

6.2 Magnetiske systemer

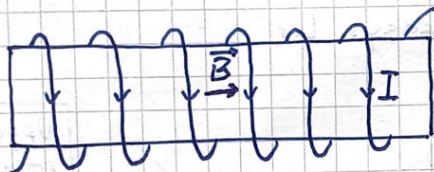
(68)

Betrakter faststoff med atomære magnetiske dipoler med dipolmoment $\vec{m}$. [Evt $\vec{\mu}$]

Da er $V \approx$ konstant $\Rightarrow$ kan se bort fra $p dV$ -arbeid

Men: Arbeid gjøres når dipoler endrer orientering i et magnetfelt $\vec{B}$.

Ser på ideell spole med viklethet $n = N/L$, tverrsnitt A og magnetisk kjerne i volumet $V = A \cdot L$:



$$\Phi = NBA = \text{omsluttet magn. fluks}$$

$$\text{Effekt: } \left(-\frac{d\Phi}{dt}\right) \cdot I = \text{arbeid p\aa omgivelserne, pr tidsenhet}$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$$

↑ ladningene som utgj\or str\oimen I

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H} = \text{ytte felt}; \quad B_0 = \mu_0 n I$$

$$\vec{M} = \vec{M}/V = \text{magnetisering}; \quad \vec{M} = \sum_i \vec{m}_i = \text{totalt moment}$$

$$\Rightarrow \left(-\frac{d\Phi}{dt}\right) \cdot I = -NA \frac{dB}{dt} \cdot I = -nLA \frac{dB}{dt} \cdot I = -VH \frac{dB}{dt}$$

$$= -V \mu_0 H \frac{dH}{dt} - \mu_0 H \frac{dM}{dt}$$

$$\text{Vakuumergitetthet: } \frac{1}{2} \mu_0 B_0^2 = \frac{1}{2} \mu_0 H^2$$

$\Rightarrow -V \mu_0 H dH/dt$ er endringen i vakuumergien pr tidsenhet, inkluderes dermed ikke i arbeid overf\ort mellom system (det magnetiske materialet) og omgivelser

$$\text{Dermed: } dW = -\mu_0 H dM = \text{arbeid utf\ort p\aa omgivelserne n\aa } \vec{M} \rightarrow \vec{M} + d\vec{M}$$

TDI: $TdS = dU - \mu_0 H dM$

dvs som "p dV-system" med $p \rightarrow -\mu_0 H$ og $V \rightarrow M$

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

Eks:

$$G = U + pV - TS \quad \rightarrow \quad G = U - \mu_0 H M - TS$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad \rightarrow \quad dG = -SdT - \mu_0 M dH$$

Eks:

Curies lov: $M = c \cdot H / T$ [Øving 6]
(paramagnet)

Eks:

Adiabatisk avkjøling i paramagnet [Øving 7]

Eks:

Ising-modellen:

Statistisk mekanisk modell for ferromagnetisme

$$E = -J \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j - h \sum_j \sigma_j \quad ; \quad \sigma_j = \pm 1$$

$\uparrow$ nærmeste naboer $\uparrow$ ytre magnetfelt

(spinn "opp" eller "ned")
 $J > 0 \Rightarrow$ parallelle nabospinn foretrukket

Analytisk løsning i 2 dimensjoner av

Lars Onsager i 1944.

$$T_c = \frac{2J}{k_B \ln(1+\sqrt{2})}$$

for faseovergang mellom
ordnet og uordnet fase,
i null ytre felt ($h=0$)

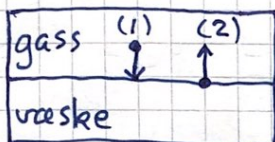
7. Materielt åpne systemer

(70)

7.1 Kjemisk potensial

Vi tillater nå utveksling av partikler mellom system og omgivelser.

Eks 1: Gass-væske fasekontakt



Med væskefasen som system:

(1) Kondensasjon, $dN > 0$

(2) Fordamping, $dN < 0$

Eks 2: Kjemiske reaksjoner



Først en type partikler:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Kjemisk potensial:

$\mu = (\partial U / \partial N)_{S,V}$ = tilført ($dN > 0$) eller fjernet ($dN < 0$) energi pr partikkel, når S og V holdes konstant

Mer hensiktsmessig med p og T som variable

$\Rightarrow$ Bruker G i stedet for U :

$$G = U + pV - TS$$

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

$\Rightarrow \mu = (\partial G / \partial N)_{p,T}$ = endring i G pr tilført partikkel, når p og T holdes konstant

Med flere typer partikler, dvs en blanding av
c ulike komponenter:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i$$

