10

Entropi, arbeid fra varme og likevekt

Tillegg til kompendium i Prosessteknikk
Sigurd Skogestad
26 Apr 1998

Vi har forløpig holdt oss unna entropi fordi det er et begrep som de fleste finner vanskelig. Men det er likevel et helt fundamentalt begrep innen termodynamikken som vi trenger for å komme videre. Det er blant annet basisen for å utlede alle likevektsbetingelser som vi bruker.

10.1 Innledning

Fra efaring vet vi følgende

- Varme overføres fra et varmt til et kaldt legeme (men ikke omvendt)
- En ball som spretter vil til slutt falle til ro (men en ball i ro vil ikke plutselig begynne å sprette)
- Hvis vi heller etanol i vann vil det blandes (men etanol vil ikke av seg selv skille seg fra en etanol-vann blanding)

Alle disse prosessene (og alle andre naturlige prosesser) er *irreversible*. Hvis vi kjører en film, så kan vi bruke vår erfaring om naturlige prosesser til å si med sikkerhet om filmen spilles forlengs eller baklengs.

Finnes det et felles kvantifisert mål som forklarer retningen på alle disse prosessene? Ja, vi kan se på *entropien* S. Entropien er et et mål for *graden av uorden* som øker for alle naturlige prosesser (kanskje ikke lokalt, men i hvert fall i universet som helhet, dvs. for system med omgivelser). Noe mer presist går alle naturlige prosesser mot en mer sannsynlig tilstand, og det er nå en gang slik (som vi alle har erfart fra dagliglivet) at tilstanden med mest uorden (minst struktur) er den mest sannsynlige.

10.2 Tilstandsfunksjoner

Entropien S er en tilstandsfunksjon så la oss først definere hva en tilstandsfunksjon er.

> En **tilstandsfunksjon** ("egenskap") er en variabel (funksjon) som kun avhenger av systemets tilstand (trykk, volum, sammensetning). Verdien av en tilstandsfunksjon er uavhengig av hvordan systemet har kommet til sin tilstand.

Hvis vi betrakter et system med konstant sammensetning så kan dette formuleres matematisk som (her for indre energi)

$$U = f_1(p, V)$$

Andre tilstandsfunksjoner er temperatur, tetthet, indre energi U, entalpi H og entropi S.

Dette betyr at hvis man starter i en tilstand 1 (f.eks. 1 bar, 5m^3), går til tilstand 2 (f.eks. 2 bar, 5 m^3) (kanskje ved å tilføre varme), videre til tilstand 3 (f.eks. 2 bar, 3 m^3) (kanskje ved å tilføre arbeide), og så går tilbake til tilstand 1 (1 bar, 5m^3) (kanskje ved å ta ut arbeide og samtidig kjøle), så er verdien av alle de tilstandsvariable uendret. Dette skrives ofte på formen (her for indre energi)

$$\oint dU = 0$$

Uavhengige variable

Over benyttet vi p og V som uavhengige variable ("koordinater"). Men vi kan også velge andre kombinasjoner av to tilstandsvariable som de uavhengige variable (et annet koordinatsystem), f.eks.vi kan velge p og S, p og H, S og H, p og T osv. Vi kan da skrive

$$U = f_2(p, S) = f_3(p, H) = f_4(S, H) = f_5(p, T)$$

(den siste kombinasjonen med p og T gir ikke en entydig verdi på U i områder med flere faser). Svært mye av termodynamikkens tilsynelatende mysterier (som dere vil lære mer om senere) beskjeftiger seg med relasjoner mellom disse ulike koordinatsystemene.

Ved å bruke de to valgte tilstandsvariablene som akser i et koordinatsystem kan verdien av de øvrige tilstandsvariable fremstilles i et konturplott – dette er de såkalte termodynamiske diagrammer. Bruk av p og V som uavgengige variable (akser) er hensiktsmessig når man ser på kraftmaskiner og vil bli benyttet i dette avsnittet, men ved termodynamiske beregninger er det mest vanlige å bruke p og H eller H og S som uavhengige variable (akser).

Indre energi som tilstandsfunksjon

At indre energi er en tilstandsfunkjson er helt fundamentalt. Det er basisen for termodynamikkens 1. lov (energibalansen) som gir for et *lukket system* der kinetisk og indre energi kan neglisjeres (se (5.20)),

$$\underbrace{U_2 - U_1}_{\Delta U} = Q + W \quad [J]$$

der U_1 er indre energi i tilstand 1 og U_2 er indre energi i tilstand 2. Dette betyr at verdien av $U_1 - U_2$ kun av avhenger av begynnelsestilstanden (tilstand 1) og slutt-tilstanden (tilstand 2) og ikke av veien (prosessen) man har fulgt for å komme dit. Dette betyr at selv om det finnes uendelig mange måter å gå fra tilstand 1 til tilstand 2, og som alle har ulike verdier av tilført varme Q og tilført arbeide W, så er summen av Q og W alltid den samme. Dersom det ikke utføres noe arbeide, dvs. $W = 0$ (dette gjelder for et system med konstant volum der det ikke tilføres noe akselarbeide), så har vi at $\Delta U = Q$. Dette gir oss en fyisk følelse for hva indre energi er. For å oppsummere:

> **Indre energi.** Det finnes en tilstandsfunksjon som vi kaller indre energi U som er entydig bestemt av systemets tilstand. I et lukket system er endringen i U lik summen av tilført varme og arbeide,
>
> $$\boxed{dU = \delta Q + \delta W} \qquad (10.1)$$

Den siste ligningen er den differensielle formen av termodynamikkens 1. lov $\Delta U = Q + W$, og hvis du kikker nøye etter ser du at vi bruker "vanlig" differensial for U (dU) og en "krøll" differensial for Q og W (δQ og δW). Dette er en standard måte å vise at U er en tilstandsfunksjon med Q og W *ikke* er tilstandsfunksjoner.

Merk at ovenstående utsagn ikke er bevist, dvs. det må betraktes som et *postulat* (et postulat eller aksiom er en sannhet som ikke bevises; det er kanksje en liten forskjellved at et aksiom er noe som regnes som opplagt mens et postulat ikke nødvendigvis er opplagt). Men utsagnet virker rimelig og til nå er det ingen som har funnet noen tilfeller hvor det ikke holder.

Entalpi er naturligvis også en tilstandfunksjon siden den er definert som $H = U + pV$ der U, p og V alle er tilstandsfunkjsoner.

10.3 Entropi

Vi har også at entropi er en tilstandsfunksjon og erfaring har vist at følgende gjelder:

Entropi. Det finnes en tilstandsfunksjon som vi kaller entropi S som er entydig bestemt av systemets tilstand. Endringer i S mellom to tilstander kan finnes ved å betrakte en (tenkt) reversibel prosess mellom de to tilstandene, og vi har $\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$ eller

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}} \tag{10.2}$$

der T er systemets temperatur.

Ovenstående er også et postulat, men de fleste finner det mindre tilfredsstillende enn postulatet for indre energi fordi entropi ikke er noe vi kan føle og umiddelbart forstå hva er. La oss først sannsynliggjøre at uttrykket $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ for å beregne entropi er i overenstemmelse med vårt begrep om uorden.

Eksempel 10.1 Uorden i et audiotorium. *Betrakt et auditorium med studenter der alle sitter i ro. Graden av uorden (entropien) vil øke kraftig hvis en av studentene reiser seg og begynner å gå rundt i auditoriet. Betrakt så en pause der studenter vandrer rundt i auditoriet. Graden av uorden er nå i utgangspunktet så stor at det knapt merkes om ytterligere en student reiser og begynner å vandre rundt.*

Vi kan sammenligne dette med en ideell gass der vi vet fra kinetisk gassteori at temperatur er direkte knyttet til hastigheten på molekylene. Ved lav temperatur er alle gassmolekylene i ro og graden av uorden øker kraftig hvis vi et av molekylene begynner å fare rundt i stor fart (dette kan vi få til ved å tilføre varme til en veggen slik at den begynner å vibrere mer) Derimot øker graden av uorden vesentlig mindre hvis vi tilfører samme varmemengde til en gassblanding der temperaturen i utgangspunktet er høy.

Dette sannsynliggjør at vi må dele tilført varmemengde på temperaturen for å få et mål for endringen i uorden (entropi). Vi vil i i kapittel 10.6.1 om Carnot-prosessen vise at entropi virkelig er en tilstandsfunksjon for ideelle gasser.

