

# Thermodynamica 2

## Thermodynamic relations of systems in equilibrium

Thijs J.H. Vlugt

Engineering Thermodynamics  
Process and Energy Department

Lecture 8

December 6, 2010

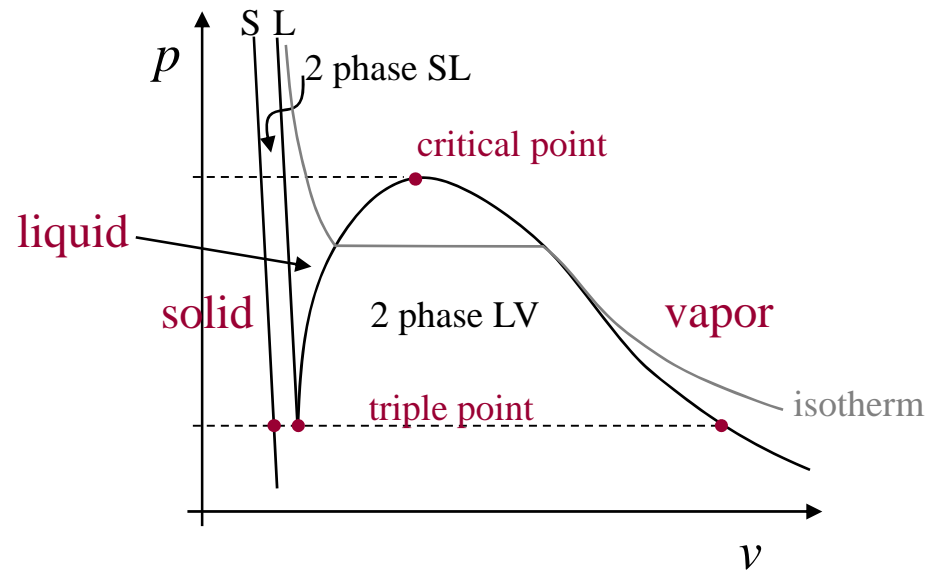
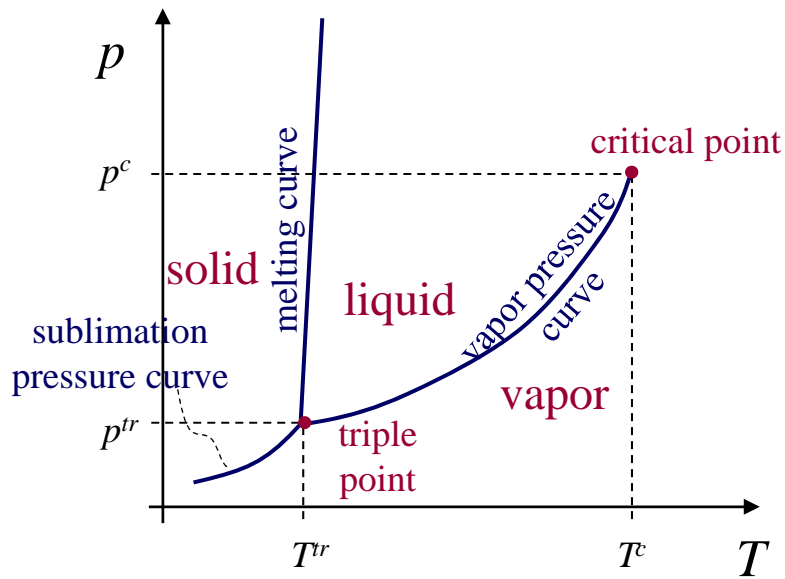
1

# Today:

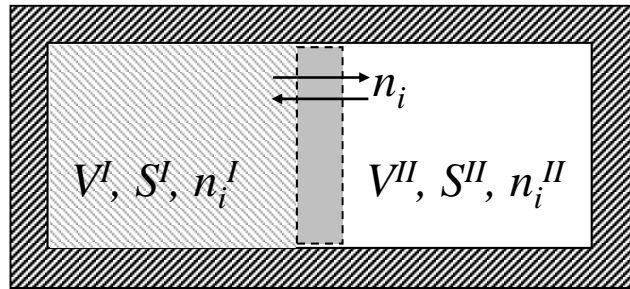
- Clausius-Clapeyron
- Huiswerk: extra opgave 4

