

Ideell gass: $T \frac{\partial V}{\partial T} - V = T \cdot \frac{V}{T} - V = 0$

(75)

$\Rightarrow \underline{\mu_{JT} = 0} \Rightarrow \Delta T = 0$

Hit 07.03.13 Reelle gasser: $\mu_{JT} \neq 0 \Rightarrow \Delta T \neq 0$

12.03.13 Eks: van der Waals - gass

$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ (for $N=N_A$, dvs $n=1$ mol gass)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\right]^{-1} = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)/R\right]\right]^{-1} \\ &= R \left[p + \frac{a}{V^2} - \frac{2a}{V^3}(V-b) \right]^{-1} \\ &= R \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} \right]^{-1} \end{aligned}$$

$\Rightarrow \mu_{JT} = C_p^{-1} \left\{ RT \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} \right]^{-1} - V \right\}$

som kan være positiv, negativ eller lik null.

Inversjonskurven $p_{inv}(T)$ defineres ved at $\mu_{JT} = 0$

For vdW-gass:

$\frac{RT}{V-b} - \frac{2a(V-b)}{V^3} = \frac{RT}{V}$

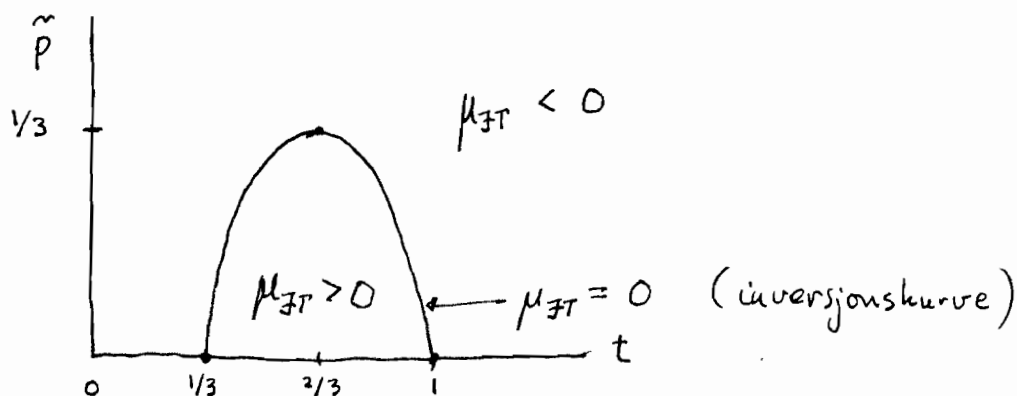
$\Rightarrow RT \left(\underbrace{\frac{1}{V-b} - \frac{1}{V}}_{= \frac{b}{V(V-b)}} \right) = \frac{2a(V-b)}{V^3}$

$\Rightarrow \frac{RT \cdot b}{2a} = \frac{(V-b)^2}{V^2} = \left(1 - \frac{b}{V}\right)^2$

$\Rightarrow \sqrt{\frac{T}{T_0}} = 1 - \frac{b}{V} \Rightarrow V = \frac{b}{1 - \sqrt{T/T_0}} \quad T_0 \equiv \frac{2a}{Rb}$

$\Rightarrow p_{inv}(T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \dots = \frac{a}{b^2} \left\{ -1 + 4\sqrt{\frac{T}{T_0}} - 3\frac{T}{T_0} \right\}$

Skalert trykk, $\tilde{p} = b^2 p_{inv}/a$, som funksjon av
skalert temperatur, $\tilde{t} = \sqrt{T/T_0}$: $\tilde{p}(\tilde{t}) = -1 + 4\tilde{t} - 3\tilde{t}^2$



$\mu_{JT} > 0 \Rightarrow \Delta T$ og Δp samme fortegn
 $\Rightarrow$ avkjøling ved trykkreduksjon

Oppgaver:

- Vis at gasser som O_2 og N_2 (og dermed luft) gir avkjøling ved normale betingelser (300K, 1 bar). (Finn parametre med google, wikipedia e.l.)
- Hva gir vdW-modellen for slags verdi for T_{inv} ($\approx T_0$) for hydrogengass ved normalt trykk? Hva er p og T på toppen av inversjonskurven for hydrogengass?

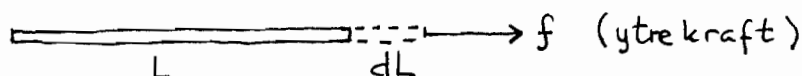
(Pass på enhetene!)

