

Räkneövning 7: 5.6, 5.7, 5.11

Fri energi

Kommentar om entalpi & adiabatiska processer:

$$dH = \underbrace{Tds}_{=Q=0} + vdp + \underbrace{\mu dN}_{=0} = vdp$$

for kvävisstatisk adiabatisk process ofta i våra exempel

$dH=0$ enbart om $vdp=0$
 \Rightarrow i allmänhet kan vi inte säga att $dH=0$
 för adiabatiska processer, men för vissa
 processer kan vi visa att $dH=0$
 (Joule-Thomson / strypventil)

5.6 I en muskel produceras arbete genom:



a) Bestäm ΔH & ΔG (1 mol glukos, RT, 1 atm)

Tabell s. 404 - 405

	VL		HL	
	$C_6H_{12}O_6$	$6O_2$	$6CO_2 + 6H_2O$	
ΔH_f [kJ]	-1273	6 · 0	$6 \cdot (-393.51)$	$6 \cdot (-285.83)$
	-1273		-4076.04	
ΔG_f [kJ]	-910	6 · 0	$6 \cdot (-394.36)$	$6 \cdot (-273.13)$
	-910		-3788.94	

$$\Delta H = \Delta H_f(HL) - \Delta H_f(VL) = -4076.04 - (-1273) \approx -2803 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta G_f(HL) - \Delta G_f(VL) = -3788.94 - (-910) \approx -2879 \text{ kJ}$$

Negativa \rightarrow kemisk energi frigörs

c) Hur mycket värme absorberas/avges per mol glukos under processen (under ideala förhållanden)?

$Q = T\Delta S$ under ideala förhållanden

$$\left. \begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + P\Delta V \\ \Delta G &= \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \end{aligned} \right\} P, T \text{ const.}$$

$$\Rightarrow \Delta H - \Delta G = T\Delta S = Q$$

$$Q = \Delta H - \Delta G = -2803 \text{ kJ} - (-2879 \text{ kJ}) = 76 \text{ kJ}$$

$Q > 0$: värme flödar in i systemet

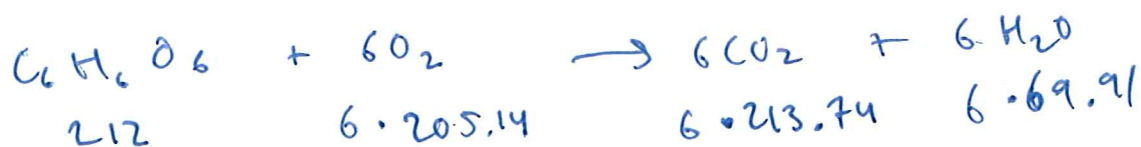
d) Använd entropikonceptet för att förklara varför värme flödar som det gör.

Vi hade $T\Delta S = 76 \text{ kJ}$

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{76 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} \approx 255 \text{ J/K}$$

Entropi ökar \rightarrow värme kan flöda in $\Delta S > \frac{Q}{T}$

Vi kan också kolla på tabell värdena



$$\Rightarrow \Delta S = 259 \text{ J/K} \quad (\approx 255 \text{ J/K})$$

$$\Delta S > 0$$

S.7 Metabolism av 1 glukos undergår resulterar i 38 ATP-molekyler. För varje söndradelad ATP sker en muskelsammandragning med genomsnittlig kraft $F = 4 \text{ pN}$ över en sträcka $\Delta x = 11 \text{ nm}$.

Beräkna verkningsgraden m.h.a förra uppgiften.

