

5. Termodynamiske potensialer og relasjoner

(58)

Termodynamiske potensialer er tilstandsfunksjoner som er ulike former for energi. Fra før:

$$U = \text{indre energi} ; C_V = (\partial U / \partial T)_V$$

$$H = U + pV = \text{entalpi} ; C_P = (\partial H / \partial T)_P$$

5.1 Helmholtz fri energi F

$$F = U - TS$$

$$\Rightarrow dF = \underbrace{dU - TdS}_{-p dV} - S dT = -p dV - S dT$$

dvs at V og T er de naturlige variable for F ,

og i prosesser ved konstante V og T er F konstant

Eks: Hva er dF i en isoterm prosess?

Løsn: $dT = 0 \Rightarrow dF = -p dV = \text{arbeid utført på systemet, siden } +p dV \text{ er arbeid utført av systemet}$

Med $F = F(V, T)$:

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

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

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

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

Eks: Entropi for hulromsstråling

Fra før: $p = \frac{1}{3} u = \frac{1}{3} \alpha T^4$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{4}{3} \alpha T^3$$

S er ekstensiv, dvs prop. med V

$$\Rightarrow S(V, T) = \frac{4}{3} \alpha V T^3$$

En isentropisk prosess med fotongass: $VT^3 = \text{konstant}$

Eks: Bruk $U = \langle E \rangle$ til å vise at $Z = e^{-\beta F}$; $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Løsn: Vi antar $Z = e^{-\beta F}$ og viser at da er $U = \langle E \rangle$.

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

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

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

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

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

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

Eks: Uttrykk p og S ved Z

Løsn:

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

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

5.2 Gibbs fri energi G

(60)

$$G = U - TS + pV \quad (= F + pV = H - TS)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dG &= dU - TdS - SdT + p dV + V dp \\ &= -SdT + V dp \quad (\text{pga TDI, } dU - TdS + p dV = 0) \end{aligned}$$

dvs T og p er de naturlige variable for G ,
 og i prosesser ved konstante T og p er G konstant

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

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

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

Siden

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \quad \text{blir}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad [\text{en relasjon som blir nyttig litt senere}]$$

G og termodynamisk likevekt:

Fra før: I et isolert system i termodynamisk likevekt er S maksimal.

Skal vise: I et system som ikke er isolert er G minimal når systemet har oppnådd likevekt med omgivelsene.

Via spontane prosesser går systemet mot likevekt inntil G er minimert.

Anta omgivelser i likevekt ved konst. p_0 og T_0 . (61)

$$\text{Pga 2. lov: } \underset{\substack{\uparrow \\ \text{system}}}{\Delta S} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{omgivelser}}}{\Delta S_0} \geq 0$$

Siden omgivelsene er i likevekt:

$$W = p_0 \Delta V = \text{arbeid p\aa omgivelsene}$$

$$-Q = T_0 \Delta S_0 = \text{varme tilf\oort omgivelsene}$$

$$\text{1. lov: } Q = \Delta U + W$$

$$\text{Dermed: } \Delta U + T_0 \Delta S_0 + p_0 \Delta V = 0$$

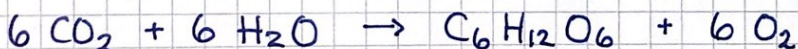
$$\begin{aligned} \Delta S_0 &\geq -\Delta S \\ \Rightarrow \Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V &\leq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_0, T_0 \text{ konst.} \\ \Rightarrow \Delta (U - T_0 S + p_0 V) &\leq 0 \end{aligned}$$

dvs $\Delta G \leq 0$ og G er minimal ved gitt ytre trykk og temperatur.

Eks 1: G\aa r fotosyntesen spontant?

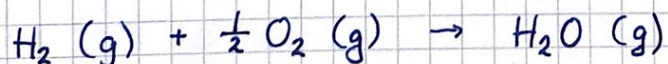
L\o s n 1: Vi regner ut ΔG for reaksjonen



Fra f.eks. cheméo.com, ved 1 bar og 25°C :

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Glukose	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	-394	-229	-794	0

$\Delta_f G^\circ$: Gibbs free energy of formation, fra elementene i sin standardtilstand. F.eks:

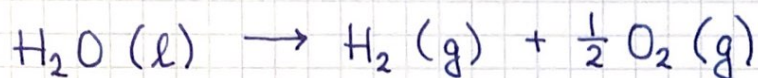
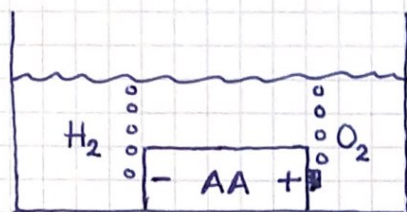


$$\text{Fotosyntesen: } \Delta G_{\text{rxn}} = \{-794 + 6 \cdot (394 + 229)\} \text{ kJ/mol} = 2944 \text{ kJ/mol}$$

G\aa r ikke spontant, energi m\aa tilf\o res i form av fotoner.