6.2 Magnetiske systemer

(77)

Først noen eksempler på ulike typer arbeid δW
(utført av systemet, på omgivelsene):

- Gasstrykk mot stempel: $\delta W = p dV$
- Strikk, elastisk stang:

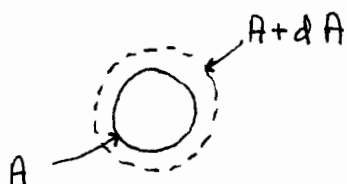


$$\delta W = -f dL$$

Samme form som $p dV \Rightarrow$ diverse uttrykk og relasjoner
kan "oversettes" med erstatningene $p \rightarrow -f$ og $V \rightarrow L$.

Eks: Den termodyn. identitet, $T dS = dU + p dV$, blir for
elastisk stang: $T dS = dU - f dL$

- Såpeboble:



$$\delta W = -\sigma dA$$

σ = overflatespenningen (=kraft pr lengdeenhet)

$$\Rightarrow p \rightarrow -\sigma, V \rightarrow A$$

- Batteri:

$$\delta W = V dq$$

V = spenning

dq = transportert ladning (= "omgivelsene")

$$\Rightarrow \begin{array}{ccc} p & \rightarrow & V \\ & \uparrow & \\ & \text{spenning} & \end{array}, \quad \begin{array}{ccc} V & \rightarrow & q \\ & \uparrow & \\ & \text{volum} & \end{array}$$

- Magnetiske dipoler i ytre magnetfelt:

$\vec{M}$ = totalt magnetisk moment

$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ = magnetfelt

$E_p = - \vec{B} \cdot \vec{M}$ = potensiell energi (lavest når $\vec{M} \sim + \vec{B}$,
høgest når $\vec{M} \sim - \vec{B}$)

$\Rightarrow$ Arbeid utført ved å endre magn. moment fra $\vec{M}$ til $\vec{M} + d\vec{M}$:

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

der vi antar at netto magnetisering er langs det ytre feltet, $\vec{M} \parallel \vec{H}$

$\Rightarrow$ Analogien til $p dV$ -arbeid er:

$$p \rightarrow - \mu_0 H, \quad V \rightarrow M$$

Dermed:

$$T dS = dU - \mu_0 H dM$$

$$\text{Entalpi: } H = U + pV \Rightarrow H = U - \mu_0 H M$$

$$T dS = dH - V dp \Rightarrow T dS = dH + \mu_0 M dH$$

Helmh. fri energi: $F = U - TS$

$$dF = - S dT - p dV \Rightarrow dF = - S dT + \mu_0 H dM$$

Gibbs fri energi: $G = H - TS$

$$dG = - S dT + V dp \Rightarrow dG = - S dT - \mu_0 M dH$$

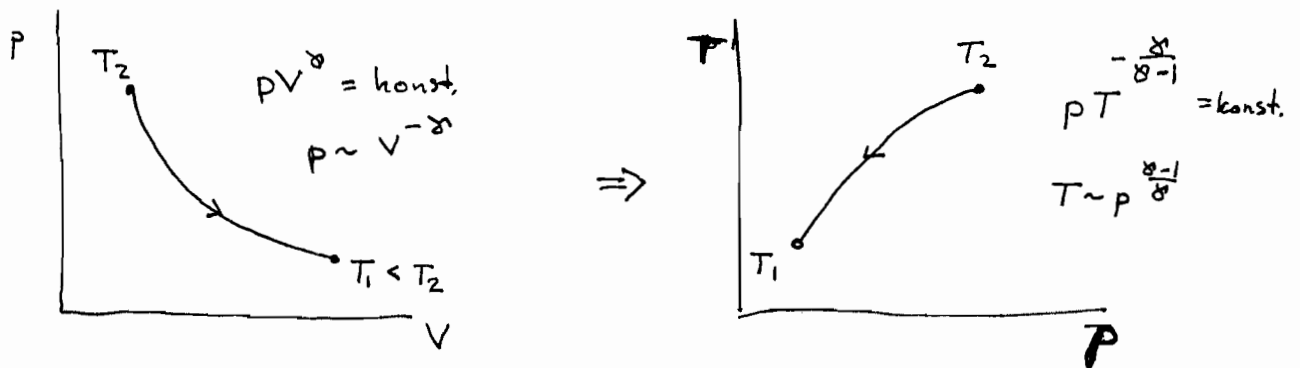
Tilstandsligning: $p(V, T) \Rightarrow H(M, T)$ ent $M(H, T)$