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

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

partikkel av type i , når p, T og alle $N_{j \neq i}$
holdes konstant

U, V, S og dermed G er ekstensiv størrelser

Med en type partikler:

$$G(p, T, N) = g(p, T) \cdot N \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, T} = \frac{G}{N} = g(p, T); \text{ intensiv }$$

Med flere komponenter:

Ekstensiv G betyr at dersom alle N_i endres %vis
like mye, dvs $N_i \rightarrow \lambda N_i$ og dermed $N \rightarrow \lambda N$, da
endres også G til λG , dvs

$$G(p, T, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_c) = \lambda \cdot G(p, T, N_1, N_2, \dots, N_c)$$

Da er

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i} \rightarrow \frac{\partial (\lambda G)}{\partial (\lambda N_i)} \text{ uendret, og dermed intensiv,}$$

dvs μ_i avhenger ikke av $N = \sum_{k=1}^c N_k$, men av andelen av
de ulike komponentene, dvs molbrøkene

$$x_j = \frac{N_j}{N} = \frac{n_j}{n}; \quad j=1, 2, \dots, c; \quad n = \sum_{k=1}^c n_k; \quad N_j = N_A \cdot n_j$$

Siden $\sum_{j=1}^c x_j = 1$, er det $c-1$ uavhengige molbrøker

$\Rightarrow \mu_i$ er funksjoner av p, T og $c-1$ uavh. molbrøker

7.2 Likevektsbetingelser

Et system er i likevekt når p , T og alle μ_i er konstante i hele systemet. Hvis ikke får vi

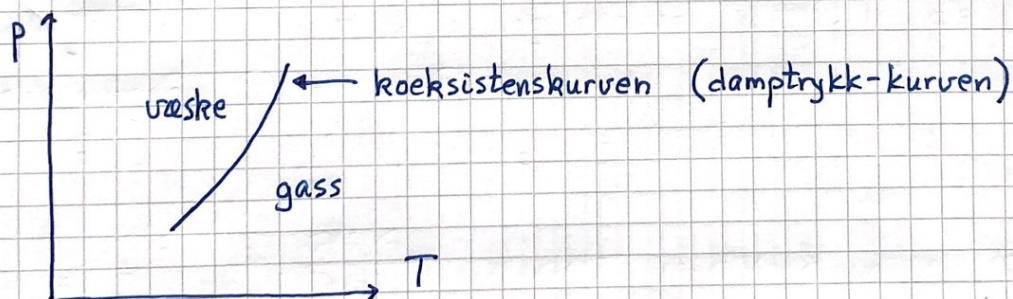
- massestrøm fra høy mot lav p
- varmemstrøm ——— " ——— T
- omfordeling av partikler fra høy mot lav μ_i , inntil G er minimal

Eks: Gass-væske likevekt

gass	μ_g	p	T
væske	μ_v	p	T

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

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



7.3, 4.10 Ideelle blandinger

(73)

Anvendelser:

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

Før blanding: μ_i^0

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

Etter blanding: $\mu_i = ?$

$$\begin{aligned} V &= \sum_{i=1}^c V_i \\ N &= \sum_{i=1}^c N_i \end{aligned}$$

Antar ideelle gasser $\Rightarrow$ Felles p og T uendret etter blanding. Også uendret $U = \sum_{i=1}^c U_i$ og $V = \sum_{i=1}^c V_i$

Men blanding er en irreversibel prosess, så entropien øker

$$\text{Før: } G^0 = U + pV - TS^0 = \sum_{i=1}^c G_i^0 = \sum_{i=1}^c \mu_i^0 N_i$$

$$\text{Etter: } G = U + pV - TS$$

$$\text{Blandingsentropi: } \Delta S_{\text{mix}} = S - S^0$$

$$\Rightarrow G = G^0 - T \Delta S_{\text{mix}}$$

Fra før: Irrev. utvidelse av ideell gass (4.10, Eks 2)

$$\Delta S_i = N_i k_B \ln \frac{V}{V_i} = N_i k_B \ln \frac{N}{N_i} = -N_i k_B \ln x_i$$

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

$$\Rightarrow G = \sum_{i=1}^c N_i (\mu_i^0 + k_B T \ln x_i)$$

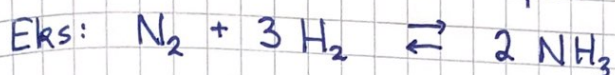
$$\Rightarrow \boxed{\mu_j = \partial G / \partial N_j = \mu_j^0 + k_B T \ln x_j}$$

$$\left[\text{da } \sum_i N_i \frac{\partial}{\partial N_j} \ln \frac{N_i}{N} = \sum_i N \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{N_i}{N} = N \frac{\partial}{\partial N_j} \frac{\sum_i N_i}{N} = 0 \right]$$

