

Thermodynamica 2

Thermodynamic relations of systems in equilibrium

Thijs J.H. Vlugt

**Engineering Thermodynamics
Process and Energy Department**

Lecture 7

November 29, 2010

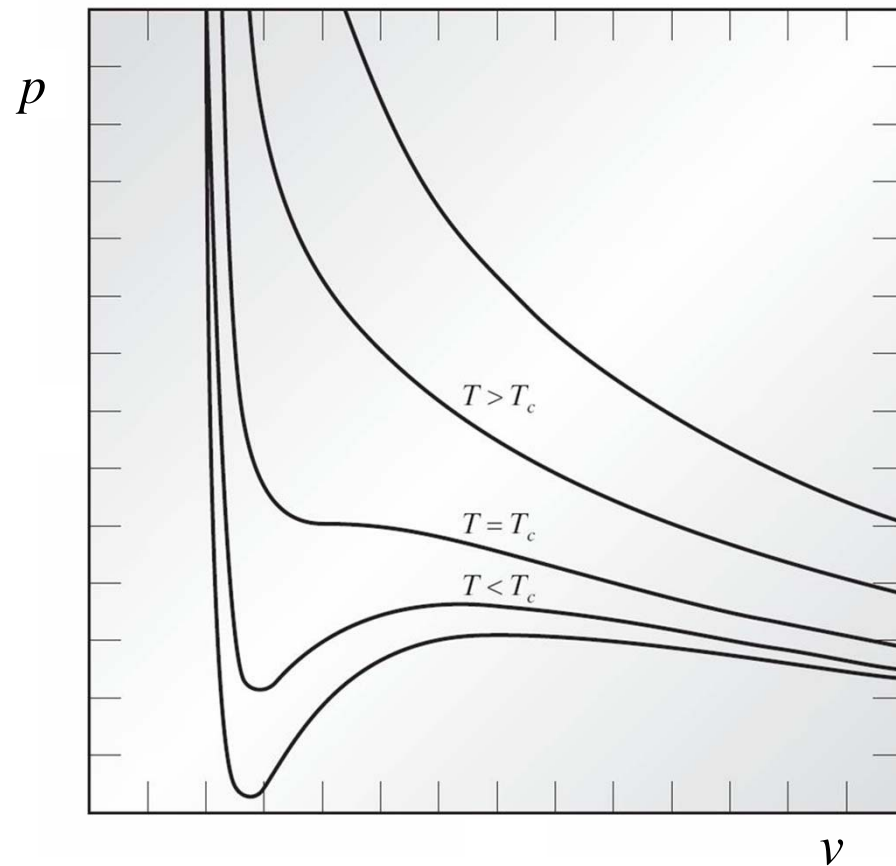
1

Today:

- Chemische Potentiaal en Fugaciteit 11.9.4
- Evenwichten 14.1

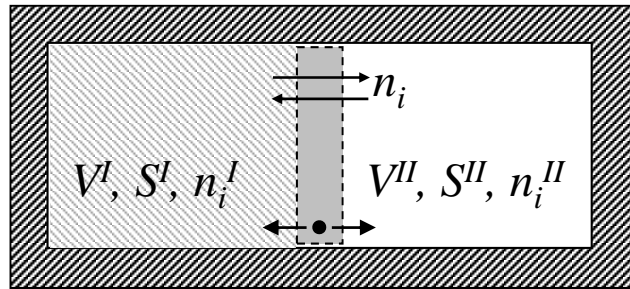
- Huiswerk: H11 geheel doorlezen, behalve 11.8, 11.9.1, 11.9.5, 11.9.6

Van der Waals isotherms



$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Deriving Equilibrium Conditions



system with 2 phases I and II,
e.g. vapor and liquid

$$dU = dU^I + dU^{II} = 0 \quad \text{in equilibrium}$$

$$dU^I = -p^I dV^I + T^I dS^I + \sum \mu_i^I dn_i^I$$

$$dU = -p^I dV^I - p^{II} dV^{II} + T^I dS^I + T^{II} dS^{II} + \sum_{i=1}^K \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^K \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0$$

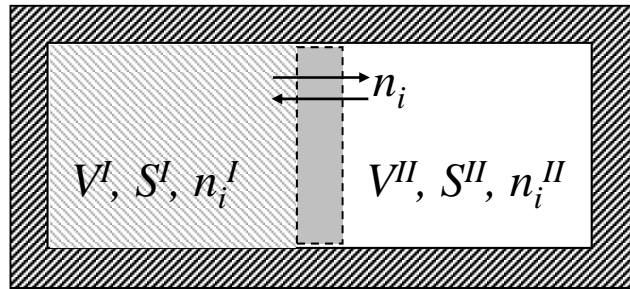
Further $V^I + V^{II} = V \Rightarrow dV^I = -dV^{II}$

$$S^I + S^{II} = S \Rightarrow dS^I = -dS^{II}$$

$$n_i^I + n_i^{II} = n_i \Rightarrow dn_i^I = -dn_i^{II}$$

$$dU = -(p^I - p^{II})dV^I + (T^I - T^{II})dS^I + \sum_{i=1}^K (\mu_i^I - \mu_i^{II})dn_i^I = 0$$

