Thermodynamica 2

Thermodynamic relations of systems in equilibrium

Thijs J.H. Vlugt

Engineering Thermodynamics
Process and Energy Department

Lecture 6

November 26, 2010

Delft University of Technology

Hoe vind ik de juiste partiële afgeleide? Tips:

- U, H, S naar T → kijk naar c_p en c_v
- U naar V bij constante T → $A=U-TS$ differentiëren naar V
- H naar p bij constante T → $G=H-TS$ differentiëren naar p
- S naar p of V bij constante T → Maxwell relaties volgend uit dA en dG
- U naar T bij constante p → U schrijven als functie van T en V en vervolgens V als functie van T en p (zie afleiding voor uitdrukking voor c_p-c_v); (analoog voor H naar T bij constante V)
- U naar p bij constante T → formule afleiden voor H naar p en vervolgens $H=U+pV$ invullen (analoog voor H naar V bij constante T)
- Partiële afgeleide met U, H, S als constant gehouden grootheid → min 1 regel

TU Delft

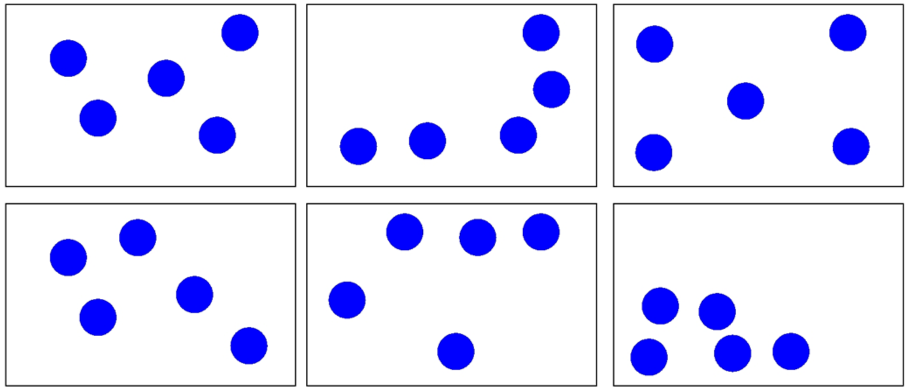
Waarom zijn *G* en *A* nuttige functies?

- Er is geen equivalent van een thermometer voor *G, A*
- Condities voor evenwicht bij *T,p* en *T,V* constant
- Hulpfuncties om veranderingen in *U, H, S* met *V,p* uit te rekenen
- Fase evenwichten, $g^{\text{damp}} = g^{\text{vloeistof}}$
- Chemische reacties
- Statistische thermodynamica

$$Q = \sum_{\text{mogelijke toestanden}} \exp\left[-\frac{\text{energie van een toestand}}{RT}\right]$$

$$A = -RT \ln Q$$

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



Exercise 1 (11.24)

Derive the relation $c_p = -T\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p$

Exercise 1 (11.24)

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

hieruit volgt direct: $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N}$

differentieren naar T met p constant houden:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = -\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{p,N} = \frac{C_p}{T}$$

dus: $c_p = -T\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_{p,N}$

Exercise 2 (11.37)

Gegeven de volgende EOS: $v = \frac{RT}{p} + B - \frac{A}{RT}$

Bereken: $\left[s\left(p_2, T\right) - s\left(p_1, T\right) \right]$ $\left[h\left(p_2, T\right) - h\left(p_1, T\right) \right]$ $\left[u\left(p_2, T\right) - u\left(p_1, T\right) \right]$