Arbete per ATP:

$$W_{\text{ATP}} = F \Delta x = 4 \cdot 10^{-12} \text{ N} \cdot 11 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 44 \cdot 10^{-21} \text{ Nm} = 4.4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Arbete per mol glukos:

$$W_{\text{tot}} = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 38 \cdot 4.4 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 1004 \text{ kJ}$$

$$\eta = \frac{W_{\text{tot}}}{W_{\text{ut}}} = \frac{1004}{2879} = 35\%$$

↑
S.6

Mer noggrant: Hur stor S är T för reaktionerna
och produktion?

$$ds = \frac{Q}{T} = \left\{ P \text{ const.} \right\} = \frac{C_p dT}{T}$$

$$S(T) = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T'} dT' = \left\{ C_p \text{ const.} \right\} = S_0 + C_p \ln \frac{T}{T_0}$$

Räkna ut G :

$$G(T) = G_0 - \int_{T_0}^T \underbrace{\left(S_0 + C_p \ln \frac{T'}{T_0} \right)}_{S(T')} dT' =$$

$$= G_0 - S_0(T - T_0) - C_p \int_{T_0}^T \ln \frac{T'}{T_0} dT' =$$

$$= G_0 - S_0(T - T_0) - C_p \left[T' \ln \frac{T'}{T_0} - T' \right]_{T_0}^T =$$

$$= G_0 - S_0(T - T_0) - C_p \left[T \ln \frac{T}{T_0} - T - \cancel{T_0 \ln \frac{T_0}{T_0}} + T_0 \right] =$$

$\cancel{T_0 \ln \frac{T_0}{T_0}} = 0$

$$= G_0 - S_0 \underbrace{(T - T_0)}_{50 \text{ K}} - C_p \underbrace{\left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right]}_{\approx 4 \text{ K for } T = 348 \text{ K}}$$

$$T_0 = 298 \text{ K}$$

S_0 är en storleksordning större än C_p för gaserna
och ungefär lika stor som C_p för H_2O ,
alltså är C_p -termen minst en storleksordning
mindre och kan där för försummas.

→ Första approximationen[†] är bra nog

$$S_0(H_2) = 130.68 \text{ J/K}$$

$$S_0(O_2) = 205.14 \text{ J/K}$$

$$S_0(H_2O) = 69.91 \text{ J/K}$$

referens värde

$$\begin{cases} G_{H_2}(75^\circ C) \approx 0 - 130.68 \cdot 50 \text{ J} = -6.5 \text{ kJ} \\ G_{O_2}(75^\circ C) \approx 0 - 205.14 \cdot 50 \text{ J} = -10 \text{ kJ} \\ G_{H_2O}(75^\circ C) \approx -237000 - 69.91 \cdot 50 \text{ J} = -240.5 \text{ kJ} \end{cases}$$

5.6

! en muskel:



a) Vad är ΔH & ΔG i den här reaktionen (för 1 mol glukos)?

Anta RT & atm tryck.

Tabell 5. 404-405! Värdena ges relativt en referensnivå, men vi ska ändå bara hitta Δ skillnader.

(kJ/mol)	$C_6H_{12}O_6$	$6O_2$	$6CO_2$	$6H_2O$
ΔH_f	-1273	6 · 0	6 · (-393,51)	6 · (-285,83)
	-1273		-4076,04	
ΔG_f	-910	6 · 0	6 · (-394,36)	6 · (-237,13)
	-910		-3788,94	

$$\Delta H = \Delta H_f(\text{efter}) - \Delta H_f(\text{innan}) = -4076,04 - (-1273) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \approx -2803 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = -3788,94 - (-910) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \approx -2879 \text{ kJ/mol}$$

Negative \rightarrow kemisk energi frigörs!

b) Hur mycket arbete kan en muskel utföra från 1 mol glukos idealt?

$$W_{\text{eff}} = -\Delta G = 2879 \text{ kJ} !$$

gult
bult

Vad för?

$$G = U + PV - TS$$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T = (\text{konst tryck & temp})$$

$$= \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

(1a h.o.)

