decahydrat. Under en vis RF -værdi afgiver decahydrat det kemisk bundne hydratvand og omdannes til anhydrit (B–D). Grænsekurven angiver RF over et decahydrat-anhydrit saltpar i termodynamisk ligevægt. Den indtegnede kurve B–D svarer til udtryk (h); måleværdier angiver eksperimentelle data jf. Timmermanns.

Antag en isotherm tilstand, hvor anhydrit, decahydrat og vanddamp er i indbyrdes ligevægt, dvs.



Forudsættes trykket på faststofsysteget øget med $dp(s)$, må partialtrykket af vanddamp ændres med en vis størrelse $dp(g)$, for at bevare ligevægten i systemet. Ifølge Gibbs-Duhem ligning (5.14), kan ligevægten bevares under isoterme betingelser ($dT = 0$), såfremt

$$dG_a + 10 \cdot dG_g = dG_d \quad \Rightarrow \quad V_a dp(s) + 10 \cdot V_g dp(g) = V_d dp(s) \quad (k)$$

hvor G_a, G_g og G_d angiver den molære fri energi, og V_a, V_g og V_d angiver det molære volumen af anhydrit, vanddamp hhv. decahydrat. Ved ligevægt er tryktilvæksten $dp(s)$ i de faste faser dermed knyttet til tilvæksten i vanddampens partialtryk $dp(g)$ på følgende måde

$$dp(s) = \frac{10 \cdot V_g}{V_d - V_a} \cdot dp(g) = \frac{10 \cdot RT}{V_d - V_a} \cdot d \ln(p(g)) \quad (l)$$

hvor det ved den sidste omskrivning er benyttet, at vanddampen følger idealgasloven: $V_g = RT/p$. Undersøger vi f.eks. ligevægtstilstanden ved 25°C , fås ved indsættning

$$\frac{10 \cdot RT}{V_d - V_a} = \frac{10 \cdot 8.314 \cdot 298.15}{220.7 \cdot 10^{-6} - 52.6 \cdot 10^{-6}} \text{ Pa} \quad \simeq 1450 \text{ atm}$$

Indføres denne værdi i (l), fås ved integration ud fra ligevægtstilstanden ved 25°C , at tilvæksten i faststoftryk $\Delta p(s)$ er knyttet til tilvækst i RF på følgende måde

$$\Delta p(s) \simeq 1450 \cdot \Delta \ln(RF) \quad \text{atm} \quad (m)$$

Dette udtryk viser, at faststofsysteget teoretisk set kan opbygge et tryk på 18-20 atm, for hver % RF den relative luftfugtighed overstiger ligevægtsværdien ved atmosfæretryk. Et faststoftryk af denne størrelse vil eksempelvis være kritisk for tegl, der har en typisk trækbrudstyrke på 15-30 kg/cm².

Diskussion. Den beregnede tilstandskurve $RF = RF(\theta)$ for ligevægt i saltsystemet (i), skal afslutningsvis sammenholdes med eksperimentelt bestemte værdier. J. Timmermanns har i: *The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions* publiceret følgende, målte ligevægtsfugtigheder over det aktuelle saltsystem (i)

θ	20.2	21.6	23.0	24.1	25.0	25.6	27.0	28.1	29.5	31.0	32.4	$^\circ\text{C}$
p	12.5	14.1	15.7	17.0	18.1	19.4	21.0	22.7	25.0	27.9	30.8	Torr
RF	70.4	72.9	74.5	75.5	76.2	78.8	78.5	79.6	78.9	82.8	84.4	%

Disse, eksperimentelt bestemte værdier ses at stemme tilfredsstillende overens med den beregnede kurve for $RF = RF(\theta)$ for ligevægtssystemet (j).

Øvelsesopgaver

De følgende øvelsesopgaver kan anvendes ved indlæring af det stof, der er gennemgået i kapitel 5. De angivne besvarelestider er et vejledende mål for det indlæringsniveau, der tilstræbes i undervisningen.

Opgave 5.1

□ Reversibel fordampning af vand

(4 min)

Antag et system, hvori vand fordamper reversibelt ved konstant tryk p og temperatur T . For den betragtede fordampningsproces er $\Delta_r H_T = 2401 \text{ J/g}$ og $\Delta_r S_T = 137.3 \text{ J/molK}$. Angiv $\Delta_r G_T$ for denne fordampningsproces, og bestem, hvilken temperatur θ ($^\circ\text{C}$) processen forløber ved!

Opgave 5.2

□ Vurdering af procesbetingelser

(4 min.)

Antag en proces, hvorunder: $\Delta_r H_T = 1280 \text{ kJ/mol}$ og $\Delta_r S_T = -112.1 \text{ J/molK}$. a) angiv om processen er *endoterm* eller *exoterm*! b) er processen *irreversibel*, *reversibel* eller *umulig*?

Gibbs-Duhem ligning

$$dG = V dp - S dT$$

Reversibel proces

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

Opgave 5.3

Stabil form af aluminiumoxid $Al_2O_3(s)$ (5 min.)

Aluminiumoxid $Al_2O_3(s)$ kan optræde i fire, forskellige modifikationer, der benævnes $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$ hhv. $\kappa-Al_2O_3$. Bestem ved brug af ligevægtsbetingelse II i (5.7), hvilken af disse modifikationer der er ligevægtsformen ved 25 °C!

Opgave 5.4

Ligevægtstemperatur for faseomdannelse (5 min.)

Antag et stof A, der kan forekomme i to, forskellige krystallinske modifikationer $A(\alpha)$ og $A(\beta)$. For omdannelsen: $\alpha \rightarrow \beta$ er $\Delta_r H = -3.41$ kJ/mol og $\Delta_r S = -12.21$ J/mol K; det forudsættes, at $\Delta_r H$ og $\Delta_r S$ er uafhængige af temperaturen T . Bestem den temperatur θ (°C), hvor der er termodynamisk ligevægt mellem $A(\alpha)$ og $A(\beta)$

Opgave 5.5

Smeltepunktets trykafhængighed (8 min.)

Antag et enkomponentsystem, hvori der ved temperaturen T er termodynamisk ligevægt mellem smelte og fast fase af stof A, dvs.: $A(s) \rightleftharpoons A(\ell)$. I dette system flyder den faste fase i overfladen af smelten. Angiv og begrund om et øget tryk p vil hæve eller sænke smeltepunktet for stof A!

Opgave 5.6

Vands fordampningsvarme (10 min.)

Ved 14 °C er partialtrykket af mættet vanddamp $p_m = 1598.8$ Pa, og ved 16 °C er partialtrykket af mættet vanddamp $p_m = 1818.5$ Pa. Bestem ud fra disse oplysninger fordampningsentalpien ΔH for vand ved 15 °C; resultat angives med enhed (kJ/kg)!

Opgave 5.7

Fri energi og aktivitet af ideal gas (8 min.)

Et idealt system indeholder ved 25 °C ialt 4.60 mol $N_2(g)$. Systemets totale fri energi $G = -18352$ J. Beregn for dette system: a) den molære fri energi G (kJ/mol) af $N_2(g)$; b) aktiviteten a af $N_2(g)$, og c) trykket p (Pa) af $N_2(g)$!

Opgave 5.8

Fri energi og aktivitet af opløst stof (10 min.)

Ved 25 °C indeholder en ideal vandig opløsning 0.320 g opløst og dissociert $Ca(OH)_2$ pr. liter. Beregn: a) aktiviteten a af $Ca^{++}(aq)$ og $OH^-(aq)$ i opløsningen! b) den molære fri energi G (kJ/mol) af $Ca^{++}(aq)$ og $OH^-(aq)$ i opløsningen!

Opgave 5.9

Aktivitet af opløsningsmiddel (8 min.)

En ideal vandig opløsning af methanol $CH_3OH(\ell)$ indeholder 6.80 g methanol pr. kg vand $H_2O(\ell)$. Beregn aktiviteten a af opløsningsmidlet $H_2O(\ell)$!

Opgave 5.10

Termodynamisk ligevægtskonstant (8 min.)

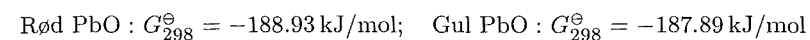
Ved 40 °C er partialtrykket af mættet vanddamp $p_m = 7381.4$ Pa. Beregn ud fra denne oplysning: a) den termodynamiske ligevægtskonstant for omdannelsen $H_2O(g) \rightarrow H_2O(\ell)$ ved 40 °C, og b) $\Delta_r G^\ominus$ for samme omdannelse ved 40 °C! (der forudsættes idealitet)

Opgave 5.11

Modifikationer af blyoxid PbO (4 min.)

Blyoxid PbO (*plumbo-oxid*) kan forekomme i to forskellige modifikationer. Rød blyoxid PbO udfælder i **tetragonale** krystaller. Gul blyoxid udfælder i **rhombiske** krystaller. Gul blyoxid kaldes også for "sølverglød"; denne betegnelse stammer fra, at dette oxid udskilles som slagger ved raffinering af blyholdigt sølv. I følge Atkins: *Physical*

Chemistry, har disse to modifikationer af blyoxid følgende termodynamiske standardværdier:



Beregn $\Delta_r G_{298}^\ominus$ for omdannelse af rød PbO(s) til gul PbO(s) ved 25 °C, og angiv, hvilken modifikation, der er stabil ved stuetemperatur!

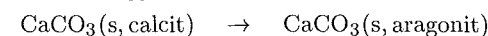
Opgave 5.12

Stabil form af calciumcarbonat ved stuetemperatur (8 min.)

Naturlige forekomster af calciumcarbonat $CaCO_3$ benyttes som råmateriale ved fremstilling af **brændt kalk** $CaO(s)$ og **calciumhydroxid** $Ca(OH)_2(s)$, der anvendes som bindemiddel i **kalkmørtel** til muring. Calciumcarbonat kan forekomme i to modifikationer: en hexagonal form, **calcit** ("kalkspat"), og en rhombisk form, **aragonit**. I bogen *The Second Law* af H.A. Bent, angives følgende termodynamiske standardværdier for disse modifikationer af $CaCO_3(s)$

Calcit	H_{298}^\ominus	= -288.45 kcal/mol	S_{298}^\ominus	= 22.2 cal/mol K
Aragonit		= -288.49 kcal/mol		= 21.2 cal/mol K

Beregn $\Delta_r G_{298}^\ominus$ med enhed (J/mol) for omdannelse af calcit til aragonit ved 25 °C



og angiv på dette grundlag, hvilken modifikation af $CaCO_3(s)$, der er den stabile form ved 25 °C! (1 cal = 4.186 J).

Opgave 5.13

Frostnedbrydning af porøse byggematerialer – frysetryk af is (10 min.)

Ved omdannelse af vand til is sker der en **volumenudvidelse**. Denne udvidelse er årsagen til, at vandmættede, porøse byggematerialer kan sprænges og smuldre under frostpåvirkning; **frostskader** forekommer f.eks. i fugtmættet **beton** og **tegl** der udsættes for gentagne frysninger. Det maksimale frysetryk Δp , der kan opstå ved isdannelsen, afhænger af underafkølingen ΔT i forhold til vands frysepunkt ved atmosfæretryk. Følgende data er oplyst for vand $H_2O(\ell)$ og for is $H_2O(s)$ ved 0 °C

$H_2O(\ell)$	H_{273}^\ominus	= -287.71 kJ/mol	V_{molar}	= $18.022 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
$H_2O(s)$		= -293.72 kJ/mol		= $19.651 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$

Beregn ved brug af **Clapeyron's ligning** det maksimale frysetryk Δp (atm) der kan opstå ved en temperatur på -2 °C!

Opgave 5.14

Temperaturens indflydelse på partialtrykket af mættet vanddamp (10 min.)

Partialtrykket af mættet vanddamp øges markant med voksende temperatur. Dette forhold har bl.a. betydning for betonstøbning ved høj temperatur. Udtørringshastigheden af en frisk beton afhænger bl.a. af mætningsdamptrykket ved betonens overflade; udtørringsskader optræder derfor hyppigst i forbindelse med udstøbning af varm beton.

Ved 20 °C er mættede vanddampes partialtryk 2338 Pa. I temperaturområder 20 °C–40 °C er vands **fordampningsvarme** gennemsnitligt 2430 J/g. Beregn ved brug af **Clausius-Clapeyron's ligning** partialtrykket af mættet vanddamp ved 30 °C og ved 40 °C!

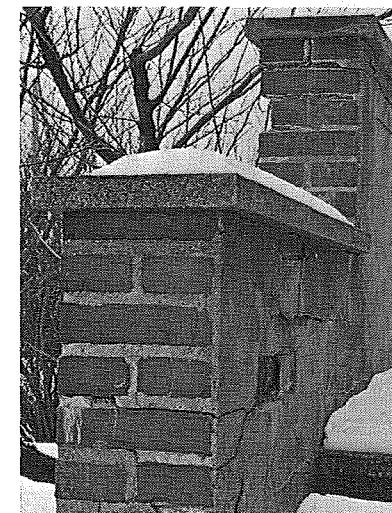
Opgave 5.15

Fri energi og aktivitet af vanddamp over saltopløsning (10 min.)

Anbringes en skål med **mættet saltopløsning** i et lukket rum ved konstant temperatur, vil den relative luftfugtighed RF i rummet indstille sig på en konstant værdi. Den relative luftfugtighed ved ligevægt vil afhænge af, hvilket salt de benyttes. Opstillinger af denne art anvendes hyppigt til styring af relativ luftfugtighed ved forsøg i laboratorium.

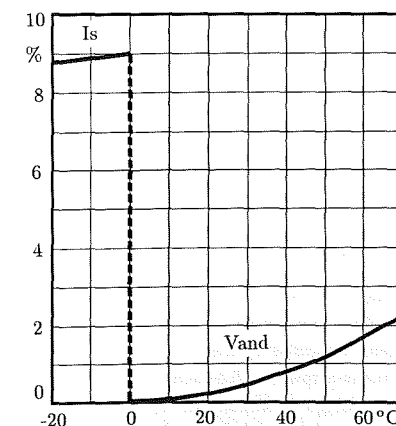
Over en mættet opløsning af **natriumchlorid** NaCl, er den relative luftfugtighed $RF = 75.5\%$ ved 25 °C. Ved denne temperatur er partialtrykket af mættet vanddamp 3169 Pa. Vanddamp $H_2O(g)$ har ved 25 °C er fri standardenergi $G^\ominus = -228.6$ kJ/mol. Beregn **aktiviteten** a og den fri energi G (kJ/mol) af vanddamp i ligevægt med en mættet NaCl-opløsning ved 25 °C!

Opgave 5.16



Figur 5.36. Frysning af porøse, fugtholdige byggematerialer kan fremkalde afskalling og frostsprængning. Nedbrydningen skyldes vands volumenudvidelse ved frysning. Foto viser en teglmur med frostskeer. En mangelfuld inddækning af muren har bevirket, at teglet har opnået en kritisk vandmætningsgrad.

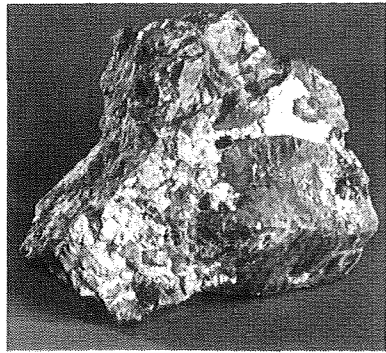
Vands volumenændring: $\Delta V/V_{4^\circ C}$ (%)



Figur 5.37. Ved frysning af vand sker der en volumenudvidelse på ca. 10%. Forhindres denne udvidelse, kan der opstå et voldsomt frysetryk. Virkningen af dette frysetryk kendes bl.a. fra frostsprængning af vandrør og fra nedbrydning af fugtholdige, porøse byggematerialer.

Aktivitet, ideale stofsystemer

Gas	$a = p/p^\ominus$
Opløst stof	$a = c/c^\ominus$
Opløsningsmiddel	$a = x/x^\ominus$
Rent stof (s), (ℓ)	$a = 1$



Figur 5.38. Foto viser naturligt forekommende Aluminiumoxid Al_2O_3 (korund). Aluminiumoxid overgås i hårdhed kun af diamant. Kunstigt fremstillet aluminiumoxid anvendes i stort omfang som slibemiddel.

□ **Dannelse af aluminiumoxid på overflade af Al** (10 min.)

Ren aluminium Al er et uædelt metal; under påvirkning af luftens oxygen $O_2(g)$ danner der sig en **oxidhinde** af $Al_2O_3(s)$ ("korund") på overfladen af metallet. Hindens tykkelse er af størrelsesordenen $0,01 \mu m$; hinden er meget **hård** og fastsiddende. Man siger, at der sker en passivering af metallets overflade ved oxidationen. Under normale omstændigheder er denne passivering ønskelig, fordi hinden af Al_2O_3 virker **korrosionsbeskyttende**, og giver overfladen stor slidstyrke. Oxidhinden vanskeliggør imidlertid enhver form for **lodning** af metallet aluminium. Oxidhinden dannes ved reaktionen



I atmosfærisk luft er partialtrykket af oxygen $O_2(g)$ ca. 22000 Pa. Det ønskes undersøgt, om oxidation efter (a) kan forhindres ved at opbevare metallet i en meget iltfattig atmosfære. Beregn $\Delta_r G_{298}^\ominus$ for oxidationen: 1) når $p(O_2) = 22000$ Pa, og 2) når $p(O_2) = 1$ Pa, og vurder, om oxidationen kan forhindres ved den nævnte reduktion af oxygentryk!

Opgave 5.17

□ **Dissociationskonstant for vand – pH** (12 min.)

Rent vand har et naturligt indhold af ioner, dannet ved følgende **dissociation**:

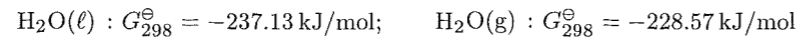


Ionerne $H_3O^+(aq)$ og $OH^-(aq)$ forudsættes at danne en ideal opløsning, og vandets aktivitet forudsættes at være $a = 1$. Beregn den termodynamiske ligevægtskonstant K_a (3 decimaler) for dissociationsligevægten (a) ved $25^\circ C$, og bestem herudfra $pH = -\log_{10}(a(H_3O^+))$ af rent vand ved $25^\circ C$ (2 decimaler)!

Opgave 5.18

□ **Vurdering af udtørringbetegnelse for frisk beton** (6 min.)

En nyudstøbt beton er omgivet af fugtig atmosfærisk luft. Betonens og luftens temperatur er $25^\circ C$. Vanddampens partialtryk i luften er 2870 Pa. Følgende termodynamiske standardværdier er oplyst

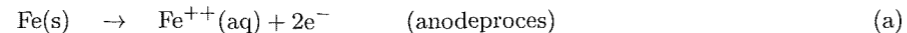


Den friske betonoverflade forudsættes at være våd, med en fri vandfilm. Beregn under disse omstændigheder $\Delta_r G_{298}$ for fordampning af vand: $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$, og angiv, om der vil ske udtørring af betonen under disse omstændigheder!

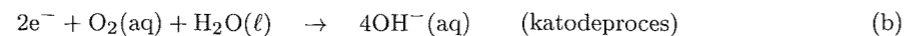
Opgave 5.19

□ **Korrosionsforebyggelse ved katodisk inhibering** (15 min.)

Vand- og fugtpåvirket stål kan på få år nedbrydes ved elektrolytisk korrosion, der borttærer jernet gennem følgende **anodeproces**

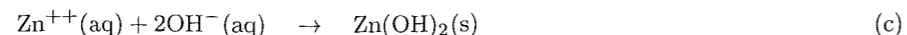


Ved processen frigøres opløste $Fe^{++}(aq)$ ioner, og der efterlades frie elektroner i metallet, der herved får et negativt potentiale. En dybtgående tæring forudsætter, at de frie elektroner til stadighed fjernes af en **elektronacceptor** ved en samtidig **katodeproces**. Den hyppigst forekommende elektronacceptor er opløst oxygen; katodeprocessen er i dette tilfælde



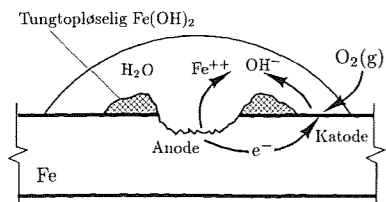
De herved dannede OH^- ioner reagerer med Fe^{++} , og danner sammen med vand det velkendte slutprodukt **rust**.

Indeholder vandet opløste salte, der kan reagere med OH^- og danne en **tæt, tungtopløselig** belægning på katoden, vil korrosionen helt eller delvis ophøre. Salte med denne egenskab benyttes som **katodiske inhibitorer** til forebyggelse af korrosion. Som et eksempel herpå kan nævnes letopløselige **zinksalte**, der kan udfælde som **zinkhydroxid**



Givet: $G_{298}^\ominus(Zn(OH)_2(s)) = -555.1 \text{ kJ/mol}$. Beregn den termodynamiske ligevægtskonstant K_a for opløsning af $Zn(OH)_2(s)$ i vand, og bestem opløseligheden af $Zn(OH)_2(s)$ i vand med enhed g/l ! – vurder, om zinkhydroxid et letopløseligt eller et tungtopløseligt salt?

Korrosionscelle i vanddråbe



Figur 5.39. Eksempel på korrosionscelle i vanddråbe. Under korrosionen fungerer opløst oxygen som elektronacceptor. Katodeområdet dannes langs dråbens kant, hvor tilgang af O_2 lettest sker. Anodeområdet dannes i dråbens midte. Ved anodeprocessen oxideres Fe til Fe^{++} og opløses. De frigjorte elektroner indgår i katodeprocessen, hvor opløst oxygen O_2 reduceres og danner hydroxylioner OH^- med vandet. Reaktionsproduktet er den velkendte "rust", der er hydratforbindelser af $Fe(OH)_2$.

Opgave 5.20

□ **Sorptionsisotermers temperaturafhængighed** (15 min.)

En given træprøve har et fugtindhold på $u = 0.10 \text{ g/g}$ tørvægt. Prøven anbringes i et fugttæt målekammer ved $30^\circ C$. Efter indstilling af fugtligevægt mellem prøven og luften i kammeret, måles $57.5\% \text{ RF}$ i kammeret. Fordampningsvarmen for det adsorberede vand er 47.0 kJ/mol ved det givne fugtindhold u . Beregn den relative luftfugtighed RF , der vil være i ligevægt med den pågældende prøve ved $50^\circ C$! – vanddampen forudsættes at være en ideal gas.

Litteratur

Til underbygning af det stof, der er gennemgået i kapitel 5, kan følgende litteratur og supplerende læsning anbefales.

Referencer

I kapitel 5 er der en række steder henvist til litteraturen; den efterstående liste indeholder en fuldstændig beskrivelse af de benyttede referencer

- Mcedlov-Petrosjan: *Thermodynamik der Silikate*, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1966.
- Weast, R.C. (ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Florida 1983.
- Timmermans, J.: *The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*, Vol.3, Interscience Publishers, Inc., New York 1960.
- Bent, H.A.: *The Second Law*, Oxford University Press, New York 1965.

KAPITEL 6

Elektrokemi

Læren om positiv og negativ elektricitet og lovene for elektrostatisk tiltrækning blev i hovedtræk udviklet gennem 1700-tallet. De første systematiske undersøgelser af den elektriske strøms kemiske virkninger gennemføres i slutningen af denne periode af **Luigi Galvani** (1737-1798) og **Alessandro Volta** (1745-1828). Gennem Galvani's og Volta's iagttagelser skabes herved grundlaget for den selvstændige videnskab: *Elektrokemi*.

Elektrokemiens udvikling i begyndelsen af 1800-tallet knyttes især til en række eksperimentelle og teoretiske arbejder af den svenske kemiker **Jacob Berzelius** (1779-1848) og den engelske kemiker **Humphry Davy** (1778-1829). I videreførelse heraf fremlægger Davy's lærling og efterfølger **Michael Faraday** i 1835 sin berømte afhandling om *kemisk elektrolyse*.

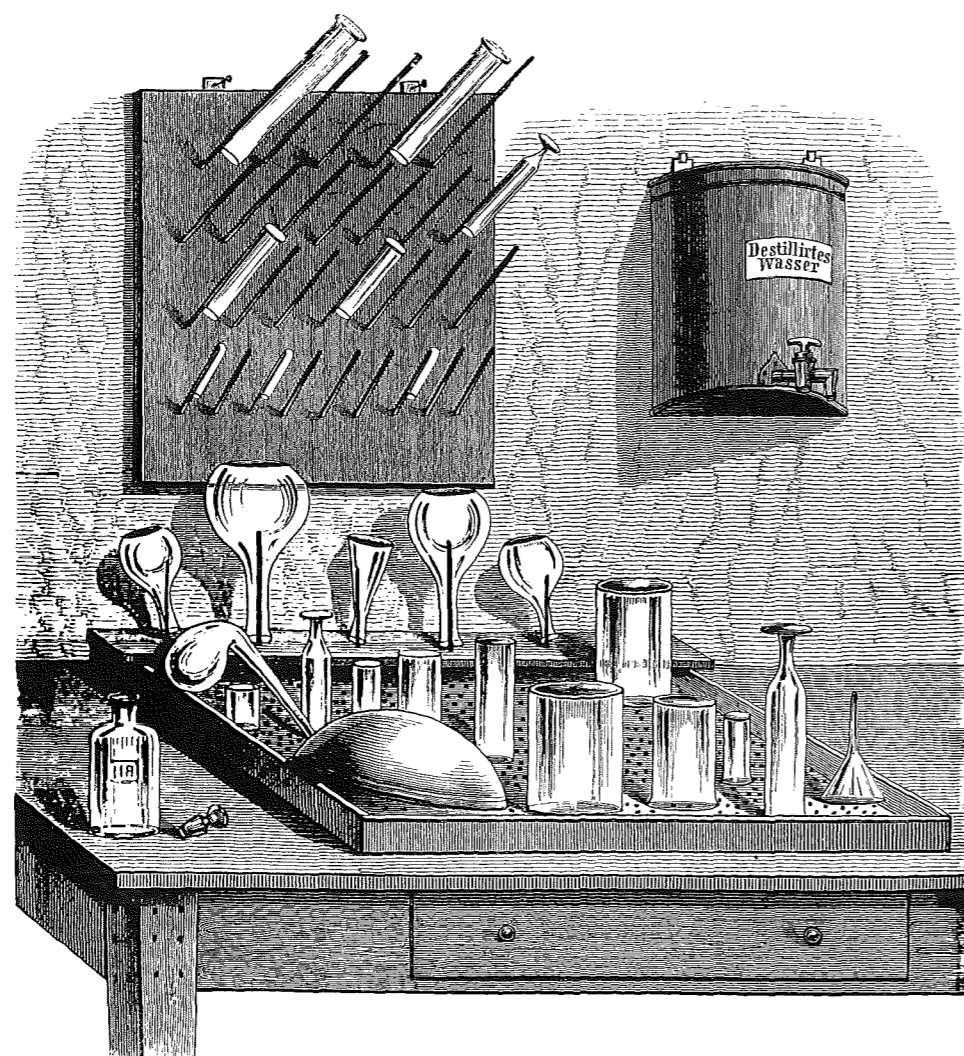
Faradays fortjeneste var ikke mindst, at han gennem indførelse af præcise begreber og definitioner skabte grundlaget for den kvantitative beskrivelse af elektrokemiske fænomener, vi kender i dag. Begreber som *ion*, *anion*, *kation*, *anode*, *katode* og *elektrolyt* er således indført af Faraday.

Elektrokemien har i dag en række vigtige anvendelsesområder inden for materialeteknologien; som eksempler herpå kan nævnes områder som fremstilling og raffinering af metaller, korrosion og korrosionsbeskyttelse samt kemisk bearbejdning og formgivning af metaller.



Michael Faraday (1791-1867)

Engelsk naturforsker, professor i kemi ved The Royal Institution.



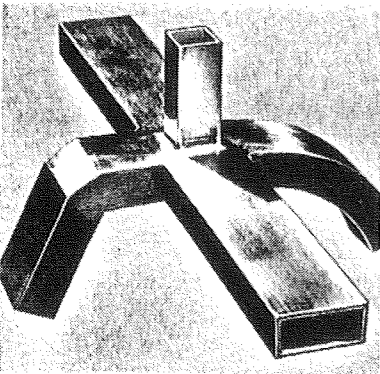
Laboratoriebord fra århundredskiftet med tørrestativer for glasvarer; efter rengøring skylles udstyret med destilleret vand inden tørring i stativer.

Indhold

6.1 Strøm og ladning	6.2
6.2 Elektrisk potentiale	6.4
6.3 Elektrisk ledningsevne ...	6.6
6.4 Elektrokemisk reaktion... 6.8	
6.5 Elektrokemisk potentiale	6.10
6.6 Nernst's ligning	6.12
6.7 Temperaturafhængighed	6.14
6.8 Notationsregler	6.16
6.9 Standardpotentiale.....	6.18
6.10 Passivering	6.20
Sammenfatning.....	6.22
Eksempler.....	6.24
Øvelser.....	6.33
Litteratur	6.37

6.1 Elektrisk strøm og ladning

Elektrokemien er, som navnet antyder, en *tværdisciplinær* videnskab. Dette grænseområde mellem kemi og elektricitetslære har spillet en betydende rolle for udviklingen af den materialeteknologi, vi kender i dag. Elektrokemien finder eksempelvis anvendelse inden for områder som



Figur 6.1. Eksempel på elektroformet emne af nikkel. Elektroformning muliggør nøjagtig fremstilling af komplicerede emner af vanskeligt bearbejdelige metaller. Ved elektroformning udfældes metallet elektrolytisk på en elektrisk ledende form, der fjernes efter processen (Amstead: "Manufacturing Processes", John Wiley & Sons, New York 1979).

- Fremstilling af vigtige metaller som aluminium og magnesium ved elektrolyse af smeltede metaloxider
- Elektrolytisk raffinering af metaller til stor renhed; anvendes bl.a. ved fremstilling af kobber med høj elektrisk ledningsevne
- Korrosionsbeskyttelse ved galvanisk metalbelægning, eksempelvis fornikling, forchromning og forzinkning
- Elektroformning af komplicerede emner i vanskeligt bearbejdelige metaller ved elektrolytisk metaludfældning
- Elektrokemisk bearbejdning og formgivning af komplicerede emner i metal

Inden for den teoretiske og eksperimentelle materialeteknologi har elektrokemien ligeledes bidraget til udviklingen på en række områder. Den viden, vi i dag har om korrosion af metaller, er således i vid udstrækning baseret på anvendelse af elektrokemiske målemetoder og beregningsprincipper.

I dette kapitel gennemgås de vigtigste **definitioner** og **begreber** inden for det, der kan kaldes **ligevægts-elektrokemi**. Sigtet hermed er bl.a. at fremlægge det beregningsmæssige grundlag for den senere undervisning i **korrosionslære**.

I fugtpåvirkede bygningskonstruktioner kan **elektrokemisk korrosion** medføre omfattende skader på metaldele; denne nedbrydning skyldes galvaniske koblinger – såkaldte **korrosionsceller** – der fremkalder lokale elektriske strømme i metallet. Ud fra ligevægtsbetragtninger kan man forudse, og i mange tilfælde begrænse risikoen for dannelse af elektrokemiske korrosionsceller i en given bygningskonstruktion. Omvendt må man gøre sig klart, at ligevægtsbetragtninger *ikke* kan fortælle noget om korrosionshastighed, og dermed om omfanget af et forudseeligt korrosionsangreb. Dette sidste emne behandles separat under "Korrosionskinetik".

Når elektrokemi normalt tilskrives en vis sværhedsgrad, hænger dette i nogen grad sammen med de særlige definitioner og begreber, denne del af kemien benytter sig af. I den følgende fremstilling er der derfor lagt vægt på at præcisere de grundlæggende definitioner og begreber, og illustrere deres anvendelse ved løsning af praktiske opgaver.

Ved valg af eksempler har det samtidig været hensigten af vise den *bredde*, elektrokemien har som disciplin. Principper for vigtige **målemetoder**, der anvendes ved materialeundersøgelser, er således belyst gennem praktiske beregningseksempler. I de gennemregnede eksempler er beregningerne i videst muligt omfang baseret på brugen af **termodynamiske standardværdier**, frem for tabeller over standardpotentialer. Kapitel 6: "Elektrokemi" fremtræder derfor som en naturlig udbygning af kapitel 5: "Ligevægtsberegninger".

Elektrisk strøm

Elektrisk strøm I med enhed **ampere** (A) udgør én af SI-enhedsystemets 7 **grundenheder**, som omtalt side A.9. Enheden for strømstyrke er fastlagt ved følgende præcise, men ikke særlig operationelle definition

Strømstyrkeenhed ampere (A) (6.1)

Definition: enheden **ampere** er defineret som den **elektriske strøm** der – når den konstant løber i to parallelle, uendeligt lange ledere med forsvindende lille cirkulært tværsnit, som har en indbyrdes afstand på 1 m, og er anbragt i det tomme rum – bevirker, at den ene leder påvirker den anden leder med **kraften** $2 \cdot 10^{-7}$ newton pr. meter. Symbol for strømstyrke: I .

Elektrisk ladning

Elektrisk strøm er et mål for transport af **elektrisk ladning** Q . Den elektriske ladningsenhed **coulomb** (C) er derfor på simpel vis fastlagt ud fra strømstyrkeenheden ampere gennem følgende definition

Ladningsenhed coulomb (C) (6.2)

Definition: enheden **coulomb** er defineret som den elektriske ladning, der overføres af en elektrisk strøm $I = 1$ ampere i tiden $t = 1$ sekund. Symbol for elektrisk ladning: Q .

Ladningsoverførslen Q gennem en leder med strømstyrken $I(t)$, der varierer i tiden, bestemmes som integralet af den elektriske strøm over tiden τ

$$dQ = I(t) \cdot dt \quad (\text{C}) \quad (6.3)$$

$$Q = \int_0^{\tau} I(t) \cdot dt \quad (\text{C}) \quad (6.4)$$

Overførsel af elektrisk ladning er knyttet til en fysisk flytning af ladede enkeltpartikler som **elektroner**, **protoner** eller **ioner**. Disse partiklers numeriske ladning vil altid være et multiplum af den **elektriske elementarladning** $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ coulomb (se kap. 1.1). Ved molekylære betragtninger må elektrisk ladningsoverførsel derfor beskrives i enheder af denne, den mindste ladningsenhed.

Faradays konstant

Inden for kemien angives **stofmængde** almindeligvis i SI-enheden (mol). Ved beskrivelse af elektrokemiske fænomener er det derfor hensigtsmæssigt at indføre den elektriske ladningsstørrelse: **Faraday konstanten** \mathcal{F} , der er knyttet til enheden for stofmængde. Denne tilknytning sker gennem følgende definition

Faraday konstanten \mathcal{F} (6.5)

Definition: **Faraday konstanten** \mathcal{F} er defineret som den elektriske ladning af 1 mol elementarladninger

$$\mathcal{F} = \mathcal{N} \cdot e = (\text{Avogadro konstanten}) \cdot (\text{elementarladningen}) \quad (\text{C/mol})$$

Talværdi: $\mathcal{F} = 96485 \text{ C/mol} \approx 96500 \text{ C/mol}$.

Bemærk: elementarladningen $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ angiver den elektriske ladning af en **proton**; den elektriske ladning af en **elektron** er derfor $-1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

- Stålemner kan beskyttes mod korrosion ved påføring af et metallisk dæklag af zink. Ved **elektroforzinkning** ("galvanisering") af stålemner udfældes zink elektrolytisk gennem følgende **katodereaktion**



Under en given proces elektroforzinkes med en konstant strømstyrke I ; der udfældes herunder 2000 g Zn pr. time. Bestem strømstyrken I (A), og den samlede ladningsoverførsel Q (C) for den angivne procesperiode på 1 time! Molær masse: $M(\text{Zn}) = 65.38 \text{ g/mol}$.

Svar. Den udfældede stofmængde Zn bestemmes:

$$n(\text{Zn}^{++}) = \frac{m}{M} = \frac{2000 \text{ g}}{65.36 \text{ g/mol}} = 30.6 \text{ mol}$$

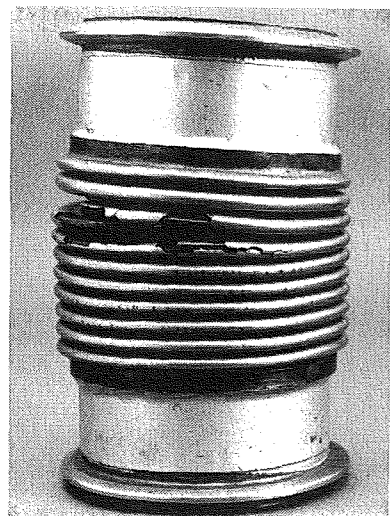
Den samlede ladningsoverførsel Q fastlægges ved brug af **Faraday konstanten** \mathcal{F} jf. (6.5). Det bemærkes, at der kræves 2 elektroner til reduktion af hvert Zn-atom; den tilførte ladning bliver derfor

$$Q = 2 \cdot n(\text{Zn}^{++}) \cdot \mathcal{F} = 2 \cdot 30.6 \text{ mol} \cdot 96500 \text{ C/mol} = 5.91 \cdot 10^6 \text{ C}$$

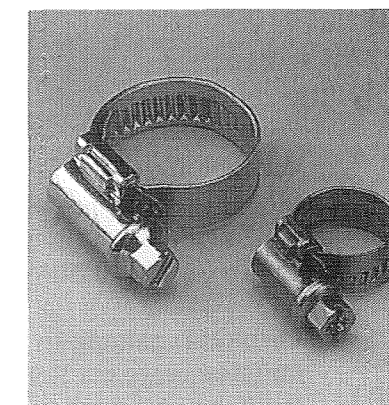
Elektrisk elementarladning

Den elektriske elementarladning e angiver protonens ladning

$$e = +1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$



Figur 6.2. Elektrokemisk spændingskorrosion i en bælge af 18-8 austenitisk stål. Spændingskorrosion opstår især i trækpåvirkede metaller, der udsættes for et korrosivt miljø (Institutet for Metallære, DTU).



Figur 6.3. Elektroforzinkede emner af stål. Det metalliske dæklag af zink virker korrosionsbeskyttende, idet det danner offeranode i forhold til stålet. Under korrosionspåvirkning er stålet beskyttet, indtil dæklaget af zink helt eller delvist er borttæret.

Endelig fastlægges den konstante strømstyrke I , der svarer til overføring af den beregnede ladning Q i løbet af $1\text{ h} = 3600\text{ s}$; af (6.3) og (6.4) fås

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{5.91 \cdot 10^6\text{ C}}{3600\text{ s}} = 1.64 \cdot 10^3\text{ A}$$

Faradays konstant

Faradays konstant \mathcal{F} angiver den elektriske ladning af 1 mol elementarladninger e

$$\mathcal{F} = N \cdot e \simeq 96500\text{ C/mol}$$

- 1. Angiv den elektriske ladning Q (C), der på 4 minutter overføres af en elektrisk strøm med strømstyrke $I = 600\text{ A}$!
- 2. En elektrisk strøm i en leder overfører ladningen $Q = 800\text{ C}$ pr. minut; bestem strømstyrken I (A) i lederen!
- 3. Gennem en metallisk leder løber strømmen $I = 5\text{ A}$; hvor mange elektroner passerer et tværsnit i lederen pr. sekund?
- 4. Hvilken strømstyrke I (A) kræves for at udfælde 150 g zink pr. time fra en opløsning af zinksulfat?
- 5. Én liter vandig opløsning indeholder 200 g opløst og dissociert NaCl; beregn den samlede positive elektriske ladning Q af Na^+ -ioner i opløsningen!

6.2 Elektrisk potentiale

Ved et **elektrostatisk felt** i rummet forstås et felt, hvori en hvilende elektrisk ladning Q påvirkes af en elektrisk kraft.

Feltstyrke

Et elektrostatisk felt er et **vektorfelt**, hvor feltvektoren $\mathbf{E}(x, y, z)$ i et givet punkt angiver **størrelse** og **retning** af den elektriske **feltstyrke** i rummet. Den elektriske feltstyrke \mathbf{E} er defineret på følgende måde

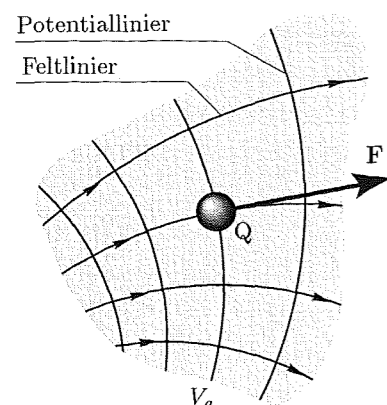
$$\text{Elektrisk feltstyrke } \mathbf{E} \quad (6.6)$$

Definition: Den elektriske feltstyrke $\mathbf{E}(x, y, z)$ i et punkt er defineret som forholdet mellem den kraft $\mathbf{F}(x, y, z)$, der påvirker en punktførmig ladning i punktet, og denne ladnings størrelse Q , regnet med fortegn.

$$\text{Elektrisk feltstyrke: } \mathbf{E} = \frac{\mathbf{F}}{Q} \quad (\text{N/C}) = (\text{V/m})$$

Den elektriske feltstyrke $\mathbf{E}(x, y, z)$ udgør et **vektorfelt** i rummet.

$$\text{Feltstyrke: } \mathbf{E}_a = \frac{\mathbf{F}}{Q}$$



Figur 6.4. Den elektriske feltstyrke \mathbf{E} i et punkt (a) er defineret som forholdet mellem den kraft \mathbf{F} , der påvirker en punktladning i (a), og denne ladnings størrelse Q , regnet med fortegn.

Elektrisk potentiale

Et elektrostatisk felt er et **konservativt felt**; det arbejde W feltet udfører på en elektrisk ladning Q , der flyttes fra et punkt a til et andet punkt b i feltet, er derfor **uafhængig** af vejen. Denne vigtige egenskab ved feltet medfører, at ethvert punkt i det elektrostatiske felt entydigt kan tilskrives et **elektrisk potentiale** V gennem følgende definition

$$\text{Elektrisk potentiale } V \quad (6.7)$$

Definition: Det elektriske potentiale $V(x, y, z)$ i et punkt a af et elektrisk felt angiver forholdet mellem det arbejde $\delta W_{\infty, a}$, der skal udføres på en ladning, og denne ladnings størrelse dQ regnet med fortegn, når ladningen reversibelt føres fra det uendeligt fjerne til punktet a

$$\text{Elektrisk potentiale: } V_a = \frac{\delta W_{\infty, a}}{dQ} \quad (\text{J/C}) = (\text{V})$$

Det elektriske potentiale $V(x, y, z)$ udgør et **skalarfelt** i rummet.

Bemærk, at det elektriske potentiale V_{∞} , uendeligt fjernt fra det betragtede punkt, arbitrært er tilskrevet værdien 0 volt.

Af definitionen på elektrisk potentiale følger, at **potentialdifferensen** ΔV mellem et punkt a og et punkt b i et felt er fastlagt ved

$$\text{Elektrisk potentialdifferens } \Delta V \quad (6.8)$$

Den elektriske potentialdifferens $\Delta V = V_b - V_a$ angiver forholdet mellem det arbejde $\delta W_{a, b}$, der skal udføres på en ladning, og denne ladnings størrelse dQ regnet med fortegn, når ladningen reversibelt føres fra punkt a til punkt b ad en vilkårlig vej.

$$\text{Potentialdifferens: } \Delta V_{a, b} = V_b - V_a = \frac{\delta W_{a, b}}{dQ} \quad (\text{J/C}) = (\text{V})$$

Som vi skal se, knytter disse fundamentale definitioner det tidlige indførte termodynamiske arbejdsbegreb til elektrokemiske fænomener i praktiske systemer.

Inden vi forlader denne oversigtsmæssige beskrivelse af elektriske felter og potentialer, skal følgende bemærkes: som det fremgår af (6.7), udgør det elektriske felt $V(x, y, z)$ et **skalarfelt**, der er afledt af det **vektorfelt** der udgøres af feltstyrken $\mathbf{E}(x, y, z)$. Den matematiske sammenknytning af elektrisk feltstyrke og elektrisk potentiale er

$$\mathbf{E}(x, y, z) = -\text{grad } V(x, y, z) \quad (6.9)$$

Feltstyrken $\mathbf{E}(x, y, z)$ er med andre ord **gradientfeltet** af det elektriske potentiale $V(x, y, z)$ med negativt fortegn (se Matematisk tillæg: Gradientfelt).

Elektrisk arbejde

Føres en elektrisk ladning dQ reversibelt fra et punkt a til et punkt b i \mathbf{E} -feltet, vil feltet ifølge (6.6) overalt påvirke ladningen med en kraft

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} \cdot dQ \quad (6.10)$$

Det samlede arbejde δW_{felt} , som feltet udfører på ladningen dQ under en flytning, er dermed bestemt af

$$\delta W_{\text{felt}} = \int_a^b \mathbf{F} \cdot ds = dQ \int_a^b \mathbf{E} \cdot ds = -dQ \int_a^b \text{grad } V \cdot ds = -(V_b - V_a)dQ \quad (6.11)$$

Da det ydre arbejde på ladningen under flytningen $\delta W_{a, b}$ er $-\delta W_{\text{felt}}$, fremkommer i overensstemmelse med (6.8) følgende udtryk for det ydre arbejde

$$\text{Elektrisk arbejde} \quad (6.12)$$

Ved en **reversibel** flytning af en elektrisk ladning dQ fra et elektrisk potentiale V_a til et elektrisk potentiale V_b , er det **ydre arbejde** $\delta W_{a, b}$ på ladningen bestemt af

$$\delta W_{a, b} = (V_b - V_a)dQ \quad (\text{J})$$

hvor den elektriske ladning dQ regnes med fortegn.

Ved brug af (6.12) erindres det, at det elektrostatiske felt er et **konservativt felt**, således at det udførte arbejde $W_{a, b}$ er **uafhængig** af vejen.

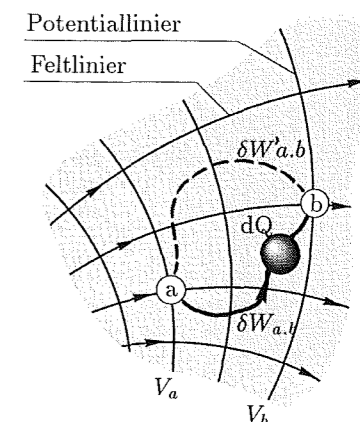
■ Antag et termodynamisk system der består af en akkumulator; den ene pol på akkumulatoren har potentialet $V_a = 0\text{ V}$, og den anden pol har potentialet $V_b = 6\text{ V}$. Med konstant polspænding føres en **elektrisk ladning** $dQ = -2\text{ C}$ fra pol a til pol b . Beregn det **elektriske arbejde** δW omgivelserne herunder udfører på systemet!

Svar. Det udførte arbejde δW kan umiddelbart beregnes ved brug af (6.12), idet de aktuelle størrelser indsættes med fortegn

$$\delta W_{a, b} = (V_b - V_a)dQ = (6\text{ V} - 0\text{ V}) \cdot (-2\text{ C}) = -12\text{ J}$$

Det erindres ved denne omskrivning, at enheden [V] svarer til [J/C] jf. (6.8). Det negative fortegn for δW betyder, at akkumulatoren har udført et positivt arbejde

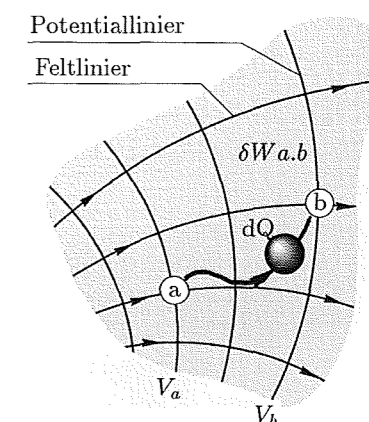
E-feltet er konservativt



Figur 6.5. Det elektriske felt er konservativt; føres en elektrisk ladning dQ fra potentialet V_a til potentialet V_b , er det udførte arbejde $\delta W_{a, b}$ derfor uafhængig af vejen

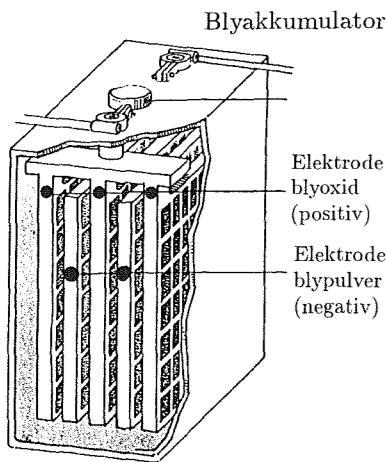
$$\delta W_{a, b} = \delta W'_{a, b}$$

$$\text{Arbejde: } \delta W_{a, b} = (V_b - V_a) \cdot dQ$$

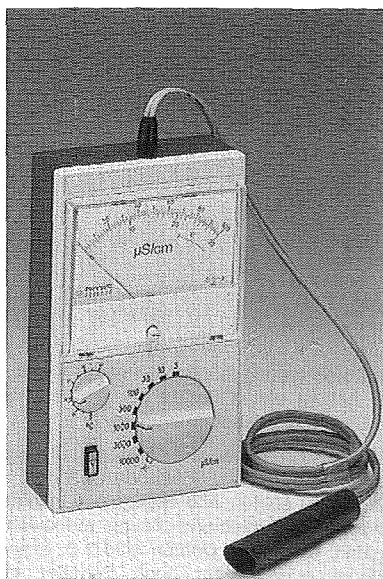


Figur 6.6. Overføres en elektrisk ladning dQ fra et elektrisk potentiale V_a til et potentiale V_b , er det ydre arbejde $\delta W_{a, b}$ på ladningen

$$\delta W_{a, b} = (V_b - V_a) \cdot dQ \quad (\text{J})$$



Figur 6.7. En blyakkumulator kan opfattes som et termodynamisk system. Ved elektrisk vekselvirkning med akkumulatorens poler kan omgivelserne udføre et arbejde W på dette system. Ved opladning af akkumulatoren er $W > 0$, og ved afladning er $W < 0$.



Figur 6.8. Laboratorieudstyr til måling af opløsningers konduktivitet σ og resistivitet ρ . Udstyr af denne art benyttes bl.a. til at måle saltkoncentration i opløsninger, ved titrering og til renhedsbestemmelse af demineraliseret vand.

på omgivelserne under processen, idet der er sket omdannelse af **kemisk energi** til **elektrisk arbejde**.

1. Bestem det elektriske arbejde $W_{a,\infty}$, såfremt ladningen $dQ = +5\text{ C}$ reversibelt føres fra et punkt a , med potentialt $V_a = 12\text{ V}$, til det uendeligt fjerne!
2. Der udføres et elektrisk arbejde $W_{a,b} = 110\text{ J}$ når ladningen $dQ = -2\text{ C}$ føres fra a til b i et elektrisk felt; bestem potentialdifferensen $\Delta V_{a,b}$!
3. 1 eV er den kinetiske energi der opnås af en elektron ved gennemløb af en potentialstigning på 1 V ; bestem herudfra omregningsfaktoren fra (eV) til (J)!
4. Beregn størrelsen af den kraft $|\mathbf{F}|$ (N) der påvirker en elektron i et elektrisk felt med feltstyrken 1000 V/m !
5. En elektrisk strøm $I = 2\text{ A}$ føres over en potentialdifferens på $\Delta V = 25\text{ V}$; beregn det elektriske arbejde W (J), der herunder udføres pr. time!

6.3 Elektrisk ledningsevne

Elektrisk strøm er udtryk for en *systematisk* bevægelse af elektrisk ladede partikler. Begrænser vi os til stoffer i fast eller flydende tilstandsform ved normale temperaturer, kan den elektriske strømføring ske ved

- **Metallisk ledning**, der er bevægelse af negativt ladede **elektroner** i et elektrisk felt
- **Elektrolytisk ledning**, der er bevægelse af positivt og negativt ladede **ioner** i et elektrisk felt

Elektroner udgør en universel bestanddel af alle stoffer; en stationær strøm, der bæres af elektroner, ændrer derfor *ikke* stoffernes kemiske tilstand. Metallisk ledning er således ikke forbundet med stoftransport i almindelig forstand.

I modsætning hertil vil en stationær strøm, der bæres af ioner, repræsentere en egentlig **stoftransport**; elektrolytisk ledning er derfor altid forbundet med ændringer af stoffernes kemiske tilstand. Dette sidstnævnte forhold er afgørende for de elektrokemiske fænomener, der behandles i de følgende afsnit.

Konduktivitet

Et stofs evne til at lede en elektrisk strøm afhænger af de ladningsbærende partiklers *antal* og *bevægelighed* i stoffet. Som mål for denne stofegenskab anvendes størrelsen: **konduktiviteten** σ .

Antag en homogen, terningformet prøve af et elektrisk ledende stof. På denne prøve udstyres to modstående endeflader med elektroder; endefladens areal er A (m^2), og deres indbyrdes afstand er L (m). Elektroderne påføres nu en elektrisk potentialdifferens ΔV volt, og strømmen I gennem prøven bestemmes. Ved forsøg af denne art finder man, at strømmen I gennem prøven er proportional med feltstyrken $|\mathbf{E}| = \Delta V/L$, og proportional med det strømførende areal A

$$I = \sigma \cdot \frac{\Delta V}{L} \cdot A = \sigma \cdot \frac{A}{L} \cdot \Delta V \quad (\text{A}) \quad (6.13)$$

Proportionalitetskonstanten σ angiver stoffets **konduktivitet** ("specifikke ledningsevne") med enheden ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) = (A/V m). Det bemærkes, at konduktiviteten σ er en **stofegenskab**, der er *uafhængig* af den betragtede leders geometri.

Konduktans

En given **leders** evne til at overføre elektrisk strøm afhænger både af lederens geometriske udformning og af de benyttede materials konduktivitet. Som et mål for denne sammensatte egenskab anvendes størrelsen: **konduktans** G med enhed (Ω^{-1}) = (A/V). Enheden (Ω^{-1}) betegnes også *siemens*. For en given elektrisk leder med konduktansen G gælder følgende relation

$$I = G \cdot \Delta V \quad (\text{A}) \quad (6.14)$$

Ved praktiske beregninger anvendes hyppigt de reciprokke værdier: **resistivitet** $\rho = 1/\sigma$ og **resistans** $R = 1/G$. I SI-enhedsystemet benyttes følgende symboler, enheder og betegnelser for de her omtalte størrelser

Størrelse	Symbol	Enhed	Relation	Tidligere betegnelse
Konduktivitet	σ	$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	$\sigma = 1/\rho$	"specifik ledningsevne"
Resistivitet	ρ	Ωm	$\rho = 1/\sigma$	"specifik modstand"
Konduktans	G	Ω^{-1}	$G = 1/R$	"ledningsevne"
Resistans	R	Ω	$R = 1/G$	"modstand"

Tabel 6.1. Oversigt over fysiske størrelser, der benyttes ved beregning af den elektriske strømføring i ledende stoffer og i elektriske ledere.

Sammenfattende har vi dermed følgende udtryk til beregning af strømførende egenskaber hos et **homogent stof**

Strømføring i homogene stoffer

(6.15)

$$I = \sigma \cdot \frac{A}{L} \cdot \Delta V \quad (\text{A})$$

$$\Delta V = \rho \cdot \frac{L}{A} \cdot I \quad (\text{V})$$

$$\sigma : \text{konduktivitet} \quad (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$$

$$\rho : \text{resistivitet} \quad (\Omega\text{m})$$

Ved beregning af strømføring i en **elektrisk leder** benyttes analogt hertil følgende relationer

Strømføring i elektrisk leder

(6.16)

$$I = G \cdot \Delta V \quad (\text{A})$$

$$\Delta V = R \cdot I \quad (\text{V})$$

$$G : \text{konduktans} \quad (\Omega^{-1})$$

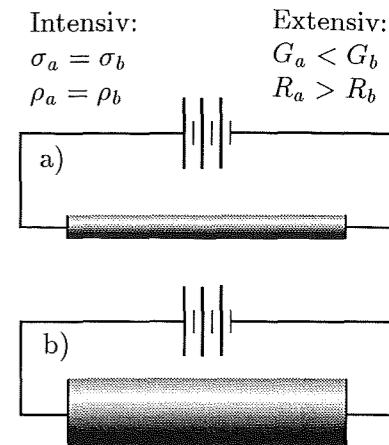
$$R : \text{resistans} \quad (\Omega)$$

Ved brug af udtrykkene i (6.15) og (6.16) bemærkes, at **konduktivitet** σ og **resistivitet** ρ er stofkonstanter, hvorimod **konduktans** G og **resistans** R er systemafhængige størrelser, der *både* afhænger af lederens geometri og af det ledende stofs egenskaber.

- Ved laboratorieforsøg ønsker man at undersøge, om tidspunktet for en betons afbinding kan bestemmes ved måling af ændring i betonens elektriske ledningsevne. Der fremstilles en cylindrisk målecelle af plastrør; cellens indre diameter D er 100 mm, og dens længde L er 200 mm. Målecellens endeflader består af metalliske elektroder. Under målingen påføres elektroderne en lavfrekvent vekselspænding. Fra det indledende forsøg foreligger der en samholdende måling af ΔV og I

$$\Delta V = 6.0\text{ volt}; \quad I = 50\text{ milliampere}$$

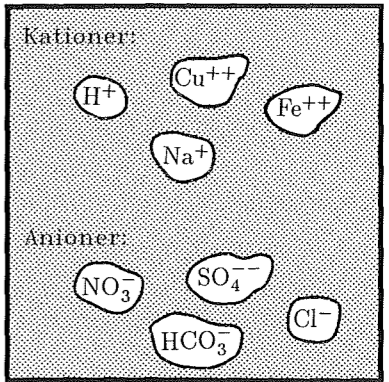
Bestem herudfra målecellens **konduktans** G og **resistans** R , og beregn betonens **konduktivitet** σ og **resistivitet** ρ ! – ved beregninger ses bort fra evt. selvinduktion og elektrolytisk polarisation i systemet.



Figur 6.9. Konduktivitet σ og resistivitet ρ er intensive størrelser der er uafhængige af et systems geometri. Konduktans G og resistans R er extensive størrelser, der afhænger af systemets geometri.



Figur 6.10. Ved normale temperaturer forbliver beton bearbejdelig og støbelig 3-5 timer efter blandetidspunktet. Efter dette tidsrum afbinder betonen og stivner. Uregelmæssigheder i afbindingsforløbet kan medføre forringet støbelighed og evt. føre til kassation af den leverede beton (se eksempel).



Figur 6.13. Positivt ladede ioner kaldes "kationer", og negativt ladede ioner kaldes "anioner".

Svar. Målecellens konduktans G bestemmes ud fra (6.16) til

$$G = \frac{I}{\Delta V} = \frac{50 \cdot 10^{-3} \text{ A}}{6.0 \text{ V}} = 8.33 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$$

Målecellens resistans R bestemmes jf. tabel 6.1 til

$$R = \frac{1}{G} = \frac{1}{8.33 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}} = 120 \Omega$$

Betonens konduktivitet σ bestemmes ud fra (6.15) til

$$\sigma = \frac{I \cdot L}{A \cdot \Delta V} = \frac{50 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 0.20 \text{ m}}{\pi \cdot 0.05^2 \text{ m}^2 \cdot 6.0 \text{ V}} = 0.21 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

Endelig bestemmes betonens resistivitet ρ jf. tabel 6.1 til

$$\rho = \frac{1}{0.21 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}} = 4.7 \Omega \text{ m}$$

- 1. En metallisk leder fører en strøm med styrken $I = 5.0 \text{ A}$; hvor mange elektroner passerer et tværsnit i lederen pr. sekund?
- 2. Angiv størrelsen af den elektriske ladning Q (C), der overføres ved elektrolytisk ledning når 5.3 mol Al^{+++} passerer et tværsnit!
- 3. En tabel angiver konduktiviteten σ af aluminium til: $36 \text{ m}/(\Omega \cdot \text{mm}^2)$; omregn denne konduktivitet σ til enheden $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$!
- 4. Antag en 100 mm lang, cirkulær $\varnothing 0.10 \text{ mm}$ elektrisk leder af kobber med konduktivitet $\sigma = 58 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Beregn dens resistans R og konduktans G !
- 5. En terning med kantlængde 10.0 cm af et homogent stof er påmonteret elektroder på to modstående sider. Ved $\Delta V = 5.0 \text{ volt}$ mellem elektroder overføres en strøm $I = 0.10 \text{ ampere}$. Beregn stoffets konduktivitet σ og resistivitet ρ !

der passerer af en stationær elektrisk strøm. I elektrolytten bæres den elektriske strøm af ioner, hvilket bevirker en samtidig stoftransport. I elektroderne bæres den elektriske strøm af elektroner. Ved strømmens passage gennem grænselaget mellem elektrolyt og elektrode, sker der derfor en ændring af de ladningsbærende partiklers art; som vi skal se, er denne ændring forbundet med **oxidation** eller **reduktion** af kemiske forbindelser.

Den ladningsoverførende reaktion i grænselaget mellem elektrode og elektrolyt beror på, at en kemisk forbindelse *optager* eller *afgiver* elektroner. Dette svarer i kemisk henseende til ændring af iltningstrin ved reduktion eller oxidation

Reduktion og oxidation (6.17)

Reduktion: $A + e^- \rightarrow A^-$ eks.: $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

Oxidation: $B \rightarrow B^+ + e^-$ eks.: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e^-$

Ved **reduktion** af en kemisk forbindelse *optages* elektroner; ved **oxidation** af en kemisk forbindelse *afgives* elektroner.

I den elektrokemiske celle bevares elektroneutralitet; reduktion og oxidation sker derfor altid som en samhørende reaktion, den såkaldte **redox-proces**.

Elektrokemisk proces

Den elektrode, der *afgiver* elektroner til elektrolytten, benævnes **katoden**. I en elektrokemisk celle er katodeprocessen derfor altid en reduktionsproces. Elektroden, der *optager* elektroner fra elektrolytten, benævnes **anoden**; den tilhørende anodeproces er derfor altid en oxidationsproces. Sammenfattende har vi dermed

Elektrokemisk reaktion (6.18)

En elektrokemisk reaktion omfatter en *samtidig katodereaktion* og *anodereaktion* karakteriseret ved

Katodereaktion: Elektroden, der *afgiver* elektroner til elektrolytten, er **katode**; ved katoden sker der altid en **reduktion** efter følgende, formelle reaktionsskema

$$A + e^- \rightarrow A^-$$

Anodereaktion: Elektroden, der *optager* elektroner fra elektrolytten, er **anode**; ved anoden sker der altid en **oxidation** efter følgende, formelle reaktionsskema

$$B \rightarrow B^+ + e^-$$

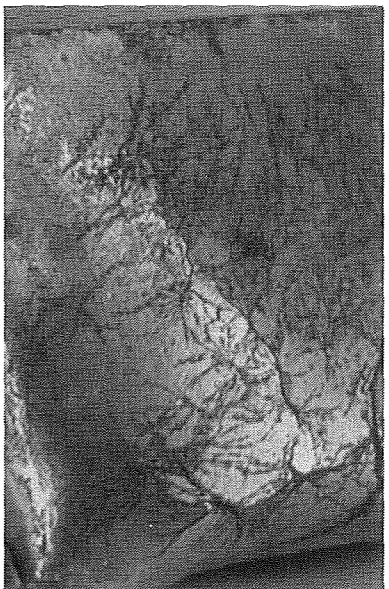
Under ét udgør den elektrokemiske reaktion en såkaldt **redoxproces**.

Reduktion og oxidation betyder i kemisk henseende ændring af **oxidationstal** ("iltningstrin"); en elektrokemisk redoxproces har derfor en videre betydning end dannelse eller neutralisation af simple ioner. Som eksempler herpå kan nævnes

$$\text{Fe}^{+++} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{++} \quad (\text{reduktion af ferri-ion til ferro-ion})$$

$$\text{Sn}^{++} \rightarrow \text{Sn}^{++++} + 2e^- \quad (\text{oxidation af stanno-ion til stanni-ion})$$

Det skal endvidere bemærkes, at selv om alle tilstedeværende ioner i en elektrolyt deltager i ladningstransporten, indgår de ikke nødvendigvis i den resulterende redoxproces.



Figur 6.14. Elektrolytisk korrosion af stål er et eksempel på en anodeproces, hvorunder $\text{Fe}(s)$ oxideres og danner ferroioner Fe^{++} eller ferriioner Fe^{+++} .

6.4 Elektrokemisk reaktion

I de følgende afsnit behandles det specielle termodynamiske system, der kaldes en **elektrokemisk celle**. Indledningsvis skal vi her præcisere dette begreb og beskrive de særlige elektrokemiske omdannelser, der kendetegner dette system.

Elektrokemisk celle

Den elektrokemiske celle består af to **elektroder**, der er i indbyrdes elektrisk kontakt gennem en **elektrolyt**. Hver elektrode udgøres af en elektrisk leder, hvori den elektriske strøm overføres af elektroner. Som eksempler på elektrode-materiale kan nævnes metallisk kobber, Cu, og zink, Zn. Den fælles elektrolyt indeholder bevægelige, elektrisk ladede ioner, der tjener som bærere af elektrisk strøm. De positivt ladede ioner benævnes **kationer**, og de negativt ladede ioner benævnes **anioner**. Som eksempler på elektrolytter kan nævnes vand, vandige saltopløsninger samt smelter af ionbundne stoffer.

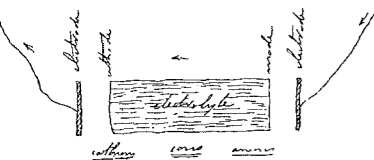
Den elektrokemiske celle er kendetegnet ved, at passage af **elektrisk strøm** i cellen kobles med forløbet af en **kemisk reaktion**. En elektrokemisk celle kan herunder fungere passivt som en **elektrolytisk celle** eller aktivt som en **galvanisk celle**; betydningen heraf er

Elektrolytisk celle: I den elektrolytiske celle udfører omgivelserne et elektrisk arbejde på cellen og fremkalder derved en kemisk reaktion. I termodynamisk forstand udføres et *positivt* arbejde på cellen. Som eksempler herpå kan nævnes spaltning af vand $\text{H}_2\text{O}(l)$ til hydrogen, $\text{H}_2(g)$, og oxygen, $\text{O}_2(g)$, ved elektrolyse.

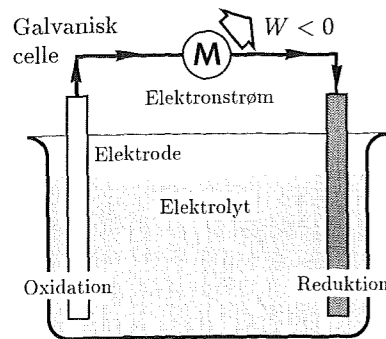
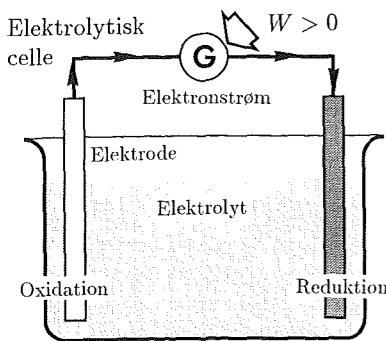
Galvanisk celle: I den galvaniske celle frembringer en kemisk reaktion en elektrisk strøm, der kan udføre et elektrisk arbejde på omgivelserne. I termodynamisk forstand udfører omgivelserne herved et *negativt* arbejde på cellen. Eksempler på galvaniske celler er Daniell-elementet og blyakkumulatoren.

Redoxproces

I den elektrokemiske celle sker koblingen mellem elektrisk strøm og kemisk reaktion i et **grænselag** mellem elektrolyt og elektrode. Antag en elektrokemisk celle

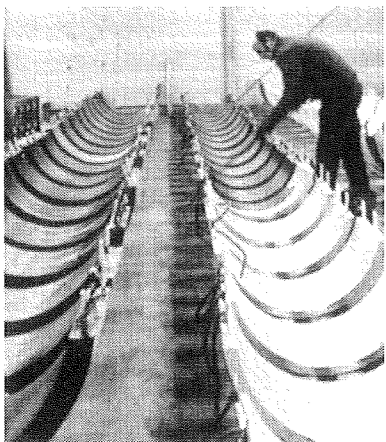


Figur 6.11. Michael Faraday indførte i sin afhandling om kemisk elektrolyse (1835) en række begreber og betegnelser, der nu bruges overalt. På denne skitse, udført af Faraday, genkendes begreber som elektrolyt, katode, anode, ion, anion og kation.



Figur 6.12. I den elektrolytiske celle udfører omgivelserne et elektrisk arbejde $W > 0$ på cellen og fremkalder herved en kemisk reaktion i cellen. I den galvaniske celle frembringer en kemisk reaktion en strøm, der kan udføre et elektrisk arbejde på omgivelserne; for den galvaniske celle er $W < 0$.

- Magnesium, Mg, fremstilles industrielt ud fra dobbeltsaltet **karnalit**, der har følgende kemiske sammensætning $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Fremstillingen sker ved elektrolyse af en smelte af vandfrit karnalit, hvorunder nettoreaktionen er
- $$\text{MgCl}_2(s) \rightarrow \text{Mg}(s) + \text{Cl}_2(g)$$



Figur 6.15. Magnesium, Mg, er et uædelt metal der står lavt i den elektrokemiske spændingsrække. Magnesium benyttes derfor i stort omfang som offeranode ved korrosionsbeskyttelse af stål. Billedet viser klargøring af offeranoder til monteringen på off-shore stålkonstruktioner.

Identificer og beskriv **katodereaktion** og **anodereaktion** ved den elektrolytiske fremstilling af magnesium!

Svar. Magnesiumchlorid $MgCl_2$ er et ionbundet salt dannet af Mg^{++} og Cl^- ; i en smelte af saltet bærer disse ioner den elektriske strøm i elektrolytten. Dannelse af metallisk magnesium forudsætter reaktionen



svarende til **reduktion** af Mg^{++} under optagelse af elektroner. Fri Mg dannes derfor jf. (6.18) ved en katodereaktion under elektrolysen.

Dannelse af chlogas $Cl_2(g)$ forudsætter reaktionen

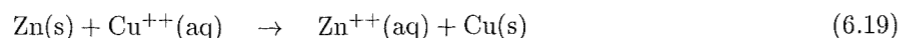


hvilket jf. (6.18) til **oxidation** af Cl^- under afgivelse af elektroner; udvikling af fri chlor sker derfor ved en anodereaktion under elektrolysen.

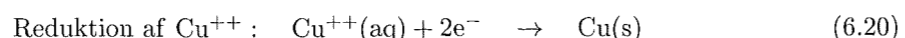
- 1. Hvad er forskellen på en galvanisk celle og en elektrolytisk celle, når de betragtes som termodynamiske systemer?
- 2. Opskriv reaktionsskema for: a) reduktion af Fe^{++} til Fe b) oxidation af Mn til Mn^{++++} c) reduktion af Cu^{++} til Cu^+ d) reduktion af $2H^+$ til $H_2(g)$!
- 3. Angiv reaktionstype: reduktion/oxidation for følgende elektrokemiske reaktioner: a) $Mg^{++} + 2e^- \rightarrow Mg$ b) $Cr^{+++} \rightarrow Cr^{++++} + e^-$ c) $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$
- 4. Angiv iontype: kation/anion for følgende ioner a) OH^- b) Zn^{++} c) NH_4^+ d) SO_4^{--} e) H^+ f) NO_3^- g) O^{--} h) Li^+ !
- 5. Ved en elektrokemisk reaktion dannes 1.00 kg Al ved reduktion af Al^{+++} ; beregn den nødvendige ladningsoverførsel Q (C) ved processen!