11.4.1

# Phase behavior of pure substances



# 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

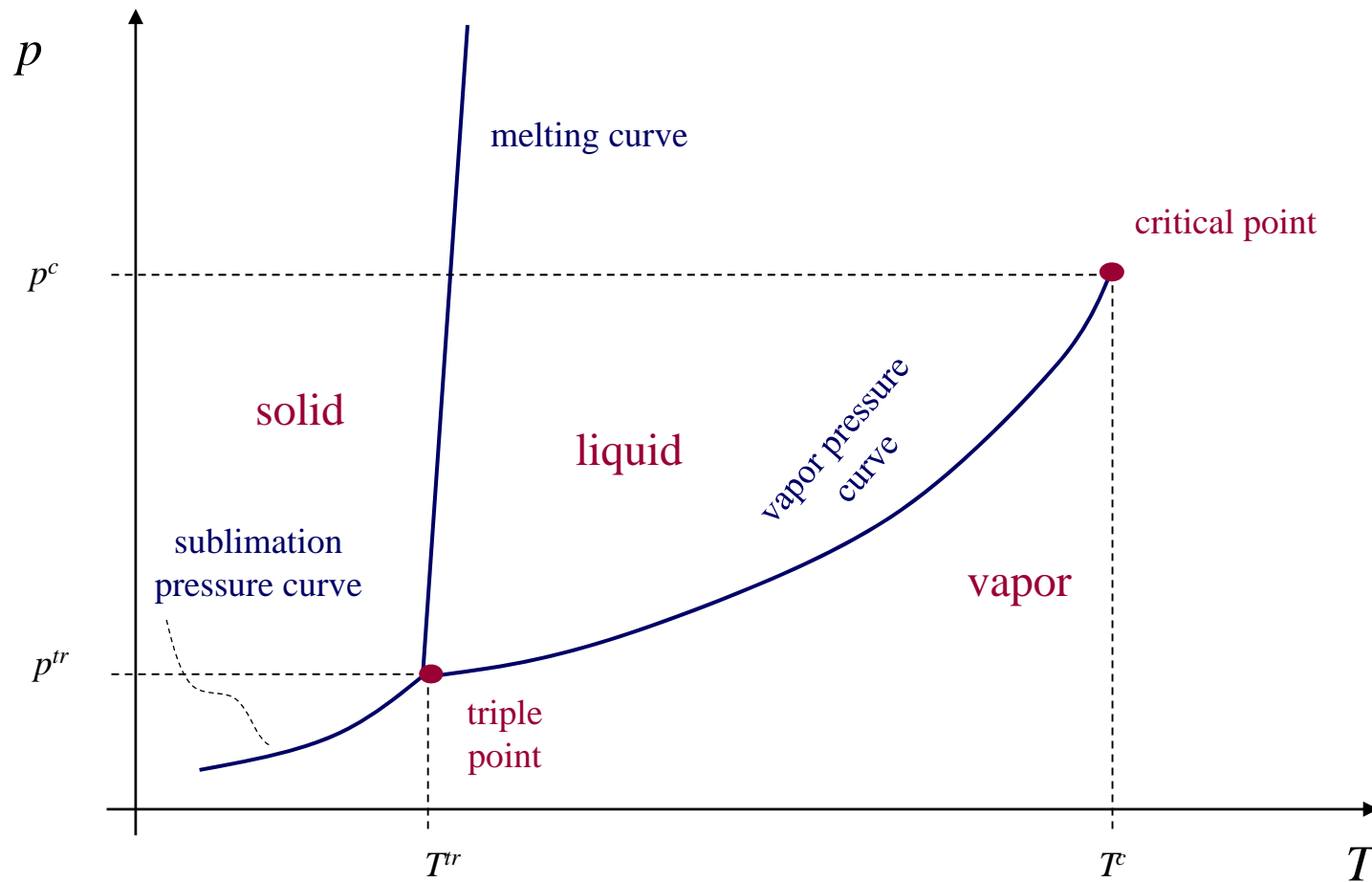
$$T^V = T^L \quad (\text{thermal equilibrium})$$