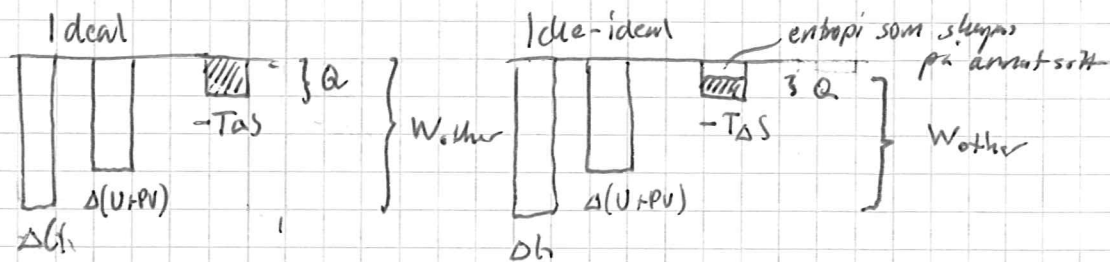
$$= Q + W + P\Delta V - T\Delta S$$

(tryck volym & entropi arbete)

$$= Q + W_{\text{other}} - P\Delta V + P\Delta V - T\Delta S$$

e)

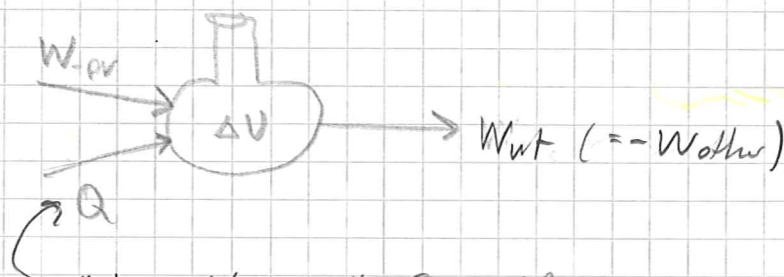
hur förändras (b) & (c) om förhållandena inte är ideal?



Arbetet som kan utföras minskar.

Mindre värme kan flöda in i systemet eftersom entropi redan skapats på annat sätt.

kl 10:43



Vi kan "släppa in" värme från omgivningen eftersom entropin ökar i systemet.

Entropiförändring i system + omgivning = 0

$$\frac{Q}{T} - \frac{Q}{T} = 0$$

Om entropi skapas på annat sätt kan

vi inte släppa in lika mycket värme,

annars skulle entropin minska, eller systemet vara i ett annat tillstånd med högre entropi

Q minskar → Energiflödet ⇒ W_out minskar

2019 H4 på 45 min

5.7

Metabolism av 1 glukos-molekyl resulterar i 38 ATP-molekyler.

För varje sönderdelad ATP sker en muskelsammanslagning med genomsnittlig kraft $F = 4 \text{ pN}$ över en sträcka $\Delta x = 11 \text{ nm}$.

Beräkna verkningsgrad med hjälp av datan och följande uppg. resultat.

Arbete per ATP:

$$W_{\text{ATP}} = F \Delta x = 4 \cdot 10^{-12} \text{ N} \cdot 11 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 44 \cdot 10^{-21} \text{ Nm} \\ = 4,4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Arbete per mol glykolis:

$$W_{\text{ATP}} = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 38 \cdot 4,4 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 1007 \text{ kJ}$$

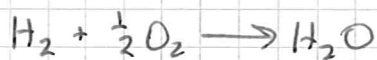
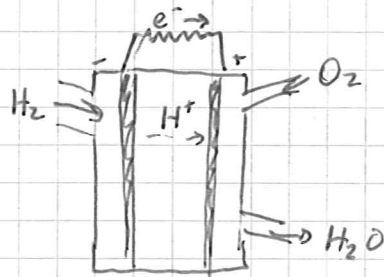
"efficiency"

$$\eta = \frac{1007}{2871} = 35\% \leftarrow 5.6$$

löst? Ingen värmeutvin!

5.11

En bränslecell arbetar vid 75°C och atm.-tryck. Vad är
maximalt arbete vi kan ta ut?



- (a) ~~Vill ha ställnad~~ ^{Uppskatta skillnaden} i Gibbs fria energi mellan produkt och reaktanter. Problem: Vår tabell gäller för 25°C .

Hur beror G på T ?

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + VdP + PdV - TdS - SdT \quad (1)$$

Termodynamiska identiteten för U :

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (2)$$

Sätt in (2) i (1):

$$\begin{aligned} dG &= TdS - PdV + \mu dN + VdP + PdV - TdS - SdT \\ &= -SdT + VdP + \mu dN \end{aligned}$$

P, N konst.

$$dG = -SdT$$

$$G(T) = G_0 - \int_{T_0}^T SdT \quad \uparrow \quad G_0 - S_0(T - T_0)$$

slarvigt,
men nästan rätt

7. Termodynamiska potentialer

Föreläsning

Termodynamiska potentialer samt dess relation till jämvikt och tillgängligt arbete; Gibbs och Helmholtz fria energi.