6.5 Elektrokemisk potentiale

Nedsænkes en metallisk **zinkelektrode** i en sur vandig opløsning af **kobbersulfat**, $CuSO_4$, belægges elektroden momentant med et overtræk af metallisk kobber. Forkoblingsprocessen fremkommer ved følgende reaktion i grænselaget mellem elektrode og elektrolyt



I grænselaget elektrode/elektrolyt er der åbentbart sket en samtidig **reduktion** af Cu^{++} og oxidation af Zn. De enkelte trin i denne **redoxproces** kan efter (6.17) skrives

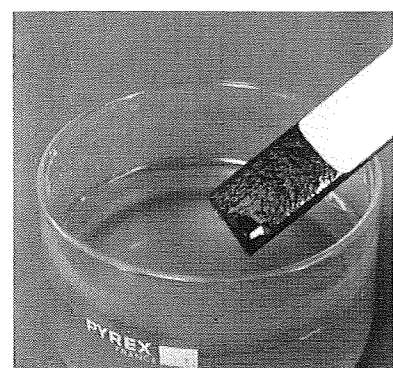


Udfældningen af metallisk kobber sker **spontan**; reaktionen er derfor efter ligevægtsbetingelsen (5.7) forbundet med et fald i fri energi ($\Delta G < 0$). Reaktionen forklares kvalitativt på følgende måde

Zinkatomer i elektrodens overflade har en vis tendens til at gå i opløsning som divalente ioner $Zn^{++}(aq)$ og efterlade 2 frie elektroner i elektrodemetallet. Den tilsvarende tendens til at gå i opløsning er mindre for kobberatomer. Kobberioner Cu^{++} i opløsningen optager derfor de frigjorte elektroner og reduceres til $Cu(s)$, der udfældes på elektroden. Vi skal i det følgende se, hvorledes dette fænomen er bestemmende for opbygning af et **elektrokemisk potentiale** i galvaniske celler.

Det elektrokemiske potentiale

Antag en elektrode af **zink** der er omgivet af vandig opløsning af zinksulfat, $ZnSO_4$. Som følge af zinkatomernes tendens til at gå i opløsning som ioner, indstiller der sig følgende **ligevægt** i grænselaget elektrode/elektrolyt



Figur 6.16. Nedsænkes en zinkplade i en sur opløsning af kobbersulfat belægges den spontant med metallisk kobber $Cu(s)$. Ved processen oxideres $Zn(s)$ til Zn^{++} og går i opløsning, samtidig med at opløste Cu^{++} reduceres til $Cu(s)$.

De frigjorte elektroner forbliver i elektroden, der herved får et negativt, elektrisk potentiale i forhold til den omgivende elektrolyt. Over grænselaget elektrode/elektrolyt er der ved ligevægt skabt et elektrisk dobbeltlag $[e^- || Zn^{++}]$. Den herved fremkomne potentialdifferens over grænselaget er et udtryk for zinkmetallets tendens til at gå i opløsning.

Tilsvarende vil en elektrode af **kobber**, der er omgivet af en vandig opløsning af kobbersulfat, $CuSO_4$, opbygge en elektrisk potentialdifferens over grænselaget mellem elektrode og elektrolyt; potentialdifferensen er i dette tilfælde et udtryk for kobberets tendens til at gå i opløsning, bestemt af ligevægten



Den elektriske potentialdifferens over grænselaget kan principielt **ikke** måles for en enkelt elektrode; målingen måtte jo indebære, at elektrode og elektrolyt samtidigt berøres med metalliske tilledninger fra et voltmeter, hvorved der indføres en ny, ukendt elektrode i målekredsløbet. Målingen kan derimod gennemføres for et **elektrodepar** som det beskrevne.

Antag, at vi bringer de foran beskrevne elektrolyter i indbyrdes elektrisk kontakt, f.eks. ved at indskyde en porøs væg mellem opløsningen af zinksulfat og kobbersulfat. Herved opnås elektriske kontakt mellem de to elektrolytter, uden at disse blandes indbyrdes. Benævnes det elektriske potentiale i zinkelektroden $V(Zn)$ og i kobberelektroden $V(Cu)$, er den nu målbare potentialdifferens

$$\Delta V = V(Cu) - V(Zn) \quad (6.24)$$

For det betragtede **elektrodepar** $Zn||Cu$ finder man ved måling en karakteristisk potentialdifferens (emk) på 1.10 volt.

Daniell-element

Forbindes de to elektroder med en ydre metallisk leder, vil der løbe en stationær strøm af elektroner fra Zn-elektroden til Cu-elektroden. Ved **anoden** af Zn sker der herunder en stadig **oxidation** af $Zn(s)$ jf. (6.21), og ved **katoden** af Cu sker der en samtidig **reduktion** af Cu^{++} jf. (6.20). I elektrolytten modsvares elektronstrømmen herunder ved overføring af ioner gennem den porøse skillevæg. Nettoreaktionen svarer derfor til redoxprocessen (6.19): Zn-elektroden opløses ved en anodeproces, og der udfældes metallisk kobber på Cu-elektroden ved en katodeproces.

Den her beskrevne, galvaniske celle med $Zn || Cu$ elektroder kaldes et **Daniell-element**, opkaldt efter den engelske fysiker *J.F. Daniell* (1836). Daniell-elementet illustrerer det underliggende princip for opbygning af elektrokemiske potentialer i galvaniske celler. Tilsvarende potentialer kan opstå lokalt i fugtpåvirkede metaldele i bygningskonstruktioner og her give anledning til **elektrolytisk korrosion**. Vi skal derfor i de følgende afsnit undersøge dette fænomen nærmere.

■ Tilbøjeligheden til at afgive metalioner til en opløsning varierer fra metal til metal. Som følge heraf vil hvert elektrodepar opbygge et karakteristisk elektrokemisk potentiale ΔV . Daniell-elementet med elektrodeparret $Zn||Cu$ i en zinsulfatopløsning hhv. kobbersulfatopløsning har i ubelastet tilstand et potentiale på $V = 1.10$ volt. Erstatte Cu-elektroden i Daniell-elementet med en elektrode af jern, Fe, nedsænket i en jersulfatopløsning, måles i ubelastet tilstand potentialt $\Delta V = 0.32$ volt for $Zn||Fe$ elektrodeparret.

Bestem det elektrokemiske potentiale ΔV for en ubelastet celle med elektrodeparret $Fe||Cu$ i en jersulfatopløsning hhv. kobbersulfatopløsning!

Svar. For elektrodeparret $Zn || Cu$ i Daniell-elementet har vi

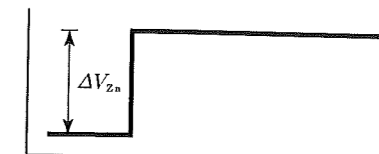
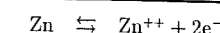
$$V(Cu) - V(Zn) = +1.10 \text{ volt}$$

For $Zn || Fe$ elektrodeparret er det elektrokemiske potentiale

$$V(Fe) - V(Zn) = +0.32 \text{ volt}$$

Elektrisk dobbeltlag: Zn

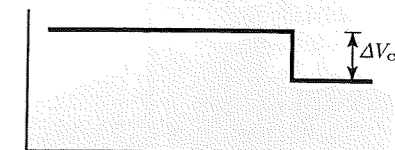
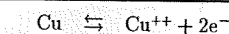
Elektrode		Elektrolyt	
Zn	e^-	Zn^{++}	$ZnSO_4$ -opløsning
	e^-	Zn^{++}	Zn^{++}
	e^-	Zn^{++}	SO_4^{--}
	e^-	Zn^{++}	
	e^-	Zn^{++}	
	e^-	Zn^{++}	



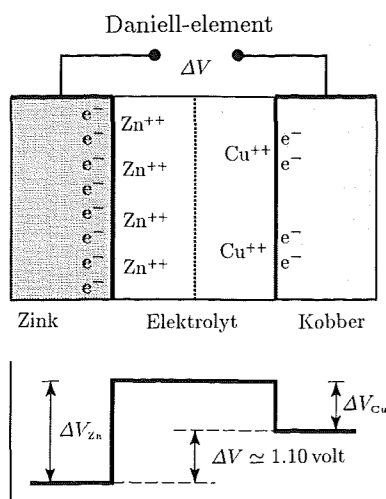
Figur 6.17. I grænsefladen mellem en zinkelektrode og en omgivende elektrolyt indstiller der sig en ligevægt: $Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e^-$, idet zinkatomerne har en vis tendens til at gå i opløsning som ioner; de frigjorte elektroner forbliver i zinkelektroden. Ved elektrostatisk tiltrækning mellem ioner og elektroner opbygges et elektrisk dobbeltlag over grænsefladen. Størrelsen af det potentialspring, der herved opstår, er et mål for zinkens tendens til at oxidere.

Elektrisk dobbeltlag: Cu

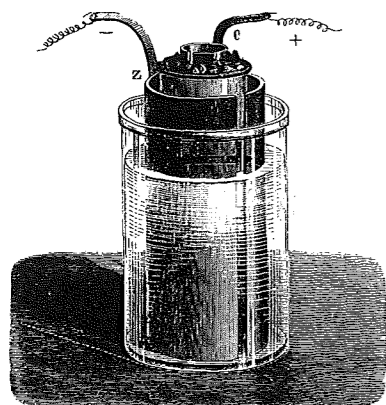
Elektrolyt		Elektrode	
$CuSO_4$ -opløsning		Cu	e^-
	Cu^{++}		e^-
	SO_4^{--}	Cu^{++}	e^-
			e^-



Figur 6.18. I grænsefladen mellem en kobberelektrode og en omgivende elektrolyt indstiller der sig en ligevægt: $Cu \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e^-$. Da kobber har mindre tendens til at oxidere end zink, bliver potentialspringet over grænsefladen mindre end det, der opstår ved en zinkelektrode.



Figur 6.19. I Daniell-elementet er elektrodeparret Zn-Cu i ledende, elektrolytisk kontakt gennem en porøs væg; herved sikres samme elektriske potentiale i de to elektrolytter. Da potentialspringet over grænsefladen elektrode/elektrolyt er forskellig for Zn-elektroden og Cu-elektroden, opstår der en elektrokemisk potentialdifferens $V \approx 1.10$ volt mellem elektroderne i den ubelastede celle.



Figur 6.20. Daniell-element fra 1836; elementet er opkaldt efter sin opfinder, J.F. Daniell, der var professor i kemi ved Kings College i London.

Ved subtraktion af disse bidrag kan den søgte størrelse nu isoleres

$$V(\text{Cu}) - V(\text{Fe}) = (V(\text{Cu}) - V(\text{Zn})) - (V(\text{Fe}) - V(\text{Zn})) = 1.10 - 0.32 \text{ volt}$$

$$\Delta V = V(\text{Cu}) - V(\text{Fe}) = 0.78 \text{ volt}$$

- 1. Det elektrokemiske potentiale er $\Delta V = -0.46$ volt for elektrodeparret Ag||Cu og $\Delta V = +1.10$ volt for Zn||Cu. Bestem ΔV for elektrodeparret Zn||Ag!
- 2. Angiv og begrund, hvilket af metallerne kobber Cu hhv. zink Zn, der må forventes at være mest korrosionsbestandigt!
- 3. Opskriv redoxligningen for reaktionen i en galvanisk celle, der er dannet af elektrodeparret Zn||Ag!
- 4. Opskriv redoxligningen for reaktionen i en galvanisk celle dannet af elektrodeparret Zn||Fe!
- 5. Angiv, i hvilken retning ionerne $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ og $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ overføres gennem den porøse væg i et Daniell-element!

6.6 Nernst's ligning

Det skal i det følgende vises, hvorledes man ved brug af termodynamiske standardværdier kan bestemme det elektrokemiske **ligevægtpotentiale** for en given galvanisk celle.

I kapitel 5 har vi formuleret betingelsen for termodynamisk reaktionsligevægt i **isoterm** systemer ved **konstant tryk**, såfremt der alene optræder et volumenarbejde $\delta W_{vol} = -p \cdot dV$ under reaktionen. I galvaniske systemer optræder der herudover et **elektrisk arbejde** δW_{el} under reaktionen; vi skal nu se, hvorledes dette arbejdsbidrag indføres i de termodynamiske ligevægtsbetingelser.

Elektrisk arbejdsbidrag

Antag et termodynamisk system, der omfatter en galvanisk celle; ved brug af definitioner for **fri energi** G (5.1), for **entalpi** H (3.11) og for **indre energi** U (3.2), kan differentialer af G -funktionen opskrives for systemet

$$dG = dH - d(TS) = dU + d(pV) - d(TS) \quad (6.25)$$

$$dG = \delta Q + \delta W + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (6.26)$$

Betragter vi dette system under følgende forudsætninger

$$\text{konstant tryk og temperatur: } Vdp = 0; \quad SdT = 0 \quad (6.27)$$

$$\text{reversibel tilstandsændring: } \delta Q = \delta Q_{rev} = TdS \quad (6.28)$$

$$\text{elektrisk arbejdsbidrag indgår: } \delta W = -pdV + \delta W_{el} \quad (6.29)$$

fås ved indsætning af disse betingelser i (6.25), at $dG = \delta W_{el}$. Sammenholdes dette med udtrykket for elektrisk arbejde (6.12), fås

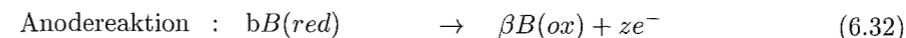
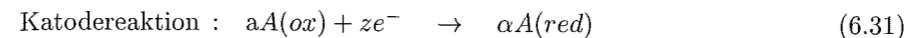
$$\text{Galvanisk celle} \quad (6.30)$$

Ved en **reversibel, isoterm** tilstandsændring i en galvanisk celle, der arbejder ved **konstant tryk**, er ændringen i fri energi

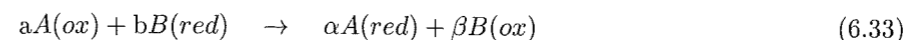
$$dG = \delta W_{el} = (V_b - V_a) \cdot dQ \quad (T, p \text{ konstant})$$

hvor δW_{el} er det ydre, elektriske arbejde på cellen når ladningen dQ , regnet med fortegn, føres **reversibelt** fra potentialet V_a til V_b .

For en given galvanisk celle kan katodereaktion og anodereaktion formelt opskrives på følgende måde



hvor (*red*) angiver komponenter i **reduceret** tilstand og (*ox*) angiver komponenter i **oxideret** tilstand. Med denne notation bliver reaktionsskemaet for den sammensatte **redoxproces** i cellen



For et mol af det angivne reaktionsskema overføres $z \cdot \mathcal{N}$ elektroner fra anode til katode; dette svarer til en elektrisk ladningsoverførsel dQ_{el}

$$dQ_{el} = z \cdot \mathcal{N} \cdot e^- = -z \cdot \mathcal{F} \quad (\text{coulomb}) \quad (6.34)$$

hvor \mathcal{F} jf. (6.5) angiver **Faraday konstanten** $\mathcal{F} \sim 96500$ C/mol. Det bemærkes, at ladningsoverførslen fra anode til katode optræder med negativt fortegn, idet der er tale om overførsel af negativt ladede elektroner.

Nernst's ligning

Vi gennemfører nu ved **konstant tryk** følgende **isoterm** tilstandsændring i den betragtede galvaniske celle: Fra anoden overføres ved en **reversibel** arbejdsproces $z \cdot \mathcal{N}$ elektroner til katoden; ifølge (6.30) har vi derved ændret systemets fri energi med

$$\Delta G = W_{el} = (V_b - V_a) \cdot Q_{el} = -(V_b - V_a) \cdot z\mathcal{F} \quad (6.35)$$

hvor V_a og V_b angiver anodens hhv. katodens konstante, elektriske potentiale under processen. Tilstandsændringen medfører en **kemisk omdannelse** i cellen, svarende til "1 mol reaktionsskema" (6.33). Da G -funktionen er en **tilstandsfunktion**, kan ΔG for denne tilstandsændring også udtrykkes ved brug af (5.36) og (5.40)

$$\Delta G = \sum G(\text{prod}) - \sum G(\text{reakt}) = \Delta_r G_T^\ominus + RT \cdot \ln(K_a) \quad (6.36)$$

hvor K_a angiver den **termodynamiske ligevægtskonstant** for redoxprocessen (6.33). Af identiteten mellem (6.35) og (6.36) følger nu, at

$$\Delta V = (V_b - V_a) = -\left(\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{z\mathcal{F}} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln(K_a)\right) \quad (T, p \text{ konstant}) \quad (6.37)$$

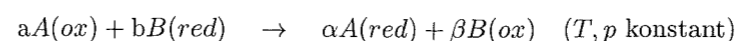
Såfremt alle reaktanter og produkter optræder i deres **standardtilstand**, er ligevægtskonstanten $K_a = 1$; i dette tilfælde bliver det elektrokemiske potentiale specielt lig med **standardpotentialet** ΔV^\ominus , bestemt ved

$$\Delta V^\ominus = -\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{z\mathcal{F}} \quad (T, p \text{ konstant}) \quad (6.38)$$

Sammenfattes dette resultat, fremkommer den vigtige **Nernst's ligning** for elektrokemiske potentialer (W.H. Nernst, 1889)

$$\text{Nernst's ligning} \quad (6.39)$$

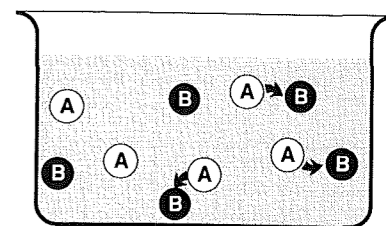
Ved den galvaniske **redoxproces**



er det **elektrokemiske ligevægtpotentiale** $\Delta V = V(\text{katode}) - V(\text{anode})$:

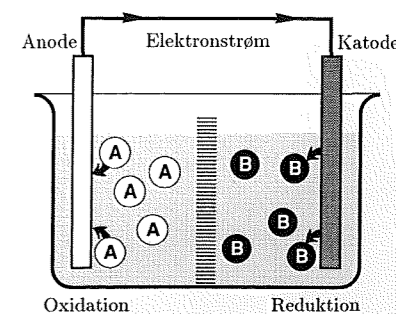
$$\Delta V = \Delta V^\ominus - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln(K_a) = -\left(\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{z\mathcal{F}} + \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln(K_a)\right) \quad (\text{volt})$$

Redoxproces i opløsning



Figur 6.21. Såfremt en redoxproces forløber i en opløsning af A og B, udveksler komponenterne elektroner indbyrdes. Den elektriske ladningsoverførsel mellem A og B sker herunder i tilfældige retninger, og repræsenterer derfor ikke en elektrisk strøm, som kan udføre et arbejde på omgivelserne.

Redoxproces i galvanisk celle



Figur 6.22. Ved den elektrokemiske redoxproces i en galvanisk celle, er komponenterne A og B fysisk adskilt. Overførsel af elektroner fra A til B sker ved en systematisk ladningstransport gennem et ydre kredsløb; elektronoverførslen repræsenterer derfor en elektrisk strøm, der kan bringes til at udføre et arbejde på omgivelserne.

Nernst's ligning (5.39) er grundlæggende for forståelsen af en række elektrokemiske fænomener. Ligningens almenhed beror på, at den beskriver elektrokemiske ligevægte ud fra generelle termodynamiske energiprincipper. I det følgende vil vi derfor hyppigt vende tilbage denne vigtige ligning.

Opskrevet med en formel notation kan Nernst's ligning (5.39) virke utilnærmelig; den praktiske brug af ligningen er dog i mange tilfælde ret simpel, som det ses af følgende eksempel.

Nernst's ligning

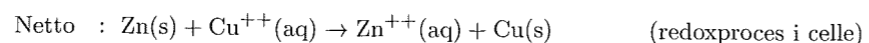
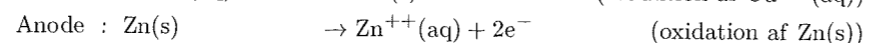
$$\Delta V = \Delta V^\ominus - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln(K_a)$$

■ En galvanisk celle består af en Zn-elektrode i en ZnSO₄-opløsning, der gennem en porøs væg er i elektrolytisk kontakt med en Cu-elektrode i en opløsning af CuSO₄ ("Daniell-element"). Følgende termodynamiske standardværdier er opgivne med enhed kJ/mol

$$G^\ominus(\text{Zn}) = G^\ominus(\text{Cu}) = 0.0; \quad G^\ominus(\text{Zn}^{++}) = -147.0; \quad G^\ominus(\text{Cu}^{++}) = 65.5$$

Beregn det elektrokemiske standardpotentiale ΔV^\ominus for elektrodeparret Zn||Cu ved 25 °C!

Svar. Den galvaniske redoxproces i cellen opskrives jf. (6.33)



Den fri standardreaktionsenergi $\Delta_r G_T^\ominus$ bestemmes for nettoreaktionen ved 25 °C

$$\Delta_r G_{298}^\ominus = G^\ominus(\text{Zn}^{++}(\text{aq})) + G^\ominus(\text{Cu}(\text{s})) - (G^\ominus(\text{Zn}(\text{s})) + G^\ominus(\text{Cu}^{++}(\text{aq})))$$

$$\Delta_r G_{298}^\ominus = (-147.0 + 0.0) - (0.0 + 65.5) \text{ kJ/mol} = -212500 \text{ J/mol}$$

Da $K_a = 1$, og dermed $\ln(K_a) = 0$, beregnes standardpotentialet ΔV^\ominus af (6.38)

$$\Delta V^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{z\mathcal{F}} = -\frac{212500}{2 \cdot 96500} = +1.10 \text{ volt}$$

- 1. Givet redoxprocessen: $\text{Zn} + \text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe} + \text{Zn}^{++}$ for elektrodeparret Zn||Fe; opskriv katode- og anodereaktion, og angiv (*red*)- og (*ox*)-tilstande for komponenter!
- 2. Nernst's ligning (6.39) forudsætter konstant T og p ; diskuter kort, hvorvidt en trykændring vil indvirke væsentligt på et elektrodepars emk!
- 3. Beregn ud fra termodynamiske standardværdier det elektrokemiske standardpotentiale ΔV^\ominus for elektrodeparret Ag||Zn!
- 4. Beregn ud fra termodynamiske standardværdier det elektrokemiske standardpotentiale ΔV^\ominus for elektrodeparrene Zn||Pb og Pb||Zn!
- 5. Beregn den samlede ladningsoverførsel Q (C) ved reduktion af 100 g jern Fe ved reaktionen $\text{Fe}^{++}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$; molær masse $M(\text{Fe}) = 55.85 \text{ g/mol}$!

6.7 Potentialets temperaturafhængighed

Betragter vi det elektrokemiske ligevægtspotentiale for en given cellereaktion, gælder det ifølge (6.35) at

$$\Delta V = V_b - V_a = -\frac{\Delta_r G_T}{z\mathcal{F}} \quad (6.40)$$

hvor ΔV angiver ligevægtspotentialer i volt. Benytter vi her fra (5.9), at tilvæksten i fri energi kan udtrykkes ved: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, fås

$$\Delta V = -\frac{\Delta_r H_T}{z\mathcal{F}} + T \cdot \frac{\Delta_r S_T}{z\mathcal{F}} \quad (6.41)$$

Heraf fremgår temperaturens indflydelse på ligevægtspotentialet ved **konstant tryk**; differentieres (6.41) partielt mht. temperaturen T , finder vi

Ligevægtspotentialets temperaturafhængighed (6.42)

$$\left(\frac{\partial(\Delta V)}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_T}{z\mathcal{F}} \quad (\text{volt/K})$$

For komponenter i **standardtilstand** er temperaturkoefficienten specielt

$$\left(\frac{\partial(\Delta V^\ominus)}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_T^\ominus}{z\mathcal{F}} \quad (\text{volt/K})$$

Det elektrokemiske ligevægtspotentiale ΔV har en **temperaturkoefficient** i (volt/K), der er lig med $\Delta_r S_T$ for cellereaktionen divideret med $z\mathcal{F}$.

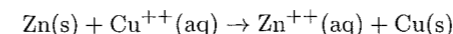
Da $\Delta S/z\mathcal{F}$ normalt er en lille talstørrelse, er ligevægtspotentialet kun svagt temperaturafhængig. Ved forsøg finder man temperaturkoefficienter af størrelsesordenen 10^{-4} volt/K for galvaniske celler. Ved praktiske overslagsregninger kan man normalt se bort fra temperaturens indflydelse på ligevægtspotentialet ΔV . Det efterfølgende eksempel viser imidlertid, hvorledes man kan vurdere effekten.

■ Antag en **galvanisk celle**, hvori en zinkelektrode i 1 molær ZnSO₄-opløsning gennem en porøs væg er i elektrisk ledende kontakt med en kobberlektrode i en 1 molær CuSO₄-opløsning ("Daniell-element"). Følgende termodynamiske standardværdier ved 298.15 K er opgivne

Komponent:	Zn(s)	Zn ⁺⁺ (aq)	Cu(s)	Cu ⁺⁺ (aq)
H^\ominus (kJ/mol)	0.0	-153.9	0.0	64.8
S^\ominus (J/mol K)	41.6	-112.1	33.2	-99.6

Bestem den beregningsmæssige værdi af **ligevægtspotentialet** ΔV^\ominus for cellen ved 25 °C og ved 0 °C. Ved beregninger forudsættes *ideale* opløsninger.

Svar. Den galvaniske cellereaktion opskrives; der er tale om en redoxproces, hvor Zn(s) oxideres og Cu⁺⁺ reduceres efter følgende skema



Ved brug af (3.50) og (4.28) beregnes reaktionsentalpi og reaktionsentropi ved 25 °C

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = (-153.9 + 0.0) - (0.0 + 64.8) \text{ kJ/mol} = -218700 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r S_{298}^\ominus = (-112.1 + 33.2) - (41.6 - 99.6) \text{ J/mol K} = -20.9 \text{ J/mol K}$$

Ligevægtspotentialet ΔV^\ominus ved 25 °C bestemmes ud fra (6.38)

$$\Delta V_{298}^\ominus = -\left(\frac{\Delta_r H_{298}^\ominus}{z\mathcal{F}} - T \cdot \frac{\Delta_r S_{298}^\ominus}{z\mathcal{F}}\right) = 1.1008 \text{ volt}$$

Ligevægtspotentialets temperaturkoefficient bestemmes af (6.42)

$$\frac{\partial(\Delta V^\ominus)}{\partial T} = \frac{\Delta_r S_{298}^\ominus}{z\mathcal{F}} = \frac{-20.9}{2 \cdot 96500} = -1.1 \cdot 10^{-4} \text{ volt/K}$$

Forudsættes temperaturkoefficienten at være *konstant* i det betragtede temperaturområde, bestemmes ligevægtspotentialet ved 0 °C af

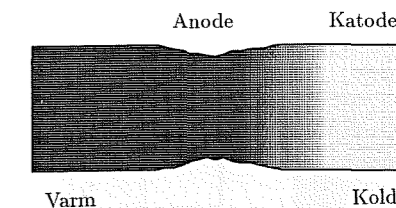
$$\Delta V_{273}^\ominus = \Delta V_{298}^\ominus + \frac{\partial(\Delta V^\ominus)}{\partial T} \Delta T = 1.1008 - 1.1 \cdot 10^{-4} \cdot (273 - 298) = 1.1036 \text{ volt}$$

- 1. Angiv talværdi og enhed for størrelsen ($z\mathcal{F}$) for følgende værdier af z : a) $z = 1$ b) $z = 2$ og c) $z = 3$!
- 2. For en ideal cellereaktion vides, at $\Delta_r G_{298}^\ominus = -150.0 \text{ kJ/mol}$; bestem det elektrokemiske ligevægtspotentiale ΔV^\ominus (V) ved 25 °C, når $z = 2$ for reaktionen!
- 3. Det elektrokemiske ligevægtspotentiale er $\Delta V = +0.25 \text{ V}$ ved 300 K; bestem $\Delta_r G_{300}$ (kJ/mol) for reaktionen, når $z = 3$!
- 4. For en ideal cellereaktion med $z = 2$ er $\Delta_r S_{298}^\ominus = +12.5 \text{ J/mol K}$; bestem $(\partial V^\ominus / \partial T)_p$ for cellereaktionen ved 25 °C!
- 5. Ligevægtspotentialet ΔV for en given cellereaktion med $z = 2$, er 0.2135 V ved 25 °C og 0.2152 V ved 15 °C; bestem $\Delta_r S_{298}$ for reaktionen!

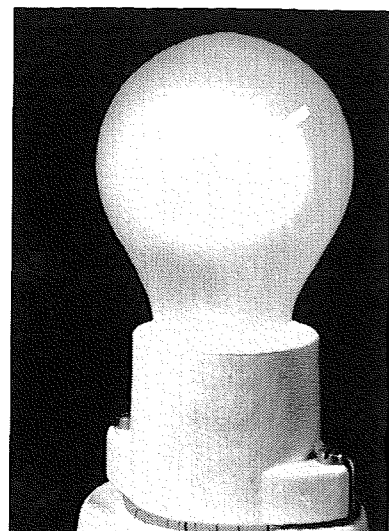
Temperaturkoefficient

$$\left(\frac{\partial(\Delta V)}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_T}{z\mathcal{F}}$$

Termogalvanisk korrosion



Figur 6.24. Udsættes et metal for store temperaturgradienter i et korrosivt miljø, kan der opstå termogalvanisk korrosion. Normalt danner varme områder ("hot spots") herunder anode og tæres. Årsagen til termogalvanisk korrosion er dels temperaturens indvirkning på metallets ligevægtspotentiale, dels de temperaturbetingede ændringer af det korrosive miljø.



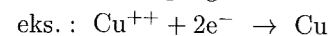
Figur 6.23. Faradays konstant, $\mathcal{F} \simeq 96500 \text{ C}$, angiver den elektriske ladning af 1 mol elementarladninger. En elektrisk pære på 40 Watt ved 110 volt jævnstrøm skal være tændt i ca. 3 døgn for at overføre 96500 C gennem varmetråden.

6.8 Notationsregler

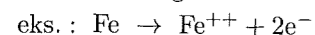
Ved beskrivelse af elektrokemiske cellereaktioner er det hensigtsmæssigt at benytte en standardiseret notationsform; i det følgende gennemgås den almindeligt anvendte formalisme for opskrivning af et **elektrokemisk celleskema**.

Elektrokemisk redox-proces

Ved reduktion optages elektroner

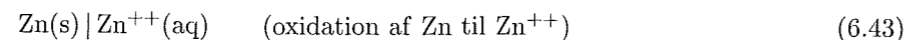


Ved oxidation afgives elektroner

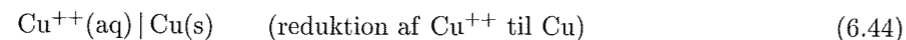


Celleskema

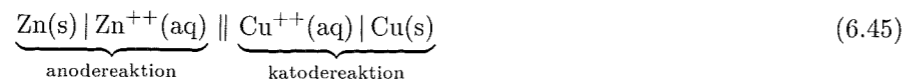
En elektrokemisk reaktion sker *altid* i en grænseflade mellem to faser. I en arbejdende galvanisk celle sker der f.eks. **oxidation** i grænsefladen anode/elektrolyt og **reduktion** i grænsefladen katode/elektrolyt. Disse grænseflader – reaktionsflader – symboliseres med en lodret streg “|” i et celleskema. Betragter vi f.eks. anodereaktionen (6.21) i *Daniell*-elementet, angives den ved følgende celleskema



Den samtidige katodereaktion (6.20) opskrives tilsvarende som



En elektrisk ledende forbindelse mellem to elektrolytter af forskellig sammensætning angives med to lodrette streger “||”. Elektrodeparret angives *altid* således, at elektronstrømmen går *fra* venstre *mod* højre i skemaet. Efter disse regler angives den sammensatte redoxproces i *Daniell*-elementet derfor ved følgende celleskema



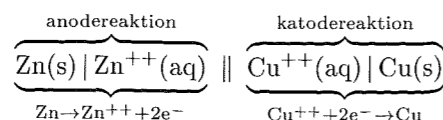
I den elektrokemiske celle overføres **elektroner** fra anode til katode gennem en metallisk leder. Anodereaktionen angives derfor *altid* til *venstre* og katodereaktionen til *højre* i et reaktionsskema.

Cellereaktion

Når vi omvendt møder et elektrokemisk celleskema opskrevet på denne form, “læses” dette på følgende måde, illustreret ved det foran omtalte *Daniell*-element

Cellereaktion: aktiv/aktiv elektrode (6.46)

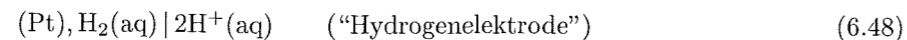
For et galvanisk celleskema med **aktiv/aktiv** elektrode aflæses cellereaktionen på følgende måde



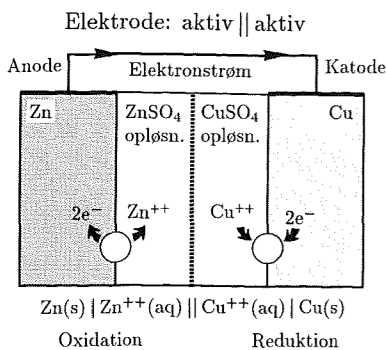
I det nævnte eksempel indgår elektrodemetallet *aktivt* i den elektrokemiske reaktion: Zn(s) oxideres ved anoden, og der udfældes Cu(s) på katoden. Vi skal imidlertid senere møde *passive* elektroder, der alene fungerer som katalysatorer for de elektrokemiske redoxprocesser. I en elektrolyt, der indeholder opløst hydrogen, oxideres H₂(aq) f.eks. villigt på overfladen af en platinelektrode ved følgende reaktion



De herved frigjorte elektroner afgives til den metalliske platinelektrode. En **passiv elektrode**, der ikke selv indgår i den elektrokemiske reaktion, angives i parentes, f.eks. (Pt), (Fe) etc. Oxidation af opløst hydrogen H₂(aq) på overfladen af en passiv platinelektrode angives således ved følgende celleskema



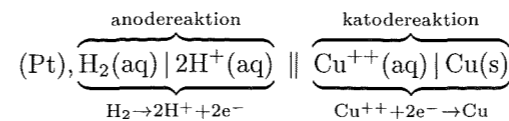
Erstatter vi eksempelvis zinkelektroden i *Daniell*-elementet med en hydrogenelektrode, aflæses celleskemaet på følgende måde



Figur 6.25. Den fysiske betydning af et galvanisk celleskema for celle med aktiv Zn-anode og aktiv Cu-katode. Bemærk: elektrokemiske cellereaktioner er altid knyttet til grænsefladen mellem elektrode og elektrolyt.

Cellereaktion: passiv/aktiv elektrode (6.49)

For et galvanisk celleskema med **passiv/aktiv** elektrode aflæses cellereaktionen på følgende måde



I et *afstemt* celleskema vil det antal elektroner, der dannes ved anodeprocessen, være lig med det antal, der optages ved katodeprocessen.

Ved opskrivning af et elektrokemisk celleskema orienteres dette vedtægtsmæssigt således, at elektroner føres *fra* venstre *mod* højre i skemaet. Sammenholdes dette med (6.30), fås følgende fortegnsgeregler for en **galvaniske celle** hhv. for en **elektrolytiske celle**

Fortegnsgeregler for cellereaktioner (6.50)

Galvanisk celle: $\delta W_{el} \leq 0; \Delta G \leq 0; \Delta V \geq 0$

Elektroder: *anode* || *katode*

Processer: *oxidation* *reduktion*

Potentialer: $V(\text{anode}) \leq V(\text{katode})$

Elektrolytisk celle: $\delta W_{el} \geq 0; \Delta G \geq 0; \Delta V \leq 0$

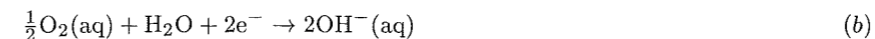
Elektroder: *anode* || *katode*

Processer: *oxidation* *reduktion*

Potentialer: $V(\text{anode}) \geq V(\text{katode})$

Under en cellereaktion modsvares elektronstrømmen i den ydre leder *altid* af en samtidig overførsel af ioner gennem cellens elektrolyt.

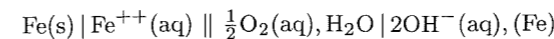
I klimapåvirkede stålkonstruktioner, der udsættes for varige fugt- og saltpåvirkninger, er såkaldt **spaltekorrosion** et almindeligt forekommende fænomen. Spaltekorrosion optræder især i vandfyldte spalter ved samlinger; korrosionen skyldes forskelle i vandets indhold af opløst oxygen O₂(aq), optaget fra atmosfæren. I korrosionsprocessen vides følgende to elektrokemiske reaktioner at indgå



De frigjorte ioner Fe⁺⁺ og OH⁻ fælder ud som **ferrohydroxid** Fe(OH)₂, der evt. oxideres videre til **ferrihydroxid** Fe(OH)₃. Det er udfældning af disse hydroxider, der viser sig som den velkendte rustdannelse.

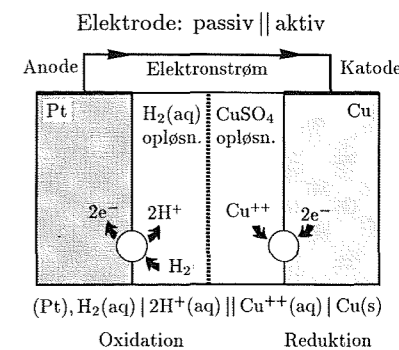
Opskriv det galvaniske celleskema for spaltekorrosion, og udpeg det område, der nedbrydes under processen!

Svar. Ved proces (a) oxideres Fe til Fe⁺⁺ under frigivelse af 2 elektroner; dette er en **anodeproces**, der forløber på en aktiv elektrode af jern Fe. Ved proces (b) reduceres opløst oxygen $\frac{1}{2}\text{O}_2$ til O⁻ under optagelse af 2 elektroner; dette er en **katodeproces**, der forløber på en passiv elektrode af jern (Fe). Med den indførte notation fås dermed følgende galvaniske celleskema

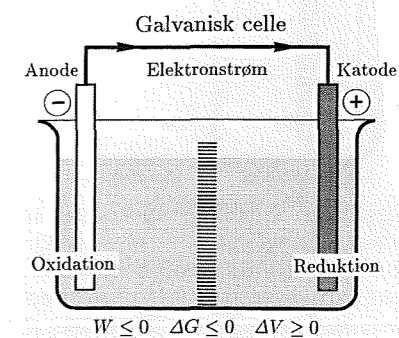
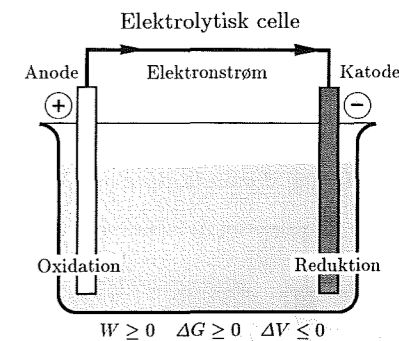


Katodereaktionen (b) fremmes af højt oxygenindhold i vandet; katodeområdet dannes derfor ved spaltens åbning, hvor tilgangen af O₂ fra luften sker uhindret. Anodereaktionen (a) er uafhængig af vandets oxygenindhold; anodeområdet dannes derfor i den indre spalte. Jernet nedbrydes ved anoden, dvs. inde i spalten.

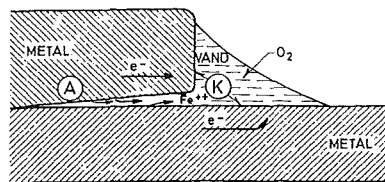
1. Opskriv cellereaktionen for en anodeproces, hvori indgår: a) Na(s) og Na⁺(aq) b) Cl(aq) og Cl⁻(aq) c) Cu⁺(aq) og Cu⁺⁺(aq)!



Figur 6.26. Fysisk betydning af galvanisk celleskema for celle med passiv Pt-anode og aktiv Cu-katode. Ved anoden oxideres opløst hydrogen til hydrogenioner, og de frigivne elektroner optages i den passive Pt-elektrode.



Figur 6.27. Fortegnsgeregler for opskrivning af elektrolytisk og galvanisk cellereaktion. Bemærk især fortegn for W, ΔG og ΔV.



Figur 6.28. Spaltekorrosion i vandfyldt samling mellem to stålemner (skematisk). Ved katoden reduceres opløst oxygen O_2 , og ved anoden oxideres jern, Fe. Katoden (K) opstår ved spaltens åbning, hvor oxygen frit kan optages fra den omgivende atmosfære. Jernet nedbrydes i anodeområdet (A), der opstår i den oxygenfattige indre spalte. (Hagemann & Nielsen: Metallære for bygningsingeniører).

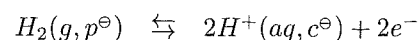
- 2. Opskriv cellereaktionen for en katodeproces, hvori indgår: a) $Ag(s)$ og $Ag^+(aq)$ b) $Fe^{2+}(aq)$ og $Fe^{3+}(aq)$ c) $Cu^+(aq)$ og $Cu^{2+}(aq)$!
- 3. Opskriv celleskema for en anodeproces, hvori indgår: a) $Ca(s)$ og $Ca^{2+}(aq)$ b) $H_2(aq)$, $H^+(aq)$ og (Pt) c) $Sn^{2+}(aq)$ og $Sn(s)$!
- 4. Opskriv celleskema for en katodeproces, hvori indgår: a) $Fe(s)$ og $Fe^{3+}(aq)$ b) $O_2(aq)$, H_2O , $OH^-(aq)$ og (Pt) c) $Sn^{2+}(aq)$, $Sn^{4+}(aq)$ og (Pt)!
- 5. Opskriv celleskema for galvanisk nedbrydning af en offeranode af $Zn(s)$, der er i elektrisk ledende kontakt med $Fe(s)$ i et vandigt miljø, der indeholder $O_2(aq)$!

6.9 Standardpotentiale

Ved forsøg kan man bestemme den elektrokemiske potentialdifferens ΔV mellem to elektroder i en galvanisk celle; det er derimod *ikke* muligt at måle det absolutte potentiale V af en **enkeltelektrode** ("halvcelle"). Ved mange beregningsopgaver er det imidlertid hensigtsmæssigt at kunne tilskrive den enkelte elektrode et **absolut** elektrokemisk potentiale. Man har derfor vedtægtsmæssigt fastlagt et arbitrært nulpunkt i den elektrokemiske spændingsrække gennem følgende **definition**

Standardhydrogenelektrode (SHE) (6.51)

Det elektrokemiske **ligevægtpotentiale** for hydrogenelektroden ved **standardtilstanden**: $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$; $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$, samt $T = 298.15 \text{ K}$



er ved **definition** tillagt værdien: $V^\ominus = 0.0000 \text{ volt}$.

I forhold til standardhydrogenelektroden (SHE) kan det **absolutte** elektrokemiske potentiale af andre **enkeltelektroder** nu bestemmes ved måling.

Standardhydrogenelektrode

Standardhydrogenelektroden (SHE) består af en *passiv* platinelektrode (Pt), der er nedsænket i 1 molær HCl-opløsning; ren hydrogen $H_2(g)$ bobles op omkring Pt-elektroden, således at ligevægten (6.51) indstiller sig i grænsefladen elektrode/elektrolyt. Herved sikres at Pt-elektroden er i ligevægt med et partialtryk af $H_2(g)$ på $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$. Ved måling med (SHE) over for en anden elektrode, forbindes de to elektrolytter med en elektrisk ledende "saltbro", der består af et U-rør fyldt med en gelstivnet, vandig saltopløsning. Saltbroen tillader passage af ioner uden at der sker en opblanding af de benyttede elektrolytopløsninger.

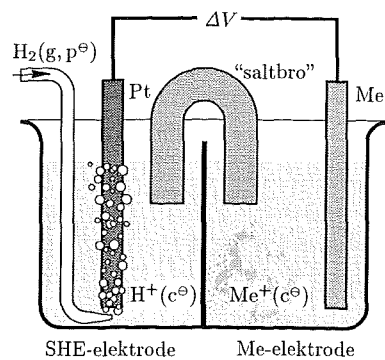
Til brug for praktiske beregninger har man opmålt og tabelleret **standardpotentialet** V^\ominus for et betydeligt antal elektrodereaktioner. (se tabelbilag: "standardpotentialer"). Standardpotentialer angiver det elektrokemiske ligevægtpotentiale V^\ominus målt over for standardhydrogenelektroden (SHE), når alle komponenter er i deres standardtilstand.

Elektroder med *positivt* standardpotentiale, $V^\ominus > 0$, vil efter (6.50) danne **katode** i forhold til standardhydrogenelektroden (SHE); omvendt vil elektroder med *negativt* standardpotentiale, $V^\ominus < 0$ danne **anode** i forhold til (SHE).

Potentiale af enkeltelektrode

Standardhydrogenelektroden (SHE) definerer gennem (6.51) et arbitrært nulpunkt i den elektrokemiske spændingsrække. I forhold til (SHE), kan enhver anden enkeltelektrode tilskrives et **absolut** elektrokemisk ligevægtpotentiale. I det følgende vises, hvorledes dette ligevægtpotentiale på simpel vis er knyttet til ΔG for elektrodereaktionen.

Måling af standardpotentiale



Figur 6.29. Opstilling til måling af standardpotentiale V^\ominus (skematisk). Referenceelektroden er en standardhydrogenelektrode (SHE), der ved definition er tilskrevet potentialet 0 volt. En "saltbro", dannet af en gelstivnet, vandig saltopløsning, sikrer elektrisk ledende kontakt mellem de to elektrolytter.

Det bemærkes indledningsvis, at den fri standardenergi G_{298}^\ominus for $H^+(aq, c^\ominus)$ og for $H_2(g, p^\ominus)$ ved definition er tilskrevet værdien 0 kJ/mol; for standardhydrogenelektroden gælder derfor betingelsen

$$V^\ominus = 0 \text{ volt}; \quad \Delta_r G_{298}^\ominus = 0 \text{ kJ/mol} \quad (6.52)$$

I følge Nernst's ligning (6.39) medfører dette, at **ligevægtpotentialet** V for en given elektrode *alene* bestemmes af ΔG for denne elektrodereaktion. Antag f.eks. et elektrodepar, hvori standardhydrogenelektroden indgår som **anode**; af (6.39) og (6.52) følger da

$$\Delta V = V - 0 = -\frac{\Delta_r G_{\text{katode}} - 0}{z\mathcal{F}} = -\frac{\Sigma G_{\text{red}} - \Sigma G_{\text{ox}}}{z\mathcal{F}} \quad (6.53)$$

hvor (*red*) og (*ox*) angiver katodereaktionens komponenter i *reduceret* hhv. *oxideret* tilstand. Indgår standardhydrogenelektroden omvendt som **katode** i et elektrodepar, fås tilsvarende af (6.39) og (6.52)

$$\Delta V = 0 - V = -\frac{0 - \Delta_r G_{\text{anode}}}{z\mathcal{F}} = -\frac{\Sigma G_{\text{red}} - \Sigma G_{\text{ox}}}{z\mathcal{F}} \quad (6.54)$$

hvor (*red*) og (*ox*) nu angiver anodereaktionens komponenter i *reduceret* hhv. *oxideret* tilstand. Vi kan derfor på simpel vis beregne det elektrokemiske **ligevægtpotentiale** V for en given enkeltelektrode ud fra termodynamiske standardværdier. Indføres definitionen (5.29): $G_i = G_i^\ominus + RT \cdot \ln(a_i)$ i det opstillede udtryk for V , fås følgende udtryk til bestemmelse af enkeltelektrodens potentiale

Potentiale af enkeltelektrode (6.55)

For en elektrodereaktion: $\alpha A(\text{ox}) + ze^- \rightarrow \alpha A(\text{red})$ er standardpotentialet V^\ominus og det elektrokemiske ligevægtpotentiale V bestemt af

$$\text{Standardpotentiale: } V^\ominus = -\frac{\Sigma G_{\text{red}}^\ominus - \Sigma G_{\text{ox}}^\ominus}{z\mathcal{F}} = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{z\mathcal{F}}$$

$$\text{Ligevægtpotentiale: } V = V^\ominus - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln(K_a)$$

hvor (*red*), (*ox*) angiver reaktionskomponenter i *reduceret* hhv. *oxideret* tilstand, og K_a er den **termodynamiske ligevægtskonstant** for reaktionen opskrevet som en **reduktionsproces** (katodereaktion).

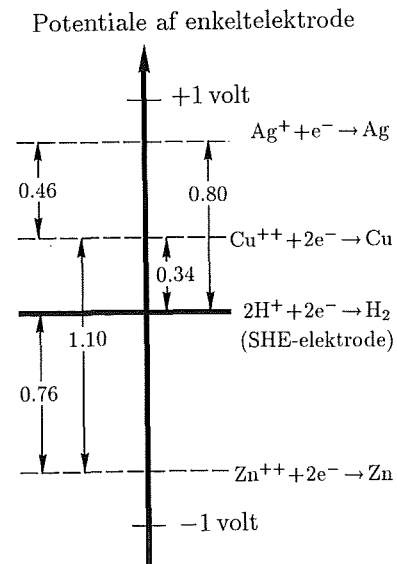
Det bemærkes, at ligevægtpotentialet for en enkeltelektrode refererer til en afstemt elektrokemisk reaktion, hvorunder standardhydrogenelektroden (SHE) udgør den anden elektrode.

Ved beregning af enkeltelektrodens potentiale efter (6.55) er det vigtigt, at man overholder den benyttede fortegnsvægt; følgende fremgangsmåde vil sikre dette

- opskriv den aktuelle cellereaktion som en **reduktionsproces** (katodereaktion), således at komponenter i oxideret tilstand er på venstresiden og komponenter i reduceret tilstand er på højresiden i reaktionsskemaet
- beregn på sædvanlig måde $\Delta_r G^\ominus$ hhv. K_a for reaktionen; ved denne beregning medtages *alle stofkomponenter*, også de, der *ikke* ændrer iltningstrin under reaktionen. Elektroner indgår *ikke* i beregning af $\Delta_r G^\ominus$ og K_a
- bestem til slut det/de søgte potentialer ved indsætning i (6.55)

■ Følgende tabelværdier for termodynamiske standardværdier G_{298}^\ominus (kJ/mol) er givne:

Zn(s)	Zn ²⁺ (aq)	O ₂ (g)	H ₂ O(l)	OH ⁻ (aq)
0.0	-147.0	0.0	-237.2	-157.3

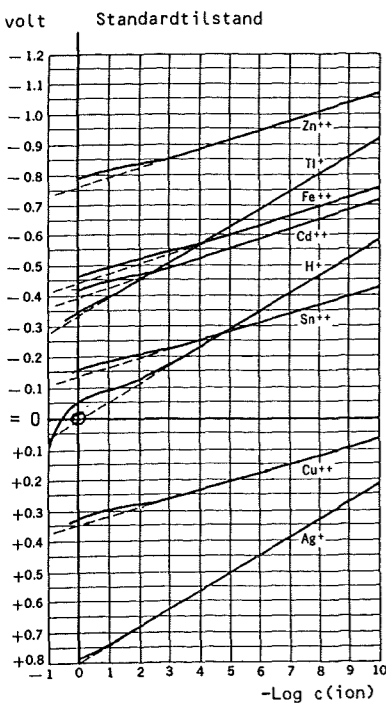


Figur 6.30. Med standardhydrogenelektroden (SHE) defineres et arbitrært nulpunkt i den elektrokemiske spændingsrække. Andre enkeltelektroder kan dermed tilskrives et absolut, elektrokemisk potentiale V .

Potentiale af enkeltelektrode

Det elektrokemiske reduktionspotentiale af enkeltelektrode over for standardhydrogenelektrode

$$V = V^\ominus - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln(K_a)$$



Figur 6.31. Ligevægtspotentiale for enkeltelektroder som funktion af ionkoncentration c . Standardtilstand for ideal opløsning er $\log(c) = 0$, svarende til 1-molær opløsning. Fuldt optrukne linier er målte potentiale; stiplede linier angiver potentiale af ideale opløsninger. (efter: Ewing: "Instrumental Methods of Chemical Analyses", McGraw-Hill, New York 1969).

Beregn ud fra disse data **ligevægtspotentialet** V for elektrodereaktionen:



for $[\text{Zn}^{++}] = 10^{-5} \text{ mol/l}$ ved 25°C , og beregn ved samme temperatur **standardpotentialet** V^\ominus for elektrodereaktionen



Svar. Det bemærkes, at (a) og (b) er reduktionsprocesser, jf. (6.17). Venstre side angiver derfor komponenter i **oxideret** form og højre side angiver komponenter i **reduceret** form. Der forudsættes ideal opløsning med ionaktivitet $a = c/c^\ominus$; **standardpotentialet** V^\ominus ved 25°C for elektrodereaktionen (a) bestemmes af (6.55)

$$V^\ominus = -\frac{G^\ominus(\text{Zn}) - G^\ominus(\text{Zn}^{++})}{z\mathcal{F}} = -\frac{0 - (-147\,000)}{2 \cdot 96\,500} = -0.76 \text{ V}$$

Ligevægtspotentialet ved den aktuelle koncentration af zinkioner bliver dermed

$$V = V^\ominus - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln(K_a) = -0.76 - \frac{8.314 \cdot 298.15}{4 \cdot 96\,500} \cdot \ln\left(\frac{1}{10^{-5}}\right) = -0.91 \text{ volt}$$

standardpotentialet V^\ominus for (b) bestemmes tilsvarende af (6.55)

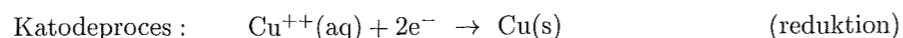
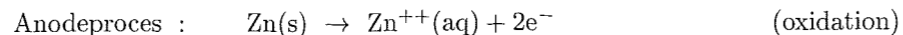
$$V^\ominus = -\frac{4 \cdot G^\ominus(\text{OH}^{-}) - (G^\ominus(\text{O}_2(\text{g})) + 2 \cdot G^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\ell)))}{z\mathcal{F}}$$

$$V^\ominus = -\frac{4 \cdot (-157\,300) - (0 + 2 \cdot (-237\,200))}{4 \cdot 96\,500} = +0.40 \text{ volt}$$

1. For elektrodereaktionen $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{++}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$ er $V^\ominus = +0.34$ volt; vil $\text{Cu}(\text{s})$ danne anode eller katode over for (SHE) ved denne reaktion?
2. Beregn ud fra termodynamiske data standardpotentialet V^\ominus for enkeltelektrodereaktionen: $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$ ved 25°C !
3. $V^\ominus = -2.34$ V for reaktionen: $\text{Mg}^{++}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$ og $V^\ominus = +0.80$ V for: $\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$; bestem V^\ominus for: $\text{Mg}(\text{s}) | \text{Mg}^{++} || 2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) | 2\text{Ag}(\text{s})$!
4. Beregn ligevægtspotentialet for: $\text{Fe}^{++}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ ved 25°C , såfremt $[\text{Fe}^{++}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$ og der er tale om en ideal opløsning!
5. Beregn ud fra termodynamiske data standardpotentialet ΔV^\ominus ved 25°C for cellereaktionen: $\text{Fe}(\text{s}) | \text{Fe}^{++}(\text{aq}) || 2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) | 2\text{Ag}(\text{s})$!

6.10 Passivering

Elektrokemiske redoxprocesser er kendetegnet ved, at der sker ændring af stofernes oxidationstal ("iltningstrin"). Som eksempler på elektrokemisk oxidation og reduktion har vi tidligere undersøgt følgende processer



I begge tilfælde optræder stofferne i oxideret tilstand som opløste ioner i en elektrolyt; samtidig udgør stofferne i reduceret form grundmetallet i en elektrode. Processer af denne art kan åbenbart forløbe uhindret, så længe elektroder og elektrolyt forbliver uændrede.

Anodereaktion med passivering

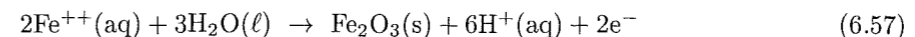
Ved andre elektrodereaktioner udfældes imidlertid tungtopløselige, *ikke*-metalliske oxider. Hvis udfældningen danner en *tæt* belægning, kan der herved ske en **passivering** af elektroden. Et vigtigt eksempel på dette fænomen er passivering af jern ved elektrokemisk udfældning af jernoxid Fe_2O_3 ("hematit") eller Fe_3O_4 ("magnetit").

Antag en elektrode af jern, $\text{Fe}(\text{s})$, der er i ligevægt med en elektrolyt ved $\text{pH} = 7$; elektrolytten forudsættes at have en konstant koncentration af ferroioner $\text{Fe}^{++}(\text{aq})$ på $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. I denne tilstand har elektroden efter (6.55)

et elektrokemisk ligevægtspotentiale $V \simeq -0.60$ volt ved 25°C . Vi påtvinger nu elektroden et langsomt voksende elektrisk potentiale $V \geq -0.60$ volt, og måler samtidig strømstyrken I gennem elektroden. Ved strømmens passage forløber følgende **anodereaktion** med oxidation af Fe til Fe^{++}



Forsøg viser, at strømstyrken øges med voksende potentiale indtil $V \simeq -0.25$ volt; overskrides dette potentiale, passiveres elektroden og strømstyrken aftager brat til næsten nul. Ved potentialet -0.25 volt udfældes et tæt, dækkende oxidlag af Fe_2O_3 på overfladen af elektroden. Oxidlaget, der har en tykkelse på ca. 30 \AA , forhindrer overførsel af frigivne elektroner til elektroden. Oxidlaget fremkommer ved følgende anodereaktion



Ved anodereaktionen (6.57) oxideres ferroioner Fe^{++} til ferriioner Fe^{+++} , der indgår i det dannede oxid Fe_2O_3 .

Det er vigtigt at bemærke følgende: Den passiverede tilstand er kendetegnet ved, at elektrodereaktionen forløber overordentligt langsom; der er imidlertid ikke tale om, at systemet er i termodynamisk ligevægt med det oprindelige elektrodemetall $\text{Fe}(\text{s})$. Det elektrokemiske ligevægtspotentiale for den passiverede elektrode kan på normal vis beregnes ud fra (6.55), idet anodereaktionen antages at være den oxiddannende reaktion, her (6.57).

Armeringskorrosion

Elektrokemisk passivering er i praksis ofte bestemmende for korrosionsbestandigheden af uædle metaller. Passivering af stål ved reaktionen (6.57) er f.eks. afgørende for holdbarheden af armeringsjern i beton. Som det vises i et senere beregningseksempel, fremmer det stærkt basiske miljø i beton med $\text{pH} \simeq 12.5$ netop dannelse af et passiverende oxidlag af Fe_2O_3 på den indstøbte armering.

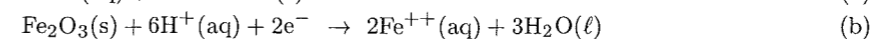
■ Følgende tabelværdier for termodynamiske standardværdier G_{298}^\ominus (kJ/mol) er givne:

$\text{Fe}(\text{s})$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	$\text{Fe}^{++}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{H}^{+}(\text{aq})$
0.0	-742.3	-78.9	-237.2	0.0

Ved elektrokemisk korrosion af jern, $\text{Fe}(\text{s})$, nedbrydes jernet sædvanligvis ved anodereaktionen angivet i (6.56). For **passiveret** jern med oxidbelægning af Fe_2O_3 antages anodereaktionen at svare til reaktionsskema (6.57)

Bestem ud fra termodynamiske standardværdier for G_{298}^\ominus det elektrokemiske potentiale for elektrodereaktionerne (6.56) og (6.57) ved 25°C . Følgende forudsætninger benyttes: $\text{pH} = 7.0$, $[\text{Fe}^{++}(\text{aq})] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$; opløsninger ideale: $a = c/c^\ominus$.

Svar. Det bemærkes, at (6.56) og (6.57) er oxidationsprocesser (anodeprocesser); venstre side angiver komponenter i reduceret tilstand og højre side angiver komponenter i oxideret tilstand. De to reaktionsskemaer vendes og opskrives som reduktionsprocesser (katodeprocesser)



Vi bestemmer dernæst ligevægtspotentialet V for elektrodereaktionen (a) ved brug af (6.55)

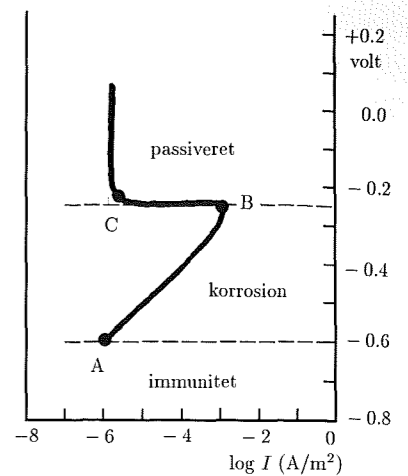
$$V^\ominus = -\frac{G^\ominus(\text{Fe}) - G^\ominus(\text{Fe}^{++})}{z\mathcal{F}} = -\frac{0 - (-78\,900)}{2 \cdot 96\,500} = -0.41 \text{ volt}$$

$$V = V^\ominus - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln(K_a) = -0.41 - \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 96\,500} \cdot \ln\left(\frac{1 \cdot 10^{-6}}{1}\right) = -0.59 \text{ volt}$$

På tilsvarende måde bestemmes ligevægtspotentialet V for elektrodereaktion (b) ved brug af (6.55)

$$V^\ominus = -\frac{2 \cdot G^\ominus(\text{Fe}^{++}) + 3 \cdot G^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - (G^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 6 \cdot G^\ominus(\text{H}^{+}))}{z\mathcal{F}}$$

Passivering af Fe-elektrode



Figur 6.32. Fe-elektrode i vand ved $\text{pH} = 7$ og $[\text{Fe}^{++}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$. Ligevægtspotentialet er -0.60 volt (A). Påtvinges elektroden et voksende potentiale A-B, øges strøm-tætheden indtil potentialet når ca. -0.25 volt. Ved dette potentiale indtræder passivering, B-C, og strøm-tætheden falder brat til nær 0. Passiveringen skyldes udfældning af et tæt oxidlag på elektroden (se eksempel 6.2).



Figur 6.33. Jern er et uædelt metal, der i fugtigt miljø let nedbrydes ved elektrokemisk korrosion. Indstøbes jern i beton, der er stærkt basisk, danner det imidlertid et passiverende overfladelag af tætte jernoxider. Denne passivering er afgørende for korrosionsbestandigheden af armeringsjern.

$$V^\ominus = \frac{2 \cdot (-78900) + 3 \cdot (-237200) - (-742300 + 6 \cdot 0)}{2 \cdot 96500} = +0.66 \text{ volt}$$

$$K_a = \frac{a(\text{Fe}^{++})^2 \cdot a(\text{H}_2\text{O})^3}{a(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot a(\text{H}^+)^6} = \frac{(10^{-6})^2 \cdot 1}{1 \cdot (10^{-7})^6} = 1 \cdot 10^{30}$$

$$V = V^\ominus - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \cdot \ln(K_a) = +0.66 - \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 96500} \cdot \ln(1 \cdot 10^{30}) = -0.23 \text{ volt}$$

Påtvinges Fe-elektroden et potentiale $V \geq -0.59$ volt, gælder det derfor at

$$-0.59 \text{ volt} \leq V \leq -0.23 \text{ volt} \quad \text{aktiv Fe - elektrode jf. (6.56)}$$

$$-0.23 \text{ volt} \leq V \quad \text{passiv Fe - elektrode jf. (6.57)}$$

Definition af pH

$$pH \stackrel{\text{def}}{=} -\log_{10}(a(\text{H}^+))$$

- 1. Beregn det elektrokemiske standardpotentiale V^\ominus (V) ved 25 °C for følgende cellereaktion: $\text{Al}^{+++}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})!$
- 2. Beregn det elektrokemiske standardpotentiale V^\ominus (V) ved 25 °C for følgende cellereaktion: $\text{Ag}(\text{aq})^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})!$
- 3. Beregn det elektrokemiske potentiale V (V) ved 25 °C for følgende cellereaktion: $\text{Zn}^{++}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$, når $[\text{Zn}^{++}] = 10^{-2}$ mol/l i ideal opløsning!
- 4. Beregn det elektrokemiske potentiale V for reaktionen (6.57) ved 25 °C, såfremt $pH = -\log_{10}(a(\text{H}^+)) = 12.5$, og $[\text{Fe}^{++}] = 10^{-6}$ mol/l (ideal opløsning)!
- 5. Hvorfor forbindes de to elektrolytter i en galvanisk celle med en "saltbro" af stivnet gel, og ikke med en elektrisk ledende metalskinne?

Sammenfatning

Den efterfølgende oversigt gengiver de vigtigste definitioner, begreber og beregningsudtryk, der er indført i kapitel 6.

Elektrisk strøm I Symbol: I ; enhed: **ampere** (A); def.: (6.1)

Elektrisk ladning Q Symbol: Q ; enhed: **coulomb** (C); def.: (6.2)
1 coulomb er den **elektriske ladning**, der overføres af en **strøm** på 1 A i 1 s, dvs. (C) = (A s).

$$dQ = I(t) \cdot dt; \quad Q = \int I(t) dt$$

Faraday konstant \mathcal{F} $\mathcal{F} = \mathcal{N} \cdot e$ (C/mol); angiver den elektriske ladning af 1 mol **elementarladninger**. $\mathcal{F} \simeq 96500$ C/mol

Elektrisk feltstyrke \mathbf{E} $\mathbf{E} = \mathbf{F}/Q$; enhed: (N/C) = (V/m) Den elektriske feltstyrke angiver forholdet mellem den **kraft \mathbf{F}** , der påvirker en **punktladning Q** , og denne ladnings størrelse, regnet med fortegn. Kraft \mathbf{F} og feltstyrke \mathbf{E} er vektorstørrelser.

Elektrisk potentiale V $V_a = \delta W_{\infty,a}/dQ$; enhed: (J/C) = (V) Det elektriske potentiale angiver det **ydre arbejde** på en ladningsenhed, der føres **reversibelt** fra det uendeligt fjerne til et punkt a ; Q regnes med fortegn.

Potentialdifferens ΔV $\Delta V_{a,b} = V_b - V_a = \delta W_{a,b}/dQ$; enhed: (V) Den elektriske potentialdifferens $\Delta V_{a,b}$ angiver det **ydre arbejde** på en ladningsenhed, der føres **reversibelt** fra punktet a til punktet b ; Q regnes med fortegn.

Elektrisk arbejde δW $\delta W_{a,b} = (V_b - V_a) \cdot dQ$ (J); $\Delta W_{a,b}$ er det **ydre arbejde** på ladningen dQ , der overføres **reversibelt** fra punkt a til punkt b ; Q regnes med fortegn.

Konduktivitet σ Symbol: σ ; enhed: ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) jf.: (6.15)
Konduktivitet σ er en **stofegenskab**; konduktiviteten er et mål for den elektriske ledningsevne af et homogent stof ("specifik ledningsevne").

$$\sigma = \rho^{-1}; \quad \Delta V = \sigma \cdot (A/L) \cdot \Delta V$$

Resistivitet ρ Symbol: ρ ; enhed: (Ωm) jf.: (6.16)
Resistivitet ρ er en **stofegenskab**; resistiviteten er et mål for den elektriske modstand i et homogent stof. ("specifik modstand")

$$\rho = \sigma^{-1}; \quad \Delta V = \rho \cdot (L/A) \cdot I$$

Konduktans G Symbol: G ; enhed: (Ω^{-1}) jf.: (6.15)
Konduktansen G angiver den elektriske ledningsevne af et system, f.eks. en metallisk leder med givet tværsnit og længde; G afhænger *både* af systemets geometri og af det ledende stofs egenskaber.

$$G = R^{-1}; \quad I = G \cdot \Delta V$$

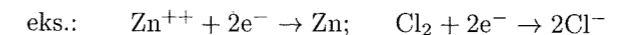
Resistans R Symbol: R ; enhed: (Ω) jf.: (6.16)
Resistansen R angiver den elektriske modstand i et system, f.eks. en metallisk leder med givet tværsnit og længde; R afhænger *både* af systemets geometri og af det ledende stofs egenskaber.

$$R = G^{-1}; \quad \Delta V = R \cdot I$$

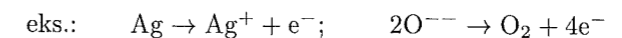
Kation **Positiv ion**; eks.: $\text{H}^+(\text{aq})$; $\text{Ca}^{++}(\text{aq})$

Anion **Negativ ion**; eks.: $\text{OH}^-(\text{aq})$; $\text{SO}^{--}(\text{aq})$

Reduktion En proces, hvorunder et stof **optager** elektroner, og derved overgår til et lavere oxidationstal.



Oxidation En proces, hvorunder et stof **afgiver** elektroner, og derved overgår til et højere oxidationstal.



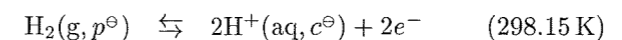
Katodereaktion Elektrodereaktion, hvorunder et stof **reduceres** ved optagelse af elektroner fra elektroden.

Anodereaktion Elektrodereaktion, hvorunder et stof **oxideres** ved afgivelse af elektroner til elektroden.

Nernst's ligning Udtrykker **ligevægtspotentialet ΔV** for et elektrodepar i en **galvanisk celle**.

$$\Delta V = -(\Delta_r G_T^\ominus + RT \cdot \ln(K_a))/z\mathcal{F} \quad (\text{volt})$$

Hydrogenelektrode Standardhydrogenelektroden (*SHE*) er ved **definition** tilskrevet ligevægtspotentialet $V^\ominus = 0.0000$ volt ved reaktionen



Enkeltelektrode Det elektrokemiske potentiale af en enkeltelektrode over for standardhydrogenelektroden

$$V = -((\Sigma G_{red}^\ominus - \Sigma G_{ox}^\ominus) + RT \ln(K_a))/z\mathcal{F} \quad (\text{volt})$$



Figur 6.34. Jern er et uædelt metal, der står lavt i den elektrokemiske spændingsrække. Jern danner derfor hyppigt anode i korrosionsceller, hvorved det tæres galvanisk. Jernemner, der påvirkes af fugt og luft, kan på kort tid nedbrydes ved galvanisk korrosion. Foto viser et genemtæret udliggerjern fra en altan-konstruktion.



Figur 6.35. Guld er et ædelt metal, der står højt i den elektrokemiske spændingsrække. Guld vil derfor normalt danne katode i korrosionsceller. Billedet viser guldkar fra yngre bronzealder; efter i ca. 3000 år at have været udsat for fugt og luft, viser metallet ingen tegn på korrosion.

Eksempler

De følgende eksempler illustrerer, hvorledes stof der er gennemgået i kapitel 6 kan kombineres ved praktiske beregninger.

Eksempel 6.1

■ Oxidation af metaller i vand – pH afhængighed

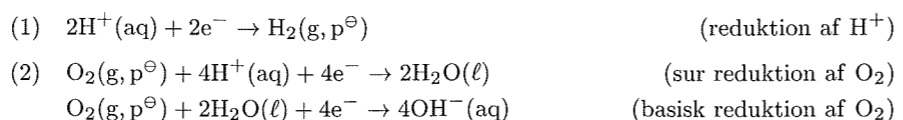
Ved vurdering af korrosionsprocessers farlighed er **korrosionshastigheden** en vigtig faktor. En første bedømmelse af risikoen for korrosionsangreb kan i mange tilfælde ske ved, at man undersøger de elektrokemiske **potentialdifferenser**, der optræder i et system. Det følgende eksempel viser fremgangsmåden ved en vurdering af denne art.

Det skal understreges, at omfanget af en evt. korrosion *ikke* kan bedømmes alene på dette grundlag. Som det vises i et efterfølgende eksempel kan dannede korrosionsprodukter **passivere** den angrebne overflade og derved undertrykke den videre korrosion (se afsnit 6.10 *Passivering*).

Opgave. Undersøg, i hvilket pH-område ved 25 °C de rene metaller: **guld Au, kobber Cu, jern Fe og zink Zn** kan oxideres ved følgende **anodeprocesser**



over for følgende to **katodeprocesser**



Forudsætninger. Erfaringsmæssigt kan egentlig korrosion kun udvikle sig ved elektrokemiske potentialer, der opbygger en koncentration af metalioner ved anodens overflade på mindst $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Ved de efterfølgende beregninger forudsættes derfor, at metalioner i elektrolytten har en molær koncentration $c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Der forudsættes ideale opløsninger, således at ionaktiviteter kan udtrykkes som: $a = c/c^\ominus$.