Reversibilitet

Entropi er definert ut fra å betrakte en reversibel prosess. Hvordan finner man entropiendringen for en irreversibel prosess? Her kom det faktum at entropi er en tilstandsfunksjon inn og hjelper oss. Vi har: *Entropiendringen til en irreversibel prosess kan finnes ved å betrakte en tenkt reversibel prosess mellom de samme samme to tilstander.*

En reversibel prosess kan kjøres baklengs. Dette innebærer at man til enhver tid har balanse (*likevekt*) mellom de ulike drivende kreftene. For å holde de drivende krefter lik null og unngå friksjon betyr dette f.eks. at man må ha uendelige overflater til varmeoverføring og at endringene tar uendelig lang tid. En reversibel prosess kan altså ikke realiseres i praksis, men vi kan likevel benytte den som en tankemodell.

10.4 Beregning av entropi

Vi vil nå bruke definisjonen av entropi gitt over til å beregne entropiendringen ved noen vanlige prosesser.

10.4.1 Entropiendring ved faseovergang

Når en væske fordamper øker graden av uorden så vi forventer at entropien øker. Tilsvarende gjelder for et stoff som smelter. Vi skal her utlede entropiendringen for en faseovergang ved et gitt *konstant trykk.*

Betrakt en reversibel faseovergang, dvs. vi har likevekt mellom de to fasene. Temperaturen Δ_{trs} er da bestemt fra det gitte trykket. For eksempel, er temperaturen 0^oC for is i likevekt med vann ved 1 atm, og temperaturen er 100^oC for vann i likevekt med sin damp ved 1 atm. Ved faseovergangen må vi tilføre en varmemengde som ved konstant trykk er lik $Q = \Delta_{trs} H$ [J/mol], og entropiendringen for faseovergangen er

$$\Delta_{\text{trs}} S = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}} \tag{10.3}$$

Vi finner som forventet at entropien øker ved endoterme ($\Delta_{\text{trs}} H < 0$) faseoverganger som smelting og fordampning.

Eksempel 10.2 *For n-butan er det normale kokepunktet (1 atm) lik 272.7 K, og fordampningsvarmen ved denne temperaturen er* $\Delta_{\text{vap}} H = 22.41$ *kJ/mol. Fordampningsentropien er da*

$$\Delta_{\text{vap}} S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}}} = \frac{22.41 \cdot 10^3}{272.7} = 82.17 \quad [J/mol, K]$$

Fordampningsentropien ved det normale kokepunkt (1 atm) ligger ofte i området 85 J/K,mol (*Trouton's regel*). Dette skyldes at økningen i uorden ved overgang fra væske til damp ved 1 atm er omtrent den samme for alle stoffer. Vi har unntak dersom det er unormale strukturelle organiseringer, spesielt i væskefasen. Dette gjelder for eksempel for vann der det er sterke hydrogenbindinger som gjør at det er "mer orden" i væskefasen enn det man normalt har, og det forventes at for vann er økningen i uorden ved fordampning større enn det normale. Dette stemmer siden fordamningsentropien for vann ved sitt kokepunkt er

$$\Delta_{\text{vap}} S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{vap}}} = \frac{40.68 \cdot 10^3}{373.15} = 109.0 \quad [J/mol, K]$$

10.4.2 Entropiendring ved temperaturendring

Ved temperaturøkning (oppvarming) beveger molekylene seg fortere og vi forventer at entropien øker. La oss betrakte oppvarming ved *konstant trykk.* For en liten temperaturendring dT er da tilført varmemengde $dQ^{rev} = c_P dT$ [J/mol] og entropiendringen er

$$dS = c_P \frac{dT}{T} \quad \text{(konstant trykk)}$$

som integrert gir

$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_P(T) \frac{dT}{T} \quad \text{(konstant trykk)} \tag{10.4}$$

For det forenklede tilfellet at *varmekapasiteten er konstant* (uavhengig av temperaturen) fås

$$S(T_2) - S(T_1) = c_P(T) \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [J/mol, K] \quad \text{(konstant trykk)} \tag{10.5}$$

Entropiendriendringen ved konstant volum fås ved å erstatte c_P med c_V.

Eksempel 10.3 *Betrakt en gass med konstant varmekapasitet lik c_P=30 J/mol,K. Hva er økningen i entropi når gassen varmes fra T_1 = 300 til $T_2 = 400$ K. Vi får*

$$\Delta S = c_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 30 \ln \frac{400}{300} = 8.63 \; [J/mol, K]$$

10.4.3 Entropiendring ved trykkendring for ideell gass

La oss betrakte en trykkøkning (kompresjon) ved konstant temperatur. Volumet vil da bli mindre slik at molekylene får mindre plass å bevege seg på og vi forventer at det blir "mindre uorden" slik at entropien avtar.

La oss utlede dette for en ideell gass. For ideell gass er indre energi (og entalpi) kun en funksjon av temperaturen, dvs. vi har $dU = 0$ når T er konstant. La oss anta at trykkøkningen skjer i et lukket system. Termodynamikkens 1. lov gir da at $\delta Q = -\delta W$, og ved en reversibel trykkendring har vi at $\delta W^{rev} = -pdV$ og entropiendringen er $dS = \delta Q^{rev}/T = pdV/T$. La oss betrakte 1 mol av en ideell gass. Da gjelder

$$V = \frac{RT}{p} \quad \Rightarrow dV = -\frac{RT}{p^2}dp \quad [m^3/mol] \quad \text{(konstant } T\text{)}$$

som innsatt gir

$$dS = -RT\frac{dp}{p} \quad [J/mol] \quad \text{(ideell gass; konstant } T\text{)}$$

Integrert får vi

$$S(p_2) - S(p_1) = -R\ln\frac{p_2}{p_1} \quad [J/mol] \quad \text{(ideell gass; konstant } T\text{)} \tag{10.6}$$

Eksempel 10.4 *Beregn entropiendringen når en ideell gass komprimeres isotermt fra 2 bar til 4 bar. Vi får*

$$\Delta S = -R\ln\frac{p_2}{p_1} = -R\ln\frac{4}{2} = -5.76\ [J/mol, K]$$

og vi finner som forventet at entropien avtar ved kompresjon

10.4.4 Oppsummering: Entropi for ideell gass

Av utledningene over følger at for 1 mol av en ideell gass er entropiendringen som følge av en liten endring i T og p gitt ved

$$dS = c_P\frac{dT}{T} - R\frac{dp}{p} \quad [J/mol, K] \tag{10.7}$$

Integrering av denne fra tilstand 1 til tilstand 2 gir da

$$\boxed{S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_P\frac{dT}{T} - R\ln\frac{p_2}{p_1}} \quad [J/mol, K] \tag{10.8}$$

For det spesielle tilfellet at varmekapasiteten er uavhengig av temperaturen fås

$$S(T_2, p_2) = S(T_1, p_1) + c_P\ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{p_2}{p_1} \tag{10.9}$$

Merk av dette at entropien for en ideell gass avhenger av både trykk og temperatur, mens vi husker at entalpien av en ideell gass kun er en funksjon av temperaturen,

$$H(T_2, p_2) = H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_P dT \quad [J/mol] \tag{10.10}$$

Kommentar. Enkelte av uttrykkene over er utledet ved å betrakte endringer i et lukket system. Men siden entropi er en tilstandsfunksjon vil entropiendringen bli den samme om man går mellom de samme tilstandene i åpent system.

10.4.5 Adiabatiske prosesser

For adiabatiske prosesser er $Q = 0$. Men dette betyr ikke nødvendigvis at entropiendringen er 0; dette gjelder kun hvis prosessen i tillegg er reversibel.

La oss illustrere dette ved å betrakte en trykkavlastning (ekspansjon) fra et trykk p_1 til et lavere trykk p_2 for to **kontinuerlige stasjonære prosesser**. Vi minner om ar energibalansen for en slik prosess er

$$H_{ut} - H_{inn} = Q + W_s$$

der W_s er tilført akselarbeide. Vi antar at inn-strømmen er i tilstand 1 og ut-strømmen er i tilstand 2. Vi har da for en adiabatisk prosess

$$\underbrace{H_2 - H_1}_{\Delta H} = W_s \tag{10.11}$$

der vi minner om at entalpien H_i er summen av strømmens indre energi og det pV-arbeidet den utfører.

