

# Termodynamiska förel. 11

11-1

## Fri energi

Termodynamiska potentialer:

energi  $U$

entalpi  $H = U + PV$

Def. Helmholtz fria energi

$$F = U - TS$$

"den energi som krävs för att skapa systemet minus det värme som kan tillföras från omgivningen"

= "den energi som kan tas ut som arbete om man förintar systemet"

Vid konstant T:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = Q + W - T\Delta S$$

$$\Delta F \leq W \quad \text{vid konst T}$$

= gäller karaktaristisk process vid konst T.

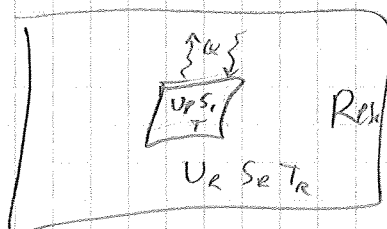
→ Varför är F användbar?

- För ett isolerat system maximeras entropin.

Behåll ett system i termisk kontakt med reservoar.

(Låt reservoaren vara stor.)

Vet att  $S_{tot} = S + S_R$  maximeras



11-2

$$dS_{\text{total}} = dS + dS_R \geq 0$$

termodyn. identiteten

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Låt  $N, V$  konst.

$$dS_R = \frac{dU_R}{T_R}$$

$$\Rightarrow dS_{\text{total}} = dS + \frac{dU_R}{T_R}$$

Men  $dU_R = -dU$  och  $T_R = T$

$$\begin{aligned} dS_{\text{total}} &= -\frac{dU}{T} + dS = -\frac{1}{T}(dU - TdS) \\ &= -\frac{1}{T}dF \quad (\text{konst } T) \end{aligned}$$

Vid konstant  $T, V, N$  så minimeras  $F$ .

$$F = U - TS$$

konst  $T$ :  $F$  minskar pga att

★  $S$  ökar (dominerar vid hög  $T$ )

★  $U$  minskar  $\rightarrow$  avgas till omgivningen

$\rightarrow S$  ökar för omgivningen

(dominerar vid låg  $T$ )

# Gibbs fria energi

11-3

Def.  $G = U - TS + PV$   
 $= H - TS$

"energi som krävs för att skapa systemet minus värme från omgivn. plus arbete för omgivn."

Betrakta process vid konst T och P

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta U - \delta(TS) + \Delta(PV) \\ &= \Delta U - T\Delta S + P\Delta V \\ &= Q + W - T\Delta S + P\Delta V\end{aligned}$$

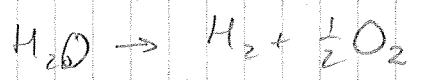
$Q \leq T\Delta S$  och  $W = -P\Delta V + W_{\text{övrigt}}$   
("övrigt" betyder <sup>allt som</sup> ej är kompression-expansion)

$\therefore \Delta G \leq W_{\text{övrigt}} \text{ vid konst } T, P.$

Viktigt att hitta  $\Delta G$  i tabeller för olika processer

## Kemiska processer

Betrakta elektrolysnreaktionen



Ur tabell:  $\Delta H = 286 \text{ kJ}$  för 1 mol

Andel av detta som är  $PV = 1 \text{ atm} \cdot (V_{\text{1 mol } H_2} + \frac{1}{2}V_{\text{1 mol } O_2})$

$$PV_{\text{1 mol}} = RT = 2493 \text{ J} \quad PV = \frac{3}{2}RT = 3,7 \text{ kJ}$$

## 11-4 Ändringen i entropi

Tabell  $S_{H_2O} = 70 \text{ J/K}$   $S_{H_2} = 131 \text{ J/K}$   $S_{O_2} = 205 \text{ J/K}$

$$\Delta S = 131 + \frac{1}{2} \cdot 205 - 70 = 163 \text{ J/K}$$

$$\Rightarrow G = H - T\Delta S = 286 \text{ kJ}$$

$$Q \leq T\Delta S = \underline{49 \text{ kJ}}$$

Andelen arbete som behövs är minst

$$W = 286 \text{ kJ} - 49 \text{ kJ} = 237 \text{ kJ}$$

och detta är lika med

$$\underline{G = H - T\Delta S}$$

Övrigt: bränn 1 mol  $H_2$

användbart arbete som man får ut

$$W \leq G = 237 \text{ kJ}$$

Bränslecell:  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + \text{elektriskt arbete!}$

• Processer vid konst  $T, P, N$

Betrakta egen System + reservoar

När kan  $V$  ändras men  $P$  konstant.

$$dS_{\text{tot}} = dS + \frac{1}{T_R} dU_R + \frac{P_R}{T_R} dV_R$$

$$= dS - \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV$$

$$= -\frac{1}{T} (dU + PdV - TdS) = -\frac{1}{T} dG$$

$dG \leq 0$  vid konst  $T, P, N.$

Termodynamiska identiteter

$dU = TdS - pdV + \mu dN$

$dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$

$dH = TdS + VdP + \mu dN$

$dF = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT$

$dF = -SdT - pdV + \mu dN$

da kan vi härleda formuler som

$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$

$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$

$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$

$dG = dU + d(PV) - d(TS)$

$dG = -SdT + VdP + \mu dN$

$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N}$

$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N}$

$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$

[Generalisering:  $\mu dN \rightarrow \sum_i \mu_i dN_i$ ]

$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_2, N_3, \dots}$  etc

11-6

Betrakta

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$$

T och P är intensiva storheter

Om N ökar vid konstant T, P

så ökar alla extensiva storheter proportionellt mot N

$\left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$  är konstant = oberoende av N

$$\therefore G = \mu N$$

Generalisering:

$$G = \sum_i \mu_i N_i$$

[Obs:  $\mu$  för ett visst ämne beror på blandningen.

$\mu$  för ren syrgas (vid visst T, P)

$\neq \mu$  för syre i luft! ]

Ideal gas:

$$\text{bestäm } \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T, N} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} \stackrel{\text{ident.}}{\uparrow} \frac{V}{N} \stackrel{\text{ideal}}{=} \frac{kT}{P}$$

$$\text{Integrera } \mu(T, P) - \mu(T, P^0) = kT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right)$$

för två tryck P och P<sup>0</sup>

Extensiv storhet: ändras proportionellt mot systemstorleken

$U, S, V, N$

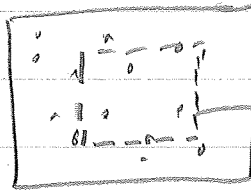
$H, F, G$

Intensiv storhet: Förblir oförändrad om

de ovan ändras i lika mån

$T, P, \mu$

Enklart att se om vi har ett system & väljer ut ett delsystem med halva volymen



$U, S, V, N$

$U/2, S/2, V/2, N/2$

Regler: Extensiv  $\cdot$  intensiv = extensiv

$$\frac{\text{extensiv}}{\text{extensiv}} = \text{intensiv}$$

Extensiv  $\cdot$  extensiv : förekommer ej

Extensiv + intensiv : — " —