Løsning. Data for stoffernes fri standardenergi G_{298}^\ominus (kJ/mol) fremskaffes ved tabelopslag; følgende tabelværdier benyttes ved beregningerne

Au(s)	0.0;	Au ⁺⁺⁺ (aq)	433.7;	Cu(s)	0.0;	Cu ⁺⁺ (aq)	65.5;
Fe(s)	0.0;	Fe ⁺⁺ (aq)	-78.9;	Zn(s)	0.0;	Zn ⁺⁺ (aq)	-147.0;
H ₂ (g)	0.0;	H ⁺ (aq)	0.0;	O ₂ (g)	0.0;	OH ⁻ (aq)	-157.3;
H ₂ O(ℓ)	-237.2;						

OXYDATION AF METAL UNDER HYDROGENUDVIKLING

Reduktionspotentialer for enkeltelektroder (a)–(d) beregnes ved brug af (6.55). Da de opgivne reaktioner alle er oxidationsprocesser, skal de omvendes inden beregning af ΔG og K_a . Som metalionkoncentration benyttes den angivne grænseværdi $c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/l, og der forudsættes idealitet. Ved indsætning i (6.55) fås følgende ligevægtspotentialer for de angivne metalelektroder.

$$\text{(a)} \quad V(\text{Au}) = -\left(\frac{0 - 433.700}{3 \cdot 96.500} + \frac{8.314 \cdot 298.15}{3 \cdot 96.500} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 \cdot 10^{-6}}\right)\right) = +1.39 \text{ volt}$$

$$\text{(b)} \quad V(\text{Cu}) = -\left(\frac{0 - 65.500}{2 \cdot 96.500} + \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 96.500} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 \cdot 10^{-6}}\right)\right) = +0.16 \text{ volt}$$

$$\text{(c)} \quad V(\text{Fe}) = -\left(\frac{0 - (-78.900)}{2 \cdot 96.500} + \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 96.500} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 \cdot 10^{-6}}\right)\right) = -0.59 \text{ volt}$$

$$\text{(d)} \quad V(\text{Zn}) = -\left(\frac{0 - (-147.000)}{2 \cdot 96.500} + \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 96.500} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 \cdot 10^{-6}}\right)\right) = -0.94 \text{ volt}$$

Vi bestemmer dernæst ligevægtspotentialen for katodereaktionen (1), der beskriver reduktion af H⁺(aq) under dannelse af hydrogen H₂(g) ved atmosfæretryk. **Standardpotentialen** for (1) er fastlagt ved definitionen (6.51): $V^\ominus = 0$ volt.

Ligevægtspotentialen for reaktionen afhænger af hydrogenionkoncentrationen [H⁺] i elektrolytten; for en ideal opløsning er der følgende sammenhæng mellem [H⁺] og opløsningens pH-værdi

$$pH \stackrel{\text{def}}{=} -\log_{10}(a(\text{H}^+)) \Rightarrow a(\text{H}^+) = 10^{-pH}$$

Benyttes denne relation, kan ligevægtspotentialen $V(1)$ udtrykkes som funktion af pH; da der er tale om en reduktionsproces, fås umiddelbart ved brug af (6.55)

$$V(1) = V^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{1}{a(\text{H}^+)^2}\right) = V^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln(10^{2 \cdot pH})$$

$$V(1) = 0 - \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 96.500} \cdot \ln(10^{2 \cdot pH}) = -0.059 \cdot pH \text{ volt}$$

Metallernes ligevægtspotentialer (a)–(d) indtegnes nu sammen med $V(1)$ i et pH-volt diagram. De søgte pH-områder, hvor der er potentiel risiko for oxidation, kan herefter identificeres i diagrammet. De rene metaller kan efter (6.50) oxideres i pH-områder, hvor $V(1) > V(\text{metal})$. Af diagrammet fremgår dermed

Au(s): oxideres ikke **Cu(s):** oxideres ikke
Fe(s): oxideres for pH < ca. 10 **Zn(s):** oxideres ved alle pH

OXYDATION AF METAL UNDER OXYGENOPTAGELSE

Vi bestemmer først ligevægtspotentialen $V(2)$ for katodereaktionen (2), der forløber under optagelse af oxygen O₂(g). Det bemærkes indledningsvis, at ΔG for reduktion af oxygen i surt hhv. i basisk miljø er ens. Dette indses ved at addere 4H⁺(aq) på begge sider af den sidste reaktionsligning i (2); herved fremkommer netop den foranstående reaktionsligning i (2).

Det elektrokemiske potentialen $V(2)$ beregnes ved brug af udtrykket for potentialen af enkeltelektrode (6.55). Da der er tale om en reduktionsligning, kan standardpotentialen $V^\ominus(2)$ umiddelbart bestemmes af

$$V^\ominus(2) = -\frac{\Sigma G_{\text{red}}^\ominus - \Sigma G_{\text{ox}}^\ominus}{zF} = -\frac{2 \cdot (-237.200) - 0 - 4 \cdot 0}{4 \cdot 96.500} = +1.23 \text{ volt}$$

Benyttes den foranstående relation: $a(\text{H}^+) = 10^{-pH}$, kan ligevægtspotentialen $V(2)$ nu udtrykkes som funktion af opløsningens pH-værdi

$$V(2) = V^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{1}{a(\text{H}^+)^4}\right) = V^\ominus - \frac{RT}{zF} \cdot \ln(10^{4 \cdot pH}) \quad (\text{volt})$$

$$V(2) = 1.23 - \frac{8.314 \cdot 298.15}{4 \cdot 96.500} \cdot \ln(10^{4 \cdot pH}) = 1.23 - 0.059 \cdot pH \text{ volt}$$

Metalelektrodernes ligevægtspotentialer indtegnes i et pH-volt diagram sammen med $V(2)$. De rene metaller kan efter (6.50) oxideres i pH-områder, hvor $V(2) > V(\text{metal})$; af diagrammet fremgår dermed

Au(s): oxideres ikke **Cu(s):** oxideres ved alle pH
Fe(s): oxideres ved alle pH **Zn(s):** oxideres ved alle pH

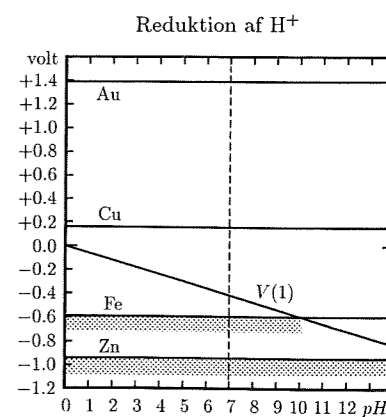
Diskussion. Eksemplet viser den markante betydning, oxygentilførsel har for metalers tendens til at korrodere i fugtigt miljø. Det skal dog samtidig gentages, at en oxidationsproces *ikke* nødvendigvis vil udvikle sig til en dybtgående tæring. I mange tilfælde *passiverer* de dannede oxider metallets overflade, hvorved en skadelig tæring forhindres.

Eksempel 6.2

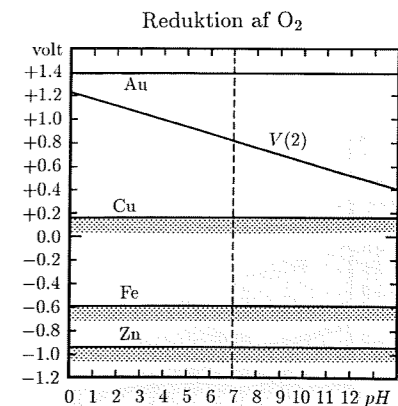
■ Beregning og konstruktion af Pourbaix-diagram for jern Fe

Hydrogenionkoncentrationen – udtrykt ved pH – er en vigtig parameter ved beregning af elektrokemiske ligevægtspotentialer. **Pourbaix-diagrammet** kortlægger på en overskuelig måde pH-værdiens indflydelse på komplicerede elektrokemiske ligevægte. Diagramformen, der er opkaldt efter den belgiske korrosionsforsker Marcel Pourbaix, er udviklet i 1940'erne.

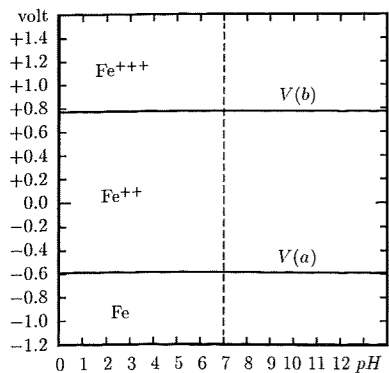
Pourbaix-diagrammet angiver elektrokemiske ligevægtskurver for metaller og metaloxider i et pH-volt koordinatsystem. Disse ligevægtskurver afgrænser områder, hvor



Figur 6.36. Elektrodepotentialer for metallerne Au, Cu, Fe og Zn over for potentialen $V(1)$ for reduktion af H⁺ under hydrogenudvikling. Oxidation af et metal kan ske spontant, såfremt $V(1)$ er større end $V(\text{metal})$. Det ses, at Zn kan oxideres ved alle pH, og at Fe kan oxideres såfremt pH < ca. 10.



Figur 6.37. Elektrodepotentialer for metallerne Au, Cu, Fe og Zn over for potentialen $V(2)$ for reduktion af opløst O₂ ved atmosfæretryk. Oxidation af et metal kan ske spontant, såfremt $V(2)$ er større end $V(\text{metal})$. Det ses, at Zn, Fe og Cu kan oxideres ved alle pH; guld Au kan ikke oxideres.

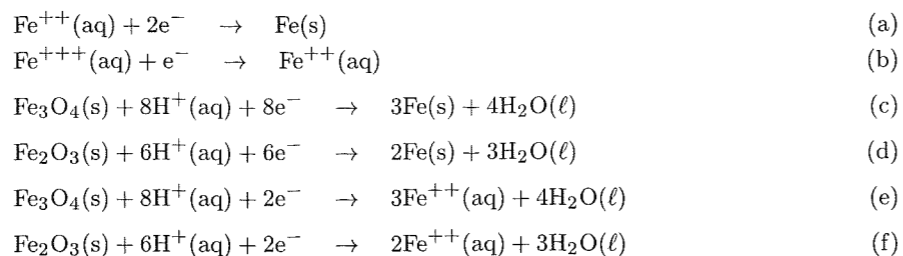


Figur 6.38. Pourbaix-diagram: Områder, hvor jerns oxidationstal svarer til Fe , Fe^{++} og Fe^{+++} , fastlægges ud fra ligevægtspotentialer $V(a)$ og $V(b)$.

metallet er **immunt**, hvor metallet er **passiveret** og områder, hvor metallet er **korrosionsaktivt**. Ligevægtskurverne kan sædvanligvis beregnes ud fra stoffernes termodynamiske data; områder med passivering eller korrosion fastlægges ved forsøg og ud fra praktiske erfaringer.

Pourbaix-diagrammet er et vigtigt hjælpemiddel ved kortlægning af metallers korrosionsegenskaber. Grundlæggende er Pourbaix-diagrammet et **ligevægtsdiagram**. Det er derfor ikke muligt at vurdere hastigheden af et korrosionsangreb ud fra diagrammet. De følgende beregninger skitserer fremgangsmåden ved beregning og konstruktion af et Pourbaix-diagram for jern, Fe .

Opgave. Ved elektrokemisk korrosion af jern vil udfældning af **oxiderne** $Fe_2O_3(s)$ og $Fe_3O_4(s)$ sædvanligvis passivere jernets overflade og herved forhindre en dybtgående tæring. I modsætning hertil vil udfældning af **ferrohydroxid** $Fe(OH)_2(s)$ ikke danne et passiverende overfladelag på jernet. Beregn og indtegn i et pH -volt diagram ligevægtspotentialer for de efterstående elektroreaktioner, og skitser herudfra et Pourbaix-diagram for jern!



Forudsætninger. Diagrammet udarbejdes for $[Fe^{++}] = [Fe^{+++}] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Opløsningsforudsættes ideale, og aktiviteter udtrykkes jf. (5.32) som: $a = c/c^\ominus$.

Løsning. Data for stoffernes fri standardenergi G_{298}^\ominus (kJ/mol) opsøges i tabel; følgende talværdier benyttes

$Fe(s)$	0.0;	$Fe^{++}(aq)$	-78.9;	$Fe^{+++}(aq)$	-4.6;	$H^+(aq)$	0.0;
$Fe_2O_3(s)$	-742.2;	$Fe_3O_4(s)$	-1015.5;	$H_2O(l)$	-237.2;		

Det bemærkes, at de betragtede elektroreaktioner (a)...(f) alle er reduktionsprocesser jf. (6.17). Vi kan derfor uden omskrivning af reaktionsskemaer beregne ligevægtspotentialerne V for disse reaktioner ved brug af (6.55)

LIGEVEGTSPOTENTIALER $V(a)$ OG $V(b)$

De elektrokemiske potentialer $V(a)$ og $V(b)$ er uafhængige af pH , idet hverken $H^+(aq)$ eller $OH^-(aq)$ indgår som reaktanter. Ved brug af (6.55) bestemmes enkeltpotentialerne $V(a)$ og $V(b)$ ved ligevægt

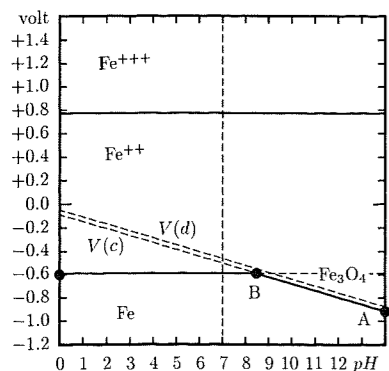
$$\begin{aligned} V(a) &= -\left(\frac{0 - (-78900)}{2 \cdot 96500} + \frac{8.314 \cdot 298.15}{2 \cdot 96500} \cdot \ln\left(\frac{1}{1 \cdot 10^{-6}}\right)\right) = -0.59 \text{ volt} \\ V(b) &= -\left(\frac{-78900 - (-4600)}{1 \cdot 96500} + \frac{8.314 \cdot 298.15}{1 \cdot 96500} \cdot \ln\left(\frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-6}}\right)\right) = +0.77 \text{ volt} \end{aligned}$$

Idet ligevægtspotentialerne $V(a)$ og $V(b)$ er uafhængige af pH , fremstår de som vandrette linier i Pourbaix-diagrammet. Herved udpeges de områder, hvor $Fe(s)$, $Fe^{++}(aq)$ og $Fe^{+++}(aq)$ er stabile, såfremt der ikke optræder andre reaktionskomponenter i systemet.

LIGEVEGTSPOTENTIALER $V(c)$ OG $V(d)$

Vi bestemmer dernæst ligevægtspotentialerne $V(c)$ og $V(d)$ for elektroreaktionerne (c) og (d). Disse potentialer repræsenterer ligevægt mellem $Fe(s)$ og oxiderne $Fe_3O_4(s)$ hhv. $Fe_2O_3(s)$. Da $H^+(aq)$ indgår som reaktant i (c) og (d), afhænger ligevægtspotentialerne af hydrogenikoncentrationen $[H^+]$, og dermed af elektrolyttens pH -værdi. For at indføre pH som variabel, benyttes følgende relation

$$pH \stackrel{\text{def}}{=} -\log_{10}(a(H^+)) \quad \Rightarrow \quad a(H^+) = 10^{-pH}$$



Figur 6.39. Pourbaix-diagram: Grænselinie A-B for oxidation af Fe til passiverende Fe_3O_4 fastlægges af ligevægtspotentialet $V(c)$.

For elektroreaktionerne (c) og (d) kan vi dermed indføre pH i den termodynamiske ligevægtskonstant K_a på følgende måde

$$\begin{aligned} K_a(c) &= \frac{a(Fe)^3 \cdot a(H_2O)^4}{a(Fe_3O_4) \cdot a(H^+)^8} = \frac{1^3 \cdot 1^4}{1 \cdot (10^{-pH})^8} = \frac{1}{10^{-8 \cdot pH}} = 10^{8 \cdot pH} \\ K_a(d) &= \frac{a(Fe)^2 \cdot a(H_2O)^3}{a(Fe_2O_3) \cdot a(H^+)^6} = \frac{1^2 \cdot 1^3}{1 \cdot (10^{-pH})^6} = \frac{1}{10^{-6 \cdot pH}} = 10^{6 \cdot pH} \end{aligned}$$

Ligevægtspotentialerne $V(c)$ og $V(d)$ beregnes dernæst ved brug af (6.55); herved udtrykkes potentialerne som funktion af pH i elektrolytten

$$\begin{aligned} V(c) &= -\left(\frac{0 + 4 \cdot (-237200) - (-1015500 + 0)}{8 \cdot 96500} + \frac{8.314 \cdot 298.15}{8 \cdot 96500} \cdot \ln(10^{8 \cdot pH})\right) \\ &= -0.09 - 0.059 \cdot pH \text{ volt} \\ V(d) &= -\left(\frac{0 + 3 \cdot (-237200) - (-742200 + 0)}{6 \cdot 96500} + \frac{8.314 \cdot 298.15}{6 \cdot 96500} \cdot \ln(10^{6 \cdot pH})\right) \\ &= -0.05 - 0.059 \cdot pH \text{ volt} \end{aligned}$$

Ligevægtspotentialerne $V(c)$ og $V(d)$ indtegnes i Pourbaix-diagrammet. I pH -områder, hvor $V(Fe) > V(c)$, kan $Fe(s)$ spontant oxideres til $Fe_3O_4(s)$; dette ses at være tilfældet for $pH > \text{ca. } 8.5$. Ligevægtspotentialet $V(c)$ er overalt lavere end $V(d)$; den nedre grænsekurve A-B for oxidering af $Fe(s)$ svarer derfor til til dannelse af $Fe_3O_4(s)$ ved proces (c).

LIGEVEGTSPOTENTIALER $V(e)$ OG $V(f)$

Ligevægtspotentialerne $V(e)$ og $V(f)$ repræsenterer termodynamisk ligevægt mellem $Fe^{++}(aq)$ og oxiderne $Fe_3O_4(s)$ hhv. $Fe_2O_3(s)$. Beregning af $V(e)$ og $V(f)$ gennemføres analogt til den foran viste beregning af $V(c)$ og $V(d)$

$$\begin{aligned} V(e) &= -\left(\frac{3 \cdot (-78900) + 4 \cdot (-237200) - (-1015500 + 0)}{8 \cdot 96500} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{(10^{-6})^3}{10^{-8 \cdot pH}}\right)\right) \\ &= +1.41 - 0.237 \cdot pH \text{ volt} \\ V(f) &= -\left(\frac{2 \cdot (-78900) + 3 \cdot (-237200) - (-742200 + 0)}{6 \cdot 96500} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{(10^{-6})^2}{10^{-6 \cdot pH}}\right)\right) \\ &= +1.01 - 0.177 \cdot pH \text{ volt} \end{aligned}$$

Ligevægtspotentialerne $V(e)$ og $V(f)$ indtegnes i Pourbaix-diagrammet. I områder, hvor $V > V(e)$, vil $Fe^{++}(aq)$ spontant kunne oxideres og udfældes som $Fe_3O_4(s)$; tilsvarende kan $Fe^{++}(aq)$ oxideres og udfældes som $Fe_2O_3(s)$ i områder, hvor $V > V(f)$. Sammenholdes potentialkurverne for $V(e)$ og $V(f)$ ses, at det laveste oxidationspotentiale er grænsekurven B-C med dannelse af $Fe_3O_4(s)$ hhv. grænsekurven C-D med dannelse af $Fe_2O_3(s)$. I områder, hvor $V > V(b)$, oxideres $Fe^{++}(aq)$ til $Fe^{+++}(aq)$, svarende til grænselinien D-E i Pourbaix-diagrammet.

Praktiske erfaringer viser, at elektrokemisk udfældning af oxiderne $Fe_2O_3(s)$ og $Fe_3O_4(s)$ passiverer jernets overflade, således at skadelig korrosion undertrykkes. I Pourbaix-diagrammet afgrænser linien A-B-C-D-E derfor det område, hvor der optræder passivering.

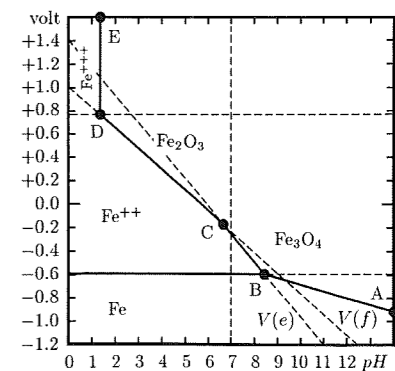
Ved $pH \leq \text{ca. } 13.5$ kan den passiverende oxidhinde af $Fe_3O_4(s)$ nedbrydes under dannelse af et ikke passiverende hydroxid. Et fuldstændigt Pourbaix-diagram vil derfor indeholde et mindre område med korrosionsrisiko ved pH større end ca. 13.5.

Diskussion. Hærdnet, ikke-karbonatiseret beton indeholder calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ i overskud; som følge heraf er betonens porevæske stærkt basisk med pH -værdier i området 12-13. Af Pourbaix-diagrammet for jern ses, at indstøbt armeringsjern vil være passiveret i dette pH -område. Det naturligt basiske miljø i beton er dermed afgørende for armeringens korrosionsbestandighed.

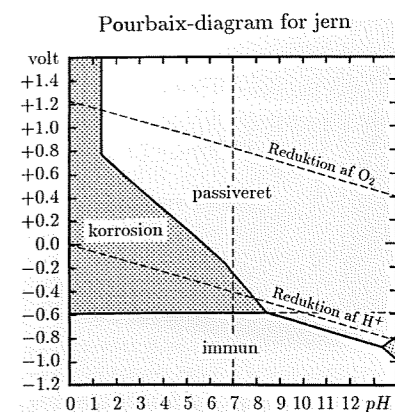
Overskydende calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ i en beton kan, under påvirkning af luftens kuldioxid CO_2 , langsomt omdannes til calciumcarbonat $CaCO_3$; omdannelsen sker ved følgende reaktion



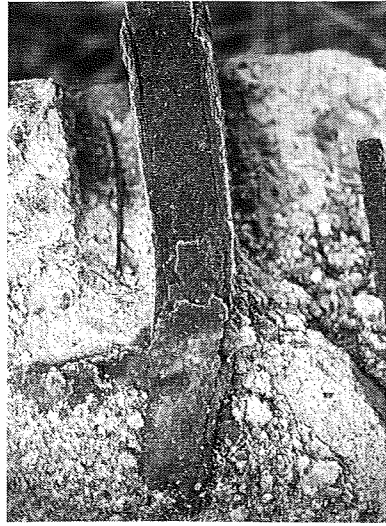
Man siger, at betonen "karbonatiserer" ved denne proces. I porøse betoner af dårlig kvalitet kan betondæklaget over den indstøbte armering undertiden karbonatisere i



Figur 6.40. Pourbaix-diagram: Grænselinie B-C for oxidation af Fe^{++} til Fe_3O_4 fastlægges af ligevægtspotentialet $V(e)$; grænselinie C-D for oxidation af Fe^{++} til Fe_2O_3 fastlægges af ligevægtspotentialet $V(f)$.



Figur 6.41. Pourbaix-diagram for Fe med indtegnede områder for immunitet, for passivering og for korrosion. Diagram er beregnet for en ionkoncentration på 10^{-6} mol/l .



Figur 6.42. Ved vintersaltning af beton med NaCl, kan Cl^- trænge ind i betonen ved diffusion; tilstedeværelse af Cl^- modvirker den passive ring, der normalt sker, når jern indstøbes i beton. Vintersaltning kan derved udløse korrosionsskader på armeringen, som det her er vist for en altankonstruktion.

løbet af få år. Den karboniserede beton er næsten neutral med pH -værdi 7–8; den pH -bestemte beskyttelse af armeringen er dermed delvis ophævet. Resultatet af dybtgående karbonisering kan derfor blive armeringskorrosion, der viser sig ved afskalning og misfarvning af betonen over den angrebne armering.

Pourbaix-diagrammet, som det her er skitseret for jern, giver et nyttigt overblik over samspillet mellem miljø og korrosionsmuligheder. Man bør dog huske på, at gyldigheden af denne type ligevægtsdiagrammer er begrænset til de rene systemer, der ligger til grund for diagrammet. Beskedne mængder legeringsstof i det betragtede metal eller fremmedioner i elektrolytopløsningen kan i visse tilfælde ændre ligevægtsforudsætningerne radikalt. Eksempelvis kan den beskrevne passivering af jern i basisk miljø under visse omstændigheder ophæves ved tilstedeværelse af chloridioner $\text{Cl}^-(\text{aq})$ i elektrolytopløsningen.

Eksempel 6.3

■ Måling af pH med glaselektrode – membranpotentiale

Måling af væskers pH -værdi er en hyppigt forekommende opgave ved laboratorieundersøgelse af materialer. Måling af pH kan i dag gennemføres rutinemæssigt ved anvendelse af en moderne **glaselektrode**, der er en robust og pålidelig elektrokemisk celle.

I **Glaselektroden** udnyttes det forhold, at visse alkaliholdige glassorter optræder som **semipermeable** membraner over for hydrogenioner $\text{H}^+(\text{aq})$. Antag, at en tynd membran af denne glastype anbringes mellem to elektrolytter med forskellig hydrogenionkoncentration $[\text{H}^+]$. Der vil da ske en diffusion af H^+ fra elektrolytten med høj koncentration til elektrolytten med lav koncentration af H^+ . Da denne overførsel kun omfatter positive hydrogenioner, opbygges herved en elektrisk potentialdifferens – det såkaldte **membranpotentiale** ΔV – mellem de to elektrolytter.

Ved elektrokemisk ligevægt er membranpotentialet ΔV bestemt af forholdet mellem hydrogenionaktiviteten $a(\text{H}^+)$ i de to elektrolytter. Kender man $\text{pH} = -\log_{10}(a(\text{H}^+))$ i en den ene elektrolyt (referencen), kan pH i den anden elektrolyt derfor bestemmes ved måling af membranpotentialet ΔV over en semipermeabel glasmembran mellem de to elektrolytter.

Den overførte stofmængde $\text{H}^+(\text{aq})$ ved indstilling af ligevægt over membranen er så lille, at den ikke er målelig med sædvanlige analytiske metoder. Målecellen påvirker derfor *ikke* tilstanden i det system, der undersøges.

Opgave. Udled ved termodynamiske ligevægtsberegninger et udtryk for **membranpotentialet**: $\Delta V = f(\text{pH}, \text{pH}_{\text{ref}})$ mellem en elektrolyt med ukendt pH og en referenceelektrolyt med kendt $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ref}}$; skitser herudfra princippet i en opstilling til måling af pH ved brug af **glaselektrode**.

Forudsætninger. Ideal, semipermeabel glasmembran der frit tillader passage af hydrogenioner $\text{H}^+(\text{aq})$, men er fuldstændig impermeabel for andre ioner.

Løsning. En elektrokemisk celle tænkes opdelt i rum 1 og rum 2 af en glasmembran, der er **semipermeabel** over for hydrogenioner $\text{H}^+(\text{aq})$. Rum 1 indeholder en elektrolyt med hydrogenionaktivitet a_1 , og rum 2 en elektrolyt med hydrogenionaktivitet a_2 . Ved diffusion af $\text{H}^+(\text{aq})$ gennem glasmembranen indstiller systemet sig i **elektrokemisk ligevægt** med potentialerne V_1 og V_2 i elektrolyt 1 hhv elektrolyt 2. I denne tilstand **afbalancerer** de kemiske og de elektriske potentialer netop hinanden. Vi har da den elektrokemiske ligevægt

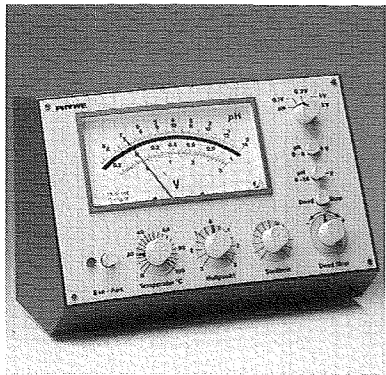


Antag nu, at der reversibelt overføres $\text{H}^+(\text{aq})$ fra rum 1 med potentialet V_1 til rum 2 med potentialet V_2 ; dette medfører efter (6.30) følgende ændring ΔG i systemets fri energi

$$\Delta G = W_{el} = (V_2 - V_1) \cdot Q_{el} = (V_2 - V_1) \cdot 1 \cdot \mathcal{F} \quad (\text{b})$$

idet den elektriske elementarladning e jo netop er lig med ladningen af protonen H^+ . Da ΔG^\ominus er nul for processen (a), gælder det åbenbart også, at

$$\Delta G = G(\text{H}_2^+) - G(\text{H}_1^+) = \Delta G^\ominus + RT \cdot \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right) = RT \cdot \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right) \quad (\text{c})$$



Figur 6.43. pH -meter til måling af aktiviteten af H^+ i væsker. Føleren danner sammen med den omgivende elektrolyt en galvanisk celle, hvis ligevægtspotentialer er bestemt af hydrogenionaktiviteten.

hvor a_1 og a_2 angiver aktiviteten $a(\text{H}^+)$ af hydrogenioner i rum 1 hhv. rum 2. Identiteten mellem udtrykkene (b) og (c) for ΔG viser, at

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right) \quad (\text{d})$$

Benytter vi her, at: $\text{pH} \stackrel{\text{def}}{=} -\log_{10}(a(\text{H}^+))$ og dermed at: $a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$, kan (d) omskrives til det søgte udtryk for membranpotentialet ΔV

$$\Delta V = V_2 - V_1 = -\frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln(10) \cdot (\text{pH}_2 - \text{pH}_1) \quad (\text{e})$$

Antag f.eks., at elektrolyt 2 er en reference med kendt $\text{pH}_2 = \text{pH}_{\text{ref}} = 4.000$; membranpotentialet ΔV ved 25°C bestemmes da ved indsættelse i (e)

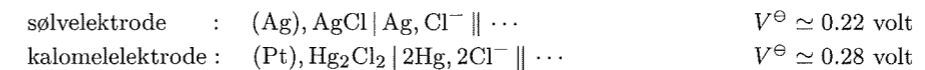
$$\Delta V = -\left(\frac{8.314 \cdot 298.15 \cdot \ln(10)}{96500}\right) \cdot (4.000 - \text{pH}_1) = 0.0592 \cdot \text{pH}_1 - 0.237 \text{ volt}$$

For at måle membranpotentialet ΔV , er det nødvendigt at skabe elektrisk kontakt til den ukendte opløsning i rum 1, og til den kendte opløsning i rum 2 (glaselektroden). Dette kan ikke opnås ved at anbringe en metalelektrode i den ukendte opløsning, idet man herved blot indfører en ny elektrode med ukendt elektrokemisk potentiale i måleledsløbet. Det er derfor nødvendigt at etablere en potentialfri elektrolytisk kontakt til den ukendte væske.

I praksis bestemmes membranpotentialet ΔV på følgende måde: rum 1, med den ukendte væskeprøve, forbindes elektrolytisk med en referenceelektrode mod et kendt, **konstant** elektrodepotentiale V_{e1} . I rum 2, med den kendte elektrolyt i glaselektroden, anbringes en anden, tilsvarende referenceelektrode med et ligeledes kendt, **konstant** potentiale V_{e2} . Elektrodepar og membran danner dermed en galvanisk celle med følgende elektrokemiske potentialer

$$\Delta V_{\text{celle}} = \Delta V_{\text{membran}} + V_{e2} - V_{e1} = 0.0592 \cdot \text{pH} + k \text{ volt}$$

hvor konstanten k kan bestemmes ved kalibrering. Glaselektrodens membran er normalt udformet som en tynd kugleskal af det semipermeable glas. Som referenceelektroder benyttes hyppigt en **sølv-elektrode** hhv. en **kalomelelektrode**, der har følgende celskema



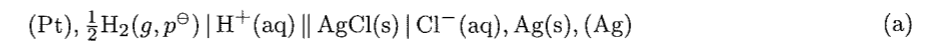
Diskussion. Da den elektriske modstand over glasmembranen er betydelig – op til $100 \text{ M}\Omega$ – forudsætter målingen, at der benyttes et specielt voltmeter med særlig høj indgangsimpedans.

Eksempel 6.4

■ Elektrokemisk måling af termodynamiske standardværdier

Elektrokemiske målinger anvendes i udstrakt grad ved eksperimentel bestemmelse af tabeldata for termodynamiske standardværdier. Denne type målinger er ikke mindst egnet til kortlægning af termodynamiske data for ioner.

I tidsskriftet: “*Journal of Research*”, National Bureau of Standards nr. 53 (1954), angiver R.G. Bates og V.E. Bowel opmålte værdier for det elektrokemiske **standardpotentiale** $V^\ominus(\theta)$ for følgende elektrodepar

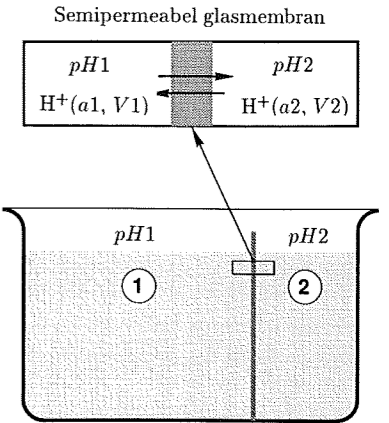


Som det ses, er der tale om en **standardhydrogenelektrode** (SHE) over for en **sølv-elektrode**. Ved omfattende målinger finder Bates & Bowel følgende udtryk for elektrodeparrets standardpotentiale $V^\ominus(\theta)$ som funktion af temperaturen θ ($^\circ\text{C}$)

$$\Delta V^\ominus = 0.23659 - 4.8564 \cdot 10^{-4} \cdot \theta - 3.4205 \cdot 10^{-6} \cdot \theta^2 + 5.869 \cdot 10^{-9} \cdot \theta^3 \text{ volt} \quad (\text{b})$$

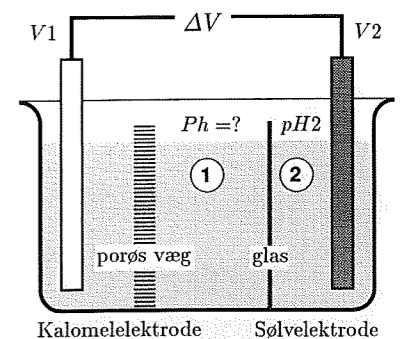
Opgave. Følgende termodynamiske standardværdier for faste stoffer og gasser kendes

	Ag(s)	AgCl(s)	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{H}_2(\text{g})$
H_{298}^\ominus (kJ/mol)	0.0	-127.1	0.0	0.0
G_{298}^\ominus (kJ/mol)	0.0	-109.8	0.0	0.0
S_{298}^\ominus (J/mol K)	42.6	96.2	0.0	130.6



Figur 6.44. Membranpotentiale ΔV over en glasmembran, der er semipermeabel for hydrogenioner H^+ . Ved ligevægt afbalancerer det kemiske og det elektriske potentiale netop hinanden.

Opbygning af pH -Meter

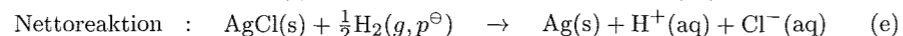


Figur 6.45. Opbygning af pH -meter, skematisk. Kalomelelektrode (tv) og sølv-elektrode (th). Den semipermeable glasmembran omgiver sølv-elektroden, der er nedsænket i elektrolyt med kendt pH . Kalomelelektroden er gennem en porøs væg i elektrisk kontakt med den elektrolyt, der måles på.

Beregn herudfra følgende termodynamiske standardværdier for chloridionen Cl^- (aq): G_{298}^\ominus (kJ/mol); S_{298}^\ominus (J/mol K) og H_{298}^\ominus (kJ/mol).

Forudsætninger. Det målte standardpotentiale $V^\ominus(\theta)$ refererer til termodynamisk ligevægt i en ideal, elektrokemisk celle svarende til (a).

Løsning. Celleskema (a) angiver **oxidation** af $\text{H}_2(\text{g})$ til $\text{H}^+(\text{aq})$ ved anoden og **reduktion** af $\text{Ag}^+(\text{aq})$ til $\text{Ag}(\text{s})$ ved katoden; følgende elektrokemiske reaktioner optræder



Vi betragter nu nettoreaktionen (e). Ved brug af (6.38) og (6.42) kan ΔG^\ominus og ΔS^\ominus for denne reaktion udtrykkes ved ΔV^\ominus hhv. $\partial \Delta V^\ominus / \partial T$. Endelig kan ΔH^\ominus udtrykkes ved ΔG^\ominus og ΔS^\ominus med (5.10). Vi har dermed følgende relationer

$$(G^\ominus(\text{Ag}) + G^\ominus(\text{H}^+) + G^\ominus(\text{Cl}^-)) - (G^\ominus(\text{AgCl}) + \frac{1}{2}G^\ominus(\text{H}_2)) = -\Delta V^\ominus \cdot z\mathcal{F} \quad (\text{f})$$

$$(S^\ominus(\text{Ag}) + S^\ominus(\text{H}^+) + S^\ominus(\text{Cl}^-)) - (S^\ominus(\text{AgCl}) + \frac{1}{2}S^\ominus(\text{H}_2)) = \frac{\partial \Delta V^\ominus}{\partial T} \cdot z\mathcal{F} \quad (\text{g})$$

$$(H^\ominus(\text{Ag}) + H^\ominus(\text{H}^+) + H^\ominus(\text{Cl}^-)) - (H^\ominus(\text{AgCl}) + \frac{1}{2}H^\ominus(\text{H}_2)) = \Delta G^\ominus + T\Delta S^\ominus \quad (\text{h})$$

De søgte termodynamiske standardværdier for Cl^- (aq) kan dermed bestemmes af

$$G^\ominus = G^\ominus(\text{AgCl}) + \frac{1}{2}G^\ominus(\text{H}_2) - G^\ominus(\text{Ag}) - G^\ominus(\text{H}^+) - \Delta V^\ominus \cdot z\mathcal{F} \quad (\text{i})$$

$$S^\ominus = S^\ominus(\text{AgCl}) + \frac{1}{2}S^\ominus(\text{H}_2) - S^\ominus(\text{Ag}) - S^\ominus(\text{H}^+) + \frac{\partial \Delta V^\ominus}{\partial T} \cdot z\mathcal{F} \quad (\text{j})$$

$$H^\ominus = H^\ominus(\text{AgCl}) + \frac{1}{2}H^\ominus(\text{H}_2) - H^\ominus(\text{Ag}) - H^\ominus(\text{H}^+) + (T \cdot \frac{\partial \Delta V^\ominus}{\partial T} - \Delta V^\ominus) \cdot z\mathcal{F} \quad (\text{k})$$

Ligevægtspotentialets **temperaturkoefficient** $\partial \Delta V^\ominus / \partial T$ bestemmes ved differentiation af (b)

$$\frac{\partial \Delta V^\ominus}{\partial T} = -4.8564 \cdot 10^{-4} - 6.8410 \cdot 10^{-6} \cdot \theta + 17.607 \cdot 10^{-9} \cdot \theta^2 \quad \text{volt/K} \quad (\text{l})$$

Ved indsætning af $\theta = 25^\circ\text{C}$ i (b) og (l) bestemmes standardpotentialet og potentialets temperaturkoefficient nu ved 298.15 K

$$\Delta V^\ominus(\theta) = +0.2224 \text{ volt} \quad \frac{\partial \Delta V^\ominus(\theta)}{\partial T} = -6.457 \cdot 10^{-4} \text{ volt/K}$$

hvorefter de søgte termodynamiske standardværdier for Cl^- (aq) bestemmes ved indsætning af tabeldata og beregnede værdier i relationerne (i),(j) og (k)

$$G^\ominus = -109800 + 0 - 0 - 0 - 0.224 \cdot 1 \cdot 96500 \quad \text{J/mol}$$

$$S^\ominus = 96.2 + 0.5 \cdot 130.6 - 42.6 - 0 - 6.457 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 96500 \quad \text{J/mol K}$$

$$H^\ominus = -127100 + 0 - 0 - 0 + (298.15 \cdot (-6.457 \cdot 10^{-4}) - 0.2224) \cdot 1 \cdot 96500 \quad \text{J/mol}$$

KONKLUSION: de angivne måledata fastlægger følgende termodynamiske standardværdier for chloridionen Cl^- (aq)

$$G_{298}^\ominus = -131.3 \text{ kJ/mol}; \quad S_{298}^\ominus = +56.6 \text{ J/mol K}; \quad H_{298}^\ominus = -167.1 \text{ kJ/mol}$$

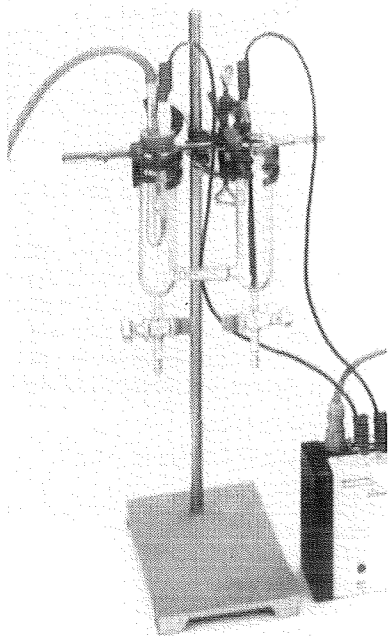
Aktivitetskoefficient

$$a = \gamma \cdot \left(\frac{c}{c^\ominus}\right)$$

Diskussion. Sammenholdes de beregnede termodynamiske standardværdier med tabeldata for Cl^- (aq), fremkommer følgende skema

	H_{298}^\ominus (kJ/mol)	G_{298}^\ominus (kJ/mol)	S_{298}^\ominus (J/mol K)
Tabelværdi	-167.2	-131.3	56.5
Beregnet værdi	-167.1	-131.3	56.6

Eksemplet illustrerer, hvorledes man ved måling af elektrokemiske potentialer kan bestemme termodynamiske data for ioner i opløsning. På tilsvarende måde kan man ved måling af elektrokemiske potentialer direkte bestemme **aktiviteten** a af ioner i opløsning med kendt molær koncentration c ; dermed har man en nøjagtig metode til at fastlægge **aktivitetskoefficienter** jf. (5.34)



Figur 6.46. Laboratorieopstilling til måling af elektrokemisk ligevægtspotentiale over for en standardhydrogenelektrode. Det venstre kammer er hydrogenelektroden, der gennem en "saltbro" er i elektrolytisk kontakt med målecellen til højre.

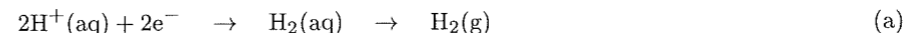
Eksempel 6.5

■ Hydrogenreduktion med polarisation – hydrogenskørhed

Hydrogenatomet $\text{H}(\text{g})$ adsorberes villigt på metaloverflader, og kan ved diffusion gennemtrænge det faste metal. I modsætning hertil er metaller *ikke* gennemtrængelige for hydrogenmolekylet $\text{H}_2(\text{g})$.

Optager stål atomar hydrogen i større mængder, ændres egenskaberne drastisk – stålet bliver **skørt**, og der kan spontant fremkomme **revnedannelser** og evt. **opblæring** af overfladen. Hydrogenskader kan have katastrofale følger, idet svigt af bæreevne normalt opstår uvarslet. Hydrogenskørhed og hydrogenskader er især velkendte i forbindelse med galvanisk korrosion i surt miljø; årsagen hertil skal kort belyses i det følgende eksempel.

Ved galvanisk korrosion i sure væsker med højt indhold af hydrogenioner, vil katodereaktionen hyppigt være **reduktion** af $\text{H}^+(\text{aq})$ under hydrogenudvikling



Ved anoden sker da en samtidig **oxidation**; eksempelvis kan jern, $\text{Fe}(\text{s})$, oxideres ved anodereaktionen



Enkeltelektroderne (a) og (b) kan tilskrives et veldefineret elektrokemisk **ligevægtspotentiale** V ; dette potentiale svarer til, at elektroderne *ikke* er strømførende. Under en korrosionsproces vil strømgennemgangen imidlertid ændre elektrodepotentialet således, at $\Delta V = V(\text{katode}) - V(\text{anode})$ formindskes. Man taler om, at der sker en **polarisation** af elektroderne. Som mål for polarisationen benyttes **overspændingen** η , der angiver

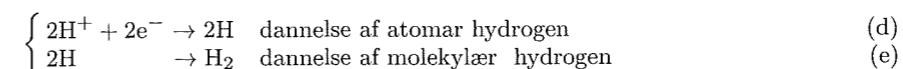
$$\eta = V(\text{aktuel}) - V(\text{ligevægt}) \quad (\text{c})$$

For anoden er overspændingen η altid **positiv**, og for katoden er overspændingen η altid **negativ**. Begge disse ændringer bidrager til at formindskes ΔV . Polarisation, der opstår på grund af celledens indre modstand mod strømgennemgang, kan opdeles i **koncentrationspolarisation** og **aktiveringspolarisation**. Betydningen heraf er

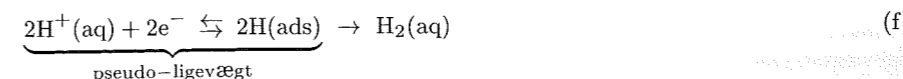
KONCENTRATIONS-POLARISATION: skyldes den **diffusionsmodstand** de reagerende ioner skal overvinde under processen. Ved hydrogenreduktionen (a) tilføres katoden f.eks. $\text{H}^+(\text{aq})$ ved diffusion. Denne diffusion kan kun finde sted, såfremt ionkoncentrationen er lavere ved katoden end i den omgivende elektrolyt; dette betyder efter (6.55), at katodens elektrokemiske potentiale sænkes i forhold til ligevægtspotentialet.

AKTIVERINGS-POLARISATION skyldes den modstand ioner og elektroner skal overvinde under de **kemiske reaktioner** i grænsefladen mellem elektrode og elektrolyt.

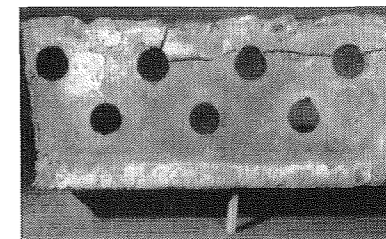
Ved katodisk reduktion af hydrogen spiller aktiveringspolarisation en særlig rolle. Reduktionsprocessen (a) omfatter i virkeligheden to separate delreaktioner



I publikationen: "An Introduction to Electrochemical Science", Wykeham, London (1974), er denne sammensatte reduktionsproces analyseret af Bockris, Bonciocat & Gutmann. Ud fra elektrokemiske målinger finder man, at delproces (e) i de fleste tilfælde er den **langsomste**, og dermed den hastighedsbestemmende proces ved katodisk reduktion af $\text{H}^+(\text{aq})$. Dette gælder specielt hvor katoden er et af det periodiske systems **overgangsmetaller** som Pt, Ni, W eller Cu. For disse metaller viser Bockris, Bonciocat & Gutmann, at der ved aktiveringspolarisation optræder følgende **pseudo-ligevægt** under reduktionsprocessen

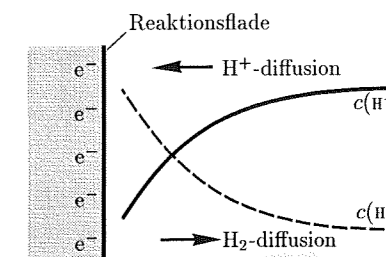


Ved **stationær** strømføring opbygges herved en **konstant** koncentration af adsorberet, atomar hydrogen $\text{H}(\text{ads})$ på overfladen af katodemetallet. Pseudo-ligevægten (d) kan derfor opfattes som den elektrokemiske "ligevægtsreaktion" for katoden.

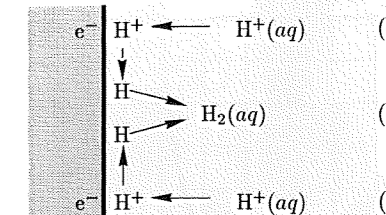


Figur 6.47. Udskåret segment fra en korrosionsbelastet ståltank viser opblæring af stålet som følge af indre hydrogenangstryk. Hydrogenskader af denne art opstår især ved galvanisk korrosion i surt miljø. Fontana & Greene: "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, New York 1978.

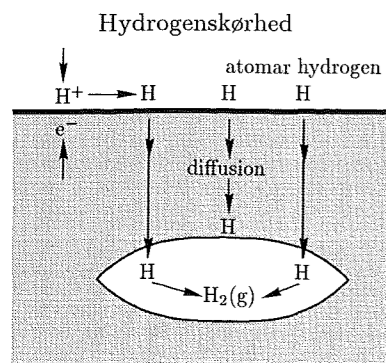
Koncentrationspolarisation



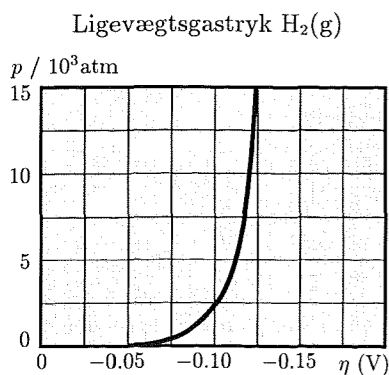
Aktiveringspolarisation



Figur 6.48. Koncentrationspolarisation skyldes de koncentrationsgradienter, der opstår i en strømførende elektrolyt pga. diffusionsmodstand. Aktiveringspolarisation skyldes den reaktionstræghed, der er forbundet med de elektrokemiske reaktioner på elektrodens overflade.

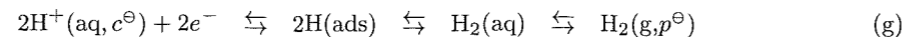


Figur 6.49. Katodeproces med hydrogenoptagelse i elektrode (skematisk). På katoden opbygges et lag af adsorberet, atomar hydrogen; ved diffusion trænger hydrogenet ind i katodemetallet. I indre porer kombinerer det atomare hydrogen til hydrogenmolekyler. Ved termodynamisk ligevægt vil der til en given koncentration af atomar hydrogen på overfladen svare et bestemt ligevægtsgastryk i de indre porer.



Figur 6.50. Teoretisk ligevægtsgastryk af hydrogen H_2 i indre pore som funktion af aktiveringsoverspændingen η ved katodisk reduktion af hydrogen.

Opgave. Antag en metalelektrode, hvor der i begyndelsestilstanden er etableret følgende termodynamiske ligevægt



med ligevægtspotentialet $V0$ volt. Elektroden påtvings nu en stationær strøm, der ved aktiveringspolarisation fremkalder en katodisk overspænding på η (volt). Den langsomste, og dermed den **hastighedsbestemmende** proces, er delproces (e). Ved elektroden indstiller der sig derfor følgende stationære pseudo-ligevægt



med ligevægtspotentialet: $V1 = V0 + \eta$ (volt). Under denne proces trænger overfladeadsorberet atomar hydrogen ved **diffusion** ind i metalelektroden; i en indre pore i elektroden omdannes det atomare hydrogen H til molekylær hydrogen H_2 . Beregn og optegn tilnærmet det teoretiske **ligevægtstryk** for $H_2(g)$ i den indre pore som funktion af **aktiveringsoverspændingen** η

$$p(H_2(g)) = f(\eta) \quad (i)$$

Forudsætninger. Elektrodemetallet forudsættes *uigennemtrængelig* for molekylær hydrogen $H_2(g)$, og gassen forudsættes at være ideal. Hydrogenioner i elektrolytten danner en ideal opløsning med konstant koncentration: $[H^+] = c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$.

Løsning. De ubekendte aktiviteter af adsorberet atomar hydrogen $H(ads)$ betegnes $a0(H)$ i begyndelsestilstanden (g) og $a1(H)$ i slutttilstanden (h). Elektrodepotentialet $V0$ for reduktion af $H^+(aq)$ er i begyndelsestilstanden (g) bestemt af (6.55)

$$V0 = - \left(\frac{2 \cdot G^\ominus(H(ads)) - 2 \cdot G^\ominus(H^+(aq))}{zF} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a0(H)}{a(H^+)} \right)^2 \right) \quad (j)$$

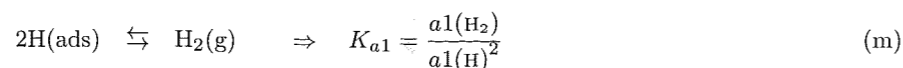
På tilsvarende måde er elektrodepotentialet $V1$ i slutttilstanden (h) bestemt af (6.55)

$$V1 = - \left(\frac{2 \cdot G^\ominus(H(ads)) - 2 \cdot G^\ominus(H^+(aq))}{zF} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a1(H)}{a(H^+)} \right)^2 \right) \quad (k)$$

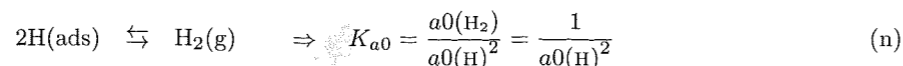
Da hydrogenionaktiviteten $a(H^+)$ er konstant, kan **overspændingen** η udtrykkes ved

$$\eta = V1 - V0 = - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a1(H)}{a0(H)} \right)^2 \quad (l)$$

Under den stationære pseudo-ligevægt (h) trænger adsorberet, atomar hydrogen ind i metallet ved diffusion. I indre porer omdannes det til molekylær hydrogen $H_2(g)$. Ved diffusionsligevægt er aktiviteten $a(H)$ af atomar hydrogen den samme overalt i metallet; i slutttilstanden (h) er der derfor termodynamisk ligevægt mellem $H_2(g)$ i porer og adsorberet hydrogen $H(ads)$



I begyndelsestilstanden (g) var en tilsvarende termodynamisk ligevægt etableret mellem adsorberet hydrogen og $H_2(g)$ ved standardtrykket $p^\ominus = 1 \text{ atm}$, dvs.



Idet: $K_{a1} = K_{a0} = \exp(-\Delta G^\ominus/RT)$, kan de ubekendte aktiviteter i udtrykket for overspændingen η elimineres. Ved sammenfattes (m) og (n), fås efter indsætning i (l)

$$a1(H_2) = \left(\frac{a1(H)}{a0(H)} \right)^2 \Rightarrow \eta = - \frac{RT}{zF} \cdot \ln(a1(H_2)) \quad (o)$$

Indføres heri aktiviteten af en ideal gas: $a = p/p^\ominus$, fremkommer følgende udtryk for ligevægtstrykket $p = f(\eta)$ i de indre porer som funktion af overspændingen η

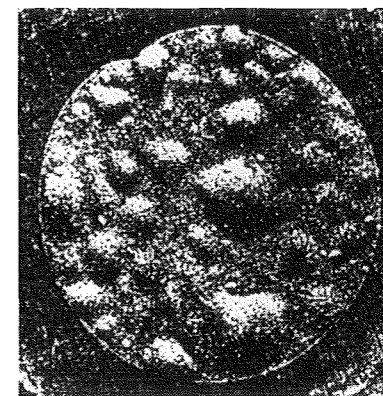
$$p = p^\ominus \cdot \exp \left(- \frac{zF\eta}{RT} \right) = 1 \cdot \exp \left(- \frac{2 \cdot 96500 \cdot \eta}{8.314 \cdot 298.15} \right) \text{ atm} = \exp(-77.9 \cdot \eta) \text{ atm}$$

Ligevægtsgastrykket $p = f(\eta)$ i indre porer er beregnet for forskellige værdier af overspændingen η (volt); resultatet er angivet i følgende skema

η (volt)	-0.010	-0.025	-0.050	-0.075	-0.100	-0.125	-0.150
p (atm)	2	7	49	345	2416	16941	118777

Diskussion. De gennemførte beregninger viser, at selv beskedne katodiske aktiveringsoverspændinger teoretisk kan opbygge indre hydrogengastryk, der kan medføre **opblæring** og evt. **sprængning** af katodemetallet.

I praksis er hydrogenskader af denne art velkendte inden for den galvaniske industri; katodisk reduktion af hydrogen i galvaniske bade med lavt pH resulterer således hyppigt i opblæring af grundmetallet. Hydrogenskørhed, evt. kombineret med opblæring og sprængning af stålplader, er ligeledes et kendt fænomen ved galvanisk **syrekorrosion** i beholderanlæg; også i disse tilfælde vil årsagen i mange tilfælde være katodisk reduktion af hydrogen.



Figur 6.51. En plade af stål med opblæring, der er fremkaldt af indre hydrogengastryk i metallet. Pladen har ved et laboratorieforsøg været katode for hydrogenreduktion i sur elektrolyt. (Rassweiler & Grube: "Internal Stresses and Fatigue in Metals", Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1959).

Øvelsesopgaver

De følgende øvelsesopgaver kan anvendes ved indlæring af det stof, der er gennemgået i kapitel 6. De angivne besvarelsestider er et vejledende mål for det indlæringsniveau, der tilstræbes i undervisningen.

Opgave 6.1

Omregningsfaktor mellem elektronvolt og Joule (4 min.)

Enheden eV ("elektronvolt") angiver det **arbejde** der udføres, når en **elementarladning** e reversibelt føres over en elektrisk potentialdifferens på: $\Delta V = +1$ volt. Bestem herudfra talværdien for omregningsfaktoren: $k1$ (J/eV) og omregningsfaktoren: $k2$ (eV/J), der benyttes ved omregning fra enheden (eV) til (J) hhv. fra enheden (J) til (eV)!

Opgave 6.2

Ladning og strøm (8 min.)

Under opstart af et bestemt industrianlæg vokser strømstyrken $I(t)$ fra $I = 0$ A til slutværdien $I = 1000$ A efter følgende relation (a)

$$I(t) = 1000 \cdot (1 - \exp(-\frac{t}{60})) \text{ A} \quad (a)$$

hvor tiden t er angivet i sekunder. Beregn den samlede ladningstilførsel Q (C) til anlægget til tidspunktet $t = 40$ s efter opstart !

Opgave 6.3

Galvanisk udfældning af kobber, Cu (8 min.)

I et anlæg med galvaniske bade til elektrolytisk forkobring af stålemner udfældes 5.00 kg kobber, $Cu(s)$, pr. time. Udfældningen sker ved reduktion af $Cu^{++}(aq)$ fra en svovlsur opløsning. Beregn den strømstyrke I (A), der tilføres anlægget under drift!

Opgave 6.4

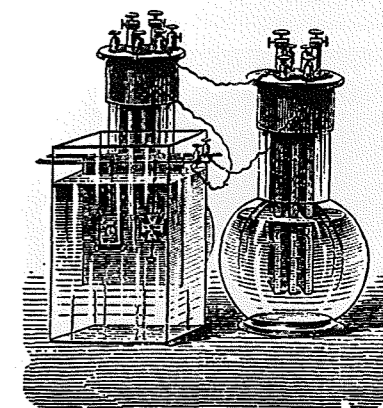
Elektrisk arbejde (8 min.)

Antag et termodynamisk system, der består af en elektrisk modstand på $R = 20.0 \Omega$. Gennem modstanden løber en konstant strøm på $I = 2.00$ A. Beregn: a) spændingsfaldet ΔV over modstanden, b) den samlede ladningsoverførsel Q (C) pr time, samt c) størrelsen af det termodynamiske arbejde W (J), der udføres på systemet i løbet af 1 time !

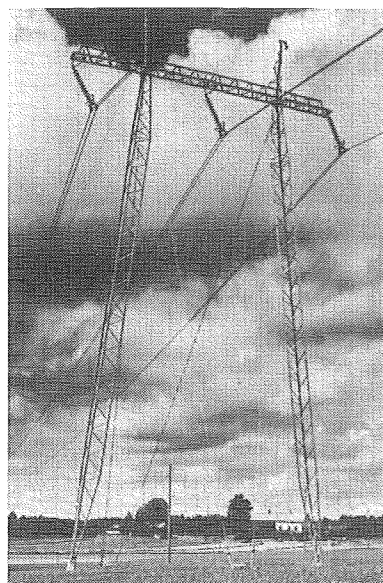
Opgave 6.5

Batteri som termodynamisk system (8 min.)

Antag et termodynamisk system der består af et batteri med **konstant** polspænding: $V1 = 0$ volt og $V2 = 12$ volt. Gennem en ydre leder tilsluttes en elektrisk modstand med resistans R (Ω) mellem pol (1) og pol (2). Ved den angivne, konstante polspænding løber en konstant strøm $I = 0.1$ A gennem modstanden i sammenlagt 10 min.



Figur 6.52. Galvanoplastik – elektrolytisk metalbelægning – har fra elektrokemiens barndom været anvendt til løsning af mangeartede tekniske og kunstneriske opgaver.



Figur 6.53. Aluminium anvendes i stort omfang til fremstilling af luftkabler i højspændingsanlæg; denne anvendelse beror på en gunstig kombination af metallets densitet, styrke, konduktivitet og pris. (Hagemann & Nielsen: Metallære for bygningsingeniører).

Beregn a) modstandens resistans $R(\Omega)$, b) den overførte ladning $Q(C)$ samt c) det arbejde $W(J)$, der herunder af omgivelserne er udført på systemet!

Opgave 6.6

Aluminium til luftkabler (8 min.)

Aluminium anvendes i stort omfang som strømførende leder i bl.a. luftkabler til højspændingsanlæg. Når aluminium i mange tilfælde foretrækkes frem for kobber, beror dette på en gunstig kombination af metallets konduktivitet, densitet, styrke og pris.

Ved måling på en 100.0 m lang tråd af aluminium med cirkulært tværsnit $\varnothing 2.00$ mm, har man bestemt trådens resistans til $R = 0.901 \Omega$. Beregn a) trådens konduktans $G(\Omega^{-1})$, b) trådmetallets konduktivitet $\sigma(\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ samt c) trådmetallets resistivitet $\rho(\Omega\text{m})$!

Opgave 6.7

Elektrisk arbejde på elementarladning (4 min.)

En positiv elementarladning e føres fra det uendeligt fjerne til et punkt (a) med elektrisk potentiale $V_a = -12.0$ volt. Beregn det elektriske arbejde $\delta W_{\infty,a}$ der herunder udføres på ladningen; resultatet angives både med enhed elektronvolt (eV) og med enhed (J)!

Opgave 6.8

Elektrisk ladingsoverførsel (6 min.)

Antag et galvanisk bad under drift. Ved strømføring i elektrolytten overføres 8.50 mol $\text{Zn}^{++}(\text{aq})$ ioner pr. time gennem et tænkt snitplan i badet. Beregn a) den elektriske ladning $Q(C)$, der pr. time overføres af Zn^{++} ioner, og b) den strømstyrke $I(A)$, der er knyttet til denne overføring af Zn^{++} ioner!

Opgave 6.9

Elektrolytisk konduktivitet (12 min.)

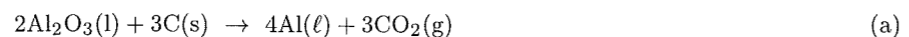
Ved en laboratorieundersøgelse opbygges en målecelle til bestemmelse af elektrolytisk konduktivitet. Cellen består af et glaskar med planparallelle sideflader; karrets mål er: 100 mm \times 100 mm \times 30 mm. På de modstående sideflader med dimension: 100 mm \times 100 mm er der indvendigt i karret anbragt plane metalelektroder, der helt dækker sidefladerne. Elektrodeafstanden forudsættes at være 30 mm.

Målecellen fyldes nu helt med en elektrolytopløsning, der skal undersøges. Resistansen R mellem elektroderne bestemmes ved at sende en vekselstrøm gennem elektrolytten; herved undgås målefejl pga. polarisation (se eks. 6.5). Målingen viser, at der mellem elektroderne er en resistans $R = 32.5 \Omega$. Beregn elektrolytopløsningens konduktivitet $\sigma(\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$ og resistivitet $\rho(\Omega\text{m})$!

Opgave 6.10

Fremstilling af aluminium ved elektrolyse (12 min.)

Fremstilling af aluminium sker ved elektrolyse af en ca. 1000 °C varm smelte af kryolite Na_3AlF_6 , tilsat 2 - 8 % bauxit Al_2O_3 ; den mere letsmeltelige kryolit tjener som opløsningsmiddel og katalysator under processen. Elektrolyse af en smelte af ren bauxit er ikke mulig i stor skala, da bauxittens smeltepunkt ligger over 2000 °C. Elektrolyse af kryolit-bauxit smelten sker i karformede celler; en typisk celle drives ved 4 - 5 volt med en strømstyrke på ca. 100000 A. Som katodemateriale benyttes grafit; den dannede smelte af reduceret aluminium samler sig i bunden af karret. Under processen frigøres oxygen, der reagerer med grafitkatoden og danner $\text{CO}_2(\text{g})$. Nettoreaktionen er

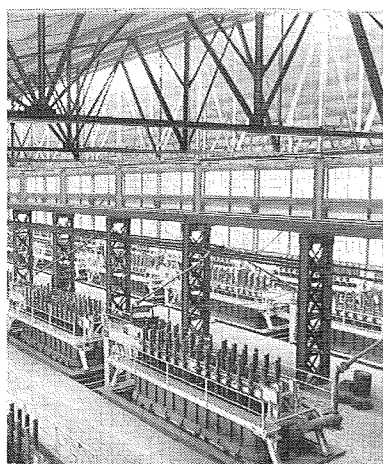


Beregn, hvor mange kg $\text{Al}(\text{l})$ der pr. time produceres i en elektrolysecelle, der drives ved strømstyrken $I = 100000 \text{ A}$!

Opgave 6.11

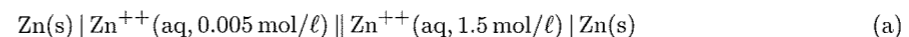
Ligevægtpotentiale for koncentrationscelle (12 min.)

Elektrokemiske potentialdifferenser kan opstå mellem to elektroder af samme metal, såfremt elektroderne er i kontakt med elektrolytter af forskellig sammensætning. Dette



Figur 6.54. Elektrolysehal for fremstilling af aluminium, A/S Årdal og Sunndal, Trondheim. I hver elektrolysecelle overfører 24 grafit-elektroder en strøm på ca. 128000 A, når anlægget er i drift. (Bergsø: "Kemi på en anden måde", Rosenkilde og Bagger, København 1972).

er bl.a. en af årsagerne til, at aflejrede saltpartikler på en fugtig metaloverflade kan fremkalde lokale galvaniske korrosionsceller på overfladen. Beregn tilnærmet ud fra Nernst's ligning det elektrokemiske ligevægtpotentiale $\Delta V = V_2 - V_1$ (volt) ved 25 °C for et Zn-Zn elektrodepar med følgende celleskema



idet opløsningerne forudsættes at være ideale; bestem derefter $\Delta_r G_{298}$ (kJ/mol) for den pågældende elektrodereaktion!

Opgave 6.12

Standardpotentiale og temperaturkoefficient (20 min.)

Beregn ud fra termodynamiske data for G_{298}^\ominus (kJ/mol) det elektrokemiske standardpotentiale ΔV^\ominus (volt) for følgende elektrokemiske celler

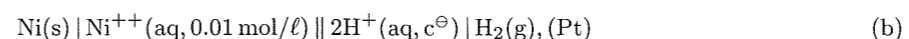
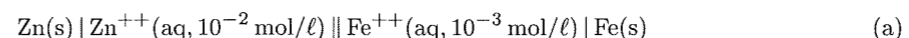


og bestem ud fra termodynamiske data for S_{298}^\ominus (J/mol K), standardpotentialets temperaturkoefficient: $\partial V^\ominus / \partial T$ (volt/K) for de tre angivne celleskemaer!

Opgave 6.13

Elektrokemisk ligevægtpotentiale (15 min.)

Beregn ud fra termodynamiske data for G_{298}^\ominus (kJ/mol) det elektrokemiske ligevægtpotentiale V (volt) for følgende elektrokemiske celler



idet metalionerne forudsættes at danne ideale opløsninger med aktiviteten: $a = c/c^\ominus$.

Opgave 6.14

Potentialets koncentrationsafhængighed (10 min.)

Opstil ud fra termodynamiske data for G_{298}^\ominus (kJ/mol) et udtryk for det elektrokemiske ligevægtpotentiale $V = V(c)$ (volt) for elektrodereaktionen



hvor $V(c)$ udtrykker potentialet som funktion af den molære koncentration af zinkioner $c = [\text{Zn}^{++}]$; udarbejd en tabel for potentialet $V(c)$ i området: $10^{-6} \text{ mol}/\ell \leq c \leq c^\ominus$!

Opgave 6.15

Den elektrokemiske spændingsrække (12 min.)

Ved galvanisk kontaktkorrosion vil uædle metaller hyppigt danne anode og nedbrydes ved oxidation, medens de mere ædle metaller samtidig fungerer som katode. Den elektrokemiske spændingsrække angiver reduktionspotentialet V^\ominus (volt) for enkeltelektroder; i denne spændingsrække har uædle, anodiske metaller et lavt reduktionspotentiale og ædle, katodiske metaller har et højt reduktionspotentiale. Følgende termodynamiske standardværdier er givet for G_{298}^\ominus (kJ/mol)

$\text{Ca}^{++}(\text{aq})$	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{Na}^+(\text{aq})$	$\text{Cr}^{++}(\text{aq})$	$\text{Al}^{+++}(\text{aq})$	$\text{Ni}^{++}(\text{aq})$
-553.6	+77.1	-261.9	-176.2	-485.3	-45.6

Beregn alene ud fra disse data standardpotentialet V^\ominus (volt) for reduktion af de anførte metalioner til metal, og arranger herudfra de nævnte metaller efter stigende "ædelhed" i den elektrokemiske spændingsrække (tips: $G^\ominus = 0$ for rene metaller).

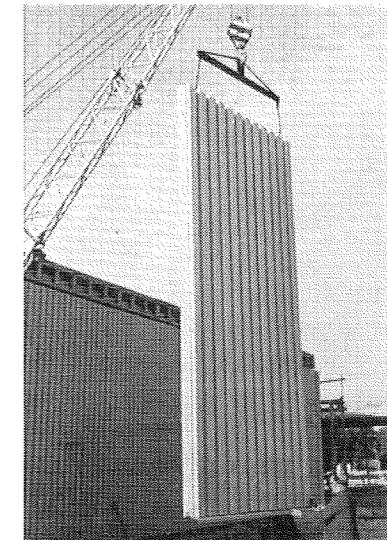
Opgave 6.16

Beregning af elektrokemisk ligevægtpotentiale (15 min.)

Ud fra beregnede elektrokemiske ligevægtpotentiale kan man i mange tilfælde afgøre, om der under givne omstændigheder er mulighed for galvanisk korrosion af et metal. Ligevægtsberegningerne kan derimod ikke udsige noget korrosionshastighed, og dermed

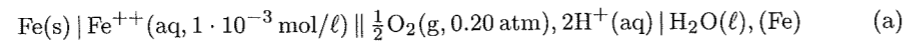


Figur 6.55. I kystnære områder kan vinden medføre havsalt i form af mikroskopiske partikler. Saltet stammer fra brændingszonen, hvor fint forstøvede vanddråber optages i luften og fordamper, efterladende mikroskopiske saltkimer. Metal, der påvirkes af dette vindbårne salt, er særlig udsat for galvanisk korrosion.



Figur 6.56. Visse uædle metaller danner et tæt, passiverende oxidlag på overfladen, når de påvirkes af atmosfærisk luft. Dette gælder f.eks. aluminium, der under luftens påvirkning danner et hårdt, slidbestandigt lag af aluminiumoxid Al_2O_3 . Aluminium er derfor langt mere korrosionsbestandigt, end det fremgår af dets placering i den elektrokemiske spændingsrække.

om omfanget af et evt. korrosionsangreb. Beregn det elektrokemiske **ligevægtpotentiale** ΔV (volt) ved 25 °C for følgende cellediagram

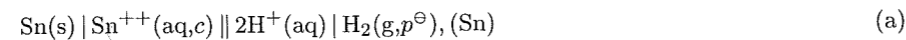


for $pH = 3.0$, og angiv, om der *spontan* kan ske oxidation af jern, Fe(s), under de angivne betingelser! – der gøres forudsætning om ideale opløsninger af ioner.