Tapsfri adiabatisk ekspansjon. Begrepet "tapsfri" er ekvivalent med "reversibel", dvs. vi har en *adiabatisk reversibel prosess.* Da gjelder at $Q^{rev} = O$ og det følger at

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0$$

Vi har med andre ord at entropien er konstant - en slik prosess kalles *isentropisk.*

Ved en reversibel adiabatisk ekspansjon faller både temperatur og trykk, men endringene er slik at entropiøkningen ved trykkfallet oppveies av entropireduksjonen ved temperaturfallet. Dvs. vi har fra (10.9) for en ideell gass med konstant varmekapasitet at

$$\Delta S = c_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0$$

og vi utleder at

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/c_P} \tag{10.12}$$

som siden $R/c_P = \frac{\gamma-1}{\gamma}$ er identisk med uttrykket (8.23) som vi har benyttet mange ganger. Akselarbeidet som utføres ved denne prosessen er gitt av (10.11) og for en ideell gass med konstant varmekapasitet har vi at

$$W_s = H_2 - H_1 = c_P(T_2 - T_1)$$

som også er identisk med det vi har utledet tidligere i (8.19).

Trykkavlastning skjer over ventil (dette kalles av og til en Joule-Thompson ventil). I dette tilfellet tas det ikke ut noe akselarbeide, dvs. $W_s = 0$, og det følger fra energibalansen (10.11) at

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 0$$

Vi har med andre ord et entalpien er konstant - en slik prosess kalles *isentalpisk.* Men denne prosessen er ikke reversibel (har du noen gang sett en gass som strømmer av seg selv fra lavere til høyere trykk?) så her øker entropien.

For en ideell gass er entalpien kun en funksjon av temperaturen og vi har derved at $T_2 = T_1$, dvs. temperaturen før og etter ventilen er den samme. Entropiendringen er da fra (10.6) gitt ved

$$\Delta S = S(p_2) - S(p_1) = -R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad [J/mol]$$

som er positiv siden $p_1 > p_2$.

For en ikke-ideell gass avhenger entalpien også av trykket, og vi får en temperaturendring som er gitt av Joule-Thompson koeffisienten μ. Vi har at $\Delta T = \mu \Delta p$, se også (5.14). Det forhold at μ ofte er negativ kan brukes til å kjøle en gass. I praktiske beregeninger for reelle gasser brukes termodynamiske diagrammer istedet for å gå veien om Joule-Thompson koeffisienten (se eksempel under).

Eksempel 10.5 Adiabatisk trykkendring for ideell gass. *Betrakt en kontinuerlig stasjonær prosess der ideeel gass ved 400 K og 10 bar tas ned til et trykk på 2 bar ved en adiabatisk prosess. Anta at varmekapasiteten er konstant lik* $c_p = 35$ *[J/mol,K] (som er verdien for ammoniakk ved 298 K). Beregn endringen i entropi og entalpi (pr. mol) for følgende tilfeller:*

(a) Gassen ekspanderes i en tapsfri gassturbin (isentropisk prosess).

(b) Trykkavlastningen skjer over en ventil (isentalpisk prosess)

Løsning. *For "inn"-tilstanden har vi* p_1*=10 bar og* $T_1 = 400K$*, mens vi for "ut"-tilstanden har* $p_2 = 2$ *bar og temperatur* T_2 *(som vil være ulik for de to prosessene).*

(a) Ved en tapsfri reversibel prosess er entropien konstant og fra (10.12) har vi

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{R/c_P} = 400 \left(\frac{2}{10}\right)^{8.31/35} = 273 \quad [K]$$

Entalpiendringen er da

$$\Delta H = H_{ut} - H_{inn} = c_P(T_2 - T_1) = 35 \cdot (400 - 273) = -4445 \quad [J/mol]$$

Denne entalpiendringen tas ut som arbeide,

$$W_s = \Delta H = -4445 \quad [J/mol]$$

(husk konvensjonen om at W_s er tilført arbeide, dvs. en negativ verdi for W_s betyr at det utføres et arbeide).

(b) Ved trykkavlastning over en ventil tas det ikke ut noe arbeide og entalpien er konstant. Videre er for en ideell gass entalpi kun er en funksjon av temperatur og vi får derfor at temperaturen er konstant

$$T_2 = T_1 = 400 \ [K]$$

Entropiendringen er fra (10.6) gitt ved

$$\Delta S = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = -8.31 \ln \frac{2}{10} = 13.38 \quad [J/mol, K]$$

dvs. entropien øker som forventet.

Beregningene over gjaldt for ideell gass, og for å gjøre "relle" beregninger for rene komponenter er det meget hensiktsmessig å bruke termodynamiske diagrammer. Disse uttrykker alle tilstdansvariablene som funksjon av to uavhengige variable, f.eks. av p og H eller av H og S. I disse diagrammene kan man også betrakte tilfeller der det dannes væskefase.

Eksempel 10.6 Isentalpisk og isentropisk trykkendring for ammoniakk ved bruk av termodynamiske diagram. *La oss som eksempel gjøre beregingen eksempel 10.5 for ammoniakk ved bruk av et $p - H$ diagram. Før ekspansjonen er temperaturen $T_1 = 400K = 127^oC$.*

Vi avleser verdier for de to tilfellen som vist i figuren.

(a) Isentropisk ekspansjon i turbin. Vi avleser $T_2 = 5^oC = 278K$ og $H_2 - H_1 = 1398 - 1643 = -245$ kJ/kg som med molvekt 17 gir $W = \Delta H = -4165$ J/mol. Det utførte arbeidet er noe lavere enn for ideell gass (der vi fant $W = -4445$ J/mol). Dette skyldes at vi for reell gass må bruke noe av energien til å dra molekylene fra hverandre.

(b) Isentalpisk ekpsansjon i ventil. Vi avleser $T_2 = 119^oC = 278K$ og $S_2 - S_1 = 6.87 - 6.11 = 0.76$ kJ/kg,K som med molvekt 17 gir $\Delta S = 7.82$ J/mol,K. Vi finner altså at vi får en viss avkjøling ved ekspansjonen (fra 127° Ctil 119° C). Dette er hovedgrunnen til at entropiøkningen ($\Delta S = 7.82$ J/mol,K) er mindre enn for ideell gass ($\Delta S = 13.38$ J/mol,K).

10.5 Termodynamikkens 2. lov

Vi har tidligere diskutert begrepet friksjon og vi har uttalt at friksjonsenergien F alltid er positiv. Dette uttrykker at det virkelige tilførte arbeidet for å få til en viss endring i et system (f.eks. en trykkøkning) alltid vil være større enn det for en tenkt tapsfri (friksjonsfri, reversibel) prosess som følger samme forløp mellom de to tilstandene.

$$F = W - W^{rev} \geq 0$$

Fra termodynamikkens 1. lov (f.eks. $\Delta U = Q + W$ for et lukket system) følger at summen $Q + W_s$ må være en tilstandsfunksjon, og vi må da ha at $Q + W = Q^{rev} + W^{rev}$, dvs. vi har at

$$F = W - W^{rev} = Q^{rev} - Q \geq 0 \tag{10.13}$$

Siden $F \geq 0$ følger at vi må ha $Q \leq Q^{rev}$. Dette sier at pga. friksjon vil kjølebehovet i en virkelig prosess alltid er større enn for eb reversibel prosess som følger samme forløp mellom de to tilstandene.

La oss betrakte en virkelig adiabatisk prosess (med friksjon). Siden prosessen er adiabatisk er $Q = 0$, mens vi for den tilsvarende reversible prosessen ville ha $Q^{rev} - Q \geq 0$, se (10.13). Sett sammen med definisjonen av entropi, $dS = \delta Q^{rev}/T$ følger det da at entropiendringen for virkelige adiabatiske systemer alltid er positiv.

Siden ethvert system sammen med omgivelsene utgjør et adiabatisk system har vi sannsynliggjort følgende:

> **Termodynamikkens 2. lov**. For enhver virkelig prosess er den totale entropiendringen for et system og dets omgivelser positiv. Den totale entropiendringen er null for en reversibel prosess.
>
> $$\boxed{\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{surr} \geq 0} \tag{10.14}$$
>
> der ΔS er endringen av systemets entropi og ΔS_{surr} er endringen av omgivelsenes entropi.

Vi har altså at energien i universet er konstant mens entropien alltid øker.

Eksempel 10.7 Irreversibel prosess: Trykkavlastning over adiabatisk ventil. *Vi betrakter en kontinuerlig prosess der et fluid trykkavlastes (fra et høyere til ety lavere trykk, $\Delta p < 0$) over en ventil. Siden det ikke utføres noe arbeide og prosessen er adiabatisk har vi at $\Delta H = 0$.*

Hva med entropien? Prosessen er adiabatisk, *dvs.*

$$\Delta S_{surr} = 0$$

Fra erfaring vet vi videre at prosessen er irreversibel (har du noen gang hørt om et fluid som strømmer fra lavt til høyt trykk?), dvs. $\Delta S_{total} > 0$ og og vi konkluderer med at

$$\Delta S > 0$$

for en prosess med $\Delta H = 0$ og $\Delta P < 0$. Dette kan uttrykkes som at $(\partial S/\partial p)_H < 0$. (dette er ikke akkurat noen stor oppdagelse siden det generelt kan vises at $(\partial S/\partial p)_H = -V/T$).

