

Eks 2: Grafitt og diamant

- Hva er mest stabilt ved normale betingelser?
- Hvor stort trykk gjør grafitt og diamant like stabile?

Løsn 2: • Tabellverdier gir $\Delta_f G^\circ = 0$ for grafitt og $\Delta_f G^\circ = 2.9 \text{ kJ/mol}$ for diamant. Dus, grafitt er "standard tilstand" for karbon, og mer stabilt enn diamant.

• Fra s. 67: $V = (\partial G / \partial p)_T \Rightarrow dG = V \cdot dp$

$$\Rightarrow G(p) = G(p_0) + V \cdot (p - p_0) \quad ; \quad p_0 = 1 \text{ atm} \quad ; \quad V \approx \text{konst.}$$

Vi trenger molare volum for grafitt og diamant.

Massetettheter: $\rho_g = 2.3 \text{ g/cm}^3$; $\rho_d = 3.5 \text{ g/cm}^3$

Molar masse: $m_g = m_d = m_c = 12 \text{ g/mol}$

\Rightarrow Molare volum: $V_g = m_g / \rho_g = 5.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$V_d = m_d / \rho_d = 3.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Like stabile når $G_g(p) = G_d(p)$:

$$p = p_0 + \{G_d(p_0) - G_g(p_0)\} / \{V_g - V_d\}$$

$$= p_0 + \{2.9 \text{ kJ/mol}\} / \{1.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}\}$$

$$= p_0 + 1.6 \cdot 10^9 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} = \frac{1.6 \cdot 10^4 \text{ atm}}{\underset{= \text{Pa}}{\text{Pa}}}$$

- Første ^(publisert!) syntetiske diamanter ble produsert av General Electric i desember 1954, med trykk opp mot 10^5 atm .

Aller første av ASEA i Stockholm i februar 1953, med trykk $8.4 \cdot 10^4 \text{ atm}$. (Publisert etter GE.)

- Diamanter er stabile (og varer evig): Høy energibarriere hindrer spontan omvandling til grafitt.

5.3 Maksimalt arbeid: Eksergi [LHL 17.7]

(71)

Hva er maksimalt nyttig arbeid, W_{\max} , et system kan utføre i omgivelser med gitt trykk p_0 og temperatur T_0 ?

NB: Her anses arbeidet $p_0 \Delta V$ ved (en eventuell) utvidelse mot det omgivende trykket p_0 ikke som "nyttig arbeid". Dvs:

$$Q = \Delta U + p_0 \Delta V + W_{\max} \quad (1.\text{lov for systemet})$$

W_{\max} oppnås med reversibel prosess mot likevekt.
Da er

$$\Delta S_{\text{tot}} = 0, \text{ dvs } \underbrace{\Delta S}_{\text{systemet}} + \underbrace{\Delta S_0}_{\text{omgivelsene}} = 0$$

Som s. 68: $\Delta S_0 = -Q/T_0$, da omgivelsene er i likevekt

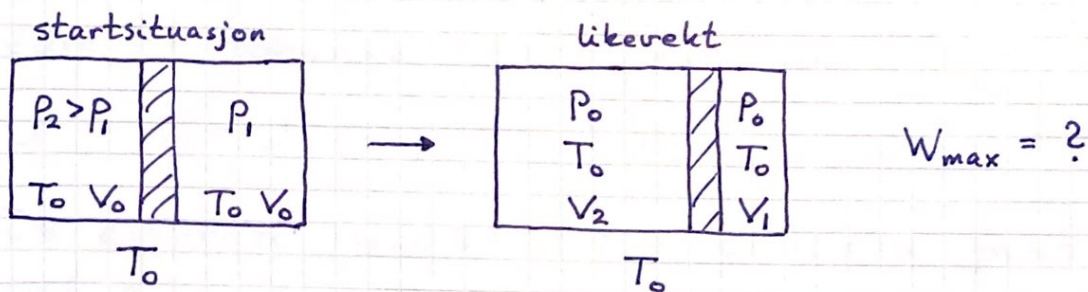
$$\Rightarrow \Delta S = -\Delta S_0 = Q/T_0 \Rightarrow Q = T_0 \Delta S$$

