

5. Termodynamiske potensialer og relasjoner

(42)

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

$$U = \text{indre energi} ; \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$H = U + pV = \text{entalpi} ; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

5.1 Helmholtz fri energi F

$$F = U - TS$$

$$\Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = -p dV - SdT$$

- Sier da at V og T er de naturlige variable for F .
- Ser at i prosesser ved konstante V og T er F konstant
- I en isoterm prosess ($dT=0$) er $dF = -p dV = \text{arbeid}$ utført på systemet, $dF > 0$ ved isoterm kompresjon.

Omvendt frigjør systemet energimengden $-dF = p dV$ til arbeid på omgivelsene ved isoterm utvidelse.

Dette begrunner betegnelsen "fri energi", samt symbolet A for Helmholtz fri energi mange steder i litteraturen.

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

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

Videre, siden $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$:

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

Mer om F senere.

5.2 Gibbs fri energi G

(43)

$$G = U - TS + pV \quad [= F + pV = H - TS]$$

$$\Rightarrow dG = dU - Tds - SdT + p dV + V dp$$
$$= -S dT + V dp$$

$\Rightarrow T$ og p er de naturlige variable for G ,
og G er konstant i prosesser ved konstante T og p

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

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

Og med $\partial^2 G / \partial p \partial T = \partial^2 G / \partial T \partial p$:

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

Eks: Joule - Thomson - koeffisienten (5.5)

Fra kap. 2.11:

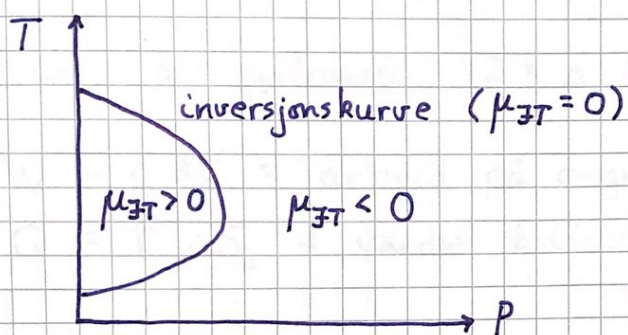
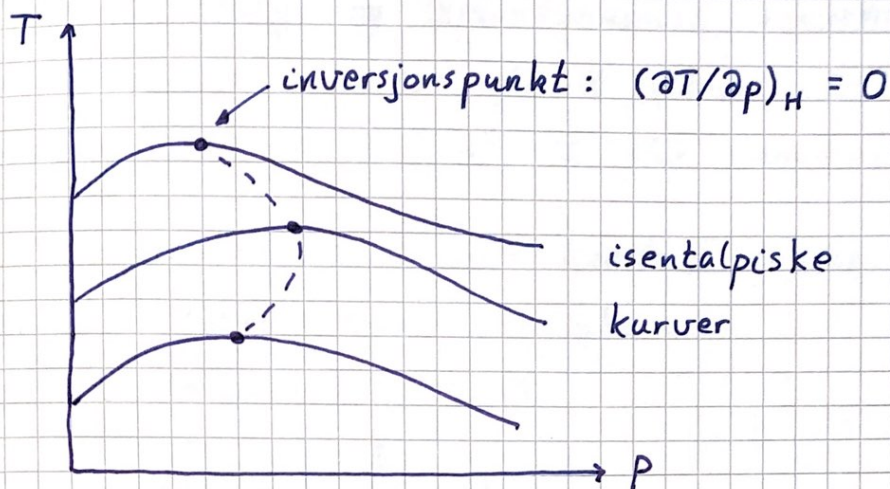
$$\mu_{JT} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \stackrel{\text{syklisk regel}}{=} - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T ; \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$G = H - TS \Rightarrow H = G + TS$$

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

$$\Rightarrow \mu_{JT} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$$

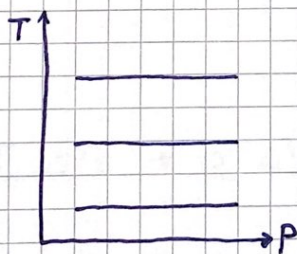
Gjennom dysen (med konstant H): $\Delta p < 0$ slik at $\mu_{JT} > 0$
gir avkjøling, $\Delta T < 0$