Eks 2: Elektrolyse av vann

(62)



Pr mol H_2O :

$$\Delta_f H^\circ = -286 \text{ kJ} \quad \text{for } \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\Delta_f H^\circ = 0 \quad \text{for } \text{H}_2(\text{g}) \text{ og } \text{O}_2(\text{g})$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{rxn}} H^\circ = 286 \text{ kJ}$$

Standard entropier:

$$S_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \text{ J/K} ; S_{\text{H}_2} = 131 \text{ J/K} ; S_{\text{O}_2} = 205 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{rxn}} S = (131 + \frac{1}{2} \cdot 205 - 70) \text{ J/K} \approx 163 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{rxn}} G = \Delta_{\text{rxn}} H - T \Delta_{\text{rxn}} S$$

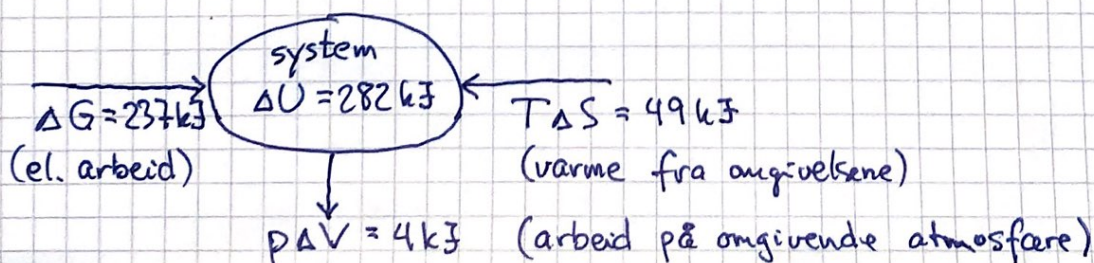
$$= 286 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 163 \text{ J/K} = 237 \text{ kJ}$$

Det dannes $\frac{3}{2}$ mol gass pr mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Rightarrow p \Delta V_{\text{rxn}} = \frac{3}{2} RT \approx \frac{3}{2} \cdot 8.3 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K} \approx 4 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{rxn}} U = \Delta_{\text{rxn}} G + T \Delta_{\text{rxn}} S - p \Delta V_{\text{rxn}}$$

$$= 237 \text{ kJ} + 49 \text{ kJ} - 4 \text{ kJ} = 282 \text{ kJ}$$



5.3 Maksimalt arbeid : Eksergi

(63)

Av praktisk interesse : Hva er maksimalt arbeid $W_{\max}$, utover arbeidet $p_0 \Delta V$ mot det omgivende trykket, et system kan utføre i omgivelser med gitt trykk p_0 og temperatur T_0 ?

Eksergien $W_{\max}$ oppnås med en reversibel prosess mot likevekt. Da er

$$\Delta S_{\text{tot}} = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{system}}}{\Delta S} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{omgivelser}}}{\Delta S_0} = 0$$

1. lov for systemet:

$$Q = \Delta U + p_0 \Delta V + W_{\max}$$

Som s. 61 :

$$-Q = T_0 \Delta S_0 = \text{varme tilført omgivelsene}$$

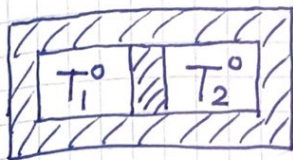
$$\Rightarrow \Delta S = -\Delta S_0 = Q/T_0 \quad \Rightarrow Q = T_0 \Delta S$$

Dermed :

$$\begin{aligned} W_{\max} &= Q - \Delta U - p_0 \Delta V \\ &= T_0 \Delta S - \Delta U - p_0 \Delta V \\ &= -\Delta (U + p_0 V - T_0 S) \\ &= -\Delta G \\ &= G_{\text{start}} - G_{\text{slutt}} \end{aligned}$$

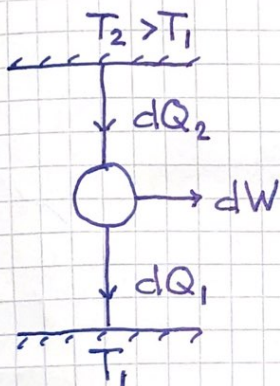
Eks: Reversibel temperaturutjevning

(64)



Hvor mye arbeid kan vi få ut ved å la de to identiske klossene komme til likevekt med hverandre?

Løsn: Vi kan ikke la varme flyte direkte fra varm til kald kloss (som s. 39). Det vil være en irreversibel prosess, der arbeid ikke tas ut av systemet. Vi lar heller systemet drive en varmekraftmaskin, i en reversibel prosess der de to klossene fungerer som to endelige varmereservoarer, med stadig mindre temperaturforskjell:



$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1} = \frac{C dT_1}{T_1} = C d \ln T_1$$

$$dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{C dT_2}{T_2} = C d \ln T_2$$

Reversibel prosess

$$\Rightarrow dS_1 + dS_2 = 0$$

$$\Rightarrow C \{d \ln T_1 + d \ln T_2\} = C d \ln (T_1 T_2) = 0$$

$$\Rightarrow T_1 \cdot T_2 = \text{konst.} = T_1^\circ \cdot T_2^\circ$$

$$\Rightarrow \text{felles slutt-temperatur } T_s = \sqrt{T_1^\circ \cdot T_2^\circ}$$

Eksergi (=Maksimalt arbeid):

$$\begin{aligned} W_{\max} &= -\int_0^s dQ_2 - \int_0^s dQ_1 = -\int_{T_2^\circ}^{T_s} C dT_2 - \int_{T_1^\circ}^{T_s} C dT_1 \\ &= C \cdot \{-2T_s + T_1^\circ + T_2^\circ\} \end{aligned}$$

$$= C \{-2\sqrt{T_1^\circ T_2^\circ} + \sqrt{T_1^\circ}^2 + \sqrt{T_2^\circ}^2\} = C \{\sqrt{T_2^\circ} - \sqrt{T_1^\circ}\}^2 > 0$$

($W_{\max}$ = netto varme som forlater de to klossene)