Opgave 6.17

Standardpotentialets pH-afhængighed (15 min.)

Standardpotentialet for: $\text{Sn}^{++}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn(s)}$ er $\Delta V^\ominus = -0.14$ volt. Følgende cellediagram angiver **oxidation** af Sn(s) under hydrogenudvikling



Opstil et beregningstryk: $c(\text{Sn}^{++}) = f(pH)$, der angiver den molære koncentration $c = [\text{Sn}^{++}]$ af stannioioner i elektrolytten ved **reaktionsligevægt** i cellen ($\Delta V = 0$) som funktion af elektrolyttens pH ! – opløsninger forudsættes at være ideale.

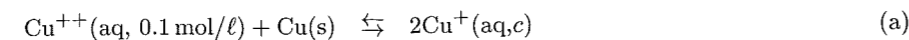
Opgave 6.18

Beregning af fri standardenergi G^\ominus (16 min.)

Standardpotentialet ved 25 °C, V^\ominus , er givet for **reduktion** af cupriionen $\text{Cu}^{++}(\text{aq})$ hhv. **cuproionen** $\text{Cu}^+(\text{aq})$ efter følgende reaktionsligninger



Beregn ud fra disse oplysninger den **fri standardenergi** G_{298}^\ominus (kJ/mol) for $\text{Cu}^{++}(\text{aq})$ og $\text{Cu}^+(\text{aq})$, og beregn på dette grundlag den molære koncentration af **cuproioner**: $c = [\text{Cu}^+]$ i en elektrolyt, hvor følgende elektrokemiske ligevægt er etableret ved 25 °C



Ved beregninger forudsættes ioner at danne en ideal opløsning, således at $a = c/c^\ominus$.

Opgave 6.19

Ligevægtskoncentration ved kontaktkorrosion (12 min.)

En elektrolyt indeholder ved $pH = 7$: Fe(s), Zn(s), $\text{Fe}^{++}(\text{aq}, c_1)$ og $\text{Zn}^{++}(\text{aq}, c_2)$, hvor $c_1 = [\text{Fe}^{++}]$ angiver den molære koncentration af **ferroioner** og $c_2 = [\text{Zn}^{++}]$ angiver den molære koncentration af **zinkioner** i opløsningen. Temperaturen er $\theta = 25$ °C. Følgende **standardpotentialer** er angivet

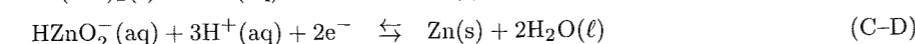
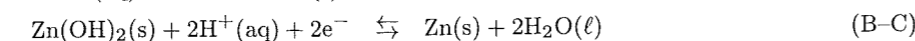


Beregn den molære ligevægtskoncentration c_1 af ferroioner i opløsningen, såfremt koncentrationen af zinkioner er: $c_2 = [\text{Zn}^{++}] = 0.1 \text{ mol/l}$!

Opgave 6.20

Pourbaix-diagram for zink (20 min.)

Zink er et **uædelt** metal, der står lavt i den elektrokemiske spændingsrække; metallet er **amfotert**, og angribes altså både af **syrer** og **baser**. Pourbaix-diagrammet for zink afspejler disse særlige egenskaber. I et snævert pH -område omkring 10 passiveres zink ved udfældning af det meget tungtopløselige **zinkhydroxid** Zn(OH)_2 på overfladen. I basisk miljø ved $pH > \text{ca. } 11$, nedbrydes dette passiverende lag under dannelse af $\text{HZnO}_2^-(\text{aq})$ og $\text{ZnO}_2^{2-}(\text{aq})$. Hosstående figur viser et Pourbaix-diagram for zink; diagrammet er optegnet for $[\text{Zn}^{++}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$. Linier, der afgrænser områder med **immunitet**, **passivitet** og **korrosion**, er bestemt af følgende elektrokemiske ligevægtsreaktioner



Over A–B oxideres Zn til Zn^{++} , over B–C fældes tungtopløselig, passiverende Zn(OH)_2 , og over C–D dannes HZnO_2^- hhv. ZnO_2^{2-} ved meget høje pH -værdier. Følgende tabeldata er oplyst for komponenternes fri standardenergi G_{298}^\ominus (kJ/mol)

Zn(s)	Zn ⁺⁺ (aq)	HZnO ₂ ⁻ (aq)	Zn(OH) ₂ (s)	H ₂ O(ℓ)	H ⁺ (aq)
0.0	-147.0	-457.4	-555.1	-237.2	0.0

Bestem ud fra disse oplysninger det *analytiske* udtryk for grænselinien gennem A–B, for grænselinien gennem B–C og for grænselinien gennem C–D; resultater angives på formen: $V = a + b \cdot pH$ (volt). Ved beregninger forudsættes der at være tale om ideale opløsninger, samt at $[\text{Zn}^{++}] = [\text{HZnO}_2^-] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$!

Litteratur

Til underbygning af det stof, der er gennemgået i kapitel 6, kan følgende litteratur og supplerende læsning anbefales.

Referencer

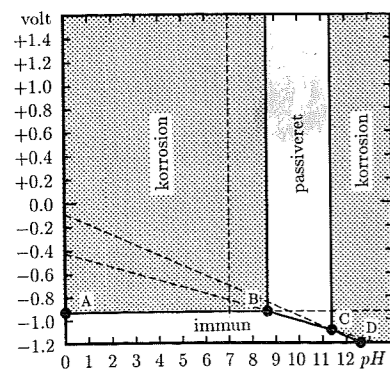
I kapitel 6 er der en række steder henvist til litteraturen; den efterstående liste indeholder en fuldstændig beskrivelse af de benyttede referencer.

- Ewing, G.W.: *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw-Hill Book Company, New York 1969.
- Pourbaix, M.: *Atlas d'Équilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars & Co^{ie}, Paris 1963.
- Beckris, J.O'M, Bonciocat, N. & Gutma, F.: *An Introduction to Electrochemical Science*, Wykeham Publications Ltd., London 1974.
- Bates, R.G. & Bowel, V.E.: *Journal of Research*, National Bureau of Standards nr. 53, 1954.

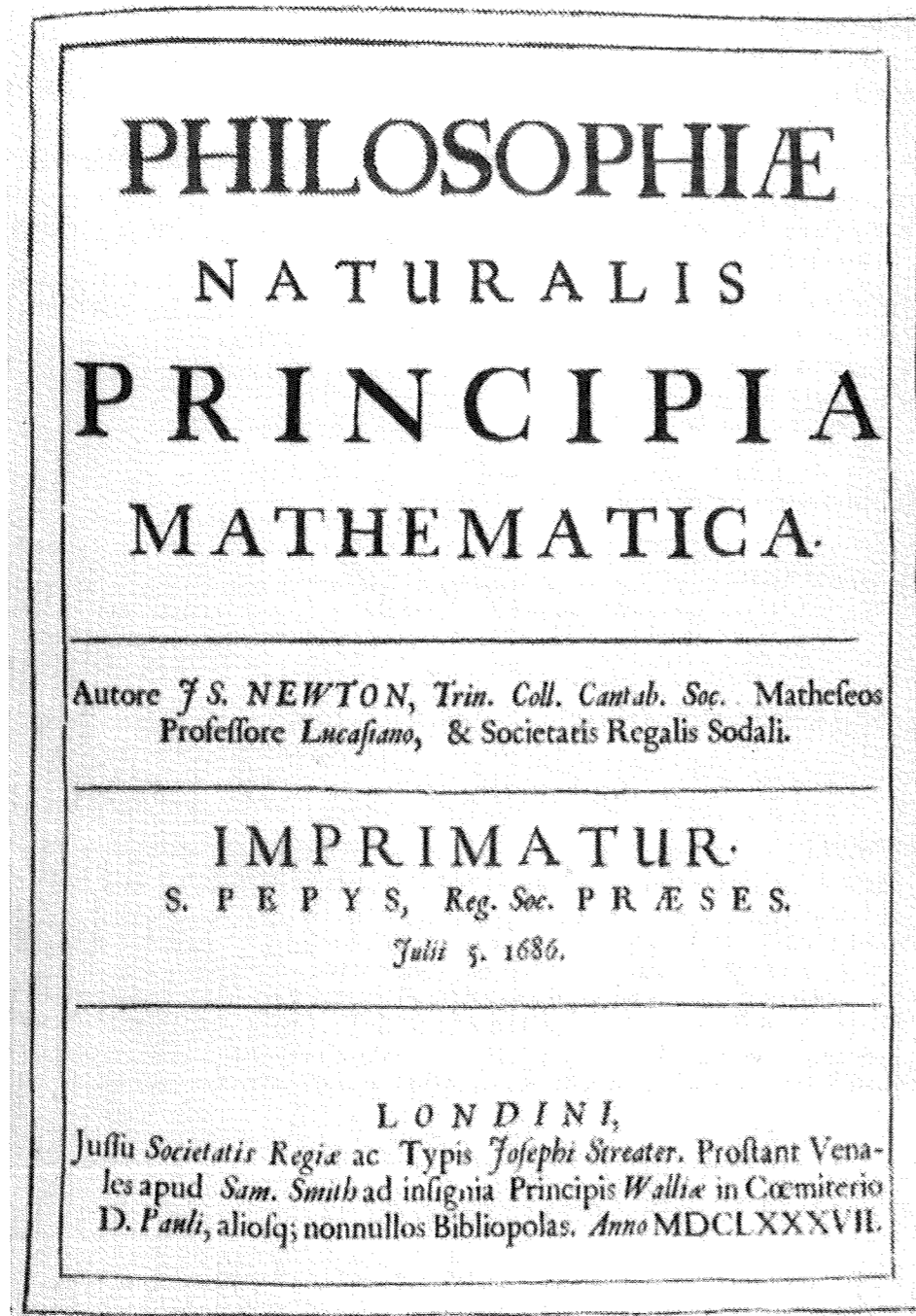
Supplerende litteratur

- Sørensen, T.S. & Jensen, J.B.: *Lærebog i Elektrokemi*, Polyteknisk Forlag, Lyngby 1983.

Pourbaix-diagram for zink



Figur 6.57. Pourbaix-diagram, zink, ved 25 °C. Figuren er bilag til opgave (6.20).



Titelbladet fra Newtons berømte og skelsættende værk "Principia"; værket, der omfatter tre bind, udkom i årene 1686-87.

APPENDIKS A

Matematisk tillæg

Det efterfølgende tillæg giver en kort, oversigtsmæssig beskrivelse af nogle udvalgte fysiske og matematiske **begreber** og **metoder**. De udvalgte emner omfatter

- **Termodynamiske udledninger**, der underbygger og viderefører de teoretiske afsnit i teksten (Maxwell's relationer, Debye Hückels lov mv.)
- **Matematiske begreber**, der er grundlæggende for forståelsen af fysiske eller kemiske definitioner og udledninger i teksten, men som i deres omfang vil gøre teksten uoverskuelig (Lineær regression, Eksakt differential mv.)
- **Numeriske metoder**, egnede til løsning af praktiske beregningsopgaver, men som erfaringsmæssigt skal findes frem i lærebøger eller notater, hver gang de anvendes (Newton-Rapson iteration, Cramers formel mv.)

De enkelte afsnit er afrundet med en oversigt over nogle opslagsværker og tekstbøger, som det kan være nyttigt at konsultere.

Ved løsning af teknisk opgaver er **dimensionsanalyse** et effektivt hjælpeværktøj. Tillægget er derfor udbygget med en kort introduktion af dette værktøj, underbygget med praktiske eksempler.



Isaac Newton (1642-1727)

Matematiker og fysiker, professor ved University of Cambridge.

Indhold

1. Talbehandling	A.2
2. Dimensionsanalyse	A.8
3. Newton-Rapson	A.19
4. Cramers formel	A.20
5. Lineær regression	A.22
6. Eksakt differential	A.26
7. Gradientfelt	A.28
8. Maxwell's relationer	A.30
9. Debye-Hückels lov	A.37

1 Talbehandling

Resultatet af tekniske beregninger er normalt behæftet med en vis **usikkerhed**, bestemt af usikkerheden i de benyttede udgangsdata. I et beregnet resultat bør talangivelsen derfor afstemmes efter den nøjagtighed, der kan opnåes med de benyttede data. Under denne del af regnearbejdet kan man med fordel støtte sig til visse simple regler for usikkerhedsberegning.

Udgangsdata

Udgangsdata for tekniske beregninger kan være **eksakte** størrelser eller **usikre** størrelser. Det vil normalt gælde, at eksakte størrelser angiver et **antal** enheder (f.eks.: **12** protoner, **60** sekunder), eller udtrykker en fysisk eller matematisk **definition** (f.eks.: **101325** Pa/atm, π). Eksakte størrelser er *ikke* behæftet med usikkerhed. Usikre størrelser er **målte** fysiske størrelser eller **afrundede** talværdier, der er behæftet med en større eller mindre usikkerhed (f.eks.: $R = 8.31441 \pm 0.00026$ J/mol K, $\pi \simeq 3.14$).

Angivelse af usikkerhed

Usikkerheden på en målt fysisk størrelse afhænger bl.a. af det benyttede måleudstyr, af målingens udførelse og af antallet af målinger, der er udført. Et måleresultat angives vedtægtsmæssigt således, at usikkerheden direkte eller indirekte fremgår af talværdien. Kendes den aktuelle **standardafvigelse** s_x for en målt størrelse x , angives resultatet f.eks. på formen:

$$x \pm s_x \quad \text{eksempel : } 3.74 \text{ m} \pm 0.02 \text{ m} \quad (\text{a})$$

Foreligger der ikke en målt standardafvigelse, angives talværdien vedtægtsmæssigt med så mange **betydende cifre**, at usikkerheden ligger på sidste ciffer. I dette tilfælde vil man – såfremt andet ikke er oplyst – tillægge tallet usikkerheden ± 1 på sidste ciffer. En angiven fysisk størrelse x læses i dette tilfælde på følgende måde:

$$\text{angivet : } 37.8^\circ\text{C} \quad \text{læses: } 37.8 \pm 0.1^\circ\text{C} \quad (\text{b})$$

Det bemærkes, at den indirekte angivelse af usikkerhed i udtrykket (b) ikke er særlig veldefineret. I begge de nævnte tilfælde er antallet af **betydende cifre** fastlagt således, at usikkerheden ligger på **sidste ciffer** i resultatet. I almindelighed har man ved usikkerhedsoverslag sjældent brug for en nøjagtighed, der er bedre end 10-20%; usikkerheder angives derfor med et eller højst to betydende cifre.

Sammenfatning

Målte eller beregnede fysiske størrelser angives med netop så mange **betydende cifre**, at usikkerheden ligger på det **sidste** eller **næstsidste** ciffer i resultatet. (c)

Betydende cifre

Som det fremgår af det foranstående, kan usikkerheden af en fysisk størrelse indirekte angives gennem antallet af **betydende cifre**.

Betydende cifre

Antallet af **betydende cifre** i et tal c er antallet af cifre i tallet, eksklusiv **foranstillede** eller **efterstillede** '0', der *alene* tjener til at angive kommaposition. (d)

Som hovedregel vil antallet af betydende cifre i et tal fremgå entydigt af selve talangivelsen; kun i de tilfælde, hvor der optræder efterstillede '0' i et heltal, er

antallet af betydende cifre ikke entydigt fastlagt ved talangivelsen. I øvrigt kan begrebet betydende cifre jf. (d) bedst illustreres gennem nogle eksempler.

Eksempel nr.	tal c	Betydende cifre fremhævet	Betydende cifre antal
1	3.700	3.700	4
2	370.0	370.0	4
3	3700	3700? , 3700? , 3700 ?	2, 3 eller 4?
4	0.00370	0.0370	3
5	0.00003	0.00003	1

Eksempel 3 illustrerer, at et heltal med efterstillede '0' ikke entydigt fastlægger antallet af betydende cifre. I dette tilfælde bør man altid benytte "*scientific notation*", der i alle tilfælde fastlægger antallet af betydende cifre. Eksempel 3 i tabellen angives således: $3.7 \cdot 10^3$, $3.70 \cdot 10^3$ hhv. $3.700 \cdot 10^3$ i overensstemmelse med, om der er 2, 3 eller 4 betydende cifre i det aktuelle tal.

Det forhold, at et tal angives med et stort antal decimaler, er *ikke* i sig selv udtryk for stor nøjagtighed – noget man let forledes til at tro ved brug af lommeregner. Det bemærkes af eksempel 5, at en talangivelse med fem decimaler og et betydende ciffer repræsenterer en usikkerhed af størrelsesordenen 30% på talværdien.

Matematisk usikkerhedsberegning

Ved beregning af et sammensat udtryk vil usikkerheden på de enkelte led bidrage til usikkerheden på resultatet. I det følgende beskrives kort, hvorledes usikkerheden på resultatet af en sammensat beregning kan bestemmes ud fra de enkelte ledes usikkerheder.

Antag et sammensat beregningsudtryk af formen

$$y = y(a, b, c, \dots)$$

hvor leddene i udtrykket kan tilskrives en kendt usikkerhed: Δa , Δb , Δc , \dots . Usikkerheden Δy på det beregnede resultat y er da efter den matematiske fejlteori (Krüger, E.: *Usikkerhedsberegning ved Fysiske Målinger*) bestemt ved

$$\Delta y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a} \cdot \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b} \cdot \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c} \cdot \Delta c\right)^2 + \dots} \quad (\text{e})$$

Anvendelse af fejlloophobningsloven (e) kan illustreres ved anvendelse på nogle simple specialtilfælde

$$\text{Lineært udtryk: } y = 2a^2 + 5b - 3c^{-1}$$

$$\frac{\partial y}{\partial a} = 4a; \quad \frac{\partial y}{\partial b} = 5; \quad \frac{\partial y}{\partial c} = 3c^{-2}$$

$$\Delta y = \sqrt{(4a \cdot \Delta a)^2 + (5 \cdot \Delta b)^2 + (3c^{-2} \cdot \Delta c)^2}$$

$$\text{Produkt af faktorer: } y = a^2 \cdot b \cdot c$$

$$\frac{\partial y}{\partial a} = 2abc; \quad \frac{\partial y}{\partial b} = a^2c; \quad \frac{\partial y}{\partial c} = a^2b$$

$$\Delta y = \sqrt{(2abc \cdot \Delta a)^2 + (a^2c \cdot \Delta b)^2 + (a^2b \cdot \Delta c)^2}$$

Den her skitserede fremgangsmåde ved beregning af usikkerheden Δy på et beregnet resultat kan benyttes på alle sædvanlige beregningsudtryk. Ved praktiske beregninger er det dog kun undtagelsesvis nødvendigt at gennemføre en detaljeret usikkerhedsberegning; normalt kan usikkerheden på en beregnet talværdi bestemmes med tilstrækkelig nøjagtighed ved de simple overslagsmetoder, der er omtalt i det efterfølgende afsnit.

Den matematiske usikkerhedsberegning for et sammensat beregningsudtryk kan sammenfattes i følgende procedure

Usikkerhedsberegning, sammensat udtryk (f)

For et sammensat beregningsudtryk $y = y(a, b, c, \dots)$, hvor leddene har kendte, indbyrdes uafhængige usikkerheder $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \dots$, bestemmes usikkerheden Δy på resultatet y ved følgende procedure:

- (1) Bestem de **partielle afledede** $\frac{\partial y}{\partial a}, \frac{\partial y}{\partial b}, \frac{\partial y}{\partial c}, \dots$ ved differentiation.
- (2) Beregn **talværdien** af de partielle afledede ved **indsætning**.
- (3) Beregn **usikkerheden** Δy på resultatet som:

$$\Delta y = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial a} \cdot \Delta a\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b} \cdot \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c} \cdot \Delta c\right)^2 + \dots}$$

- (4) **Afrund** resultat y , så usikkerheden ligger på sidste **betydende ciffer**.

Tilnærmet usikkerhedsberegning

Ved praktiske beregninger kan antallet af betydende cifre i resultatet normalt fastlægges med tilstrækkelig nøjagtighed ud fra følgende simple regler.

Addition/subtraktion: $y = a + b$; givet: $\Delta a \gg \Delta b$

$$\Delta y = \sqrt{(1 \cdot \Delta a)^2 + (1 \cdot \Delta b)^2} \simeq \Delta a$$

Regel 1: Ved addition eller subtraktion af led bliver den absolutte usikkerhed Δy på resultatet y tilnærmet lig med den absolutte usikkerhed på det mest usikre element a .

- Resultatet angives med samme decimalnøjagtighed, som det mest usikre element a er angivet med.
- Eksempel: $3.4 + 1.23861 = 4.6$

Multiplikation: $y = a \cdot b$; givet: $\frac{\Delta a}{a} \gg \frac{\Delta b}{b}$

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\sqrt{(b \cdot \Delta a)^2 + (a \cdot \Delta b)^2}}{a \cdot b} \simeq \frac{\Delta a}{a}$$

Regel 2: Ved multiplikation af led bliver den relative usikkerhed $\Delta y/y$ på resultatet y tilnærmet lig med den relative usikkerhed på den mest usikre faktor.

- Resultatet y angives med samme antal betydende cifre, som den mest usikre faktor er angivet med
- Eksempel: $3.4 \cdot 1.23861 = 4.2$

Logaritmefunktion: $y = \ln(a)$; givet: Δa

$$\Delta y = \sqrt{\left(\frac{1}{a} \cdot \Delta a\right)^2} = \frac{\Delta a}{a}$$

Regel 3: Ved logaritmering $\ln(a)$ bliver den absolutte usikkerhed Δy på resultatet y lig med den relative usikkerhed på argumentet a .

- Resultatet y angives med samme antal decimaler, som der er betydende cifre i argumentet a .
- Eksempel: $\ln(25.3) = 3.231$

Eksponentialfunktion: $y = \exp(a)$; givet: Δa

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\sqrt{(\exp(a) \cdot \Delta a)^2}}{\exp(a)} = \Delta a$$

Regel 4: Ved beregning af eksponentialudtrykket $\exp(a)$ bliver den relative usikkerhed $\Delta y/y$ på resultatet y lig med den absolutte usikkerhed på argumentet a .

- Resultatet y angives med $(n + 1)$ betydende cifre, hvor n er antal decimaler i argumentet a .
- Eksempel: $\exp(3.462) = 31.88$

Potensfunktion: $y = a^n$; givet: Δa ; n eksakt

$$\frac{\Delta y}{y} = \frac{\sqrt{(na^{n-1} \cdot \Delta a)^2}}{a^n} = |n| \cdot \frac{\Delta a}{a}$$

Regel 5: Ved potensopløftning a^n bliver den relative usikkerhed $\Delta y/y$ på resultatet n gange den relative usikkerhed på argumentet a .

- Eksempel: $(3.4 \pm 2\%)^3 = 39.304 \pm 6\% = 39$

Disse simple regler for tilnærmet usikkerhedsberegning er sammenfattet i følgende oversigtsskema

Regel	Relation	Givet	Resultat
1	$y = a + b$	$\Delta a \gg \Delta b$	$\Delta y \simeq \Delta a$
2	$y = a \cdot b$	$\frac{\Delta a}{a} \gg \frac{\Delta b}{b}$	$\frac{\Delta y}{y} \simeq \frac{\Delta a}{a}$
3	$y = \ln(a)$	Δa	$\Delta y = \frac{\Delta a}{a}$
4	$y = \exp(a)$	Δa	$\frac{\Delta y}{y} = \Delta a$
5	$y = a^n$	Δa	$\frac{\Delta y}{y} = n \cdot \frac{\Delta a}{a}$

Ved kombination af disse regler for tilnærmet usikkerhedsberegning kan man sikre, at et beregningsresultat udtrykker den nøjagtighed, der er basis for i de benyttede udgangsdata. Dette forhindrer eksempelvis, at densiteten af en mørtelprøve angives til 2.29583 g/cm^3 , når værdien er beregnet ud fra en målt masse på 5.51 g og et målt volumen på 2.4 cm^3 .

Ved de fleste beregninger er en tilnærmet usikkerhedsberegning fyldestgørende. Er der derimod tale om en opgave, hvor usikkerheden på resultatet i sig selv er af vigtighed, bør der gennemføres en fuldstændig matematisk usikkerhedsberegning efter proceduren (f).

■ Termodynamisk beregning af vands ionprodukt og pH

Rent vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ indeholder altid **hydrogenioner** $\text{H}^+(\text{aq})$ og **hydroxylioner** $\text{OH}^-(\text{aq})$ i beskedne koncentrationer. Disse ioner fremkommer ved **dissociation** af vandmolekyler efter følgende skema



Ved dissociationslignevægt efter (g) vil koncentrationen af hydrogenioner $[\text{H}^+]$, og dermed vandets **pH-værdi**, være fastlagt.

Opgave. Beregn ud fra termodynamiske data for komponenternes fri standardenergi følgende ligevægtsstørrelser for dissociationsreaktionen (g) ved 25.0°C:

- Den termodynamiske ligevægtskonstant K_a
- Vandets pH-værdi

Resultater ønskes angivet på en form, at de afspejler den usikkerhed der stammer fra de benyttede udgangsdata.

Forudsætninger. Atkins, P.W.: *Physical Chemistry* angiver følgende termodynamiske standardværdier for $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, $\text{H}^+(\text{aq})$ og $\text{OH}^-(\text{aq})$:

$$G^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = -237.13 \text{ kJ/mol}; \quad G^\ominus(\text{H}^+) = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$G^\ominus(\text{OH}^-) = -157.24 \text{ kJ/mol}$$

Dansk Standardiseringsråd: *Standarder for SI-enheder* angiver følgende værdi for gaskonstanten R :

$$R = 8.31441 \pm 0.00026 \text{ J/molK}$$

Ved beregningerne gøres følgende forudsætninger om det betragtede system:

- Hydrogenioner $\text{H}^+(\text{aq})$ og hydroxylioner $\text{OH}^-(\text{aq})$ danner ved den aktuelle koncentration en **ideal opløsning** i vand.
- Usikkerheden på de opgivne standardværdier $G^\ominus(\text{H}_2\text{O})$ og $G^\ominus(\text{OH}^-)$ ansættes til 0.01 kJ/mol, da andet ikke er oplyst. Standardværdien $G^\ominus(\text{H}^+)$ er eksakt, idet der er tale om en definition.
- Usikkerheden på $\theta = 25.0^\circ\text{C}$ ansættes til 0, idet der er tale om en valgt værdi. Da $T_0 = 273.15 \text{ K}$ er en eksakt værdi, bliver usikkerheden på den termodynamiske temperatur $T = 298.15 \text{ K}$ dermed 0.

Løsning. Gennemregning med detaljeret usikkerhedsbestemmelse

Ved ligevægt forløber dissociationen (g) reversibelt, og $\Delta_r G = 0$ for reaktionen. Dette medfører, at følgende termodynamiske ligevægtsbetingelse er opfyldt

$$K_a = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{RT}\right) \quad (\text{h})$$

Den fri standardreaktionsenergi $\Delta_r G_T^\ominus$ for reaktionen er bestemmes af

$$\Delta_r G_T^\ominus = (G_T^\ominus(\text{H}^+) + G_T^\ominus(\text{OH}^-)) - G_T^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{i})$$

$$\Delta_r G_{298}^\ominus = (0 + (-157.24)) - (-237.13) \text{ kJ/mol} = \mathbf{79.89 \text{ kJ/mol}}$$

Usikkerheden $\Delta(\Delta_r G^\ominus)$ bestemmes ved brug af proceduren (f).

$$\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial G^\ominus(\text{H}^+)} = 1; \quad \frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial G^\ominus(\text{OH}^-)} = 1; \quad \frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial G^\ominus(\text{H}_2\text{O})} = -1;$$

$$\Delta(\Delta_r G^\ominus) = \sqrt{(1 \cdot 0)^2 + (1 \cdot 0.01)^2 + (-1 \cdot 0.01)^2} = \mathbf{0.014 \text{ kJ/mol}}$$

Den termodynamiske ligevægtskonstant K_a ved $T = 298.15 \text{ K}$ beregnes ud fra (h)

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{79890}{8.31441 \cdot 298.15}\right) = \mathbf{1.00876 \cdot 10^{-14}}$$

Usikkerheden på ligevægtskonstanten K_a beregnes derefter ved brug af proceduren (f); det erindres, at der kun indgår to usikre størrelser i udtrykket: $\Delta_r G_{298}^\ominus$ og R . Ved beregning af talværdier kan den foran fundne værdi for K_a indsættes for eksponentialfunktionen

$$\frac{\partial K_a}{\partial \Delta_r G^\ominus} = -\frac{1}{RT} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{RT}\right) = -\frac{1.00876 \cdot 10^{-14}}{8.31441 \cdot 298.15} = 4.1 \cdot 10^{-18}$$

$$\frac{\partial K_a}{\partial R} = -\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{R^2 T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{RT}\right) = -\frac{79890 \cdot 1.00876 \cdot 10^{-14}}{8.31441^2 \cdot 298.15} = 3.9 \cdot 10^{-14}$$

Usikkerheden $\Delta(K_a)$ på den termodynamiske ligevægtskonstant bestemmes nu ved brug af punkt (3) i proceduren (f); bemærk skift til enhed J/mol for $\Delta_r G^\ominus$

$$\Delta(K_a) = \sqrt{(4.1 \cdot 10^{-18} \cdot 14)^2 + (3.9 \cdot 10^{-14} \cdot 0.00026)^2} = \mathbf{0.0058 \cdot 10^{-14}}$$

Ved beregning af pH-værdien bemærkes, at $a(\text{H}^+) = a(\text{OH}^-)$ i opløsningen. Da vandets aktivitet $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$, kan ligevægtsrelationen (h) umiddelbart omskrives som følger

$$K_a = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{a(\text{H}^+)^2}{1} \Rightarrow a(\text{H}^+) = \sqrt{K_a} \quad \text{og dermed}$$

$$pH \stackrel{\text{def}}{=} -\log(a(\text{H}^+)) = -\log(\sqrt{K_a}) = -\log(\sqrt{1.00876 \cdot 10^{-14}}) = \mathbf{6.998}$$

Usikkerheden $\Delta(pH)$ på den beregnede pH-værdi findes ved brug af proceduren (f)

$$\frac{\partial pH}{\partial K_a} = -\frac{1}{2 \cdot \ln(10) \cdot K_a} = \frac{1}{2 \cdot 0.217 \cdot 1.00876 \cdot 10^{-14}} = \mathbf{-2.3 \cdot 10^{14}}$$

$$\Delta(pH) = \sqrt{(-2.3 \cdot 10^{14} \cdot 0.0058 \cdot 10^{-14})^2} = \mathbf{0.013}$$

De bestemte usikkerheder afrundes til 1 decimal, og antallet af betydende cifre i resultater afrundes således, at usikkerheden ligger på det sidst angivne ciffer. De gennemførte beregninger giver dermed følgende resultat

Resultat

Termodynamisk ligevægtskonstant :	$K_a = 1.009 \cdot 10^{-14} \pm 0.006 \cdot 10^{-14}$
pH-værdi af rent vand :	$pH = 7.00 \pm 0.01$

Løsning. Gennemregning med tilnærmet usikkerhedsbestemmelse

$\Delta_r G_{298}^\ominus$ bestemmes med samme antal decimaler, som G^\ominus -værdier er angivet med (**Regel 1**)

$$\Delta_r G_{298}^\ominus = (0 + (-157.24)) - (-237.13) \text{ kJ/mol} = \mathbf{79.89 \text{ kJ/mol}}$$

Relativ usikkerhed på $\Delta_r G^\ominus$ er $\sim 1 \cdot 10^{-4}$, og relativ usikkerhed på gaskonstanten R er $\sim 3 \cdot 10^{-5}$; efter **Regel 2** hhv. **Regel 5** angives $\Delta_r G^\ominus/RT$ med fire betydende cifre, svarende til en relativ usikkerhed $\sim 1 \cdot 10^{-4}$

$$\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT} = \frac{79890}{8.31441 \cdot 298.15} = \mathbf{32.23}$$

Ligevægtskonstanten beregnes og angives jf. **Regel 4** med tre betydende cifre; pH-værdien beregnes efter **Regel 3** med 3 decimaler

$$K_a = \exp(-32.23) = \mathbf{1.01 \cdot 10^{-14}}$$

$$pH \stackrel{\text{def}}{=} -\log(a(\text{H}^+)) = -\log(\sqrt{K_a}) = -\frac{1}{2} \cdot \log(1.01 \cdot 10^{-14}) = \mathbf{6.998}$$

De gennemførte beregninger med tilnærmet usikkerhedsvurdering har dermed ført til følgende resultat

Resultat

Termodynamisk ligevægtskonstant :	$K_a = 1.01 \cdot 10^{-14}$
pH-værdi af rent vand :	$pH = 6.998$

Diskussion. Ved nøjagtige **elektrokemiske** målinger af vands ionprodukt ved 25°C har man fundet: $K_a = 1.0083 \cdot 10^{-14}$ (Duncan A. MacInnes: *The Principles of Electrochemistry*). Den termodynamisk beregnede værdi for mK_a er, inden for det fastlagte usikkerhedsinterval, i god overensstemmelse hermed:

$$\text{Matematisk usikkerhedsberegning:} \quad 1.003 \cdot 10^{-14} < K_a < 1.015 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{Tilnærmet usikkerhedsberegning:} \quad 1.00 \cdot 10^{-14} < K_a < 1.02 \cdot 10^{-14}$$

Som det fremgår af eksemplet, indebærer den matematiske usikkerhedsberegning efter proceduren (f) en del ekstra regnearbejde. En egentlig usikkerhedsberegning gennemføres derfor typisk ved opgaver, hvor det er af vigtighed at kende størrelsen af usikkerheden. Dette gælder f.eks. ved bearbejdning og tabellering af måleresultater.

I modsætning hertil kan en tilnærmet usikkerhedsberegning gennemføres under selve regneforløbet, uden at beregningsarbejdet derved øges i nævneværdig grad. Disse simple vurderinger af talmaterialet er derfor en naturlig del af enhver teknisk beregning.

Litteratur

Krüger, E.: *Usikkerhedsberegning ved fysiske målinger*, Jul. Gjellerups Forlag, København 1962.

Gordus, A.A.: *Analytical Chemistry*, Schaum's Outline Series in Science, McGraw-Hill Book Company, New York 1985

Kreyszig, E.: *Advanced Engineering Mathematics*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1972

2 Dimensionsanalyse

Ved løsning af teknisk-fysiske problemer er **dimensionsanalysen** et særdeles effektivt og alsidigt værktøj. Den efterfølgende, korte beskrivelse er tænkt som en introduktion til dette værktøj og – forhåbentlig – en inspiration til at opsøge en mere fuldstændig beskrivelse af metoden i den eksisterende litteratur. En egentlig gennemgang af dimensionsanalysens teori falder uden for rammerne af dette appendix.

Anvendelsesområder

Dimensionsanalysen er karakteriseret ved et overordentligt bredt spektrum af anvendelsesmuligheder – fra den rutinemæssige kontrol af et beregningsresultat til analysen af grundlæggende fænomener inden for den teoretiske fysik. Som eksempler på anvendelse af dimensionsanalyse ved løsning af praktiske ingeniøropgaver kan nævnes

- Kontrol af udledte formeludtryk ved undersøgelse af deres dimensionsmæssige homogenitet.
- Konvertering af beregningskonstanter og formeludtryk fra et enhedssystem til et andet.
- Understøtning af eksperimentelle undersøgelser ved valg af hensigtsmæssige forsøgsparametre og ved reduktion af parameterantal.
- Planlægning og analyse af modelforsøg, herunder formulering af betingelser for lighedannethed.
- Valg af hensigtsmæssige afbildningsformer ved gengivelse af fysiske lovmæssigheder eller forsøgsresultater.
- Udledning af fysiske lovmæssigheder der ikke kan beskrives ved brug af sædvanlige matematiske metoder.

Begrænsninger

Dimensionsanalysen kan supplere – men på ingen måde erstatte – erfaring og indsigt i fysiske lovmæssigheder. Som det vil fremgå af det følgende, kan det kræve en god portion intuition og indlevelse at udvælge et parametersæt, som entydigt kan beskrive et aktuelt fysisk fænomen. Et resultat kan naturligvis ikke blive korrekt, hvis det er beregnet ud fra fejlagtige fysiske forudsætninger; det indledende valg af parametre er derfor et vigtigt punkt ved enhver dimensionsanalyse. Resultatet af en dimensionsanalyse bør af samme grund altid efterprøves ved forsøg eller underbygges gennem en kritisk, numerisk vurdering.

Fysisk dimension

Det internationale SI-enhedsystem er baseret på følgende syv **grundstørrelser**: *længde, masse, tid, elektrisk strøm, temperatur, stofmængde og lysstyrke*. For

disse syv grundstørrelser symboliseres de tilhørende **grunddimensioner** formelt ved L, M, T, I, Θ , N og J.

Hørende til hver grundstørrelse er der defineret en praktisk måleenhed – den såkaldte **grundenhed**. Grundenheden for *længde* er således **meter**, og grundenheden for *masse* er **kilogram**. SI-enhedsystemet er baseret på følgende grundsystem af størrelser, dimensioner og enheder.

Grundstørrelse	Grundenhed	Symbol	Dimension
længde	meter	m	L
masse	kilogram	kg	M
tid	sekund	s	T
elektrisk strøm	ampere	A	I
termodynamisk temperatur	kelvin	K	Θ
stofmængde	mol	mol	N
lysstyrke	candela	cd	J

Ud fra SI-systemets syv grundenheder dannes **afledede enheder** for *alle* andre fysiske størrelser. Det gælder her, at enhver anden fysisk størrelse Q fremkommer som et potensprodukt af de grundstørrelser, der danner enhedssystemet. Enhver afledt fysisk størrelse Q kan derfor tilskrives en **dimension** $\dim Q$, bestemt ved

$$\dim Q = L^\alpha M^\beta T^\gamma I^\delta \Theta^\epsilon N^\zeta J^\eta \quad (a)$$

hvor eksponenterne ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) benævnes **dimensionsekspionter**. Én eller flere af disse eksponenter kan være nul; såfremt alle dimensionsekspionter er nul i en fysisk størrelse, har man specielt

$$\dim Q = L^0 M^0 T^0 I^0 \Theta^0 N^0 J^0 = 1 \quad (b)$$

og størrelsen siges i dette tilfælde at være **dimensionsløs**. Den følgende tabel angiver eksempler på $\dim Q$ for nogle hyppigt anvendte, afledede SI-størrelser.

Størrelse	Enhed	Symbol	Dimension
kraft	newton	N	$L M T^{-2}$
energi	joule	J	$L^2 M T^{-2}$
effekt	watt	W	$L^2 M T^{-3}$
tryk	pascal	Pa	$L^{-1} M T^{-2}$
elektrisk ladning	coulomb	C	TI
elektrisk spænding	volt	V	$L^2 M T^{-3} I^{-1}$
elektrisk modstand	ohm	Ω	$L^2 M T^{-3} I^{-2}$

Tabelværker indeholder mere omfattende oversigter over afledede SI-størrelser dimension; iøvrigt kan dimensionen af en fysisk størrelse simpelt udledes af definitions ligningen for den pågældende størrelse.

Dimensionstyper

Ved dimensionsanalyse er det vigtigt at skelne mellem følgende fire typer af størrelser – kvantiteter – der optræder i fysiske relationer

- **Dimensionale variable**: Er typisk afhængige eller uafhængige forsøgsvariable, der kan tilskrives en fysisk dimension. Eksempel: trykket p Pa med dimensionen ($L^{-1} M T^{-2}$) og volumen V m³ med dimensionen (L^3).
- **Dimensionale konstanter**: I mange fysiske relationer indgår konstanter der kan tilskrives en fysisk dimension. Den numeriske værdi af disse konstanter ændres *kun*, såfremt der skiftes til et andet enhedssystem. Eksempel: Gravitationskonstanten $G = 6.6720 \cdot 10^{-11} \text{ Nm}^2/\text{kg}^2$ med dimension ($L^3 M^{-1} T^{-2}$) og Gaskonstanten $R = 8.31441 \text{ J/mol K}$ med dimension ($L^2 M T^{-2} \Theta^{-1} N^{-1}$).

- **Dimensionsløse variable:** Angiver forhold mellem fysiske variable, som er dimensionsløse jf. betingelsen (b). Eksempel: Reynolds tal $Re = v\rho\ell/\eta$ (1) og Fouriertallet $Fo = \lambda\tau/\rho c\delta^2$ (1).
- **Dimensionsløse konstanter:** Angiver rene talstørrelser som indgår i en fysisk relation. Eksempel: 2π , $\frac{1}{2}$.

Ved opstilling af parameterlister er det vigtigt at indføre alle dimensionale konstanter, der indgår i det betragtede problem; erfaringsmæssigt overser man let disse størrelser, da de ikke optræder som "aktive" forsøgsvariable.

Dimensionshomogen ligning

I dimensionsanalysen forudsættes enhver ligning, der indeholder fysiske størrelser, at være **homogen** med hensyn til fysiske dimensioner. En fysisk ligning kan normalt opskrives som summen af to eller flere led

$$Q_1 + Q_2 + \dots = 0 \quad (c)$$

ligninger af denne art er dimensionshomogene såfremt leddene har *samme* fysiske dimension, dvs.

$$\dim Q_1 = \dim Q_2 = \dots \quad (d)$$

Efter (a) betyder dette, at dimensionen (L) har samme eksponent i alle led, at dimensionen (M) har samme eksponent i alle led etc.

Antag eksempelvis en genstand der falder frit under påvirkning af et tyngdefelt g . Efter faldtiden t er hastigheden v og den tilbagelagte vejstrækning s

$$v = gt; \quad \dim(v) = (L T^{-1}) \quad \dim(gt) = (L T^{-2})(T) = (L T^{-1}) \quad (e)$$

$$s = \frac{1}{2}gt^2; \quad \dim(s) = (L) \quad \dim(gt^2) = (L T^{-2})(T^2) = (L) \quad (f)$$

Disse to ligninger er både *numerisk korrekte* og *homogene* med hensyn til dimensioner. I modsætning hertil er ligningen

$$v + s = gt + \frac{1}{2}gt^2 \quad (g)$$

dimensionsmæssig *inhomogen*, idet dimensionerne $(L T^{-1})$ og (L) optræder i samme udtryk. Trods dette er ligning (g) *numerisk korrekt*: for ethvert t vil talværdien for venstresiden og højresiden være overensstemmende. Dette sidste eksempel bør man erindre sig, når man anvender dimensionsanalyse.

Buckingham's Pi-teorem

Det grundlæggende princip i dimensionsanalysen er: *-et givet sæt af dimensionale variable, der beskriver et fysisk fænomen, omskrives til et reduceret sæt af dimensionsløse variable.*

Af dette – tilsyneladende enkle – princip fremstår et særdeles effektivt og alsidigt analyseværktøj. Princippet er i begyndelsen af 1900-tallet udviklet til forskellige analytiske procedurer af bl.a. *Lord Rayleigh*, *Buckingham* og *Bridgman*. I det følgende vil vi anvende det såkaldte **Buckingham's Pi-teorem**, da dette teorem i sin formulering klart illustrerer det underliggende princip i analysen.

Antag et fysisk fænomen der, på én og kun én måde, kan beskrives fuldstændigt ved angivelse af p parametre: $\{P_1, P_2, P_3, \dots, P_p\}$ gennem et dimensionshomogent udtryk af formen

$$f(P_1, P_2, P_3, \dots, P_p) = 0 \quad (h)$$

samt at der blandt de p parametre er d dimensionsmæssigt uafhængige parametre, dvs. parametre, der ikke kan dannes ved kombination af de øvrige. Buckingham's Pi-teorem udsiger nu, at ethvert fysisk udtryk af denne form kan reduceres til en relation mellem $p - d$ uafhængige, dimensionsløse parametre

$$\Phi(\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_{p-d}) = 0 \quad (i)$$

Det oprindelige antal parametre kan med andre ord reduceres fra p til $p - d$. Antallet af **dimensionsmæssigt uafhængige** parametre vil normalt være lig med antallet af grunddimensioner i det aktuelle parametersæt; undtagelser herfra kan dog forekomme.

Tager vi det foran omtalte frie fald, ligning (e), som et eksempel, beskrives fænomenet ved $p = 3$ parametre, og det tilhørende formelle funktionsudtryk er: $f(v, g, t) = v - gt = 0$. Antallet af dimensionsmæssigt uafhængige parametre er $d = 2$; parametrene $t(T)$ og $v(LT^{-1})$ er her uafhængige mht. dimensioner. Efter Buckingham's Pi-teorem kan $f(v, g, t)$ reduceres til $p - d = 3 - 2 = 1$ dimensionsløs parameter. Den parameter vi aktuelt vil finde ved brug af teoremet er: $\Pi = (v/gt)$.

Sammenfattende har vi dermed

Buckingham's Pi-teorem (j)

Ethvert dimensionshomogent udtryk af formen

$$f(P_1, P_2, P_3, \dots, P_p) = 0$$

der med p uafhængige **dimensionale** parametre fuldstændigt beskriver et fysisk fænomen kan omskrives til et udtryk af formen

$$\Phi(\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_{p-d}) = 0$$

med $p - d$ uafhængige **dimensionsløse** parametre, hvor d angiver antallet af **dimensionsmæssigt uafhængige** parametre i udtrykket.

Buckingham's Pi-teorem er formuleret i 1914; det endelige bevis for teoremet's almenlydighed er først fremsat i 1922 af *Bridgman* (*Bridgman, P.W.: Dimensional Analysis*).

Bestemmelse af Pi-parametre

Anvendelsen af Buckingham's Pi-teorem kan ved første øjekast virke lidt uoverskuelig, når den beskrives formelt; som det senere vises gennem eksempler, er den praktiske manipulation med parametre dog af simpel art. Det anbefales under alle omstændigheder at sammenholde den formelle beskrivelse med et eller flere af de gennemregnede eksempler.

Antag, at der foreligger et fuldstændigt parametersæt $\{P_1, P_2, \dots, P_p\}$ med p dimensionale parametre, der beskriver et fysisk fænomen. Vi ønsker at omskrive dette sæt af P -parametre til et sæt af dimensionsløse Π -parametre efter Buckingham's teorem (j).

Det bemærkes først, at enhver dimensionsløs Π -parameter fremkommer som et produkt af udvalgte P -parametre, der er opløftet til passende potenser e . Denne betingelse kan alment formuleres ved

$$\dim(\Pi) = \dim(P_1^{e_1} \cdot P_2^{e_2} \cdot P_3^{e_3} \cdot \dots \cdot P_p^{e_p}) = 1 \quad (k)$$

De dimensionale P -parametre er selv dannet ved kombination af enhedssystemets grundenheder (L, M, T, \dots) ; efter potensopløftning er parametrenes dimension derfor bestemt af

$$\dim(P_1^{e_1}) = L^{\alpha_1 e_1} \cdot M^{\beta_1 e_1} \cdot T^{\gamma_1 e_1} \cdot \dots \quad (l)$$

$$\dim(P_2^{e_2}) = L^{\alpha_2 e_2} \cdot M^{\beta_2 e_2} \cdot T^{\gamma_2 e_2} \cdot \dots \quad \text{etc.}$$

En dimensionsløs Π -parameter fremkommer, når summen af dimensionseksponenterne er nul for de grunddimensioner, der indgår i ligningssystemet; eksponenterne $\{e_1, e_2, e_3, \dots\}$ må derfor tilfredsstille følgende **lineære, homogene** ligningssystem

De efterfølgende materialefysiske eksempler illustrerer forskellige sider af forløbet i en dimensionsanalyse. Eksemplerne er valgt således, at de illustrerer hovedprincipperne i et analyseforløb, og viser den praktiske anvendelse af det udviklede regelsæt.

Det må dog understreges, at et alsidigt værktøj som dimensionsanalysen kun kan tilegnes på én måde: gennem øvelse og ved selvstændigt arbejde med løsning af praktiske opgaver. Måtte disse få eksempler inspirere hertil!

■ Ikke-stationær, konvektiv afkøling af betontværsnit

Ved planlægning af støbearbejder i beton har man hyppigt brug for at vurdere opvarmings- eller afkølingsforløb for et betontværsnit. Til brug for vurderinger af denne art er der dels udarbejdet forskellige diagramblade og dels udviklet analytiske og numeriske beregningsmetoder (SBI – Anvisning 125: *Vinterstøbning af beton*; P.Freiesleben Hansen: *Dekrementmetoden*).

I det følgende eksempel vil vi undersøge, *hvorledes* resultatet af en dimensionsanalyse af et afkølingsforløb fremtræder, og sammenholde resultatet med den eksakte analytiske løsning til samme problem; herved vil dimensionsanalysens styrke og svagheder blive synlige.

Eksemplet illustrerer hovedprincipperne i en dimensionsanalyse, og viser samtidig anvendelsen af alle væsentlige metoder og regelsæt. Eksemplet er derfor gennemregnet ret detaljeret, således at det kan benyttes som paradigme for egne øvelser.

Opgave. Antag en plan, udstrakt, homogen betonvæg med tykkelsen 2δ , der i begyndelsestilstanden har temperaturen $\theta_0 > 0^\circ\text{C}$ overalt i tværsnittet. Til tidspunktet $\tau = 0$ anbringes væggen i omgivelser med en konstant temperatur $\theta_u = 0^\circ\text{C}$. Varmeovergangen mellem væggen overflade og omgivelserne sker ved **konvektion**.

Undersøg, hvilke fundamentale parametre der er bestemmende for afkølingsforløbet af det betragtede tværsnit, og foreslå en hensigtsmæssig grafisk afbildningsform for dette forløb!

Forudsætninger. Vi søger først at opstille en liste over de **dimensionale** parametre, der fuldstændigt kan beskrive et aktuelt afkølingsforløb. Til støtte for denne første udredning kan det være nyttigt at opdele hovedspørgsmålet i en række delspørgsmål.

- *Hvor stor er den varmemængde, der ialt skal fjernes fra tværsnittet?* Det samlede varmeindhold i tværsnittet er proportional med det betragtede betonvolumen; for 1 m^2 af væggen, er dette volumen proportional med væggens **karakteristiske dimension** δ . Varmeindholdet pr. volumen er ρc , hvor ρ er betonens **densitet** og c angiver betonens **massespecifikke varmekapacitet**. Som parameter benytter vi den volumetriske varmekapacitet ρc i det følgende. Endvidere er varmeindholdet proportional med den oprindelige temperaturforskel θ_0 mellem beton og omgivelser. Dette udpeger følgende P -parametre: $(\delta, \rho c, \theta_0)$.

- *Hvilke parametre er bestemmende for varmetransporten frem til væggen overflade?* Ved en given afkølingstilstand er transporthastigheden proportional med betonens **varmeledningstal** λ , proportional med en karakteristisk temperaturforskel $\Delta\theta$ og omvendt proportional med den karakteristiske dimension δ . Dette udpeger følgende P -parametre: $(\Delta\theta, \lambda, \delta)$.

- *Hvilke parametre er bestemmende for varmeoverførslen fra vægoverflade til omgivelser?* Ved en given afkølingstilstand er varmeoverførslen proportional med det **konvektive overgangstal** α og proportional med en karakteristisk temperaturforskel $\Delta\theta$. Dette udpeger følgende P -parametre: $(\alpha, \Delta\theta)$.

- *Hvilke parametre er nødvendige for at karakterisere et afkølingsforløb?* Et afkølingsforløb kan beskrives ved at angive en karakteristisk afkølingsgrad $\Delta\theta/\theta_0$ som funktion af afkølingstiden τ . Dette udpeger følgende P -parametre: $(\Delta\theta, \theta_0, \tau)$.

Ud fra disse overvejelser må vi forvente, at følgende dimensionale parametre er nødvendige for at beskrive et afkølingsforløb: $(\delta, \rho c, \theta_0, \lambda, \Delta\theta, \alpha, \tau)$. Sammenholdes dette med **Buckingham's Pi-teorem** (j) har vi dermed:

$$f(P_1, P_2, \dots, P_7) = f(\delta, \rho c, \theta_0, \lambda, \Delta\theta, \alpha, \tau) = 0 \quad (\text{p})$$

I dette udtryk indgår ialt 7 dimensionale variable; ved brug af Buckingham's Pi-teorem vil vi nu undersøge, hvilke dimensionsløse parametre der er indeholdt i udtrykket.

Løsning. For at bestemme de dimensionsløse Π -parametre opstilles det til (m) svarende homogene ligningssystem for de 7 parametre. Dimensionseksponenterne (α, β, \dots) i dette ligningssystem fremgår umiddelbart af P -parametrenes dimensioner, der er

$$\begin{aligned} \dim(\delta) &= L^1 & \dim(\lambda) &= L^1 M^1 T^{-3} \Theta^{-1} \\ \dim(\rho c) &= L^{-1} M^1 T^{-2} \Theta^{-1} & \dim(\Delta\theta) &= \Theta^1 \\ \dim(\tau) &= T^1 & \dim(\alpha) &= M^1 T^{-3} \Theta^{-1} \\ \dim(\theta) &= \Theta^1 & & \end{aligned}$$

Af hensyn til overskueligheden er det hensigtsmæssigt at ordne og opstille parametrenes dimensioner i følgende **dimensionsmatrix**

Dimension	uafhængige				afhængige		
	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7
L	0	0	-1	1	1	0	0
M	0	0	1	0	1	0	1
T	0	1	-2	0	-3	0	-3
Θ	1	0	-1	0	-1	1	-1
EkspONENT:	e_1	e_2	e_3	e_4	e_5	e_6	e_7
Parameter:	θ_0	τ	ρc	δ	λ	$\Delta\theta$	α

Ved dannelse af dimensionsmatrixen udtages og opskrives det maksimale antal **dimensionsmæssigt uafhængige** parametre i den venstre blok, og de resterende $(p - \varrho)$ afhængige parametre i højre blok. Af hensyn til de efterfølgende regninger bør man fortrinsvis vælge parametre med simple dimensioner som uafhængige. I den viste dimensionsmatrice er $(\theta_0, \tau, \rho c, \delta)$ valgt som uafhængige parametre, idet disse fire har specielt simple, indbyrdes uafhængige dimensioner.

Til hver af parametrene (P_1, P_2, \dots) i dimensionsmatrixen hører nu en ubekendt eksponent (e_1, e_2, \dots) ; dette indses ved at sammenholde dimensionsmatrixen med ligningssystemet (m). Rangens ϱ af ligningssystemet er 4. Ligningerne indeholder 7 ubekendte eksponenter. Matematisk betyder dette, at der eksisterer en 3-uendelighed af løsninger til ligningssystemet. Blandt disse løsninger bestemmes 3 partikulære løsninger på følgende måde.

Vi normerer først P_5 , der svarer til varmeledningstallet λ . Dette opnås ved at tilskrive den tilhørende eksponent e_5 værdien 1, og sætte de to resterende eksponenter e_6 og e_7 til nul. Herved fremkommer følgende **inhomogene** ligningssystem til bestemmelse af Π_1

$$\begin{cases} -1e_3 + 1e_4 = -1 \\ 1e_3 = -1 \\ 1e_2 - 2e_3 = 3 \\ 1e_1 - 1e_3 = 1 \end{cases} \quad \text{hvoraf} \quad \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ -2 \end{pmatrix} \quad (\text{q})$$

Det fundne løsningssæt fastlægger den dimensionsløse Π_1 jf. udtrykket (k)

$$\Pi_1 = P_1^{e_1} \cdot P_2^{e_2} \cdot P_3^{e_3} \cdot P_4^{e_4} \cdot P_5^1 = \theta_0^0 \cdot \tau^1 \cdot (\rho c)^{-1} \cdot \delta^{-2} \cdot \lambda^1 = \frac{\lambda \tau}{\rho c \delta^2} \quad (\text{r})$$

På tilsvarende måde bestemmes de dimensionsløse grupper Π_2 og Π_3 ved succesivt at tilskrive e_6 og e_7 værdien 1. Med det aktuelle antal parametre er det imidlertid simple at gennemføre denne sekvens af beregninger ved en matrixoperation. Betegnes delmatrixen med uafhængige eksponenter \mathbf{U} og delmatrixen med afhængige eksponenter \mathbf{A} , dvs.

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ -3 & 0 & -3 \\ -1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{s})$$

fås løsningen til de tre inhomogene ligningssystemer ved følgende simple matrixoperation

$$\mathbf{U}^{-1}(-\mathbf{A}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \\ 3 & 0 & 3 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & -1 \\ -2 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{t})$$

hvorefter de tre søjler i den beregnede matrix indeholder de søgte, partikulære løsnings-sæt (e_1, e_2, e_3, e_4); eksempelvis genfindes den tidligere bestemte løsning $\{0, 1, -1, -2\}$ som talsættet i første søjle.

Vi kan nu opskrive de tre søgte Π -parametre efter den procedure, der er benyttet i (r). Ved indsætning fremkommer følgende dimensionsløse grupper

$$\Phi(\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3) = \Phi\left(\frac{\lambda\tau}{\rho c \delta^2}, \frac{\Delta\theta}{\theta_0}, \frac{\alpha\tau}{\rho c \delta}\right) = 0 \quad (\text{u})$$

Et afkølingsforløb beskrives hensigtsmæssigt ved at angive den relative afkøling $\Delta\theta/\theta_0$ som funktion af en tidafhængig parameter. Ved anvendelse af **Regel 1** for omskrivning af Π -parametre fås

$$\Pi_2 = \Phi(\Pi_1, \Pi_3) \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta\theta}{\theta_0} = \Phi\left(\frac{\lambda\tau}{\rho c \delta^2}, \frac{\alpha\tau}{\rho c \delta}\right)$$

Parametren Π_3 kan tilsvarende gøres uafhængig af tiden τ ved division med Π_1 efter **Regel 2**

$$\Pi_2 = \Phi(\Pi_1, \Pi_3/\Pi_1) \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta\theta}{\theta_0} = \Phi\left(\frac{\lambda\tau}{\rho c \delta^2}, \frac{\alpha\delta}{\lambda}\right)$$

vi er dermed gennem dimensionsanalysen nået frem til følgende udsagn om et konvektivt afkølingsforløb for en plan væg

- Den relative afkølingsgrad ($\Delta\theta/\theta_0$) kan beskrives fuldstændigt som funktion af kun to uafhængige, dimensionsløse variable

$$\frac{\Delta\theta}{\theta_0} = \Phi\left(\frac{\lambda\tau}{\rho c \delta^2}, \frac{\alpha\delta}{\lambda}\right) \quad (\text{v})$$

- Afkølingsforløb kan hensigtsmæssigt afbildes i et koordinatsystem med **ordinat** ($\Delta\theta/\theta_0$) og med **abszisse** ($\lambda\tau/\rho c \delta^2$). For hver fastholdt værdi af ($\alpha\delta/\lambda$) fremkommer da et og kun et afkølingsforløb.

Diskussion. I det gennemregne eksempel har vi reduceret antallet af uafhængige variable fra 6 i det oprindelige udtryk (p) til kun 2 uafhængige variable i (v). Ved eksperimentelle undersøgelser indebærer dette en betragtelig reduktion af forsøgsomfanget. Antag – lidt firkantet – at det beskrevne fænomen ønskes undersøgt for 10 forskellige værdier af hver uafhængig variabel. Antallet af enkeltmålinger ville da være reduceret med en faktor: $10^6/10^2 = 10000$. Det kan med andre ord være en god investering at gennemføre en dimensionsanalyse *inden* man kaster sig ud i større eksperimentelle undersøgelser.

Gennem dimensionsanalysen er vi nået frem til to af de mest fundamentale parametre i teorien for konvektiv varmebalance, det er:

$$\text{Fouriertallet: } \mathbf{Fo} = \frac{\lambda\tau}{\rho c \delta^2}; \quad \text{Biottallet: } \mathbf{Bi} = \frac{\alpha\delta}{\lambda}$$

Fouriertallet \mathbf{Fo} er en generaliseret, dimensionsløs tidvariabel, og Biottallet \mathbf{Bi} er et dimensionsløst forhold mellem varmetransmissionsmodstanden (δ/λ) i vægtværsnit og den konvektive overgangsmodstand ($1/\alpha$) ved væggen overflade.

Ved analysen er vi imidlertid blevet efterladt med en ukendt funktion af disse to, dimensionsløse størrelser: $\Phi(\mathbf{Fo}, \mathbf{Bi})$ – og længere kan vi ikke komme af denne vej. Afslutningsvis er det dog interessant at sammenholde det opnåede resultat med den eksakte, matematiske løsning til problemet. For temperaturforløbet i midte af tværsnit fås gennem en ikke helt simpel analyse

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} = \Phi(\mathbf{Fo}, \mathbf{Bi}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin(\mu_n)}{\mu_n + \sin(\mu_n) \cos(\mu_n)} \cdot \exp(-\mu_n^2 \cdot \mathbf{Fo})$$

hvor: μ_n angiver den n 'te egen værdi i ligningen: $\mu_n = \mathbf{Bi} \cdot \cot(\mu_n)$.

Den ukendte funktion $\Phi(\mathbf{Fo}, \mathbf{Bi})$ har med andre ord form af en Fourierrække; anvendelse af dette udtryk indebærer en ret omfattende numerisk regning, bl.a. ved bestemmelse af egen værdierne μ_n . Den grafiske afbildning af $\Phi(\mathbf{Fo}, \mathbf{Bi})$ genfinder vi i det såkaldte **Temperatur Respons Diagram**.

■ Kapillar kohæsion i partikelsystemer

Erfaringsmæssigt ved vi, at et sandslot skal bygges af sand med et passende fugtindhold. Tørt sand risler blot ud i en kegleformet hob under påvirkning af tyngdekraften. Den indre **kohæsion**, der gør fugtigt sand formstabil, beror på vandets **overfladespænding**. Ved bestemte fugtindhold koncentrerer porevandet især omkring kontaktpunkter mellem de enkelte sandpartikler. Overfladespændingen dannes her **menisker** – konkave væskeoverflader – som fremkalder et undertryk i porevandet; det er dette undertryk, der fastholder partiklerne i de engang dannede kontaktpunkter.

Kapillar kohæsion af denne art er afgørende for mange af de fænomener, der behandles inden for materiallæren. Eksempelvis kan nævnes: revnedannelse ved **plastisk svind** i beton, **stabilitet** og **formbarhed** af keramiske materialer under oparbejdning, **udtørringssvind** i hærdnet beton og **bæreevne** af jordlag.

Der er imidlertid et forhold, der gør, at man let undervurderer eller helt overser betydningen af kapillar kohæsion: effekten er dimensionsafhængig! I en stenhob er effekten helt uden betydning, i en sandhob er effekten netop blevet mærkbar; betragter vi derimod partikler af mikroskopisk dimension, er de kapillære kohæsiionskræfter en helt dominerende egenskabsparameter. Det efterfølgende eksempel viser, hvorledes vi ved en dimensionsanalyse kan vurdere effektens dimensionsafhængighed.

Opgave. Antag et system af partikler med karakteristisk dimension δ . Partikelsystemet har et givet fugtindhold u ; de kapillære kohæsiionskræfter mellem partiklerne bevirker, at systemet udviser en karakteristisk kohæsiionsstyrke p .

Angiv kvalitativt, hvorledes kohæsiionsstyrken p må forventes at afhænge af partikeldimensionen δ i geometrisk ligedannede systemer med samme fugtindhold u !

Forudsætninger. Partikelsystemet forudsættes alene at være påvirket af kapillære kohæsiionskræfter; effekt af tyngdekræfter og elektriske overfladekræfter negligeres. Vandets overfladespænding betegnes σ . Systemets fugtindhold forudsættes at være konstant, og både partikelsystem og menisker forudsættes at være geometrisk ligedannede.

De bestemmende parametre i systemet er: (p, δ, σ); efter **Buckingham's Pi-teorem** (j) kan vi dermed opskrive den formelle funktion

$$f(P_1, P_2, \dots) = f(p, \delta, \sigma) = 0$$

med ialt tre dimensionale parametre.

Løsning. De dimensionsløse Π -parametre fastlægges ud fra det til (m) svarende, **homogene** ligningssystem for de aktuelle tre parametre. DimensionsekspONENTERNE (α, β, \dots) fremgår af parametrenes fysiske dimension, der er

$$\dim(p) = L^{-1}MT^{-2}; \quad \dim(\sigma) = MT^{-2}; \quad \dim(\delta) = L$$

Vi kan her udtage δ og σ som dimensionsmæssigt uafhængige parametre, og dermed danne følgende **dimensionsmatrix**

Dimension	uafhængige			afhængige		
	P_1	P_2		P_3		
L	1	0		-1		
M	0	1		1		
T	0	-2		-2		
EkspONENT:	e_1	e_2		e_3		
Parameter:	δ	σ		p		

Der er i dette tilfælde 3 ligninger, men kun 2 dimensionsmæssigt uafhængige parametre. Dette svarer til, at ligningssystemets rang er $\rho = 2$; det ses da også, at den sidste række i dimensionsmatricen kan elimineres ved en simpel rækkeoperation. Den søgte, partikulære løsning fås ved at tilskrive e_3 værdien 1, hvorved

$$\begin{cases} 1e_1 = 1 \\ 1e_2 = -1 \\ -2e_2 = 2 \end{cases} \quad \text{hvoraf} \quad \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Den dimensionsløse Π -parameter kan nu bestemmes ved brug af (k), og derefter indsættes i Buckingham's Φ -funktion

$$\Pi_1 = P_1^{e_1} \cdot P_2^{e_2} \cdot P_3^{e_3} = \delta^1 \cdot \sigma^{-1} \cdot p^1 = \frac{\delta p}{\sigma} \quad \Rightarrow \quad \Phi(\Pi_1) = \Phi\left(\frac{\delta p}{\sigma}\right) = 0$$

Omskrives dette sidste udtryk efter **Regel 1**, fås et kvalitativt udtryk for kohæsiionsstyrkens dimensionsafhængighed

$$\Pi_1 = \left(\frac{\delta p}{\sigma}\right) = \text{konstant} \quad \Rightarrow \quad p = \text{konstant} \cdot \left(\frac{\sigma}{\delta}\right)$$

Dimensionsanalysen viser, at i geometrisk ligedannede systemer er partikelsystemets kohæsiionsstyrke p proportional med overfladepændingen σ og omvendt proportional med partikeldimensionen δ .

Diskussion. En vejledende vurdering af den kapillære kohæsiionsstyrkes dimensionsafhængighed fås ved at sammenholde den karakteristiske dimension δ for nogle hyppigt forekommende partikelsystemer.

Partikelsystem	δ (m)	δ	$p/p(\text{sand})^*$
Betonsten	$\sim 10^{-2}$	~ 1 cm	~ 0.1
Betonsand	$\sim 10^{-3}$	~ 1 mm	~ 1
Portlandcement	$\sim 10^{-5}$	~ 10 μm	~ 100
Mikrosilica	$\sim 10^{-7}$	~ 100 nm	~ 10000

* I praktiske systemer vil der, udover den kapillære kohæsiion, optræde elektriske overfladekræfter, som kan spille en væsentlig rolle ved små partikeldimensioner.

Ved gennemregning af dette eksempel er den formelle procedure for bestemmelse af Π -parametre benyttet. I simple tilfælde kan de søgte dimensionsløse grupper i mange tilfælde bestemmes ved forsøg, dvs. ved at undersøge mulige parameterkombinationer. I eksemplet kan man f.eks. hurtigt overbevise sig om, at parametrene p , σ , δ kun kan kombineres på én måde til et dimensionsløst produkt, nemlig på formen: $\delta p/\sigma$. Ved gennemregning af større opgaver bør man dog altid opstille en dimensionsmatrix og bestemme Π -parametrene på en systematisk måde.

Litteratur

Bridgeman, P.W.: *Dimensional Analysis*, Yale University Press, New Haven 1963.

Focken, C.M.: *Dimensional Methods and their Applications*, Edward Arnold & Co., London 1953.

Huntley, H.E.: *Dimensional Analysis*, Dover Publications, Inc., New York 1967.

Laut, P.: *Indføring i Dimensionsanalyse og Modelteori*, Fysisk Laboratorium B og K, Danmarks Ingeniørakademi (uden årstal).

SBI-anvisning 125: *Vinterstøbning af beton*, Statens Byggeforskningsinstitut, 1982.

Freiesleben Hansen, P.: *Hærdeteknologi - 2, Dekrementmetoden*, Aalborg Portland CtO, 1978.

Dansk Standardiseringsråd: *Standarder for SI-enheder: Fysiske størrelser, måleenheder og symboler*, Håndbog 3, 1985.

3 Newton-Raphson iteration

Ved fysisk-kemiske beregninger optræder hyppigt **algebraiske** eller **transcendentale** ligninger af formen

$$f(x) = 0 \quad (\text{a})$$

Kan en ligning af formen (a) ikke løses eksplicit i x ved sædvanlige operationer, er man henvist til brug af numeriske løsningsmetoder. For ligninger af den nævnte form, der opfylder følgende betingelser

$$- \text{den afledede } f'(x) = \frac{df(x)}{dx} \text{ har en simpel form} \quad (\text{b})$$

$$- \text{den søgte rod kan tilnærmes med et simpelt udgangsskøn} \quad (\text{c})$$

er **Newton-Raphsons** iterationsmetode særlig egnet til numerisk beregning af rodens værdi. Ligninger, der opfylder disse betingelser, optræder f.eks. ved beregning efter **van der Waals' ligning**; er første skøn for den søgte rod fås i dette tilfælde ved anvendelse af **idealgasloven**.

Regneforskriften for numerisk rodbestemmelse efter Newton-Raphsons metode er

Newton-Raphson iteration

- (1) Den afledede $f'(x) = \frac{df(x)}{dx}$ bestemmes ved differentiation.
- (2) Et rimeligt udgangsskøn x_0 for den søgte rod fastlægges.
- (3) Roden tilnærmes med den ønskede nøjagtighed ved succesiv anvendelse af algoritmen:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad i = 0, 1, \dots, n$$

hvor x_{i+1} ved hver fremregning repræsenterer den næste approksimation til den søgte rod.

Med et passende udgangsskøn x_0 vil Newton-Raphsons iterationsmetode i de fleste tilfælde konvergere meget hurtigt. Anvendt i forbindelse med programmering kan korrektionen $|x_{i+1} - x_i|$ sammenholdes med et stille krav til nøjagtighed ε

$$|x_{i+1} - x_i| > \varepsilon \quad \text{fortsæt iteration}$$

$$|x_{i+1} - x_i| \leq \varepsilon \quad \text{afbryd iteration; rod} = x_{i+1}$$

Princippet ved iteration efter Newton-Raphsons metode fremgår af hosstående figur; som det ses af grafen, vil de succesivt beregnede værdier x_{i+1} angive skaringspunktet mellem akse $y = 0$ og tangenten til kurven $f(x)$ i punktet x_i .

Under de givne forudsætninger er metoden velegnet til programmering; som det fremgår af følgende beregningseksempel, kan iterationen også anvendes ved simpel håndregning.

Stofmængdeberegning, van der Waals ligning

En trykbeholder med volumen $V = 4 \ell$ er ved 20°C påfyldt kuldioxid $\text{CO}_2(\text{g})$ ved et tryk $p = 28.5 \text{ atm}$, svarende til $2.89 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. **Stofmængden** $n(\text{CO}_2)$ i beholderen ønskes beregnet ved anvendelse af van der Waals ligning

$$(p + a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^2) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

Med tabelværdier for van der Waals konstanterne a og b , fører dette til følgende algebraiske ligning i stofmængden n

$$f(n) = n^3 - 93.75 \cdot n^2 + 2.627 \cdot 10^3 \cdot n - 1.191 \cdot 10^4 = 0$$

Differentialkvotienten $f'(n)$ bestemmes

$$f'(n) = 3 \cdot n^2 - 187.5 \cdot n + 2.627 \cdot 10^3$$

Et udgangsskøn n_0 for den søgte rod i ligningen fås ved brug af idealgasloven

$$n_0 = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2.89 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 293.15 \text{ K}} = 4.74 \text{ mol}$$

Ved successiv anvendelse af Newton-Raphsons algoritme (3) findes derefter ved brug af udgangsskønnet $n_0 = 4.74$ mol

$$n_1 = n_0 - \frac{f(n_0)}{f'(n_0)}$$

$$n_1 = 4.74 - \frac{4.74^3 - 93.75 \cdot 4.74^2 + 2.627 \cdot 10^3 \cdot 4.74 - 1.191 \cdot 10^4}{3 \cdot 4.74^2 - 187.5 \cdot 4.74 + 2.627 \cdot 10^3} = 5.547 \text{ mol}$$

Gentages denne beregningsoperation, findes følgende konvergens

$$n_2 = 5.547 - \frac{f(5.547)}{f'(5.547)} = 5.578; \quad n_3 = 5.578 - \frac{f(5.578)}{f'(5.578)} = 5.578$$

Den søgte rod $n = 5.578$ mol er i dette tilfælde bestemt med 4 betydende cifre ved anden gennemregning.