Vi nevnte at entropien i universitet alltid øker. Men i alle fall hvis vi ser ser på en avgrenset del av universet (et isolert system) er det begrenset hvor mye entropien kan øke, og man vil etter hvert nærme seg en *likevekttilstand* der entropien har nådd sin maksimale verdi. I et slikt system i likevekt vet vi fra erfaring at temperatur og trykk er uniform og sammensetningen er også uniform innenfor hver fase (men det kan være flere faser med ulik sammensetning). Vi vet også at kjemisk likevekt vil instilles (men her kan enkelte reaksjoner gå så langsomt at man i praksis kan se bort fra dem). Disse observasjonene kan utledes matematisk ved at vi søker den tilstand som har *maksimum entropi.*

Eksempel 10.8 Temperaturlikevekt. *Vi betrakter et isolert system som består av to legemer; et legeme (f.eks. et varmt badekar) med temperatur T_1 og et annet legeme (f.eks. luft) med temperatur T_2, og vi har initielt at $T_1 > T_2$. Den totale entropien i systemet er gitt ved $S_1 + S_2$. Hvis vi overfører varmemengden $|\delta Q|$ fra badekaret til luften vil entropien i badekaret endres med $dS_1 = -|\delta Q|/T_1$ (den avtar), mens entropien i luften vil endres med $dS_2 = |\delta Q|/T_2$ (den øker). Sålenge $T_1 > T_2$ vil $|dS_2| > |dS_1|$ og den totale entropinendringen $dS = dS_1 + dS_2$ er postiv. Ved likevekt vil entropien ha nådd sin maksimale verdi og $dS = 0$, og vi har at $T_1 = T_2$, som stemmer med våre observasjoner.*

10.6 Arbeid fra varme

Kan vi overføre varme til arbeide? Svaret er "ja", men det er klare begrensninger som vi kan utlede fra termodynamikkens 2. lov.

La oss betrakte et lukket system. Dette er system som kun utveksler varme og arbeide med omgivelsene, og energibalansen (termodynamikkens 1. lov) over en viss tidsperiode (mellom to tilstander) er

$$\Delta U = Q + W$$

Her inkluderer tilført arbeide W både pV-arbeide pga. av at systemets volum endres og annet elektrisk eller mekanisk arbeide (akselarbeide eller *shaft work*, W_s). Vi skal her se på et system som gjennomløper en *syklisk prosess*, dvs. et system som etter en fullført syklus kommer tilbake til sin opprinnelige tilstand. Dette er tilfellet for mange maskiner, som for eksempel en bilmotor eller et kjøleskap. Hvis vi betrakter systemet over et helt antall sykluser har vi da at

$$\Delta U = 0, \ \Delta V = 0 \quad \text{etc.}$$

For et lukket system som gjennomløper en syklisk prosess har vi derved at

$$(-W) = Q \tag{10.15}$$

Dette sier at all varmen Q som tilføres tas ut som utført arbeide $(-W)$. Dette høres for godt ut til å være sant, og dessverre er det nok ikke fullt så enkelt. Q er nemlig netto tilført varme, og som vi vil vise krever termodynamikkens 2. lov krever at vi må avgi en del av den tilførte varmen ved en lavere temperatur (ved kjøling).

La oss nå se på følgende mer konkrete problem:

> Vi har tilgjengelig en gitt varmemengde Q_H ved temperaturen T_H (H for *hot*) og vi har tilgang på kjøling ved temperaturen T_C (C for *cold*). Hvor mye av varmen kan vi arbeid omsette til arbeide, dvs. hva er den maksimale verdien av $|W|/|Q_H|$?

Problemet er skissert i figuren der vi har brukt absolutt-verdi tegn for at det ikke skal være noen tvil om fortegnet på de ulike variable. Vi antar at vi har tilgjengelig et varmereservoir[1] (oppvarming) ved temperatur T_H og kuldereservoir (kjøling) ved temperaturen T_C. Vi antar at "maskinen" (systemet) gjennommløper en syklisk prosess. Termodynamikkens 1. lov, se (10.15), gir da

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

La oss beregne entropiendringene i maskinen (selve systemet) og i de to reservoirene. Siden maskinen er syklisk er endringen i entropi i selve systemet lik null, dvs. $\Delta S = 0$. Vi antar at det ikke skjer noen irrevesible prosesser innen det varme eller kalde reservoiret. Da gjelder for disse at

$$\Delta S_H = -\frac{|Q_H|}{T_H} \quad \text{og} \quad \Delta S_C = \frac{|Q_C|}{T_C}$$

der det negative fortegnet skyldes at tilført varme til det varme reservoiret er negativ. For å finne det maksimale arbeidet antar vi at alle endringer (og spesielt varmeoverførsprosessene) er reversible. Da gjelder fra termodynamikkens 2. lov

$$\Delta S_{total} = \Delta S_H + \Delta S_C + \Delta S = 0$$

eller

$$\Delta S_{total} = -\frac{|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C} = 0 \;\Rightarrow \boxed{\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}} \tag{10.16}$$

[1] Et varmereservoir er et legeme med uendelig varmekapasitet slik at temperaturen er konstant og det skjer ingen irreversibiliteter innen reservoiret slik at entropiendringen i reservoiret er gitt ved $dS = \delta Q_H / T_H$.

Ved bruk av 1. lov $|W| = |Q_H| - |Q_C|$ gir dette

$$\boxed{\frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}} \tag{10.17}$$

Disse resultatene er uhyre sentrale og var det historiske grunnlaget for termodynamikken som fagfelt. Ligning (10.16) sier at fraksjonen av tilført varme ved T_H som må tas ut som kjøling ved T_C er lik forholdet mellom de to absolutte temperaturene. Med andre ord kan man kun få $|Q_C = 0|$ dersom man har tilgjengelig kjøling ved det absolutte nullpunkt (0 K) noe som selvsagt er umulig. Ligning (10.17) uttrykker det maksimale utnyttbare arbeidet og faktoren $1 - \frac{T_C}{T_H}$ kalles ofte Carnot-faktoren[2]. Vi ser at Carnot-faktoren nærmer seg 1, tilsvarende at all varme kan tas ut som arbeide, kun i tilfeller hvor $T_C \to 0$ eller $T_H \to \infty$ (begge deler er naturligvis umulig).

Eksempel 10.9 *Vi har tilgjengelig et varmereservoir ved 400° C og et kuldereservoir (kjøling) ved 25° C. Hvor mye av varmen kan maksimalt utnyttes som arbeide? Hva blir svaret om vi istedet har kjøling ved 10° C?*

I tilfellet med kjøling ved 25° C er Carnot-faktoren

$$\frac{|W|}{|Q_H|}\bigg|_{max} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{298}{673} = 0.557$$

og i tilfellet med kjøling ved 10° C er Carnot-faktoren

$$1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{283}{673} = 0.579$$

dvs. vi kan teoretisk ta ut omtrent 2% mer av varmen som arbeide ved å benytte kaldt "norsk" kjølevann istedet for å benytte kjølevann fra mer sydlige breddegrader.

Eksempel 10.10 *Det er sommer og temperaturen i sjøen er 20° C. Du har tilgjengelig drikkevann (maksimalt $w = 2$ kg/s) ved 5 bar og 100° C. Du betaler ikke noe for dette vannet og du har fått den geniale energi (synes du) å ta varme fra sjøen (som er et varmt reservoir) ved å utnytte vannet til kjøling. Hvor mye energi kan maksimalt utnyttes?*

Vi antar at vi kan varme vannet helt opp til 20° C, dvs. $Q_C = wc_P\Delta T = 2 \cdot 4180 \cdot 10 = 83600$ *J/s dvs. 83.6 kW. Dette ser ganske lovende ut, men hvor mye arbeide kan egentlig tas ut? Vi har at* $\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{|T_C|}{|T_H|}$, *men dette gjelder med*

[2] Carnot-faktoren $1 - T_C/T_H$ kalles ofte for en virkningrad, men det er noe misvisende for den gjelder for en ideell reversibel prosess. Istedet burde vi bruke begrepet virkningsgrad til å uttrykke forholdet mellom den virkelige verdien av $|W|/|Q_H|$ og den ideelle Carnot-faktoren $1 - T_C/T_H$

konstante verdier for T_C. I vårt tilfelle varier T_C mellom 10 og 20° C, med en middelverdi på 15° C, dvs.

