

26.02.13

4.11 Mikrofysisk tolkning av S [LHL 17.11, YF 20.8] (61)

Til nå: "Oppskriftsmessig": $dS = dQ_{rev}/T$

Boltzmann: $S = k \ln W$

der W = antall mikrotilstander forenlig med gitt indre energi

[Fra stat. mek.; vises ikke her, men viser konsistens med termodynamikken i eksempler]

Klassisk mek. (Newton): kontinuerlige posisjoner $\vec{r}$ og impulser $\vec{p}$, så tilstander kan ikke telles $\Rightarrow W$ må erstattes av sannsynlighetsfordeling (jfr kap 9), evt. må "faserommet" $(\vec{r}, \vec{p})$ diskretiseres.

Kvantemek: diskrete ^{telbare} tilstander $\Rightarrow$ entydig W :

W = antall kv.mek. tilst. forenlig med gitt energi

Eks: $T = 0$. Da er systemet i laveste energitilstand, den såkalte grunntilstanden ("GS", ground state)

Hvis det kun er 1 stk GS (ikke degenerert GS):

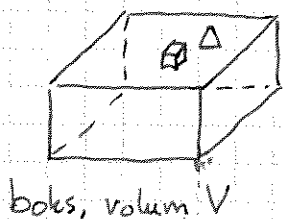
$$S = k \ln 1 = 0$$

Hvis (f.eks.) det er $W = g^N$ mulige GS:

$$S = k \ln g^N = Nk \ln g > 0 \quad (\text{"restentropi"})$$

Eks: $S(V)$ for ideell gass.

(62)



Deler boks i M celler med

volum $\Delta = V/M$

[$\Delta = (\delta L)^3$ og antar at posisjoner kan måles med nøyaktighet $\sim \delta L$]

$\Rightarrow M$ mulige pos. for hver partikkel

$\Rightarrow M^N$ ulike mikrotilstander for N partikler

$$\Rightarrow S = k \ln W = k \ln M^N = Nk \ln M = \underline{Nk \ln \frac{V}{\Delta}}$$

Entropiøkning ved utvidelse fra V_0 til V :

$$\Delta S = S(V) - S(V_0) = Nk \ln \frac{V}{\Delta} - Nk \ln \frac{V_0}{\Delta} = \underline{Nk \ln \frac{V}{V_0}}$$

som vi fant med termodynamikk i eks. med blandingsentropi, dvs mikro- og makroberegning gir samme resultat.

• ser (igjen) at $\Delta S > 0$ tilsvarer økt uorden

• har her lik sanns. for alle mikrotilst.: $1/M$ pr partikkel

$\Rightarrow (1/M)^N$ for system med N partikler.

[Det er ikke alltid tilfelle.]

Eks: ΔS ved blanding av ideelle gasser.

(63)

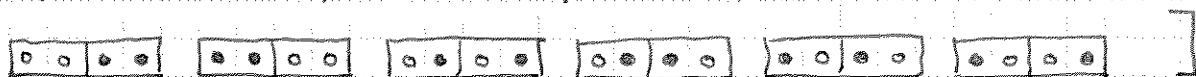
Med termodynamikk (se s. 60): $\Delta S_{\text{mix}} = - \sum_i N_i k \ln \frac{N_i}{N}$
der $\sum_i N_i = N$ ($i=1,2,\dots,c$).

Med statistisk mekanikk, dvs $S = k \ln W$:

Antall ulike mikrotilstander W må her tilsvare antall måter vi kan bytte om ulike partikler på (inklusive null ombyttinger):

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_c!}$$

[Sjekk: Hvis $c=2$ og $N_1=N_2=2$, kan null og to ombyttinger foretas på en måte hver, mens ett ombytte kan gjøres på fire måter, dvs i alt 6 ulike mikrotilstander, som stemmer med at $4! / (2! \cdot 2!) = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 / (1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2) = 12/2 = 6$:



For å komme videre trenger vi Stirlings formel:

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N} \quad (N \gg 1)$$

som gir

$$\ln N! \approx \underbrace{\ln \sqrt{2\pi}}_{\ll N} + \underbrace{\ln N}_{\ll N} + N \ln N - N \approx \underline{N \ln N - N}$$