Det her gennemregne talsæt refererer til *Eksempel 1.4: Accelereret prøvning af beton – karbonatiseringsegenskaber* i kapitel 1.

Litteratur

Margenau, H. & Murphy, G.M.: *Mathematics of Physics and Chemistry*, D.van Nostrand Company Inc., New York 1955.

4 Cramers formel

Lineære ligningssystemer af formen $Ax = b$ er almindeligt forekommende i praktiske beregningsopgaver. Ved løsning af sådanne ligningssystemer på lommeregner, kan man med fordel anvende **Cramers formel**, når der er tale om 2 eller 3 ubekendte. Fordelen ved denne løsningsmetode er bl.a., at indtastning og beregning kan udføres på en simpel og systematisk måde.

Betragter vi eksempelvis et ligningssystem med 2 ligninger og 2 ubekendte (x_1, x_2) , svarer matrixnotationen $Ax = b$ til ligningssystemet

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad \text{eller:} \quad \begin{cases} a_{11} \cdot x_1 + a_{12} \cdot x_2 = b_1 \\ a_{21} \cdot x_1 + a_{22} \cdot x_2 = b_2 \end{cases} \quad (\text{a})$$

For at løse dette ligningssystem kan vi f.eks. multiplicere den første ligning med (a_{22}) , multiplicere den anden ligning med $(-a_{12})$, og derefter addere de to fremkomne ligninger

$$(a_{11} \cdot a_{22} - a_{21} \cdot a_{12}) \cdot x_1 = (b_1 \cdot a_{22} - b_2 \cdot a_{12}) \quad (\text{b})$$

Ved denne operation har vi elimineret x_2 . Multipliceres tilsvarende den første ligning med $(-a_{21})$, den anden ligning med (a_{11}) , fås ved addition af de nu fremkomne ligninger

$$(a_{11} \cdot a_{22} - a_{21} \cdot a_{12}) \cdot x_2 = (b_2 \cdot a_{11} - b_1 \cdot a_{21}) \quad (\text{c})$$

Vi har nu tilsvarende elimineret x_1 . Hvis størrelsen $(a_{11} \cdot a_{22} - a_{21} \cdot a_{12}) \neq 0$, er de ubekendte (x_1, x_2) åbentbart bestemt af

$$x_1 = \frac{b_1 \cdot a_{22} - b_2 \cdot a_{12}}{a_{11} \cdot a_{22} - a_{21} \cdot a_{12}}; \quad x_2 = \frac{b_2 \cdot a_{11} - b_1 \cdot a_{21}}{a_{11} \cdot a_{22} - a_{21} \cdot a_{12}} \quad (\text{d})$$

I denne løsning ses nævneren at være $\det A$, dvs. **determinanten** til koefficientmatricen **A**. Tælleren til løsningen for x_1 er determinanten til **A**, såfremt den første søjle i **A** erstattes med elementerne i **b**. Tælleren i løsningen til x_2 er tilsvarende determinanten til **A**, såfremt den anden søjle erstattes med elementerne i **b**. For $b_1 = b_2 = 0$ udgør (a) et **homogent** ligningssystem, og har i det mindste

løsningen $x_1 = x_2 = 0$. Hvis b_1 og/eller $b_2 \neq 0$, udgør (a) et **inhomogent** ligningssystem; såfremt $\det A \neq 0$, er løsningen til dette inhomogene ligningssystem netop (d). For 2 ligninger med 2 ubekendte angives løsningen til det inhomogene ligningssystem ved **Cramers formel**

Cramers formel, 2 ubekendte

Bestemmelse af løsning til det lineære ligningssystem $Ax = b$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

$$(1) \text{ Beregn } D = \det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11} \cdot a_{22} - a_{21} \cdot a_{12}$$

Såfremt $D = 0$ er der ingen løsning; hvis $D \neq 0$

$$(2) \text{ Beregn: } D_1 = \begin{vmatrix} b_1 & a_{12} \\ b_2 & a_{22} \end{vmatrix} \quad \text{og } D_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & b_1 \\ a_{21} & b_2 \end{vmatrix}$$

$$(3) \text{ Løsningen til ligningssystem: } x_1 = D_1/D; \quad x_2 = D_2/D$$

Cramers formel kan generaliseres for alle $n \geq 2$. Som løsningsmetode er formelen dog mindre egnet for $n \geq 3$. For 3 ligninger med 3 ubekendte (x_1, x_2, x_3) bestemmes løsningen ved

Cramers formel, 3 ubekendte

Bestemmelse af løsning til det lineære ligningssystem $Ax = b$

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$$

$$(1) \text{ Beregn } D = \det A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

Såfremt $D = 0$ er der ingen løsning; hvis $D \neq 0$ beregnes:

$$(2) D_1 = \begin{vmatrix} b_1 & a_{12} & a_{13} \\ b_2 & a_{22} & a_{23} \\ b_3 & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}; \quad D_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & b_1 & a_{13} \\ a_{21} & b_2 & a_{23} \\ a_{31} & b_3 & a_{33} \end{vmatrix}; \quad D_3 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & b_2 \\ a_{31} & a_{32} & b_3 \end{vmatrix}$$

$$(3) \text{ Løsningen til ligningssystem: } x_1 = D_1/D; \quad x_2 = D_2/D; \quad x_3 = D_3/D$$

■ Løsning af lineært ligningssystem

Følgende lineære ligningssystem af formen $Ax = b$ er givet:

$$\begin{pmatrix} 1.3 & 4.1 \\ 3.8 & 10.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 32.32 \\ 86.16 \end{pmatrix}$$

Bestem ved brug af **Cramers formel** de ubekendte (x_1, x_2) !

Løsning. Beregningerne gennemføres efter den angivne procedure for 2 ubekendte

$$(1) D = \det A = \begin{vmatrix} 1.3 & 4.1 \\ 3.8 & 10.5 \end{vmatrix} = -1.93 \neq 0 \quad \Rightarrow \text{løsning efter (2)}$$

$$(2) D_1 = \begin{vmatrix} 32.32 & 4.1 \\ 86.16 & 10.5 \end{vmatrix} = -13.896; \quad D_2 = \begin{vmatrix} 1.3 & 32.32 \\ 3.8 & 86.16 \end{vmatrix} = -10.808$$

$$(3) \quad x_1 = D_1/D = -13.896/(-1.93) = 7.2 \quad x_2 = D_2/D = -10.808/(-1.93) = 5.6$$

Den søgte løsning er dermed: $(x_1, x_2) = (7.2, 5.6)$

Cramers formel er som nævnt kun egnet til løsning af ligningssystemer med 2 eller 3 ubekendte; fordelene ved denne løsningsmetode er den klare systematik ved indtastning på lommeregner. Ved løsning af lineære ligningssystemer med flere ubekendte anvendes andre metoder som f.eks. **Gauss elimination**.

Litteratur

Kreyszig, E.: *Advanced Engineering Mathematics*, John Wiley & Sons Inc., New York 1972.

Larsen, K.E. & Winge, P.: *Lineær algebra*, Danmarks Ingeniørakademi, Bygningsafdelingen, Lyngby 1978.

5 Lineær regression

Bearbejdning af forsøgsresultater er et vigtigt led i al materialprøvning. Ved undersøgelser med et udviklingsmæssigt sigte kan analysen af et forsøgsmateriale stille betydelige krav til den udøvende. Det kan være tale om, at en teori skal afprøves – om eksperimentel bestemmelse af fysiske parametre – eller om udvikling af nye beregningsmetoder. Ved opgaver af denne art er **lineær regression** et uundværligt beregningsværktøj.

Antag, at der for n værdier af en **uafhængig** variabel $X(X_1, X_2, \dots, X_k)$ er målt de tilhørende værdier af en **afhængig** variabel Y . Den afhængige variabel Y forudsættes at kunne udtrykkes ved en linearkombination af X

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_kX_k + \varepsilon \quad (\varepsilon = \text{residual}) \quad (a)$$

Ud fra dette forsøgsmateriale ønskes koefficienterne $(a_0, a_1, a_2, \dots, a_k)$ bestemt således, at **Summen af Afvigelseernes Kvadrat (SAK)** antager sin mindsteværdi

$$SAK = \sum_{i=1}^n (Y_i - (a_0 + a_1X_{i,1} + a_2X_{i,2} + \dots + a_kX_{i,k}))^2 = \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i)^2 \quad (b)$$

Afvigelsen ε_i mellem estimeret værdi og målt værdi, kaldes **residualet**. I det følgende vil vi se på den regnetekniske løsning af denne opgave i form af et simpelt eksempel.

Antag, at der ved forsøg er fundet n værdier af den afhængige variabel Y , og at disse forventes at kunne beskrives ved en linearkombination af formen: $a_0 + a_1X_1 + a_2X_2$, hvor X_1, X_2 er uafhængige variable. Eksempelvis kunne Y angive en betons 14-døgnsstyrke – der er en afhængig variabel – og X_1, X_2 kunne være betonens v/c -forhold hhv. luftindhold – der er uafhængige forsøgsvariable. De n forsøgsresultater repræsenterer nu et lineært ligningssystem af formen

$$\begin{aligned} Y_1 &= a_0 + a_1X_{1,1} + a_2X_{1,2} + \varepsilon_1 \\ Y_2 &= a_0 + a_1X_{2,1} + a_2X_{2,2} + \varepsilon_2 \\ Y_3 &= a_0 + a_1X_{3,1} + a_2X_{3,2} + \varepsilon_3 \\ &\vdots \\ Y_n &= a_0 + a_1X_{n,1} + a_2X_{n,2} + \varepsilon_n \end{aligned} \quad (c)$$

For $n > 3$ vil dette ligningssystem være **overbestemt**. Koefficienterne (a_0, a_1, a_2) søges nu fastlagt således, at summen af afvigelseernes kvadrat SAK efter (b) antager sin minimumsværdi.

Inden vi løser denne opgave bemærkes det, at ligningssystemet (c) kan udtrykkes mere overskueligt på matrixformen: $Y = Xk + \varepsilon$, hvor

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix}; \quad X = \begin{pmatrix} 1 & X_{1,1} & X_{1,2} \\ 1 & X_{2,1} & X_{2,2} \\ 1 & X_{3,1} & X_{3,2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & X_{n,1} & X_{n,2} \end{pmatrix}; \quad k = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}; \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}$$

Vi søger nu at fastlægge koefficienterne (a_0, a_1, a_2) således, at summen af afvigelseernes kvadrat (b) får minimum. For at tilfredsstille dette krav, skal koefficienterne (a_0, a_1, a_2) åbentbart opfylde følgende tre betingelser

$$\frac{\partial}{\partial a_0} \left(\sum_{i=1}^n (Y_i - (a_0 + a_1X_{i,1} + a_2X_{i,2}))^2 \right) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial a_1} \left(\sum_{i=1}^n (Y_i - (a_0 + a_1X_{i,1} + a_2X_{i,2}))^2 \right) = 0 \quad (d)$$

$$\frac{\partial}{\partial a_2} \left(\sum_{i=1}^n (Y_i - (a_0 + a_1X_{i,1} + a_2X_{i,2}))^2 \right) = 0$$

Ved sædvanlig differentiation, og efter omordning af led, går ligningssystemet (d) over i den såkaldte **normalligning** for ligningerne (c)

$$\begin{pmatrix} n & \sum X_1 & \sum X_2 \\ \sum X_1 & \sum X_1^2 & \sum X_1X_2 \\ \sum X_2 & \sum X_1X_2 & \sum X_2^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum Y \\ \sum YX_1 \\ \sum YX_2 \end{pmatrix} \quad (e)$$

hvor summationen Σ er underforstået at gå over alle n forsøgssæt. Den dannede normalligning vil være en regulær, kvadratisk matrix.

Sammenholdes normalligningen (e) med det oprindelige ligningssystem på matrixform, ses normalligningen at kunne udtrykkes ved

$$X^T X k = X^T Y \quad (f)$$

hvor X^T angiver den **transponerede** matrix X . Ligningssystemet (f) fastlægger (a_0, a_1, a_2) således, at kravet om minimum for afvigelseernes kvadrat SAK i (c) opfyldes. Såfremt der ikke er tale om singularitet, dvs. $\det(X^T X) \neq 0$, kan den formelle løsning til dette ligningssystem umiddelbart opskrives; med brug af den indførte matrixnotation, bliver løsningen

$$k = (X^T X)^{-1} (X^T Y) \quad (g)$$

Vi har her udviklet løsningen for et eksempel med den uafhængige variabel $X(X_1, X_2)$; løsningen (g) er imidlertid almenlydig, uanset antallet k af uafhængige variable $X(X_1, \dots, X_k)$ i et foreliggende problem. Sammenfattende har vi dermed følgende procedure for bestemmelse af koefficienterne $k = \{a_0, a_1, \dots, a_k\}$ ved lineær regression

Lineær regression, koefficientbestemmelse

Der foreligger et forsøgsmateriale med n talsæt; den **afhængige** variabel Y søges udtrykt ved en linearkombination af den **uafhængige** variabel X ved

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_kX_k + \varepsilon \quad (n \geq k + 1)$$

således at $SAK = \sum(\varepsilon^2)$ antager sin mindsteværdi.

(1) Opskriv matricerne:

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix}; \quad X = \begin{pmatrix} 1 & X_{1.1} & X_{1.2} & \dots & X_{1.k} \\ 1 & X_{2.1} & X_{2.2} & \dots & X_{2.k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & X_{n.1} & X_{n.2} & \dots & X_{n.k} \end{pmatrix}; \quad k = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_k \end{pmatrix}$$

(2) Dan ligningssystemet:

$$X^T X k = X^T Y$$

(3) Bestem de søgte koefficienter $k = \{a_0, a_1, \dots, a_k\}$ ved beregningen:

$$k = (X^T X)^{-1} (X^T Y)$$

eller ved simpel løsning af det lineære ligningssystem under pkt. (2).

Ved løsning af praktiske opgaver kan de uafhængige variable $X_1 \dots X_k$ være indbyrdes korrelerede. Dette er f.eks. tilfældet, såfremt to eller flere af de uafhængige variable er funktioner af en fælles parameter. Termodynamiske relationer er f.eks. hyppigt af formen:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot f_1(T) + a_2 \cdot f_2(T) + \dots + a_k \cdot f_k(T)$$

hvor T angiver den termodynamiske temperatur K . Den angivne procedure for lineær regression kan dog også anvendes i disse tilfælde, hvor der er tale om partiel korrelation mellem de uafhængige variable. Vedr. teorien for partiel korrelation henvises til speciallitteraturen

Den benyttede matrix-algebra ved beregning af koefficientmatricen k er især fordelagtig ved programmering af lineær regression på edb. Såfremt antallet af uafhængige variable X_k overstiger 3 eller 4, er det i mange tilfælde fordelagtigt at løse ligningssystemet (3) ved **Gauss elimination** frem for at invertere matricen $X^T X$ på traditionel vis.

■ Kraft-fibervinklens indflydelse på træes trykstyrke

Træs trykstyrke afhænger af vinklen γ mellem **kraftretning** og **fiberretning**. Belastes træ i fiberretningen, dvs. med $\gamma = 0$, har det trykstyrken $\sigma_\gamma = \sigma_0$. Belastes det vinkelret på fibrene, har det trykstyrken $\sigma_\gamma = \sigma_{90}$. Det gælder alment, at styrken i tværretningen ($\gamma = 90^\circ$) er betydeligt lavere end styrken i fiberretningen ($\gamma = 0^\circ$). Ved dimensionering af trækonstruktioner er det derfor nødvendigt at tage hensyn til kraft-fiberretningens indflydelse på styrken.

Et hyppigt anvendt udtryk for trykstyrkens afhængighed af kraft-fibervinklen γ er den såkaldte **sinusformel**

$$\sigma_\gamma = \sigma_0 - (\sigma_0 - \sigma_{90}) \cdot \sin(\gamma)$$

hvor σ_0 og σ_{90} angiver trykstyrken i fiberretningen ($\gamma = 0^\circ$) hhv. trykstyrken vinkelret på fiberretningen ($\gamma = 90^\circ$), og σ_γ angiver trykstyrken ved vinklen γ mellem kraftretning og fiberretning.

Opgave. Der foreligger følgende måleresultater for trykstyrken σ_γ ved forskellige vinkler γ mellem kraft- og fiberretning for et undersøgt parti af gran

γ	0	0	18	33	62	90	90	σ
σ_γ	48.6	49.5	36.1	25.6	11.2	6.2	6.8	MPa

Bestem ud fra disse måleresultater konstanterne (σ_0, σ_{90}) i sinusformlen, således at summen af afvigelses kvadrat SAK mellem forsøgsdata og værdier beregnet ud fra sinusformlen får minimum.

Løsning. Vi bestemmer de søgte konstanter ved lineær regression med følgende substitutioner:

$$Y_i = \sigma_{\gamma_i} \quad a_0 = \sigma_0 \quad a_1 = -(\sigma_0 - \sigma_{90}) \quad X_{i,1} = \sin(\gamma_i)$$

Efter procedurans pkt.(1) opskrives nu følgende matricer:

$$Y = \begin{pmatrix} 48.6 \\ 49.5 \\ 36.1 \\ 25.6 \\ 11.2 \\ 6.2 \\ 6.8 \end{pmatrix}; \quad X = \begin{pmatrix} 1 & 0.00 \\ 1 & 0.00 \\ 1 & 0.31 \\ 1 & 0.54 \\ 1 & 0.88 \\ 1 & 1.00 \\ 1 & 1.00 \end{pmatrix}; \quad k = \begin{pmatrix} \sigma_0 \\ -(\sigma_0 - \sigma_{90}) \end{pmatrix}$$

Efter procedurans pkt.(2) multipliceres X og Y dernæst med den transponerede matricen X^T . Ved denne operation fremkommer **normalligningen** på formen (e)

$$(X^T X)k = X^T Y$$

$$\begin{pmatrix} 7.00 & 3.73 \\ 3.73 & 3.16 \end{pmatrix} k = \begin{pmatrix} 184.00 \\ 47.87 \end{pmatrix}$$

Efter procedurans pkt.(3) bestemmes den reciproke matrix $(X^T X)^{-1}$ af

$$(X^T X)^{-1} = (7.00 \cdot 3.16 - 3.73^2)^{-1} \cdot \begin{pmatrix} 3.16 & -3.73 \\ -3.73 & 7.00 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.385 & -0.454 \\ -0.454 & 0.853 \end{pmatrix}$$

$$\text{hvoraf: } k = \begin{pmatrix} \sigma_0 \\ -(\sigma_0 - \sigma_{90}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.385 & -0.454 \\ -0.454 & 0.853 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 184.00 \\ 47.87 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 49.1 \\ -42.7 \end{pmatrix}$$

Den søgte løsning er dermed: $\sigma_0 = 49.1$ MPa; $\sigma_{90} = 49.1 - 42.7 = 6.4$ MPa

$$\text{Sinusformel: } \sigma_\gamma = 49.1 - 42.7 \cdot \sin(\gamma) \text{ MPa}$$

Litteratur

Edwards, A.L.: *Linear Regression and Correlation*, W.H.Freeman and Company, New York 1984.

Edwards, A.L.: *Multiple Regression and the Analysis of Variance and Covariance*, W.H.Freeman and Company, San Francisco, 1979.

Mohr, G. & Winge, P.: *Usikre størrelser*, Danmarks Ingeniørakademi, Bygningsafdelingen, Lyngby 1988.

Hansen, P.S. m.fl.: *Lineær algebra - Datamatorienteret*, Matematisk Institut, Numerisk Institut, Danmarks Tekniske Højskole, Lyngby 1985.

Larsen, K.E. & Winge, P.: *Lineær algebra*, Danmarks Ingeniørakademi, Bygningsafdelingen, Lyngby 1978.

6 Eksakt differential

Ved termodynamiske beregninger stilles man ofte over for at skulle bestemme værdien af en funktion $u(x, y)$ ved to tilstande (x_1, y_1) og (x_2, y_2) ved integration af et udtryk af formen

$$du(x, y) = M(x, y) dx + N(x, y) dy \quad (\text{a})$$

mellem grænserne u_1 og u_2 . De integraler der herunder optræder, er af formen

$$\int_{x_1}^{x_2} M(x, y) dx \quad \text{og} \quad \int_{y_1}^{y_2} N(x, y) dy \quad (\text{b})$$

Integraler af formen (b) er uden mening, hvis ikke y kan elimineres i $M(x, y)$ ved en relation $y = f(x)$, og tilsvarende at x kan elimineres i $N(x, y)$ ved en relation $x = g(y)$. Denne eliminering svarer til, at der entydigt defineres en integrationsvej i xy -planen; integralet (b) benævnes derfor et **linieintegral**. I almindelighed kan der defineres forskellige linieintegraler fra u_1 til u_2 , der giver hver sin værdi.

Såfremt (a) er et **eksakt differential** af $u(x, y)$, har linieintegralet fra u_1 til u_2 særlige egenskaber. Differential (a) siges at være et eksakt differential af $u(x, y)$, såfremt det overalt i definitionsområdet gælder at

$$du(x, y) = \left(\frac{\partial u(x, y)}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u(x, y)}{\partial y}\right)_x dy \quad (\text{c})$$

Denne betingelse er opfyldt, og (a) er et eksakt differential, såfremt det gælder at

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial u(x, y)^2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \quad (\text{c})$$

idet rækkefølgen af differentiationen kan vælges vilkårligt. Udtrykket (c) kan benyttes til undersøgelse af, om et foreliggende differential af formen (a) er eksakt. De særlige egenskaber der er knyttet til et eksakt differential er sammenfattet i det følgende

Linieintegral af eksakt differential (d)

(1) $du(x, y) = M(x, y) dx + N(x, y) dy$ er et **eksakt differential** såfremt

$$\left(\frac{\partial M(x, y)}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N(x, y)}{\partial x}\right)_y$$

(2) for et eksakt differential $du(x, y)$ gælder det at

$$\int_{(1)}^{(2)} du(x, y) = u(x_2, y_2) - u(x_1, y_1)$$

dvs. linieintegralets værdi er **uafhængig** af den valgte integrationsvej.

(3) såfremt $du(x, y)$ er et eksakt differential, vil integration langs en lukket kurve give værdien 0:

$$\oint du(x, y) = 0$$

I termodynamikken optræder eksakte differentialer i form af såkaldte **tilstandsvariable** og **tilstandsfunktioner**; de særlige egenskaber (2) og (3) for disse differentialer er fundamentale i den termodynamiske analyse.

En simpel forestilling om begrebet "eksakt differential" kan fås af følgende, jordnære eksempel: I et kuperet terræn er der afmærket et punkt (1) og et punkt

(2). En variabel $h(x, y)$, der angiver højdekøten i terrænet som funktion af xy -koordinaten, er analog til det der i termodynamikken betegnes en **tilstandsvariabel**. Differential (a) er et eksakt differential, idet det åbentbart gælder at

$$\int_{(1)}^{(2)} dh(x, y) = \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{\partial h(x, y)}{\partial x}\right)_y dx + \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{\partial h(x, y)}{\partial y}\right)_x dy = h(2) - h(1)$$

Uafhængig af den valgte integrationsvej fra punkt (1) til punkt (2), er tilvæksten i højdekote $h(2) - h(1)$ den samme. Et ikke-eksakt differential kan i denne sammenhæng være repræsenteret ved differential (a) af den vejlængde man følger fra punkt (1) til punkt (2). Den resulterende vejlængde vil helt åbentbart være bestemt af den valgte integrationsvej, dvs. af den rute man vælger i terrænet.

■ Tilstandsændring, ideal gas

Inden for termodynamikken optræder eksakte og ikke-eksakte differentialer i en række sammenhænge. I det følgende betragtes et system bestående af n mol af en ideal gas. Systemets tilstand beskrives ved **idealgasloven**

$$pV = nRT \quad (\text{e})$$

Ved en infinitesimal tilstandsændring øges gassens volumen med dV ; der udføres herunder et arbejde dW på systemet. Undersøg om dV og/eller dW er eksakte differentialer efter betingelsen (1)!

Løsning. Af idealgasloven (e) følger, at $V = f(p, T)$; differential (a) kan dermed udtrykkes på formen

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (\text{f})$$

Ved anvendelse af gasloven (e) kan de partielle differentialer indføres heri, og vi får

$$dV = \left(\frac{nR}{p}\right) dT + \left(-\frac{nRT}{p^2}\right) dp = M(p, T) \cdot dT + N(p, T) \cdot dp \quad (\text{g})$$

For at afgøre, om dV er et eksakt differential anvendes relationen (d) på dette differential

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nR}{p}\right)_T = -\frac{nR}{p^2}; \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{nRT}{p^2}\right)_p = -\frac{nR}{p^2}$$

Differential (g) er derfor et eksakt differential, og gassens volumen V er – i overensstemmelse med alle erfaringer – en **tilstandsfunktion** i termodynamisk forstand.

Betrages det volumenarbejde $dW = -p \cdot dV$ omgivelserne udfører på systemet under processen, har vi ud fra det foranstående

$$dW = -p \cdot dV = -nR dT + \left(\frac{nRT}{p}\right) dp$$

Ved anvendelse af betingelsen (d) afprøves nu, om dW er et eksakt differential

$$\frac{\partial}{\partial p} (-nR) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p}\right)_p = \frac{nR}{p} \neq 0$$

Differential (g) opfylder således ikke betingelsen for et eksakt differential. I overensstemmelse hermed er arbejdet $W_{1,2}$ ved en tilstandsændring afhængig af procesvejen; i termodynamisk forstand er arbejde W derfor ikke en tilstandsvariabel. I hovedteksten benyttes derfor symbolet δW i stedet for dW for differential af det termodynamiske arbejde W .

Litteratur

Kreyszig, E.: *Advanced Engineering Mathematics*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1972.

Margenau, H. & Murphy, G.M.: *The Mathematics of Physics and Chemistry*, D. van Nostrand Company Inc., New York 1955.

7 Gradientfelt

Et **skalarfelt** $\Phi(x, y, z)$ angiver et område i rummet, hvori ethvert punkt (x, y, z) kan tilskrives en skalar værdi $\Phi(x, y, z)$. Som et simpelt, men illustrativt eksempel på et skalarfelt, kan nævnes temperaturfordelingen $\theta(x, y, z)$ i atmosfæren til et givet tidspunkt.

Et **vektorfelt** $f(x, y, z)$ angiver et område i rummet, hvori ethvert punkt (x, y, z) kan tilskrives en vektorstørrelse $f(x, y, z)$. Et vektorfelt kan illustreres ved vindhastighedens fordeling $v(x, y, z)$ i atmosfæren til et givet tidspunkt.

Gradienten af en kontinuert og differentiabel skalarfunktion $\Phi(x, y, z)$ er defineret på følgende måde

Gradient af skalarfunktion (a)

$$\text{grad } \Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \mathbf{k}$$

hvor: $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ angiver enhedsvektorerne i koordinatsystemets hovedretninger x, y, z .

Som det fremgår af denne definition, angiver **grad** Φ af en skalarfunktion $\Phi(x, y, z)$ selv et vektorfelt, det såkaldte **gradientfelt** hørende til skalarfeltet.

Man udtrykker ofte i litteraturen **grad** Φ ved anvendelse af den symbolske **differentialoperator** ∇ ("nabla"), der er defineret ved

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \quad (\text{b})$$

Vi har dermed følgende almindelige notationsform for gradienten af en skalarfunktion

Notation for gradient af skalarfunktion (c)

$$\text{grad } \Phi = \nabla \Phi = \left(\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \right) \Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \mathbf{k}$$

Anvendelse af nabla-operatoren betyder en lidt kortere skrivemåde for gradienten af Φ . Det erindres igen, at **nabla** ∇ er en **lineær differentialoperator**, der ved operation på en skalarfunktion danner en vektorfunktion; ∇ må således ikke i sig selv opfattes som en vektorstørrelse.

Inden for fysikken optræder gradienten af skalarfunktioner i en række sammenhænge; vi vil derfor kort fremhæve nogle vigtige egenskaber ved denne størrelse. Antag en kontinuert og differentiabel skalarfunktion $\Phi(x, y, z)$ i et område af rummet. Gennem området er givet en kurve $C(s)$ gennem et punkt Q . **Enhedsstangentvektoren** \mathbf{T} til kurven i Q kan da udtrykkes ved

$$\mathbf{T} = \frac{dx}{ds} \mathbf{i} + \frac{dy}{ds} \mathbf{j} + \frac{dz}{ds} \mathbf{k} \quad (\text{c})$$

Udtrykker vi ved sædvanlig differentiation skalarfeltets differential i kurvepunktet Q , fås

$$\frac{d\Phi}{ds} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \frac{dx}{ds} + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) \frac{dy}{ds} + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) \frac{dz}{ds} \quad (\text{d})$$

Sammenholdes udtrykket (d) med (a) og (c), ses differentialen af Φ i punktet Q at kunne udtrykkes som **skalarproduktet** af **grad** Φ og enhedsstangentvektoren \mathbf{T} i dette punkt; vi har med andre ord at

$$\frac{d\Phi}{ds} = \text{grad } \Phi \cdot \mathbf{T} = \nabla \Phi \cdot \mathbf{T} \quad (\text{e})$$

differentialen af et skalarfelt Φ i et punkt $Q(x, y, z)$ i en retning givet ved enhedsvektoren \mathbf{T} er lig med skalarproduktet af **grad** Φ og \mathbf{T} i punktet Q .

Det skalare produkt $\nabla \Phi \cdot \mathbf{T}$ i (e) kan udtrykkes ved vinklen θ mellem gradientvektoren og enhedsvektoren \mathbf{T} i punktet Q

$$\frac{d\Phi}{ds} = \nabla \Phi \cdot \mathbf{T} = |\nabla \Phi| \cdot |\mathbf{T}| \cdot \cos(\theta) \quad (\text{f})$$

Det ses heraf, at $\cos(\theta)$, og dermed differentialen antager sin største værdi for $\theta = 0$, dvs. når \mathbf{T} har samme retning som **grad** Φ

$$\max\left(\frac{d\Phi}{ds}\right) = |\text{grad } \Phi| = |\nabla \Phi| \quad (\text{g})$$

Tilsvarende ses af (f), at differentialen antager værdien 0 for $\cos(\theta) = 0$, dvs. for alle retninger vinkelret på gradientvektoren i punktet Q . Matematisk betyder dette, at gradienten overalt er **normal** til de **niveauflader** i rummet, hvor skalarfeltet $\Phi(x, y, z)$ er konstant. Sammenfattende har vi dermed

Gradientvektorens egenskaber (h)

I et punkt $Q(x, y, z)$, der tilhører et kontinuert, differentiabelt skalarfelt $\Phi(x, y, z)$, gælder følgende

- (1) Gradientvektoren **grad** Φ angiver den **retning**, hvori det retningsbestemte differential $\frac{d\Phi}{ds}$ antager sin størsteværdi.
- (2) Gradientvektorens numeriske værdi $|\text{grad } \Phi|$ angiver **størrelsen** af skalarfeltets retningsbestemte differential $\max\left(\frac{d\Phi}{ds}\right)$.
- (3) Gradientvektoren **grad** Φ er **normal** til den niveauflade gennem punktet $Q(x, y, z)$, der er givet ved $\Phi(x, y, z) = \text{konstant}$.

De her omtalte egenskaber ved gradienten af et skalarfelt udnyttes bl.a. ved definition af **potentialfelter** inden for fysikken. Af udtrykket (e) fremgår, at kurveintegralet fra et punkt $A(x, y, z)$ til et punkt $B(x, y, z)$ i feltet er bestemt ved

$$\int_A^B d\Phi = \int_A^B \text{grad } \Phi \cdot ds = \Phi(B) - \Phi(A) \quad (\text{i})$$

Kurveintegralets værdi er således lig med differensen mellem skalarfeltets værdi i punkt B og punkt A , uafhængig af den valgte integrationsvej. Heraf følger specielt, at kurveintegralet langs en lukket kurve $ABCA$ er 0.

Integral af gradientfelt (j)

$$\int_A^B \text{grad } \Phi \cdot ds = \Phi(B) - \Phi(A); \quad \oint \text{grad } \Phi \cdot ds = 0$$

En række af de **kraftfelter**, der optræder inden for fysikken, kan beskrives som gradienter af et skalarfelt $\Phi(x, y, z)$. Med negativt fortegn angiver skalarfeltet det såkaldte **potentialfelt**, hørende til det aktuelle kraftfelt. Af det foranstående fremgår, at arbejdet ved en given flytning i et kraftfelt af denne art er uafhængig af den valgte vej i feltet; kraftfelter af denne art vil derfor altid være **konservative** felter.

■ Beregning af gradient og kurveintegral

Et kontinuert og differentiabelt skalarfelt $\Phi(x, y, z)$ er givet ved:

$$\Phi(x, y, z) = 2x^2 + 3y^2 + z^2$$

Bestem følgende størrelser for det givne skalarfelt

- Retning og størrelse af skalarfeltets maksimale gradient i $Q(2, 1, 3)$
- Det retningsbestemte differential i Q bestemt af $\mathbf{a} = \mathbf{i} - 2\mathbf{k}$
- Kurveintegralet af gradientfeltet fra $Q(2, 1, 3)$ til $P(3, 4, 1)$.

Løsning.

a) For punkt $Q(2, 1, 3)$ gælder det at

$$\begin{aligned} \text{grad } \Phi &= 4x \mathbf{i} + 6y \mathbf{j} + 2z \mathbf{k} = & 8\mathbf{i} + 6\mathbf{j} + 6\mathbf{k} \\ |\text{grad } \Phi| &= \sqrt{8^2 + 6^2 + 6^2} = \sqrt{136} = & 2\sqrt{34} \end{aligned}$$

Vi har dermed, at skalarfeltets maksimale gradient er $2\sqrt{34}$ i retningen bestemt af gradientvektoren $\text{grad } \Phi = 8\mathbf{i} + 6\mathbf{j} + 6\mathbf{k}$ i punktet $Q(2, 1, 3)$.

b) Idet $|\mathbf{a}| = \sqrt{1^2 + 2^2} = \sqrt{5}$, er enhedsvektoren \mathbf{T} i \mathbf{a} 's retning

$$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{a}}{|\mathbf{a}|} = \frac{1}{\sqrt{5}} \mathbf{i} - \frac{2}{\sqrt{5}} \mathbf{k}$$

Det gennem vektoren \mathbf{a} retningsbestemte differential i punktet Q kan dermed fastlægges ved brug af (e)

$$\frac{d\Phi}{ds} = \text{grad } \Phi \cdot \mathbf{T} = (8\mathbf{i} + 6\mathbf{j} + 6\mathbf{k}) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{5}} \mathbf{i} - \frac{2}{\sqrt{5}} \mathbf{k} \right) = 4\sqrt{5}$$

c) Benyttes udtrykket (j), kan værdien af det søgte integral bestemmes

$$\begin{aligned} \Phi(Q) &= (2 \cdot 2^2 + 3 \cdot 1^2 + 1 \cdot 3^2) = 76; & \Phi(P) &= (2 \cdot 3^2 + 3 \cdot 4^2 + 1 \cdot 1^2) = 67 \\ \int_Q^P \text{grad } \Phi \cdot ds &= \Phi(P) - \Phi(Q) = 67 - 76 = & -9 \end{aligned}$$

Litteratur

Hsu, Hwei P.: *Applied Vector Analyses*, Harcourt Brace Jovanovich, San Diego, 1964.

Kreyszig, E.: *Advanced Engineering Mathematics*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1972.

Lottrup Knudsen, H.: *Vektorer til husbehov*, Akademisk Forlag, København 1977.

8 Maxwell's relationer

Det termodynamiske begrebsapparat, der er formuleret i kapitlerne 2 til 6, har i det væsentlige omfattet termodynamikkens **første** og **anden hovedsætning**. Anvendelsen af disse hovedsætninger er belyst gennem en række eksempler fra ingeniørpraksis. Vi har set, hvorledes emneområder som f.eks. ligevægt i stofsystemer, elektrokemiske fænomener og termiske effekter kan analyseres ud fra hovedsætningernes definitions ligninger.

I det følgende skitseres kort, hvorledes man fra dette udgangspunkt – termodynamikkens hovedsætninger – udvikler et sæt af mere generelle relationer for termodynamiske systemer. Kendskab til disse relationer er ikke mindst nyttigt i forbindelse med eksperimentelle undersøgelser, hvor man ønsker at bestemme termodynamiske data for materialer ved måling i laboratorium.

Tilstandsstørrelser

Den generalitet og praktiske anvendelighed, der kendetegner termodynamikkens love, beror især på ét forhold: Analysen udføres på **tilstandsvariable** og **tilstandsfunktioner**. Betegnelsen angiver, at disse størrelser *alene* afhænger af systemets **tilstand**, og er *uafhængig* af, hvorledes denne tilstand er opnået.

Idéen er åbenbar: Antag en tilstandsændring, der forbinder to **ligevægtstilstande** (1) og (2). Kan man udpege blot en **reversibel proces**, der forbinder disse to tilstande, kan ændringen af alle tilstandsstørrelser beregnes. Den beregnede ændring vil da være den samme, som for en *vilkaarlig* anden proces, der forbinder disse tilstande. Brugen af tilstandsstørrelser gør det med andre ord muligt at analysere resultatet af **irreversible processer** ved at erstatte disse med tænkte, reversible processer med samme terminaltilstande.

De tilstandsstørrelser, termodynamikken gør brug af, kan opdeles i to klasser

- **Tilstandsvariable** som **volumen** V , **tryk** p og **temperatur** T , der er velkendte, målelige fysiske størrelser.
- **Tilstandsfunktioner** som **indre energi** U , **entalpi** H , **entropi** S og **Gibbs' fri energi** G , der udtrykker matematiske relationer mellem tilstandsstørrelser indbyrdes; tilstandsfunktioner er dermed fysiske størrelser, der kun undtagelsesvis er direkte målbare.

Vi skal nu se, hvorledes man ad matematisk vej kan gennemføre variabelskift i tilstandsfunktioner og herigennem forenkle disse funktioner eller omskrive dem til en form, der er tilgængelig for måling.

Fundamentalligninger

Vi sammenholder indledningsvis termodynamikkens **første hovedsætning** (3.2) og **anden hovedsætning** (4.12); i disse sætninger defineres to fundamentale tilstandsfunktioner: **indre energi** U og **entropi** S

$$1. \text{ Hoveds. : } dU \stackrel{\text{def}}{=} \delta Q + \delta W \quad 2. \text{ Hoveds. : } dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (a)$$

For enhver **reversibel proces**, hvor der *alene* optræder **volumenarbejde**, vil det gælde, at: $\delta W = -pdV$, og at: $\delta Q = \delta Q_{rev} = TdS$. Under disse forudsætninger kan differentialet af den indre energi U dermed udtrykkes på følgende form

$$dU = TdS - pdV \quad (b)$$

Under *samme* forudsætninger kan differentialet af **entalpi** H , defineret i (3.11), udtrykkes ved

$$dH = dU + d(pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad (c)$$

For tilstandsfunktionerne **Gibbs' fri energi** G (5.1) og **Helmholtz' fri energi** A (5.2), fås under samme forudsætninger

$$dG = dH - d(TS) = TdS + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT \quad (d)$$

$$dA = dU - d(TS) = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT \quad (e)$$

I udtrykket (d) genfinder vi den tidligere udledte **Gibbs-Duhem ligning** (5.14), der bl.a. blev anvendt til at beskrive trykkets og temperaturens indflydelse på fase-ligevægt i enkomponentsystemer.

Relationerne (b)–(e) kaldes termodynamikkens **fundamentalligninger**. Ved udledningen af disse relationer måtte vi begrænse os til reversible processer, hvorunder der *alene* optrådte volumenarbejde. Da indre energi U , entalpi H , Gibbs' fri

energi G og Helmholtz' fri energi A er **tilstandsfunktioner**, gælder de udledte relationer imidlertid for *enhver* ændring – reversibel såvel som irreversibel – der forbinder ligevægtstilstande i et system. Sammenfattende har vi dermed

Termodynamikkens fundamentalligninger (f)

Ved **tilstandsændringer** i et termodynamisk system, hvorunder der *alene* optræder **volumenarbejde** $\delta W = -pdV$, er

$$dU = TdS - pdV \quad U = U(S, V) \quad (1)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad H = H(S, p) \quad (2)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad G = G(T, p) \quad (3)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad A = A(T, V) \quad (4)$$

Det bemærkes, at fundamentalligningerne (f) udtrykker ændring i **indre energi** dU ved ændring i **entropi** dS og ændring i **volumen** dV . Man siger, at (S, V) er de "naturlige" variable for den indre energi $U = U(S, V)$, idet dU står i et særlig simpelt forhold til dS og dV . På tilsvarende måde er (S, p) de naturlige variable for **entalpi** $H = H(S, p)$, og (T, p) er de naturlige variable for **Gibbs' fri energi** $G = G(T, p)$.

Maxwell's relationer

Fundamentalligningerne (f) angiver **eksakte differentiale** af de termodynamiske tilstandsfunktioner U , H , G og A (se: *Matematisk tillæg 6.*); betragter vi eksempelvis differentialet af den **indre energi** $U(S, V)$, betyder dette, at

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad \Leftrightarrow \quad dU = TdS - pdV \quad (g)$$

Sammenholdes differentialet med fundamentalligningen ses, at **termodynamisk temperatur** T og **tryk** p har følgende relation til den indre energi $U(S, V)$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (h)$$

Optræder størrelserne $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ eller $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ i en termodynamisk relation, kan vi med andre ord erstatte disse komplekse størrelser med systemets **temperatur** T og **tryk** p , der er simple, *målbare* fysiske størrelser. Ved på tilsvarende måde at sammenholde det eksakte differential af **entalpi** $H(S, p)$ med fundamentalligning (f.2), fås

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad \Leftrightarrow \quad dH = TdS + Vdp \quad (i)$$

Heraf ses, at systemets **temperatur** T og **volumen** V har følgende relation til entalpi $H(S, p)$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad (j)$$

Igen ser vi, at komplekse størrelser som $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ og $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$ kan erstattes med simple, målbare fysiske størrelser, nemlig **temperatur** (T) og **volumen** (V). Ved samme fremgangsmåde indses det ud fra differentialet af $G(T, p)$ og $A(T, V)$, at

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (k)$$

Vi betragter nu igen differentialet (g) af den **indre energi** $U(S, V)$. Gennemfører vi partiel differentiation af koefficienten til dS , og udnytter vi, at rækkefølgen af differentiationen er ligegyldig (se: *Matematisk tillæg 6. "Eksakt differential"*), fås følgende omskrivning

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V = \left(\frac{\partial(-p)}{\partial S}\right)_V \quad (l)$$

hvor vi i den sidste omskrivning har benyttet det foran udledte udtryk (h) for tryk: $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$. Af omskrivningen fås dermed følgende relation mellem **temperatur** T og **tryk** p

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

For differentialet (i) af **entalpi** $H(S, p)$ fås tilsvarende ved partiel differentiation af koefficienten til dS , at

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_p\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (n)$$

hvor vi igen i den sidste omskrivning benytter det foran udledte udtryk (j) for volumen: $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$. Vi har dermed en tilsvarende relation mellem **temperatur** T og **volumen** V

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (o)$$

Ved samme fremgangsmåde kan vi danne relationer mellem T og p ud fra differentialet af G -funktionen og relationer mellem T og V ud fra differentialet af A -funktionen. Sammenfattes disse udledninger, har vi de såkaldte **Maxwell's relationer** mellem termodynamiske tilstandsstørrelser

Maxwell's relationer (p)

Ved **tilstandsændring** i et termodynamisk system, hvor der *alene* optræder **volumenarbejde** $\delta W = -pdV$, gælder følgende relationer

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (1)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (2)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4)$$

Ved første øjekast kan **Maxwell's relationer** – og de forudgående, matematiske armsving – virke noget utilgængelige. Som det vises i efterfølgende eksempler, er sigtet med disse relationer imidlertid at *omskrive* og *forenkle* termodynamiske funktioner. Inden vi ser på den praktiske anvendelse af fundamentalligninger og Maxwell's relationer, er det imidlertid hensigtsmæssigt at sammenfatte nogle tidligere indførte definitioner.

Stofparametre

I kapitel 3 har vi indført den termodynamiske definition af varmekapacitet c_V ved **konstant volumen** (3.10) og varmekapacitet c_p ved **konstant tryk** (3.16).

Isochor og isobar varmekapacitet (q)

$$c_V \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{varmekapacitet, konstant } V \quad (\text{J/mol K}) \quad (1)$$

$$c_p \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{varmekapacitet, konstant } p \quad (\text{J/mol K}) \quad (2)$$

Vi har ligeledes i kapitel 1 defineret et stofs **volumenudvidelseskoefficient** α og **kompressibilitet** κ . Disse to stofparametre er defineret ved

Udvidelseskoefficient, kompressibilitet og elasticitetsmodul (r)

$$\alpha \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{volumenudvidelseskoefficient} \quad (\text{K}^{-1}) \quad (1)$$

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad \text{længdeudvidelseskoefficient} \quad (\text{K}^{-1}) \quad (2)$$

$$\kappa \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{kompressibilitet} \quad (\text{Pa}^{-1}) \quad (3)$$

$$E \stackrel{\text{def}}{=} \frac{L}{A} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T \quad \text{elasticitetsmodul} \quad (\text{N/m}^2) \quad (4)$$

Stofparametrene: c_V , c_p , α , β , κ og E er målelige, fysiske størrelser; talværdier for disse størrelser kan findes i de fleste tabelværker.

De følgende, gennemregnede eksempler viser, hvorledes man kan løse praktiske opgaver ved at kombinere **fundamentalligninger** (f) og **Maxwell's relationer** (p) med tabelfdata for stofparametre. Det skal dog understreges, at denne korte gennemgang alene er en introduktion til emnet: *Termodynamiske relationer*. I den afsluttende referenceliste er der henvist til litteratur, hvor emnet er behandlet mere dybtgående.

Joules lov for ideal gas

I kapitel 3.5 har vi formuleret **Joules lov** (3.9) for en ideal gas: Den **indre energi** $U = U(T)$ af en **ideal gas** afhænger alene af gassens **temperatur** T , og er **uafhængig** af gassens **volumen** V og **tryk** p .

Denne vigtige lovmæssighed for ideale gasser blev oprindeligt formuleret på grundlag af "Joules forsøg" (1845). Joule efterviste ved laboratorieforsøg, at temperaturen T af en ideal gas forbliver **uændret**, når gassen ekspanderer ind i et vakuum. I sin oprindelige form var Joules lov en empirisk fastlagt lovmæssighed. Vi prøver nu at undersøge gyldigheden af dette udsagn ved brug af fundamentalligningerne (f) og Maxwell's relationer (p).

Joules lov (3.19) udsiger, at: $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$, dvs. den **indre energi** U af en ideal gas ændrer sig **ikke** ved en **isoterm** volumenændring! For fastholdt temperatur T , kan fundamentalligning (f.1) skrives på formen

$$(\partial U)_T = T(\partial S)_T - p(\partial V)_T \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (s)$$

Men ifølge Maxwell's relation (p.4) er: $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V$; dette substitueres i (s)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (t)$$

For en ideal gas er: $p = RT/V$; indføres differentialet heraf: $(\frac{\partial p}{\partial T})_V = R/V$ nu i (s), fås

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \cdot \frac{R}{V} - p = p - p = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{"Joules lov"} \quad (u)$$

Den ideale gas ses dermed at tilfredsstille Joules lov. Havde vi derimod betragtet en **real gas**, bestemt efter **van der Waals' ligning** (1.11), ville trykket p og differentialet $(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ antage formen

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V-nb} \quad (v)$$

Ved indsætning af disse værdier i (t), fremkommer det tilsvarende udtryk for $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ i den reale gas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{nRT}{V-nb} + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 = a \left(\frac{n}{V} \right)^2 > 0 \quad (x)$$

For alle reale gasser vil det derfor gælde, at den indre energi $U = U(T, V)$ øges ved en **isoterm** ekspansion. Dette er udtryk for, at den potentielle energi mellem gaspartiklerne vokser, når de fjernes fra hinanden. Ved en fri **adiabatisk** ekspansion omsættes

molekylærkinetisk energi spontant til potentiel energi; for reale gasser iagttages dette ved, at gassens temperatur aftager under adiabatisk ekspansion ind i et vakuum.

Trykkets indflydelse på faste stoffers entropi

I kapitel 4.7 blev det forudsat, at man normalt kan se bort fra trykkets indflydelse på faste og flydende stoffers entropiindhold. For ideale gasser er entropiens ændring med trykket p bestemt af (4.22). Vi vil nu vurdere denne forudsætning nærmere ud fra **Maxwell's relationer**.

Entropiens trykafhængighed ved konstant temperatur T kan vurderes ud fra differentialet: $(\frac{\partial S}{\partial p})_T$. I Maxwells relationer optræder dette differential under (p.3)

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (y)$$

Højresiden af dette udtryk ses at indeholde differentialet $(\frac{\partial V}{\partial T})_p$, der indgår i definitionsligningen (r.1) for stoffers volumenudvidelseskoefficient α ; relationen (y) kan derfor omskrives til den simple form

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\alpha V \quad (z)$$

De fleste faste og flydende stoffer har en **positiv** volumenudvidelseskoefficient α . Det opstillede udtryk fortæller derfor, at entropien S **aftager** med voksende tryk p . Dette indikerer igen, at stoffer under voksende tryk føres mod en tilstand med større molekylær orden. Undtagelser fra reglen om, at $\alpha > 0$, har man f.eks. for vand. I temperaturområdet $0 - 4^\circ\text{C}$ har vand som bekendt en anomalitet med **negativ** volumenudvidelseskoefficient α , således at vands densitet har et maksimum ved 4°C (tabel s. B.26).

Den efterfølgende tabel angiver $(\frac{\partial S}{\partial p})_T$ for nogle udvalgte stoffer, beregnet ud fra relationen (z). De angivne tabelfdata refererer til 25°C ved trykket $p = p^\ominus = 1\text{atm}$.

Stof	V (m^3/mol)	α (K^{-1})	S_{298} (J/mol K)	$(\frac{\partial S}{\partial p})_T$ ($\text{J/mol K} \cdot \text{atm}$)
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$18.1 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	69.9	$-3.8 \cdot 10^{-4}$
$\text{Fe}(\text{s})$	$7.1 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	27.3	$-2.5 \cdot 10^{-4}$
$\text{Al}(\text{s})$	$10.0 \cdot 10^{-6}$	$6.9 \cdot 10^{-5}$	28.3	$-7.0 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2(\text{g})$	$24.5 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	130.6	-8.4

Som det fremgår af disse tabelværdier, er trykkets indflydelse på entropien S negligerbar for faste og flydende stoffer, såfremt der ikke er tale om ekstreme tryk. For ideale gasser er $(\frac{\partial S}{\partial p})_T$ typisk 10^4 gange større, end for faste og flydende stoffer.

Temperaturændring ved adiabatisk kompression af stoffer

Vi har i kapitel 3.7 udledt **Poissons ligninger** for adiabatisk kompression af en **ideal gas**; eksempelvis fandt vi, at der mellem temperatur T og tryk p bestod følgende relation: $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{konstant}$, hvor $\gamma = c_p/c_v$. Vi skal her gennem et eksempel illustrere, hvorledes man ud fra **fundamentalligninger** og **Maxwell's relationer** på simpel vis kan udlede et **generelt** udtryk for $T = T(p)$ ved adiabatisk kompression af faste stoffer, væsker og gasser.

Ved en **reversibel, adiabatisk** proces er: $\delta Q_{rev} = TdS = 0$. Denne betingelse svarer derfor til en proces med konstant S ("isentrop"). Det differential vi søger, er derfor: $(\frac{\partial T}{\partial p})_S$. I de udledte Maxwell's relationer (p) ses, at det søgte differential kan udtrykkes ved de naturlige variable (S, V) for den indre energi U

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (\text{æ})$$

Vi søger nu at opløse differentialet: $(\frac{\partial V}{\partial S})_p$ i kendte, fysiske størrelser ved følgende omskrivning

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = (\alpha V) \cdot \left(\frac{1}{c_p} \right) \cdot (T) \quad (\text{ø})$$

hvor vi i den sidste omskrivning har benyttet relationerne (r.1), (q.2) og (p.2) i nævnte rækkefølge. Vi kan dermed udtrykke det betragtede differential: $(\frac{\partial T}{\partial p})_S$ for adiabatisk trykændring ved simple, målelige stofparametre

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\alpha VT}{c_p} \quad (\text{å})$$

Dette udtryk er almgylidigt for **faste stoffer**, for **væsker** og for **reale og ideale gasser**. Vi afprøver udtrykket på en ideal gas, hvor: $\alpha = 1/T$; $V = RT/p$ og $\gamma = c_p/c_V$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\alpha VT}{c_p} = \frac{RT}{p c_p} \Rightarrow d \ln(T) = \frac{R}{c_p} \cdot d \ln(p) = \frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot d \ln(p) \quad (\text{aa})$$

der ved integration fører til den tidligere udledte Poisson ligning: $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{konstant}$. Den efterfølgende tabel angiver $(\frac{\partial T}{\partial p})_S$ for nogle udvalgte stoffer, beregnet ud fra relationen (å). De angivne tabelværdier refererer til 25 °C ved trykket $p = p^\ominus = 1 \text{ atm}$.

Stof	V (m ³ /mol)	α (K ⁻¹)	c_p (J/mol K)	$(\frac{\partial T}{\partial p})_S$ (K/atm)
H ₂ O(ℓ)	18.1 · 10 ⁻⁶	2.1 · 10 ⁻⁴	75.3	0.0015
Fe(s)	7.1 · 10 ⁻⁶	3.5 · 10 ⁻⁵	25.1	0.0003
Al(s)	10.0 · 10 ⁻⁶	6.9 · 10 ⁻⁵	24.3	0.0009
H ₂ (g)	24.5 · 10 ⁻³	3.4 · 10 ⁻³	28.8	87.4

Da de fleste faste og flydende stoffer har en *positiv* volumenudvidelseskoefficient α , vil et øget tryk efter (å) bevirke en temperaturstigning. Som det ses af tabellen, er denne temperaturstigning beskeden for kondenserede faser, hvis der ikke er tale om ekstreme trykændringer. Specielt for vand i temperaturområdet 0 – 4 °C vil et øget tryk bevirke et temperaturfald pga. af vands anormale, negative α -værdi i dette område.

■ Trykstigning ved opvarmning med forhindret ekspansion

Ved udformning af konstruktioner er det vigtigt at forudse og tage hensyn til termiske differensbevægelser. Selv om faste og flydende stoffers varmeudvidelseskoefficient kan synes ret beskeden, kan der opstå ødelæggende tvangsspændinger, såfremt en konstruktion ikke kan optage de termiske bevægelser, der opstår ved temperaturændringer.

Et typisk eksempel herpå er opvarmning af en væskefyldt stålbeholder, hvor der *ikke* er sikret ekspansionsafastning. Volumenudvidelseskoefficienten α er 10–30 gange større for væsker, end for stål; under opvarmning forhindres væskens udvidelse derfor, og der opstår en trykstigning i beholderen. Under disse omstændigheder kan selv beskeden temperaturændringer føre til sprængning af en beholder.

Vi vil afslutningsvis vurdere den trykstigning, der opstår i et stof, såfremt det opvarmes ved konstant volumen. Med den her anvendte notation, svarer dette til at bestemme talværdien for differentialen: $(\frac{\partial p}{\partial T})_V$. Tager vi udgangspunkt i en formel tilstandsligning for et stof: $f(p, V, T) = 0$, kan vi udtrykke voluminet som funktion af temperatur og tryk: $V = V(T, p)$. Differentialen af V er da

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (\text{ab})$$

Det indses, at dV er et eksakt differential, idet: $(\frac{\partial}{\partial p}(\frac{\partial V}{\partial T})_p)_T = (\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial V}{\partial p})_T)_p$. Indføres forudsætningen om konstant volumen V , fås nu

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (\partial T)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T (\partial p)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \quad (\text{ac})$$

Det søgte differential: $(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ indgår nu i det opstillede udtryk. Det bemærkes, at de to øvrige differentiale indgår i definitionen af stoffets udvidelseskoefficient α (r.1) hhv. kompressibilitet κ (r.3). Vi kan derfor udtrykke den søgte størrelse ved disse to, målbare stofparametre

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -(\alpha V) \cdot \left(-\frac{1}{\kappa V}\right) = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (\text{ad})$$

Det ses heraf, at $(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ kan udtrykkes ved et simpelt forhold mellem et stofs volumenudvidelseskoefficient α og dets kompressibilitet κ . I den efterfølgende tabel er denne størrelse beregnet ud fra (ad) for nogle udvalgte stoffer. Beregningerne er foretaget for $\theta = 25 \text{ °C}$ ved et udgangstryk $p = p^\ominus = 1 \text{ atm}$. Hydrogen H₂(g) er forudsat at være en ideal gas, således at $\kappa = -\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T = \frac{1}{p}$.

Stof	κ (Pa ⁻¹)	α (K ⁻¹)	$(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ (atm/K)
H ₂ O(ℓ)	4.57 · 10 ⁻¹⁰	2.1 · 10 ⁻⁴	4.3
Fe(s)	5.91 · 10 ⁻¹²	3.5 · 10 ⁻⁵	58.4
Al(s)	1.32 · 10 ⁻¹¹	6.9 · 10 ⁻⁵	51.6
H ₂ (g)	9.87 · 10 ⁻⁶	3.4 · 10 ⁻³	0.0034

Som det fremgår af denne tabel, opstår der betydelige trykspændinger ved volumenkonstant opvarmning af faste og flydende stoffer. For stål er der tale om en trykstigning på $\approx 60 \text{ atm}$ pr. grad K. Denne trykstigning er ca. 10⁴ gange større end den, der fremkommer ved isochor opvarmning af en ideal gas.

Litteratur

Margenau, H. & Murphy, G.M.: *Mathematics of Physics and Chemistry*, D.van Nostrand Company Inc., New York 1955.

Abbott, M.M. & vanNess, H.C.: *Thermodynamics*, Schaum Outline Series, McGraw-Hill Inc., New York 1976.

Both, E. & Christiansen, G.: *Termodynamik*, Den private Ingeniørfond, DTH, Lyngby 1986.

Atkins, P.W.: *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1986.

9 Debye-Hückels lov

Ved beregning af aktiviteten af opløste stoffer, har vi overalt i kapitel 5 og 6 forudsat ideale opløsninger. Et stof, der har koncentrationen c (mol/ℓ) i en **ideal opløsning**, tilskrives aktiviteten $a = c/c^\ominus$, hvor $c^\ominus = 1 \text{ mol/ℓ}$.

For opløste, *neutrale* stoffer er det normalt en acceptabel tilnærmelse at forudsætte idealitet ved koncentrationer mindre end .1 – 1.0 mol/ℓ. For ioner i opløsning gælder forudsætningen imidlertid kun i stærkt fortyndede opløsninger; allerede ved koncentrationer på .001 – 0.01 mol/ℓ kan ionopløsninger afvige mærkbart fra idealitet. I det følgende skal vi kort se på, hvordan man ved moderate koncentrationer af opløste, dissocierede salte kan korrigere for denne afvigelse fra idealitet.

Ioner i opløsning

Elektrisk *neutrale* atomer og molekyler kan ved gensidig påvirkning danne **inducerede dipoler**; mellem disse inducerede dipoler virker der svage, tiltrækkende **van der Waalske kræfter**. Virkningsafstanden for disse kræfter er nogle få gange atomdiametere. Den potentielle bindingsenergi, $\Phi(r)$, mellem inducerede dipoler kan udtrykkes matematisk ved **Lennard-Jones potentialet** (1.12). Van der Waalske kræfter er *kortrækkende*; den potentielle bindingsenergi er omvendt proportional med virkningsafstanden i 6. potens, dvs. $\Phi(r) \propto 1/r^6$.

Opløses et salt i vand, dissocierer det i elektrisk ladede ioner, der indbyrdes er påvirket af stærke, elektrostatiske **Coulomb kræfter**. Positive kationer *tiltrækker* negativt ladede anioner og *frastøder* positivt ladede kationer og vice versa. I følge **Coulombs lov**, er den potentielle energi mellem to, elektrisk ladede partikler omvendt proportional med virkningsafstanden i første potens, dvs. $\Phi(r) \propto 1/r$. Coulomb kræfter mellem ioner har derfor en betydelig større virkningsafstand, end van der Waalske kræfter mellem neutrale atomer og molekyler.

Antag en vandig opløsning af natriumchlorid NaCl, der er fuldstændigt dissocieret i positivt ladede kationer (Na⁺) og negativt ladede anioner (Cl⁻)



I opløsningen er de ladede ioner indbyrdes påvirkede af elektrostatiske **Coulomb kræfter**; ionerne er derfor *ikke* homogent fordelt i opløsningen.

Enhver ion har tendens til at omgive sig med ioner af modsat ladning ("modioner"), og fjerne sig fra ioner med samme ladning. Som et resultat heraf formindskes ionernes potentielle energi og dermed deres villighed til at indgå i kemiske reaktioner; makroskopisk giver dette sig tilkende ved, at ionernes aktivitet a er lavere, end for en tilsvarende ideal opløsning: $a < c/c^\ominus$. Ved beregninger tager man hensyn til denne afvigelse fra idealitet ved indførelse af en særlig korrektionsfaktor: aktivitetskoefficienten γ .

Aktivitetskoefficient

Aktiviteten a af et stof, der indgår i en ikke-ideal opløsning, udtrykkes på følgende måde

$$a = \gamma \cdot a_{ideal} = \gamma \cdot \left(\frac{c}{c^\ominus}\right) \quad (b)$$

Den indførte **aktivitetskoefficient** γ er et mål for afvigelsen fra idealitet. For ideale opløsninger er aktivitetskoefficienter $\gamma = 1$, således at de hidtil indførte beregningsudtryk er gældende. Ved lave og moderate ionkoncentrationer er $a < a_{ideal}$ og aktivitetskoefficienten $\gamma < 1$. Med voksende ionkoncentration kan aktiviteten a igen tiltage for i stærkt koncentrerede ionopløsninger at blive større end a_{ideal} svarende til $\gamma > 1$. Teorien for koncentrerede ionopløsninger falder dog uden for rammerne af denne oversigt.

Debye-Hückels lov

Ud fra en teoretisk analyse af de elektrostatiske **Coulomb kræfter**, der virker mellem ioner i en vandig opløsning, har *P. Debye* og *E. Hückel* i 1920'erne formuleret følgende udtryk til beregning af aktivitetskoefficienten γ for en opløst ion med ladningen z

Debye-Hückels lov (c)

I en vandig opløsning har en ion med ladningstal z en aktivitetskoefficient γ , der er bestemt af

$$\log_{10}(\gamma) \simeq -\frac{A \cdot z^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

hvor: $I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i z_i^2$ mol/l (opløsningens ionstyrke I)
 $A \simeq 0.51$ (konstant for vandige opløsninger)
 $z =$ ionens ladning

Debye-Hückels teori udvider det koncentrationsområde, hvor man beregningsmæssigt kan beskrive vandige opløsninger af ioner. Det skal dog igen understreges, at denne teori *ikke* dækker forholdene i mere koncentrerede ionopløsninger; det frarådes derfor at benytte dette udtryk ved ionstyrker I større end $.1 - 0.2$ mol/l. Fremgangsmåden ved brug af Debye-Hückels lov illustreres i det følgende på et simpelt eksempel.

■ Ionstyrke og aktivitetskoefficient i saltopløsning

En vandig opløsning indeholder 0.0050 mol natriumsulfat Na_2SO_4 og 0.0100 mol natriumchlorid NaCl pr liter. De opløste salte forudsættes at være fuldstændigt dissocierede.

- (1) bestem aktiviteterne $a(\text{Na}^+)$, $a(\text{SO}_4^{2-})$ og $a(\text{Cl}^-)$, såfremt opløsningen er ideal!
- (2) bestem aktiviteterne $a(\text{Na}^+)$, $a(\text{SO}_4^{2-})$ og $a(\text{Cl}^-)$, såfremt der korrigeres for afvigelse fra idealitet med Debye-Hückels lov!

Løsning. SPØRGSMÅL (1) Na_2SO_4 og NaCl dissocierer efter følgende skema



I opløsningen har vi dermed følgende molære koncentrationer af de enkelte ioner

$$[\text{Na}^+] = 0.0200 \text{ mol/l}; \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 0.0050 \text{ mol/l}; \quad [\text{Cl}^-] = 0.0100 \text{ mol/l}$$

For ideale opløsninger er $a = c/c^\ominus = c/(1 \text{ mol/l})$; vi kan dermed umiddelbart opskrive de aktuelle aktiviteter for en ideal opløsning

$$a(\text{Na}^+) = \mathbf{0.0200}; \quad a(\text{SO}_4^{2-}) = \mathbf{0.0050}; \quad a(\text{Cl}^-) = \mathbf{0.0100}$$

SPØRGSMÅL (2) Ionstyrken I (mol/l) beregnes ud fra Debye-Hückels lov (c)

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} \cdot (0.0200 \cdot 1^2 + 0.0050 \cdot 2^2 + 0.0100 \cdot 1^2) = \mathbf{0.0500}$$

Dernæst bestemmes $\log_{10}(\gamma)$ og γ for de tre ioner, der indgår i opløsningen. For Na^+ fås ved brug af Debye-Hückels lov (e)

$$\log_{10}(\gamma(\text{Na}^+)) = -\frac{0.51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0.0500}}{1 + \sqrt{0.0500}} = -0.093; \quad \gamma(\text{Na}^+) = 10^{-0.093} = \mathbf{0.81}$$

På tilsvarende måde bestemmes $\log_{10}(\gamma)$ og γ for SO_4^{2-} og Cl^- ved brug af Debye-Hückels lov (e)

$$\log_{10}(\gamma(\text{SO}_4^{2-})) = -\frac{0.51 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0.0500}}{1 + \sqrt{0.0500}} = -0.37; \quad \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-0.37} = \mathbf{0.42}$$

$$\log_{10}(\gamma(\text{Cl}^-)) = -\frac{0.51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0.0500}}{1 + \sqrt{0.0500}} = -0.093; \quad \gamma(\text{Cl}^-) = 10^{-0.093} = \mathbf{0.81}$$

Med kendskab til aktivitetskoefficienter for Na^+ , SO_4^{2-} og Cl^- kan de søgte aktiviteter nu bestemmes ved brug af relationen (b)

$$a(\text{Na}^+) = \gamma(\text{Na}^+) \cdot \frac{c}{c^\ominus} = 0.81 \cdot 0.0200 = \mathbf{0.016}$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = \gamma(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \frac{c}{c^\ominus} = 0.42 \cdot 0.0050 = \mathbf{0.0021}$$

$$a(\text{Cl}^-) = \gamma(\text{Cl}^-) \cdot \frac{c}{c^\ominus} = 0.81 \cdot 0.0100 = \mathbf{0.0081}$$

Resultatet viser, at aktiviteten af de opløste ioner ved den aktuelle ionstyrke $I \simeq 0.05$, afviger betragteligt fra idealaktiviteten c/c^\ominus . Det bemærkes endvidere, at de monovalente ioner Na^+ og Cl^- afviger mindre fra idealitet, end den divalente ion SO_4^{2-} .

Litteratur

Atkins, P.W.: *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 1986.

Sørensen, T.S. & Jensen, J.B.: *Lærebog i Elektrokemi*, Polyteknisk forlag, Lyngby, 1983.

APPENDIKS B

Tabeller

Dette tillæg indeholder et udvalg af tabeller over **fysiske konstanter** og **stofdata**, der hyppigt indgår i materialefysiske beregninger.

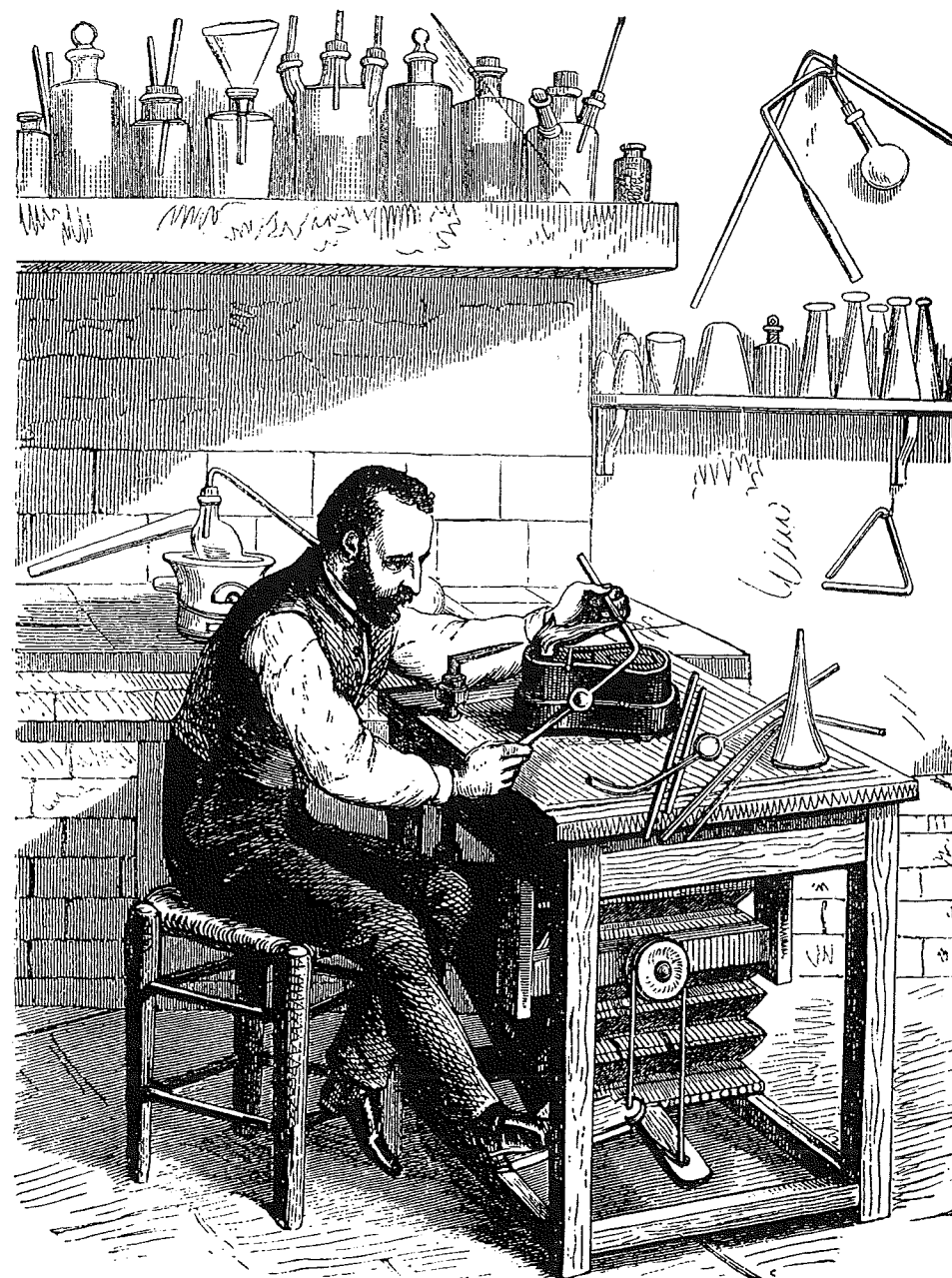
Tabelsamlingen sigter på at understøtte den teoretiske emnebehandling i bogen og samtidig dække de særlige opgavetyper, der forekommer inden for byggemateriallæren. Standardtabelværker dækker erfaringsmæssigt kun sparsomt emner som **cementkemi**, **cementhydratisering** og **korrosionsfænomener**. Der er derfor indsamlet og fremlagt et talmateriale med sigte på disse særlige områder. Til fugttekniske beregninger er tilsvarende udvalgt og bearbejdet er ret omfattende talmateriale for vand og vanddamp i temperaturområdet fra -15°C til $+195^{\circ}\text{C}$.

