Thermodynamica 2
Thermodynamic relations of systems in equilibrium

Thijs J.H. Vlugt

Engineering Thermodynamics
Process and Energy Department

Lecture 3

November 15, 2010

Delft University of Technology

Today:

- Introductie van Gibbs energie (G) en Helmholtz energie (F) 11.3
- Molaire Gibbs energie en chemische potentiaal 11.9.3, 11.9.4
- Evenwichtcondities voor constante T,p en T,V 14.1
- Maxwell relaties volgend uit dU, dH, dF, dG 11.3, 11.9.3

- Homework: Exercises Moran&Shapiro 11.21, 11.22, 11.23, 11.24

- Homework: laat zien dat voor een ideaal gas, U niet afhangt van V, maar dat voor een van der Waals gas U wel afhangt van V

TU Delft

Summary

- Partial derivatives

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = Mdx + Ndy \quad \text{so} \quad M = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad \text{en} \quad N = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

- Maxwell Relations

$$\text{If} \quad df = Mdx + Ndy \quad \text{then} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad \text{in other words} \quad \frac{\partial}{\partial x}\left[\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \frac{\partial}{\partial y}\left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x$$

- Integration

$$f\left(x_2, y_1\right) = f\left(x_1, y_1\right) + \int_{x_1}^{x_2}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx$$

- Minus 1 rule (Moran&Shapiro page 495)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

Helmholtz (free) energy

$$\left(\psi \equiv F \equiv\right) \quad A \equiv U - TS$$

TU Delft

Helmholtz (free) energy

$$(\psi \equiv F \equiv) \quad A \equiv U - TS$$

$$dA = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = (TdS - pdV + \mu dN) - TdS - SdT$$
$$= -SdT - pdV + \mu dN$$

TU Delft

Equilibrium condition

2nd law

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta\sigma \qquad \delta\sigma \geq 0 \qquad \text{(closed system)}$$

TU Delft

Equilibrium condition

2nd law

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta\sigma \qquad \delta\sigma \geq 0 \qquad \text{(closed system)}$$

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV \quad \text{(invullen, NB } dN = 0\text{)}$$

$$TdS - dU - pdV \geq 0 \quad \text{(invullen } U = A + TS\text{)}$$

$$TdS - dA - d(TS) - pdV \geq 0$$

$$TdS - dA - TdS - SdT - pdV \geq 0$$

$$-dA - SdT - pdV \geq 0$$

indien $dT = 0$ en $dV = 0$ en $dN = 0$ krijgen we

$$dA_{NVT} \leq 0$$

TU Delft

Helmholtz (free) energy

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

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

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

$$(\psi \equiv F \equiv)\ \ A \equiv U - TS$$

TUDelft

A(N,V,T)

Sommetje 11.22

Als we functie *A(N,V,T)* kennen, dan kunnen we alle thermodynamische grootheden uitrekenen!!

Probeer zelf uitdrukkingen te vinden voor p, S, U, H, C_V als functie van *A(N,V,T)*

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

TU Delft

Exercise

Hoe verandert de entropie van een ideaal gas met T en V ?

Gegeven is dat $C_V = a + bT$

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

Antwoord

Invullen voor genoemde systeem

Voor elk systeem geldig

$$S(T_2,V)-S(T_1,V)=\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}dT=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V(T)}{T}dT=\int_{T_1}^{T_2}\frac{a+bT}{T}dT=a\ln\frac{T_2}{T_1}+b(T_2-T_1)$$

$$S(T,V_2)-S(T,V_1)=\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}dV=\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}dV=\int_{V_1}^{V_2}\frac{nR}{V}dV=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=-nR\ln\frac{p_2}{p_1}$$

Voor elk systeem geldig

Invullen voor genoemde systeem

Exercise

Leid een uitdrukking af voor $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}$ in termen van meetbare grootheden

Hint: gebruik de definitie $A=U-TS$ en neem de partiele afgeleide naar V waarbij T en N constant worden gehouden.

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

TU Delft

Antwoord

$$A = U - TS$$

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

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

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

Gibbs (free) energy

$$G \equiv U - TS + pV \equiv H - TS$$

TUDelft

Gibbs (free) energy

$$G \equiv U - TS + pV \equiv H - TS$$

$$dG = dH - d\left(TS\right) = dH - TdS - SdT = \left(TdS + Vdp + \mu dN\right) - TdS - SdT$$
$$= -SdT + Vdp + \mu dN$$

TU Delft

Equilibrium condition

2nd law

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta\sigma \qquad \delta\sigma \geq 0 \qquad \text{(closed system)}$$

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + pdV \quad (\text{invullen, NB } dN = 0)$$

$$TdS - dU - pdV \geq 0 \quad (\text{invullen } U = G + TS - pV)$$

$$TdS - dG - d(TS) + d(pV) - pdV \geq 0$$

$$TdS - dG - TdS - SdT + pdV + Vdp - pdV \geq 0$$

$$-dG - SdT + Vdp \geq 0$$

$$\text{indien } dT = 0 \text{ en } dp = 0 \text{ en } dN = 0 \text{ krijgen we}$$

$$dG_{NpT} \leq 0$$

Gibbs (free) energy

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

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} \qquad \mathrm{V} = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} \qquad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} = v \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = -s$$

TU Delft

Summary

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

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

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

Exercise

De toestandsvergelijking van een bepaald gas wordt gegeven door

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

Hierin is b een constante en $b>0$

- n mol van dit gas bevindt zich in een volume bij druk p bij temperatuur T. De druk wordt zeer langzaam vergroot, waarbij geen warmteuitwisseling met de omgeving plaatsvindt. Leidt een formule af waarmee de temperatuursverandering kan worden berekend. Neem aan dat C_p niet afhangt van T en p.

- n mol van dit gas bevindt zich in een volume V bij temperatuur T. Het volume wordt vergroot waarbij de temperatuur constant wordt gehouden. Hoe veranderen de entropie en de inwendige energie?

TU Delft

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

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

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

Exercise

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

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

Voor elk systeem geldig!

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

$$\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T}=\frac{nR}{C_p}\int_{p_1}^{p_2}\frac{dp}{p}$$

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{nR}{C_p}\ln\frac{p_2}{p_1}$$

Invullen voor het genoemde systeem

TUDelft

Exercise

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

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} dV = nR\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V-nb} = nR\ln\left(\frac{V_2-nb}{V_1-nb}\right)$$

$$A = U - TS$$

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

Voor elk systeem geldig!

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

Invullen voor het genoemde systeem

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{nRT}{V-nb} + \frac{nRT}{V-nb} = 0$$

TU Delft

Afleiding van de -1 regel

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

beschouw de situatie $dx = 0$ (x is dus constant)

$$0 = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

oftewel

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

en aangezien x constant is

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

TU Delft