

Notater til forelesningene i BIT 390 Energifysikk 25.08 2011

Tillegg og kommentarer til læreboken *Fysikk og energiresurser* av Øyvind Holter, Finn Ingebretsen og Hugo Parr (3. utgave, 2010).

1.3.4

Litt repetisjon av *entalpi*, H , og *Gibbs' frie energi* (fri entalpi), G : For enkelhets skyld antar vi at arbeidet er pV -arbeid, så $\delta W = p dV$. Vi definerer da entalpi som $H = U + pV$ og lign. (1.2b) gir:

$$dH = dU + d(pV) = TdS - pdV + Vdp + pdV = TdS + Vdp. \quad (1.16a)$$

Tilsvarende for Gibbs' fri energi, $G = H - TS = U + pV - TS$, får vi

$$dG = dH - d(TS) = TdS + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp. \quad (1.17a)$$

Vi ser at for en enkelt substans som er i likevekt ved konstant trykk og temperatur, gjelder $dG = 0$. Dette er altså likevektsbetingelsen for prosesser som foregår under disse betingelsene, dvs. for de fleste naturlige og industrielle prosesser. Spesielt er det betingelsen for *faselikevekt*, f. eks. likevekt mellom fast tilstand og væske eller mellom væske og gass.

Et tredje viktig termodynamisk potensial er (Helmholtz') *frie energi*: $F = U - TS$ ($= G + pV$). Da blir:

$$dF = dU - d(TS) = TdS - \delta W - TdS - SdT = -SdT - \delta W. \quad (1.17b)$$

I tillegg til mange andre anvendelser har F fått fornyet aktualitet når det gjelder ideen om bærekraftig energi: Vi ønsker å produsere energi, dvs. nyttig arbeid δW , uten å varme opp omgivelsene, slik at $dT = 0$. Da blir $\delta W = dF$, dvs. det er F som angir det nyttbare energiinnholdet under denne betingelsen. Dette er opphavet til navnet "fri" (i betydningen tilgjengelig) energi.

Tabellene som oppgir verdiene for *standard termodynamiske egenskaper* for kjemiske stoffer er basert på visse konvensjoner. Det er valgt et standard trykk, atmosfæretrykket ($p_0 = 101.325$ kPa) og en standard temperatur, ofte $T_0 = 25^\circ\text{C} = 298.15$ K. I denne tilstanden er grunnstoffene i sin normale stabile aggregattilstand (krystallinsk form for faste stoffer, H_2 , O_2 , C (grafitt) osv) tilordnet verdiene $\Delta H^\theta = \Delta G^\theta = 0$, mens entropien ΔS^θ bestemmes eksperimentelt.

Fordi det dreier seg om *tilstandsfunksjoner*, er endringene ΔH , ΔG og ΔS uavhengige av den faktiske kjemiske prosessen som foregår, så lenge begynnelses- og sluttproduktene, samt trykk og temperatur, er de samme. Dette betyr at vi kan tenke oss en vilkårlig prosess som delt opp i to: Først spaltes molekylene opp i de enkelte grunnstoffene (i standardtilstanden), som så reagerer og danner sluttproduktene. Det er følgelig tilstrekkelig å bestemme og tabulere verdiene av ΔH^θ , ΔG^θ og ΔS^θ for forskjellige stoffer ut fra reaksjonsvarmen som måles i kjemiske reaksjoner som danner stoffene fra grunnstoffene, enten direkte eller indirekte. ΔH^θ kalles også *dannelsesvarmen*.

For en vilkårlig kjemisk reaksjon, f. eks.:



der A, B, C og D er kjemiske forbindelser, så finner vi endringen i H og G i reaksjonen (i tilstanden p_0 , T_0) fra de tabulerte verdiene som:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_C^\theta + \Delta H_D^\theta - \Delta H_A^\theta - \Delta H_B^\theta, \\ \Delta G &= \Delta G_C^\theta + \Delta G_D^\theta - \Delta G_A^\theta - \Delta G_B^\theta, \end{aligned} \quad (1.18b)$$

der indeksen i på ΔH_i^θ og ΔG_i^θ identifiserer stoffet. $Q_{max} = -\Delta H$ kalles *reaksjonsvarmen* i prosessen. Legg merke til de respektive fortegnene for bidragene på henholdsvis høyre og venstre side av reaksjonsligningen (1.18a). Det er lett å se hvordan denne ligningen må forandres dersom reaksjonen involverer flere eller færre stoffer. Legg merke til at reaksjonsvarmen er oppgitt pr mol (evt pr kmol). Det er dette som gjør lign. (1.18b) såpass enkel.

Dersom det er n_A molekyler av stoff A osv som inngår i reaksjonsligningen:

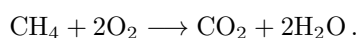


får vi tilsvarende:

$$\begin{aligned} \Delta H &= n_C \Delta H_C^\theta + n_D \Delta H_D^\theta - n_A \Delta H_A^\theta - n_B \Delta H_B^\theta, \\ \Delta G &= n_C \Delta G_C^\theta + n_D \Delta G_D^\theta - n_A \Delta G_A^\theta - n_B \Delta G_B^\theta. \end{aligned} \quad (1.18d)$$

Eksempel.

Boken (s. 11) illustrerer slike beregninger med forbrenning av metan, som er hovedbestanddelen av naturgass:



Vi får da:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{CO}_2}^\theta + 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\theta - \Delta H_{\text{CH}_4}^\theta - 2\Delta H_{\text{O}_2}^\theta, \quad (1.18e)$$

og med tilsvarende formler for ΔG og ΔS . Hvis vi setter inn tallverdiene fra tabell 1.1, får vi resultatene i første linje i tabell 1.2.