$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{\bar{T}_C}{T_H} = \frac{273+15}{273+20} = 0.9829$$

dvs. i beste fall er $Q_H = 83.6/.9829 = 85.1$ kW, og $W = 85.1 - 83.6 = 1.5$ kW (som ikke er særlig imponerende).

Kanksje vi skulle prøve å utnytte trykkenergien istedet, dvs. vi utnytter trykkforskjellen $\Delta p = 5 - 1 = 4$ bar. Dette arbeidet er maksimalt gitt ved $w\frac{\Delta p}{\rho} = 2 \cdot \frac{4 10^5}{1000} = 800$ J/s, dvs. 0.8 kW (så det var enda mindre). Konklusjon: Vi gir opp prosjektet.

Vi ser av dette eksemplet at varmekraftmaskiner blir meget lite effektive når temperaturforskjellene er småDette viser at *en gitt varmemengde er mer verdifull ved høy temperatur enn ved lav temperatur.*

Varmepumpe. En varmepumpe brukes til å "pumpe" varme fra en lavere til en høyere temperatur som vist i figuren. Det er det motsatte av varmekraftprosessen, og uttrykkene for en ideell (reversibel) prosess blir derfor samme som i (10.16) og (10.17) (men alt går nå i motsatt retning; sefiguren):

$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H} \quad \text{og} \quad \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \tag{10.18}$$

Den mest vanlige varmepumpen er et kjøleskap som tar varme fra lav temperatur (ca. 0^oC) til romtemperatur ved å tilføre arbeide, men man kan også bruke varmepumpe til romoppvarming. For varmepumper er det gunstig med minst mulig temperaturforskjeller.

Eksempel 10.11 *Vi skal vurdere å bruke en varmepumpe til romoppvarming. Vi har tilgjengelig et kaldt reservoir ved temperatur $T_C = 0^o$ Cog skal "pumpe" varme fra det kalde reservoiret og til temperaturen $T_H = 22^o C$. Vi får i gunstigste tilfellet*

$$\frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|T_C|}{|T_H|} = 1 - \frac{273}{295} = 0.061$$

Hvis vi f.eks. tilfører et arbeide i varmepumpen på 1 kWh (elektrisk energi) kan vi teoretisk ta ut $1/0.075 = 13.4$ kWh som "varme" i rommet, dvs. vi har en "varmefaktor" på $\frac{T_H}{\Delta T} = \frac{295}{22} = 13.4$. Dette ser meget gunstig ut, men før du farer ut og kjøper en varmepumpe så må du være klar over at den virkelige varmefaktoren er kanskje bare 30% av dette. Dersom du har tenkt å bruke hagen som kaldt reservoir så må du grave ned mye rør dersom du ønsker å holde T_C konstant (og unngå permafrost i hagen).

10.6.1 Carnot-syklus for ideell gass

Over har vi benyttet termodynamikkens 2. lov til å utlede at den maksimale andelen varme som kan tas ut som arbeid er gitt ved Carnot-faktoren. Dette er utledet med antagelse om reversibilitet så det er åpenbart at ingen syklisk prosess kan utnytte varmen bedre enn dette.

Vi skal ta nå presentere Carnot-syklusen for ideell gass og bruke dette til å vise følgende:

1. Entropi er en tilstandsfunksjon for ideell gass
2. Termodynammikens 2. lov er riktig for ideell gass
3. Det finnes en sykliske prosess som kan oppnå Carnot-virkningsgraden.

I en Carnot-syklus har vi et lukket system som i hver syklus gjennomløper fire trinn som illustrert i figuren. For *hvert trinn* gjelder termodynamikkens 1. lov for et lukket system

$$\Delta U = Q + W$$

For de to *isoterme trinnene* i prosessene har vi at $\Delta U = 0$ (ideell gass) som gir

$$W = -Q$$

For de to *adiabatiske trinnene* i prosessen er $Q = 0$ som med antagelse ideell gass med konstant varmekapasitet gir

$$W = c_V \Delta T$$

Vi vil anta at alle prosesser i systemet skjer reversibelt. Arbeidet er da gitt ved $dW = -pdV$. Det utførte arbeidet for hele syklusen (som er $(-W)$) er da gitt ved det skraverte arealet på figuren (dette faktum bruker vi ikke i det følgende men det er interessant å vite).

Vi skal nå beregne arbeidene i hvert av de fire trinnene.

$1 \to 2$: Isoterm reversibel ekspansjon ved T_H. I dette tilfellet er arbeidet $W = -Q$ der $Q = |Q_H|$ (dvs. det utføres arbeide). Videre er $W = -\int pdV$, og for ideell gass ved konstant temperatur er $-pdV = RTdp/p$, og vi har

$$W_{12} = RT_H \ln \frac{p_2}{p_1} = -|Q_H|$$

$2 \to 3$: Adiabatisk reversibel ekspansjon fra T_H til T_C. Vi har

$$W_{23} = C_V(T_C - T_H)$$

$3 \to 4$: Isoterm reversibel kompresjon ved T_H. I dette tilfellet er $W = -Q$ der $Q = -|Q_C|$ (dvs. arbeid tilføres). Vi har

$$W_{34} = RT_C \ln \frac{p_4}{p_3} = |Q_C|$$

$4 \to 1$: Adiabatisk reversibel kompresjon fra T_C til T_H. Vi har

$$W_{41} = C_V(T_H - T_C)$$

Det totale tilførte arbeidet i alle fire trinne er

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

Her oppveier arbeidene i de to adiabatiske trinnene hverandcre siden $W_{23} = -W_{41}$. Videre har vi fra (8.23) at følgende må gjelde for de to adiabatiske reversible trinnene

$$\frac{T_C}{T_H} = \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \qquad \frac{T_H}{T_C} = \left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

som gir at

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3}$$

Det totale utførte arbeidet er da

$$|W| = (-W) = RT_H \ln\frac{p_1}{p_2} + RT_C \ln\frac{p_3}{p_4} = R(T_H - T_C)\ln\frac{p_1}{p_2}$$

der vi har at $|Q_H| = RT_H \ln\frac{p_1}{p_2}$ og vi får

$$\frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{T_H - T_C}{T_C} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

som er Carnot-faktoren, og vi finner også at

$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H}$$

Dette er her utledet uten å bruke begrepet entropi, så vi har dermed utledet at termodynamikkens 2. lov er riktig for ideell gass.

La oss også beregne entropiendringene. Vi har at

$$\Delta S_{12} = \frac{|Q_H|}{T_H},\ \Delta S_{23} = 0,\ \Delta S_{34} = -\frac{|Q_C|}{T_C},\ \Delta S_{41} = 0$$

og vi får

$$\Delta S = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_C|}{T_C} = 0$$

som stemmer med at vi vet at entropiendringen er null i en syklisk prosess (vi har dermed utledet at entropi virkelig er en tilstandsfunksjon for en ideell gass).

Kommentar. Det finnes mange andre sykliske prosesser som kan analyreres på lignende måter, f.eks. Otto-syklusen (vanlig bensinmotor) og Diesel-syklusen. For Otto-syklusen finner vi eksempel at det er kompresjonsforholdet (og ikke temperaturforholdet) som bestemmer den oppnåelige verdien av $|W|/|Q_H|$. En meget god behandling er gitt i Levenspiel (1996) på sidene 268-273.

10.7 Kommentar: Andre metoder å innføre entropi på

Det finnes i alle fall tre måter å innføre entropi på. Den ene er den vi har valgt, nemlig å ganske enkelt postulere at entropien $dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T}$ er en tilstandsfunksjon, og så vise at det i det minste stemmer overens med det vi kan beregne for ideell gass. Denne metoden er enkel, men noe utilfredsstillende fordi definisjonen av entropi virker umotivert.

Den klassiske (historiske) metoden er å starte fra et mer rimelig postulat, f.eks. fra *Lord Kelvins postulat*:

> Det er umulig å ta varme fra et reservoir med uniform temperatur og overføre denne (fullstendig) til arbeide uten samtidig å endre tilstanden på et annet legeme.