Avsnitt: 5.1-5.2

Läs, träna och begrunda

För ett helt isolerat system gäller att entropin är maximal i jämvikt. Ofta vill man dock studera system som inte är helt isolerade. De kan t.ex. vara i termisk kontakt med en omgivning och ha konstant temperatur istället för konstant energi. Man inför då hjälpstorheter, så kallade termodynamiska potentialer. Dessa är viktiga och användbara. De har två viktiga egenskaper. Dels ges det termodynamiska jämviktstillståndet av minimum av motsvarande termodynamiska potential och dels gäller att det arbete som ett system kan utföra ges av minskningen av motsvarande termodynamiska potential.

Den viktigaste termodynamiska potentialen är Gibbs fria energi,

$$G \equiv U - TS + PV$$

För ett system vid konstant temperatur och tryck gäller att Gibbs fria energi har minimum vid jämvikt

$$\Delta G \leq 0, \quad \text{då } \Delta T = 0, \Delta P = 0$$

Vidare gäller att det arbete W_{ut} som är tillgängligt för nyttigt arbete ges av minskningen av Gibbs fria energi,

$$W_{ut} \leq -\Delta G, \quad \text{då } \Delta T = 0, \Delta P = 0$$

Den termodynamiska identiteten kan skrivas om på formen

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

vilket medför att

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

Genom att utnyttja att deriveringsordningen inte spelar någon roll för blandade partiella derivator kan man härleda Maxwell-relationen,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Notera att i högerleden står storheter som är förhållandevis enkla att experimentellt bestämma. Ett annat exempel är

$$C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa_T}$$

Denna relation är användbar då man önskar bestämma C_V eftersom C_P , β och κ_T är enklare att experimentellt bestämma.

Läs och begrunda avsnitten 5.1 och 5.2. Öva på problem 5.12 och 5.21. Vi återkommer med fler tillämpningar av Gibbs fria energi i avsnitten 5.3-5.6.

Rekommenderade uppgifter

Instudering: 5.12, 5.21

Räkneövning: 5.6, 5.7, 5.11

Hemarbete: 5.4, 5.5, 5.10, T131025.3

← ganska mycket till över

Facit till utvalda problem

5.4 1.23 eV

5.5 (a) $\Delta H = -890.36$ kJ, $\Delta G = -817.90$ kJ (b) 818 kJ (c) 72 kJ
(d) 1.06 eV

5.6 (a) $\Delta H = -2803$ kJ, $\Delta G = -2879$ kJ (b) 2879 kJ (c) 76 kJ into the system (d) the system gains 262 J/K of entropy during the reaction (e) ΔH and ΔG the same, but the amount of work is less

5.7 about 35 %

5.10 G is reduced by about 350 J; you have to increase the pressure by about 200 bars

5.11 (a) G = -6.55 kJ, -10.25 kJ, -240.5 kJ for H₂, O₂, H₂O
(b) 229 kJ (cf with 237 kJ at room temperature)

5.12 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$; $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

5.14 1% respektive 13%

5.21 C extensiv, c intensiv

7. Termodynamiska potentialer

Föreläsning

Termodynamiska potentialer samt dess relation till jämvikt och tillgängligt arbete; Gibbs och Helmholtz fria energi.

Avsnitt: 5.1-5.2

Läs, träna och begrunda

För ett helt isolerat system gäller att entropin är maximal i jämvikt. Ofta vill man dock studera system som inte är helt isolerade. De kan t.ex. vara i termisk kontakt med en omgivning och ha konstant temperatur istället för konstant energi. Man inför då hjälpstorheter, så kallade termodynamiska potentialer. Dessa är viktiga och användbara. De har två viktiga egenskaper. Dels ges det termodynamiska jämviktstillståndet av minimum av motsvarande termodynamiska potential och dels gäller att det arbete som ett system kan utföra ges av minskningen av motsvarande termodynamiska potential.