Termokemiske data udgør selvsagt en vigtig del af tabelsamlingen i dette første bind af *Materialefysik*. Tabeller over termokemiske data er opdelt i tre hovedgrupper: Termokemiske data (1), der omfatter **uorganiske forbindelser**, Termokemiske data (2), der specielt omfatter **cementkemiske forbindelser**, samt Termokemiske data (3), der indeholder et mindre udvalg af **organiske forbindelser**. Ved udvælgelsen af termokemiske data har hensigten steds været at fremme en praktisk, ingeniørmæssig anvendelse af materialefysikken.



L. Boltzmann (1844-1906)

Tysk professor i fysik, bl.a. kendt for sine bidrag til den statistiske termodynamik.



En glasblæser fra midten af det forrige århundrede; en dobbeltvirkende bælg giver blæseluft til en dyse, der gennem en stor spritflamme rettes mod det glas, der skal formes.

Indhold

Fysiske konstanter	B.2
Grundstoffer	B.2
Van der Waals' konstanter ..	B.5
Termokemiske data (1).....	B.6
Termokemiske data (2).....	B.18
Termokemiske data (3).....	B.21
Molær varmekapacitet	B.22
Overfladespænding.....	B.25
Standardpotentialer	B.26
Vand og vanddamp	B.26

Fysiske konstanter

Plancks konstant	$h = 6.626176 \cdot 10^{-34}$	J s
Gravitationskonstanten	$G = 6.6720 \cdot 10^{-11}$	N m ² /kg ²
Lysets hastighed i vakuum	$c = 2.99792458 \cdot 10^8$	m/s
Boltzmanns konstant	$k = 1.380662 \cdot 10^{-23}$	J/K
Gaskonstanter	$R = 8.31441$	J/(mol K)
<hr/>		
Elementarladningen	$e = 1.6021892 \cdot 10^{-19}$	C
Faradays konstant	$\mathcal{F} = 9.648456 \cdot 10^4$	C/mol
Avogadros konstant	$\mathcal{N} = 6.022045 \cdot 10^{23}$	mol ⁻¹
Atommassekonstant	$m_u = 1.6605655 \cdot 10^{-27}$	kg
Elektronens masse	$m_e = 0.9109534 \cdot 10^{-30}$	kg
<hr/>		
Protonens masse	$m_p = 1.6726485 \cdot 10^{-27}$	kg
Neutronens masse	$m_n = 1.6749543 \cdot 10^{-27}$	kg
Stefans konstant	$\sigma = 5.67032 \cdot 10^{-8}$	W/(m ² K ⁴)
Wiens konstant	$w = 2.8978 \cdot 10^{-3}$	m K
Permittivitet i vakuum	$\epsilon_0 = 8.8541878 \cdot 10^{-12}$	F/m
<hr/>		
Coulomb konstanten	$k_c = 8.987552 \cdot 10^9$	N m ² /C ²
Permeabilitet i vakuum	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$	H/m
Rydberg konstanten	$R_\infty = 1.097373177 \cdot 10^7$	m ⁻¹
Standardtryk	$p^\ominus = 101325$	Pa
Standard tyngdeacceleration	$g = 9.80665$	N/kg

Kilde: DS "Standarder for SI-enheder" Haandbog 3, 1. udg. 1985.

Grundstoffer

Den efterfølgende tabel indeholder følgende nøgledata for grundstofferne i det periodiske system: Z : atomnummer; M : molærmasse; ρ : densitet; θ_s : smeltepunkt; θ_k : kogepunkt og ΔH_s : smeltevarme. Alle data refererer til standardtilstanden 101325 Pa ved 20°C. Radioaktive isotoper er mærket med (*); stoffer, der sublimerer, er mærket med (^s).

Grundstof		Z	M ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	ρ ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	θ_s (°C)	θ_k (°C)	ΔH_s ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
Actinium	Ac(s)*	89	227	10.07	1050	3200	10.06
Aluminium	Al(s)	13	26.982	2.699	660	2467	10.67
Americium	Am(s)*	95	243	13.67	9940	2607	—
Antimon	Sb(s)	51	121.75	6.691	631	1750	19.83
Argon	Ar(g)	18	39.948	0.0016	-189	-186	1.18
<hr/>							
Arsen	As(s)	33	74.922	5.73	817	^s 613	—
Astat	At(s)*	85	210	—	302	337	—
Barium	Ba(s)	56	137.34	3.51	725	1640	7.66
Berklium	Bk(s)*	97	247	14	—	—	—
Beryllium	Be(s)	4	9.012	1.848	1278	2970	—

Grundstof		Z	M ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	ρ ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	θ_s (°C)	θ_k (°C)	ΔH_s ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
Bly	Pb(s)	82	207.2	11.35	328	1740	4.77
Bor	B(s)	5	10.81	2.34	2300	^s 2550	22.18
Brom	Br ₂ (ℓ)	35	159.808	3.12	-7	59	10.54
Cadmium	Cd(s)	48	112.40	8.65	321	765	6.07
Calcium	Ca(s)	20	40.08	1.55	839	1484	—
<hr/>							
Californium	Cf(s)*	98	251	—	—	—	—
Carbon	C(s)	6	12.011	—	3550	—	—
Cerium	Ce(s)	58	140.12	6.657	799	3426	9.20
Chlor	Cl ₂ (g)	17	70.906	0.0032	-101	-35	6.41
Chrom	Cr(s)	24	51.996	7.19	1857	2672	13.82
<hr/>							
Cobolt	Co(s)	27	58.933	8.0	1495	2870	15.23
Curium	Cm(s)*	96	247	13.51	1340	—	—
Cæsium	Cs(s)	55	132.905	1.873	28	669	2.13
Dysprosium	Dy(s)	66	162.50	8.550	1412	2562	—
Einsteinium	Es(*)	99	254	—	—	—	—
<hr/>							
Erbium	Er(s)	68	167.26	9.066	1529	2863	17.15
Europium	Eu(s)	63	151.96	5.243	822	1597	10.46
Fermium	Fm(s)*	100	257	—	—	—	—
Flour	F ₂ (g)	9	37.997	0.0017	-220	-188	5.10
Francium	Fr(s)*	87	223	—	27	677	—
<hr/>							
Gadolinium	Gd(s)	64	157.25	7.900	1313	3266	15.48
Gallium	Ga(s)	31	69.737	5.904	30	2430	5.59
Germanium	Ge(s)	32	72.59	5.323	937	2830	31.8
Guld	Au(s)	79	196.967	18.88	1064	3080	12.36
Hafnium	Hf(s)	72	178.49	13.31	2227	4602	21.76
<hr/>							
Helium	He(g)	2	4.003	0.0002	-272	-270	0.02
Holmium	Ho(s)	67	164.930	8.795	1474	2695	17.15
Hydrogen	H ₂ (g)	1	2.016	0.0001	-259	-253	0.11
Indium	In(s)	49	114.82	7.31	157	2080	3.26
Jod	I ₂ (s)	53	253.809	4.93	114	184	0.02
<hr/>							
Iridium	Ir(s)	77	192.22	22.42	2410	4130	26.36
Jern	Fe(s)	26	55.847	7.874	1535	2750	15.36
Kalium	K(s)	19	39.098	0.862	63	760	2.32
Kobber	Cu(s)	29	63.546	8.96	1083	2567	13.05
Krypton	Kr(g)	36	83.80	0.0037	-157	-152	1.64
<hr/>							
Kviksølv	Hg(ℓ)	80	200.59	13.546	-39	357	2.30
Lanthan	La(s)	57	138.906	6.145	921	3457	11.30
Laurencium	Lr(s)*	103	257	—	—	—	—
Lithium	Li(s)	3	6.941	0.534	181	1342	3.02
Luthetium	Lu(s)	71	174.967	9.840	1663	3395	—
<hr/>							
Magnesium	Mg(s)	12	24.305	1.738	649	1090	8.95
Mangan	Mn(s)	25	54.938	7.21	1244	1962	14.64
Mendelevium	Md(s)*	101	257	—	—	—	—
Molybdæn	Mo(s)	42	95.94	10.22	2617	4612	27.61
Natrium	Na(s)	11	22.990	0.971	98	883	2.60

Grundstof		Z	M ($\frac{g}{mol}$)	ρ ($\frac{g}{cm^3}$)	θ_s ($^{\circ}C$)	θ_k ($^{\circ}C$)	ΔH_s ($\frac{kJ}{mol}$)
Neodym	Nd(s)	60	144.24	6.80	1021	3068	10.88
Neon	Ne(g)	10	20.179	0.0009	-249	-246	0.34
Neptunium	Np(s)	93	237.048	20.25	640	3902	-
Nikkel	Ni(s)	28	58.71	8.902	1453	2732	17.61
Niobium	Nb(s)	41	92.906	8.57	2468	4742	26.78
Nitrogen	N ₂ (g)	7	28.013	0.0013	-210	-196	0.72
Nobelium	No(s)*	102	-	-	-	-	-
Osmium	Os(s)	76	190.2	22.57	3045	5027	29.29
Oxygen	O ₂ (g)	8	32.000	0.0014	-218	-183	0.44
Palladium	Pd(s)	46	106.4	12.02	1554	2970	16.74
Phosphor	P ₄ (s)	15	123.895	1.82	44	280	-
Platin	Pt(s)	78	195.09	21.45	1772	3827	19.66
Plutonium	Pu(s)*	94	239.13	19.84	641	3232	-
Polonium	Po(s)*	84	209	9.32	254	962	-
Praseodymium	Pr(s)	59	140.908	6.773	931	3512	10.04
Promethium	Pm(s)*	61	-	7.22	1168	2460	-
Protactinium	Pa(s)*	91	231.036	-	-	-	-
Radium	Ra(s)*	88	226.025	~ 5	700	1140	8.37
Radon	Rn(g)*	86	272	0.0097	-71	-62	2.9
Rhenium	Re(s)	75	186.21	21.02	3180	5627	33.05
Rhodium	Rh(s)	45	102.906	12.41	1966	3727	21.76
Rubidium	Rb(s)	37	85.468	1.532	39	686	2.34
Ruthetium	Ru(s)	44	101.41	12.41	2310	3900	25.52
Samarium	Sm(s)	62	150.4	7.52	1077	1791	11.09
Scandium	Sc(s)	21	44.956	2.989	1541	2831	16.11
Selen	Se(s)	34	78.96	4.79	217	685	5.44
Silicium	Si(s)	14	28.086	2.33	1410	2355	46.44
Strontium	Sr(s)	38	87.62	2.54	769	1384	9.20
Svovl	S ₈ (s)	16	256.48	2.07	113	445	11.28
Sølv	Ag(s)	47	107.868	10.50	962	2212	11.30
Tantal	Ta(s)	73	180.948	16.654	2996	5425	31.38
Technetium	Tc(s)*	43	98.906	11.50	2172	4877	-
Tellur	Te(s)	52	127.60	6.24	450	990	17.49
Terbium	Tb(s)	65	158.925	8.229	1356	3123	-
Thallium	Tl(s)	81	204.37	11.85	304	1457	4.27
Thorium	Th(s)*	90	232.038	11.72	1750	4790	15.65
Thulium	Tm(s)	69	168.934	9.321	1545	1947	-
Tin	Sn(s)	50	118.69	5.75	232	2270	7.20
Titan	Ti(s)	22	47.90	4.54	1660	3287	15.48
Uran	U(s)	92	238.029	18.95	1132	3818	15.48
Vanadium	V(s)	23	50.942	6.11	1890	3380	17.57
Vismuth	Bi(s)	83	208.981	9.747	271	1560	11
Wolfram	W(s)	74	183.85	19.3	3410	5660	35.22
Xenon	Xe(g)	54	131.30	0.0059	-112	-107	2.30
Ytterbium	Yb(s)	70	173.04	6.965	819	1194	-

Grundstof		Z	M ($\frac{g}{mol}$)	ρ ($\frac{g}{cm^3}$)	θ_s ($^{\circ}C$)	θ_k ($^{\circ}C$)	ΔH_s ($\frac{kJ}{mol}$)
Yttrium	Y(s)	39	88.906	4.469	1522	3338	17.15
Zink	Zn(s)	30	65.38	7.133	420	907	7.38
Zirkonium	Zr(s)	40	91.22	6.506	1852	4377	16.74

Kilde: "Handbook of Chemistry and Physics", 64th ed., CRC Press Inc., Boca Taton, 1984.
Andersen, Jespersgaard & Østergaard: "Databog, fysik og kemi", F & K forlaget, 1984.

Van der Waals' konstanter

Tabellen angiver for en række udvalgte stoffer konstanterne a og b i van der Waals' ligning (1.11) for reale gasser

$$(p + a(\frac{n}{V})^2) \cdot (V - nb) = nRT \quad (1.11)$$

Tabellen indeholder endvidere kritisk temperatur θ_c ($^{\circ}C$) og kritisk tryk p_c (atm) beregnet ud fra relationen (1.18): $T_c = 8a/(27bR)$ (K); $p_c = a/(27b^2)$ (Pa).

Stof	Formel	a ($\frac{m^6 Pa}{mol^2}$)	b ($\frac{m^3}{mol}$)	θ_c ($^{\circ}C$)	p_c (atm)
Acetone	(CH ₃) ₂ CO	1.4094	0.0994 · 10 ⁻³	232	52
Acetylen	C ₂ H ₂	0.4448	0.0514 · 10 ⁻³	35	61
Ammoniak	NH ₃	0.4225	0.0371 · 10 ⁻³	133	112
Argon	A	0.1363	0.0322 · 10 ⁻³	-122	48
Benzen	C ₆ H ₆	1.8239	0.1154 · 10 ⁻³	290	50
<i>n</i> -Butan	C ₄ H ₁₀	1.4662	0.1226 · 10 ⁻³	153	36
Chlor	Cl ₂	0.6579	0.0562 · 10 ⁻³	144	76
Chlorbrite	HCl	0.3716	0.0408 · 10 ⁻³	51	82
Chloroform	CHCl ₃	1.5371	0.1022 · 10 ⁻³	263	54
Ethan	C ₂ H ₆	0.5562	0.0638 · 10 ⁻³	38	50
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	1.2179	0.0841 · 10 ⁻³	243	63
Ethylen	C ₂ H ₄	0.4530	0.0571 · 10 ⁻³	10	51
Helium	He	0.0035	0.0237 · 10 ⁻³	-268	2
Hydrogen	H ₂	0.0248	0.0266 · 10 ⁻³	-240	13
Krypton	Kr	0.2349	0.0398 · 10 ⁻³	-63	54
Kuldioxid	CO ₂	0.3640	0.0427 · 10 ⁻³	31	73
Kulmonoxid	CO	0.1505	0.0399 · 10 ⁻³	-139	35
Kviksølv	Hg	0.8200	0.0170 · 10 ⁻³	1446	1037
Methan	CH ₄	0.2283	0.0428 · 10 ⁻³	-83	46
Methanol	CH ₃ OH	0.9656	0.0670 · 10 ⁻³	240	79
Neon	Ne	0.0213	0.0171 · 10 ⁻³	-229	27
Nitrogen	N ₂	0.1408	0.0391 · 10 ⁻³	-145	34
Nitrogendioxid	NO ₂	0.5354	0.0442 · 10 ⁻³	159	100
Nitrogenoxid	NO	0.1358	0.0279 · 10 ⁻³	-100	64
Oxygen	O ₂	0.1378	0.0318 · 10 ⁻³	-119	50

Stof	Formel	a ($\frac{m^6 Pa}{mol^2}$)	b ($\frac{m^3}{mol}$)	θ_c ($^{\circ}C$)	p_c (atm)
<i>n</i> -Pentan	C ₅ H ₁₂	1.9262	0.1460 · 10 ⁻³	197	33
Propan	C ₃ H ₈	0.8779	0.0845 · 10 ⁻³	97	45
Propylen	C ₂ H ₆	0.8490	0.0827 · 10 ⁻³	93	45
Svovldioxid	SO ₂	0.6803	0.0564 · 10 ⁻³	157	78
Svovlkulstof	CS ₂	1.1774	0.0769 · 10 ⁻³	272	73
Tetrachlorkulstof	CCl ₄	2.0660	0.1383 · 10 ⁻³	259	39
Toluen	C ₆ H ₆ CH ₃	2.4379	0.1463 · 10 ⁻³	321	42
Vanddamp	H ₂ O	0.5536	0.0305 · 10 ⁻³	374	218
Xenon	Xe	0.4250	0.0511 · 10 ⁻³	59	23
Xylen	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	3.0762	0.1772 · 10 ⁻³	346	36

Kilde: "Handbook of Chemistry and Physics", 64th ed., CRC Press Inc., Boca Taton, 1984.

Termokemiske data (1)

uorganiske forbindelser

Tabellen angiver **molær masse M** og **termodynamiske standardværdier H_{298}^{\ominus} , G_{298}^{\ominus} , S_{298}^{\ominus}** og c_p for udvalgte grundstoffer, kemiske forbindelser og ioner. Stoffernes **tilstandsform** er angivet ved: (s):fast, (l):flydende, (g): gasformig samt (aq) for ioner og gasser i vandig opløsning. **Standardtilstand:** $p^{\ominus} = 101325$ Pa, og for opløste stoffer: $c^{\ominus} = 1$ mol/l. **Referencetemperatur:** $T = 298.15$ K (25 °C).

Stof		M ($\frac{g}{mol}$)	H_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{J}{mol K}$)	c_p ($\frac{J}{mol K}$)
Al	(s)	26.98	0.0	0.0	28.3	24.3
Al	(g)	26.98	329.7	289.1	164.6	21.4
Al ⁺⁺⁺	(aq)	—	-531.4	-485.3	-321.7	—
AlCl ₃	(s)	133.34	-705.6	-630.0	109.3	91.1
AlCl ₃ · 6H ₂ O	(s)	241.43	-2691.6	-2260.9	318.0	296.2
AlF ₃	(s)	83.98	-1510.4	-1431.4	66.5	75.1
AlF ₃	(g)	83.98	-1209.3	-1192.7	276.7	62.5
Al(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	(s)	321.09	-2850.5	-2203.9	467.8	433.0
AlO ₂ ⁻	(aq)	58.98	-918.8	-823.0	-20.9	—
α-Al ₂ O ₃	(s)	101.96	-1675.7	-1582.3	50.9	79.0
γ-Al ₂ O ₃	(s)	101.96	-1656.9	-1563.9	52.3	82.7
Al(OH) ₃ (amorf)	(s)	78.00	-1276.1	-1138.7	71.1	93.1
Al ₂ O ₃ · H ₂ O (boehmit)	(s)	119.98	-1980.7	-1831.4	96.9	131.3
Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O (gibbsit)	(s)	156.01	-2586.5	-2310.1	136.9	183.5
Al ₂ O ₃ · SiO ₂	(s)	162.05	-2590.3	-2442.9	93.8	122.8
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	(s)	426.05	-6820.5	-6443.0	274.9	325.4
Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	(s)	258.16	-4119.6	-3799.4	205.0	246.1
Al ₂ (SO ₄) ₃	(s)	342.15	-3440.8	-3099.6	239.3	259.4
Ar	(g)	39.95	0.0	0.0	154.8	20.8

ALUMINIUM

ARGON

side B.6

Stof		M ($\frac{g}{mol}$)	H_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{J}{mol K}$)	c_p ($\frac{J}{mol K}$)
Sb	(s)	121.75	0.0	0.0	45.5	25.2
Sb	(g)	121.75	246.6	224.4	180.3	20.8
SbCl ₃	(s)	228.11	-381.2	-322.4	183.3	110.5
Sb ₂ O ₃	(s)	291.50	-720.3	-634.3	110.5	111.8
Sb ₂ S ₃	(s)	339.70	-141.8	-140.3	182.2	119.8
As	(s)	74.92	0.0	0.0	35.7	24.7
AsCl ₃	(s)	181.28	-305.0	-259.1	216.3	133.5
As ₂ O ₃	(s)	197.84	-654.8	-576.6	117.0	97.0
As ₂ O ₅	(s)	229.84	-924.9	-782.1	105.4	116.5
As ₂ O ₅	(s)	246.04	-167.4	-166.2	163.6	116.5
As ₄ S ₄	(s)	427.95	-138.1	-133.0	254.0	188.2
Ba	(s)	137.33	0.0	0.0	62.4	28.1
Ba	(g)	137.33	182.0	149.9	170.2	20.8
Ba ⁺⁺	(aq)	—	-537.6	-560.7	9.6	—
BaCO ₃	(s)	197.34	-1216.3	-1137.7	112.1	85.4
BaCl ₂	(s)	208.23	-858.6	-810.3	123.7	75.1
BaCrO ₄	(s)	253.32	-1446.0	-1345.3	158.6	120.2
BaF ₂	(s)	175.32	-1208.8	-1158.4	96.4	72.2
Ba(NO ₃) ₂	(s)	261.34	-992.1	-796.6	213.8	151.4
BaO	(s)	153.33	-553.5	-525.3	70.4	42.3
BaO ₂	(s)	169.33	-634.3	-582.3	93.1	67.3
Ba(OH) ₂	(s)	171.34	-946.3	-859.5	107.1	101.6
BaO · 2SiO ₂	(s)	273.50	-2548.1	-2411.0	153.1	134.2
2BaO · SiO ₂	(s)	366.74	-2287.8	-2175.1	176.1	134.9
2BaO · 3SiO ₂	(s)	486.91	-4184.8	-3963.1	258.2	224.6
BaS	(s)	169.39	-460.2	-455.4	78.2	49.4
BaSO ₄	(s)	233.39	-1473.2	-1362.1	132.2	102.2
Be	(s)	9.01	0.0	0.0	9.4	16.4
Be ⁺⁺	(aq)	—	-382.8	-379.7	-129.7	—
BeCl ₂	(s)	79.92	-496.2	-449.5	75.8	62.4
BeF ₂	(s)	47.01	-1026.8	-979.4	53.4	51.8
BeO	(s)	25.01	-608.4	-579.1	13.8	25.6
Be(OH) ₂	(s)	40.03	-902.9	-815.9	53.6	65.7
2BeO · SiO ₂	(s)	110.1	-2145.6	-2031.2	64.4	93.5
BeSO ₄	(s)	105.08	-1200.8	-1089.4	78.0	86.0
BeSO ₄ · 2H ₂ O	(s)	141.02	-1823.0	-1597.8	163.2	152.8
Pb	(s)	207.20	0.0	0.0	64.8	26.8
Pb	(g)	207.20	195.2	162.2	175.4	20.8
Pb ⁺⁺	(aq)	—	-1.7	-24.4	10.5	—
Pb(BO ₂) ₂	(s)	292.82	-1556.4	-1450.2	130.5	107.6
PbCO ₃	(s)	267.21	-699.1	-625.4	131.0	87.4
PbCl ₂	(s)	278.11	-359.4	-314.1	136.0	77.1
PbI ₂	(s)	461.01	-175.4	-173.6	174.8	77.6
PbO (yellow)	(s)	223.20	-218.1	-188.6	68.7	45.8
PbO (red)	(s)	223.20	-219.4	-189.3	66.3	45.8

ANTIMON

ARSEN

BARIUM

BERYLLIUM

BLY

side B.7

Stof		M ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	H_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{J}}{\text{molK}}$)	c_p ($\frac{\text{J}}{\text{molK}}$)
(BLY)	PbO ₂	(s) 239.20	-274.5	-215.4	71.8	61.1
	Pb ₃ O ₄	(s) 685.60	-718.7	-601.6	212.0	154.9
	PbS	(s) 239.27	-98.6	-97.0	91.3	49.4
	PbSiO ₃	(s) 283.28	-1145.0	-1061.1	109.9	90.1
	PbSO ₄	(s) 303.26	-923.1	-816.2	148.5	86.4
BOR	α -B	(s) 10.81	0.0	0.0	5.8	11.3
	B (amorf)	(s) 10.81	48.9	42.7	26.6	11.3
	B	(g) 10.81	560.0	516.0	153.4	20.8
	B ₄ C	(s) 55.26	-71.1	-70.6	27.1	53.1
	BCl ₃	(s) 117.17	-403.0	-388.0	290.2	62.4
	BF ₃	(g) 67.81	-1136.6	-1119.9	254.1	50.0
	BN	(s) 24.82	-254.4	-228.5	14.8	19.7
	B ₂ O ₃	(s) 69.62	-1271.9	-1192.8	54.0	62.6
	B ₂ O ₃ (amorf)	(s) 69.62	-1253.4	-1181.5	78.5	62.8
	B(OH) ₃ ⁻	(aq) 78.84	-1344.0	-1153.3	102.5	-
CADMIUM	H ₃ BO ₃	(s) 61.83	-1094.0	-968.5	88.7	81.4
	Cd	(s) 112.41	0.0	0.0	51.8	25.9
	Cd	(g) 112.41	111.8	77.2	167.7	20.8
	Cd ⁺⁺	(aq) -	-75.9	-77.6	-73.2	-
	CdCO ₃	(s) 172.42	-670.5	-751.9	92.5	82.4
	CdCl ₂	(s) 183.32	-391.5	-343.9	115.3	74.6
	CdO	(s) 128.41	-259.0	-229.3	54.8	43.6
	Cd(OH) ₂	(s) 146.43	-560.7	-473.8	96.0	-
	CdS	(s) 144.48	-149.4	-143.7	64.9	48.7
	CdSO ₄	(s) 208.48	-933.3	-822.6	123.0	99.6
CALCIUM	Ca	(s) 40.08	0.0	0.0	41.4	25.3
	Ca	(g) 40.08	178.2	144.4	154.9	20.8
	Ca ⁺⁺	(aq) -	-542.8	-553.6	-53.1	-
	CaBr ₂	(s) 199.89	-683.2	-664.2	129.7	75.0
	CaB ₄ O ₇	(s) 195.32	-3360.3	-3167.0	134.7	157.9
	CaC ₂	(s) 64.10	-59.8	-64.9	70.0	62.7
	CaCO ₃ (calcit)	(s) 100.09	-1206.9	-1128.8	92.9	83.5
	CaCO ₃ (aragonit)	(s) 100.09	-1207.1	-1127.8	88.7	82.3
	CaMg(CO ₃) ₂ (dolomit)	(s) 184.40	-2326.3	-2163.6	155.2	157.5
	CaCl ₂	(s) 110.98	-795.8	-748.1	104.6	72.9
	CaF ₂	(s) 78.08	-1225.9	-1173.5	68.6	68.6
	CaHPO ₄	(s) 136.06	-1814.4	-1681.2	111.4	110.0
	CaHPO ₄ · 2H ₂ O	(s) 172.09	-2403.7	-2154.7	189.5	196.9
	CaI ₂	(s) 293.89	-536.8	-533.1	145.3	77.2
	Ca(NO ₃) ₂	(s) 164.09	-938.4	-743.1	193.3	149.4
	Ca(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	(s) 200.12	-1540.8	-1229.0	269.4	231.5
	Ca(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	(s) 218.13	-1838.0	-1471.6	319.2	267.1
	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	(s) 236.15	-2132.3	-1713.1	375.3	300.5
	CaO	(s) 56.08	-635.1	-603.5	38.1	42.1
	Ca(OH) ₂	(s) 74.09	-986.1	-898.5	83.4	87.5

Stof		M ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	H_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{J}}{\text{molK}}$)	c_p ($\frac{\text{J}}{\text{molK}}$)
(CALCIUM)	Ca ₂ P ₂ O ₇	(s) 254.10	-3333.4	-3126.5	189.2	187.8
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	(s) 318.18	-4120.8	-3885.0	236.0	227.8
	CaS	(s) 72.14	-473.2	-468.2	56.6	47.4
	CaSO ₃	(s) 120.14	-1159.4	-1076.0	101.4	91.7
	CaSO ₃ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	(s) 129.15	-1311.7	-1199.4	121.3	112.4
	CaSO ₄	(s) 136.14	-1434.1	-1321.7	106.7	99.6
	CaSO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O	(s) 145.15	-1576.7	-1436.6	130.5	118.0
	CaSO ₄ · 2H ₂ O	(s) 172.17	-2022.6	-1797.2	194.1	186.0
CARBON	C (graft)	(s) 12.01	0.0	0.0	5.7	8.5
	C (diamant)	(s) 12.01	1.9	2.9	2.4	6.1
	CCl ₄	(l) 153.82	-132.8	-62.5	216.2	133.9
	CCl ₄	(g) 153.82	-100.4	-58.2	310.2	83.4
	CO	(g) 28.01	-110.5	-137.2	197.7	29.1
	CO ₂	(g) 44.01	-393.5	-394.4	213.8	37.1
	CO ₂	(aq) 44.01	-413.8	-386.0	117.6	-
	CO ₃ ⁻⁻	(aq) 60.01	-677.1	-527.9	-56.9	-
	HCO ₃ ⁻	(aq) 61.02	-692.0	-586.8	91.2	-
	H ₂ CO ₃	(aq) 62.03	-699.6	-623.2	187.4	-
	COCl ₂	(g) 98.92	-220.1	-205.9	283.9	57.7
	CNS ⁻	(aq) 58.08	76.4	92.7	144.3	-40.2
CHLOR	Cl ₂	(g) 70.91	0.0	0.0	223.1	33.9
	Cl ₂	(aq) 70.91	-23.4	6.9	121.3	-
	Cl ₂ O	(g) 86.91	80.3	79.9	266.1	45.4
	ClO ₂	(g) 67.45	102.5	120.5	256.7	42.0
	HCl	(g) 36.46	-92.3	-95.3	186.8	29.1
	HCl	(aq) 36.46	-167.2	-131.3	56.5	-136.4
	Cl ⁻	(aq) -	-167.2	-131.3	56.5	-136.4
	ClO ⁻	(aq) 51.45	-107.1	-36.8	41.8	-
	ClO ₃ ⁻	(aq) 83.45	-99.2	-3.3	-162.3	-
	ClO ₄ ⁻	(aq) 99.45	-12.9	-8.6	182.0	-
CHROM	Cr	(s) 52.00	0.0	0.0	23.6	23.3
	CrCl ₂	(s) 122.90	-395.4	-356.2	115.3	71.2
	CrCl ₃	(s) 158.35	-556.5	-486.3	123.0	91.8
	CrN	(s) 66.00	-117.2	-92.7	37.4	52.3
	Cr ₂ N	(s) 118.00	-125.5	-102.2	64.9	66.0
	Cr ₂ O ₃	(s) 151.99	-1139.7	-1058.1	81.2	120.4
	CrO ₄ ⁻⁻	(aq) 115.99	-881.1	-727.8	50.2	-
	Cr ₂ O ₇ ⁻	(aq) 215.99	-1490.3	-1301.2	261.9	-
	HCrO ₄ ⁻	(aq) 117.00	-878.2	-764.8	184.1	-
	Cr ₂ (SO ₄) ₃	(s) 392.18	-2949.7	-2617.1	258.8	281.4
COBOLT	Co	(s) 58.93	0.0	0.0	30.0	24.8
	Co	(g) 58.93	428.4	383.9	179.5	23.0
	Co ⁺⁺	(aq) 58.93	-58.2	-54.4	-113.0	-
	Co ⁺⁺⁺	(aq) 58.93	92.0	133.9	-305.4	-
	CoCO ₃	(s) 118.94	-713.0	-636.8	87.9	80.1

	Stof		M	H_{298}^{\ominus}	G_{298}^{\ominus}	S_{298}^{\ominus}	c_p
			($\frac{g}{mol}$)	($\frac{kJ}{mol}$)	($\frac{kJ}{mol}$)	($\frac{J}{molK}$)	($\frac{J}{molK}$)
(COBOLT)	CoCl ₂	(s)	129.84	-312.5	-269.7	109.3	78.5
	CoCl ₂ · 2H ₂ O	(s)	165.87	-923.0	-764.8	188.3	-
	CoCl ₂ · 6H ₂ O	(s)	237.93	-2115.4	-1725.5	343.1	-
	Co ₃ N	(s)	190.81	8.4	34.4	98.7	91.9
	CoO	(s)	74.93	-237.9	-214.2	53.0	55.1
	Co ₃ O ₄	(s)	240.80	-910.0	-794.9	114.3	123.0
	Co(OH) ₂	(s)	92.95	-539.7	-454.2	79.0	97.1
	CoS ₂	(s)	123.07	-153.1	-145.6	69.0	68.2
	CoSO ₄	(s)	155.00	-888.3	-782.4	117.4	103.2
	CoSO ₄ · 6H ₂ O	(s)	263.09	-2683.6	-2235.7	367.6	353.4
CÆSIUM	Cs	(s)	132.91	0.0	0.0	85.1	32.2
	Cs	(g)	132.91	76.5	49.5	175.6	20.8
	Cs ₂	(g)	265.81	106.3	72.3	284.1	38.1
	Cs ₂ CO ₃	(s)	325.82	-1147.3	-1064.0	204.5	123.8
	CsCl	(s)	168.36	-442.8	-414.4	101.2	52.4
	CsO	(g)	148.91	62.8	42.5	255.5	36.5
FLOUR	F ₂	(g)	38.00	0.0	0.0	202.8	31.3
	F	(g)	19.00	78.9	61.8	158.8	22.7
	F ⁻	(aq)	19.00	-332.6	-278.8	-13.8	-106.7
	HF	(g)	20.01	-271.1	-273.2	173.7	29.1
	HF ₂ ⁻	(aq)	39.01	-649.9	-578.1	92.5	-
	GULD	Au	(s)	196.97	0.0	0.0	47.5
Au		(g)	196.97	368.2	328.5	180.5	20.8
AuCl		(s)	232.42	-36.4	-14.6	85.9	48.7
AuCl ₃		(s)	303.33	-117.6	-47.8	148.1	94.8
AuCl ₄ ⁻		(aq)	338.78	-322.2	-235.2	266.9	-
HELIUM	He	(g)	4.00	0.0	0.0	126.1	20.8
	He	(aq)	4.00	-1.7	19.2	55.6	-
HYDROGEN	H ₂	(g)	2.02	0.0	0.0	130.7	28.8
	H	(g)	1.01	218.0	203.3	114.7	20.8
	H ⁺	(aq)	1.01	0.0	0.0	0.0	0.0
	H ₂	(aq)	2.02	-4.2	17.6	57.3	-
	H ₃ BO ₃	(s)	61.83	-1094.0	-968.5	88.7	81.4
	HBr	(g)	80.91	-36.4	-53.4	198.7	29.1
	HCN	(g)	27.03	135.1	124.7	201.8	35.9
	HCl	(g)	36.46	-92.3	-95.3	186.9	29.1
	HCl	(aq)	36.46	-167.2	-131.3	56.5	-136.4
	H ₂ O	(l)	18.02	-285.8	-237.2	69.9	75.3
H ₂ O	(g)	18.02	-241.8	-228.6	188.7	33.6	
OH ⁻	(aq)	17.01	-230.0	-157.3	-10.8	-148.5	
H ₃ O ⁺	(aq)	19.03	-285.8	-237.2	69.9	75.3	

	Stof		M	H_{298}^{\ominus}	G_{298}^{\ominus}	S_{298}^{\ominus}	c_p
			($\frac{g}{mol}$)	($\frac{kJ}{mol}$)	($\frac{kJ}{mol}$)	($\frac{J}{molK}$)	($\frac{J}{molK}$)
(HYDROGEN)	H ₂ O ₂	(l)	34.02	-187.8	-120.3	109.6	89.1
	H ₂ O ₂	(g)	34.02	-136.1	-105.4	233.0	43.1
	H ₂ O ₂	(aq)	34.02	-191.2	-134.1	143.9	-
	I ₂	(s)	253.81	0.0	0.0	116.1	54.4
	I ₂	(g)	253.81	62.4	19.3	260.7	36.9
	I ₂	(aq)	253.81	141.0	16.4	137.2	-
	I ⁻	(aq)	126.91	-55.2	-51.6	111.3	-142.3
	IO ⁻	(aq)	142.91	-107.5	-38.5	-5.4	-
	IO ₃ ⁻	(aq)	174.90	-221.3	-128.0	118.4	-
	HI	(g)	127.91	26.4	1.6	206.6	29.2
JOD	Ir	(s)	192.22	0.0	0.0	35.5	25.0
	Ir	(g)	192.22	669.4	622.3	193.6	20.8
	IrCl ₃	(s)	298.58	-245.6	-169.5	114.9	85.8
	IrO ₂	(s)	224.22	-242.7	-188.4	58.6	60.0
	IrS ₂	(s)	256.35	-133.1	-123.9	69.0	65.9
	JERN	Fe	(s)	55.85	0.0	0.0	27.3
Fe		(g)	55.85	415.5	369.8	180.5	25.7
Fe ⁺⁺		(aq)	55.85	-89.1	-78.9	-137.6	-
Fe ⁺⁺⁺		(aq)	55.85	-48.5	-4.6	-315.9	-
Fe ₃ C (cementit)		(s)	179.55	25.1	20.0	104.6	105.9
IRIDIUM		FeCO ₃	(s)	115.86	-740.6	-666.7	92.9
	FeCl ₂	(s)	126.75	-341.8	-302.3	117.9	76.7
	FeCl ₃	(s)	162.21	-399.4	-333.9	142.3	96.6
	Fe ₄ N	(s)	237.40	-11.1	3.7	155.3	122.6
	FeO	(s)	71.85	-272.0	-251.4	60.8	49.9
	Fe ₂ O ₃ (hematit)	(s)	159.69	-824.2	-742.3	87.4	103.9
	Fe ₃ O ₄ (magnetit)	(s)	231.54	-1118.4	-1015.2	146.1	150.3
	Fe(OH) ₂	(s)	89.86	-569.0	-487.0	88.0	97.0
	Fe(OH) ₃	(s)	106.87	-823.0	-696.5	106.7	101.5
	Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	(s)	177.71	-1118.0	-975.9	118.8	175.7
KALIAM	FeS	(s)	87.91	-101.7	-102.0	60.3	50.5
	FeS ₂ (pyrit)	(s)	119.98	-171.5	-160.1	52.9	62.1
	FeSO ₄	(s)	151.91	-928.8	-824.9	121.0	100.5
	FeSO ₄ · 7H ₂ O	(s)	278.02	-3014.6	-2510.3	409.2	394.5
	Fe ₂ (SO ₄) ₃	(s)	399.89	-2583.0	-2262.8	307.5	265.0
	FeSi	(s)	83.93	-78.9	-78.4	44.7	45.2
KALIAM	FeSi ₂	(s)	112.02	-81.2	-78.4	55.6	64.2
	K	(s)	39.10	0.0	0.0	64.7	29.3
	K	(g)	39.10	89.0	60.5	160.3	20.8
	K ⁺	(aq)	39.10	-252.4	-283.3	102.5	21.8
	KAl(SO ₄) ₂	(s)	258.21	-2470.2	-2239.7	204.6	193.0
	KAl(SO ₄) ₂ · 3H ₂ O	(s)	312.25	-3381.1	-2974.6	314.0	314.3
KALIAM	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	(s)	474.39	-6061.8	-5140.7	687.4	651.9
	K ₂ CO ₃	(s)	138.21	-1150.2	-1064.5	155.5	114.2
	KCl	(s)	74.55	-436.7	-408.8	82.6	51.7

Stof		M ($\frac{g}{mol}$)	H_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{J}{molK}$)	c_p ($\frac{J}{molK}$)
(KALIUM)						
KClO ₄	(s)	138.55	-430.1	-300.3	151.0	112.4
K ₂ CrO ₄	(s)	194.19	-1403.7	-1295.4	200.0	146.0
KH ₂ PO ₄	(s)	136.09	-1568.3	-1415.7	134.9	116.6
K ₂ HPO ₄	(s)	174.18	-1775.8	-1636.5	179.1	141.3
K ₃ PO ₄	(s)	212.27	-1988.2	-1858.9	211.7	164.9
KI	(s)	166.00	-327.9	-323.0	106.4	52.8
KNO ₃	(s)	101.10	-494.6	-394.7	133.1	96.4
K ₂ O	(s)	94.20	-361.5	-322.8	102.0	74.4
KOH	(s)	56.02	-424.7	-378.9	78.9	64.9
K ₂ S	(s)	110.26	-376.6	-362.7	115.1	74.7
K ₂ SO ₃	(s)	158.26	-1126.8	-1038.0	171.5	123.4
K ₂ SO ₄	(s)	174.26	-1437.8	-1319.7	175.6	131.2
Cu	(s)	63.55	0.0	0.0	33.2	24.4
Cu	(g)	63.55	337.6	297.9	166.4	20.8
Cu ⁺	(aq)	63.55	71.7	50.0	40.6	-
Cu ⁺⁺	(aq)	63.55	64.8	65.5	-99.6	-
CuCl	(s)	99.00	-155.6	-138.7	87.7	52.5
CuCl ₂	(s)	134.45	-218.0	-173.8	108.0	71.9
CuCl ₂ · 2H ₂ O	(s)	170.48	-821.3	-656.1	167.4	-
Cu(NH ₃) ₄ ⁺⁺	(aq)	131.66	-348.5	-111.3	273.6	-
CuO	(s)	79.55	-156.1	-128.3	42.6	42.2
Cu ₂ O	(s)	143.09	-170.1	-147.9	92.3	62.5
Cu(OH) ₂	(s)	97.56	-443.1	-359.0	87.0	87.9
CuS	(s)	95.61	-53.1	-53.5	66.5	47.8
Cu ₂ S	(s)	159.16	-81.2	-86.5	116.2	76.9
CuSO ₄	(s)	159.61	-771.4	-662.1	109.0	98.8
CuSO ₄ · H ₂ O	(s)	177.63	-1085.8	-918.0	146.0	134.0
CuSO ₄ · 3H ₂ O	(s)	213.66	-1684.3	-1399.9	221.3	205.0
CuCO ₃	(s)	123.56	-595.0	-518.0	87.9	-
CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	(s)	221.10	-1051.4	-893.7	186.2	-
Kr	(g)	83.80	0.0	0.0	164.1	20.8
Kr	(aq)	83.80	-15.5	15.1	61.5	-
Hg	(l)	200.59	0.0	0.0	75.9	28.0
Hg	(g)	200.59	61.4	31.9	175.0	20.8
Hg ⁺⁺	(aq)	200.59	171.1	164.4	-32.2	-
Hg ₂ ⁺⁺	(aq)	401.18	172.4	153.6	84.5	-
HgCl ₂	(s)	271.50	-230.1	-184.1	144.5	73.9
Hg ₂ Cl ₂	(s)	472.09	-264.9	-210.6	192.5	101.9
Hg ₂ CO ₃	(s)	461.19	-553.5	-468.2	179.9	-
HgO (red)	(s)	216.59	-90.8	-58.5	70.3	44.1
HgO (yellow)	(s)	216.59	-90.5	-58.4	71.1	-
HgS (red)	(s)	232.65	-58.2	-50.6	82.4	48.4
HgS (yellow)	(s)	232.65	-53.6	-47.7	88.3	-
HgSO ₄	(s)	296.65	-707.5	-594.8	140.2	102.3
Hg ₂ SO ₄	(s)	497.24	-743.1	-625.9	200.8	132.0

KRYPTON

KVIKSØLV

Stof		M ($\frac{g}{mol}$)	H_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{J}{molK}$)	c_p ($\frac{J}{molK}$)
Li	(s)	6.94	0.0	0.0	29.1	24.6
Li	(g)	6.94	159.3	126.6	138.8	20.8
Li ⁺	(aq)	6.94	-278.5	-293.3	13.4	68.6
Li ₂ CO ₃	(s)	73.89	-1216.0	-1132.1	90.2	96.2
LiCl	(s)	42.39	-408.3	-384.0	59.3	48.0
LiClO ₄	(s)	106.39	-380.7	-253.9	125.5	105.0
LiNO ₃	(s)	68.95	-483.1	-381.2	90.0	-
LiNO ₃ · 3H ₂ O	(s)	122.99	-1374.4	-1103.7	223.4	-
Li ₂ O	(s)	29.88	-597.9	-561.2	37.6	54.1
LiOH	(s)	23.95	-484.9	-439.0	42.8	49.7
Li ₂ SO ₄	(s)	109.94	-1436.5	-1321.8	115.1	117.6
Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	(s)	127.96	-1735.5	-1565.7	163.6	151.1
Mg	(s)	24.31	0.0	0.0	32.7	24.9
Mg	(g)	24.31	146.4	111.9	148.6	20.8
Mg ⁺⁺	(aq)	24.31	-466.9	-454.8	-138.1	-
MgC ₂	(s)	48.33	87.9	84.8	54.4	56.2
MgCO ₃	(s)	84.31	-1095.8	-1012.2	65.7	75.5
MgCl ₂	(s)	95.21	-641.6	-592.1	89.6	71.7
Mg(NO ₃) ₂	(s)	148.32	-790.7	-589.2	164.0	141.9
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	(s)	256.41	-2613.3	-2080.7	451.9	-
MgO	(s)	40.30	-601.2	-568.9	26.9	37.1
Mg(OH) ₂	(s)	58.32	-924.7	-833.6	63.2	77.2
MgS	(s)	56.37	-345.7	-341.4	50.3	45.6
MgSO ₄	(s)	120.37	-1284.9	-1170.6	91.6	96.2
MgSO ₄ · 6H ₂ O	(s)	228.47	-3087.0	-2632.2	348.1	348.1
MgSO ₄ · 7H ₂ O	(s)	246.48	-3388.7	-2871.9	372.4	-
Mn	(s)	54.94	0.0	0.0	32.0	26.3
Mn	(g)	54.94	283.3	241.0	173.7	20.8
Mn ⁺⁺	(aq)	54.94	-220.7	-228.0	-73.6	50.2
MnCO ₃	(s)	114.95	-894.1	-816.7	85.8	81.5
MnCl ₂	(s)	125.84	-481.3	-440.5	118.2	73.0
MnCl ₂ · H ₂ O	(s)	143.86	-789.9	-696.2	174.1	-
MnCl ₂ · 2H ₂ O	(s)	161.87	-1092.0	-942.2	218.8	-
MnCl ₂ · 4H ₂ O	(s)	197.91	-1687.4	-1423.8	303.3	-
MnO	(s)	70.94	-385.2	-362.9	59.7	44.1
MnO ₂	(s)	86.94	-520.0	-465.1	53.0	54.4
Mn ₂ O ₃	(s)	157.87	-959.0	-881.1	110.5	99.0
Mn ₃ O ₄	(s)	228.81	-1387.8	-1383.2	155.6	140.5
Mn(OH) ₂	(s)	88.95	-695.4	-615.0	99.2	-
MnS	(s)	87.00	-214.2	-218.4	78.2	49.9
MnS ₂	(s)	119.07	-223.8	-225.0	99.9	70.1
MnSO ₄	(s)	151.00	-1065.3	-957.2	112.1	100.2
Mo	(s)	95.94	0.0	0.0	28.6	23.9
Mo	(g)	95.94	658.5	612.8	182.0	20.8
MoO ₄ ⁻	(aq)	159.94	-997.9	-836.4	27.2	-

LITHIUM

MAGNESIUM

MANGAN

MOLYBDÆN

(MOLYBDÆN)

Stof		M ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	H_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{J}}{\text{molK}}$)	c_p ($\frac{\text{J}}{\text{molK}}$)
MoC	(s)	107.95	-28.5	-29.1	36.7	30.7
MoC ₂	(s)	203.89	-53.1	-54.0	65.8	60.2
MoO ₂	(s)	127.94	-588.9	-533.0	46.3	56.0
MoO ₃	(s)	143.94	-745.1	-688.0	77.7	75.0
MoS ₂	(s)	160.07	-276.1	-267.2	62.6	63.5
Na	(s)	22.99	0.0	0.0	51.5	28.2
Na	(g)	22.99	107.3	76.8	153.7	20.8
Na ⁺	(aq)	22.99	-240.1	-261.9	59.0	46.4
Na ₂ CO ₃	(s)	106.00	-1130.8	-1048.0	138.8	111.0
Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	(s)	124.00	-1431.3	-1285.4	168.1	-
Na ₂ CO ₃ · 7H ₂ O	(s)	232.10	-3200.0	-2714.6	426.8	-
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	(s)	286.14	-4081.3	-3428.2	564.0	550.3
NaHCO ₃	(s)	84.01	-950.8	-852.9	101.7	87.6
NaCl	(s)	58.44	-411.1	-384.0	72.1	50.5
NaClO ₄	(s)	122.44	-382.8	-254.2	142.2	111.3
NaH	(s)	24.00	-56.4	-33.6	40.0	36.4
NaNO ₂	(s)	69.00	-359.0	-290.1	121.3	69.0
NaNO ₃	(s)	85.00	-468.0	-367.0	116.3	93.0
Na ₂ O	(s)	61.98	-418.0	-379.1	75.0	68.9
NaOH	(s)	40.00	-425.9	-379.7	64.4	59.6
Na ₃ PO ₄	(s)	163.94	-1917.4	-1788.6	173.8	150.0
Na ₂ S	(s)	78.05	-366.1	-354.6	96.2	82.8
Na ₂ SO ₃	(s)	126.04	-1100.8	-1012.3	145.9	120.2
Na ₂ SO ₄	(s)	142.04	-1387.8	-1269.8	149.6	128.2
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	(s)	322.20	-4327.3	-3647.4	592.0	-
Ne	(g)	20.18	0.0	0.0	146.3	20.8
Ne	(aq)	20.18	-4.6	19.2	66.1	-
Ni	(s)	58.69	0.0	0.0	29.9	26.1
Ni	(g)	58.69	430.1	384.7	182.2	23.4
Ni ⁺⁺	(aq)	58.69	-54.0	-45.6	-128.9	-
Ni ₃ C	(s)	188.08	67.4	64.2	106.3	106.7
NiCO ₃	(s)	118.70	-694.5	-617.9	86.2	86.2
NiCl ₂	(s)	129.60	-305.3	-259.1	98.0	71.7
NiCl ₂ · 2H ₂ O	(s)	165.65	-922.2	-760.2	175.7	-
NiCl ₂ · 4H ₂ O	(s)	201.68	-1516.7	-1235.1	242.7	-
NiCl ₂ · 6H ₂ O	(s)	237.71	-2103.2	-1713.5	344.3	-
Ni(OH) ₂	(s)	92.73	-529.7	-447.3	87.9	-
NiO	(s)	74.69	-239.7	-211.5	38.0	44.3
NiS	(s)	90.76	-87.9	-85.2	53.0	47.1
NiSO ₄	(s)	154.75	-872.9	-759.5	92.0	138.0
N₂	(g)	28.01	0.0	0.0	191.6	29.1
NH ₃	(g)	17.03	-45.9	-16.4	192.8	35.7
NH ₃	(aq)	17.03	-80.3	-26.6	111.3	-
NH ₄ ⁺	(aq)	18.04	-132.5	-79.4	113.4	79.9
NH ₄ Cl	(s)	53.49	-314.6	-203.1	95.0	86.6

NEON

NIKKEL

NITROGEN

Stof		M ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$)	H_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{J}}{\text{molK}}$)	c_p ($\frac{\text{J}}{\text{molK}}$)
NH ₄ NO ₃	(s)	80.04	-365.6	-184.0	151.1	139.3
HNO ₃	(ℓ)	63.01	-174.1	-80.8	155.6	111.3
NO ₃ ⁻	(aq)	62.00	-207.4	-111.3	146.4	-86.6
HNO ₂	(aq)	47.01	-119.2	-50.6	135.6	-
NO ₂ ⁻	(aq)	46.01	-104.6	-32.2	123.0	-97.5
NO	(g)	30.01	90.3	86.6	210.8	29.8
NO ₂	(g)	46.01	33.1	51.3	240.0	36.7
N ₂ O	(g)	44.01	82.0	104.2	220.0	38.8
N ₂ O ₄	(g)	92.01	9.1	97.8	304.4	77.6
N ₂ O ₄	(ℓ)	92.01	-19.6	97.5	209.2	142.5
O₂	(g)	32.00	0.0	0.0	205.1	29.4
O ₂	(aq)	32.00	-11.7	16.3	110.9	-
O ₃ (ozon)	(g)	48.00	142.7	163.2	238.8	39.2
H ₂ O	(ℓ)	18.02	-285.8	-237.2	69.9	75.3
H ₂ O	(g)	18.02	-241.8	-228.6	188.7	33.6
H ₃ O ⁺	(aq)	19.03	-285.8	-237.2	69.9	75.3
OH ⁻	(aq)	17.01	-230.0	-157.3	-10.8	-148.5
H ₂ O ₂	(ℓ)	34.02	-187.8	-120.3	109.6	89.1
H ₂ O ₂	(g)	34.02	-136.1	-105.4	233.0	43.1
H ₂ O ₂	(aq)	34.02	-191.2	-134.1	143.9	-
P (white)	(s)	30.97	0.0	0.0	41.1	23.8
P (red)	(s)	30.97	-17.5	-12.0	22.9	21.2
PCl ₃	(g)	137.33	-288.6	-269.5	311.7	71.6
PCl ₅	(g)	208.24	-374.9	-304.9	364.1	111.6
PH ₃	(g)	34.00	5.6	13.5	210.3	37.1
H ₃ PO ₄	(s)	98.00	-1279.0	-1119.2	110.5	106.1
Pt	(s)	195.08	0.0	0.0	41.6	25.9
Pt	(g)	195.08	564.5	519.9	192.4	25.5
PtCl ₂	(s)	265.99	-106.7	-93.2	219.6	75.4
PtCl ₃	(s)	301.44	-168.2	-129.6	246.9	121.3
PtCl ₄	(s)	336.89	-229.3	-163.7	267.9	125.5
PtS	(s)	227.15	-83.1	-77.5	55.1	43.4
PtS ₂	(s)	259.22	-110.5	-101.2	74.7	65.9
Si	(s)	28.09	0.0	0.0	18.8	20.0
SiC (carborundum)	(s)	40.10	-73.2	-70.9	16.6	27.0
SiCl ₄	(g)	169.90	-662.7	-622.8	330.9	90.3
SiH ₄ (silan)	(g)	32.12	34.3	56.8	204.7	42.8
Si ₂ H ₆ (disilan)	(g)	62.22	80.3	127.1	272.7	79.1
SiO ₂ (kvarts)	(s)	60.08	-910.9	-856.4	41.5	44.4
H ₂ SiO ₃	(s)	78.10	-1188.7	-1092.4	133.9	-
S (rhombisk)	(s)	32.07	0.0	0.0	32.1	22.8
S (monoclin)	(s)	32.07	0.3	0.1	32.9	24.7
S ₈	(g)	256.53	100.4	48.6	430.3	155.8
SO ₂	(g)	64.07	-296.8	-300.1	248.2	39.9
SO ₃	(g)	80.06	-395.8	-371.0	256.8	50.7

(NITROGEN)

OXYGEN

PHOSPHOR

PLATIN

SILICIUM

SVOVL

Stof		M ($\frac{g}{mol}$)	H_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{J}{mol K}$)	c_p ($\frac{J}{mol K}$)
(SVOVL)						
	S ₂ ²⁻	(aq) 64.13	30.1	79.5	28.5	-
	SO ₃ ²⁻	(aq) 80.06	-635.5	-486.6	-29.3	-
	SO ₄ ²⁻	(aq) 96.06	-909.3	-744.6	20.1	-292.9
	H ₂ S	(g) 34.08	-20.6	-33.6	205.7	34.2
	H ₂ S	(aq) 34.08	-39.7	-27.9	121.3	-
	HSO ₃	(aq) 81.07	-626.2	-527.8	139.7	-
	HSO ₄ ⁻	(aq) 97.07	-887.3	-756.0	131.8	-83.7
	H ₂ SO ₄	(aq) 98.08	-909.3	-744.6	20.1	-292.9
	Ag	(s) 107.87	0.0	0.0	42.7	25.4
	Ag	(g) 107.87	284.1	245.2	173.0	20.8
(SØLV)						
	Ag ⁺	(aq) 107.87	105.6	77.1	72.7	21.8
	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	(aq) 141.93	-111.3	-17.2	245.2	-
	Ag ₂ CO ₃	(s) 275.75	-505.8	-436.8	167.4	111.6
	AgCl	(s) 143.32	-127.1	-109.8	96.2	52.9
	AgNO ₃	(s) 169.87	-124.4	-33.3	140.6	93.1
	Ag ₂ O	(s) 231.74	-31.0	-11.2	121.3	65.9
	Ag ₂ S	(s) 247.80	-32.6	-40.5	144.0	76.2
	Ag ₂ SO ₄	(s) 311.80	-715.9	-618.3	200.4	131.5
	Sn (white)	(s) 118.71	0.0	0.0	51.2	27.0
	Sn (grey)	(s) 118.71	-2.0	0.1	44.3	25.8
(TIN)						
	Sn	(g) 118.71	301.2	266.3	168.5	21.3
	Sn ⁺⁺	(aq) 118.71	-8.8	-27.2	-16.7	-
	Sn ⁺⁺⁺⁺	(aq) 118.71	30.5	2.5	-117.2	-
	SnCl ₂	(s) 189.62	-328.0	-286.2	134.1	78.0
	SnCl ₄	(l) 260.52	-511.3	-440.1	258.7	165.3
	SnO	(s) 134.71	-285.8	-256.8	56.5	47.8
	SnO ₂	(s) 150.71	-580.8	-520.0	52.3	52.6
	SnS	(s) 150.78	-107.9	-106.1	77.0	49.3
	SnS ₂	(s) 182.84	-153.6	-145.2	87.4	70.1
	Sn ₂ S ₃	(s) 333.62	-263.6	-253.4	164.4	120.1
	SnSO ₄	(s) 214.77	-887.0	-781.2	138.6	150.6
	Sn(SO ₄) ₂	(s) 310.84	-1648.5	-1414.1	149.8	284.5
	Ti	(s) 47.88	0.0	0.0	30.8	25.1
	Ti	(g) 47.88	473.6	429.0	180.3	24.4
	TiC	(s) 59.89	-184.5	-180.8	24.2	33.8
	TiCl ₂	(s) 118.79	-515.5	-465.8	87.4	69.8
	TiCl ₃	(s) 154.24	-721.7	-654.5	139.7	97.1
	TiCl ₄	(s) 189.69	-804.2	-737.2	252.4	145.2
	TiH ₂	(s) 49.90	-144.3	-105.1	29.7	30.3
	TiN	(s) 61.89	-337.9	-309.2	30.3	37.1
	TiO	(s) 63.88	-542.7	-513.3	34.8	40.0
	TiO ₂ (rutil)	(s) 79.88	-944.7	-889.4	50.3	55.1
	Ti ₂ O ₃	(s) 143.76	-1520.9	-1433.8	77.2	95.8
	TiS	(s) 79.95	-272.0	-270.1	56.5	48.1
	TiS ₂	(s) 112.01	-407.1	-402.2	78.4	67.9

Stof		M ($\frac{g}{mol}$)	H_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{kJ}{mol}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{J}{mol K}$)	c_p ($\frac{J}{mol K}$)
(VANADIUM)						
	V	(s) 50.94	0.0	0.0	28.9	24.9
	V	(g) 50.94	512.2	468.5	182.3	26.0
	V ₂ C	(s) 113.89	-117.2	-113.4	51.1	55.9
	VN	(s) 64.95	-217.2	-191.1	37.3	38.0
	VO	(s) 66.94	-431.8	-404.2	39.0	45.5
	VO ₂	(s) 82.94	-232.6	-241.9	265.3	43.9
	V ₂ O ₃	(s) 149.88	-1218.8	-1139.1	98.1	105.0
	VO ₂ ⁺⁺	(aq) 66.94	-486.6	-446.4	-133.9	-
	HVO ₄ ³⁻	(aq) 115.95	-1159.0	-974.9	16.7	-
	H ₂ VO ₄ ⁻	(aq) 116.96	-1174.0	-1020.9	121.3	-
(VISMUTH)						
	Bi	(s) 208.98	0.0	0.0	56.7	25.6
	Bi	(g) 208.98	209.6	170.8	187.0	20.8
	BiCl ₃	(s) 315.34	-379.1	-315.1	177.0	100.4
	Bi ₂ O ₃	(s) 465.96	-573.9	-493.5	151.5	113.5
	Bi ₂ S ₃	(s) 514.16	-143.1	-140.3	200.4	122.1
	Bi ₂ (SO ₄) ₃	(s) 706.15	-2544.3	-2208.0	312.5	278.8
(WOLFRAM)						
	W	(s) 183.85	0.0	0.0	32.7	24.3
	W	(g) 183.85	851.0	808.9	174.0	21.3
	WC	(s) 195.86	-40.2	-38.4	32.4	35.4
	W ₂ C	(s) 379.71	-26.4	-21.9	56.1	76.6
	WO ₂	(s) 215.85	-589.7	-533.9	50.5	55.7
	WO ₃	(s) 231.85	-842.9	-764.1	75.9	72.8
	WS ₂	(s) 247.98	-259.4	-249.9	64.9	63.5
	Xe	(g) 131.29	0.0	0.0	169.7	20.8
	Xe	(aq) 131.29	-17.6	13.4	65.7	-
(XENON)						
	Zn	(s) 65.39	0.0	0.0	41.6	25.4
	Zn	(g) 65.39	130.4	94.8	161.0	20.8
	Zn ⁺⁺	(aq) 65.39	-153.9	-147.0	-112.1	46.0
	ZnCO ₃	(s) 125.40	-812.8	-731.5	82.4	80.1
	ZnCl ₂	(s) 136.30	-415.1	-369.4	111.5	71.3
	Zn ₃ N ₂	(s) 224.18	-22.6	39.3	108.8	109.3
	ZnO	(s) 81.39	-350.5	-320.5	43.6	41.1
	Zn(OH) ₂	(s) 99.39	-643.2	-555.1	81.6	72.4
	Zn ₃ (PO ₄) ₂	(s) 386.11	-2899.5	-2663.8	237.0	234.1
	ZnS	(s) 97.45	-191.8	-190.1	68.0	45.9
	ZnSO ₄	(s) 161.45	-982.8	-871.4	110.5	99.1
	ZnSO ₄ · H ₂ O	(s) 179.47	-1301.5	-1131.1	145.5	153.6
	ZnSO ₄ · 2H ₂ O	(s) 197.48	-1596.0	-1370.0	192.5	198.7
	ZnSO ₄ · 6H ₂ O	(s) 269.55	-2779.0	-2323.5	355.9	358.0
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	(s) 287.56	-3078.5	-2563.3	388.7	379.2
(ZIRKONIUM)						
	Zr	(s) 91.22	0.0	0.0	38.9	25.2
	ZrC	(s) 103.24	-196.6	-193.3	33.3	37.9
	ZrS ₂	(s) 155.36	-577.4	-570.0	78.2	68.8

Kilde: "Handbook of Chemistry and Physics", 64th ed., CRC Press Inc., Boca Taton, 1984.
Barin, I.: "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH, Basel 1989.

Termokemiske data (2)

cementkemiske forbindelser

Tabellen angiver termodynamiske standardværdier H_{298}^{\ominus} , G_{298}^{\ominus} , S_{298}^{\ominus} og c_p for udvalgte stoffer, der indgår i cementkemiske beregninger. Stoffernes tilstandsform er angivet ved: (s):fast, (l):flydende, (g): gasformig samt (aq) for ioner og gasser i vandig opløsning. Standardtilstand: $p^{\ominus} = 101325 \text{ Pa}$, og for opløste stoffer: $c^{\ominus} = 1 \text{ mol/l}$. Referencetemperatur: $T = 298.15 \text{ K}$ (25°C).

Stof		H_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)	c_p ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)
Al	(s)	0.0	0.0	28.3	24.3
Al	(g)	329.7	289.1	164.6	21.4
Al ⁺⁺⁺	(aq)	-531.4	-485.3	-321.7	-
AlCl ₃	(s)	-705.6	-630.0	109.3	91.1
AlCl ₃ · 6H ₂ O	(s)	-2691.6	-2260.9	-318.0	296.2
AlO ₂ ⁻	(aq)	-919.8	-823.0	-20.9	-
α-Al ₂ O ₃	(s)	-1675.7	-1582.3	50.9	79.0
γ-Al ₂ O ₃	(s)	-1656.9	-1563.9	52.3	82.7
δ-Al ₂ O ₃	(s)	-1666.5	-1573.0	50.6	81.8
κ-Al ₂ O ₃	(s)	-1666.5	-1573.8	53.6	80.7
AlOCl	(s)	-793.3	-737.2	54.4	56.9
Al(OH) ₃	(s)	-1276.1	-1138.7	71.1	93.1
Al ₂ O ₃ · H ₂ O (diaspor)	(s)	-1999.1	-1842.0	70.7	106.2
Al ₂ O ₃ · H ₂ O (boehmit)	(s)	-1980.7	-1831.4	96.9	131.3
Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O (gibbsit)	(s)	-2586.5	-2310.1	136.9	183.5
2Al ₂ O ₃ · 2MgO · 5SiO ₂	(s)	-9161.7	-8651.3	407.1	452.3
Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (kyanit)	(s)	-2594.1	-2443.9	84.5	121.8
Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (andalusit)	(s)	-2590.3	-2443.0	93.8	122.8
Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (sillimanit)	(s)	-2587.8	-2441.1	96.1	122.2
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (mullit)	(s)	-6820.5	-6443.0	274.9	325.4
Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O (kaolinit)	(s)	-4119.6	-3799.4	205.0	246.1
Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O (dickit)	(s)	-4118.3	-3795.8	197.1	239.5
Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O (halloysit)	(s)	-4101.2	-3780.6	203.3	246.3
Al ₂ (SO ₄) ₃	(s)	-3440.8	-3099.6	239.3	259.4
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 6H ₂ O	(s)	-5311.7	-4622.6	469.0	492.9
CO ₂	(g)	-393.5	-394.4	213.8	37.1
CO ₂	(aq)	-413.8	-386.0	117.6	-
CO ₃ ⁻⁻⁻	(aq)	-677.1	-527.9	-56.9	-
HCO ₃ ⁻	(aq)	-692.0	-586.8	91.2	-
H ₂ CO ₃	(aq)	-699.6	-623.2	187.4	-
Ca	(s)	0.0	0.0	41.4	25.3
Ca	(g)	178.2	144.4	154.9	20.8
Ca ⁺⁺	(aq)	-542.8	-553.6	-53.1	-
CaCO ₃ (calcit)	(s)	-1206.9	-1128.8	92.9	83.5
CaCO ₃ (aragonit)	(s)	-1207.1	-1127.8	88.7	82.3

Stof		H_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)	c_p ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)
CaMg(CO ₃) ₂ (dolomit)	(s)	-2326.3	-2163.6	155.2	157.5
CaCl ₂	(s)	-795.8	-748.1	104.6	72.9
CaO	(s)	-635.1	-603.5	38.1	42.1
CaO · Al ₂ O ₃	(s)	-2326.3	-2208.8	114.2	120.8
CaO · 2Al ₂ O ₃	(s)	-4025.8	-3818.7	177.8	198.2
2CaO · Al ₂ O ₃	(s)	-2958.0	-2801.4	127.1	164.3
3CaO · Al ₂ O ₃	(s)	-3587.8	-3411.8	205.7	209.7
12CaO · 7Al ₂ O ₃	(s)	-19430.0	-18466.7	1046.8	1084.8
3CaO · Al ₂ O ₃ · 3CaSO ₄ · 31H ₂ O [†]	(s)	-17208.1	-14886.9	1688.6	-
3CaO · Al ₂ O ₃ · CaSO ₄ · 12H ₂ O [†]	(s)	-8718.6	-7717.3	719.2	-
3CaO · Al ₂ O ₃ · 6H ₂ O	(s)	-5548.0	-5005.6	376.6	432.6
2CaO · Al ₂ O ₃ · 8H ₂ O [†]	(s)	-5404.1	-4780.4	414.4	-
4CaO · Al ₂ O ₃ · 13H ₂ O [†]	(s)	-8300.8	-7321.3	686.5	-
4CaO · Al ₂ O ₃ · 19H ₂ O [†]	(s)	-10084.1	-8757.1	920.9	-
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	(s)	-4227.9	-4002.2	199.3	211.3
2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (gehlenit)	(s)	-3981.5	-3782.9	210.0	205.4
3CaO · Al ₂ O ₃ · 3SiO ₂ (grossular)	(s)	-6646.2	-6280.4	241.4	323.1
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	(s)	-4858.5	-4505.2	237.7	233.0
CaO · Fe ₂ O ₃	(s)	-1520.3	-1412.7	145.7	150.2
2CaO · Fe ₂ O ₃	(s)	-2139.3	-2001.7	188.8	190.1
Ca(OH) ₂	(s)	-986.1	-898.5	83.4	87.5
CaO · MgO	(s)	-1243.9	-1180.4	66.3	79.6
CaO · MgO · SiO ₂ (monticellit)	(s)	-2263.1	-2145.7	109.6	123.2
CaO · MgO · 2SiO ₂ (diopsid)	(s)	-3206.2	-3032.0	142.9	156.1
2CaO · MgO · 2SiO ₂ (akermanit)	(s)	-3877.2	-3679.8	209.2	212.0
3CaO · MgO · 2SiO ₂ (merwinit)	(s)	-4567.7	-4340.5	253.1	252.3
2CaO · 5MgO · 8SiO ₂ · H ₂ O	(s)	-12360.0	-11632.4	548.9	655.5
CaO · SiO ₂ (wollastonit)	(s)	-1634.9	-1549.7	81.9	85.3
CaO · SiO ₂ (pseudowollastonit)	(s)	-1628.4	-1544.7	87.4	86.5
2CaO · SiO ₂ (olivin)	(s)	-2315.2	-2198.6	120.8	126.7
2CaO · SiO ₂ (larnit)	(s)	-2304.8	-2190.3	127.7	128.8
3CaO · SiO ₂ (tricalciumsilikat)	(s)	-2929.2	-2783.9	168.6	171.9
3CaO · 2SiO ₂ (rankinit)	(s)	-3961.0	-3761.5	210.8	214.4
CaO · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	(s)	-3138.0	-2873.4	171.1	162.1
2CaO · 3SiO ₂ · 2½H ₂ O	(s)	-4920.4	-4541.3	271.5	295.2
2CaO · 2SiO ₂ · 7/6H ₂ O	(s)	-2665.2	-2479.8	160.7	164.8
3CaO · 2SiO ₂ · 3H ₂ O	(s)	-4782.3	-4404.4	312.1	328.4
4CaO · 3SiO ₂ · 1½H ₂ O	(s)	-6020.8	-5642.9	330.3	353.8
5CaO · 6SiO ₂ · 3H ₂ O	(s)	-9928.6	-9257.7	513.2	595.8
5CaO · 6SiO ₂ · 5½H ₂ O	(s)	-10686.8	-9871.3	611.5	698.6
5CaO · 6SiO ₂ · 10½H ₂ O	(s)	-12179.6	-11075.0	808.1	889.9
6CaO · 6SiO ₂ · H ₂ O	(s)	-10024.9	-944.8	507.5	548.3
CaSO ₄	(s)	-1434.1	-1321.7	106.7	99.6
CaSO ₄ · ½H ₂ O (hemihydrat)	(s)	-1576.7	-1436.6	130.5	118.0
CaSO ₄ · 2H ₂ O (dihydrat)	(s)	-2022.6	-1797.2	194.1	186.0
SO ₄ ⁻⁻⁻	(aq)	-909.3	-744.6	20.1	-292.9

Stof		H_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)	c_p ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)
Fe ⁺⁺	(aq)	-89.1	-78.9	-137.6	-
Fe ⁺⁺⁺	(aq)	-48.5	-4.6	-315.9	-
FeCO ₂	(s)	-740.6	-666.7	92.9	82.1
FeO	(s)	-272.0	-251.4	60.8	49.9
Fe ₂ O ₃ (hematit)	(s)	-824.2	-742.3	87.4	103.9
Fe ₃ O ₄ (magnetit)	(s)	-1118.4	-1015.2	146.1	150.7
FeO · Al ₂ O ₃	(s)	-1995.3	-1879.7	106.3	123.5
FeOCl	(s)	-377.0	-329.1	80.8	77.0
Fe(OH) ₂	(s)	-569.0	-487.0	88.0	97.0
Fe(OH) ₃	(s)	-823.0	-696.5	106.7	101.5
Fe ₂ O ₃ · H ₂ O (goethit)	(s)	-1118.0	-975.9	118.8	175.7
FeO · SiO ₂	(s)	-1195.0	-1117.5	93.9	89.5
2FeO · SiO ₂	(s)	-1479.9	-1379.0	145.2	132.9
H ⁺	(aq)	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂	(aq)	-4.2	17.6	57.3	-
H ₂ O	(l)	-285.8	-237.2	69.9	75.3
H ₂ O	(g)	-241.8	-228.6	188.7	33.6
OH ⁻	(aq)	-230.0	-157.3	-10.8	-148.5
K	(s)	0.0	0.0	64.7	29.3
K ⁺	(aq)	-252.4	-283.3	102.5	21.8
KAl(SO ₄) ₂	(s)	-2470.2	-2239.7	204.6	193.0
KAl(SO ₄) ₂ · 3H ₂ O	(s)	-3381.1	-2974.6	314.0	314.3
KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	(s)	-6061.8	-5140.7	687.4	651.9
K ₂ CO ₃	(s)	-1150.2	-1064.5	155.5	114.2
K ₂ O	(s)	-361.5	-322.8	102.0	74.4
KAlSiO ₄ (kaliophilit)	(s)	-2121.3	-2005.3	133.1	119.8
KAlSi ₂ O ₆ (leucit)	(s)	-3034.2	-2871.4	200.0	164.1
KAlSi ₃ O ₈ (microclin)	(s)	-3968.1	-3742.8	214.2	202.4
KAlSi ₃ O ₈ (adularia)	(s)	-3954.1	-3734.7	234.3	190.5
KAlSi ₃ O ₈ (sanidin)	(s)	-3959.7	-3739.9	232.9	204.5
Mg	(s)	0.0	0.0	32.7	24.9
MgCO ₃	(s)	-1095.8	-1012.2	65.7	75.5
MgO	(s)	-601.2	-568.9	26.9	37.1
MgO · Al ₂ O ₃	(s)	-2299.9	-2175.0	80.6	116.2
Mg(OH) ₂	(s)	-924.7	-833.6	63.2	77.2
Mg(OH)Cl	(s)	-799.6	-731.5	83.8	74.1
MgO · SiO ₂	(s)	-1548.9	-1462.0	67.8	81.9
2MgO · SiO ₂	(s)	-2176.9	-2057.9	95.1	118.7
Na	(s)	0.0	0.0	51.5	28.2
NaCO ₃	(s)	-1130.8	-1048.0	138.8	111.0
NaCl	(s)	-411.1	-384.0	72.1	50.5
NaHCO ₃	(s)	-950.8	-852.9	101.7	87.6
Na ₂ O	(s)	-418.0	-379.1	75.0	68.9
NaAlO ₂	(s)	-1133.2	-1069.2	70.4	73.5
NaAlSiO ₄ (nephelin)	(s)	-2094.7	-1980.0	124.3	115.8

Stof		H_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)	c_p ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)
NaAlSi ₂ O ₆ (jadeit)	(s)	-3032.8	-2854.1	133.5	159.9
NaAlSi ₃ O ₈ (albit)	(s)	-3937.0	-3713.5	207.4	205.1
NaOH	(s)	-425.9	-379.7	64.4	59.6
Na ₂ Si ₂ O ₅	(s)	-2470.1	-2324.2	164.1	157.0
Na ₄ SiO ₄	(s)	-2106.6	-1975.7	195.6	184.7
Na ₆ Si ₂ O ₇	(s)	-3632.0	-3407.0	309.6	306.2
Na ₂ SO ₄	(s)	-1387.8	-1269.8	149.6	128.2
O ₂	(g)	0.0	0.0	205.1	29.4
O ₂	(aq)	-11.7	16.3	110.9	-
Si	(s)	0.0	0.0	18.8	20.0
SiO ₂ (kvarts)	(s)	-910.9	-856.7	41.8	44.4
SiO ₂ (christobalit)	(s)	-909.5	-855.5	42.7	44.2
SiO ₂ (trimydit)	(s)	-909.1	-855.3	43.5	44.6
SiO ₂ (amorf)	(s)	-903.5	-850.7	46.9	44.4
H ₂ SiO ₃	(s)	-1188.7	-1092.4	133.9	-

Kilde: "Handbook of Chemistry and Physics", 64th ed., CRC Press Inc., Boca Taton, 1984.