(Her er ordet "fullstendig" er egentlig overflødig fordi hvis det ikke er noen endringer i tilstanden i noen legemer så må fra termodynamikkens 1. lov ha at all varme overføres til arbeide.) Kelvins' postulat var basert på erfaringer fra varmekraftmaskiner og virker rimelig. For eksempel er det ganske opplagt at det ikke er mulig å ta varme ut av havet og overføre dette fullstendig til arbeide (hvis så var tilfelle så ville verdens energiproblemer være løst). Som nevnt kan man fra Kelvin's postulat utlede at entropi er en tilstandsfunksjon og at den er gitt ved $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$, Man kan også fra Kelvin's postulat utlede at for en varmekraftprosess er $|Q_C|/|Q_H| = T_C/T_H$ som leder til termodynamikkens 2. lov. Dessverre er disse utledningene, som går tilbake til arbeidet til Clausius i perioden 1850-1865 (han innførte også begerepet entropi), relativt omfattende (f.eks. går de over sidene 26-38 i Denbigh, 1981), og dette har ført til at de fleste idag foretrekker å starte direkte med å postulere entropifunksjonen.

En tredje metode er å definere entropi ut fra sannsynligheten av den gitte tilstanden (graden av uorden) sett fra et molekylært synspunkt, men denne metoden krever kjennskap til statistisk mekanikk. Dette er utgangspunktet for fagområdet statistisk termodynamikk der man søker å utlede makroskopiske termodynamiske egenskaper ut fra et detaljert kjennskap oppførselen av molekylene.

Alle de tre metodene gir samme resultat, og viser forøvrig at det vi kan kalle den termodynamiske temperatur er identisk med temperaturen som er gitt fra ligningen for ideell gass.

10.8 Systemer med variabel sammensetning

Vi har over antatt at sammensetningen er konstant, og vi skal nå betrakte hva som vi skjer om vi blander strømmer med ulik sammensetning.

Vi betrakter en prosess der vi fra de rene komponenter ved T og P lager en blanding ved samme T og p. Molfraksjonen av hver komponent i blandingen er x_i. Ved en slik blandeprosess skjer det generelt en endring av egenskapene. For å kvantifisere disse la oss innføre følgende notasjon

V_i - Volum av ren komponent i [m^3/mol]

$\bar{V}_i$ - Volum av komponent i i blandingen[m^3/mol]

$V = \sum_i x_i \bar{V}_i$ - Blandingens totale volum [m^3]

$\Delta_{\text{mix}} V = V - \sum_i x_i V_i = \sum_i (\bar{V}_i - V_i)$ - Blandingsvolumet (volumendring ved blanding) [m^3]

Akt gjelder ved en gitt T og p. Tilsvarende definisjoner gjelder for andre egenskaper som entalpi og entropi.

Generelt er $\Delta_{\text{mix}} V$ forskjellig fra null. For eksempel er $\Delta_{\text{mix}} V$ negativ når vi blander sammen vann og etanol. For en idell gassblanding gjelder imidlertid at $V = V_i = p/RT$ og det følger at

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

og det samme gjelder for en ideell væskeblanding. Tilsvarende gjelder for en ideell blanding at the ikke er noen blandingsvarme,

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad [J/mol]$$

dvs. vi har at entalpien for en komponent i blandingen er lik entalpien for ren komponent i ved samme trykk og temperatur.

$$\bar{H}_i = H_i \tag{10.19}$$

10.8.1 Blandingsentropi

Men hva skjer med entropien? Erfaringsmessig er blanding en entydig irreversibel prosess (har du noensinne sett at luft magisk skiller seg slik at man får oksygen i den ene enden av rommet og nitrogen i den andre?). Så det er ingen tvil om entropiendringen ved blanding er positiv.

Vi ønsker å utlede blandingsentropien for en ideell gass. En ideell gass kjennetegnes ved at hver komponent i blandingen oppfører seg som om ingen andre komponenter var tilstede. I blandingen er partialtrykket av hver komponent lik $p_i = x_i p$, og ifølge (10.6) er entropien av komponent i ved dette trykket gitt ved

$$S_i(p_i) = S_i(p) - R \ln \frac{p_i}{p} \quad [J/mol, K]$$

der $S_i(p)$ er entropien av ren komponent i ved trykk p. Vi antar at entropien for komponent i *i blandingen* (som er ved totaltrykk p, men partialtrykket er p_i) er lik entropien for *ren komponent* ved trykk p_i, dvs.[3] $\bar{S}_i(p) = S_i(p_i)$ og vi har

$$\bar{S}_i(p) = S_i(p) - R \ln \frac{p_i}{p} \quad [J/mol, K] \tag{10.20}$$

Vi får da at

$$S(p) = \sum_i x_i \bar{S}_i(p) = \sum_i x_i S_i(p) \underbrace{- \sum_i x_i R \ln \frac{p_i}{p}}_{\Delta_{\mathrm{mix}} S} \quad [J/mol, K] \tag{10.21}$$

Siden for ideell gass $x_i = p_{/} p$ har vi derved utledet at

$$\Delta_{\mathrm{mix}} S = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad [J/mol, K] \tag{10.22}$$

Siden $\ln x_i$ er negativ gir (10.22) som forventet at entropien øker når vi blander sammen rene komponenter. Tilsvarende uttrykk gjelder for en ideell væskeblanding.[4]

Eksempel 10.12 *For en to-komponent blanding med* $x_1 = 0.3$ *og* $x_2 = 0.7$ *er*

$$\Delta_{\mathrm{mix}} S = -R(0.7 \cdot \ln 0.7 + 0.3 \cdot \ln 0.7) = 0.61R$$

For en ekvimolar to-komponent blanding med $x_1 = x_2 = 0.5$ *er*

$$\Delta_{\mathrm{mix}} S = -R \cdot 2 \cdot 0.5 \cdot \ln 0.5 = 0.69R$$

[3] Dette er et uttrykk for Gibbs teorem og kan rettferdiggjøres ved at vi tenker oss at det kan lages en tenkt membran som er permeabel for *kun* komponent i, dvs. komponent i gå r igjennom membranen uten hindring mens andre alle andre komponenter holdes igjen. Hvis denne membranen utgjør veggen mellom blandingen og ren komponent i, vil ved likevekt partialtrykket og også entropien av komponent i være lik på begge sider av membranen. En mer rigorøs utledning av dette følger fra statistisk mekanikk.

[4] Inspirert av termodynamikken benytter man også innen kommunikasjonsteknikken begepet entropi, definert tilsvarende (10.22) men med x_i erstattet av sannsynlighet. Informasjon er det negative av entropien, og ved kommunikasjon øker alltid entropien, dvs. informasjonsinnholdet avtar.

For en ekvimolar fem-komponent blanding med $x_i = 0.2$ er

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \cdot \cdot \ln 0.2 = 1.61R$$

For en ekvimolar N-komponent blanding med $x_i = 1/N$, fås

$$\Delta_{\text{mix}} S = R \ln N$$

som kan bli stor om vi har mange nok komponenter.

10.9 Likevekt og Gibbs energi

Man kan alltid bestemme likevektstilstanden ved å maksimalisere den totale entropien. Men ofte liker vi å bestemme likevektstilstanden ved en gitt verdi av T og p og da er det ofte hensiktsmessig å skrive likevektsbetingelsen på andre former.

La oss betrakte et *lukket* system (ingen masseutveksling) der trykk p og temperatur T er uniform over det hele. Det eneste arbeidet skyldes eventuelle endringer i systemets volum. Det antas at systemets interaksjon med omgivelsene er reversible, men at det kan skje irreversible endringer innen systemet (f.eks. irreversible kjemiske reaksjoner). For systemet med omgivelser må fra termodynamikkens 2. lov alltid entropien øke,

$$dS + dS_{surr} \geq 0$$

der subskriptet S_{surr} refererer til omgivelsene (*surroundings*) som antas å holde samme temperatur T som systemet. La oss se på en kort periode der varmemengden dQ tilføres vårt system. For omgivelsene gjelder $dS_{surr} = -\delta Q/T$ og vi har

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

(Her vil vi ikke generelt ha at $dS = \delta Q/T$ fordi det som nevnt kan skje irreversible endringer innen systemet). Vi innfører termodynamikkens 1. lov

$$dU = \delta Q + \delta W$$

der vi som nevnt antar at systemets interaksjon med omgivelsene er reversible slik at $\delta W = -pdV$, og vi får

$$TdS \geq \delta Q = dU + pdV$$

eller

$$\boxed{dU + pdV - TdS \leq 0} \tag{10.23}$$

Ulikheten må gjelde for alle tillatte endringer i systemet, og likhet vil kun holde idet vi når likevekt.

Ulikheten over gjelder for alle lukkede systemer (hvis vi ikke likevekt med omgivelsene blir forskjellen fra likhet bare enda større). En del interessante spesialtilfeller kan utledes.

Isolert system. I et isolert system er $dU = 0$ og $dV = 0$ og vi har at $dS \geq 0$, dvs. utleder som før at entropien alltid øker i et lukket system, og ved likevekt har vi at $dS = 0$.