Eks: Curies lov, $M(H, T) = A H/T$ ($A = \text{konst.}$)

[Svak felt, lineær respons, ikke-vekselsvirkende spin, se øvr. 4 oppg 5]

Eks: Adiabatisk demagnetisering (Magnetisk kjøling) (79)

Fra tidligere, adiabatisk ekspansjon (ideell gass):



Hvis vi nå betrakter et magnetisk system (en paramagnet), må vi forvente at arkjøling kan oppnås dersom vi skrur av det ytre magnetfeltet $\mathcal{H}$ adiabatisk, dvs med $dQ = 0$.

Med " $p dV$ "-arbeid har vi

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

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp - V dp$$

Her er $(\partial H / \partial T)_p = C_p$, og fra s 74/74B har vi at $(\partial H / \partial p)_T = V - T(\partial V / \partial T)_p$, slik at

$$dQ = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Med magn. system og " $-\mu_0 \mathcal{H} dM$ "-arbeid har vi derfor:

$$dQ = C_{\mathcal{H}} dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}$$

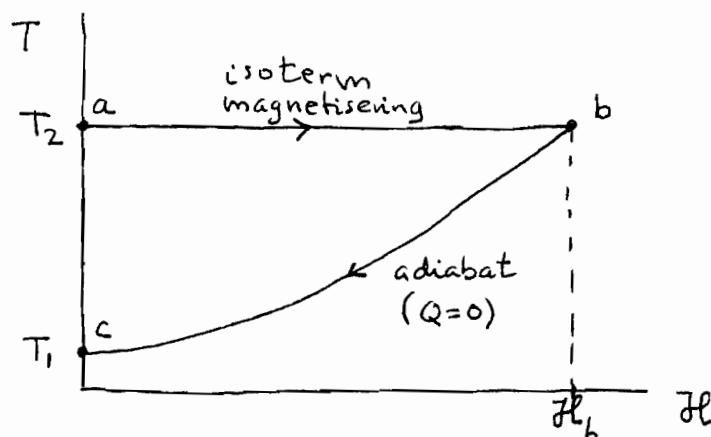
der $C_{\mathcal{H}} = (dQ/dT)_{\mathcal{H}} = (dH/dT)_{\mathcal{H}}$, varmekap. med $\mathcal{H} = \text{konst.}$

Økt temperatur (med konst. $\mathcal{H}$) gir redusert innretning av spinnene, dvs redusert M , slik at $(\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}} < 0$.

[Eks: Curies lov, $M = A\mathcal{H}/T$, gir $(\partial M / \partial T)_{\mathcal{H}} = -A\mathcal{H}/T^2 < 0$]

Med $dQ = 0$ vil dermed dT og $d\mathcal{H}$ ha samme fortegn, dvs arkjøling med $d\mathcal{H} < 0$.

Vi velger nå en prosess der vi først magnetiserer systemet isotermt og deretter skruer av magnetfeltet uten termisk kobling til omgivelsene:



a: $H=0$, paramagnet med $M=0$, termisk likevekt med omgivende reservoar, f.eks. flytende He med $T_2 \approx 4\text{K}$

a $\rightarrow$ b: øker ytre felt fra 0 til H_b , økende grad av innretting av spinn langs $\vec{H}$, entropien avtar, $\Delta S < 0$, dvs varme avgis til omgivelsene, $Q_2 = T_2 \Delta S < 0$

b $\rightarrow$ c: systemet varmeisoleret fra omgivelsene slik at $Q=0$ mens feltet reduseres fra H_b til 0, negativ dH gir negativ dT , dvs avkjøling til $T_1 < T_2$

Dette kan i prinsipp gi svært lav temperatur. Med en ideell paramagnet, der ikke-vekselvirkende spinn, blir systemets entropi en funksjon av magnetiseringen M (alene), $S' = S'(M)$, og siden $M \sim \tanh(\mu_B \mu_0 H / kT)$, vil da en adiabatisk, reversibel prosess fra b til c gi uendret S' , dvs uendret M , dvs uendret forhold H/T , med andre ord $T = H \cdot (T_b / H_b)$.

Følgelig $T \rightarrow 0$ hvis $H \rightarrow 0$. I praksis vil det være en viss kobling mellom spinnene, som gir et "rest-magnetfelt" forskjellig fra null.