Dermed:

$$\begin{aligned} S &= k \ln W = k \left\{ \ln N! - \sum_i \ln N_i! \right\} \\ &\approx k \left\{ N \ln N - \cancel{N} - \sum_i \left[N_i \ln N_i - \cancel{N_i} \right] \right\} \\ &= k \left\{ \underbrace{\left(\sum_i N_i \right)}_{=N} \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \right\} = k \left\{ \sum_i N_i \left[\ln N - \ln N_i \right] \right\} \\ &= -k \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{N}, \quad \text{som med termodynamikk !!} \end{aligned}$$

5. Termodynamiske potensialer og relasjoner [LHL 17] (64)

Til nå:

U = indre energi. Nyttig? Ja, f.eks: $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$

$H = U + pV$ = entalpi. Nyttig? Ja, f.eks: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

⇒ Motivasjon: Ulike energi-størrelser er nyttige og hensiktsmessige i ulike situasjoner!

Derfor: Innfører to nye energifunksjoner, Helmholtz fri energi F og Gibbs fri energi G .

5.1 Helmholtz fri energi F [LHL 17.6]

$$\boxed{F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS} \quad (\text{en tilstandsfunksjon})$$

$$dF = d(U - TS) = \underbrace{dU - TdS}_{= -pdV \text{ (pga T.D.I.)}} = SdT$$

$$\Rightarrow \boxed{dF = -p dV - S dT}$$

⇒ V og T er "naturlige variable" for F , dvs $F(T, V)$ er "velegnet" energifunksjon, og hvis V og T er konstante i en prosess, ser vi at $dF = 0$, dvs $F = \text{konst}$.

[Noen bøker bruker symbolet A for Helmholtz fri energi:

Hvis $T = \text{konstant}$, er $dF = -p dV = \text{arbeidet utført på systemet}$, derfor A for "Arbeit"]

Generelt, hvis $F = F(T, V)$: $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$

(65)

$$\Rightarrow p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{og} \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{og} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left[\text{siden} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right]$$

som er en såkalt Maxwell-relasjon.

Sammenheng med statistisk mekanikk:

Fra før: $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$ = partisjonsfunksjonen, se s. 39

$$\text{med} \quad \beta = 1/kT$$

Stat. mek. gir:

$$Z = e^{-\beta F}, \quad \text{dvs} \quad \beta F = -\ln Z \quad \text{og} \quad F = -kT \ln Z$$

La oss sjekke om dette gir at U er midlere indre energi:

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} = \langle E \rangle \quad \text{OK!}$$

H2E
26.02.13

28.02.13

5.2 Gibbs fri energi G [LHL 17.6]

(66)

$$\boxed{G \stackrel{\text{def}}{=} F + pV} \quad (\text{tilstandsfunksjon})$$

$$\text{dvs: } G = U - TS + pV \quad (= H - TS)$$

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

$$\Rightarrow \boxed{dG = -S dT + V dp}$$

$\Rightarrow$ T og p er de naturlige variable for G;

i prosesser med T og p konstant er G konstant

$$\text{Med } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \text{ ser vi at}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \text{og} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

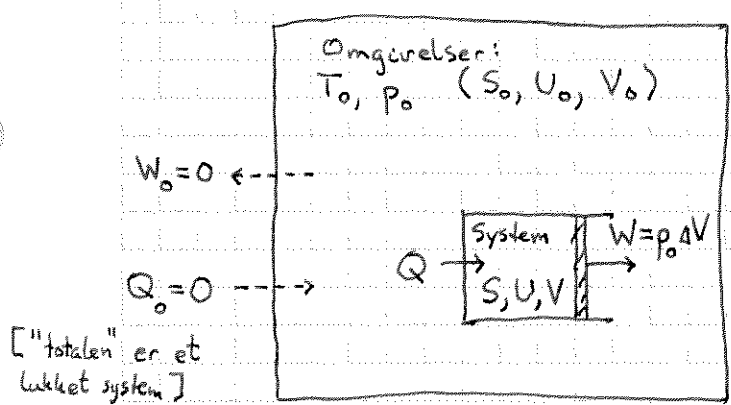
$$\text{og dermed } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (\text{nok en Maxwell-relasjon})$$

Fra før: $\Delta S \geq 0$ i termisk lukket system, dvs S er maksimal ved likevekt i et termisk lukket system

Nå: $\Delta G \leq 0$ for system i termisk og mekanisk kontakt med omgivelser med konstant trykk p_0 og konst. temp. T_0 ,

dvs G er minimal ved likevekt med gitt p_0 og T_0 .