Størrelsene i tabell 1.1 og 1.2 er, som sagt, molare størrelser. Når vi har behov for verdier per masse, må vi regne om ved å bruke molekylmassen, M (enhet g/mol = kg/kmol). For eksempel er molekylmassen til metan $M = 16.04$ g/mol, så reaksjonsvarmen $\Delta H = 802.7$ kJ/mol vi nettopp fant tilsvarer:

$$\Delta \tilde{H} = \Delta H/M = 50.04 \text{ kJ/g} \quad (\text{pr g CH}_4).$$

Forbrenningsvarme. Reaksjonsvarmen i en forbrenningsprosess kalles ofte *forbrenningsvarmen* eller *varmeverdien*. Ovenfor ble det sagt at standard termodynamiske egenskaper er definert i forhold til en standard aggregattilstand for stoffene i reaksjonen. Når det gjelder forbrenningsvarme er (minst) to forskjellige konvensjoner i bruk. Den *høyere forbrenningsvarmen/varmeverdien* (engelsk "Higher Heating Value", HHV), stemmer med definisjonen ovenfor, og antar at alle reaksjonsproduktene kjøles ned til brenselets opprinnelige temperatur i prosessen. I praksis skjer dette ofte utenfor det systemet vi betrakter, i det røykgasser og vanddamp forlater systemet mens de ennå har høy temperatur. Dette er spesielt viktig for vanddampen, fordi vann under standardbetingelser er flytende, og har en høy fordampningsvarme/kondensasjonsvarme. For å slippe å korrigere for fordampningsvarmen hver gang, opererer man derfor også, særlig i USA, med en *lavere forbrenningsvarme/varmeverdi* ("Lower Heating Value", LHV), hvor det antas at vanddampen forblir i gassform. Forskjellen mellom de to verdiene er altså lik fordampningsvarmen til vannet i slutttilstanden. Denne er $\Delta H_{fg} = 40.5$ kJ/mol ved $0T = 25^\circ\text{C}$. I tillegg kommer korreksjoner for varmekapasiteten til gassene, men disse er små. Ved bruk av tabeller, må man være oppmerksom på denne forskjellen. I tabell (1.1) i læreboken er standard termodynamiske egenskaper både for vann og vanddamp oppført.

Tillegg.

Beregningen av temperaturen der reaksjonen går motsatt vei er meget grov, fordi, trass i hva boken sier, ΔH^θ og ΔS^θ varierer sterkt ved temperaturforskjeller på flere tusen grader. Verdiene for temperaturene for termisk dissosiasjon som er angitt i boken er da også altfor høye. Basert på hva vi har lært i termodynamikken, er det ikke så vanskelig å forbedre uttrykkene.

Vi husker ([A1, avsnitt 5.6]) at varmekapasiteten ved konstant trykk, C_p , er definert som:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.19a)$$

I mange tilfeller kan vi kan regne at C_p er tilnærmet konstant, dersom temperaturendringene ikke er for store. Da kan vi tilnærmet skrive Δ^θ som funksjon av T som:

$$\Delta H^\theta(T) \approx \Delta H^\theta + C_p(T - T_0), \quad (1.19b)$$

der ΔH^θ er verdien tabulert i tabell (1.1). Dette uttrykket gjelder selv om p ikke er konstant. Merk at siden vi opererer med molar entalpi, er C_p den *molare* varmekapasiteten. Vi husker at for mono-, di- og triatomære gasser ved ikke for høye temperaturer er C_p henholdsvis $\frac{5}{2}R$, $\frac{7}{2}R$ og $\frac{9}{2}R$, der $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ er den *universelle* (molare) gasskonstanten.

For å finne hvordan Gibbs' frie energi forandrer seg med temperaturen for (tilnærmet) ideale gasser må vi være forsiktige, fordi H^θ , ΔS^θ og ΔG^θ ikke er absolutte verdier, men bare differenser i forhold til en standardtilstand. Det enkleste er kanskje å utnytte $dG = -SdT + Vdp$. For entropien til en ideal gass kan vi bruke uttrykket [A1, avsnitt 8.10]:

$$\Delta S^\theta(T) \approx \Delta S^\theta + C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}. \quad (1.20a)$$

For en isobar prosess ($p = p_0$, $dp = 0$) gir dette for hver gass for seg ($\Delta G^\theta = \Delta G^\theta(T_0)$):

$$\begin{aligned} \Delta G^\theta(T) &= \Delta G^\theta - \int_{T_0}^T S(T, p_0) dT = \Delta G^\theta - \int_{T_0}^T \left[\Delta S^\theta + C_p \ln \frac{T}{T_0} \right] dT \\ &= \Delta G^\theta - (T - T_0)\Delta S^\theta - C_p \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right] \\ &= \Delta G^\theta - (T - T_0)(\Delta S^\theta - C_p) - C_p T \ln \frac{T}{T_0}. \end{aligned}$$

For inkompressible stoffer, dvs. de fleste faste stoffer og væsker, gjelder med god tilnærmelse $C_p = C_V = C$ (C_V er varmekapasiteten ved konstant volum). For mange krystallinske stoffer gjelder tilnærmet **Dulong-Petit's lov**: $C \approx 3R$.

Endelig bør det vel føyes til at det ikke finnes noen *skarp* overgangstemperatur der en kjemisk reaksjon skifter retning. Akkurat som vi kan ha likevekt mellom væskefasen og dampfasen ved temperaturer under kokepunktet, har vi en kjemisk likevekt mellom konsentrasjonene av stoffene på de to sidene av reaksjonsligningen. Det som skjer når vi endrer temperaturen, er at denne likevekten gradvis forskyves.