Den viktigaste termodynamiska potentialen är Gibbs fria energi,

$$G \equiv U - TS + PV$$

För ett system vid konstant temperatur och tryck gäller att Gibbs fria energi har minimum vid jämvikt

$$\Delta G \leq 0, \quad \text{då } \Delta T = 0, \Delta P = 0$$

Vidare gäller att det arbete W_{ut} som är tillgängligt för nyttigt arbete ges av minskningen av Gibbs fria energi,

$$W_{ut} \leq -\Delta G, \quad \text{då } \Delta T = 0, \Delta P = 0$$

Den termodynamiska identiteten kan skrivas om på formen

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

vilket medför att

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

Genom att utnyttja att deriveringsordningen inte spelar någon roll för blanda partiella derivator kan man härleda Maxwell-relationen,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Notera att i högerleden står storheter som är förhållandevis enkla att experimentellt bestämma. Ett annat exempel är

$$C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa_T}$$

Denna relation är användbar då man önskar bestämma C_V eftersom C_P , β och κ_T är enklare att experimentellt bestämma.

Läs och begrunda avsnitten 5.1 och 5.2. Öva på problem 5.12 och 5.21. Vi återkommer med fler tillämpningar av Gibbs fria energi i avsnitten 5.3-5.6.

Rekommenderade uppgifter

Instudering: 5.12, 5.21

Räkneövning: 5.6, 5.7, 5.11

Hemarbete: 5.4, 5.5, 5.10, T131025.3

Facit till utvalda problem

5.4 1.23 eV

5.5 (a) $\Delta H = -890.36$ kJ, $\Delta G = -817.90$ kJ (b) 818 kJ (c) 72 kJ
(d) 1.06 eV

5.6 (a) $\Delta H = -2803$ kJ, $\Delta G = -2879$ kJ (b) 2879 kJ (c) 76 kJ into the system (d) the system gains 262 J/K of entropy during the reaction (e) ΔH and ΔG the same, but the amount of work is less

5.7 about 35 %

5.10 G is reduced by about 350 J; you have to increase the pressure by about 200 bars

5.11 (a) G = -6.55 kJ, -10.25 kJ, -240.5 kJ for H₂, O₂, H₂O
(b) 229 kJ (cf with 237 kJ at room temperature)

5.12 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$; $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

5.14 1% respektive 13%

5.21 C extensiv, c intensiv

Termodynamik och statistisk fysik:

Räkneövning 7 - Termodynamiska potentialer

Anders Lindman

September 15, 2016

Den här räkneövningen behandlar

- Termodynamiska identiteter
- Gibbs fria energi vid kemiska reaktioner.

Tabellvärdena vi behöver är

- H_2O : $\Delta_f H = -285.83 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f G = -237.13 \text{ kJ/mol}$
- CO_2 : $\Delta_f H = -393.51 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f G = -394.36 \text{ kJ/mol}$
- O_2 : $\Delta_f H = 0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f G = 0 \text{ kJ/mol}$
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: $\Delta_f H = -1273 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f G = -910 \text{ kJ/mol}$

Med dessa värdena får vi

$$\Delta H = -2803 \text{ kJ}$$

och

$$\Delta G = -2879 \text{ kJ}$$

Att dessa värden är negativa betyder att det frigörs kemisk energi ur reaktionen.

c)

Fråga:

Hur mycket värme absorberas eller avges av ämnena per mol glukos under processen om vi fortfarande antar ideala förhållanden? (Klargör i vilken riktning värmets flödar.)

Lösning:

Under ideala förhållanden är $Q = T\Delta S$.

Vi får således att

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - Q$$

Värmet ges då av skillnaden mellan ΔG och ΔH

$$Q = \Delta H - \Delta G$$

Med värdena vi räknade ut i uppgift a) bestäms värmets till

$$Q = -2803 - (-2879) \text{ kJ} = 76 \text{ kJ}$$

Q är positivt vilket innebär att värme flödar in i systemet.

d)

Fråga:

Använd entropikonceptet för att förklara varför värme flödar i den riktning den gör.