14.03.13

7. Materielt åpne systemer [LHL 17.9]

(81)

7.1 Kjemisk potensial

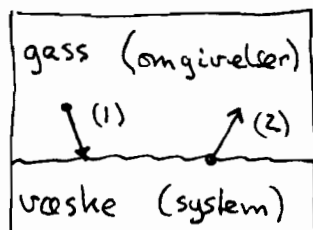
"Åpent system" til nå:

Mekanisk åpent: utveksling av arbeid mellom system og omgivelserTermisk " " : " " varme " " " "

Nå ser vi på:

Materielt åpent: " " partikler " " " "

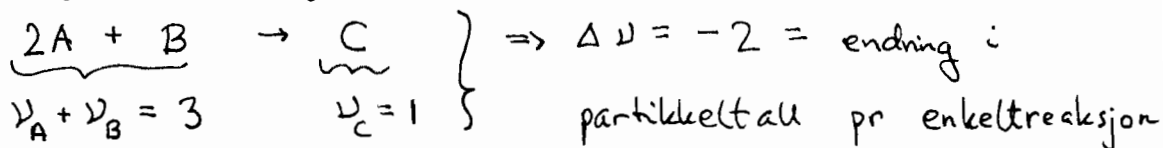
Eks 1:



(1) Kondensasjon

(2) Fordampning

Eks 2: Kjemisk reaksjon



Antar først én type partikler i systemet (én komponent).

Med $N = \text{konst.}$ har vi

$$dU = T dS - p dV \quad (\text{T.D.I.; energibevarelse})$$

Partikler inn eller ut av systemet bærer med seg energi, så T.D.I. må modifiseres:

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

når dN partikler kommer inn i systemet ($N \rightarrow N + dN$)

Vi ser at μ representerer økningen i U pr tilført partikkel dersom S og V holdes konstant:

$$dS = dV = 0, \quad dN = 1 \Rightarrow dU = \mu$$

Ser også at (siden dU er et totalt differensial)

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

Pga sin sentrale betydning i forb. med kjemiske reaksjoner og kjemiske likevekter, betegnes μ det kjemiske potensial.

Ofte like hensiktsmessig med S og V som frie variable. Som regel mye mer hensiktsmessig med p og T som frie variable.

$\Rightarrow$ bruker G istedenfor U som energifunksjon:

$$G = U + pV - TS$$

Vi husker at G er minimal i likevekt, dvs når systemet er i likevekt med omgivelsene, der omgivelsene karakteriseres med gitt trykk p og gitt temperatur T .

$$\text{Med } dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

$$\text{og } dU + p dV - T dS = \mu dN$$

har vi

$$dG = V dp - S dT + \mu dN$$

som betyr at μ = endring i G pr tilført partikkel med p og T holdt konstant

Dvs:

$$\boxed{\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T}}$$

Hvis flere typer partikler (komponenter):

$$i = 1, 2, \dots, c \quad (\text{angir partikkeltypen})$$

$$N_i \rightarrow N_i + 1 \quad \Rightarrow \quad G \rightarrow G + \mu_i \quad (p, T \text{ konst.})$$

$$\text{med (generelt)} \quad \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_c$$

Dermed:

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$$

ders

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}}$$

Kjem. pot. for partikkeltype i

Minner om begrepene

ekstensiv variabel : mengdeproportjonal ($V, U, S, H, \dots$)

intensiv — : mengdeuavhengig ($p, T, \dots$)

Når U , V og S er ekstensive, må også $G = U + pV - TS$ være ekstensiv.

Med $c=1$ betyr dette: $G = g \cdot N$; $g = g(p, T) = \text{Gibbs fri energi pr partikkel}$

$$\text{Dermed: } \mu = (\partial G / \partial N)_{p, T} = g(p, T) = G/N$$

Ekstensiv G for $c > 1$ betyr at

$G \rightarrow \lambda G$ hvis $\{N_i\} \rightarrow \{\lambda N_i\}$, $i=1, 2, \dots, c$, dvs rett og slett en skalering av hele systemet, med faste molbrøker $x_i = N_i/N$.

[Etter skalering: $x_i = \lambda N_i / (\lambda N_1 + \lambda N_2 + \dots + \lambda N_c) = \lambda N_i / \lambda N = N_i/N$; uendret!]