Deriving Equilibrium Conditions



system with 2 phases I and II,
e.g. vapor and liquid

$$dU = -(p^I - p^{II})dV^I + (T^I - T^{II})dS^I + \sum_{i=1}^K (\mu_i^I - \mu_i^{II})dn_i^I = 0$$

Because dS^I , dV^I , dn_i^I can vary independently, this requires that

$$T^V = T^L \quad (\text{thermal equilibrium})$$

$$p^V = p^L \quad (\text{mechanical equilibrium})$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad \forall i \quad (\text{material equilibrium})$$

These are the conditions for equilibrium between phases I and II

Chemical Potential

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

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

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

Chemical Potential

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

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

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

voor een ideaal gas: $\mu^{IG}(T, p) - \mu(T, p_0) = \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N} dp = \int_{p_0}^p v dp = RT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p}{p_0}$

kies $p_0 = 1$ bar en definieer $\mu^{IG}(T, p_0) = \mu^*(T)$

dus $\mu^{IG}(T, p) = \mu^*(T) + RT \ln \frac{p}{p_0}$ met $p_0 = 1$ bar

Niet ideaal gas

Niet ideaal gas

ideaal gas: $\mu^{IG}(T, p) = \mu^*(T) + RT \ln \frac{p}{p_0}$

niet ideaal gas: $\mu(T, p) = \mu^*(T) + RT \ln \frac{f}{p_0} = \mu^*(T) + RT \ln \frac{\phi p}{p_0}$

f = fugaciteit (druk die het gas zou hebben als het een ideaal gas zou zijn bij dezelfde μ)

$\phi = f / p$ = fugaciteit coefficient (voor een ideaal gas $\phi=1$)

$\mu^*(T)$ = chemische potentiaal bij druk p_0 als het een ideaal gas zou zijn

$p_0 = 1 \text{ bar}$

$$\mu^{IG}(T, p) = \mu^*(T) + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (\text{voor een ideaal gas})$$

$$\mu(T, p) = \mu^*(T) + RT \ln \frac{\phi p}{p_0} \quad (\text{voor een niet-ideaal gas})$$

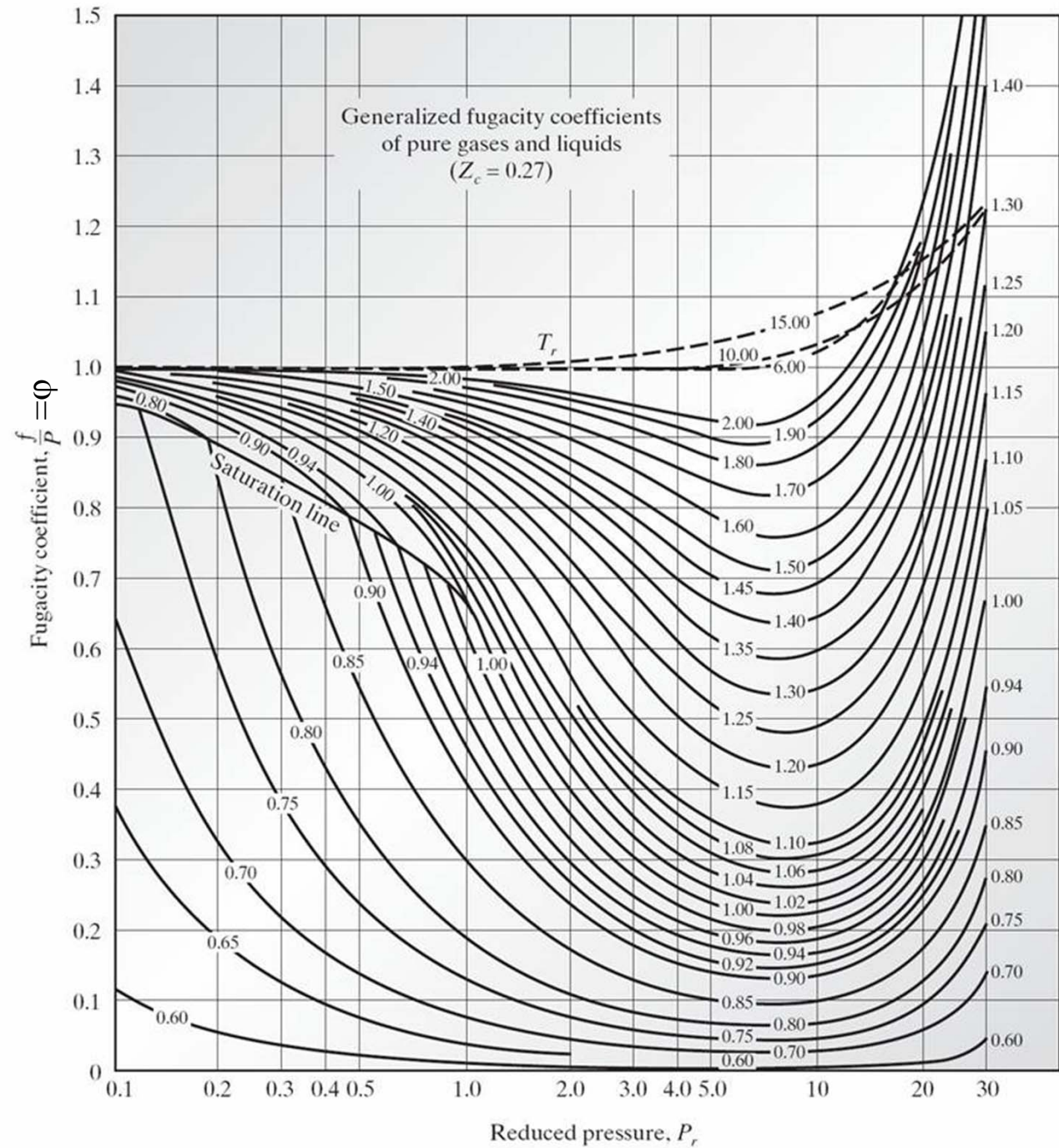
dus $\mu(T, p) - \mu^{IG}(T, p) = RT \ln \phi$

