

Termodynamikk til nå

- ▶ Tilstandsvariable: S , N , V , U , P

- ▶ 1. lov: $\Delta U = Q + W$

- ▶ 2. lov: $\Delta S \geq 0$ for isolert system

- ▶ 3. lov: $S \rightarrow \text{konstant}$ når $T \rightarrow 0$

- ▶ Likevekter

- ▶ Termisk: $\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \Leftrightarrow T_1 = T_2$

- ▶ Mekanisk: $\frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \Leftrightarrow P_1 = P_2$

- ▶ Kjemisk: $\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \Leftrightarrow \mu_1 = \mu_2$

- ▶ Definert

- ▶ Temperatur:

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}$$

- ▶ Trykk:

$$P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,U}$$

- ▶ Kjemisk potensial:

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

- ▶ Varmekapasitet: $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}$

Termodynamikk til nå

Hva kan måles?

- ▶ T : Likevekt med måleinstrumenter eller stråling
- ▶ V : Lengder³
- ▶ P : Likevekt med væskesøyler, bøyde membraner...
- ▶ N : masse / vekt
- ▶ Q : Når kjent dissipasjon, f.eks. $\frac{dQ}{dT} = RI^2$
- ▶ W : $P\Delta V$
- ▶ U : 1. lov
- ▶ C_V : $\Delta U/\Delta T$

Ikke direkte målbar:

- ▶ S : Krever integrasjon, f.eks $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$
- ▶ μ : kun avledbar fra S (kommer mer...)

Termodynamikk til nå

Ekstensive og intensive størrelser

- ▶ Ekstensiv: $E(\alpha N) = \alpha E(N) \propto$ masse, N . F.eks.: $N, V, U, S, C_V, \text{masse}$
- ▶ Intensiv: $I(\alpha N) = I(N)$. F.eks.: T, P, μ, ρ
- ▶ $E_1 I = E_2$, $E_1/E_2 = I$, $E_1 + E_2 = E_3$

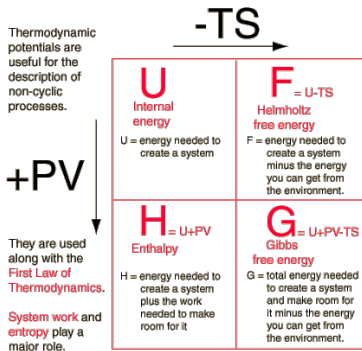
Termodynamisk identitet: $dU = TdS - PdV + \mu dN$

Utleddet fra: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN +$
definisjoner av T , P og μ

- ▶ Til nå: kun (N, V, U) konstant
- ▶ I eksperimenter og virkeligheten er (N, V, T) , (N, P, T) , (μ, V, T) , (μ, P, T) konstant
- ▶ Derfor må vi definere flere termodynamiske potensialer

Termodinamiske potensialer

- ▶ Indre energi: $U = U(S, V, N)$
- ▶ Entalpi: $H \equiv U + PV = H(S, P, N)$
- ▶ Helmholtz: $F \equiv U - TS = F(T, V, N)$
- ▶ Gibbs: $G \equiv U - TS + PV = G(T, P, N)$



Termodynamiske potensialer og identiteter

Indre energi

- ▶ $dU = TdS - PdV + \mu dN$

Entalpi

- ▶ $H \equiv U + PV$

- ▶ $dH = dU + PdV + VdP$

- ▶ $dH = TdS + VdP + \mu dN$

- ▶ $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{N,P} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{N,S} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} dN$

- ▶ $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{N,P}$, $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{N,S}$, $\mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P}$

Termodynamiske potensialer og identiteter

Indre energi

- ▶ $dU = TdS - PdV + \mu dN$

Helmholtz fri energi

- ▶ $F \equiv U - TS$

- ▶ $dF = dU - TdS - SdT$

- ▶ $dF = -PdV - SdT + \mu dN$

- ▶ $dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} dN$

- ▶ $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T}$, $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}$, $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$