7.4 Kjemiske likevekter

(74)

reaktanter $\rightleftharpoons$ produkter



Termodynamisk likevekt ved gitt p og T når G er minimal:

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

$$dp=0, dT=0 \Rightarrow \sum_i \mu_i dN_i = 0$$

Eks: $-\mu(\text{N}_2) - 3\mu(\text{H}_2) + 2\mu(\text{NH}_3) = 0$

Støkiometriske tall: $\nu_i = \Delta N_i$ pr reaksjon

Molekyltype: X_i

$$\left. \begin{array}{l} \text{Reaksjonsligning: } \sum_i \nu_i X_i = 0 \\ \text{Likevektsbetingelse: } \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{reaktanter: } \nu_i < 0 \\ \text{produkter: } \nu_i > 0 \end{array}$$

Antar ideell blanding: $\sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + k_B T \ln X_i) = 0$

$$\Rightarrow \sum_i \nu_i \ln X_i = -\beta \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad ; \quad \beta = 1/k_B T$$

$$\Rightarrow \sum_i \ln X_i^{\nu_i} = \ln \prod_i X_i^{\nu_i} = -\beta \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

$$\Rightarrow \boxed{\prod_i X_i^{\nu_i} = \exp\left(-\beta \sum_i \nu_i \mu_i^\circ\right)}$$

Massevirkningsloven
(Guldberg og Waage, 1864)

Likevektskonstanten: $K(T) = \exp\left(-\sum_i \nu_i \mu_i^\circ / k_B T\right)$

Tabeller (og google, AI osv): Standard Gibbs fri energi ("of formation") ΔG_f° i enheten J/mol, ^{ved 298K} og 1 atm.

Med $\mu^\circ = \Delta G_f^\circ / N_A$ og $N_A k_B = R$ (molar gasskonstant)

er $K(T) = \exp\left(-\sum_i \nu_i \Delta G_f^\circ / RT\right)$

For Haber-Bosch-prosessen, $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$,
ved 298K, 1atm:

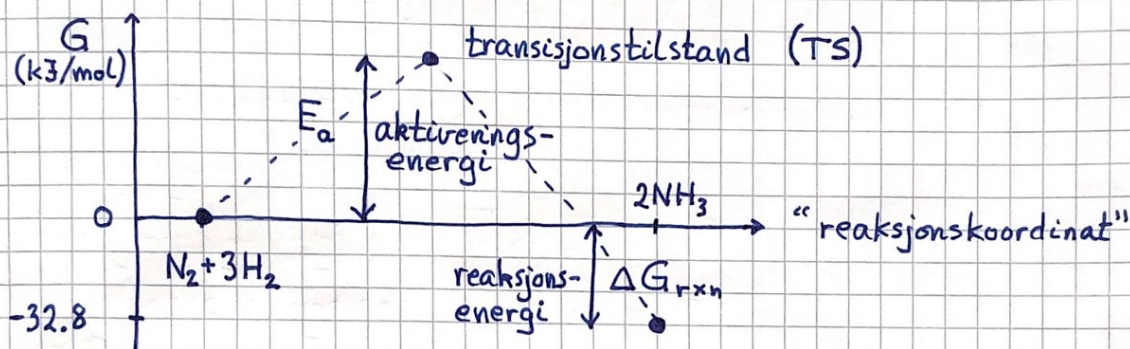
(75)

$\Delta G_f^\circ = 0$ for N_2 og H_2 ; $\Delta G_f^\circ = -16.4$ kJ/mol for NH_3

$$\Rightarrow K = \exp \left\{ 32.8 \cdot 10^3 \text{ J/mol} / \left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \right) \right\} \approx 5.6 \cdot 10^5$$

$\Rightarrow x^2(NH_3) / x(N_2) x^3(H_2) = 5.6 \cdot 10^5$, dvs at denne
likevekten er forskjøvet mot høyre

Verdien av K sier ikke noe om reaksjonshastigheten:



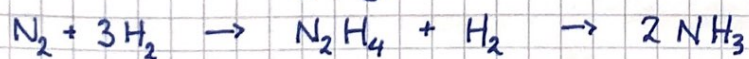
Reaksjonshastigheten $\sim \exp(-E_a / k_B T)$

Likerechtskonstanten $= \exp(-\Delta G_{rxn} / RT)$

Hvis $\Delta G_{rxn} < 0$ (dvs $\Delta S_{rxn} < 0$), forskyves likevekten
mot venstre hvis T økes. Men reaksjonen går raskere
når T økes, siden $E_a > 0$ (som regel).

Catal. Lett. 147, 1820-1826 (2017):

Kvantemekaniske beregninger av



uten og med katalysator (Co_3Mo_3N)