How to calculate φ

How to calculate ϕ

$$\begin{aligned}\frac{\mu - \mu^{IG}}{RT} &= \ln \phi = \ln \frac{f}{p} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N} - \left(\frac{\partial \mu^{IG}}{\partial p} \right)_{T,N} \right] dp \\ &= \frac{1}{RT} \int_0^p \left[v - \frac{RT}{p} \right] dp = \int_0^p \left[\frac{pv}{RT} - 1 \right] dp \\ &= \int_0^p \frac{Z(p) - 1}{p} dp\end{aligned}$$

Gibbs energy departure



Exercise

Het verband tussen druk, temperatuur en molair volume van gasvormig tricyclo octaan (C_8H_{12}) wordt gegeven door

$$p = \frac{X}{v} (1 + Bp)$$

Bij 273.15K is de waarde van B : 0.219 bar⁻¹.

Bij 323.15K is de waarde van B : 0.111 bar⁻¹.

Het symbool X staat voor een (onbekende) constante.

•Bereken op grond van deze gegevens de waarde van $\ln(f/p)$ bij 1 bar van C_8H_{12} bij 273.15K en 323.15K. (NB: f =fugaciteit, p =druk).

•Uit de temperatuursafhankelijkheid van $\ln(f/p)$ bij constante druk volgt een thermodynamische grootheid. Welke is dat? Leid het desbetreffende verband af.

$$\frac{\mu - \mu^{IG}}{RT} = \ln \frac{f}{p} = \int_0^p \frac{Z(p) - 1}{p} dp$$

Exercise

$$\frac{pv}{X} = 1 + Bp \quad \text{en voor lage druk geldt er dus: } \frac{pv}{X} = 1 \quad \text{en dus } pv = X$$

maar voor lage druk wordt elk gas een ideaal gas en dus $pv = RT$ en dus $X = RT$

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + Bp$$

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^p \frac{Z(p) - 1}{p} dp = \int_0^p B dp = Bp$$

$$T=273.15\text{K en } 1 \text{ bar: } \ln \frac{f}{p} = 0.219$$

$$T=273.15\text{K en } 1 \text{ bar: } \ln \frac{f}{p} = 0.111$$

$$\left(\frac{\partial \ln(f/p)}{\partial T} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial (\mu - \mu^{IG}) / RT}{\partial T} \right)_{p,N} = -\frac{h - h^{IG}}{RT^2} = -\frac{[\text{enthalpy departure}]}{RT^2}$$

$$\text{NB: } \left(\frac{\partial g/T}{\partial T} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial (h - Ts)/T}{\partial T} \right)_{p,N} = \left(\frac{\partial (h/T)}{\partial T} \right)_{p,N} - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{-h}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p,N} - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{-h}{T^2}$$

$$\text{NB: } c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p,N} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,N}$$