Lukket system med konstant trykk og temperatur. Vi innfører tilstandsfunksjonen Gibbs energi definert ved

$$G = \underbrace{U + pV}_{H} - TS \qquad (10.24)$$

Vi har da at

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS$$

og med $dT = 0$ og $dp =$ kan ulikheten (10.23) skrives på formen

$$(dG)_{T,P} \leq 0$$

Dette betyr at alle irreversible prosesser som skjer ved konstant trykk og temperatur må være slik at Gibbs energi minker, og ved likevekt har vi at Gibbs energi har sin minimumsverdi, og vi må ha at

$$(dG)_{T,P} = 0 \qquad (10.25)$$

10.10 Kjemisk likevekt

La oss anvende kriteriet over på kjemisk likevekt, dvs. vi antar at endringer i G skyldes at det skjer en kjemisk reaksjon.

La ξ [mol] væreaksjonsomfanget for reaksjonen. Da har vi ved likevekt at

$$(dG)_{T,P} = \Delta_r G \cdot d\xi = 0$$

der $\Delta_r G$ [J/mol] er endringen i Gibbs energi for reaksjonen ved T og p. Siden dette må gjelde for enhver verdi av $d\xi$ blir likevektbetingelsen

$$\Delta_r G = 0 \qquad (10.26)$$

Her er

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \bar{G}_i \quad [J/mol]$$

der $\bar{G}_i = \bar{G}_i(T,P)$ er Gibbs energi for komponent i i blandingen. og $\nu_i > 0$ er den støkiometriske koeffisienten for komponent i. Vi kan videre skrive

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

Fordi entalpien er uavhengig av trykket for ideell gass, og fordi det ikke er noen blandingsentalpi for ideell gass har vi fra (10.19) og (10.10) at

$$\bar{H}_i = H_i = H_i^{\ominus} \tag{10.27}$$

der $H^{\ominus}{}_i = H_i(T, p^{\ominus})$ er entalpien av komponent i i standardtilstand ved temperatur T (dvs. som ren komponent ved trykk $p^{\ominus} = 1\text{bar}$). Tilsvarende er fra (10.20) og (10.8) entropien av komponent i i blandingen

$$\bar{S}_i = S_i^{\ominus} - R\ln(p_i/p^{\ominus}) \tag{10.28}$$

der $S_i^{\ominus} = S_i(T, p^{\ominus})$ er entropien av komponent i i standardtilstanden ved temperatur T (dvs. som ren komponent ved trykk $p^{\ominus} = 1\text{bar}$). Det siste leddet uttrykker entropiendringeni ved å fra referansetrykket $p^{\ominus}$ til komponentens partialtrykk p_i.

La oss i det følgende betrakte reaksjonen

$$-\nu_A A - \nu_B B + \nu_C C + \nu_D D = 0$$

For eksempel, reaskjonen

$$CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O$$

kan skrives på denne formen med $\nu_A = -1, \nu_B = -3, \nu_C = 1$ og $\nu_D = 1$). Endring i Gibbs energi ved reaksjonen er da

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_i = -\nu_A G_A - \nu_B G_B + \nu_C G_C + \nu_D G_D \quad [J/mol]$$

og vi får for ideell gass der entalpien er uavhengig av trykket

$$\Delta_r H = \Delta_r H^{\ominus}$$

og tilsvarende for entropien

$$\Delta_r S = \Delta_r S^{\ominus} - R\left(-\nu_A \ln\frac{p_A}{p^{\ominus}} - \nu_B \ln\frac{p_B}{p^{\ominus}} + \nu_C \ln\frac{p_C}{p^{\ominus}} + \nu_D \ln\frac{p_D}{p^{\ominus}}\right)$$

Her gjelder for logaritmer at

$$n\ln a = \ln a^n \quad \text{og} \quad \ln a^n + \ln b^m = \ln(a^n b^m)$$

så dette kan skrives

$$\Delta_r S = \Delta_r^o S - R \ln \underbrace{\frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus}\right)^{\nu_C} \left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^{\nu_A} \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}}}_{Q}$$

Vi kan da skrive $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$ der vi har innført

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^o$$

Ved kjemisk likevekt har vi at $\Delta_r G = 0$ og vi har likevektsbetingelsen

$$\Delta_r G^\ominus + RT \ln Q = 0$$

Ved å innføre "likevektskonstanten"

$$\boxed{\ln K \triangleq -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}}$$

kan likevektsbetingelsen skrives på formen $\ln Q = \ln K$ eller

$$\boxed{K = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus}\right)^{\nu_C} \left(\frac{p_D}{p^\ominus}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^{\nu_A} \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}}}$$

Merk at $p^\ominus = 1$ bar er trykket i standardtilstanden. $\Delta_r G^\ominus$ er endringen i Gibbs energi for reaksjonen ved T. Likevektsbetingelsen på denne formen kalles ofte massevirkningsloven.

Samme uttrykk gjelder for reelle gasser, men med partialtrykk p_i erstattet av fugasitet f_i [bar].

Eksempel 10.13 Likevekt for ammoniakksyntese.
Betrakt reaskjonen

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Beregn standard entalpi, entropi, Gibbs energi samt likevektskonstanten for reaksjonen ved 298 K, 400K, 500K, 600K, 700K og 800K. Beregn likevektssammenstningen for en støkiometrisk blanding ved 700 K ved totaltrykk 100 bar, 200 bar og 300 bar.

Anta ideell gass, konstant varmekapasitet og følgende data:

	$\Delta c_P^\ominus$	$\Delta_f H^\ominus(298)$	$\Delta_f G^\ominus(298)$
	$[J/K, mol]$	$[J/mol]$	$[J/mol]$
$H_2(g)$	28.82	0	0
$N_2(g)$	29.13	0	0
$NH_3(g)$	35.06	-46.11	-16.41

Løsning. *Standard reaksjonsvarme ved 298 K*

$$\Delta_r H^{\ominus}(298) = \sum \nu_i \Delta_f H_i^{\ominus} = 2 \cdot (-46.11) - 1 \cdot 0 - 3 \cdot 0 = -92.22[J/mol]$$

Tilsvarende

$$\Delta_r G^{\ominus}(298) = 2 \cdot (-16.41) - 1 \cdot 0 - 3 \cdot 0 = -32.82[J/mol]$$

$$\Delta C_p^{\ominus} = 2 \cdot 35.06 - 1 \cdot 28.82 - 3 \cdot 29.13 = -46.09[J/mol, K]$$

som gir

$$\Delta_r S^{\ominus}(298) = \frac{\Delta_r H^{\ominus}(298) - \Delta_r G^{\ominus}(298)}{298}$$

$$= \frac{-92.22 \cdot 10^3 - (-32.82) \cdot 10^3}{298} = -199.3[J/mol, K]$$

Ved andre temperaturer

$$\Delta_r H^{\ominus}(T) = \Delta_r H^{\ominus}(298) + \int_{298}^{T} \Delta C_p^{\ominus}(T) dT = \Delta_r H^{\ominus}(298) + \Delta C_p^{\ominus} \cdot (T - 298)$$

$$\Delta_r S^{\ominus}(T) = \Delta_r S^{\ominus}(298) + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p^{\ominus}(T)}{T} dT = \Delta_r S^{\ominus}(298) + \Delta C_p^{\ominus} \cdot \ln \frac{T}{298}$$

$$\Delta_r G^{\ominus}(T) = \Delta_r H^{\ominus}(T) - T \Delta_r S^{\ominus}(T)$$

Likevektskonstanten er definert som

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^{\ominus}(T)}{RT}}$$

Dette gir

T	$\Delta_r H^{\ominus}(T)$	$\Delta_r S^{\ominus}(T)$	$\Delta_r G^{\ominus}(T)$	$K(T)$
$[K]$	$[J/mol]$	$[J/mol, K]$	$[J/mol]$	$[-]$
298	-92220	-199.3	-32820	$5.70 \cdot 10^5$
400	-96291	-212.9	-11763	34.42
500	-101530	-223.2	10060	0.088
600	-106140	-231.6	32811	0.0014
700	-110750	-238.7	56334	$6.25 \cdot 10^{-5}$
800	-115360	-244.8	80518	$5.50 \cdot 10^{-6}$