Dermed:

$$\begin{aligned} W_{\max} &= T_0 \Delta S - \Delta U - p_0 \Delta V \\ &= -\Delta (U + p_0 V - T_0 S) \\ &= -\Delta G \end{aligned}$$

Med andre ord: $W_{\max} = G_{\text{start}} - G_{\text{slutt}}$

Eks: Reversibel ^{isoterm} trykkutjevning mellom to ideelle gasser (72)



Løsn: Systemet tilsvarende gass 1 og gass 2 samlet.

$$2V_0 = V_2 + V_1 \Rightarrow \Delta V = 0$$

$$U = U(T) \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Rightarrow W_{\max} = -\Delta G = T_0 \Delta S = T_0 (\Delta S_2 + \Delta S_1)$$

Fra før: $dS = C_V dT/T + (\partial p / \partial T)_V dV = nR \frac{dV}{V} \quad (dT=0)$

$$\Rightarrow W_{\max} = T_0 R \left(n_2 \ln \frac{V_2}{V_0} + n_1 \ln \frac{V_1}{V_0} \right)$$

$$n_2 R T_0 = P_2 V_0 = P_0 V_2 ; \quad V_2 / V_0 = P_2 / P_0$$

$$n_1 R T_0 = P_1 V_0 = P_0 V_1 ; \quad V_1 / V_0 = P_1 / P_0$$

$$\Rightarrow (P_2 + P_1) V_0 = P_0 (V_2 + V_1) = 2 P_0 V_0 \Rightarrow P_0 = (P_2 + P_1) / 2$$

$$\Rightarrow W_{\max} = P_2 V_0 \ln \frac{2P_2}{P_2 + P_1} + P_1 V_0 \ln \frac{2P_1}{P_2 + P_1}$$

Gass 2 mottar varme $Q_2 = T_0 \Delta S_2$ fra omgivelsene og utfører positivt arbeid W_2 .

Gass 1 avgir varme $Q_1 = T_0 \Delta S_1$ til omgivelsene og utfører negativt arbeid W_1 .

Netto varme mottatt fra omgivelsene omsettes i nyttig arbeid,

$$W_{\max} = Q_2 + Q_1 = W_2 + W_1.$$

Legendretransformasjon og variabelskifte

Med $U(S, V)$ og $dU = TdS - pdV$ som utgangspunkt kan H , F og G begrunnes med et ønske om variabelskifte, som oppnås med en Legendretransformasjon. Generelt:

Har $f(x, y)$ med $df = udx + vdy$; $u = \frac{\partial f}{\partial x}$, $v = \frac{\partial f}{\partial y}$
 Ønsker $g(u, y)$, som oppnås med

$$g = f - u \cdot x$$

\nwarrow ny funksjon \uparrow oppr. funksjon \nwarrow ny variabel \swarrow oppr. variabel

Dermed:

$$dg = df - udx - xdu = vdy - xdu$$

dvs $g = g(u, y)$ med $x = -\partial g / \partial u$, $v = \partial g / \partial y$

Entalpi: Ønsker $H(S, p)$. Oppnås med $H = U - (-p) \cdot V$.

$$dH = dU + p dV + V dp = T dS + V dp$$

$$H = H(S, p) \text{ med } T = (\partial H / \partial S)_p, \quad V = (\partial H / \partial p)_S$$

Helmholtz: Ønsker $F(T, V)$. Oppnås med $F = U - T \cdot S$.

$$dF = dU - T dS - S dT = -p dV - S dT$$

$$F = F(T, V) \text{ med } p = -(\partial F / \partial V)_T, \quad S = -(\partial F / \partial T)_V$$

Gibbs: Ønsker $G(p, T)$. Oppnås med $G = F - (-p) \cdot V$

$$dG = dF + p dV + V dp = -S dT + V dp$$

$$G = G(p, T) \text{ med } V = (\partial G / \partial p)_T, \quad S = -(\partial G / \partial T)_p$$