[Begge disse bygger på Clausius' ulikhet, dvs 2. lov]



Omgivelser = Reservoar med konst. p_0 og T_0 [F.eks. labor]

System: Ikke i likevekt med omgivelsene, kan ha $p(\vec{r}, t)$ og $T(\vec{r}, t)$ [Eks: Eksp. oppsett på labor]

Termisk (Q) og mekanisk (W) kontakt

$\Rightarrow$ System går mot likevekt, dvs $p \rightarrow p_0$ og $T \rightarrow T_0$

For "totalen" (= omgivelser + system):

$$\Delta S_t = \Delta S_0 + \Delta S \geq 0 \quad (2. \text{ lov})$$

$$\Delta U_t = \Delta U_0 + \Delta U = 0 \quad (1. \text{ lov}) \text{ (energibevarelse)}$$

$$\Delta V_t = \Delta V_0 + \Delta V = 0 \quad (V_t = V_0 + V = \text{konst.})$$

For omgivelsene (med konst. p_0 og T_0):

$$T_0 \Delta S_0 = \Delta U_0 + p_0 \Delta V_0 \quad (T.D.I; \text{endelige endringer; omg. i likevekt})$$

$$\Rightarrow T_0 \Delta S \geq -T_0 \Delta S_0 = -\Delta U_0 - p_0 \Delta V_0$$

$$\Rightarrow T_0 \Delta S \geq \Delta U + p_0 \Delta V$$

$$\Rightarrow \Delta (U - T_0 S + p_0 V) \leq 0 \quad (p_0 \text{ og } T_0 \text{ er konst.})$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta G \leq 0}, \text{ med } G = U - T_0 S + p_0 V$$

[Merk at "likevektsreferansen" (p_0, T_0) inngår i energitrykket som blir minimalt i likevekt, og ikke (p, T) for systemet som ikke er i likevekt.]

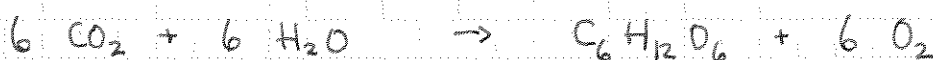
Altså:

(68)

G artar via spontane prosesser mot en minimal verdi i likevekt med gitt p_0 og T_0 .

"Veien" mot likevekt kan være $(p, T) \rightarrow (p_0, T_0)$ ved utveksling av varme og/eller arbeid (Q, W) , evt. ved kjemiske reaksjoner og faseoverganger.

Eks 1: Er fotosyntese spontan ved normale betingelser?



Ved 298 K / 1 atm:

	$\text{CO}_2 (\text{g})$	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glukose)	$\text{O}_2 (\text{g})$
$G (\text{kJ/mol})$	-394	-237 (l) -229 (g)	-911	0

$$\Rightarrow \Delta G = (-911 + 6 \cdot 394 + 6 \cdot 237) \text{ kJ/mol}$$

↑
evt. 229

$$= 2.9 \text{ MJ/mol} > 0$$

Dus: Ikke spontan reaksjon, må ha energi fra f.eks. sollys.

Eks 2: Grafitt vs diamant.

$$298 \text{ K} / 1 \text{ atm: } G_g^\circ = 0, \quad G_d^\circ = 2.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Med } g = G/n: \quad g_g^\circ = 0, \quad g_d^\circ = 2.9 \text{ kJ}$$

Ved hvilket trykk p blir $g_d = g_g$?

