

## 6.2 Magnetiske systemer

Magnetiske og magnetiserbare materialer er systemer med et stort antall magnetiske dipoler, dvs termodynamiske systemer. Dette er (som regel) faste stoffer med liten kompressibilitet slik et  $p dV$ -arbeid er neglisjerbart. Men arbeid utføres, av eller på systemet, når magnetiske dipoler endrer retning i et ytre magnetfelt.

Fra elektromagnetismen:

$E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0 = -\vec{m} \cdot \mu_0 \vec{H} = \text{pot. energi til magnetisk dipol med (magn. dipol-) moment } \vec{m} \text{ i ytre magnetfelt } \vec{B}_0;$   
 $\vec{H} = \vec{B}_0 / \mu_0 = \text{"H-feltet"} \text{ (også kalt magnetfeltet).}$

$\mu_0 = \text{vakuumpermeabiliteten}$

Enheter:  $[m] = A \cdot m^2$ ;  $[B_0] = T$ ;  $[H] = A/m$

Systemets totale magn. moment:  $\vec{M} (= \sum_i \vec{m}_i)$

Arbeid utført på omgivelsene (av et homogent system) når  $\vec{M} \rightarrow \vec{M} + d\vec{M}$ :

$$dW = -\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} = -\mu_0 H \cdot dM$$

( $\vec{M} \parallel \vec{H}$  i et homogent system)

TDI (1.+2. lov) blir nå:  $T dS = dU - \mu_0 H \cdot dM$

Dvs:  $-\mu_0 H$  spiller samme rolle som  $p$  og  $M$   $\xrightarrow{\quad\quad\quad}$   $V$

Og alle relasjoner utledet med  $p dV$ -arbeid kan "oversettes" til et magnetisk system.

F.eks: Tilstandsligning  $f(H, M, T) = 0$ .

Mer i Øving 7.



## 7. Materielt åpne systemer [LHL 17.9]

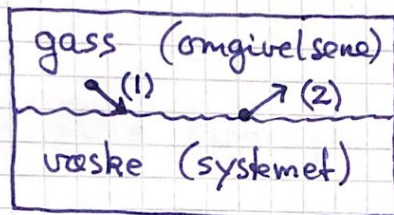
(80)

### 7.1 Kjemisk potensial

Til nå: Mekanisk / termisk kontakt gir utveksling av arbeid / varme mellom system og omgivelser.

Nå: Utveksling av partikler mellom system og omgivelser.

Eks 1: Gass-væske fasetilikevekt



(1) kondensasjon,  $dN > 0$

(2) fordampning,  $dN < 0$

Eks 2: Kjemisk reaksjon



Anta først kun en type partikler:

$$dU = T dS - p dV + \mu dN$$

Dvs: Partikler inn i ( $dN > 0$ ) eller ut av ( $dN < 0$ ) systemet tilfører eller fjerner energi

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}$$

pr partikkel når  $S$  og  $V$  holdes konstant.

$\mu$  = det kjemiske potensial



Mer hensiktsmessig med  $p$  og  $T$  som variable

⇒ Vi bruker  $G$  i stedet for  $U$ :

$$\begin{aligned} G &= U + pV - TS \\ dG &= dU + pdV - TdS + Vdp - SdT \\ &= Vdp - SdT + \mu dN \end{aligned}$$

Dvs:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = \text{endring i } G \text{ pr tilført partikkel med } p \text{ og } T \text{ holdt konstant}$$

Med flere typer partikler:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T, N_{j \neq i}} = \text{endring i } G \text{ pr tilført partikkel av type } i, \text{ med } p, T \text{ og alle } N_{j \neq i} \text{ holdt konstant}$$

Siden  $U$ ,  $V$  og  $S$  er ekstensiv, er også

$G = U + pV - TS$  ekstensiv, dvs mengdeproporsjonal.

Med en type partikler ( $c=1$ ) kan vi da skrive

$$G(p, T, N) = g(p, T) \cdot N$$

med  $g(p, T) =$  Gibbs fri energi pr partikkel.

Dermed:

$$\mu = \frac{G}{N} = g(p, T)$$

dvs  $\mu$  er intensiv.

## 7.2 Likevektsbetingelser

Et system er i likevekt når  $p$ ,  $T$  og alle kjemiske potensialer  $\mu_i$  er konstante over hele systemet.