$\mu_{JT} > 0$: kjøling

$\mu_{JT} < 0$: oppvarming

Ideell gass:



$\mu_{JT} = 0$ for alle T og p

van der Waals tilst.lign:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (n=1 \text{ mol})$$

$\mu_{JT} = 0 \Rightarrow (\partial T / \partial V)_p = T/V$ som gir inversjonskurven

$$p(T) = \frac{a}{b^2} \left\{ -3T/T_0 + 4\sqrt{T/T_0} - 1 \right\}$$

med $T_0 = 2a/Rb$

Gibbs fri energi og termodynamisk likevekt:

(45)

Via spontane prosesser går et system mot likevekt med omgivelsene slik at G blir minimal.

Vi antar omgivelser med konstant p_0 og T_0 .

2. lov: Total entropi kan ikke avta

$$\begin{array}{ccc} \Delta S & + & \Delta S_0 \geq 0 \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{system} & & \text{omgivelser} \end{array}$$

1. lov for systemet: $Q = \Delta U + W$

$W = p_0 \Delta V =$ arbeid på omgivelsene

$-Q = T_0 \Delta S_0 =$ varme tilført omgivelsene

$$\Rightarrow \Delta U + T_0 \Delta S_0 + p_0 \Delta V = 0$$

$$\Delta S_0 \geq -\Delta S$$

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

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

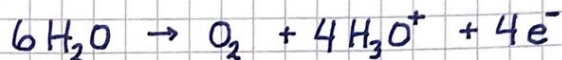
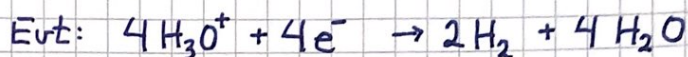
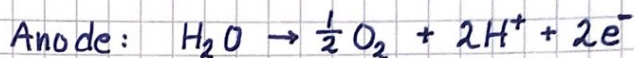
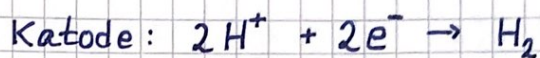
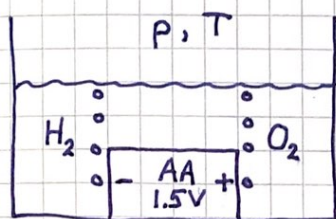
dvs: $\Delta G \leq 0$ og systemets G blir minimal i likevekt med omgivelsene ved gitt trykk p_0 og temperatur T_0 .

Anvendelser:

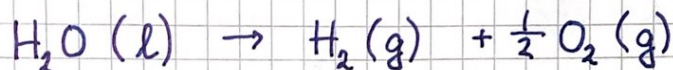
Kjemiske reaksjoner og likevekter

Eks: Elektrolyse av vann

(46)

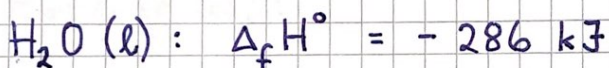
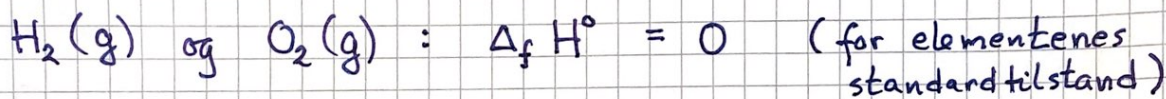


Nettoreaksjon:



Pr mol H_2O (f.eks. engineeringtoolbox):

Standard dannelsentalpier: ($25^\circ C$, 1 atm)



Standard entropier:

$$S(H_2) = 131 \text{ J/K} ; S(O_2) = 205 \text{ J/K}$$

$$S(H_2O) = 70 \text{ J/K}$$

[S kan i prinsipp beregnes eller måles via
 $\int_0^T \frac{dQ_{rev}}{T}$]

Reaksjonsentalpi: $\Delta H = H(\text{produkter}) - H(\text{reaktanter})$
 $= 286 \text{ kJ}$