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

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

These are the conditions for equilibrium between phases I and II

# Slope of the lines in the $p, T$ diagram



# Clausius equation

evenwicht bij  $T_1, p_1$   $\mu_1^g = \mu_1^l$

evenwicht bij  $T_2, p_2$   $\mu_2^g = \mu_2^l$

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad \text{en} \quad \Delta p = p_2 - p_1$$

$$\mu_2^g = \mu_1^g + \Delta T \left( \frac{\partial \mu^g}{\partial T} \right)_p + \Delta p \left( \frac{\partial \mu^g}{\partial p} \right)_T = \mu_1^g - s^g \Delta T + v^g \Delta p$$

$$\mu_2^l = \mu_1^l + \Delta T \left( \frac{\partial \mu^l}{\partial T} \right)_p + \Delta p \left( \frac{\partial \mu^l}{\partial p} \right)_T = \mu_1^l - s^l \Delta T + v^l \Delta p$$

combineren:  $-s^g \Delta T + v^g \Delta p = -s^l \Delta T + v^l \Delta p$

oftewel:  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_{coex} = \frac{s^g - s^l}{v^g - v^l} = \frac{\Delta_{gl}s}{\Delta_{gl}v}$  (let op,  $\Delta_{gl}$  is het verschil tussen gas en vloeistof)

bij faseovergang:  $\Delta_{gl}g = \mu^g - \mu^l = \Delta_{gl}h - T\Delta_{gl}s = 0$

dus:  $\left( \frac{dp}{dT} \right)_{coex} = \frac{\Delta_{gl}h}{T\Delta_{gl}v}$  (NB geldig voor elke stof)

# Clausius-Clapeyron equation



# Clausius-Clapeyron equation

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \frac{\Delta_{gl}h}{T\Delta_{gl}v} \quad (\text{NB algemeen geldig})$$

aanname 1:  $\Delta_{gl}h$  hangt niet af van de temperatuur

aanname 2:  $\Delta_{gl}v = v^g - v^l \approx v^g$

aanname 3:  $v^g = RT / p$  (dwz dampfase is een ideaal gas)

$$\text{invullen: } \frac{1}{p} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{coex} = \left(\frac{d \ln p}{dT}\right) = \frac{\Delta_{gl}h}{RT^2}$$

$$d \ln p = \frac{\Delta_{gl}h}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta_{gl}h}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \text{oftwel} \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{gl}h}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

# Exercise 1

- Koolstofdioxide heeft een sublimatiedruk van 101.3 kPa bij  $T_1 = -78.2^\circ\text{C}$  en 202.6 kPa bij  $T_2 = -69.1^\circ\text{C}$ . Het punt waar damp, vloeistof en vaste fase met elkaar in evenwicht zijn ligt bij  $T = 216.58\text{K}$ . Maak een schatting van de tripelpuntsdruk en leg uit welke aannames u heeft gebruikt.

# Exercise 1

Gebruik Clausius-Clapeyron (aannames, zie boek 11.4)

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{gl}h}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{dus} \quad \frac{\Delta_{gl}h}{R} = 9.243 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{tripel}} &= p_2 \exp \left[ -\frac{\Delta_{gl}h}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{tripel}}} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \\ &= 202.6 \exp \left[ -9.234 * \left( \frac{1}{216.88} - \frac{1}{204.05} \right) \right] \text{ kPa} \\ &= 478 \text{ kPa} \end{aligned}$$

## Exercise 2

Dampspanningen van vloeistoffen worden vaak weergegeven door een zogenaamde Antoine-vergelijking:

$${}^{10}\log p = A - \frac{B}{T + C}$$

p: dampspanning in mm Hg (1mm Hg = 1/750 bar)

T: temperatuur in K

A,B,C: constanten

Voor thiofeen (molmassa 84 gram per mol) vindt men:

A=6.94710

B=1238.618 K

C=-52.702 K

Bereken op basis van hiervan voor thiofeen:

- De verdampingsenthalpie en –entropie bij 298K en de evenwichtsdruk
- Het verschil  $c_p^{\text{gas}} - c_p^{\text{vloeistof}}$  bij 298K en de evenwichtsdruk

Laat duidelijk zien welke aannames u hebt gebruikt!

