1

Efnamættið sem mætti Gibbs á eind

Sáum að fyrir kjörgas gildir

$$\mu = \frac{G}{N}$$

Sýnum að jafnan sé almenn:

Þegar kerfi er stækkað búum við við að allar magnbundnar breytur skalist á sama hátt.

$$U \to \lambda U, \quad S \to \lambda S$$

$$V \to \lambda V, \quad N \to \lambda N$$

$$\to \lambda S(U,V,N) = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)$$

$\to$

$$S = \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)}\frac{\partial(\lambda U)}{\partial \lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)}\frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda N)}\frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda}$$

notum

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

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

og setjum $\lambda = 1$

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T}$$

$$\to \underbrace{U - TS + pV}_{G} = \mu N$$

$$\rightarrow \boxed{G = \mu N}$$

Því gildir almennt að efnamættið er G á eind

Á sama hátt sést notandi

$$\Phi_G = F - \mu N$$

$$F = U - TS$$

og

$$U - TS + pV = \mu N$$

að almennt gildir að

$$\boxed{\Phi_G = -pV}$$

ekki aðeins fyrir kjörgas eins og áður var sýnt

Fleiri en ein eindartegund

útvíkkun

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

N_i : eindafjöldi tegundar i

$$dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

og fyrir fast p og T

$$\boxed{dG = \sum_i \mu_i dN_i}$$

T.d. ein tegund einda í kassa (t.d. ljóseindir)

fast T og V, eindir ekki varðveittar

Kerfið „velur" N þ.a. F sé lágmarkað

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = 0$$

en

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = 0$$

Berum saman við

$$e^- + e^+ \leftrightarrow \gamma + \gamma$$

Gerum ráð fyrir að kerfið sé í kassa með

N_-: rafeindir

N_+: jáeindir

$$eN = eN_+ - eN_-$$

er hleðslan í kerfinu, sem er varðveitt

Lágmörkum F m.t.t. N_- (má alveg eins vera N_+)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_-}\right)_{V,T,N} = 0$$

$$\rightarrow \overbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N_-}\right)_{V,T,N_+}}^{\mu_-} + \overbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N_+}\right)_{V,T,N_-}}^{\mu_+} \overbrace{\frac{dN_+}{dN_-}}^{-1} = 0$$

N_+ og N_- eru báðar breytur

$$\rightarrow \mu_+ + \mu_- = 0$$

Efnaferli

Skoðum fyrir Kjörgas

$$\begin{cases} \mu = k_B T \ln(n \lambda_{th}^3) \\ p = n k_B T \end{cases}$$

$$\rightarrow \mu = k_B T \ln\left(\frac{\lambda_{th}^3 p}{k_B T}\right)$$

merkt með $\ominus$

Höldum T við staðalaðstæður, en leyfum p að víkja frá $p^\ominus$

$$\mu(p) = k_B T \ln\left(\frac{\lambda_t^3 p^\ominus}{k_B T} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)$$

$$= k_B T \ln\left(\frac{\lambda_t^3 p^\ominus}{k_B T}\right) + k_B T \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$$

$$= \mu^\ominus + k_B T \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$$

eða)

$$\mu(p) = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

ef við notum G og μ á mól

efnaferli

$$A \leftrightarrow B$$

jafnvægisfastinn K

$$\boxed{K = \frac{p_B}{p_A}}$$

hlutþrýstingur A og B

ef $K \ll 1$ verður aðallega A eftir

ef $K \gg 1$ verður aðallega B eftir

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B$$

varðveisla $\to$ $dN_A = -dN_B$

$$\to dG = (-\mu_A + \mu_B)dN_B$$
$$= (\mu_B - \mu_A)dN_B$$

Ef ferlið er fyrir gös fast

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT\ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right)$$

Ef $\Delta_r G < 0$: $A \to B$

$\Delta_r G > 0$: $A \leftarrow B$

Jafnvægi þegar

$$\Delta_r G = 0$$

jafnvægi

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT\ln\Big(\underbrace{\frac{p_B}{p_A}}_{K}\Big)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$$

Jafnvægisfastinn tengist mun efnamættanna miðuðum við staðal og staðer

Fjölgum þáttum í ferlinu

$$\sum_{j=1}^{p} (-\nu_j) A_j \to \sum_{j=p+1}^{p+q} (+\nu_j) A_j$$

eða

$$0 \to \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j A_j$$

Dæmi

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

$$\nu_1 = -1, \quad \nu_2 = -3, \quad \nu_3 = 2$$

---

fast T og p → Gibbs

fallið lágmarkast

$$\sum_{j=1}^{p+q} \mu_j \, dN_j = 0$$

$$\sum_{j=1}^{p+q} \mu_j \nu_j = 0$$

$$-\mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} + 2\mu_{NH_3} = 0$$

útreikum jafnvægisfastann

$$K = \prod_{j=1}^{p+q} \left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right)^{\nu_j}$$

$$K = \frac{(p_{NH_3}/p^\ominus)^2}{(p_{N_2}/p^\ominus)(p_{H_2}/p^\ominus)^3} = \frac{p_{NH_3}^2 (p^\ominus)^2}{p_{N_2}\, p_{H_2}^3}$$

jafnvægi fæst þegar

$$\sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \left\{ \underbrace{\mu_j^\ominus}_{\Delta_r G^\ominus} + RT \ln\left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right) \right\} = 0$$

$$\rightarrow \Delta_r G^\ominus + RT \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \ln\left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right) = 0$$

og því

$$\Delta_r G^\ominus + RT\ln K = 0$$

svo

$$\boxed{\ln(K) = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}}$$

$\downarrow$

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\ominus}{T}\right)}{dT}$$

og þ.s.