[Hvis f.eks. $\mu_1 \neq \mu_2$ så vil $\{N_1 \rightarrow N_1 + 1, N_2 \rightarrow N_2 - 1\}$ ikke endre N , men G blir åpenbart endret]

Med andre ord:

$$G(p, T, \lambda N_1, \dots, \lambda N_i, \dots, \lambda N_c) = \lambda \cdot G(p, T, N_1, \dots, N_i, \dots, N_c)$$

slik at

$$\begin{aligned} \mu_i(p, T, \lambda N_1, \dots, \lambda N_i, \dots, \lambda N_c) &= \frac{\partial G(p, T, \lambda N_1, \dots, \lambda N_i, \dots, \lambda N_c)}{\partial (\lambda N_i)} \\ &= \frac{\lambda \partial G(p, T, N_1, \dots, N_i, \dots, N_c)}{\lambda \partial N_i} = \mu_i(p, T, N_1, \dots, N_i, \dots, N_c) \end{aligned}$$

som betyr at de kjemiske potensialene μ_i er intensive variable, i den forstand at de ikke endres dersom alle N_j skaleres med samme faktor λ , dvs at molbrøkene $x_j = N_j/N$ ikke endres.

Siden $\sum_{j=1}^c N_j = N$, er $\sum_{j=1}^c x_j = 1$, så det er $c-1$ (og ikke c) uavhengige molbrøker, dvs $c-1$ uavh. partikkel tall.

7.2 Likevektsbetingelser

Hvis trykket p ikke er det samme overalt i systemet, dvs hvis $\nabla p \neq 0$, vil vi få netto massestrøm, fra høy til lav p .

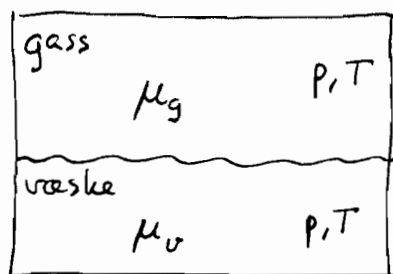
Tilsvarende, hvis T ikke er den samme overalt, dvs $\nabla T \neq 0$, får vi varmemstrøm, fra høy mot lav T .

Endelig, hvis ikke alle μ_i har konstante verdier over hele systemet, dvs hvis en eller flere $\nabla \mu_i \neq 0$, kan vi oppnå $\Delta G < 0$ ved å flytte noen partikler, ΔN_i , fra steder med høy μ_i til steder med lavere μ_i . Dermed:

System i likevekt har konst. verdier av p, T og alle μ_i over hele systemet

Eks: H_2O i gass- og væskefase.

(85)



Hvis $\mu_g > \mu_v$ vil G endres med $\Delta G = (\mu_v - \mu_g) \Delta N < 0$ dersom ΔN molekyler går fra gass- til væskefasen, dvs kondenserer. Omvendt vil $\Delta G = (\mu_g - \mu_v) \Delta N < 0$ hvis $\mu_g < \mu_v$ og ΔN molekyler fordamper fra væske- til gassfasen.

Dermed er likevekt mellom gass- og væskefase kun mulig hvis $\mu_g = \mu_v$, da har vi koeksistens ("sameksistens") mellom vann og vanndamp.

Ligningen $\mu_g(p, T) = \mu_v(p, T)$ bestemmer fordampningskurven

$T_{co}(p)$, eksempelvis 373 K hvis $p = 1 \text{ atm}$

7.3 Ideelle blandinger

Vi bruker en idealisert modell for å finne ut hvordan μ_i avhenger av sammensetningen av stoffer i en blanding. Antagelsene er:

1. Blandingsentropi som med ideelle gasser:

$$\Delta S_{mix} = -k \sum_{j=1}^c N_j \ln x_j \quad (\text{se s. 60 og 63}) \quad (x_j = \frac{N_j}{N})$$

2. Ekstensive størrelser som U og V endres ikke ved blanding

1. og 2. gjelder for ideelle gasser, og er en god tilnærming i mange reelle situasjoner (f.eks. isotopblandinger, blanding av "lignende" molekyler, for løsemiddelet i svake oppløsninger, og for beregning av kjemiske likevekter (se nedenfor)). (86)

Antagelse 2. betyr at $\textcircled{A} \textcircled{B}$ og $\textcircled{B} \textcircled{A}$ gir samme U og V . Og antagelse 1. følger egentlig av 2.