Entropiendring: $\Delta S = (131 + 205/2 - 70) \text{ J/K} = 163 \text{ J/K}$

$$G = H - TS$$

(47)

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 286 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 163 \text{ J/K} = 237 \text{ kJ}$$

$$G = U - TS + pV$$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta G + T\Delta S - p\Delta V$$

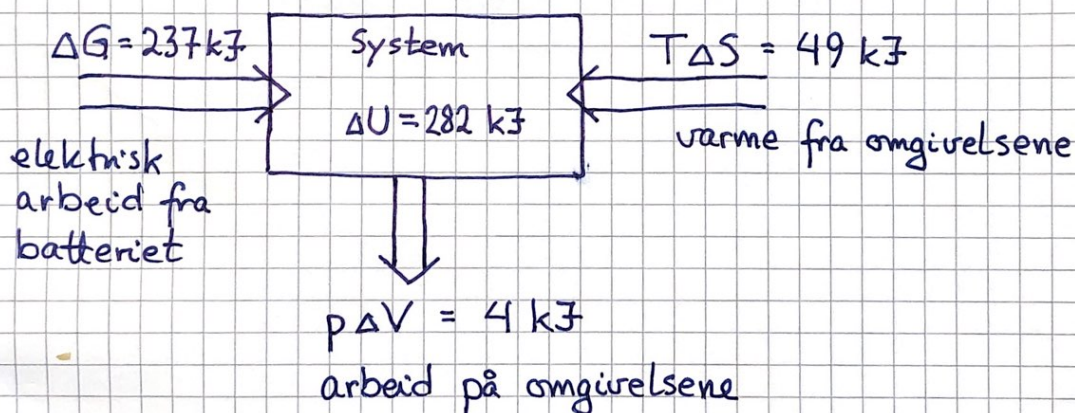
Det dannes $\frac{3}{2}$ mol gass pr mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Arbeid på omgivende atmosfære; antar ideell gass:

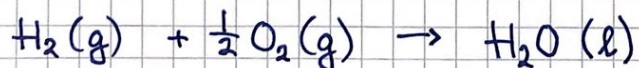
$$p\Delta V = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2} \cdot 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 298 \text{ K} = 4 \text{ kJ}$$

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

Energiregnskap:



Omvendt reaksjon: Brenselcelle



Kan gi 237 kJ elektrisk energi pr mol H_2 -gass.
Unngår ikke varmetap på 49 kJ til omgivelsene,
knyttet til "entropi-overskuddet" i reaktantene.

5.3 Eksergi

(48)

Anta et system i kontakt med omgivelser som har gitt p_o og T_o .
Hva er maksimalt arbeid W_{max} , utover arbeidet $p_o \Delta V$ mot
det omgivende trykket, systemet kan utføre?

Eksergien W_{max} oppnås ved at systemet går reversibelt
mot likevekt.

$$2. \text{ lov : } \Delta S (\text{system}) + \Delta S_o (\text{omgivelser}) = 0 \Rightarrow \Delta S = -\Delta S_o$$

$$1. \text{ lov for systemet: } Q = \Delta U + p_o \Delta V + W_{max}$$

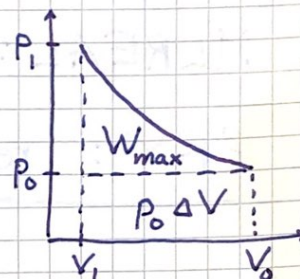
$$\text{Varme tilført omgivelsene: } -Q = T_o \Delta S_o \Rightarrow Q = T_o \Delta S$$

Dermed:

$$W_{max} = Q - \Delta U - p_o \Delta V$$

$$= -\Delta(U + p_o V - T_o S)$$

$$= -\Delta G = G_{start} - G_{slutt}$$



(Konkrete eksempler: Øving 5, oppg. 4 og 5)

5.4 Maxwellrelasjonene

Potensialer:

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

Differensialer:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Naturlige variable:

$$U(S, V)$$

$$H(S, p)$$

$$F(T, V)$$

$$G(T, p)$$

49

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial e}\right)_v = \left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_T$$