Exercise 2 (11.37)

$$v = \frac{RT}{p} + B - \frac{A}{RT} \quad \text{dus} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{R}{p} + \frac{A}{RT^2}$$

$$\left[s(p_2,T) - s(p_1,T)\right] = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{T,N} dp = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N} dp = -\left[\int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} dp\right] - \left[\frac{A}{RT^2} \int_{p_1}^{p_2} dp\right] = -R \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{A}{RT^2}\left[p_2 - p_1\right]$$

$$\left[h(p_2,T) - h(p_1,T)\right] = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T,N} dp = \int_{p_1}^{p_2} \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N}\right] dp = \int_{p_1}^{p_2} \left[B - \frac{2A}{RT}\right] dp = \left[B - \frac{2A}{RT}\right]\left[p_2 - p_1\right]$$

$$\left[u(p_2,T) - u(p_1,T)\right] = \left[h(p_2,T) - h(p_1,T)\right] - p_2 v(p_2,T) + p_1 v(p_1,T) = -\frac{A}{RT}\left[p_2 - p_1\right]$$

(immers: $h = u + pv$)

TU Delft

Exercise 3 (extra opgave 2)

Bij 298.15K en 1 atm is gegeven:

$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = 256*10^{-6}\ \mathrm{K}^{-1}$ $\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_{p,N} = 9.8*10^{-6}\ \mathrm{K}^{-2}$ specifieke volume 1.003 $\mathrm{cm^3 g^{-1}}$ molmassa 18.02 gram per mol

Bereken $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_{T,N}$

Exercise 3 (extra opgave 2)

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}\right]\right)_{p,N}$$

$$= -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_{p,N} = -T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}\right)_{p,N} = -T\left(\frac{\partial(\beta V)}{\partial T}\right)_{p,N} = -TV\left[\beta^2 + \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_{p,N}\right]$$

invullen:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_{T,N} = -[300\mathrm{K}]\left[1.003*10^{-6}\,\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{gram}}\right]\left[18.02\,\frac{\mathrm{gram}}{\mathrm{mol}}\right]\left[\left[\left(256*10^{-6}\right)^2 + 9.6*10^{-6}\right]\mathrm{K}^{-2}\right] = -5.2*10^{-8}\,\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{K\ mol}}$$

Exercise 4 (extra opgave 5)

Gegeven is de volgende EOS: $p = \dfrac{\text{constante}}{v - b}$ met $b > 0$

Gevraagd: $\left(\dfrac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,N}$ $\left(\dfrac{\partial C_p}{\partial p}\right)_{T,N}$ $\left[C_p - C_v\right]$ $\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N}$ $\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,N}$

Exercise 4 (extra opgave 5)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,N} \quad ???$$

uit $G = H - TS$ volgt:

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

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

Invullen: $H = U + pV$

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

Voor de component in kwestie geldt:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = \frac{-RT}{p^2} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{R}{p}$$

invullen levert: $$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,N} = \frac{pRT}{p^2} - \frac{RT}{p} = 0$$

Exercise 4 (extra opgave 5)

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}\right]\right)_{p,N} = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_{p,N}$$

invullen voor ons systeem: $v = b + \frac{RT}{p}$ $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{R}{p}$ dus $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_{p,N} = 0$ dus $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_{T,N} = 0$

eerder is afgeleid: $C_p - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$

invullen voor ons systeem: $v = b + \frac{RT}{p}$ $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{R}{p}$ en $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{R}{v-b}$

levert: $C_p - C_V = T\frac{R}{p}\frac{R}{v-b} = \frac{R^2 T}{p(v-b)} = \frac{R^2 T(v-b)}{RT(v-b)} = R$ (NB zelfde antwoord als voor een ideaal gas)

TU Delft

Exercise 4 (extra opgave 5)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N}\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{T,N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}=-1$$

invullen: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N}=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$ en $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N}=\frac{C_p}{T}$

levert: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N}=\frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N}$

invullen voor ons systeem levert dan: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N}=\frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N}=\frac{RT}{pc_p}=\frac{v-b}{c_p}$

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,N}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N}\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_{T,N}=-1$ levert $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,N}=\frac{-1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N}$

eerder afgeleid: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N}=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}$

invullen voor ons systeem: $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T,N}=v-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,N}=v-\frac{RT}{p}=v-\frac{RT}{RT}(v-b)=b$

dus voor ons systeem: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H,N}=\frac{-b}{c_p}$

TU Delft