Lösning:

I tabellen är entropin angiven för varje ämne.

- H_2O : $S = 69.91 \text{ J/K mol}$
- CO_2 : $S = 213.74 \text{ J/K mol}$
- O_2 : $S = 205.14 \text{ J/K mol}$
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: $S = 212 \text{ J/K mol}$

Förändringen i entropi kan därmed beräknas enligt

$$\Delta S = 6S_{\text{H}_2\text{O}} + 6S_{\text{CO}_2} - 6S_{\text{O}_2} - S_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 259 \text{ J/K}$$

Då entropin i systemet ökar under reaktionen kan värme flöda in i systemet.

Under ideala förhållanden så gäller att

$$Q = T\Delta S = 298 \cdot 259 \text{ J} = 77 \text{ kJ}$$

Detta är ungefär lika mycket som resultatet i uppgift c).

Skillnaden beror på osäkerhet i tabellvärdena.

Uppgift 5.7

Fråga:

Metabolismen av en glykos molekyl sker i flera steg och resulterar i skapandet av 38 st ATP-molekyler.

Varje ATP-molekylerna som skapats sönderdelas sedan och då sker en muskelsammandragning (Lång beskrivning i uppgiftsformuleringen).

Sammandragningen sker med en genomsnittlig kraft på

$$F = 4 \text{ pN}$$

över ett avstånd på

$$\Delta x = 11 \text{ nm.}$$

Beräkna muskelns verkningsgrad med hjälp av den här datan samt resultaten från föregående uppgift.

Verkningsgraden ges av kvoten mellan det faktiska arbetet och det maximalt möjliga arbetet.

Lösning:

Från föregående uppgift så har vi att en mol glykos mer

$$W_{\text{max}} = 2879 \text{ kJ}$$

Vidare så är arbete som utförs av en sammandragning

$$W_s = F\Delta x = 4 \cdot 10^{-12} \cdot 11 \cdot 10^{-9} \text{ J} = 4.4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

Varje glukosmolekyl ger upphov till 38 st sammandragningar vilket innebär att metabolismen av en mol glukos utför ett arbete på

$$W_{\text{tot}} = 38N_A W_s = 38 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 4.4 \cdot 10^{-20} \text{ J} \approx 1007 \text{ kJ}$$

Vi kan nu beräkna muskelns verkningsgrad enligt

$$e = \frac{W_{\text{tot}}}{W_{\text{max}}} = \frac{1007}{2879} \approx 0.35 = 35\%$$

där G_0 och S_0 är värdena för dessa storheter vid $T_0 = 25\text{ °C}$.

Med värdena i tabellen får vi

$$G_{\text{H}_2}(75\text{ °C}) = 0 - 130.68 \cdot 50\text{ J} \approx -6.5\text{ kJ}$$

$$G_{\text{O}_2}(75\text{ °C}) = 0 - 205.14 \cdot 50\text{ J} \approx -10\text{ kJ}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O}}(75\text{ °C}) = -237000 - 69.91 \cdot 50\text{ J} \approx -240.5\text{ kJ}$$

Om man vill göra det mer noggrant kan man använda sig av värmekapaciteten och beräkna $S(T)$ enligt

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

Vilket ger

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_1}{T_0}$$

En första (grov) approximation för att uppskatta felet är att använda entropiökning vid mitten av temperaturintervallet ($T = 50\text{ °C}$) som ett medelvärde.

Med värden från tabellen för C_p får vi då

$$\Delta S_{\text{H}_2}(50\text{ °C}) = 2.3\text{ J/K mol}$$

$$\Delta S_{\text{O}_2}(50\text{ °C}) = 2.4\text{ J/K mol}$$

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}(50\text{ °C}) = 6.1\text{ J/K mol}$$

Felet i S som vi har här är således runt 2-6 J/K vilket ger att felet i G är i storleksordning $\sim 0.1\text{ kJ}$ då $\Delta T = 50\text{ K}$.

Gör feluppskattningen mer tydlig