

5. Termodynamiske potensialer og relasjoner [LHL 17]

65

Potensialer, dvs tilstandsfunksjoner med dimensjon energi, så langt:

Indre energi U og entalpi $H = U + pV$.

Nyttige i ulike situasjoner; f.eks:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad ; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

5.1 Helmholtz fri energi F [LHL 17.6]

Definisjon: $F = U - TS$

Liten endring i F : $dF = dU - TdS - SdT$

Fra før, TDI: $TdS = dU + pdV$

$$\Rightarrow dF = -pdV - SdT$$

$\Rightarrow V$ og T er de naturlige variable for F , i den forstand at dersom V og T holdes konstante i en prosess, dvs $dV = dT = 0$, er $dF = 0$, dvs F er konstant.

Eks: Hvordan skal vi tolke dF i en isoterm prosess?

Løsn: Isoterm $\Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dF = -pdV$

Etersom $+pdV$ er arbeid utført av systemet på omgivelsene, blir dF arbeidet utført på systemet.

Med F som funksjon av V og T :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

Dessuten:

$$dF = -p dV + S dT$$

Dermed:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T ; \quad S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Og siden

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

blir

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

Eks: Vis at $Z = e^{-\beta F}$ i statistisk mekanikk; $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Løsn: Vi viser dette ved å vise at det gir $U = \langle E \rangle$
f.eks. for et system med diskrete energinivåer E_n .

$$Z = e^{-\beta F} \Rightarrow \beta F = -\ln Z \Rightarrow F = -k_B T \ln Z$$

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial \beta} \cdot \left(-\frac{1}{k_B T^2}\right)$$

$$\Rightarrow U = F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_V = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \cdot F) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \sum_n e^{-\beta E_n} \right\}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = \langle E \rangle \quad \text{OK!}$$

Med $F = -k_B T \ln Z$ har vi også:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

5.2 Gibbs fri energi G [LHL 17.6]

(67)

Definisjon: $G = U - TS + pV$

evt: $G = F + pV$ eller $G = H - TS$

Liten endring i G :

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

som med TDI, $TdS = dU + pdV$, blir

$$dG = -SdT + Vdp$$

\Rightarrow T og p er de naturlige variable for G ;
dvs i prosesser med konstant T og p
er også G konstant.

Med $G = G(T, p)$:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

slik at

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

og videre

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Terminologi:

I reversibel isotherm prosess fant vi (s. 65) $dF = -pdV$,
dvs $-dF = pdV$, dvs systemet "frigjør" energimengden
 $|dF|$, som konverteres til arbeid. Derav "fri energi".

Skal straks finne en lignende begrunnelse for G .

"Fri energi" er godt innarbeidet språkbruk. Men vi kunne
like gjerne snakke om Helmholtz funksjon F og Gibbs funksjon G .

Gibbs fri energi og termodynamisk likevekt:

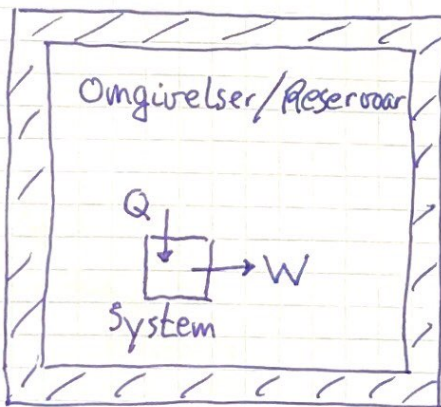
Fra før: $\Delta S \geq 0$ for et isolert system

Dus: Når det isolerte systemet har kommet i termodyn. likevekt, er S maksimal.

Hva med et system som ikke er isolert, men som kan utveksle varme og arbeid med omgivelser med konstant trykk og temperatur?

Skal vise at G er minimal når systemet har oppnådd likevekt med omgivelsene, med trykk p_0 og temperatur T_0 . Dus:

Systemet går i retning likevekt via spontane prosesser som minimerer G.



↑
Isolert, lukket
totalsystem

Omgivelser i likevekt:

p_0, T_0, V_0, U_0, S_0
konstante

System:

p, T, V, U, S

$(p, T) \rightarrow (p_0, T_0)$

1. lov: $Q = \Delta U + W$; antar kun pdV-arbeid, $W = p_0 \Delta V$

2. lov: $\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$, dus $\Delta S \geq -\Delta S_0$

Omgivelser i likevekt: $Q = -T_0 \Delta S_0$

→ Gir $T_0 \Delta S \geq Q$

Dermed: $T_0 \Delta S \geq \Delta U + p_0 \Delta V$

$$\Rightarrow \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V \leq 0$$

Siden T_0 og p_0 er konstante, kan vi skrive

$$\Delta(U - T_0 S + p_0 V) \leq 0$$

dvs

$$\Delta G \leq 0 \quad ; \quad G = U - T_0 S + p_0 V$$

Eksempler:

Eks 1: Fotosyntese. Går den kjemiske reaksjonen



spontant ved normale betingelser?

Løsn 1: Normale betingelser er $p = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$
og $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$, som i f.eks. "SI
Chemical Data" av Aylward & Findlay, evt. chemed.com

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f G^\circ$	-394	-229	-821 (fruktose)	0
(kJ/mol)			-794 (glukose)	

Pr mol glukose:

$$\Delta G_{\text{rxn}} = [-794 + 6 \cdot (394 + 229)] \text{ kJ} = 2944 \text{ kJ}$$

Dvs, reaksjonen går ikke spontant; energi må tilføres, i form av fotoner i sollyset.