Termodynamiske potensialer og identiteter

Indre energi

- ▶ $dU = TdS - PdV + \mu dN$

Gibbs fri energi

- ▶ $G \equiv U + PV - TS = H - TS$

- ▶ $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

- ▶ $dG = VdP - SdT + \mu dN$

- ▶ $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{N,T} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,P} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} dN$

- ▶ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{N,T}$, $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,P}$, $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$

Maxwells relasjoner

Dobbeltderiverte mhp. naturlige variable

$$U(S, V)$$

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

- ▶ $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$
- ▶ $-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$

$$G(P, T)$$

$$dG = VdP - SdT + \mu dN$$

- ▶ $\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$
- ▶ $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Tilsvarende for $H(S, P)$ og $F(V, T)$

Huskeregul: den termodynamiske firkant

$-S$	U	V
H		F
$-p$	G	T

- ▶ Potensialenes naturlige variable: nærmeste naboer
 - ▶ $U(S,V)$, $H(S,P)$, $F(V,T)$, $G(P,T)$
- ▶ Maxwells relasjoner
 - ▶ Drei firkanten og lag en U med ønsket potensial i midten nede
 - ▶ Variablene i hjørnene står nå ordnet som i de partiellderiverte
 - ▶ G : $\frac{S}{P}$, $\frac{V}{T}$
 - ▶ multipliser med minus på den ene siden
 - ▶ $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- ▶ Termodynamiske identiteter
 - ▶ Velg potensial (f.eks. U)
 - ▶ finn variablene i motsatt hjørne ($dU = -Pd? + Td?$)
 - ▶ finn differensialer diagonalt i motsatt hjørne ($dU = -PdV + TdS$)
 - ▶ legg til μdN

Tolkning og bruk av potensialene, "fri energi"

Potensialene er energien som skal til for å lage systemet fra ingenting med de naturlige variablene hold konstant.

- ▶ V konstant: U – energien for å lage et system
- ▶ P konstant: H – energien for å lage et system pluss arbeidet for å lage plass til det
 - ▶ Normale forhold i en lab
 - ▶ Entalpien for reaksjon, formasjon, smelting, fordamping, blanding
 - ▶ Målt og tabulert for de fleste stoffer!
- ▶ T konstant: F – energien for å lage et system minus varmen som strømmer inn fra omgivelsene
- ▶ P, T konstant: G – energien for å lage et system pluss arbeidet for å lage plass til det minus varmen som strømmer inn fra omgivelsene
 - ▶ Målt og tabulert for mange stoffer og prosesser
 - ▶ Spontan prosess når Gibbs energi for reaktantene større enn for produktene
- ▶ Eller omvendt: den energien som er "fri" til å brukes når et system "forsvinner"

2. lov for andre naturlige variable enn (N,V,U)

Når et system ikke er isolert må man ta med endringen i entropi utenfor systemet, i "reservoiret": $dS_{tot} = dS + dS_R \geq 0$

▶ $dS_R = dU_R/T_R + P_R dV_R/T_R - \mu_R dN_R/T_R$ (TDI)

▶ (NVT) er konstant:

▶ $dS_R = dU_R/T_R = -dU/T$ $T_R = T, dU_R = -dU$

▶ $dS_{tot} = dS - dU/T = (TdS - dU)/T$

▶ $dS_{tot} = -dF/T$ $dF = dU - TdS - SdT, dT = 0$

▶ 2. lov for (NVT) konstant: $\Delta F \leq 0$

▶ (NPT) er konstant:

▶ $dS_R = dU_R/T_R - P_R dV_R/T_R = -dU/T - PdV/T$

▶ $T_R = T, P_R = P, dU_R = -dU$

▶ $dS_{tot} = (TdS - dU - PdV)/T$

▶ $dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP, dT = 0, dP = 0$

▶ $dS_{tot} = -dG/T$

▶ 2. lov for (NPT) konstant: $\Delta G \leq 0$

▶ Spontane prosesser går fra høy til lav Gibbs energi

Blandinger