## Exercise 2

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{coex}} = \frac{\Delta_{gl}h}{T\Delta_{gl}v} \quad \text{aanname } \Delta_{gl}v = v_g - v_l \approx v_g \approx \frac{RT}{p} \quad (\text{ideaal gas})$$

$$\text{invullen levert: } \Delta_{gl}h = RT^2 \left(\frac{d \ln p}{dT}\right)_{\text{coex}}$$

$$\text{gegeven: } \ln p = (\ln 10) \left[ A - \frac{B}{T+C} \right]$$

$$\text{dus: } \left(\frac{d \ln p}{dT}\right)_{\text{coex}} = \frac{(\ln 10)B}{(T+C)^2}$$

$$\text{invullen voor } T=298\text{K levert } \Delta_{gl}h = 34.9 \text{ kJ/mol en } \Delta_{gl}s = \Delta_{gl}h/T = 117 \text{ J/(mol K)}$$

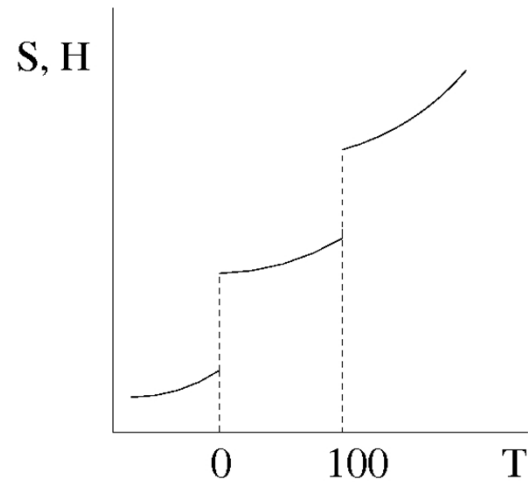
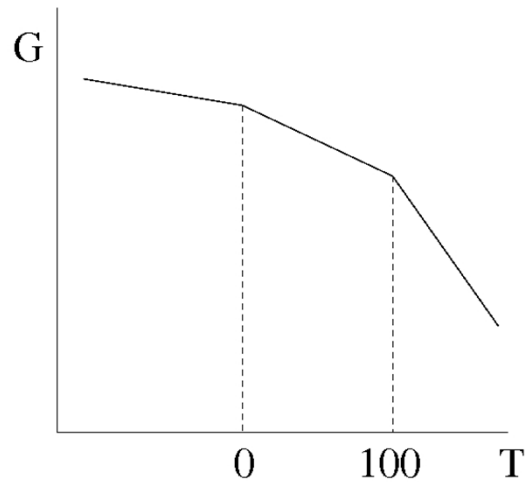
$$\begin{aligned} c_p^{\text{gas}} - c_p^{\text{vloeistof}} &= \Delta_{gl}c_p = \left(\frac{\partial \Delta_{gl}h}{\partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{RT^2 B (\ln 10)}{(T+C)^2} \right]\right)_{p,N} \\ &= RB (\ln 10) \left[ \frac{2T(T+C)^2 - 2T^2(T+C)}{(T+C)^4} \right] \end{aligned}$$

$$\text{invullen levert: } \Delta_{gl}c_p = -50 \text{ J/(mol K)}$$

## Exercise 3

- Een stuk ijs van  $-20^{\circ}\text{C}$  en 1 atm wordt langzaam opgewarmd tot  $110^{\circ}\text{C}$ . De druk blijft hierbij constant. Schets hiervoor in een grafiek het verloop van de entropie, enthalpie en Gibbs vrije energie als functie van de temperatuur. Leg uit welke gegevens er nodig zijn om  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  en  $\Delta S$  van dit proces te berekenen. Licht het antwoord toe.

# Exercise 3



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S < 0 \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} = \frac{C_p}{T} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = C_p$$

nodig voor een berekening van  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  van dit proces:

$$C_p^{\text{vast}}(T) \quad C_p^{\text{vloeistof}}(T) \quad C_p^{\text{gas}}(T) \quad \Delta H^{\text{vast-vloeistof}} \quad \Delta H^{\text{vloeistof-gas}}$$

$$\text{NB: } \Delta S^{\text{vast-vloeistof}} = \frac{\Delta H^{\text{vast-vloeistof}}}{T_{\text{smelt}}} \quad \Delta S^{\text{vloeistof-gas}} = \frac{\Delta H^{\text{vloeistof-gas}}}{T_{\text{kook}}}$$