I motsatt fall:

- Netto massestrøm fra høy mot lav  $p$
- Netto varmestrøm fra høy mot lav  $T$
- Omfordeling av partikler fra høy mot lav  $\mu_i$  (inntil  $G$  er minimal)

Eks: Gass-væske likevekt for  $H_2O$

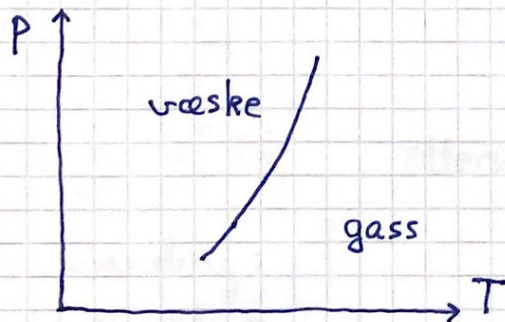
gass			
$\mu_g$	$p$	$T$	
<hr/>			
$\mu_v$	$p$	$T$	
væske			

• Hvis  $\mu_g > \mu_v$ :  $\Delta G = (\mu_v - \mu_g) \cdot \Delta N < 0$   
hvis  $\Delta N$  molekyler kondenserer

• Hvis  $\mu_g < \mu_v$ :  $\Delta G = (\mu_g - \mu_v) \cdot \Delta N < 0$   
hvis  $\Delta N$  molekyler fordampes

Likevekt (Koeksistens) når  $\mu_g(p, T) = \mu_v(p, T)$ .

Fastlegger damptrykk-kurven:





### 7.3 Ideelle blandinger

Antagelser :

1. Blandingsentropi som med ideelle gasser.
2. Ingen endring i størrelser som U og V ved blanding.

OK for ideelle gasser ; brukbar tilnærming også for reelle blandinger.

Antagelsene 1 og 2 gir:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + k_B T \ln x_i$$

Her er

$\mu_i$  = kjemisk potensial for komponent i i blandingen

$\mu_i^\circ$  = " " " " for komp. i i rent stoff

$x_i$  =  $N_i / N$  = molbrøk for komp. i (=  $n_i / n$ )

Bevis:

Før blanding av de c komponentene :

$S_0$  = entropi

$$G_0 = U + pV - TS_0$$

$$= \sum_{j=1}^c G_{0j}$$

$$= \sum_{j=1}^c \mu_j^\circ N_j \quad \text{ettersom} \quad \mu_j^\circ = \frac{G_{0j}}{N_j}$$

Etter blanding:

$$G = U + pV - TS \quad ; \quad S = S_0 + \Delta S_{mix}$$

$$= G_0 - T \Delta S_{mix}$$

Vi må bestemme blandingsentropien  $\Delta S_{mix}$ .

Før blanding, felles p og T

$V_1$	$V_2$	...	$V_c$
$N_1$	$N_2$	...	$N_c$

$\Delta S_{mix} = ?$

Etter blanding

$V = \sum_{i=1}^c V_i$
$N = \sum_{i=1}^c N_i$

$p V_i = N_i k_B T$

$p V = N k_B T$

$\Rightarrow p \sum_i V_i = \sum_i N_i k_B T$

$\Rightarrow p V = N k_B T$

$\Rightarrow \frac{V}{V_i} = \frac{N}{N_i}$

Ideelle gasser (antatt),  
dvs punktpartikler uten  
innbyrdes vekselvirkning,  
gir uendret temp. T, og  
dermed også uendret p.

Fra før, med  $dT = 0$ :

$dS_i = \left(\frac{\partial p_i}{\partial T}\right)_{V_i} dV_i$

Partialtrykk etter blanding:  $p_i = N_i k_B T / V$ ;  $\sum_i p_i = p$   
 ——— " ——— for ——— " ——— :  $p_i = p = N_i k_B T / V_i$

Dermed:

$\Delta S_i = \int dS_i = N_i k_B \int_{V_i}^V \frac{dV_i}{V_i} = N_i k_B \ln \frac{V}{V_i}$   
 $= N_i k_B \ln(N/N_i)$

$\Rightarrow \Delta S_{mix} = \sum_{i=1}^c \Delta S_i = \sum_{i=1}^c N_i k_B \ln(N/N_i) = - \sum_{i=1}^c N_i k_B \ln x_i$

Gibbs fri energi for blandingen er da:

$G = G_0 - T \Delta S_{mix} = \sum_i N_i (\mu_i^0 + k_B T \ln x_i)$



Kjemisk potensial for en gitt komponent i blandingen: (85)

$$\begin{aligned}\mu_i &= \frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i^\circ + k_B T \ln x_i + \sum_j N_j k_B T \cdot \frac{1}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} \\ &= \mu_i^\circ + k_B T \ln x_i\end{aligned}$$

ellersom

$$\sum_j \frac{N_j}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} = N \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_j x_j = 0 \quad (\text{fordi } \sum_j x_j = 1)$$

Med andre ord:

$$G_0 = \mu^\circ \cdot N \quad \text{for en komponent}$$

$$G = \sum_{j=1}^c \mu_j N_j \quad \text{for blanding av } c \text{ komponenter}$$

Viktige anvendelser:

- Kjemiske likevekter (kap. 7.4)
- Svake oppløsninger (kap. 8.6 - 8.8)