Øving 4 - Termodynamikk

Kjapp teori

1) Totale differensial er summen av de partiellderiverte for en gitt funksjon. Gitt $f(x,y,z)$, så vil det totale differensialet være:

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

, rekkefølgen på derivasjon er likegyldig eks: $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)$

2) Totale differensial er nyttige fordi de gir ett uttrykk for sammenhengen mellom termodynamiske variabler slik at man kan regne med disse endringene

3) $dH = TdS + VdP$, $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)dU + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)dp$

$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$, $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)dV$

$dU = TdS - PdV$, $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)dV$

Disse likningene kan legges sammen for å finne et uttrykk for hvordan en av variablene vil endre seg utifra endringer i de andre variablene under en prosess. f.eks: Entropi (S)

4) Entropi måles ved å finne ett uttrykk for varmekapasiteten ved en temperatur T, i tillegg til å legge til uttrykk for eventuelle faseoverganger (fase = faseovergang)

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_{fase}} \frac{C_p(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{fase}}{T_{fase}} + \int_{T_{fase}}^{T} \frac{C_p(T)}{T}$$

C_p er ulik for de forskjellige fasene, måles med kalorimeter.

Dannelsesentropi beregnes ved samme uttrykk, men $T_0 = 0$ K. ved 3. lov er da $S=0$ når $T=0$ K, da det antas perfekt krystall ved 0 K.

Oppgave 1

$$\frac{\Delta S}{n} = \int_{233\,K}^{239,7K} \frac{C_{p,m}(l,T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{vap}}{239,7K} + \int_{239,7K}^{473K} \frac{C_{p,m}(g,T)}{T} dT$$

$$= 2,11 \text{ J/mol} + 97,03 \text{ J/mol} + 25,31 \text{ J/mol}$$

$$= 124,45 \text{ J/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta S}{n} \cdot n = 124,45 \text{ J/mol} \cdot 2 \text{ mol} \Rightarrow \underline{\underline{\Delta S = 248,9 \text{ J}}}$$

Oppgave 2

1) Ser på prosessen i 3 steg

1: $-10°C \rightarrow 0°C$

2: Vannet fryser

3: $0°C \rightarrow -10°C$

$C_p(l) = 75$ J/K·mol

$\Delta H_{fus} = 6$ kJ/mol (T_{ref})

$C_p(s) = 39$ J/K·mol

$n = 1$ mol

$$\Delta S = \int_{263K}^{273K} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{-\Delta H_{fus}}{273K} + \int_{273}^{263} \frac{C_p(s)}{T} dT$$

$$\Delta S = 2,80 \text{ J/K} - 21,98 \text{ J/K} - 1,46 \text{ J/K}$$

$$\underline{\underline{\Delta S = -20,64 \text{ J/K}}}$$

2) $$q_{omg} = -\int_{263K}^{273K} C_p(l)\,dT + \Delta H_{fus} - \int_{273K}^{263K} C_p(s)\,dT$$

$$= 5640 \text{ J}$$

$$\Delta S_{omg} = \frac{q_{omg}}{T_{omg}} = \frac{5640 \text{ J}}{263K} = 21,44 \text{ J/K}$$

$$\underline{\underline{\Delta S_{omg} = 21,44 \text{ J/K}}}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{omg} = \underline{0,8 \text{ J/K}}$$

$\Delta S_{tot} > 0 \Rightarrow$ Irreversibel, spontan prosess, det er sannsynlig

Oppgave 3

1) Uttrykket er et totalt differensial av $f(x,y,z)$ hvis:

$$\frac{\partial X(x,y,z)}{\partial y} = \frac{\partial Y(x,y,z)}{\partial x}, \quad \frac{\partial X(x,y,z)}{\partial z} = \frac{\partial Z(x,y,z)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial Y(x,y,z)}{\partial z} = \frac{\partial Z(x,y,z)}{\partial y}, \text{ og } X = \frac{\partial F}{\partial x},\ Y = \frac{\partial F}{\partial y} \text{ og } Z = \frac{\partial F}{\partial z}$$

2) i) $dP = \frac{nR}{V}dT + \frac{nRT}{V^2}dV$

$$\Rightarrow \left.\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial T} &= \frac{nR}{V} \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} + C(V) \\ \frac{\partial P}{\partial V} &= \frac{nRT}{V^2} \Rightarrow P = -\frac{nRT}{V} + C(T) \end{aligned}\right\} \Rightarrow C(V) \text{ inneholder } T \text{ eller } C(T) \text{ inneholder } V \Rightarrow \text{Ingen løsning}$$

ii) $dP = \frac{nR}{V}dT - \frac{nRT}{V^2}dV$

$$\Rightarrow \left.\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial T} &= \frac{nR}{V} \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} + C(V) \\ \frac{\partial P}{\partial V} &= -\frac{nRT}{V^2} \Rightarrow P = \frac{nRT}{V} + C(T) \end{aligned}\right\} C(V) = C(T) = 0$$

$\Rightarrow$ <u>ii) er det totale differensialet</u>

Sjekker om det også er ekstakt:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V}$$

$-\frac{nR}{V^2} = -\frac{nR}{V^2} \Rightarrow$ <u>ii er også eksakt</u>

3) For en ideell gass er $a = b = 0$, og $U = \frac{3}{2}nRT$

Det er kun mulig å gjøre dette for i) ettersom a kommer i nevner på brøkene i de andre uttrykkene

<u>i) er rett</u>

4) $U = \frac{3}{2}nRT - \frac{an^2}{V}$

$$\underline{\underline{U(T,V) \Rightarrow dU = \frac{3}{2}nR\,dT + \frac{an^2}{V^2}dV}}$$

Van der waals: $nRT = \left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb)$

setter inn for nRT i $U(T,V)$, $b=0$

$$\Rightarrow U(P,V) = \frac{3}{2}\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - 0) - \frac{an^2}{V} = \frac{3}{2}\left(PV + \frac{an^2}{V}\right) - \frac{an^2}{V}$$

$$U(P,V) = \frac{3}{2}PV + \frac{1}{2}\frac{an^2}{V}$$

$$\underline{\underline{dU(P,V) = \frac{3}{2}V\,dP + \left(\frac{3}{2}P - \frac{1}{2}\frac{an^2}{V^2}\right)dV}}$$