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V \Rightarrow G(p) - G(p_0) = \int_{p_0}^p V dp \approx V \cdot (p - p_0)$$

$$\Rightarrow g - g^0 \approx v (p - p_0) ; v = \frac{V}{n} = \text{molent volum}$$

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

1 mol C-atomer $\hat{=}$ 12 g

$$\Rightarrow v_d = 12 \text{ g} / (3.5 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3) = 3.43 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$v_g = 12 \text{ g} / (2.3 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3) = 5.22 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

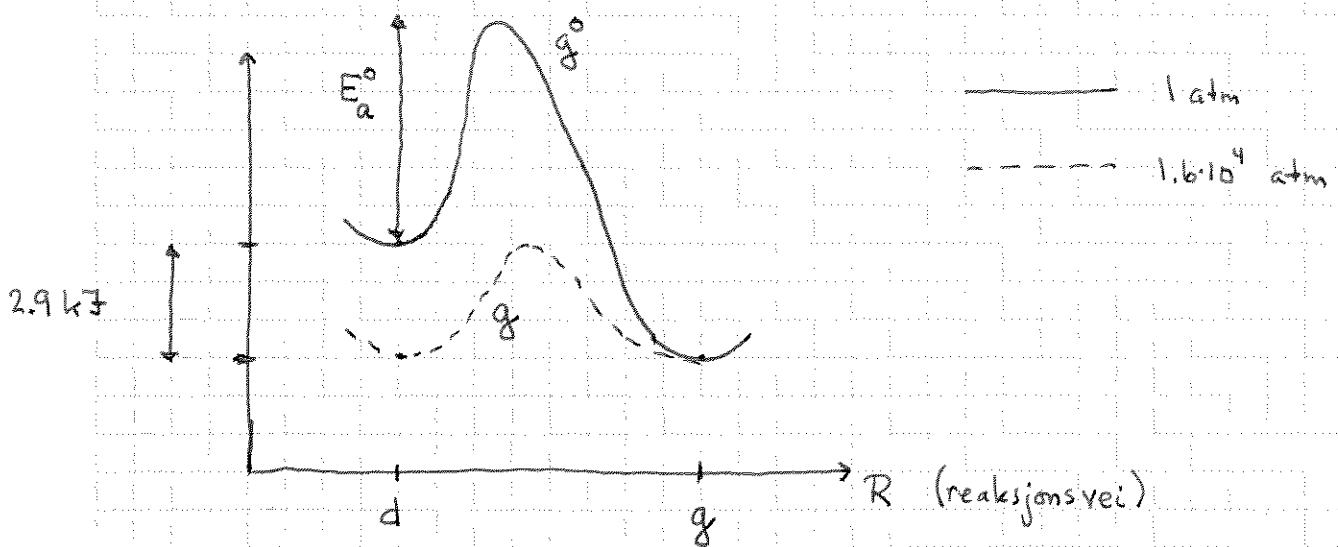
diamant tar mindre plass enn grafitt $\Rightarrow$ g $\rightarrow$ d kan lønne seg når trykket øker!

Oppnår $g_d = g_g$ når $g_d^0 + v_d (p - p_0) = g_g^0 + v_g (p - p_0)$

$$\Rightarrow p = p_0 + \frac{g_d^0 - g_g^0}{v_g - v_d} = p_0 + \frac{2.9 \cdot 10^3 \text{ Nm}}{1.79 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}$$

$\text{Nm}^2 \approx 10^5 \text{ atm}$

$$\approx p_0 + 1.6 \cdot 10^4 \text{ atm}$$



Høy energibarriere ("aktiveringsenergi"), $E_a^0 \gg kT$,
hindrer at diamanter spontant blir til grafitt.

5.4 Maxwell-relasjonene [LHL 17.6]

70

Vi har (med $H = U + pV$, $F = U - TS$, $G = F + pV$):

$$dU = TdS - p dV \quad (\text{den termodyn. identitet})$$

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

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

[$\Rightarrow$ natürlige variable: $U(S, V)$, $H(S, p)$, $F(T, V)$, $G(T, p)$]

Generell:

$$d\Sigma = A da + B db$$

↑ ↑
potential variable

$$\Rightarrow A = \left(\frac{\partial X}{\partial a} \right)_b, \quad B = \left(\frac{\partial X}{\partial b} \right)_a$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial b} \right)_a = \left(\frac{\partial B}{\partial a} \right)_b \quad (\text{Maxwell-relasjonene})$$

Eks: (se også s 65, 66)

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

[osv. med H, F, G]

五、

28.02.13