Barin, I.: "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH, Basel 1989.

Mcedlov-Petrosjan: "Thermodynamik der Silikate", VEB Verlag Bauwesen, Berlin 1966.

†) Mcedlov-Petrosjan 1966; disse data for calciumaluminathydrater er usikre.

Termokemiske data (3)

organiske forbindelser

Tabellen angiver **termodynamiske standardværdier** H_{298}^{\ominus} , G_{298}^{\ominus} , S_{298}^{\ominus} og c_p for nogle udvalgte organiske stoffer. **Tilstandsform** er angivet ved: (s):fast, (l):flydende, (g): gasformig samt (aq) for ioner og gasser i vandig opløsning. **Standardtilstand:** $p^{\ominus} = 101325 \text{ Pa}$, og for opløste stoffer: $c^{\ominus} = 1 \text{ mol/l}$. **Referencetemperatur:** $T = 298.15 \text{ K}$ (25 °C).

Stof		H_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)	c_p ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)
C (gråfit)	(s)	0.00	0.00	5.74	8.53
CO ₂	(g)	-393.51	-394.36	213.74	37.11
CO ₂	(aq)	-413.8	-386.0	117.6	-
CH ₄ (methan)	(g)	-74.81	-50.72	186.26	35.31
CH ₃ (methyl)	(g)	145.69	147.92	194.2	38.70
C ₂ H ₂ (ethyn)	(g)	226.73	209.20	200.94	43.93
C ₂ H ₄ (ethen)	(g)	52.26	68.15	219.56	43.56
C ₂ H ₆ (ethan)	(g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63
C ₃ H ₆ (propen)	(g)	20.42	62.78	267.04	63.89
C ₃ H ₆ (cyclopropan)	(g)	53.30	104.45	237.55	55.94
C ₃ H ₈ (propan)	(g)	-103.85	-23.49	269.91	73.5
C ₄ H ₈ (1-buten)	(g)	-0.13	71.39	305.71	85.65
C ₄ H ₈ (cis-2-buten)	(g)	-6.99	65.95	300.94	78.91
C ₄ H ₁₀ (butan)	(g)	-126.15	-17.03	310.23	97.45
C ₅ H ₁₂ (pentan)	(g)	-146.44	-8.20	348.40	120.2

Stof		H_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	G_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)	S_{298}^{\ominus} ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)	c_p ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)
C ₆ H ₆ (benzen)	(ℓ)	49.0	124.3	173.3	136.1
C ₆ H ₆ (benzen)	(g)	82.93	129.72	269.31	81.67
C ₆ H ₁₂ (cyclohexan)	(ℓ)	-37.3	6.4	204.3	156.5
C ₆ H ₅ CH ₃ (methylbenzen)	(g)	50.0	122.0	320.7	103.6
C ₇ H ₁₆ (heptan)	(ℓ)	-224.4	1.0	328.6	224.3
C ₈ H ₁₈ (octan)	(ℓ)	-249.9	6.4	361.1	-
CH ₃ OH (methanol)	(ℓ)	-238.66	-166.27	126.8	81.6
CH ₃ OH (methanol)	(g)	-200.66	-161.96	239.81	43.89
C ₂ H ₅ OH (ethanol)	(ℓ)	-277.69	-174.78	160.7	111.46
C ₂ H ₅ OH (ethanol)	(g)	-235.10	-168.49	282.70	65.44
C ₆ H ₅ OH (phenol)	(s)	-165.0	-50.9	146.0	-
HCOOH (methansyre)	(ℓ)	-424.72	-361.35	128.95	99.04
CH ₃ COOH (ethansyre)	(ℓ)	-484.5	-389.9	159.8	124.3
CH ₃ COOH (ethansyre)	(aq)	-485.76	-396.46	178.7	-
CH ₃ COO ⁻ (ethanoation)	(aq)	-486.01	-369.31	86.6	-6.3
C ₆ H ₅ COOH (benzosyre)	(s)	-385.1	-245.3	167.6	146.8
HCHO (methanal)	(g)	-108.57	-102.53	218.77	35.40
CH ₃ CHO (ethanal)	(ℓ)	-192.30	-128.12	160.2	-
CH ₃ CHO (ethanal)	(g)	-166.19	-128.86	250.3	57.3
CH ₃ COCH ₃ (propanon)	(ℓ)	-248.1	-155.4	200.4	124.7

Kilde: Atkins, P.W.: "Physical Chemistry", Third ed., Oxford University Press, Oxford 1986.

Molær varmekapacitet

Tabellen angiver for udvalgte grundstoffer og kemiske forbindelser den molære varmekapacitet c_p (J/molK) som funktion af den termodynamiske temperatur T (K). Varmekapacitetens temperaturafhængighed er angivet på formen

$$c_p = a + b \cdot T + d \cdot T^{-2}$$

Tabellen angiver desuden gyldighedsområde (range) for det angivne funktionsudtryk samt $c_p(298)$ beregnet med de angivne konstanter.

Stof		a ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)	$b \cdot 10^3$ ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}^2}$)	$d \cdot 10^{-5}$ ($\frac{\text{J K}}{\text{mol}}$)	Range (K)	$c_p(298)$ ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)
Al	(s)	20.08	13.47	-	273 - 931	24.1
AlCl ₃	(s)	55.44	117.15	-	273 - 465	90.4
Al ₂ O ₃	(s)	92.38	37.53	-21.86	273 - 1973	79.0
Al ₂ · SiO ₂ (sillimanit)	(s)	170.67	19.93	-41.54	273 - 1573	129.9
Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (andalusit)	(s)	183.93	8.05	-45.44	273 - 1573	135.2
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (mullit)	(s)	249.58	280.33	-	273 - 576	333.1
Sb	(s)	23.05	7.45	-	273 - 903	25.3
SbCl ₃	(s)	43.10	213.80	-	273 - 346	106.8
Sb ₂ O ₃	(s)	79.91	71.55	-	273 - 929	101.2
Sb ₂ S ₃	(s)	101.25	55.23	-	273 - 821	117.7

Stof		a ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)	$b \cdot 10^3$ ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}^2}$)	$d \cdot 10^{-5}$ ($\frac{\text{J K}}{\text{mol}}$)	Range (K)	$c_p(298)$ ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)
As	(s)	21.63	9.79	-	273 - 1168	24.5
As ₂ O ₃	(s)	35.02	203.34	-	273 - 548	95.6
BaCl ₂	(s)	71.13	13.97	-	273 - 1198	75.3
BaCO ₃	(s)	72.22	54.81	-	273 - 1083	88.6
BaSO ₄	(s)	89.33	58.99	-	273 - 1323	106.9
Be	(s)	19.66	6.51	-5.06	273 - 1173	15.9
BeO	(s)	36.36	15.27	-13.10	273 - 1175	26.2
BiS	(s)	22.51	10.88	-	273 - 544	25.8
Bi ₂ O ₃	(s)	97.36	46.23	-	273 - 777	111.1
B	(s)	6.44	18.41	-	273 - 1174	11.9
B ₂ O ₃	(s)	21.51	133.99	-	273 - 513	61.4
Cd	(s)	22.84	10.32	-	273 - 594	25.9
CdO	(s)	40.38	8.70	-	273 - 2086	43.0
CdS	(s)	53.97	3.77	-	273 - 1273	55.1
Ca	(s)	22.22	13.93	-	273 - 673	26.4
CaCl ₂	(s)	70.71	16.15	-	273 - 1055	75.5
CaCO ₃	(s)	82.34	49.75	-12.87	273 - 1033	82.7
CaF ₂	(s)	61.50	15.90	-	273 - 1651	66.2
CaO	(s)	41.84	20.25	-4.52	273 - 1173	42.8
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	(s)	264.14	62.76	-64.31	273 - 1673	210.5
CaO · MgO · 2SiO ₂	(s)	227.86	24.04	-62.76	273 - 1573	164.4
CaO · SiO ₂	(s)	116.94	8.60	-31.20	273 - 1573	84.4
CaO · SiO ₂	(s)	106.61	17.29	-20.42	273 - 1673	88.8
CaSO ₄	(s)	77.49	91.92	-5.56	273 - 1373	97.5
C (grafit)	(s)	11.18	10.95	-4.89	273 - 1373	8.9
C (diamant)	(s)	9.05	12.80	-5.45	273 - 1313	6.7
CO ₂	(g)	43.26	11.46	-8.18	273 - 1200	37.5
Cs	(s)	8.20	76.15	-	273 - 301	30.9
CsCl	(s)	48.95	12.93	-	273 - 752	52.8
Cl₂	(g)	34.64	2.34	-	273 - 2000	35.3
Cr	(s)	20.25	12.34	-	273 - 1823	23.9
Cr ₂ O ₃	(s)	108.78	16.74	-	273 - 2263	113.8
Co	(s)	21.42	13.95	-	273 - 1763	25.6
Cu	(s)	22.76	6.12	-	273 - 1357	24.6
CuO	(s)	45.48	14.96	-6.30	273 - 810	42.9
CuS	(s)	44.35	11.05	-	273 - 1273	47.6
Cu ₂ S	(s)	39.25	130.54	-	273 - 376	78.2
F₂	(g)	27.20	4.18	-	300 - 3000	28.4
Au	(s)	23.47	6.02	-	273 - 1336	25.3
H₂	(g)	27.70	3.39	-	273 - 2500	28.7
HCl	(g)	28.03	3.51	-	273 - 2000	29.1
H ₂ S	(g)	30.12	15.06	-	300 - 600	34.6
Fe	(s)	17.28	26.69	-	273 - 1041	25.2
Fe ₃ C (cementit)	(s)	105.31	9.33	-	273 - 1173	108.1
FeO	(s)	52.80	6.24	-3.19	273 - 1173	51.1

Stof		a ($\frac{J}{molK}$)	$b \cdot 10^3$ ($\frac{J}{molK^2}$)	$d \cdot 10^{-5}$ ($\frac{JK}{mol}$)	Range (K)	$c_p(298)$ ($\frac{J}{molK}$)
Fe ₂ O ₃ (hematit)	(s)	103.43	67.11	-17.72	273 - 1097	103.5
Fe ₃ O ₄ (magnetit)	(s)	172.26	78.74	-40.98	273 - 1065	149.6
FeS	(s)	8.49	163.18	-	273 - 411	57.1
FeS ₂ (pyrit)	(s)	44.77	55.90	-	273 - 773	61.4
FeSi	(s)	44.10	19.16	-	273 - 903	49.8
Pb	(s)	24.14	8.45	-	273 - 600	26.7
PbCl ₂	(s)	66.44	34.94	-	273 - 771	76.9
PbO	(s)	43.22	13.31	-	273 - 544	47.2
PbO ₂	(s)	53.14	32.64	-	273 - ?	62.9
PbS	(s)	44.48	16.78	-	273 - 873	49.5
Li	(s)	2.85	75.31	-	273 - 459	25.3
LiCl	(s)	46.02	14.18	-	273 - 887	50.2
LiNO ₃	(s)	38.37	150.62	-	273 - 523	83.3
Mg	(s)	25.94	5.56	-2.84	273 - 923	24.4
MgCl ₂	(s)	72.38	15.77	-	273 - 991	77.1
MgO	(s)	45.44	5.01	-8.73	273 - 2073	37.1
Mn	(s)	15.73	31.25	-	273 - 1108	25.0
MnCl ₂	(s)	67.78	21.76	-	273 - 923	74.3
HgCl ₂	(s)	64.02	43.10	-	273 - 553	76.9
HgS	(s)	45.61	15.27	-	273 - 853	50.2
Mo	(s)	23.81	7.87	-2.10	273 - 1773	23.8
MoO ₃	(s)	63.18	50.63	-	273 - 1068	78.3
MoS ₂	(s)	82.42	13.18	-	273 - 729	86.3
Ni	(s)	17.82	26.78	-	273 - 626	25.8
NiO	(s)	47.28	9.00	-	273 - 1273	50.0
NiS	(s)	38.70	26.78	-	273 - 597	46.7
N₂	(g)	27.20	4.18	-	300 - 3000	28.4
NH ₃	(g)	28.03	26.36	-	300 - 800	35.9
NH ₄ Cl	(s)	41.00	153.97	-	273 - 457	86.9
NO	(g)	33.68	0.97	-6.54	300 - 5000	26.6
O₂	(g)	34.60	1.08	-7.85	300 - 5000	26.1
P (red)	(s)	0.88	75.31	-	273 - 472	23.3
Pt	(s)	24.77	4.85	-	273 - 1873	26.2
K	(s)	21.92	23.24	-	273 - 336	28.8
Si	(s)	24.02	2.58	-4.23	273 - 1174	20.0
SiC	(s)	37.20	12.18	-11.88	273 - 1629	27.5
SiO ₂ (kvarts)	(s)	45.48	36.45	-10.09	273 - 848	45.0
SiO ₂ (christobalit)	(s)	15.27	100.40	-	273 - 523	45.2
SiO ₂ (amorf)	(s)	53.61	18.70	-12.64	273 - 1973	45.0
S (rhombisk)	(s)	15.19	26.78	-	273 - 368	23.2
S (monoclin)	(s)	18.33	18.40	-	368 - 392	23.8
Sn	(s)	21.13	20.08	-	273 - 504	27.0
Zn	(s)	21.97	11.30	-	273 - 692	25.3
ZnO	(s)	47.70	6.07	-7.63	273 - 1573	40.9

Kilde: Perry, R.H.: "Chemical Engineers' Handbook", McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1973.

Overfladespænding

rene stoffer og opløsninger

Tabellen angiver **overfladespænding** σ (mN/m) for **vand**, samt for udvalgte vandige **opløsninger** og **rene stoffer**. Enheden (mN/m) svarer talmæssigt til enheden (dyn/cm), der hyppigt ses anvendt i ældre tabelværker.

1. Overfladespænding af vand som funktion af temperatur.

θ	(°C)	-8	-5	0	5	10
σ	(mN/m)	77.0	76.4	75.6	74.9	74.22
θ	(°C)	15	20	25	30	40
σ	(mN/m)	73.49	72.75	71.97	71.18	69.56
θ	(°C)	50	60	70	80	100
σ	(mN/m)	67.91	66.18	64.4	62.6	58.9

2. Overfladespænding af vandige opløsninger ved konstant temperatur.

HCl	vægt-%	1.78	3.52	6.78	16.97	35.29
(20 °C)	σ (mN/m)	72.55	72.45	72.25	71.75	65.75
HNO ₃	vægt-%	4.21	8.64	14.99	34.87	-
(20 °C)	σ (mN/m)	72.15	71.65	70.95	68.75	-
NaOH	vægt-%	2.72	5.66	16.66	30.56	35.90
(18 °C)	σ (mN/m)	74.35	75.85	83.05	96.05	101.05
NaCl	vægt-%	0.58	2.84	5.43	14.92	25.92
(20 °C)	σ (mN/m)	72.92	73.75	74.39	77.65	82.55
MgCl ₂	vægt-%	0.94	4.55	8.69	16.00	25.44
(20 °C)	σ (mN/m)	73.07	74.00	75.75	79.15	85.75
Al ₂ (SO ₄) ₃	vægt-%	2.54	4.06	9.40	19.32	25.50
(25 °C)	σ (mN/m)	72.32	72.92	73.51	76.06	79.73
MgSO ₄	vægt-%	1.19	5.68	10.75	19.41	24.53
(20 °C)	σ (mN/m)	73.01	73.78	74.85	77.35	79.25
NaCO ₃	vægt-%	2.58	5.03	9.59	13.72	-
(20 °C)	σ (mN/m)	73.45	74.05	75.45	76.75	-
NaNO ₃	vægt-%	0.85	4.08	7.84	29.82	47.06
(20 °C)	σ (mN/m)	72.87	73.75	73.95	78.35	87.05
Methanol	vol-%	7.50	10.00	25.00	50.00	60.00
(20 °C)	σ (mN/m)	60.90	59.04	46.38	35.31	27.26
Ethanol	vol-%	5.00	10.00	24.00	48.00	60.00
(40 °C)	σ (mN/m)	54.92	48.25	35.50	28.93	26.18

3. Overfladespænding σ (mN/m) af rene stoffer ved 20 °C.

Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	21.2	Eddikesyre	C ₂ H ₄ O ₂	27.8
Acetone	C ₃ H ₆ O	23.70	Anilin	C ₆ H ₇ N	42.9
Benzen	C ₆ H ₆	28.85	n-Butylalkohol	C ₄ H ₁₀ O	24.6
Chloroform	CHCl ₃	27.14	Ethanol	C ₂ H ₆ O	22.75
Ethylether	C ₄ H ₁₀ O	17.01	Glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	63.4
Methanol	CH ₄ O	22.61	Phenol	C ₆ H ₆ O	40.9

Kilde: "Handbook of Chemistry and Physics", 64th ed., CRC Press Inc., Boca Taton, 1984.

Elektrokemisk standardpotentiale

reduktionspotentialer

Tabellen angiver **standardpotentiale** V^\ominus (volt) for **reduktion** af udvalgte metaller. Reaktionskemaer er opskrevet i alfabetisk rækkefølge.

$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80	$\text{Hg}_2^{++} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.80
$\text{Al}^{+++} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Au}^+ + e^- \rightarrow \text{Au}$	1.69	$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.04
$\text{Au}^{+++} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1.50	$\text{Mg}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{Be}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85	$\text{Mn}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.19
$\text{Ca}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87	$\text{Mo}^{+++} + 3e^- \rightarrow \text{Mo}$	-0.20
$\text{Cd}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ce}^{+++} + 3e^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.48	$\text{Pb}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Co}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28	$\text{Pt}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	1.12
$\text{Cr}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91	$\text{Sn}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-1.38
$\text{Cr}^{+++} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74	$\text{Te}^{++++} + 4e^- \rightarrow \text{Te}$	0.57
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.52	$\text{Ti}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$\text{Cu}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34	$\text{Tl}^+ + e^- \rightarrow \text{Tl}$	-0.34
$\text{Fe}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.45	$\text{V}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{V}$	-1.18
$\text{Fe}^{+++} + 3e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.04	$\text{Zn}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76

Kilde: "Handbook of Chemistry and Physics", 64th ed., CRC Press Inc., Boca Taton, 1984.

Vand og vanddamp

damptrykstabel mv.

Tabellen angiver i temperaturområdet 0 – 195 °C følgende data for vanddamp $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$: Partialtryk p_m (Pa) af **mættet vanddamp**, forholdet p_m/p^\ominus , **absolut fugtindhold** u (g/m^3) i fugtmættet atmosfærisk luft; for vand $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ angiver tabellen: Vands **densitet** ρ_ℓ (kg/m^3), vands **specifikke volumen** v_ℓ (m^3/kg) samt vands **fordampningsentalpi** ΔH_f med enhed (kJ/kg).

1. Vanddamp og vand, temperaturområde 0 °C – 99 °C.

Temperatur °C	p_m (Pa)	p_m/p^\ominus (-)	u ($\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$)	ρ_ℓ ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)	$10^3 \cdot v_\ell$ ($\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$)	ΔH_f ($\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$)
0	611.28	0.00604	4.86	999.78	1.00022	2500.5
1	657.16	0.00649	5.20	999.85	1.00015	2498.2
2	706.05	0.00697	5.56	999.90	1.00010	2495.8
3	758.13	0.00748	5.95	999.93	1.00007	2493.4
4	813.59	0.00803	6.36	999.95	1.00005	2491.1
5	872.60	0.00861	6.80	999.94	1.00006	2488.7
6	935.37	0.00923	7.27	999.92	1.00008	2486.3
7	1002.09	0.00989	7.76	999.89	1.00011	2484.0
8	1072.97	0.01059	8.28	999.84	1.00016	2481.6
9	1148.25	0.01133	8.82	999.77	1.00023	2479.3

Temperatur °C	p_m (Pa)	p_m/p^\ominus (-)	u ($\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$)	ρ_ℓ ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)	$10^3 \cdot v_\ell$ ($\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$)	ΔH_f ($\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$)
10	1228.1	0.01212	9.41	999.69	1.00031	2476.9
11	1312.9	0.01296	10.02	999.60	1.00040	2474.5
12	1402.7	0.01384	10.67	999.49	1.00051	2472.2
13	1497.9	0.01478	11.35	999.37	1.00063	2469.9
14	1598.8	0.01578	12.08	999.24	1.00076	2467.5
15	1705.6	0.01683	12.84	999.09	1.00091	2465.1
16	1818.5	0.01795	13.64	998.93	1.00107	2462.8
17	1938.0	0.01913	14.49	998.76	1.00124	2460.4
18	2064.4	0.02037	15.38	998.58	1.00142	2458.0
19	2197.9	0.02169	16.32	998.39	1.00161	2455.7
20	2338.8	0.02308	17.31	998.19	1.00182	2453.4
21	2487.7	0.02455	18.35	997.97	1.00203	2451.0
22	2644.7	0.02610	19.44	997.75	1.00226	2448.6
23	2810.4	0.02774	20.59	997.52	1.00249	2446.2
24	2985.0	0.02946	21.80	997.27	1.00274	2443.9
25	3169.1	0.03128	23.07	997.02	1.00299	2441.6
26	3362.9	0.03319	24.40	996.75	1.00326	2439.2
27	3567.0	0.03520	25.79	996.48	1.00353	2436.8
28	3781.8	0.03732	27.26	996.20	1.00381	2434.4
29	4007.8	0.03955	28.79	995.91	1.00411	2432.0
30	4245.5	0.04190	30.40	995.61	1.00441	2429.6
31	4495.3	0.04437	32.08	995.30	1.00472	2427.3
32	4757.8	0.04696	33.85	994.99	1.00504	2425.0
33	5033.5	0.04968	35.70	994.66	1.00537	2422.6
34	5322.9	0.05253	37.63	994.33	1.00570	2420.2
35	5626.7	0.05553	39.65	993.99	1.00605	2417.8
36	5945.4	0.05868	41.76	993.64	1.00640	2415.4
37	6279.5	0.06197	43.97	993.28	1.00676	2413.1
38	6629.8	0.06543	46.28	992.92	1.00713	2410.7
39	6996.9	0.06905	48.69	992.55	1.00751	2408.3
40	7381.4	0.07285	51.21	992.17	1.00789	2405.9
41	7784.0	0.07682	53.83	991.78	1.00829	2403.5
42	8205.4	0.08098	56.57	991.39	1.00869	2401.0
43	8646.4	0.08533	59.43	990.99	1.00909	2398.7
44	9107.6	0.08989	62.41	990.58	1.00951	2396.3
45	9589.8	0.09464	65.52	990.17	1.00993	2393.9
46	10093.8	0.09962	68.75	989.74	1.01036	2391.5
47	10620.5	0.10482	72.12	989.32	1.01080	2389.1
48	11170.6	0.11025	75.63	988.88	1.01124	2386.6
49	11744.9	0.11591	79.28	988.44	1.01170	2384.3
50	12344	0.12183	83.08	987.99	1.01215	2381.9
51	12970	0.12800	87.03	987.54	1.01262	2379.5
52	13623	0.13445	91.14	987.08	1.01309	2377.0
53	14303	0.14116	95.41	986.61	1.01357	2374.6
54	15012	0.14816	99.85	986.13	1.01406	2372.2

60 °C

70 °C

80 °C

90 °C

Temperatur °C	p_m (Pa)	p_m/p^\ominus (-)	u ($\frac{g}{m^3}$)	ρ_ℓ ($\frac{kg}{m^3}$)	$10^3 \cdot v_\ell$ ($\frac{m^3}{kg}$)	ΔH_f ($\frac{kJ}{kg}$)
55	15752	0.15546	104.46	985.65	1.01455	2369.8
56	16522	0.16306	109.25	985.17	1.01505	2367.4
57	17324	0.17097	114.23	984.68	1.01556	2364.9
58	18159	0.17922	119.39	984.18	1.01608	2362.5
59	19028	0.18779	124.75	983.67	1.01660	2360.0
60	19932	0.19671	130.30	983.16	1.01712	2357.7
61	20873	0.20600	136.07	982.65	1.01766	2355.2
62	21851	0.21565	142.04	982.13	1.01820	2352.8
63	22868	0.22569	148.24	981.60	1.01875	2350.3
64	23925	0.23612	154.65	981.07	1.01930	2347.9
65	25022	0.24695	161.30	980.53	1.01986	2345.4
66	26163	0.25821	168.19	979.98	1.02043	2342.9
67	27347	0.26989	175.32	979.43	1.02100	2340.5
68	28576	0.28202	182.69	978.88	1.02158	2338.1
69	29852	0.29462	190.33	978.32	1.02216	2335.6
70	31176	0.30768	198.23	977.75	1.02276	2333.1
71	32549	0.32123	206.40	977.18	1.02336	2330.6
72	33972	0.33528	214.85	976.60	1.02396	2328.1
73	35448	0.34984	223.58	976.02	1.02457	2325.6
74	36978	0.36494	232.61	975.42	1.02519	2323.1
75	38563	0.38059	241.94	974.84	1.02581	2320.6
76	40205	0.39679	251.58	974.24	1.02644	2318.2
77	41905	0.41357	261.53	973.64	1.02708	2315.7
78	43665	0.43094	271.80	973.03	1.02772	2313.2
79	45487	0.44892	282.41	972.41	1.02837	2310.7
80	47373	0.46754	293.36	971.79	1.02902	2308.1
81	49324	0.48679	304.65	971.17	1.02969	2305.6
82	51342	0.50671	316.31	970.54	1.03035	2303.1
83	53428	0.52729	328.32	969.91	1.03103	2300.6
84	55585	0.54854	340.72	969.27	1.03171	2298.0
85	57815	0.57059	353.49	968.62	1.03239	2295.5
86	60119	0.59333	366.66	967.98	1.03308	2293.0
87	62499	0.61682	380.23	967.32	1.03378	2290.4
88	64958	0.64109	394.20	966.66	1.03449	2287.9
89	67496	0.66613	408.60	966.00	1.03520	2285.3
90	70117	0.69200	423.43	965.33	1.03591	2282.7
91	72823	0.71871	438.70	964.66	1.03664	2280.2
92	75614	0.74625	454.41	963.98	1.03736	2277.6
93	78495	0.77469	470.58	963.30	1.03810	2274.9
94	81465	0.80400	487.23	962.61	1.03884	2272.3
95	84529	0.83424	504.3	961.92	1.03959	2269.7
96	87688	0.86541	522.0	961.22	1.04034	2267.2
97	90945	0.89756	540.1	960.52	1.04110	2264.6
98	94301	0.93068	558.7	959.82	1.04186	2261.9
99	97759	0.96481	577.8	959.11	1.04264	2259.3

2. Vanddamp og vand, temperaturområde 100 °C – 195 °C.

Temperatur °C	p_m (Pa)	p_m/p^\ominus (-)	u ($\frac{g}{m^3}$)	ρ_ℓ ($\frac{kg}{m^3}$)	$10^3 \cdot v_\ell$ ($\frac{m^3}{kg}$)	ΔH_f ($\frac{kJ}{kg}$)
100	101320	1.0000	597.5	958.39	1.04341	2256.6
105	120790	1.1921	704.2	954.75	1.04739	2243.4
110	143240	1.4137	826.2	951.00	1.05153	2230.0
115	169020	1.6681	964.3	947.13	1.05582	2216.3
120	198480	1.9588	1120.8	943.16	1.06027	2202.4
125	232010	2.2898	1297.2	939.07	1.06488	2188.3
130	270020	2.6649	1495.4	934.88	1.06965	2174.0
135	312930	3.0884	1717.2	930.59	1.07459	2159.4
140	361190	3.5647	1964.7	926.18	1.07970	2144.6
145	415290	4.0986	2240.0	921.67	1.08498	2129.5
150	475720	4.6950	2545.4	917.06	1.09044	2114.1
155	542990	5.3589	2883.4	912.33	1.09609	2098.4
160	617660	6.0958	3256.4	907.50	1.10193	2082.4
165	700290	6.9113	3667.0	902.56	1.10796	2065.9
170	791470	7.8112	4118.1	897.51	1.11420	2049.2
175	891800	8.8014	4612.7	892.34	1.12065	2032.1
180	1001900	9.8880	5154	887.06	1.12732	2014.6
185	1122500	11.0782	5745	881.67	1.13422	1996.6
190	1254200	12.3780	6390	876.15	1.14136	1978.2
195	1397600	13.7932	7091	870.51	1.14875	1959.5

Kilde: Haar, L., Gallagher & Kell.: "NBS/NRC Wasserdampftafeln", Springer-Verlag, Berlin 1988.

3. Vanddamptryk over is og underafkølet vand, -1 °C til -15 °C.

Is °C	p_m (Pa)	p_m/p^\ominus (-)	Vand °C	p_m (Pa)	p_m/p^\ominus (-)
-1	562.2	0.005549	-1	567.7	0.005603
-2	517.3	0.005105	-2	527.4	0.005205
-3	475.7	0.004695	-3	489.7	0.004833
-4	437.3	0.004316	-4	454.6	0.004487
-5	401.7	0.003964	-5	421.7	0.004162
-6	368.6	0.003638	-6	390.8	0.003857
-7	338.2	0.003338	-7	362.0	0.003572
-8	310.1	0.003061	-8	335.2	0.003308
-9	284.1	0.002804	-9	310.1	0.003061
-10	260.0	0.002566	-10	286.5	0.002828
-11	238.0	0.002349	-11	264.9	0.002614
-12	217.6	0.002147	-12	244.5	0.002413
-13	198.7	0.001961	-13	225.4	0.002225
-14	181.5	0.001791	-14	208.0	0.002053
-15	165.5	0.001633	-15	191.5	0.001889

Kilde: "Handbook of Chemistry and Physics", 64th ed., CRC Press Inc., Boca Taton, 1984.

100 °C

150 °C

-1 °C

-10 °C

APPENDIKS C

Opgaveløsninger

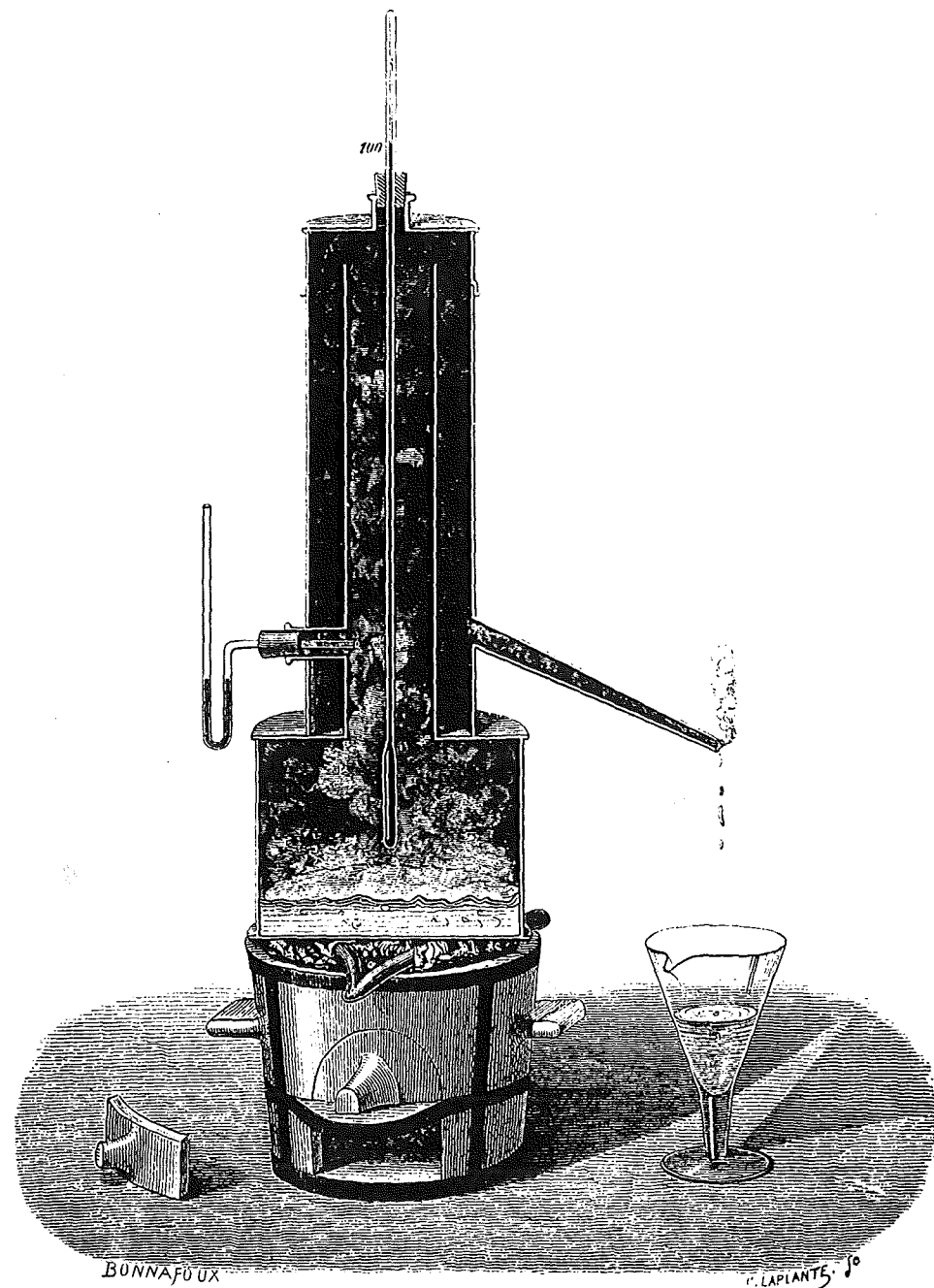
Dette tillæg indeholder, systematisk ordnet, løsninger til samtlige stillede **checkspørgsmål** og **øvelsesopgaver** i bogen. Løsninger er opstillet fortløbende med reference til **kapitel** og **afsnit**. For hvert enkelt afsnit er opgavens nummer fremhævet med en ramme; eksempelvis angiver: **5** løsningen til opgave nr. 5 i det pågældende afsnit. De angivne resultater er kun i begrænset omfang kommenterede mht. løsningsmetode og mellemresultater.

Tillægget afsluttes med et stikordsregister, der dels refererer til den beskrivende tekst i bogens **teoriafsnit**, dels henviser til gennemregnede **eksempler**, **tabeller**, **opaver** og **figurer**.



Anders Celsius (1701-1744)

Svensk astronom og professor ved Uppsala Universitet; kendt som skaber af enheden celsius for temperatur.



Opstilling fra 1700-tallet, benyttet til at afsætte vands kogepunkt nøjagtigt under kalibrering af laboratorietermometre.

Indhold

Opgaveløsninger	C.2
1 Stofsystemer	C.3
2 Termodynamiske begreber	C.4
3 Første hovedsætning	C.5
4 Anden hovedsætning	C.7
5 Ligevægtsberegninger	C.9
6 Elektrokemi	C.10

Opgaveløsninger

I det følgende er angivet løsninger til de checkspørgsmål og øvelsesopgaver, der er stillet i kapitel 1-6.

1. Stofsystemer

1.1 Atomer

opgaver side 1.3

[1.] protium ${}^1_1\text{H}$; deuterium ${}^2_1\text{H}$, tritium ${}^3_1\text{H}$ [2.] ${}^{37}_{17}\text{Cl}$: $A = 37$, $N = 20$, $Z = 17$; ${}^{56}_{26}\text{Fe}$: $A = 56$, $N = 30$, $Z = 26$; ${}^7_3\text{Li}$: $A = 7$, $N = 4$, $Z = 3$ [3.] $4.5 \cdot 10^{22}$ elektroner [4.] ${}^{98}_{42}\text{Mo}$; ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ [5.] A_1 og A_3 er isotoper af samme grundstof

1.2 Relativ atommasse

opgaver side 1.3

[1.] $A_r = 107.869$ [2.] $m = 4.4805 \cdot 10^{-26}$ kg [3.] $A_r = 63.929$ [4.] $A_r = 12$; $M = 1.9927 \cdot 10^{-26}$ kg [5.] ${}^1_1\text{H}$: 99.986%; ${}^2_1\text{H}$: 0.014%

1.3 Relativ molekylmasse

opgaver side 1.4

[1.] BaCl_2 (krystal); SiO_2 (krystal); H_2O (krystal); i disse tilfælde er der tale om udstrakte, ordnede krystalstrukturer. [2.] $M_r = 12$ [3.] $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $M_r = 172.18$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$: $M_r = 270.20$ [4.] $N = 3.34 \cdot 10^{22}$ vandmolekyler [5.] $N = 5.15 \cdot 10^{21}$ Na^+ -ioner

1.4 Stofmængde mol

opgaver side 1.5

[1.] a) 1 mol atomer; b) 6 mol protoner; c) 6 mol neutroner; d) 12 mol nucleoner; e) 6 mol elektroner [2.] a) 0.5 mol Fe-atomer og 1 mol S-atomer; b) 4.17 mol Fe-atomer og 8.33 mol S-atomer [3.] 35.8 mol elektroner [4.] $9.6 \cdot 10^8$ tons, svarende til den samlede verdensproduktion af cement på ca. 10 år. [5.] 111.2 mol elektroner

1.5 Molær masse

opgaver side 1.6

[1.] "oxygen" kan være O, O_2 og O_3 ; "jernoxid" kan være FeO, Fe_2O_3 og Fe_3O_4 ; "tinchlorid" kan være SnCl og SnCl_2 [2.] $M = 18.016 \cdot 10^{-3}$ kg/mol = 18.016 g/mol [3.] 45.44 mol O-atomer [4.] a) oxygen O_2 ; b) lige mange O-atomer i de to tilfælde [5.] Der er dannet hæmatit Fe_2O_3

1.6 Stofblanding

opgaver side 1.7

[1.] $x(\text{Pb}) = 0.46$; $x(\text{Sn}) = 0.54$ [2.] $\text{Fe}_2\text{O}_3 : w_{\text{Fe}} = 0.70$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 : w_{\text{Fe}} = 0.72$ [3.] $[\text{CaCl}_2] = 0.180$ mol/l; $[\text{Cl}^-] = 0.360$ mol/l [4.] $[\text{H}_2\text{O}] = 1.28$ mol/m³; $\rho(\text{H}_2\text{O}(g)) = 0.0231$ kg/m³ [5.] $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 6.75$ mol/l; $\tilde{m} = 9.412$ mol/kg

1.7 Idealgasloven

opgaver side 1.8

[1.] a) $V(\text{H}_2) = 11.93$ m³; b) $V(\text{CO}_2) = 0.5466$ m³ [2.] $\rho = 1.204$ kg/m³ [3.] $A_r(\text{N}) = 14.01$ [4.] $N = 1.94 \cdot 10^{18}$ molekyler [5.] $\alpha = 3.66 \cdot 10^{-3}$ K⁻¹

1.8 Ideal gasblanding

opgaver side 1.10

[1.] 278.7 g $\text{O}_2(g)$ [2.] $p = 100$ kPa [3.] partialtryk af $\text{H}_2\text{O}(g)$: 3396 Pa [4.] 58.2 kg vanddamp [5.] $\kappa = 9.87 \cdot 10^{-6}$ Pa⁻¹

1.9 Reale gasser

opgaver side 1.18

[1.] De intermolekulære kræfter er meget svagere mellem $\text{He}(g)$, end mellem $\text{H}_2\text{O}(g)$! [2.] 34 Å ved 1 atm; 16 Å ved 10 atm; 11 Å ved 30 atm [3.] 0.9 Pa [4.] som real gas: $1.23 \cdot 10^5$ Pa; som ideal gas: $1.24 \cdot 10^5$ Pa [5.] 0.07% \approx 0.1%

1.10 Intermolekulære kræfter

opgaver side 1.13

[1.] dipolbinding: 0.1-1.0 kJ/mol; hydrogenbinding: 20-30 kJ/mol; primære bindinger: 100-1000 kJ/mol [2.] de to OH-grupper hydrogenbindes til O-atomet på to andre vandmolekyler, således at der dannes et tredimensionalt netværk af hydrogenbundne

vandmolekyler. [3.] ca. 9.233 \AA [4.] 1 atm: $\bar{r} = 34.4 \text{ \AA}$, $\Phi(\bar{r}) = -0.0049 \text{ J/mol}$; 10 atm: $\bar{r} = 16.0 \text{ \AA}$, $\Phi(\bar{r}) = -0.49 \text{ J/mol}$; 50 atm: $\bar{r} = 9.3 \text{ \AA}$, $\Phi(\bar{r}) = -12.2 \text{ J/mol}$ [5.] ved reduktion fås: $r^* = r_0/\sqrt{2} \Rightarrow r^* = 2.56 \text{ \AA}$ for He(g), og $r^* = 3.70 \text{ \AA}$ for N₂(g)

1.11 Kritisk temperatur

opgaver side 1.16

[1.] CO₂(g) kan fordråbe, da dens kritiske temperatur er over rumtemperatur; N₂(g) og O₂(g) kan ikke fordråbes ved rumtemperatur [2.] (1.16): $-RT/(\vartheta - b)^2 + 2a/\vartheta^3 = 0$; (1.17): $2RT/(\vartheta - b)^3 - 6a/\vartheta^4 = 0$; [3.] $p_c \approx 1042 \text{ atm}$; $T_c \approx 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ [4.] $a = 0.438 \text{ m}^6\text{Pa/mol}^2$; $b = 57.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ [5.] beregnet for butan: $T_c \approx 426 \text{ K} = 153 \text{ }^\circ\text{C}$ er over stuetemperatur, og $p_c \approx 36 \text{ atm}$; butan kan derfor fordråbes og leveres som flydende gas

1.12 SI-enheder

opgaver side 1.18

[1.] $5.4 \cdot 10^{-10} \text{ s} = 0.54 \text{ ns}$; $0.023 \text{ GJ} = 23 \cdot 10^6 \text{ J}$ [2.] $[\text{kg}/\text{Pa m s}] = [\text{s}]$ [3.] $c = 8.55 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/\ell = 855 \mu\text{mol}/\ell$ [4.] $1.02 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ [5.] $d = 10^5 \text{ \AA} = 10^4 \text{ nm} = 10^{-2} \text{ mm} = 10^{-5} \text{ m}$

Øvelsesopgaver, kapitel 1

opgaver side 1.25

[1.1] $M = 68.119 \text{ g/mol}$ [1.2] $n = 4.38 \text{ mol}$ [1.3] 55.846 [1.4] Fe₂O₃: $w(\text{Fe}) = 0.698$; $x(\text{Fe}) = 0.40$; Fe₃O₄: $w(\text{Fe}) = 0.724$; $x(\text{Fe}) = 0.43$; [1.5] 582 g vanddamp

[1.6] Fe₃C : $w(\text{Fe}) = 6.7\%$; $x(\text{Fe}) = 0.25$ [1.7] $[\text{Cl}^-] = 0.98 \text{ mol}/\ell$ [1.8] $\rho = 260 \text{ kg}/\text{m}^3$; $\lambda = 0.049 \text{ W}/\text{m K}$ [1.9] $R = 62.36 \ell \cdot \text{Torr}/\text{mol} \cdot \text{K}$; $p = 876 \text{ Torr}$ [1.10] a) $RF = 52\%$; b) $p = 316.9 \text{ Pa}$; c) $u = 6.91 \text{ g}/\text{m}^3$

[1.11] ideal gas: 5.8 kg N₂(g); real gas: 6.1 kg N₂(g) [1.12] 1230 A [1.13] a) propan: $a = 0.8779 \text{ m}^6\text{Pa/mol}^2$; $b = 84.45 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$; butan: $a = 1.466 \text{ m}^6\text{Pa/mol}^2$; $b = 122.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$; b) propan: $T_c = 370 \text{ K} = 97 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_c = 4.56 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 45 \text{ atm}$; butan: $T_c = 426 \text{ K} = 153 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_c = 3.61 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 36 \text{ atm}$; c) både propan og butan kan fordråbes til flydende tilstand ved rumtemperatur, da $T_c > \text{rumtemperatur}$. [1.14] $p_2 = 0.121 \cdot 10^6 \text{ Pa} \approx 1.20 \text{ atm}$; $\Delta p = 0.020 \cdot 10^6 \text{ Pa} \approx 0.20 \text{ atm}$ [1.15] $\Delta V = -118.1 \text{ ml}$; $\Delta V/V_0 \cdot 100\% = 10.6\%$

[1.16] tilvækst i faststofvolumen: 272% [1.17] a) 233.8 g NaCl; b) 20.3 vægt-% NaCl; c) $\bar{m} = 4.37 \text{ mol}/\text{kg}$ opløsningsmiddel. [1.18] Ca⁺⁺ og Cl⁻ ioner bærer +1.74 · 10⁵ C hhv. -1.74 · 10⁵ C; 1 A skal løbe i 1.74 · 10⁵ s ≈ 48 timer! [1.19] a) 34.2 Å; b) 129 Å; 1.8%

2. Termodynamiske begreber

2.1 Termodynamisk system

opgaver side 2.2

[1.] Lukket system: kan udveksle energi, men ikke stof [2.] Isoleret system: kan hverken udveksle energi eller stof [3.] Lukket system: kan udveksle energi, men ikke stof [4.] Åbent system: udveksler både energi og stof [5.] Åbent system: har både udvekslet energi og stof

2.2 Tilstandsbeskrivelse

opgaver side 2.4

[1.] 2, f.eks. (p, T), da V dermed er givet, og tilstanden fuldstændigt beskrevet [2.] tryk p , temperatur T , volumen V , masse m , densitet ρ , molbrøk $x(\text{NaCl})$, molbrøk $x(\text{H}_2\text{O})$, molær koncentration $[\text{NaCl}]$, molalitet $\bar{m}(\text{NaCl})$ [3.] Nej! - ved 20 °C er partialtryk af mættet vanddamp 2338.8 Pa > 1705 Pa, dvs. der vil spontant ske fordampning af vand [4.] Enten: alt Ca(OH)₂ er opløst homogent i vandet, Eller: der er dannet en homogen, mættet opløsning af Ca(OH)₂ med overskydende fast Ca(OH)₂ som bundfald [5.] Afkøling af vand fra 20 °C til 0 °C er en ikke-ligevægtstilstand; omdannelse af vand til is ved 0 °C er en ikke-ligevægtstilstand; afkølig af is fra 0 °C til -18 °C er en ikke-ligevægtstilstand; is ved -18 °C er en ligevægtstilstand

2.3 Termodynamiske variable

opgaver side 2.5

[1.] Intensive: densitet ρ , viskositet η , kompressibilitet κ , molbrøk x ; Extensive: stofmængde n , masse m , volumen V [2.] Intensiv, da værdien pr. m er uafhængig af

systemets størrelse [3.] $(p + a/\vartheta^2)(\vartheta - b) = RT$, hvor $\vartheta = V/n$ angiver gassens molære volumen [4.] med molær masse M (kg/mol) [5.] Intensive: tryk p , temperatur T , densitet ρ , molbrøk $x(\text{O}_2)$, molær koncentration $c(\text{N}_2)$; Extensive: volumen V , total masse m , masse $m(\text{O}_2)$, stofmængde $n(\text{N}_2)$, stofmængde $n(\text{O}_2)$

2.4 Temperatur

opgaver side 2.7

[1.] 70.5 °F = 21.4 °C = 294.5 K; -63.5 °F = -53.1 °C = 220.1 K; 896 °F = 480 °C = 753 K [2.] 0.00 °C = 32.00 °F = 273.15 K; 25.0 °C = 77.0 °F = 298.2 K; 100 °C = 212 °F = 373 K [3.] -40 °C = -40 °F [4.] $24 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} = 24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} = 13.3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{F}^{-1}$ [5.] $T_R = \Theta(^{\circ}\text{F}) + 459.67$; $\Theta(^{\circ}\text{F}) = T_R - 459.67$

2.5 Arbejde

opgaver side 2.11

[1.] $W_{1,2} = mg \cdot (h_2 - h_1) = 9.81 \text{ kJ}$ [2.] $W_{1,2} = 2.46 \text{ kJ}$ [3.] $W_{1,2} = 512.3 \text{ kJ}$ [4.] $W = -2500 \text{ J}$ [5.] $W_{1,2} = 1.94 \text{ J}$

2.6 Varme

opgaver side 2.13

[1.] Volumenarbejdet $\delta W = -pdV$ ved opvarmning af et fast stof er negligerbar i forhold til den tilførte varme $\delta Q = cdT$ pga. faste stoffers lave varmeudvidelseskoefficient. [2.] Molspecifik varmekapacitet (J/molK) divideret med molær masse M (kg/mol) giver den massespecifikke varmekapacitet (J/kgK). [3.] molspecifik: $c = 25.1 \text{ J}/\text{mol K}$; massespecifik: $c = 0.449 \text{ kJ}/\text{kg K}$. [4.] $1.29 \cdot 10^5 \text{ kJ}$ [5.] 359.7 kJ

2.7 Termodynamisk proces

opgaver side 2.15

[1.] a) Ja! - et isoleret system kan hverken udveksle varme eller arbejde, dvs. systemet er adiabatisk ($Q = 0$) b) Nej! - et adiabatisk system ($Q = 0$) kan f.eks. udveksle arbejde med omgivelserne, og er derfor ikke nødvendigvis et isoleret system! [2.] a) Ved reversibel smeltning afviger isens og vandets temperatur infinitesimalt dT fra isens smeltepunkt T_{sm} , og systemet tilskrives temperaturligevægt. b) Ved irreversibel smeltning er vandets temperatur $> T_{sm}$, og der er ikke temperaturligevægt i systemet. [3.] Processen er irreversibel, da systemet ikke er i opløsningsligevægt med NaCl - koncentrationen $c(\text{NaCl})$ er ikke de samme overalt i systemet. [4.] a) I et VT -diagram fremkommer linien: $V = k \cdot T$, dvs. en ret linie gennem origo. b) I et pV -diagram fås en ret linie parallelt med V -aksen. c) I et pT -diagram fås en ret linie parallelt med T -aksen. [5.] $W = -3326 \text{ J}$

Øvelsesopgaver, kapitel 2

opgaver side 2.23

[2.1] Intensive variable: elasticitetsmodul E , viskositet η , molær masse M , varmeudvidelseskoefficient α . - Extensive variable: masse m , elektrisk ladning Q , cementindhold CC , forlængelse $\Delta\ell$. - $\varepsilon = \Delta\ell/\ell$, hvor tøjningen ε er en intensiv variabel; $\rho = m/V$, hvor densitet ρ er en intensiv variabel. [2.2] 1) 57.5 °F = 14.2 °C; 2) 385.2 K = 233.5 °F; 3) 33.5 R = -426.2 °F = -254.5 °C 4) 1052 °F = 840 K; 5) 852.4 K = 1534 R; 6) 4.2 K = -269.0 °C [2.3] $c = 0.501 \text{ kJ}/\text{kg K}$ [2.4] $\theta_s = 418 \text{ }^\circ\text{C}$; $\alpha = 32.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}$; $\lambda = 197 \text{ W}/\text{m K}$ [2.5] $C = 14.0 \text{ kJ}/\text{kg}$; $Q_h = 791 \text{ kJ}$; $Q = 474 \text{ kJ}/\text{kg cement}$.

[2.6] $W_{1,2} = 21 \text{ J}$ [2.7] $W_{1,2} = 70.2 \text{ kJ}$ [2.8] $(p + a \cdot c_m^2)(1/c_m - b) = RT$; $p = 1.03 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ [2.9] $M = 18.03 \text{ g}/\text{mol}$; $c_m = 0.522 \text{ mol}/\text{m}^3$ [2.10] $W = (V_b - V_a) \cdot Q = 12.0 \text{ J}$

[2.11] $W_{1,2} = 304 \text{ J}$ [2.12] $C = 0.582 \text{ kJ}/\text{K}$; $c = 0.554 \text{ kJ}/\text{kg K}$ [2.13] $\Delta\theta_a = 64.2 \text{ }^\circ\text{C}$ [2.14] Overfladearbejde: $W = 103 \text{ J}$ [2.15] System: $C_p = 20.9 \text{ kJ}/\text{K}$; Molspecifik: $c_p = 75.3 \text{ J}/\text{mol K}$; Massespecifik: $c_p = 4.18 \text{ J}/\text{g K}$

[2.16] $Q = 165 \text{ kJ}$ [2.17] Molær masse: $M = 29.0 \text{ g}/\text{mol}$; $W_{1,2} = -78.3 \text{ J}$; $p_2 = 84.1 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ [2.18] Elektrisk arbejde: $W = 64.3 \cdot 10^6 \text{ J} = 17.9 \text{ kWh}$ [2.19] a) $C = 44.5 \text{ J}/\text{mol K}$; b) $Q = 569 \text{ kJ}$; c) $Q = 407 \text{ kJ}$ [2.20] Elektrisk arbejde: $W = 14.6 \cdot 10^6 \text{ J} = 4.05 \text{ kWh}$

3. Første hovedsætning

3.1 Energi

opgaver side 3.4

[1.] Som tilvækst i potentiel energi mellem atomer [2.] Kemisk energi omdannes til molekylærkinetisk energi [3.] a) $\Delta V = nc_V \Delta T = 4000 \text{ J}$ b) Systemet tilføres molekylærkinetisk energi [4.] Energien af en ideal gas er alene molekylærkinetisk energi

– Energien af en real gas er molekylærkinetisk energi + potentiel energi mellem gaspartikler [5.] a) I et isoleret system er den totale energi E_{total} konstant b) Der sker et fald i potentiel energi E_p c) Der sker en tilvækst i molekylærkinetisk energi E_k , dvs. temperaturen øges i systemet

3.2 Første hovedsætning

opgaver side 3.6

[1.] Det isolerede system har ingen energi- eller stofudveksling med omgivelser, hvorfor: $\Delta U = Q + W = 0$ [2.] $\Delta U = Q + W = 1025 - 625 = 400$ kJ; bemærk, at W udført på system regnes positiv [3.] $Q = n c_p \Delta T = 416$ J; $W = -p \Delta V = -166$ J; $\Delta U = Q + W = 250$ J [4.] $Q = -840$ kJ; $W = 0$ (isochor); $\Delta U = q + W = -840$ kJ [5.] $\Delta U = \frac{1}{2} F_{\text{max}} \cdot \Delta \ell_{\text{max}} = 39$ J

3.3 Indre energi U

opgaver side 3.7

[1.] $\Delta U = 379.5$ J/mol [2.] a) Nej! – det vil være uklart, hvad stofmængden mol refererer til! b) Ja! – pr. mol NaCl c) Ja! – pr. mol NaCl [3.] $\Delta U = 0$, da systemet er isoleret [4.] $W = \Delta U - Q = -1800$ kJ, dvs. systemet har udført arbejde på omgivelser [5.] $\Delta U = 3510$ J; $\Delta U = 190$ J/mol; $C_V = 468$ J/K; $c_V = 25.3$ J/mol K

3.4 Entalpi H

opgaver side 3.10

[1.] $H - U = pV$: a) 2479 J b) 1.8 J c) 0.7 J [2.] $\Delta H = 1000$ J; $\Delta H = 18.02$ J/mol K [3.] Såfremt (pV) = konstant! [4.] $Q = 0$ (adiabatisk) $\Rightarrow \Delta H = 0$ ved isobar proces [5.] $\Delta H = 4660$ J; $\Delta H = 252$ J/mol; $C_p = 621$ J/K; $c_p = 33.6$ J/mol K

3.5 Ideal gas

opgaver side 3.11

[1.] $\Delta U = \Delta H = 0$ ved konstant T [2.] $\Delta H = 52.0$ J/mol; $c_V = 12.5$ J/mol K [3.] $c_p = 27.1$ J/mol K; $c_V = 18.8$ J/mol K; $\Delta H = 54.2$ J/mol [4.] $\Delta H - \Delta U = \Delta(pV) = \Delta(nRT) = 99.8$ J [5.] $Q = -3436$ J

3.6 Isoterm tilstandsændring

opgaver side 3.13

[1.] For et isoleret system er $Q = 0$ og $W = 0$; dette betyder, at: $\Delta U = Q + W = 0 = U(T)$ jf. (3.23), således at temperaturen $T = \text{konstant}$, og $\Delta T = 0$; $\Delta U = Q + W = 0$; $\Delta H = \Delta H(T) = 0$, da processen er isoterm [2.] $Q = -8447$ J; $W = 8447$ J; $\Delta U = 0$ J; $\Delta H = 0$ J [3.] $Q = -5000$ J; $W = 5000$ J; $\Delta U = 0$ J (isoterm); $\Delta H = 0$ J (isoterm) [4.] Ideal gas: $p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{konstant}$ ved isoterm proces; $W_{1,2} = nRT \cdot \ln(p_2/p_1)$; $Q_{1,2} = -nRT \cdot \ln(p_2/p_1)$ [5.] Nej! – da $\Delta U = Q + W = 0 + W = 0$ i et adiabatisk system, kan tilstanden ikke ændres isotermt!

3.7 Adiabatisk tilstandsændring

opgaver side 3.14

[1.] $\gamma = c_p/c_V$; $c_p - c_V = R \Rightarrow$ a) $\gamma = c_p/(c_p - R) = 1.33$ b) $\gamma = (c_V + R)/c_p = 1.67$ c) $\gamma = c_p/(c_p - R) = 1.40$ ($R = 1.986$ cal/mol $^\circ\text{C}$) [2.] $T_2 = 109$ K (-164 $^\circ\text{C}$); $V_2 = 3.98$ m 3 [3.] $C_V = 775$ J/K [4.] $\theta_2 = 789$ $^\circ\text{C}$ [5.] $\Delta U = -1495$ J/mol; $W = -1495$ J/mol

3.8 Termokemisk ligning

opgaver side 3.18

[1.] a) Nej! – der kan f.eks. være tale om $\text{CO}_2(\text{g})$ og $\text{CO}_2(\text{aq})$, hvilket giver forskellig ΔH -værdi b) Nej! – der kan f.eks. være tale om $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ og $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, hvilket giver forskellig ΔH -værdi [2.] a) exoterm! b) exoterm! c) endoterm! d) exoterm! [3.] a) $\Delta H = -45050$ J/mol b) $\Delta H = -6026$ J/mol c) $\Delta H = -51076$ J/mol [4.] Termokemisk ligning: $\frac{3}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{Al}(\text{s}) \rightarrow 3\text{Fe}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$; $\Delta H = -1276.6$ kJ/mol [5.] ΔH er større! – adderes processen: $\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ med $\Delta H = 44$ kJ/mol til det givne reaktionsskema, fås den søgte, nye reaktion!

3.9 Standardentalpi

opgaver side 3.20

[1.] a) -824.2 kJ/mol b) -394.4 kJ/mol c) -233.7 kJ/mol d) 0.98 kJ/mol [2.] Forudsættes idealgastilstand, er H uafhængig af partialtrykket: a) -241.3 kJ/mol, b) -242.3 kJ/mol [3.] a) -285.8 kJ/mol b) Da $V \cdot \Delta p = 16$ J = 0.016 kJ/mol, er H uændret inden for de angivne, betydende cifre: -285.8 kJ/mol c) 0.006% [4.] Ved standardtilstanden og 298.15 K, er $\text{H}_2(\text{g})$ den stabile form for hydrogen; dette ses af, at $H_{298}^\ominus = 0$! – dissociationen af $\text{H}_2(\text{g})$ ved: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$ er stærkt endoterm, dvs. der skal tilføres energi for at bryde bindingen H–H i hydrogenmolekylet [5.] $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ har et lavere entalpiindhold (en lavere potentiel energi) end $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, idet molekylernes

afstand i flydende tilstand svarer til minimum potentiel energi jf. figur 1.20 – for at omdanne (ℓ) til (g), skal molekylernes potentielle energi øges; dette svarer til den tilførte fordampningsvarme

3.10 Reaktionsentalpi

opgaver side 3.22

[1.] 44.8 kJ/mol ved 5 $^\circ\text{C}$; 43.0 kJ/mol ved 50 $^\circ\text{C}$; 41.1 kJ/mol ved 95 $^\circ\text{C}$ [2.] $\Delta_r H_{303} = -17.4$ kJ/mol [3.] $\Delta(\Delta_r H) = \Delta c_p \cdot (373 - 293) = -3.34$ kJ/mol [4.] $\Delta_r H = -241.8$ kJ/mol $\Rightarrow Q_{\text{udv}} = -\Delta_r H = 241.8$ kJ/mol [5.] $\Delta_r H = 25.7$ kJ/mol \Rightarrow endoterm proces!

Øvelsesopgaver, kapitel 3

opgaver side 3.32

[3.1] $Q_{1,2} = 9158$ J; $W_{1,2} = -3658$ J; $\Delta U = 5500$ J [3.2] $T_2 = 977$ K (704 $^\circ\text{C}$), dvs. $\Delta T = 684$ K [3.3] $\Delta_r H_{298}^\ominus = -725.7$ kJ/mol (exoterm) $Q_{\text{udv}} = 725.7$ kJ [3.4] $H = -14916.8$ kJ [3.5] $\Delta H = 120.6$ kJ

[3.6] a) $\Delta U = 300$ J b) $\Delta H = 482$ J c) $c_p = 22.0$ J/mol K d) $c_V = 13.7$ J/mol K [3.7] a) $\Delta U = -427$ J b) $c_V = 12.7$ J/mol K c) $c_p = 21.0$ J/mol K [3.8] a) $p_2 = 84438$ Pa b) $Q_{1,2} = 92.4$ J c) $W_{1,2} = -92.4$ J [3.9] a) $\theta_2 = 145.9$ $^\circ\text{C}$ b) $V_2 = 27.8$ ℓ c) $\Delta U = 3223$ J [3.10] a) $H_{338}^\ominus = -282.8$ kJ/mol b) $H_{273}^\ominus = -1689.4$ kJ/mol c) $H_{773}^\ominus = -889.7$ kJ/mol d) $H_{423}^\ominus = 3.4$ kJ/mol

[3.11] a) -1675.7 kJ/mol b) -65.2 kJ/mol c) -12.7 kJ/mol d) -17.6 kJ/mol [3.12] a) $\Delta_r H_{1100}^\ominus = 174.9$ kJ/mol b) $\Delta_r H_{664}^\ominus = 58.8$ kJ/mol c) $\Delta_r H_{800}^\ominus = 103.3$ kJ/mol [3.13] $\Delta_r H_{298}^\ominus = -851.5$ kJ/mol (exoterm) [3.14] $\Delta_r H_{298}^\ominus = -824.2$ kJ/mol; $Q = 76$ kJ [3.15] Der udvikles 1614 J/g

[3.16] C_2H_2 : $48.3 \cdot 10^3$ kJ/kg; $52.2 \cdot 10^3$ kJ/m 3 H_2 : $119.8 \cdot 10^3$ kJ/kg; $10.1 \cdot 10^3$ kJ/m 3 [3.17] 100 $^\circ\text{C}$: (1) -1201 kJ/mol (2) -1199 kJ/mol afvigelse 0.2% 500 $^\circ\text{C}$: (1) -1169 kJ/mol (2) -1152 kJ/mol afvigelse 1.5% 1000 $^\circ\text{C}$: -1128 kJ/mol (2) -1089 kJ/mol afvigelse 3.5% [3.18] $W_{1,2} = 21$ J $\Delta U = Q + W = 0 + 21 = 21$ J [3.19] a) $\Delta_r H_{298}^\ominus = -28.3$ kJ/mol b) 235 J/g SiO_2 [3.20] $W_{1,2} = -17.8$ kJ $\Delta_r H_T = 175.0$ kJ/mol

4. Anden hovedsætning

4.1 Introduktion

opgaver side 4.4

[1.] Opløsningen forløber irreversibelt (spontan), da systemet ikke er i termodynamisk ligevægt under processen! [2.] Nej! – en proces ville kræve udveksling af energi med omgivelser, og dette er ikke muligt for et isoleret system [3.] Første hovedsætning holder alene regnskab med, at den samlede energi er konstant; sætningen beskæftiger sig ikke med, om en given proces er spontan, reversibel eller umulig! [4.] Nej! – men alle kræfter skal være afbalancerede: ved ligevægt i et måleglas med vand er det hydrostatiske tryk f.eks. større ved glassets bund, end det er umiddelbart under vandoverfladen! [5.] Ved 40 $^\circ\text{C}$ er vands mætningsdamptryk $p_m = 7381.4$ Pa; det gælder da, at der sker: a) reversibel fordampning for $p = p_m$ b) irreversibel (spontan) fordampning for $p < p_m$ og at c) fordampning er umulig for $p > p_m$

4.2 Carnot's kredsløb

opgaver side 4.7

[1.] Virkningsgraden $\eta \rightarrow 1$ a) når temperaturen i det varme reservoir $T_1 \rightarrow \infty$, og b) når temperaturen i det kolde reservoir nærmer sig det absolutte, termodynamiske 0 -punkt $T_3 \rightarrow 0$. [2.] $\eta = 1 - 283/923 = 0.69$ [3.] En sænkning af temperaturen i det kolde reservoir med 10 $^\circ\text{C}$ øger virkningsgraden mest! [4.] Nej! – dette ville betyde, at $\eta = 1 - T/T > 0$! [5.] $T_1 = 718$ K (445 $^\circ\text{C}$)

4.3 Anden hovedsætning

opgaver side 4.8

[1.] $T = (Q_{1,2}/\Delta S)_{\text{rev}} = 300$ K [2.] I det adiabatisk system er $\delta Q = 0$, hvoraf følger, at $dS_{\text{system}} \geq \delta Q/T = 0$, jf. Clausius' ulighed [3.] Da Q og W er nul for et isoleret system, må processen forløbe spontan, dvs. irreversibelt! [4.] Efter (3.27) er $Q = -W$, dvs. $\Delta S = Q_{\text{rev}}/T = -4000/298 = -13.4$ J/K [5.] Under de adiabatisk processer er $Q = 0$, og dermed $\Delta S = 0$ for $T_1 \rightarrow T_3$ og for $T_3 \rightarrow T_1$, dvs. proceslinier er parallelle med T -akse. Under de isoterme processer er T konstant; isoterme proceslinier $\Delta S = Q/T$ forløber derfor parallelt med S -akse.

4.4 Entropiens temperaturafhængighed

opgaver side 4.10

- [1.] $\Delta S = n c_p \cdot \ln(T_2/T_1) = -13.9 \text{ J/K}$ [2.] $\Delta S_{\text{sy}} = 289.5 \text{ J/K}$; $\Delta S = 1.74 \text{ J/mol K}$
 [3.] a) $\Delta S = 8.10 \text{ J/K}$ b) $\Delta S = 0.16 \text{ J/K}$ [4.] $\Delta S = n c_V \cdot \ln(T_2/T_1) = -3.36 \text{ J/K}$
 [5.] Vandet afkøles fra 305.47 K til 293.50 K; $\theta_1 = 32.3^\circ\text{C}$, $\theta_2 = 20.4^\circ\text{C}$

4.5 Entropiændring, ideal gas

opgaver side 4.11

- [1.] $\Delta S = -nR \cdot \ln(p_2/p_1) = +75.4 \text{ J/K}$ [2.] $\Delta S = -R \cdot \ln(p_2/p_1) = +11.5 \text{ J/mol K}$
 [3.] $\Delta S = +316.7 \text{ J/K}$ [4.] $\Delta S = R \cdot \ln(V_2/V_1) = -5.8 \text{ J/mol K}$ [5.] Gassens tryk er øget!

