Termodynamik föreläsning 8.

8-1

Diffusiv jämvikt & kemisk potential

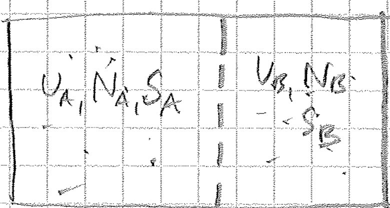
2 system i

Termisk jämvikt – samma temperatur

Mekanisk jämvikt – samma tryck

Diffusiv jämvikt – ?

Betrakta 2 system som kan utbyta partiklar



(För enkelhets skull låt V_A, V_B konstant)

Låt båda systemen bestå av samma typ partiklar

$$N = N_A + N_B$$

Vid jämvikt är S maximum

$$\left(\frac{\partial S_{total}}{\partial U_A}\right)_{N_A, V_A} = 0 \quad \text{och} \quad \left(\frac{\partial S_{total}}{\partial N_A}\right)_{U_A, V_A} = 0$$

Återigen $N_B = N - N_A$ och därmed

$$\frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \quad \text{vid jämvikt}$$

Definition: Låt

$$\boxed{\mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}} \quad \text{Kemisk potential}$$

så att $\mu_A = \mu_B$ vid diffusiv jämvikt.

(8-2) Notera: Det system som har större värde på $\partial S/\partial N$ kommer att tillföras partiklar.

m.a.o. mindre värde på μ.

Termodynamiska identiteten:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN$$

$$= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\boxed{dU = TdS - PdV + \mu dN}$$

Den här ska ni kunna

Notera: Nu kan vi utifrån termodyn. ident. härleda derivator för U, S, V, N:

Antag en process där U och V är fixerade

$$0 = TdS + \mu dN \Rightarrow \mu = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$$

Om S och V fixerade:

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

Kemiska potentialen: den extra energi som krävs för att tillföra en partikel vid konstant S och V.

(kan mycket väl vara negativ. Hur går det till?)

Ex. Kemisk potential för ideal gas.

Minns Sackur-Tetrodes ekv.

$$S = Nk\left[\ln\left(V\left(\frac{4\pi m U}{3h^2}\right)^{3/2}\right) - \ln N^{5/2} + \frac{5}{2}\right]$$

enatomig ideal gas

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

$$= -T\left\{k\left[\ln\left(V\left(\frac{4\pi m U}{3h^2}\right)^{3/2}\right) - \ln N^{5/2} + \cancel{\frac{5}{2}}\right] - \cancel{\frac{5}{2}}Nk\frac{1}{N}\right\}$$

$$= -T\left\{k\ln\left(\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi m U}{3Nh^2}\right)^{3/2}\right)\right\}$$

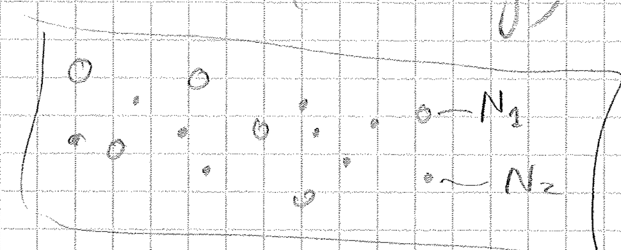
$$\left\{\text{men } U = \frac{3}{2}NkT\right\}$$

$$= -kT\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2}\right]$$

$\frac{N}{V}$ är partikeltätheten.

Högre täthet → högre μ. ("kan lättare avge partiklar")
vid fixt T

- Generalisering: System med flera slags partiklar (blandning) ex luft



$$\mu_1 = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N_1}\right)_{U,V,N_2} \qquad \mu_2 = -T\left(\frac{\partial S}{\partial N_2}\right)_{U,V,N_1}$$

(8-4) då blir termodyn. ident.

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

För två system A och B i diffusiv jämvikt

$\mu_{1A} = \mu_{1B}$

$\mu_{2A} = \mu_{2B}$ etc.

Sammanfattning: (tabell 3.3)

typ av utbyte	utbytt storhet	Variabel	formel
Termiskt	Energi	temperatur	$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$
Mekaniskt	Volym	tryck	$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$
Diffusivt	partiklar	kem. pot.	$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$