$$H = -T^2\left\{\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right\}_p$$

$$\rightarrow \frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

ef $\Delta_r H^\ominus < 0$, exothermic útvermið

$\rightarrow K \downarrow$ þ. $T \uparrow$

efnahvarfið gengur <u>skemur</u>

ef $\Delta_r H^\ominus > 0$, endothermic innvermið

$\rightarrow K \uparrow$ þ. $T \uparrow$

efnahvarfið gengur <u>lengra</u>

$$\frac{d\ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

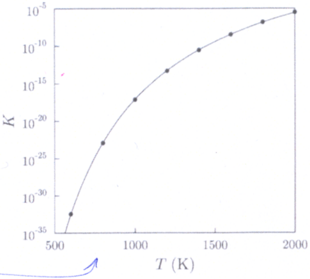
van't Hoff jafna

Dæmi

$H_2 \rightarrow H\cdot + H\cdot$

$K << 1$

jafnvægið er að mestu H_2 við lágt hitastig



$$\frac{d\ln(K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$$

$\downarrow$

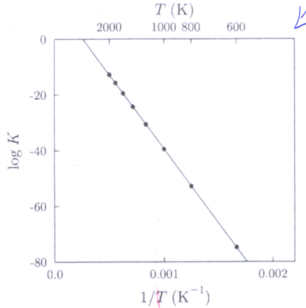
ln(K) v.s. 1/T gefur beina línu

$\downarrow$

$\Delta H^\circ \simeq 440 kJ/mol$

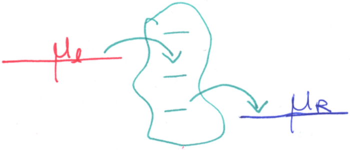
$$\frac{440 kJ/mol}{eN_A} \approx 4{,}5 eV$$

tengivermi ΔH° (bond enthalpy)



Óreiðukraftar

flutningur vegna milli tveggja geyma um kerfi



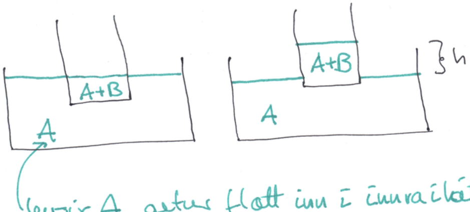
Þ.s. $\mu_e > \mu_R$ er best útskýrður sem flutningur vegna krafts sem verður til þegar kerfið leitast við að hámarka óreiðu sína

→ óreiðukraftur

Vaknað hafa hugmyndir um það að þyngdarkraftinum gæti verið vegna óreiðu breytinga í upplýsingum um ~~Stað~~ staðsetninga hluta

E. Verlinde, arXiv: 1001.0785

En ósmósa er vegna annars óreiðukrafts



Leysir A getur flætt inn í innra ílátið um hálf dreypna himnu, sameind B kemst ekki út úr innra ílátinu

Ósmósu þrýstinginn

$$\Pi = \rho_{sol.}\, g h$$

sambærar fyrirbæri

blóðvökvi ⟺ blóðfrumur

flæði upp í tré . . . .

skoðum dæmi

leysir A með leyst efni B

Efnamætti gas (hreint gas) A

$$\mu_A^{(g)*} = \mu_A^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{p_A^*}{p^{\ominus}}\right)$$

í jafnvægi við vökvann

$$\mu_A^{(l)*} = \mu_A^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{p_A^*}{p^{\ominus}}\right)$$

mólhlutfall A er x_A

Blöndum B í vökvann

$\rightarrow$ mólhlutfall $x_A < 1$

Gasið A er enn í jafnvægi við vökvann A, en gasið fer annan hlutþrýsting p_A

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{(g)} = \mu_A^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{p_A}{p^{\ominus}}\right)$$

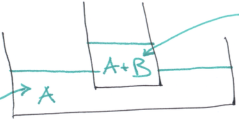
$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{(l)*} + RT\ln\left(\frac{p_A}{p_A^*}\right)$$

fyrir p_A og p_A^* gildir lögmál Raoults $p_A = x_A p_A^*$

$$\rightarrow \mu_A^{(g)} = \mu_A^{(l)} = \mu_A^{(l)*} + RT\ln x_A$$

$$x_A < 1 \rightarrow \mu_A^{(l)} < \mu_A^{(l)*}$$

fyrir veikar lausnir



Jafnvægi

$$\underbrace{\mu_A^*(p)} = \underbrace{\mu_A(p+\Pi)}$$

$$\to \mu_A^*(p) = \mu_A^*(p+\Pi) + RT\ln x_A$$

Munum að

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\to \mu_A^*(p+\Pi) \simeq \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} dp\, V_A$$

Taylor, því $G = \mu N$

þ.s. V_A er hlutrúmmál (mólar) leysisins A, gerum ráð fyrir að það sé fasti

$$\to \mu_A^*(p) = \mu_A^*(p) + \Pi V_A + RT\ln x_A$$

$$\to \Pi V_A = -RT\ln x_A$$

veik lausn

$x_A + x_B = 1$ og ef $x_B \ll 1$

þá er $-\ln x_A \approx x_B$

$$\to \Pi V_A = RT x_B$$

$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ og $V \simeq n_A V_A$

$n_B \ll n_A$

$$\to \boxed{\Pi V = n_B RT}$$

kjörlausn

Skoðum næst raungas (kafli 26)

Byrjum á van der Waals-gasi

leiðir til þéttingar gass í vökva

Veikur aðdráttar-kraftur milli sameinda

Endanleg stærð sameinda

$$\left\{p + \frac{a}{V_m^2}\right\}(V_m - b) = RT$$

Ástandsjafna

$$V_m = \frac{V}{n_{mól}}$$