4.6 Entropiændring ved faseomdannelse

opgaver side 4.12

- [1.] $\Delta S = 147.6 \text{ J/mol K}$ [2.] $\Delta_r H(\text{sublimation}) = 51058 \text{ J/mol}$ (Hess lov) $\Rightarrow \Delta S = 186.9 \text{ J/mol K}$ [3.] Fordampningsvarme: $\Delta H = 40673 \text{ J/mol} = 2257 \text{ J/g}$ [4.] $\Delta S = -7.4 \text{ J/mol K}$ [5.] Et fald i systemets entropi indikerer, at der på det molekylære niveau opstår en større grad af orden!

4.7 Standardentropi

opgaver side 4.14

- [1.] a) $S(\text{Ca(OH)}_2) = 94.4 \text{ J/mol K}$; $S(\text{CaO}) = 43.4 \text{ J/mol K}$ b) $S(\text{Ca(OH)}_2) = 71.8 \text{ J/mol K}$; $S(\text{CaO}) = 32.5 \text{ J/mol K}$ [2.] a) $S(\text{O}_2) = 213.2 \text{ J/mol K}$ b) $S(\text{O}_2) = 265.0 \text{ J/mol K}$ [3.] $S(\text{Ar}) = 167.0 \text{ J/mol K}$ [4.] $S(\text{vanddamp}) = 215.6 \text{ J/mol K}$ [5.] $\Delta S = 93.7 \text{ J/mol K}$

4.8 Reaktionsentropi

opgaver side 4.16

- [1.] $\Delta_r S = -200.8 \text{ J/mol K}$ [2.] $\Delta_r S_{298} = -172.1 \text{ J/mol K}$ [3.] $\Delta_r S_{1073} = 153.5 \text{ J/mol K}$ [4.] $\Delta_r S$ øges med aftagende CO_2 -tryk, idet de dannede produkter får et øget entropiindhold (øget uorden)! [5.] Positiv $\Delta_r S$ indikerer, at der er en større molekylær uorden i de dannede produkter, end der var i de oprindelige reaktanter!

4.9 Kemisk ligevægt

opgaver side 4.18

- [1.] $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ (reversibel proces); $\Delta S_{\text{sys}} = 2441 \text{ J/K}$; $\Delta S_{\text{omg}} = -2441 \text{ J/K}$ [2.] $\Delta S_{\text{omg}} = 0$ (adiabatisk proces); $\Delta S_{\text{sys}} = n c_p \cdot \ln(T_2/T_1) = 14.2 \text{ J/K}$; $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{omg}} + \Delta S_{\text{sys}} = 14.2 \text{ J/K}$ Tilvæksten i universets entropi > 0 ; dette viser, at processen er irreversibel! [3.] $\Delta S_{\text{univ}} = 4.3 \text{ J/mol K} > 0 \Rightarrow$ spontan! [4.] Vi ser på omdannelsen: $\text{Sn(vid)} \rightarrow \text{Sn(grå)}$; for denne proces er: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta H/T = -0.1 \text{ J/mol K}$; processen er umulig, da $\Delta S_{\text{univ}} < 0$, dvs. hvid tin er den stabile form. Dette fremgår også af, at $H_{298}^\ominus = 0$ for denne modifikation [5.] $p = 0.27 \text{ Pa}$

4.10 Entropibegrebet

opgaver side 4.20

- [1.] Sandsynligheden er: $(\frac{1}{52}) \cdot (\frac{1}{51}) \cdot \dots \cdot (\frac{1}{2}) \cdot (\frac{1}{1}) = \frac{1}{52!} \approx 1.24 \cdot 10^{-68}$ [2.] $k = R/N = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 3.30 \cdot 10^{-24} \text{ cal/K}$ [3.] a) $\Omega \approx \exp(4.1 \cdot 10^{23})$ b) $\Omega \approx \exp(1.7 \cdot 10^{23})$ Forskellen indikerer, at diamant har en mere ordnet og regelmæssigt opbygget krystallinsk struktur! [4.] Eksempel 1: Kviksølv Hg $S(\ell) = 76.0 \text{ J/mol K} < S(\text{g}) = 174.8 \text{ J/mol K}$ Eksempel 2: Vand H_2O $S(\ell) = 69.9 \text{ J/mol K} < S(\text{g}) = 188.7 \text{ J/mol K}$ Eksempel 3: Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $S(\ell) = 160.7 \text{ J/mol K} < S(\text{g}) = 282.6 \text{ J/mol K}$ [5.] $\Phi \approx \exp(-0.001/k) \approx \exp(-7.2 \cdot 10^{19})$

Øvelsesopgaver, kapitel 4

opgaver side 4.32

- [4.1] $\eta = 51.4\%$; $Q_3 = 946 \text{ kJ}$ [4.2] $W_{1,2} = -8000 \text{ J}$; $\Delta S = 5.5 \text{ J/mol K}$ [4.3] $\Delta S = 3890 \text{ J/K}$ [4.4] $\Delta S = \int (c_p(T)/T) dT = 22.8 \text{ J/mol K}$ [4.5] $\Delta S = nR \cdot \ln(V_2/V_1) = 2.09 \text{ J/K}$

- [4.6] $\Delta S = 127.2 \text{ J/mol K}$ [4.7] $Q_{1,2} = 14.8 \cdot 10^3 \text{ J}$; $W_{1,2} = -14.8 \cdot 10^3 \text{ J}$; $\Delta S = 45.8 \text{ J/K}$ [4.8] $S(\text{CaCO}_3) = 122.1 \text{ J/mol K}$ $S(\text{H}_2) = 165.5 \text{ J/mol K}$ $S(\text{H}_2\text{O}(\ell)) = 88.8 \text{ J/mol K}$ $S(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 206.5 \text{ J/mol K}$ [4.9] $S(\ell) = 80.0 \text{ J/mol K}$ [4.10] H_2O ved 0°C : $S(\ell) = 63.3 \text{ J/mol K}$; $S(\text{s}) = 41.3 \text{ J/mol K}$; $S(\text{g}) = 228.4 \text{ J/mol K}$

- [4.11] $\Delta_r S_{473} = -289 \text{ J/mol K}$ [4.12] $p_m \approx 3221 \text{ Pa}$ (afviger 1.6% fra tabelværdi) [4.13] $\Delta S_{\text{univ}} = +9.2 \text{ J/K}$; da der sker en tilvækst i universets entropi, er procesforløbet irreversibelt! [4.14] $Q_{\text{tot}} = 115092 \text{ J} \Rightarrow Q = 23.0 \text{ J/g} = 4.77 \text{ kJ/mol}$ [4.15] $\theta_k \approx 17.46^\circ\text{C}$

- [4.16] $p \approx 9.6 \text{ atm}$ [4.17] $T_{\text{omd}} \approx 600 \text{ K}$ (327°C) [4.18] $p_b = 2372 \text{ Pa}$; $p_\ell = 1816 \text{ Pa}$; der vil ske udtørring af betonen, da $p_b > p_\ell$!

5. Ligevægtsberegninger

5.1 Gibbs' fri energi

opgaver side 5.5

- [1.] $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 876 \text{ J/mol} > 0$, dvs. processen er "umulig" jf. (5.7) [2.] $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -26 \text{ J/mol} < 0$, dvs. processen kan forløbe spontant jf. (5.7) [3.] $\Delta G = -0.1 \text{ kJ/mol} < 0$, dvs. omdannelsen kan forløbe spontant; $S(\text{rhombisk})$ er derfor den stabile form ved 25°C ! [4.] $p_m = 3181 \text{ Pa}$, hvilket afviger ca. 0.4% fra tabelværdi [5.] $\Delta G \Rightarrow 0$; processen kan derfor ikke forløbe spontant!

5.2 Clapeyron's ligning

opgaver side 5.7

- [1.] $\theta = -0.55^\circ\text{C}$ [2.] For: $(\ell) \rightarrow (\text{s})$, er $\Delta H < 0$, og da $V_s < V_\ell$, er $\Delta V < 0$, hvormed $dp/dT = \Delta H/(T\Delta V) > 0$; dette betyder, at et øget tryk forøger smeltepunktstemperaturen! [3.] $\Delta p \approx 346 \text{ atm}$ [4.] Ved triplepunktet er der fase-ligevægt mellem is, vand og vanddamp i et lukket system (se figur 2.10). Trykket i dette system er mættede vanddampes partialtryk ved ca. 0°C , dvs. $p \approx 610 \text{ Pa}$. Referencepunktet 0°C er defineret ved ligevægt mellem is og vand ved atmosfæretrykket $p = 101325 \text{ Pa}$. Trykforskellen $\Delta p = 610 - 101325 = -100715 \text{ Pa}$ medfører en forøgelse af frysepunktet $\Delta\theta \approx 0.01^\circ\text{C}$. Vi har derfor, at triplepunktstemperaturen er: $\theta_{\text{trip}} = 0.01^\circ\text{C}$, hvilket svarer til 273.16 K [5.] Frysepunktet hæves med 0.40°C , dvs. $\theta_s = -38.45^\circ\text{C}$

5.3 Clausius-Clapeyron's ligning

opgaver side 5.8

- [1.] $\Delta H = 44715 \text{ J/mol} = 2481 \text{ J/g}$ [2.] $p_m \approx 133.4 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 1.32 \text{ atm}$ [3.] $p_m = 455 \text{ Pa}$ (tabelværdi: 454.6 Pa) [4.] $p_m = 4247 \text{ Pa}$ (tabelværdi: 4245.5 Pa) [5.] $dp/dT = p \cdot \Delta H/(RT^2) = 1900 \text{ Pa/K}$

5.4 Aktivitet

opgaver side 5.11

- [1.] $a = 1.7 \cdot 10^{-4}$; $G = -283.4 \text{ kJ/mol}$ [2.] Bundfald af $\text{CaCO}_3(\text{s})$ er et rent stof med $a = 1$; vi har derfor at: $G_{298} = G_{298}^\ominus = -1128.8 \text{ kJ/mol}$ [3.] Partialtryk af vanddamp: $p = RF \cdot p_m = 2535.3 \text{ Pa} \Rightarrow a = p/p^\ominus = 2.50 \cdot 10^{-2}$; $G = -237.7 \text{ kJ/mol}$ [4.] $a = p/p^\ominus$; med data fra tabel 1.4 fås: $a(\text{O}_2) = 0.2095$; $a(\text{N}_2) = 0.7809$; $a(\text{CO}_2) = 0.0003$ og dermed: $G(\text{O}_2) = -3.9 \text{ kJ/mol}$; $G(\text{N}_2) = -0.6 \text{ kJ/mol}$; $G(\text{CO}_2) = -414.5 \text{ kJ/mol}$ [5.] $a(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = c/c^\ominus = 0.050$; $G(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -189.4 \text{ kJ/mol}$; $a(\text{H}_2\text{O}) = x/x^\ominus \approx 1.0$; $G(\text{H}_2\text{O}) = -237.2 \text{ kJ/mol}$

5.5 Termodynamisk ligevægtskonstant

opgaver side 5.13

- [1.] Ved 30 Pa : $K_a = 2.96 \cdot 10^{-4}$; ved 3000 Pa : $K_a = 2.96 \cdot 10^{-2}$; ved 1 atm : $K_a = 1.0$ [2.] $p \approx p^\ominus \cdot \exp(-200) \approx 0$; processen er helt forskudt mod dannelse af hematit $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ [3.] $\Delta_r G_{298}^\ominus = -17700 \text{ J/mol}$; $p = 868 \text{ Pa}$; $RF = 27\%$ [4.] $\Delta_r G_{298}^\ominus = 56800 \text{ J/mol}$; $K_a = 1.1 \cdot 10^{-10}$; $[\text{BaSO}_4] = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} = 2.5 \text{ mg/l}$ [5.] $\Delta_r G_{298}^\ominus = 79900 \text{ J/mol}$; $K_a = 1.00 \cdot 10^{-14}$; $[\text{H}^+] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$; $pH = 7.0$

5.6 Ligevægtens temperaturafhængighed

opgaver side 5.14

- [1.] $\Delta H^\ominus = 43.3 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\ominus = 116.4 \text{ J/mol K}$; [2.] Den aftagende opløselighed viser, at $\ln(K_a)$ aftager med voksende temperatur, dvs. $d \ln(K_a)/dT = \Delta H/RT^2 < 0$, hvorefter følger, at $\Delta H < 0$. Processen er derfor exoterm (varmeudviklende) [3.] $\Delta_r H_{298}^\ominus = 56.5 \text{ kJ/mol}$ [4.] For processer, der alene omfatter rene stoffer, er alle aktiviteter $a = 1$, dvs. $K_a = 1$, og $\ln(K_a) = 0$. Vi har dermed, at: $\Delta H^\ominus - T \cdot \Delta S^\ominus = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta G = 0$ ved ligevægt! [5.] $\Delta_r H^\ominus = 49.6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta_r S^\ominus = 135.7 \text{ J/mol K}$

Øvelsesopgaver, kapitel 5

opgaver side 5.29

- [5.1] 315 K (42°C) [5.2] a) $\Delta H > 0 \Rightarrow$ Endoterm; b) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \Rightarrow$ umulig proces ved alle T [5.3] Ligevægtsformen har den laveste G_{298}^\ominus ! [5.4] $\Delta G(\alpha \rightarrow \beta) = \Delta H - T\Delta S = 0 \Rightarrow T_{\text{eq}} = \Delta H/\Delta S = 279.3 \text{ K} = 6.1^\circ\text{C}$ [5.5] $\Rightarrow V_A > V_B$ (molær vol.) $\Rightarrow dG_A = V_A dp > dG_B = V_B dp \Rightarrow$ øget $p \Rightarrow$ sænket T_{sm}

- [5.6] Clausius-Clapeyrons lign.: $\Rightarrow \Delta H = -44.44 \text{ kJ/mol} = -2466 \text{ kJ/kg}$ [5.7] a) $G_{\text{mol}} = -3990 \text{ J/mol}$ b) $a = \exp((G - G^\ominus)/RT) = 0.20$ c) $p(\text{N}_2) = 20265 \text{ Pa}$ [5.8] a) $a(\text{Ca}^{++}) = 4.32 \cdot 10^{-3}$; $a(\text{OH}^-) = 8.64 \cdot 10^{-3}$; b) $G(\text{Ca}^{++}) = -567.1 \text{ kJ/mol}$; $G(\text{OH}^-) = -169.9 \text{ kJ/mol}$ [5.9] $a = x/x^\ominus = 0.996$ [5.10] $K_a = 0.0728$; $\Delta G^\ominus = -6816 \text{ J/mol}$

5.11 $\Delta_r G_{298}^\ominus = 1.04 \text{ kJ/mol}$; rød PbO(s) er den stabile modifikation ved 25 °C!
5.12 $\Delta_r G_{298}^\ominus = 1081 \text{ J/mol}$; calcit er den stabile modifikation ved 25 °C! **5.13** Maksimalt frysetryk: $p \approx 267 \text{ atm}$ **5.14** 30 °C: $p_m \approx 4229 \text{ Pa}$; 40 °C: $p_m \approx 7365 \text{ Pa}$
5.15 $a = 0.036$; $G = -237.9 \text{ kJ/mol}$

5.16 1) Ved $p = 2200 \text{ Pa}$ er $\Delta_r G_{298} = -3153.2 \text{ kJ/mol}$; 2) Ved $p = 1 \text{ Pa}$ er $\Delta_r G_{298} = -3078.8 \text{ kJ/mol}$: Da $\Delta G < 0$ ved $p = 1 \text{ Pa}$, vil oxidationen ske spontant, selv om partialtrykket er reduceret! **5.17** $K_a = 1.009 \cdot 10^{-14}$; $pH = 7.00$ **5.18** $\Delta_r G_{298} = -0.227 \text{ kJ/mol}$; Ja! $-\Delta G < 0$ betyder, at processen forløber spontant, og at betonen udtørres! **5.19** $K_a = 5.1 \cdot 10^{-17}$; opløselighed $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$ **5.20** $RF = 62.8\%$

6. Elektrokemi

6.1 Elektrisk strøm og ladning

opgaver side 6.4

1. $Q = I \cdot t = 1.44 \cdot 10^5 \text{ C}$ **2.** $I = Q/t = 13.3 \text{ A}$ **3.** $N = I \cdot t/e = 3.1 \cdot 10^{19}$ elektroner pr. sekund **4.** $I = n \cdot e \cdot \mathcal{F}/t = 2 \cdot (m/M) \cdot \mathcal{F}/t = 123 \text{ A}$ **5.** $Q = n(\text{Na}^+) \cdot \mathcal{F} = n(\text{NaCl}) \cdot \mathcal{F} = 3.3 \cdot 10^5 \text{ C}$

6.2 Elektrisk potentiale

opgaver side 6.6

1. $W_{1,2} = (V_b - V_a) \cdot dQ = -60 \text{ J}$ **2.** $\Delta V = (V_b - V_a) = W_{a,b}/dQ = -55 \text{ volt}$ **3.** $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ **4.** $|\mathbf{F}| = |\mathbf{E}| \cdot Q = 1.602 \cdot 10^{-16} \text{ N}$ **5.** $W = \Delta V \cdot Q = \Delta V \cdot I \cdot t = 1.8 \cdot 10^5 \text{ J}$ pr. time

6.3 Elektrisk ledningsevne

opgaver side 6.8

1. $N = C/e = I \cdot t/e = 3.1 \cdot 10^{19}$ elektroner **2.** $Q = 3 \cdot n \cdot \mathcal{F} = 1.5 \cdot 10^6 \text{ C}$ **3.** $\sigma = 36 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ **4.** $G = \sigma \cdot A/L = 4.6 \cdot 10^5 \Omega^{-1}$; $R = 1/G = 2.2 \cdot 10^{-6} \Omega$ **5.** $\sigma = (I/\Delta V) \cdot (L/A) = 0.2 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$; $\rho = 1/\sigma = 5 \Omega \text{ m}$

6.4 Elektrokemisk reaktion

opgaver side 6.10

1. For den galvaniske celle er $\Delta W < 0$, dvs. cellen udfører et elektrisk arbejde på omgivelserne; for den elektrolytiske celle er $W > 0$, og omgivelserne udfører et arbejde på cellen. **2.** a) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$; b) $\text{Mn}(\text{s}) \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$; c) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$; d) $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ **3.** a) reduktion af Mg^{2+} ; b) oxidation af Cr^{3+} ; c) reduktion af H^+ **4.** a) OH^- anion; b) Zn^{2+} kation; c) NH_4^+ kation; d) SO_4^{2-} anion; e) H^+ kation; f) NO_3^- anion; g) O^{2-} anion; h) Li^+ kation **5.** $Q = 3 \cdot n(\text{Al}^{3+}) \cdot \mathcal{F} = 1.07 \cdot 10^7 \text{ C}$

6.5 Elektrokemisk potentiale

opgaver side 6.12

1. $\Delta V(\text{Zn}|\text{Ag}) = \Delta V(\text{Zn}|\text{Cu}) - \Delta V(\text{Ag}|\text{Cu}) = +1.56 \text{ volt}$ **2.** Cu har mindre tendens til at oxideres, end Zn har; kobber vil derfor hyppigere end zink optræde som katode i et korrosivt miljø. Da oxidation, og dermed metalnedbrydning, sker ved anodeprocessen, er Cu mere korrosionsbestandig end Zn **3.** $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$; ved processen oxideres Zn, medens Ag^+ reduceres **4.** $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s})$; ved processen oxideres Zn, og Fe^{2+} reduceres **5.** Anoden har et negativt potentiale i forhold til katoden; kationer som Zn^{2+} og Cu^{2+} vil derfor være påvirket af et elektrisk felt, der fører dem mod anoden; SO_4^{2-} vil tilsvarende være påvirket af en kraft, rettet mod katoden.

6.6 Nernst's ligning

opgaver side 6.14

1. Katodereaktion: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$; anodereaktion: $\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$; oxideret tilstand (ox): Fe^{2+} , Zn^{2+} reduceret tilstand (red): $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{Zn}(\text{s})$ **2.** Efter Gibbs-Duhem ligning ændres Gibbs fri energi med trykket som: $dG = V dp$. Ændringen er negligerbar for kondenserede faser med lille molær volumen, hvorimod gasfaser fri energi er stærkt trykfølsom, såfremt redoxprocessen omfatter gasser, f.eks $\text{H}_2(\text{g})$; er alle faser kondenserede, kan potentialet regnes trykafhængig, såfremt der ikke er tale om ekstreme trykændringer. **3.** $|\text{Ag}||\text{Zn}|$ redoxproces: $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$; ($z = 2$); $\Delta G_{298}^\ominus = -301.2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta V^\ominus = -\Delta G^\ominus/(z \cdot \mathcal{F}) = +1.56 \text{ volt}$ **4.** $|\text{Zn}||\text{Pb}|$ redoxproces: $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Pb}(\text{s})$; ($z =$

2); $\Delta G_{298}^\ominus = -122.6 \text{ kJ/mol}$; $\Delta V^\ominus = +0.64 \text{ volt}$; For $|\text{Pb}||\text{Zn}|$ er $\Delta V^\ominus = -0.64 \text{ volt}$ **5.** $Q = 2 \cdot n(\text{Fe}) \cdot \mathcal{F} = 3.46 \cdot 10^5 \text{ C}$

6.7 Potentialets temperaturafhængighed

opgaver side 6.15

1. ($z=1$): 96500 C/mol; ($z=2$): 193000 C/mol; ($z=3$): 289500 C/mol **2.** $\Delta V^\ominus = -\Delta G^\ominus/(z \cdot \mathcal{F}) = +0.78 \text{ volt}$ **3.** $\Delta V = -\Delta G/(z \cdot \mathcal{F}) \Rightarrow \Delta G = -\Delta V \cdot z \cdot \mathcal{F} = -73.4 \text{ kJ/mol}$ **4.** $(\partial V^\ominus/\partial T)_p = \Delta_r S^\ominus/(z \cdot \mathcal{F}) = 0.6 \cdot 10^{-4} \text{ volt/K}$ **5.** $\Delta S = (\partial V/\partial T) \cdot z \cdot \mathcal{F} \approx (\Delta V/\Delta T) \cdot z \cdot \mathcal{F} = -32.8 \text{ J/mol K}$

6.8 Notationsregler

opgaver side 6.17

1. a) $\text{Na}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$ (oxidation af Na(s)) b) $\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}(\text{aq}) + \text{e}^-$ (oxidation af Cl^-) c) $\text{Cu}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^-$ (oxidation af Cu^+) **2.** a) $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$; b) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$; c) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$ **3.** Anodereaktioner beskrives ved: a) $\text{Ca}(\text{s})|\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$; b) $(\text{Pt})\text{H}_2(\text{aq})|2\text{H}^+(\text{aq})$; c) $\text{Sn}(\text{s})|\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ **4.** Katodereaktioner beskrives ved: a) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})|\text{Fe}(\text{s})$; b) $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{aq})|\text{H}_2\text{O}(\ell)|2\text{OH}^-(\text{aq})$ (Pt); c) $\text{Sn}^{4+}(\text{aq})|\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ (Pt) **5.** Korrosionscelle dannes som: $\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{aq}), \text{H}_2\text{O}(\ell)|2\text{OH}^-$ (Fe)

6.9 Standardpotentiale

opgaver side 6.20

1. Da $V^\ominus(\text{SHE}) < V^\ominus(\text{Cu})$, vil Cu-elektroden jf. (6.50) danne positiv katode **2.** Standardpotentialet V^\ominus beregnes for en reduktionsproces: $\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$; $\Delta G_{298}^\ominus = -50 \text{ kJ/mol}$; ($z=1$); $V^\ominus = -\Delta G^\ominus/(z \cdot \mathcal{F}) = +0.52 \text{ volt}$ **3.** $V^\ominus = 0.80 - (-2.34) = +3.14 \text{ volt}$ **4.** $\Delta G_{298}^\ominus = +78.9 \text{ kJ/mol}$; ($z=2$); $V^\ominus = -0.41 \text{ volt}$; $V = V^\ominus - (RT/(z \cdot \mathcal{F})) \cdot \ln(K_a) = -0.59 \text{ volt}$ **5.** Cellereaktion: $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$; $\Delta G_{298}^\ominus = -233.1 \text{ kJ/mol}$; ($z=2$); $\Delta V^\ominus = +1.21 \text{ volt}$

6.10 Passivering

opgaver side 6.22

1. Reduktionsproces: $\Delta G_{298}^\ominus = 485.3 \text{ kJ/mol}$; ($z=3$); $V^\ominus = -\Delta G^\ominus/(z \cdot \mathcal{F}) = -1.68 \text{ volt}$ **2.** Reduktionsproces: $\Delta G_{298}^\ominus = -77.1 \text{ kJ/mol}$; ($z=1$); $V^\ominus = -\Delta G^\ominus/(z \cdot \mathcal{F}) = +0.80 \text{ volt}$ **3.** Reduktionsproces: $\Delta G_{298}^\ominus = +147.0 \text{ kJ/mol}$; ($z=2$); $V^\ominus = -0.76 \text{ volt}$; $V = V^\ominus - (RT/(z \cdot \mathcal{F})) \cdot \ln(K_a) = -0.82 \text{ volt}$ **4.** Reduktionsproces: $\Delta G_{298}^\ominus = 127.1 \text{ kJ/mol}$; ($z=2$); $V^\ominus = -\Delta G^\ominus/(z \cdot \mathcal{F}) = +0.66 \text{ volt}$; $K_a = 1 \cdot 10^{63}$; $V = V^\ominus - (RT/(z \cdot \mathcal{F})) \cdot \ln(K_a) = -1.20 \text{ volt}$ **5.** Benyttes en metalskinne, indføres to ukendte elektroder, hvis potentialbidrag skal medregnes i cellepotentialet; dette undgås med en ledende saltbro, der samtidig hindrer opblanding af de to, forskellige elektrolytter

Øvelsesopgaver, kapitel 6

opgaver side 6.33

6.1 k1: $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J/eV}$; k2: $6.242 \cdot 10^{18} \text{ eV/J}$ **6.2** Integrer fra $t = 0$ til 40: $Q = \int I(t) dt = 10.8 \cdot 10^3 \text{ C}$ **6.3** Pr. time: 78.7 mol Cu(s) $\sim 157.4 \text{ mol e}^-$; $I = Q/t = 4.22 \cdot 10^3 \text{ A}$ **6.4** a) $\Delta V = R \cdot I = 40 \text{ volt}$; b) $Q = \int I(t) dt = 7200 \text{ C}$ c) $W = \Delta V \cdot Q = 288 \text{ kJ}$ **6.5** a) $R = \Delta V/I = 120 \Omega$; b) $Q = \int I(t) dt = 60 \text{ C}$; c) $W = (V_b - V_a) \cdot Q = 720 \text{ J}$

6.6 a) $G = 1/R = 1.11 \Omega^{-1}$; b) $\sigma = G \cdot L/A = 3.53 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$; c) $\rho = 1/\sigma = 2.83 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$ **6.7** $W = (V_b - V_a) \cdot Q = -12 \text{ eV} = -1.92 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ **6.8** a) $Q = 2 \cdot n \cdot \mathcal{F} = 1.64 \cdot 10^6 \text{ C}$ b) $I = Q/t = 456 \text{ A}$ **6.9** $G = 1/R = 3.08 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$; a) $\sigma = G \cdot L/A = 9.23 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ b) $\rho = 1/\sigma = 10.8 \Omega \text{ m}$ **6.10** 33.6 kg Al(s) pr time

6.11 $K_a = 300$; $\Delta V^\ominus = 0 \text{ volt}$; ($z=2$); $\Delta V = \Delta V^\ominus - (RT/(z \cdot \mathcal{F})) \cdot \ln(K_a) = -0.073 \text{ volt}$; $\Delta G_{298}^\ominus = -\Delta V \cdot (z \cdot \mathcal{F}) = +14.1 \text{ kJ/mol}$ **6.12** a) $\Delta V^\ominus = +0.76 \text{ volt}$; $(\partial \Delta V^\ominus/\partial T)_p = -1.2 \cdot 10^{-4} \text{ volt/K}$; b) $\Delta V^\ominus = +0.35 \text{ volt}$; $(\partial \Delta V^\ominus/\partial T)_p = +5.8 \cdot 10^{-5} \text{ volt/K}$ c) $\Delta V^\ominus = +0.81 \text{ volt}$; $(\partial \Delta V^\ominus/\partial T)_p = -1.5 \cdot 10^{-3} \text{ volt/K}$ **6.13** a) $\Delta V^\ominus = +0.35 \text{ volt}$; $\Delta V = +0.32 \text{ volt}$; b) $\Delta V^\ominus = +0.24 \text{ volt}$; $\Delta V = +0.30 \text{ volt}$ **6.14** $V = V^\ominus - (RT/(z \cdot \mathcal{F})) \cdot \ln(1/(c/c^\ominus)) = -0.76 + 0.013 \cdot \ln(c/c^\ominus) \text{ volt}$; $c = 10^{-6} \text{ mol/l}$: $V = -0.94 \text{ volt}$; $c = 10^{-4} \text{ mol/l}$: $V = -0.88 \text{ volt}$; $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$: $V = -0.82 \text{ volt}$; $c = 1 \text{ mol/l}$: $V = -0.76 \text{ volt}$; **6.15** Reduktionspotentiale: $V^\ominus = -\Delta G^\ominus/(z \cdot \mathcal{F})$; (Ca^{2+}): $z=2$; $V^\ominus = -2.86 \text{ volt}$; (Ag^+): $z=1$; $V^\ominus = +0.80 \text{ volt}$; (Na^+): $z=1$; $V^\ominus = -2.71 \text{ volt}$; (Cr^{3+}): $z=3$; $V^\ominus = -0.91 \text{ volt}$; (Al^{3+}): $z=3$; $V^\ominus = -1.68 \text{ volt}$; samt (Ni^{2+}): $z=2$; $V^\ominus = -0.24 \text{ volt}$; Elektrokemisk spændingsrække: $\text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Al}^{3+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Ag}^+$

6.16 $\text{Fe(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{++}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$; $\Delta G_{298}^\ominus = -316.1 \text{ kJ/mol}$; ($z=2$); $\Delta V^\ominus = +1.64 \text{ volt}$; $K_a = 2.24 \cdot 10^3$; $\Delta V = 1.54 \text{ volt}$; Den galvaniske proces forløber spontant jf. (6.50), da $\Delta G < 0$ og $\Delta V > 0$ **6.17** $\text{Sn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Sn}^{++}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$; $c = 10.9 \cdot 10^{-2pH} \text{ mol/ell}$ **6.18** (Cu^{++}) : $G_{298}^\ominus = 66.0 \text{ kJ/mol}$; (Cu^+) : $G_{298}^\ominus = 50.3 \text{ kJ/mol}$; $[\text{Cu}^+] = 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ **6.19** $[\text{Fe}^{++}] = 1.44 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$ **6.20** A-B: $V = -0.93 + 0 \cdot pH \text{ volt}$; B-C: $V = -0.42 - 0.059 \cdot pH \text{ volt}$; C-D: $V = -0.09 - 0.088 \cdot pH \text{ volt}$

APPENDIKS D

Stikordsregister

Til brug ved opslag, er der udarbejdet et alfabetisk stikordsregister; følgende markeringer og koder er benyttet i dette register

- Alle selvstændige nøgleord er angivet med *stort* begyndelsesbogstav (eksempel: *Armeringskorrosion*)
- Enkelte, vigtige nøgleord er forsynet med en række underordnede stikord; disse er da indrykket og angivet med *lille* begyndelsesbogstav (eksempel: *Atmosfærisk luft / sammensætning*)
- Henvisning, som f.eks. *1.23*, angiver (*kapitel.sidenummer*) i bogen; henvisninger til særlig vigtige *definitioner* eller *beskrivelser* er fremhævet med fed type (eksempel: *Avogadros konstant, 1.5*)
- Henvisninger er suppleret med oplysninger om emnebehandlingen gennem følgende bogstavkode: **e**: eksempel; **f**: figur; **t**: tabel; **o**: opgave

A

Absolut luftfugtighed, 1.9, **B.22(t)**
 Absolut nulpunkt, 2.6
 Accelereret prøvning, 1.22(e)
 Adiabat, **3.14**
 Adiabatisk kalorimeter, **2.17**,
 3.24(e)
 kompression, 3.15(f), 3.32(o)
 proces, 2.14, 3.23
 tilstandsændring, **3.13**
 varmeudvikling, 2.17(e), 2.24(o)
 Adsorberet hydrogen, 6.32(e)
 Adsorption 5.24(e)
 Adsorptionsvarme, 3.27(e)
 Afbinding, 4.24(e), 4.25(e), 5.17(e),
 6.7(e)
 Affinitet, 5.1, 5.3
 Afledede enheder, 1.16, 1.17(t), A.9
 Afskalning, 5.26(e)
 Afvanding 3.27(e), 3.37(e), 4.24(e),
 4.30(e)
 Akermanit B.19(t)
 Aktiv elektrode, **6.16**
 Aktiveringspolarisation, (6.31(e))
 Aktivitet, **5.9**, 5.10(e), 5.12, 5.19(e)
 ideal gas **5.9**
 ideal opløsning, **5.10**
 opløsningsmiddel, **5.10**
 rent stof, **5.10**
 Aktivitetskoefficient, 5.10
 Albit, B.21(t)
 Aluminium, 1.21(e), 4.15(e),
 6.34(o), B.6(t)
 fremstilling, 2.26(o)
 Aluminhydrater, 1.24(e)
 Aluminiumoxid, 4.15(e), 5.30(o)
 Amfotert, 6.36(o)
 Amorf kvarts, 3.35(o)
 Andalusit, B.18(t), B.22(t)
 Anden hovedsætning, 4.1, **4.7**, 4.21
 Andulatia, B.20(t)
 Anhydrit, 3.23(e), 3.27(e)
 Anion, 6.8
 Anodeproces, 1.19, 5.32(o)
 Anodereaktion, **6.9**, 6.10(e), **6.13**,
6.17
 Antimon, B.7(t)
 Aragonit, 5.30(o), B.18(t)
 Arbejde, **2.7**, **2.8**
 Arbejdslinie, 2.18(e)(f), 3.35(o)
 Argon, 1.12(t), 1.15(t), B.6(t)
 Armering, 1.22(e), 1.28(o)(f)
 Armeringskorrosion, 1.28(e)(f),
 6.21, 6.27(e)
 Arsen, B.7(t)
 Atmosfærisk luft, **1.9**, 1.23(e)
 molær masse, 1.24(e)
 densitet, 1.23(e)

sammensætning, **1.9(t)**, 4.15(e)
 Atom, **1.2**
 Atomar hydrogen, 6.31(e)
 Atommassekonstant, 1.3, 1.17(t),
 1.18, **B.2(t)**
 Atomnummer, **1.2**, **B.2(t)**
 Autogensvejsning, (3.34(o))
 Autoklaving, 1.21(e), 4.34(o)
 Avogadros konstant, **1.5**, 1.18,
 1.20(e), **B.2(t)**

B

Bar, 1.17(t)
 Barium, B.7(t)
 Basisk kobbercarbonat, 3.8(f)
 Bauxit, 2.26(o), 6.34(o)
 Benzen, B.22(t), B.25(t)
 Beryllium, B.7(t)
 Beton, 3.24(e)
 Betydende cifre, **A.2**
 Biotal, A.16(e)
 Blanding, **1.16**, 1.7(e)
 Blandingstemperatur, 2.23(e)
 Bly, 4.34(o), B.7(t)
 Blyakkumulator, 6.6
 Blyoxid, 5.29(o)
 Boehmit, B.8(t)
 Boltzmann, L, B.1
 Boltzmanns konstant, 4.19, 4.20(e),
 4.22, B.2(t)
 Boltzmanns ligning, **4.19**, 4.20(e),
 4.22
 Bombekalorimeter, 3.7(f)
 Bor, B.8(t)
 Boyle, Robert, 1.1
 Brandbestandighed, 3.27(e)
 Bridgman, P.W., A.10, A.18
 British Thermal Unit, 1.16(o)
 Brudarbejde, 2.19(e)(f)
 Bruddeformation, 2.19(e)(f)
 Brændværdi, 3.7(f), 3.34(o)
 BTU, 1.26(o)
 Buckingham's Pi-teorem, **A.10**
 Butan, 1.27(o), B.21(t)

C

Cadmium, B.8(t)
 Calcinerings, 3.36(o)
 Calcit, 3.35(o), 5.30(o), B.18(t)
 Calcium, B.8(t)
 Calcium-
 aluminater, 5.17(e)
 carbonat, 1.20(e), 3.35(o),
 3.36(o), 4.28(e),
 hydroxid, 1.20(e), 4.27(e), 5.4(e),
 5.10(e)

oxid, 4.28(e)
 silicater, 5.17(e)
 sulfat anhydrit, 3.23(e), 3.27(e),
 B.19(t)
 sulfat dihydrat, 3.23(e), 3.27(e),
 B.19(t)
 hemihydrat, 3.23(e), 3.27(e),
 B.19(t)

C₃A-reaktion, 1.24(e), 4.24
 Candela, A.9(t)
 Carbon, B.9(t)
 Carnot, Sadi, 2.1, 4.1, 4.6
 Carnot's kredsløbsproces, **4.4**, 4.21
 Celsius, **2.6**
 Celleskema, **6.16**
 Cellulose, 1.6(e)(f)
 Cementgel, 3.27(e), 5.24(e)
 Cementit, 1.26(o)(f), B.23(t)
 Cementkemiske
 forbindelser, **B.18(t)**
 forkortelser, 1.24(e), 4.24(e),
 3.26(e), 5.17(e)
 Cementmørtel, 2.23(e)
 Cementpasta, 3.29(e), 5.24(e)
 Chlor, B.9(t)
 Chloridion 1.26(o)
 Chloridskader, 6.28(e)
 Christobalit, B.21(t), B.24(t)
 Chrom, B.9(t)
 Clapeyron's ligning, **5.5**, 5.30(o)
 Clausius, R., 2.1, 4.1
 Clausius-Clapeyron's ligning, **5.7**,
 5.22(e), 5.30(o)
 Clausius' ulighed, **4.7**, **4.16**, 4.21,
 4.34(o), 5.3
 C₂S-reaktion, 1.24(e)
 C₃S-reaktion, 1.24(e)
 Cobolt, B.9(t)
 Coulomb, 1.2, 1.17(t), **6.2**
 Coulombs konstant, **B.2(t)**
 Coulombkræfter, 3.2, 3.3
 Cramers formel, **A.20**
 Cæsium, B.10(t)

D

Dalton, John, 1.1
 Daltons lov, **1.9**, 1.19, 1.21(e),
 1.23(e)
 Dampopvarmning, 2.22(e), 3.21(e),
 5.16(e)
 Damptryk, 4.17(e), 4.25(e), 4.35(e),
B.26(t)
 Damptrykssænkning, 5.21(e)
 Daniell-element, **6.11**, 6.12, **6.16**
 Debye-Hückels lov, **A.37**, A.38(e)
 Decahydrat, **4.30(e)**
 Dehydrering, 3.27(e)
 Dekomponering, 4.28(e)

Densitet, **B.2(t)**
 Desoxidation, 3.34(o)
 Determinant, A.20
 Deuterium, 1.3(f)
 Diaspor, B.18(t)
 Dicalciumsilikat, 1.24(e), 3.26(e),
 4.24(e), 5.17(e)
 Dickit, B.18(t)
 Differentialtermisk analyse, **4.27(e)**
 Diffusion, 6.32(e)
 Dihydrat, 3.23(e), 3.27(e), 4.24(e)
 Dimension, **A.9**
 Dimensional konstant, A.9
 Dimensionale variable, **A.9**
 Dimensionsanalyse, **A.8**
 DimensionsekspONENT, A.9
 Dimensionshomogen, A.10
 Dimensionsløs, A.9
 Dimensionsmatrix, **A.15(e)**, A.17(e)
 Diopsid, B.19(t)
 Dipolbinding, 1.13
 Dipolkræfter, 1.12
 Dissociation, A.5(e)
 Dolomit, B.19(t)
 DTA-analyse, **4.27(e)**

E

Edb-funktion
 damptrykskurve, **4.25(e)**, 5.22(e)
 entalpiberegning, 3.30(e)
 fordampningsvarme, 3.24(e)
 Effekt, 1.17(t), A.9(t)
 Eksakt differential, 3.5, **A.26**,
 A.27(e), A.32
 Ekssikkator, 4.30(f)
 Elasticitetsmodul, A.34
 Elektrisk
 arbejde, **2.10**, 2.16, 5.3, **6.5**, **6.12**,
 6.22, 6.33
 dipol, 1.13(f)
 dobbeltlag, 6.11
 feltstyrke, **6.4**, 6.22
 ladning, 1.17(t), 1.28(o), 6.22,
 A.9(t)
 potentiale, **6.4**, 6.22
 modstand A.9(t)
 spænding, 1.17(t), A.9(t),
6.2, 6.22
 Elektrodepar, **6.11**
 Elektroformning, 6.2
 Elektroforzinkning, 2.22(e)(f),
 6.3(e)
 Elektrokemi, **6.1**
 Elektrokemisk
 celle, **6.8**
 potentiale, **6.10**

reaktion, **6.9**
 spændingsrække, 6.20, 6.35(o),
 B.26(t)
 standardpotentiale, **B.26(t)**
 Elektrolyse, 1.27(o), 6.34(o)
 Elektrolytisk
 celle, **6.8, 6.17**
 korrosion, 1.5(f), 1.19(e)(f)
 ledning, 6.6
 Elektrolytkobber, 2.27(o)
 Elektron, **1.2, B.2(t)**
 Elektronacceptor, 5.31(o)
 Elektronkonfiguration, (omblad)
 Elektronvolt, 1.17(t), 6.33(o)
 Elektrostatisk felt, 2.10
 Elementarladning, 1.2, 1.20(e),
B.2(t)
 Elementære dele, **1.5**
 Endoterm, **3.16, 3.23, 4.27(e), 5.1,**
 5.3
 Energi, **3.2, 3.22**
 Energibevarelse, **3.2, 3.22**
 Enkeltelektrode, **6.18, 6.23**
 Enkomponentsystem, 5.5, 5.7
 Entalpi, **3.8, 3.18, 3.22**
 temperaturafhængighed, **3.19**
 trykafhængighed, **3.16**
 Entropi, **4.7, 4.21**
 faseomdannelse, **4.11, 4.20**
 ideal gas, **4.10, 4.22**
 temperaturafhængighed, **4.8,**
 4.22
 trykafhængighed, **4.13, 4.14(e),**
 A.35(e)(t)
 Ethanol, 1.7(e), 5.11(o), B.22(t),
 B.25(t)
 Ettringit, 1.4(e)(f), 3.34(o), 5.17(e)
 Exoterm, **3.16, 4.27(e), 5.1, 5.3**
 Extensiv variabel, **2.4, 2.16**

F

Fahrenheit, **2.6, 2.16**
 Falsk afbinding, **4.24(e)**
 Faraday, Michael, 6.1, 6.8
 Faradays konstant, 1.5(e), 1.20(e),
6.5, 6.22, B.2(t)
 Faseligevægt, 4.30(e), **5.5**
 Faseomdannelse, 3.3, **4.11, 4.20,**
 4.22, 5.27(e)
 Fe₃C, 1.26(o)(f)
 Fejlphobningslov, **A.3**
 Feltstyrke, 2.10, **6.4**
 Fe₂O₃, 1.26(o), 5.18(e)
 Fe₃O₄, 1.26(o), 5.18(e)
 Ferrit, 1.26(o)(f)
 Ferrohydroxid, 6.17(e)
 Fiberretning, A.24(e)
 Flammeskæring, 3.34(o)

Flour, 1.13, B.10(t)
 Fordampningsentalpi, 3.26(e),
B.26(t)
 Fordampningsvarme, 2.19(e), 3.15,
 3.16, 3.24(e), 3.31(e), **B.2(t),**
B.26(t)
 Forkobring, 6.33(o)
 Formaling, 4.24(e)
 Formelenhed, **1.4**
 Forstøvning, 2.21(e)
 Forzinkning, 1.27(o), 2.21(e)
 Fosfor, B.15(t)
 Fouriertal, A.16(e)
 Fri energi, **5.2**
 Fri middelvejlængde, 4.18
 Fri reaktionsenergi, **5.4**
 Fri standardreaktionsenergi, **5.4**
 Frostskader, 5.30(o)
 Frysetryk, 5.30(o)
 Frysning af beton, 2.23(f)
 Fugemørtel, 2.22(e)
 Fugtmætningsgrad, 1.9
 Fundamentalligning, **A.31**
 Fysiske konstanter, **B.2(t)**
 Første hovedsætning, **3.4, 3.22**

G

Galvani, Luigi, 6.1
 Galvanisering, 6.3(e)
 Galvanisk celle, **6.8, 6.12, 6.15(e),**
 6.17
 Galvanoplastik, 6.33(f)
 Gasbeton, 1.21(e)
 Gaskonstant, 1.8, 1.26(o), **B.2(t)**
 Gasmolekyler, hastighed, 1.8(f)
 Gassvejsning, 3.34(o)
 Gastermometer, **2.6, 2.7(e)**
 Gehlenit, B.19(t)
 Gibbs, J.W., 2.1, 5.1
 Gibbs-Duhem ligning, **5.5, 5.21(e),**
 5.29(e), A.31
 Gibbs fri energi, 5.1, **5.2**
 Gibbsit, B.18(t)
 G-funktion, **5.2**
 Gips, 3.23(e), 3.27(e), 4.24(e),
 5.17(e), B.19(t)
 Glaselektrode, 6.28(e)
 Glucoserest, 1.6(e)(f)
 Glycerol, B.25(t)
 Goethit, B.20(t)
 Gradientfelt, **A.28, A.30(e)**
 Gravitationskonstant, A.9, **B.2(t)**
 Grossular, B.19(t)
 Grundenhed, **1.16, A.9**
 Grunddimension, **A.9**
 Grundstof, **1.2, 1.18, B.2(t)**

Grundstørrelse, **1.16**
 Grænseværdi, 4.29(e)
 Grå tin, **4.23(e)**
 Gul blyoxid, 5.29(o)
 Guld, 6.24(e), B.10(t)

H

Halloysit, B.18(t)
 Helium, 1.2(f), 1.11(t), 1.12(t),
 1.15(t), B.10(t)
 Helmholtz fri energi, 5.2
 Hematit, 6.20, B.20(t), B.24(t)
 Hemihydrat, 3.23(e), 3.27(e),
 4.24(e)
 Heptan, B.22(t)
 Hess' lov, 3.17
 Hillebrandit, 3.26(e)
 Hoff, J.H.van't, 5.1
 Homogent ligningssystem, A.12
 Homogent stof, **1.6**
 Hvid tin, **4.23(e)**
 Hydratisering, 1.24(e), 3.29(e)
 Hydrogen, 1.11(t), 1.12(t), 1.15(t),
 B.10(t)
 Hydrogenbinding, **1.13, 1.19,**
 5.24(e)
 Hydrogenelektrode, **6.16, 6.18, 6.23**
 Hydrogenion, A.5(e), A.6(e)
 Hydrogenionaktivitet, 6.28(e)
 Hydrogenskørhed, 6.31(e)
 Hydrogenudvikling, 6.31(e)
 Hydrostatisk system, 2.9
 Hydroxylion, A.6(e)
 Hygiejnisk grænseværdi, 4.29(e)
 Hygroskopisk, 5.24(e)
 Hæmatit, 1.26(o)
 Hærdekammer, 5.16(e)
 Hærdevarme, 2.17(e), 3.23(e),
 3.29(e)
 Hærdning, 1.24(e), 3.24(e)
 Højovn, 5.18(e)

I

Ideal gas, **3.10, 3.22, 4.10, 4.22, 5.9,**
 A.34(e)
 Ideal opløsning, A.37
 Ideal gasblanding, **1.8, 1.23(e)**
 Idealgasloven, **1.7, 1.18**
 Ideal opløsning, 5.9, 5.11(e)
 Ikke-stationær varmeledning,
 A.14(e)
 Indre energi, **3.5, 3.22**
 Industrigas, 1.11(f), 1.27(o)
 Inertmasse, A.13
 Intensiv variabel, **2.4, 2.16**
 Intermolekylære kræfter, **1.12**
 Ionprodukt, A.7(e)
 Ir, 3.8(f)

Iridium, B.11(t)
 Irreversibel proces, **2.14, 2.17, 4.3,**
 4.17, 4.21
 Is, **B.29(t)**
 Isdannelse, 2.23(f)
 Isobar proces, **2.14, 2.17, 3.9(f)**
 Isechor proces, **2.14, 2.17, 3.7(f)**
 Isoleret system, **2.2, 2.16**
 Isopren, 1.25(o), 1.26(f)
 Isotermer, 1.14
 Isoterm kalorimeter, 3.29(e)
 Isoterm proces, **2.14, 2.16, 3.22**
 Isoterm tilstandsændring, **3.12**
 Isotop, **1.2, 1.18**

J

Jadeit, B.21(t)
 Jern, 1.16(o), 4.33(o), 5.18(e),
 6.24(e), B.11(t)
 Jernkarbid, 1.26(o),(f)
 Jernmalm, 1.26(o), 5.18(e)
 Jernoxid, 4.33(o)5.18(e)
 Jernsvamp, 5.18(e)
 Jod, B.11(t)
 Joule, J.P., 2.1
 Joule (J), 1.17(t)
 Joule's forsøg, **3.11**
 Joule's lov, **3.10, 3.22, A.34(e)**

K

Kaliophilitt, B.20(t)
 Kalium, B.11(t)
 Kalkbrænding, 3.17(e), 3.36(o)
 Kalklæskning, 3.17(e), 5.4(e)
 Kalkhærdning, 3.17(e)
 Kalkmørtel, 1.20(e), 3.17(e)
 Kalkspat, 5.30(o)
 Kalorimeter, **2.17**
 Kalomelektrode, 6.29(e)
 Kaolinit, B.18(t)
 Kapillar kohæsion, **A.17(e)**
 Kapillarkondensation, 5.20(e)
 Kapillarsugning, 5.26(e)
 Karakteristisk dimension, A.14(e)
 Karbonatisering, 1.22(e), 1.28(o),
 4.27(e), 6.27(e)
 Karnalit, 6.9(e)
 Katalysator, 6.34(o)
 Kation, 6.8
 Katodeproces, 1.19(e), 5.31(o), **6.9,**
 6.10(e), **6.13, 6.17**
 Katodisk inhibition, 5.31(o)
 Katodisk overspænding, 6.32(e)
 Kelvin, **2.5, 2.16, A.13**
 Kelvins ligning, 5.20(e)
 Kemisk energi, **3.2**

Kemisk ligevægt, 4.2, **4.16**, 4.21
 Kemisk svind, **1.24**(e), 1.25(f),
 1.28(o)
 Kimdannelse, 4.23(e)
 Kinetisk energi, **3.2**
 Klassisk termodynamik, **4.18**
 Klinkerminerale, 1.24(e), 3.26(e),
 5.17(e)
 Kobber, 6.24(e), B.12(t)
 Kogepunkt, 1.12(t), 4.34(o),
 5.18(e), B.2(t)
 Kohæsion, A.17(e)
 Kompressibilitet, 1.10(o), A.34
 Koncentration, **1.6**
 Koncentrationscelle, 6.34(o)
 Koncentrationspolarisation, 6.31(e)
 Kondensation, 3.21(e), 4.11, 1.9(f)
 Konduktans, **6.6**, 6.7(e), 6.23,
 6.34(o)
 Konduktivitet, **6.6**, 6.7(e), 6.23,
 6.34(o)
 Konservativt felt, 6.5
 Kontaktkorrosion, 6.36(o)
 Konvektiv afkøling, A.14(e)
 Korrosionsbeskyttelse, 1.27(o),
 2.21(e)
 Korund, 4.15(e), 5.30(o)
 Kraftfelt, A.29
 Kraft-fibervinkel, A.24(e)
 Kraftmoment, A.13
 Kredsproces, 3.5(f), **4.5**
 Kritiske konstanter, 1.15(t), **B.5**(t)
 Kritisk punkt, **1.14**, 1.19
 Kritisk temperatur, **1.14**, 1.19,
B.5(t)
 Kritisk tryk, **1.14**, 1.19, **B.5**(t)
 Kritisk volumen, **1.14**, 1.19
 Kryolit, 2.26(f),(o), 6.34(o)
 Krypton, B.12(t)
 Krystallisationstryk, 5.27(e),
 5.29(e)
 Kuldioxid, 1.9(t), 1.11(t), 1.15(f)(t),
 1.20(e), 1.22(e), 4.28(e),
 5.18(e)
 Kulmonoxid, 5.18(e)
 Kulstof, 1.2, 5.19(e)
 Kurveintegral, A.30(e)
 Kvarts, 2.26(o), B.21(t), B.24(t)
 Kviksølv, **4.29**(e), 5.7(o), B.12(t)
 Kyanit, B.18(t)

L

Ladningsenhed, **6.3**
 Larnit, B.19(t)
 Lavosier, A.L., 1.2
 Lennard-Jones parametre, 1.12(t)
 Lennard-Jones potentiale, **1.12**,
 1.13(e), 1.19

Leucit, B.20(t)
 Ligevægt, 2.4
 ligevægtsbetingelse I, **4.17**
 ligevægtsbetingelse II, **5.3**
 ligevægtsbetingelse III, **5.12**
 Ligevægtsafstand, 1.12
 Ligevægtsdiagram, 6.26
 Ligevægtskonstant, **5.11**, 5.16,
 5.19(e), A.6(e)
 Ligevægtpotentiale, 6.12, 6.25(o),
 6.26(o), 6.35(o)
 Lineær regression, 5.23(e), 5.25(e),
A.22, A.24(e)
 Lineært ligningssystem, **A.20**,
 A.21(e)
 Linieintegral, A.26
 Lithium, B.13(t)
 Lodning, 5.31(o)
 Luftfugtighed, **1.9**, 1.19
 Lukket system, **2.2**, 2.15
 Lydudbredelse, 3.14(f)
 Lyshastighed, B.2(t)
 Lynafbinding, **4.24**(e), 5.17(e)
 Lysstyrke, A.9(t)
 Længdeudvidelseskoefficient, A.34
 Læskning, 3.17(e), 5.4(e)

M

Magnesium, 6.9
 Magnetit, 1.26(o), 5.18(e), 6.20,
 B.20(t), B.24(t)
 Magnetjernsten, 5.18(e)
 Magnesium, B.13(t)
 Makroskopisk kinetisk energi, **3.3**
 Makrotilstand, 2.3, 4.18
 Mangan, B.13(t)
 Merwinit, B.19(t)
 Massebrøk **1.7**, 1.18
 Massefylde, **B.2**(t)
 Massekoncentration, **1.7**, 1.18
 Massespeccifik, 2.4
 Massespeifik varmekapacitet, **2.11**
 Massetal, 1.2
 Maxwell's relationer, **A.38**
 Mekanisk arbejde, **2.8**, 2.16, 4.4
 Mekanisk ligevægt, 4.2, 4.21
 Membranpotentiale, 6.28(e)
 Menisk, 5.20(e), A.17(e)
 Metallisk ledning, 6.6
 Metalloid, 4.23(e)
 Methan, B.21(t)
 Methanol, B.22(t), B.25(t)
 Microclin, B.20(t)
 Mikrosilika, 3.35(o), A.18(e)
 Mikrotilstand, 4.18, 4.20(e)
 Mol, **1.5**, 1.18

Molalitet, **1.7**, 1.18
 Molar
 masse, **1.5**, 1.18, **B.2**(t), **B.6**(t)
 varmekapacitet, **B.22**(t)
 Molbrøk, **1.7**, 1.18
 Molekyle, 1.4
 Molekylær adsorption, 5.24(e)
 Molekylær hydrogen, 6.3(e)
 Molekylærkinetisk energi, **3.3**, 3.11
 Molspecifik, 2.4
 Molspecifik varmekapacitet, **2.12**,
3.7, **3.9**, **B.22**(t)
 Molybdæn, B.13(t)
 Molar koncentration, **1.7**, 1.18
 Monosulfat, 5.17(e)
 Mullit, B.18(t), B.22(t)
 Mætningsdamptryk, 1.9, 1.14,
B.26(t)
 Mættet saltopløsning, 4.30(e)
 Mættet vanddamp, 4.17(e), 5.13(e),
 5.22(e), **B.11**(t)

N

Nabla-operator, A.28
 Natrium, B.14(t)
 chlorid, 1.4(f)
 carbonat, 5.26(e)
 sulfat anhydrit, 4.30(e), 5.27(e)
 sulfat decahydrat, 4.30, 5.27(e)
 sulfat heptahydrat, 5.27(e)
 Naturgummi, 1.25(o)
 Naturlige variable, A.38
 Neon, B.14(t)
 Nernst's ligning, **6.13**, 6.23
 Nernst's varmeteorem, 4.13
 Nephelin, B.20(t)
 Neutron, **1.2**, **B.2**(t)
 Neutronal, **1.2**, 1.18
 Newton (N), 1.17(t)
 Newton-Raphson iteration, 1.23(e),
 4.29(e), **A.19**
 Nikkel, B.14(t)
 Nitrogen, 1.9(t), 1.11(t), 1.12(t),
 1.13, 1.15(t), B.14(t)
 Niveauflade, A.29
 Normalligning, 5.23(e), **A.23**,
 A.25(e)
 Notationsregler, **6.16**
 Nucleon, **1.2**
 Nucleontal, **1.2**, 1.18

O

Offeranode, 2.21(f), 6.3(e), 6.10
 Ohm (Ω), 1.17(t), A.9(t)
 Oktan, B.22(t)
 Olivin, B.19(t)
 Omdannelse, 4.23(e)
 Omgivelser, **2.2**

Opblæring, 6.31(e)
 Opløselighed, 5.27(e)
 Opløsning, 1.6
 Opløsningskalorimeter, 3.29(e)
 Opløsningsmiddel, 1.6, 5.10, 5.11(e)
 Opløsningsvarme, 3.29(e)
 Organiske forbindelser, **B.21**(t)
 Overbestemt ligningssystem,
 A.23(e), **A.22**
 Overfladeadsorption, 5.20(e)
 Overfladearbejde, **2.9**, 2.16
 Overfladespænding, 2.9, 2.20(f),
 A.17(e), kw B.25(t)
 Overgangstal, A.14(e)
 Overspænding, 6.32(e)
 Oxidation, **6.9**, 6.10(e), 6.17, 6.23,
 6.24(e)
 Oxidationstal, 6.9
 Oxygen, 1.9(t), 1.11(t), 1.11(o),
 1.12(t), 1.13, 1.15(t), B.15(t)
 Oxygenoptagelse, 6.25(e)
 Oxygentryk, 4.15(e)

P

Partialtryk, vanddamp, 1.9
 Partikeldimension, A.18(e)
 Partikulær løsning, A.12
 Pascal (Pa), 1.17(t)
 Passiv elektrode, **6.16**
 Passivering, 1.22(e), 5.31(o), **6.20**,
 6.21(e), 6.27, 6.35
 Periodisk system, (omblad)
 Permeabilitet vakuum, B.2(t)
 Permittivitet, B.2(t)
 Pentan, B.21(t)
 Phenol, B.22(t), B.25(t)
 Phosphor, B.15(t)
 pH-meter, 6.28
 pH-værdi, 5.31(o), A.5(e)
 Pi-teorem, **A.10**
 Plancks konstant, **B.2**(t)
 Plastisk deformation, 2.19(e)
 Plastisk svind, 4.25(e), 4.35(e)
 Platin, B.15(t)
 Poissons forhold, 3.13(t), 3.23
 Poissons ligninger, **3.13**, 4.6,
 A.35(e)
 Polarisation, 6.31(e)
 Poly-isopren, 1.25(o)
 Polære stoffer, **1.13**
 Porer, 5.20(e)
 Portlandcement, 1.24(e)
 gipstilsætning, **4.24**(e)
 hydratisering, 1.24(e), 3.26(e)
 sammensætning, 1.24(e), 3.26(e),
 4.24(e), 5.17(e)

varmeudvikling, 2.18(e), 3.29(e)
 Potentialdifferens, 6.22
 Potentiale, enkeltelektrode, **6.19**
 Potentialfelt, **A.29**
 Potentiel bindingsenergi, 1.12
 Potentiel energi, **3.2**
 Pourbaix-diagram, 6.25(e), 6.36(o)
 Primær binding, 1.12, 3.3
 Procesbetingelser, **2.14**
 Processimulering, 3.25(f)
 Produkter, 3.15
 Propan, 1.27(o), B.21(t)
 Protium, 1.3(f)
 Proton, **1.2**, **B.2(t)**
 Protontal, **1.2**, 1.18
 Præfiks, **1.17(t)**
 Pseudo-ligevægt, 6.31(e)
 Pseudowollastonit, B.19(t)
 Punktvariabel, 2.4
 PVT-flade, 1.14(f)
 Pyrit, B.24(t)
 Påfuglespor, 2.23(f)

R

Raffinering, 5.18(e)
 Rankine, 2.6
 Rankinit, B.19(t)
 Reaktanter, 3.15
 Reaktionsentalpi, **3.15**, **3.20**, 3.23
 Reaktionsentropi, **4.14**, 4.15(e),
 4.22
 Reaktionsligninger, **3.15**, 4.14
 Reaktionskema, **3.20**
 Reaktionsvarme, **3.16**
 Reaktionsvarmefylde, **3.20**, 3.21(f)
 Reale gasser, **1.10**
 Reduceret volumen, 1.8(e)
 Reduktion, 1.27(o), **6.9**, 6.10(e),
 6.17, 6.23
 Redoxproces, **6.8**, **6.13**, 6.16
 Regressionsanalyse, 5.23(e),
 5.25(e), **A.22**, A.24(e)
 Relativ atommasse, **1.3**, 1.18,
B.13(t)
 Relativ luftfugtighed, **1.9**, 1.10(e),
 1.19, 1.27(o), 4.30(e),
 Relativ molekylmasse, **1.4**, 1.18
 Rent stof, **1.6**, **5.10**
 Residual, A.22
 Resistans, **6.7**, 6.7(e), 6.23, 6.34(o)
 Resistivitet, **6.7**, 6.7(e), 6.23,
 6.34(o)
 Reversibel proces, **2.14**, 2.17, **4.3**,
 4.5, 4.17, 4.21
 Revnedannelse, 1.28(f), 3.29(e),
 4.25(e)
 RF, **1.9**, 1.19, 1.27(o), 4.30(e)
 Rodbestemmelse, A.19

Rustfast stål, 2.24(o)(f)
 Rutil, 4.27(e)
 Rydberg konstanten, **B.2(t)**
 Rød blyoxid, 5.29(o)
 Rødjernsten, 5.18(e)
 Rørovn, 2.13(f)
 Råjern, 5.18(e)

S

SAK A.22
 Salthydrater, 4.30(e)
 Saltopløsning, 5.30(o)
 Saltbelastning, 6.35
 Saltning, 6.28
 Saltskader, 5.26(e)
 Saltudfældning, 5.26(e)
 Sanidin, B.20(t)
 Scientific notation, A.3
 Sejt brud, 2.19(e)(f)
 Sekundær binding, 1.12, 3.3
 SHE-elektrode, **6.18**, 6.29(e)
 SI-enheder, **1.16**, **A.8**
 Silicium, B.15(t)
 Sillimanit, B.18(t), B.22(t)
 Sinusformel, A.24(e)
 Skalarfelt, 6.5, **A.28**
 Skalarprodukt, 2.8, A.28
 Skørt brud, 2.19(e)(f)
 Slagge, 5.18(e)
 Smeltning, 3.16, 4.11, 4.12(e)
 Smeltepunkt, **B.2(t)**, **B.2(t)**
 Smeltevarme, **B.2(t)**
 Sorptions-isoterm, 5.24, 5.31(o)
 Spaltekorrosion, 6.17(e)
 Specifik overflade, 2.21(f), 5.24(e)
 Specifik varmekapacitet, **2.12**, 2.16
 Spontan proces, **4.2**, 5.3
 Sprøjteforzinkning, 2.22(e)
 Spændingskorrosion, 3.4(e)(f), 6.2
 Stabil form, 3.18
 Standard-
 afvigelse, A.2
 blade, 1.16
 entalpi, **3.18**, 3.23
 entropi, **4.12**, 4.22
 hydrogenelektrode, **6.18**, 6.29(e)
 potentiale, **6.13**, 6.14(e), **6.18**,
B.26(t)
 reaktionsentalpi, **3.20**, 3.23
 reaktionsentropi, **4.15**, 4.15(e)
 tilstand, **3.18**, 3.23, 5.9
 tryk, **3.18**, B.2(t)
 tyngdeacceleration, B.2(t)
 Stannum, 4.23(e)
 Statistisk termodynamik, 3.3, **4.18**
 Stefans konstant, B.2(t)

Stofmængde mol, **1.5**, 1.18
 Stofparametre, A.33
 Strøm, 1.20(e), 6.2
 Stukgips, 3.23(e), 3.32(o)
 Styrkeudvikling, 5.17(e)
 Støkiometrisk koefficient, **3.20**, 4.14
 Størkning, 4.11
 Stålfremstilling, 5.18(e)
 Sublimation, 3.16, 4.11, 5.24(e)
 Sublimationsvarme, 3.16
 Svelning, 5.24(e)
 Svelningstryk, 5.24(e)
 Svind, 5.24(e)
 Svovl, 5.5(o), B.15(t), B.24(t)
 monoclin, B.24(t)
 rhombisk, B.24(t)
 Syntetisk grundenhed, **A.13**
 Syrekorrosion, 6.33(e)
 Særlige enheder, **1.17(t)**
 Sølv, B.16(t)
 Søvelektrode, 6.29(e)
 Sølvgrødt, 5.29(o)

T

Tangentmodul, 2.18(f)
 Temperatur, **2.5**, 2.16
 Temperaturbestandighed, 3.27(e),
 4.34(e)
 Temperaturkoefficient, **6.15**, 6.35(o)
 Temperatur Response Diagram,
 A.17(e)
 Temperaturspændinger, A.36(e)
 Termiske molekylbevægelser, 1.14
 Termisk ligevægt, **4.2**, 4.21
 Termisk virkningsgrad, **4.4**, 4.6(e),
 4.21
 Termodynamisk ligevægt, **4.2**, **4.17**,
 4.21
 ligevægtsbetingelse I, **4.17**
 ligevægtsbetingelse II, **5.3**
 ligevægtsbetingelse III, **5.12**
 ligevægtskonstant, **5.11**, 5.16,
 6.13, A.6(e)
 proces, **2.13**, **4.3**
 system, **2.2**
 isoleret system, **2.2**
 lukket system, **2.2**
 åbent system, **2.2**
 temperatur, **2.5**, 2.16, 4.6
 univers, **2.2**
 variabel, **2.4**
 Termoelement, 1.7(f), 4.27(e)
 Termogalvanisk korrosion, 6.15(f)
 Termokemisk beregning, **3.17**,
 3.32(o)
 Termokemiske data
 cementkemiske forbindelser,
B.18(t)

organiske forbindelser, **B.21(t)**
 uorganiske forbindelser, **B.6(t)**
 Termokemisk ligning, **3.15**
 Tetracalciumaluminoferrit, 1.24(e),
 3.26(e), 4.24(e)
 Thomsen, Julius, 5.1, 5.3
 Thomson, W., 2.1, 4.1
 Tilstands-
 beskrivelse, **2.3**
 form, **1.8**, **3.16**, **4.11**, 5.3, **B.2(t)**,
B.6(t)
 funktion, **2.3**, 2.16, 3.5, 3.6(f),
 3.8, A.26, A.27(e), A.31
 størrelser, A.31
 variabel, **2.3**, 2.14(f), 2.16, A.26,
 A.31
 Tin, **4.23(e)**, 4.33(o), B.16(t)
 Tinpest, **4.23(e)**
 Titan, B.16(t)
 Tobermorit, 1.24(e), 3.35(o)
 Torr, 1.26(o)
 Transponeret matrix, A.23
 Tredie hovedsætning, **4.13**
 Tripelpunkt, **2.6**
 Tricalciumaluminat, 1.24(e),
 3.26(e), 3.34(o), 4.24(e)
 Tricalciumsilikat, 1.24(e), 1.26(o),
 3.26(e), 4.24(e), 5.17(e),
 B.19(t)
 Trimydit, B.21(t)
 Tritium, 1.3(f)
 Trykstyrke, A.24(e)
 Trækbrud, 2.19(f)
 Trækprøvning, 2.18(e), 2.24(o),
 2.25(o)
 Tyngdeacceleration, B.2(t)

U

Udtørring, 4.25(e), 4.35(o), 5.31(o)
 Umulig proces, 4.17, 5.3
 Underafkølet vand, **B.29(t)**
 Uorganiske forbindelser, **B.6(t)**
 Usikkerhed **A.2**, A.5(e)
 Usikkerhedsberegning, **A.3**, A.5(e)
 Usikre størrelser, A.2

V

Vagabonderende strøm, **1.19(e)**
 Vanadium, B.17(t)
 Vanddamp, **1.9**, 1.11(t), 1.15(e),
 1.16(f), **B.26(t)**
 Van der Waals' isotermer, **1.14**
 Van der Waals' konstanter, **1.11(t)**,
B.5(t)
 Van der Waals' ligning, **1.10**, 1.19,
 1.23(e), A.19(e), A.34(e)

Vandmolekyle, 1.13
 Vand
 damptryk, 4.17(e), **4.25**(e),
 4.35(o), **5.22**(e), **B.26**(t)
 densitet, **B.26**(t)
 dissociation, 5.31(o), A.5(e)
 fordampningsentalpi, **B.26**(t)
 frysepunkt, 5.7
 ionprodukt, 5.31(o), A.5(e),
 A.7(e)
 underafkølet, **B.29**(t)
 Varme, 2.7, **2.11**, 2.16, 4.4
 Varmeforzinkning, 2.21(e)
 Varmefylde, **B.22**(t)
 Varmehærdning, 1.27(o), 3.24(e),
 5.16(e)
 Varmekapacitet, **2.11**, 2.16, 3.7,
 3.9, 3.20(e), 3.22(e)
 Varmekraftmaskine, 4.6
 Varmekonduktivitet, 1.17(e),
 1.26(o)
 Varmeledningstal, A.14(e)
 Vejning, 1.16(f)
 Vektorfelt, 6.5, **A.28**, A.30(e)
 Vinterstøbning, 2.22(e), 2.23(f)
 Virkningsgrad, 1.12
 Vismuth, B.17(t)
 Volt (V), 1.17(t), A.9(t)
 Volta, Alessandro, 6.1

Volumenarbejde, **2.9**, 2.10(e), 2.16,
 2.19(e)
 Volumenkontraktion, 1.7(f), 1.28(o)
 Volumenspecifik, 2.4
 Volumenudvidelseskoefficient,
 1.8(o), A.34

W

Watt (W), 1.17(t), A.9(t)
 Wiens konstant, B.2(t)
 Wolfram, B.17(t)
 Wollastonit, B.19(t)
 Xenon, B.17(t)

Z

Zink, 2.21(e), 2.22(f), 2.24(o),
 2.26(o), 4.32(o), 6.24(o),
 B.17(t)
 Zinkhydroxid, 5.31(o), 6.36(o)
 Zinksulfat, 2.22(e)(f)
 Zirkonium, B.17(t)

Æ

Ædelgasser, 1.9

Å

Åbent system, **2.2**, 2.15
 Ångstrøm, 1.17(t)

Materialefysik for bygningsingeniører, beregningsgrundlag, er en studie- og arbejdsbog for bygningsingeniørstuderende. Da bogen i hele sin udformning sigter på at gøre læsningen til en aktiv proces, er den samtidig velegnet til selvstudium for praktiserende bygningsingeniører. Publikationen er ikke en lærebog i termodynamik; mere en ansporing til at benytte den fysiske kemis beregningsmetoder ved løsning af hverdagens materialetekniske opgaver. Det teoretiske stof er fremstillet på bygningsingeniørens præmisser og underbygget af cirka 500 opgaver med løsninger og af gennemregnede, kommenterede eksempler fra ingeniørpraksis. En omfattende tabelsamling med fysiske og termotekniske data for stoffer, der indgår i materiallæren, samt et detaljeret stikordsregister gør bogen egnet som opslagsværk.