Vi skal vise at dette gir:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + kT \ln x_i$$

med
 μ_i = kjem. pot. for komponent i , i blanding
 μ_i° = kjem. pot. for ren komponent i ($= \mu_i^\circ(p, T)$)
 $x_i = N_i / N$

Beris:

$$S = S_0 + \Delta S_{\text{mix}} \quad ; \quad S_0 = \text{entropi for blanding}$$

$$G = U + pV - TS$$

$$= U + pV - TS_0 - T\Delta S_{\text{mix}}$$

$$= G_0 - T\Delta S_{\text{mix}} \quad ; \quad G_0 = \text{Gibbs fri energi for blanding}$$

$$G_0 = \sum_{j=1}^c G_{0j} = \sum_{j=1}^c \mu_j^\circ N_j$$

Dermed:

$$G = \sum_{j=1}^c \mu_j^\circ N_j - T \sum_{j=1}^c (-k) N_j \ln x_j$$

$$= \sum_j N_j (\mu_j^\circ + kT \ln x_j)$$

$$\Rightarrow \mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i^0 + kT \ln x_i + \sum_j kT N_j \frac{1}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i}$$

$$\begin{aligned} \text{Herer } \sum_j \frac{N_j}{x_j} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} &= \sum_j \frac{N_j}{(N_j/N)} \frac{\partial x_j}{\partial N_i} = N \sum_j \frac{\partial x_j}{\partial N_i} \\ &= N \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_j x_j = N \frac{\partial}{\partial N_i} (1) = 0 \end{aligned}$$

$$\text{dvs } \mu_i = \mu_i^0 + kT \ln x_i \quad (\text{qed})$$

$$\text{Dermed er ogs\aa: } \boxed{G = \sum_{j=1}^i N_j \mu_j} \quad \text{for blandingen}$$

7.4 Kjemiske reaksjoner

reaktanter $\rightleftharpoons$ produkter

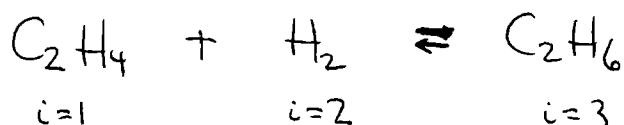
$$\text{Kan skrives: } \sum_i \nu_i \bar{X}_i = 0$$

med

ν_i = st\okiometrisk heltall, pos. for prod. og neg. for reakt.

$\bar{X}_i$ = molekyltype i

Eks: Hydrogenering av eten



$$\Rightarrow \nu_1 = \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = +1$$

$$\bar{X}_1 = \text{C}_2\text{H}_4, \quad \bar{X}_2 = \text{H}_2, \quad \bar{X}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$$

$$\sum_i \nu_i \bar{X}_i = 0 \Rightarrow -\text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 = 0$$

$$(\Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 ; \text{OK!})$$

Kjemisk / Termodynamisk likevekt når G er minimal (88)

$$\text{dvs } dG = 0, \text{ dvs } \sum_j \mu_j dN_j = 0$$

Med $d\tau$ = antall enkeltreaksjoner er $dN_j = \nu_j d\tau$

$$\text{Som gir } \sum_j \mu_j \nu_j d\tau = 0, \text{ dvs } \boxed{\sum_j \nu_j \mu_j = 0}$$

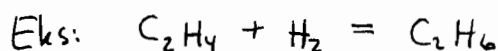
$$\text{Anta ideell blanding: } \sum_j \nu_j (\mu_j^\circ + kT \ln x_j) = 0$$

$$\Rightarrow -kT \sum_j \nu_j \ln x_j = \sum_j \nu_j \mu_j^\circ$$

$$\Rightarrow \sum_j \ln x_j^{\nu_j} = \ln \prod_j x_j^{\nu_j} = -\frac{\sum_j \nu_j \mu_j^\circ}{kT}$$

$$\Rightarrow \underline{\prod_{j=1}^c x_j^{\nu_j} = e^{-\sum_{j=1}^c \nu_j \mu_j^\circ / kT} = K(T) = \text{likevektskonstanten}}$$

dvs Guldberg-Waages massevirkningslov (1864)



$$\frac{x(\text{C}_2\text{H}_6)}{x(\text{C}_2\text{H}_4) x(\text{H}_2)} = K$$

$$\text{eller med konsentrasjoner: } \frac{[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2]} = K$$

Oppgave: Bestem K ved romtemp. for denne reaksjonen, og vis at den er sterkt forskjøvet mot høyre. ($K \approx 4 \cdot 10^{17}$)

Hit
14.03.13