Ved likevekt gjelder

$$K = \frac{\left(\frac{p_{NH_3}}{p^{\ominus}}\right)^2}{\left(\frac{p_{N_2}}{p^{\ominus}}\right)\left(\frac{p_{H_2}}{p^{\ominus}}\right)^3}$$

der $p^\ominus$ = 1 bar. Anta at det i utgangspunktet var 1 mol N_2 og 3 mol H_2 og at reaksjonsomfanget er ξ. Da gjelder at

$$n_{N_2} = 1 - \xi;\ n_{H_2} = 3 - 3\xi i;\ n_{NH_3} = 2\xi$$

Dvs. vi har at

$$n_{tot} = n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3} = 4 - 2\xi$$

og

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} p$$

$$p_i = x_i p$$

Vi itererer nå på reaksjonsomfanget ξ inntil de beregnede partialtrykk stemmer med likevektskonstanten. Vi finner (se Matlab-kode under)

$p[bar]$	$\xi[mol]$	x_{N_2}	x_{H_2}	x_{NH_3}
100	0.298	0.206	0.619	0.175
200	0.428	0.182	0.546	0.272
300	0.505	0.166	0.497	0.338

Kommentar. *Følgende Matlab-program ble benyttet til beregningene.*

```
Matlab program

z = fzero('nh3eq',0.1)

% matlab file nh3eq.m

function y=f(x)
p=200;
nn2=1-x;
nh2=3-3*x;
nnh3=2*x;
ntot=nn2+nh2+nnh3;
xn2=nn2/ntot
xh2=nh2/ntot
xnh3=nnh3/ntot
pn2=p*xn2;
ph2=p*xh2;
pnh3=p*xnh3;
K = (pnh3^2 / (pn2 * ph2^3));
y=K - 6.25*0.00001;
```

10.11 Faselikevekt

Man kan også lett utlede uttrykkene for faselikevekt men jeg får ikke tid nå....

For damp-væske likevekt er x_i molbrøk i væskefase og y_i molbrøk i dampfase. For ideell blanding blir da damp/væske-likevekten

$$p_i = x_i p_i^{sat}(T)$$

hvor $p_i^{sat}(T)$ er damptrykket av ren komponent i og $p_i = y_i p$. Dette skrives av og til på formen

$$y_i = K_i x_i$$

der "K-verdien" er $K_i = p_i^{sat}(T)/p$. En annem mye brukt form er å skrive

$$\frac{y_i}{y_j} = \alpha_{ij} \frac{x_i}{x_j}$$

der

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{p_i^{sat}(T)}{p_j^{sat}(T)}$$

er relativ flyktighet. For ideell blandinger er relativ flyktighet uavhengig av trykket og vanligvis bare svakt avhengig av temperaturen.

10.12 Tilgjengelig arbeide og exergi

Kommer ikke med i denne omgang....

10.13 Totale differensialer for tilstandsfunksjoner

For et lukket system som er i intern likevekt har vi fra (10.23) at

$$dU = TdS - pdV \tag{10.29}$$

Dette er et meget viktig uttrykk. Det er her utledet under antagelse at interaksjonen med omgivelsene er reversible, men siden indre energi er en tilstandsfunksjon gjelder dette uttrykket generelt. Fra dette uttrykket og definisjonene av entalpi ($H = U + pV$) og Gibbs energi ($G = H - TS$) følger direkte at

$$dH = TdS + VdP \tag{10.30}$$

$$dG = Vdp - SdT \tag{10.31}$$

og ved å betrakte disse som totale differensialer og så ta partiell deriverte kan man utlede mange uttrykk som brukes mye i termodynamikken. Et av disse er

$$dS = \frac{c_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(av hvilken vi for ideelle gasser kan utlede (10.7) og det finnes mange flere som du vil kunne glede deg med senere....).

10.14 Ytterligere oppgaver

Denne oppgaven ble gjennomgått i timen.

Eksempel 10.14 Entropi som tilstandsfunksjon for ideell gass. *Vi ser på et lukket system med 1 mol ideell gass og antar konstant varmekapasitet. Vi har da at $\gamma = c_p/c_V$ er konstant. La oss betrakte tre reversible prosesser som går mellom de samme to tilstandene.*

Prosess A. *Reversibel adiabatisk kompresjon fra initialtilstand (T_1, p_1) til sluttilstand (T_2, p_2). Fra (8.23) har vi da at (merk at vi her ikke benytter oss av begrepet entropi)*

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \tag{10.32}$$

Tallverdier. *Vi har at $T_1 = 300$ K, $p_1 = 1 bar$, $p_2 = 5 bar$ og $\gamma = 1.4$ (som tilsvarer $c_P = 29.1$ [J/mol,K] og $c_V = 20.8$ [J/mol,K]). Da får vi at $T_2 = 475$ K.*

Prosess B. *Denne består av to delprosesser*

(a) Reversibel isoterm kompresjon fra p_1 til p_2 ved T_1, etterfulgt av.
(b) Oppvarming fra T_1 til T_2 ved konstant trykk p_2.

Prosess C. *Denne ligner på prosess B, men rekkefølgen på de to delprosessene er byttet om*

(a) Oppvarming fra T_1 til T_2 ved konstant trykk p_1.
(b) Reversibel isoterm kompresjon fra p_1 til p_2 ved temperatur T_2.

Oppgave:

1. *Beregning tilført arbeide og varme for de tre prosessene*
2. *Beregning entropiendringen*

Vi skal først beregne tilført arbeide og varme for de tre prosessene. Fra termodynamikkens 1.lov har vi

$$\Delta U = Q + W$$

Siden indre energi er en tilstandsfunksjon er ΔU *lik i de tre tilfelle, for ideell gass er indre energi kun en funksjon av temperaturen,*

$$\Delta U = U_2 - U_1 = c_V(T_2 - T_1) = 20.8 \cdot (475 - 300) = 3640 \quad [J/mol]$$

Med andre ord er summen av tilført energi og arbeide lik $\Delta U = 3640$ *[J/mol] for de tre prosessene.*

Prosess A *skjer adiabatisk og vi har at* $Q_A = 0$ *og arbeidet som må tilføres er da fra 1.lov gitt ved*

$$W_A = \Delta U - Q_A = 3640 \quad [J/mol]$$

For **prosess B** *skjer først (a) en isoterm ekspansjon der for ideell gass* $dU = 0$ *og vi får* $dQ_a^{rev} = -dW^{rev} = pdV = -RTdp/p$. *Denne etterføges (b) av en isobar oppvarming der vi har at* $dQ_b = c_P dT$. *Total tilført varme blir*

$$Q_B^{rev} = \underbrace{-RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}}_{Q_{Ba}} + \underbrace{c_P(T_2 - T_1)}_{Q_{Bb}} = -4012 + 5094 = 1083 \quad [J/mol]$$

Arbeidet som må tilføres er

$$W_B = 3638 - 1083 = 2559 \quad [J/mol]$$

Årsaken til at vi trenger å tilføre mindre arbeide er at kompresjonen foregår ved en lavere temperatur.

Tilsvarende fås for **prosess C**

$$Q_C = c_P(T_2 - T_1) - RT_2 \ln \frac{p_2}{p_1} = 5094 - 6354 = -1259 \quad [J/mol]$$

Her skjer kompresjonen ved en høy temperatur som er ugunstig slik at arbeidet blir større:

$$W_C = 3638 + 1259 = 4901 \quad [J/mol]$$

Resultatetene er oppsummert i tabellen

	Q	W	ΔU	ΔS
Prosess A	0	3640	3640	0
Prosess B	1081	2559	3640	0
Prosess C	−1261	4901	3640	0

Disse tre prosessene var alle reversible og vi konkluderer altså med at Q^{rev} *ikke er en tilstandsfunksjon. La oss nå sjekke om det kan være riktig at* $\Delta S = \int dQ^{rev}/T$ *er en tilstandsfunksjon.*

Prosess A *er adiabatisk så her gjelder naturligvis at*

$$\Delta S_A = \int \frac{dQ^{rev}}{T} = 0$$

For **prosess B** *har vi en isoterm kompresjon etterfulgt av en isobar oppvarming og vi får fra at* $\frac{dQ^{rev}}{T} = c_P \frac{dT}{T}$. *Vi får da*

$$\Delta S_B = -R \ln \frac{p_2}{p_1} + c_P \ln \frac{T_2}{T_1} = 0 \tag{10.33}$$

dvs. entropiendringen er virkelig null. Dette følger ved å sette inn for T_2/T_1 *fra (10.32) og bruke at* $\frac{\gamma - 1}{\gamma} = \frac{R}{c_P}$. *For* **prosess C** *fås tilsvarende*

$$\Delta S_B = c_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0$$

Vi har altså funnet for eksemplet at $\Delta S_A = \Delta S_B = \Delta S_C$ og vi konkluderer at for ideell gass er det riktig at entropien definert ved $dS = dQ^{rev}/T$ er en tilstandsfunkjson.