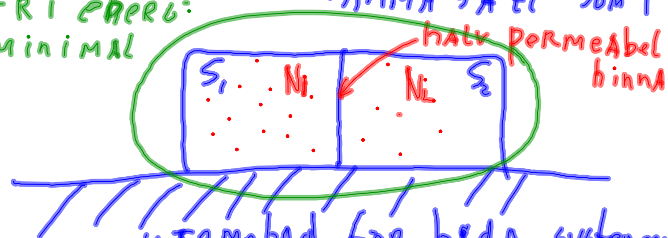
Kemisk potential

~ Gibbs fri energi per molekyl

Kittel: definiera på ungefär samma sätt som T

Helmholtz Fri energi: minimal



värmebad för båda systemen med temperatur T

jämviktsvillkoret: största entropi

vi vill inte räkna på värmebadets entropi

Fri energi: F är minimal

$dF = 0 \Leftrightarrow$ i jämvikt

$$\left.\frac{\partial F_1}{\partial N_1}\right|_T dN_1 + \left.\frac{\partial F_2}{\partial N_2}\right|_T dN_2 = 0$$

för små överflyttningar av partiklar mellan delsystemen

Antalet partiklar är bevarad

$$dN_1 = -dN_2$$

$$\left.\frac{\partial F_1}{\partial N_1}\right|_T = \left.\frac{\partial F_2}{\partial N_2}\right|_T$$

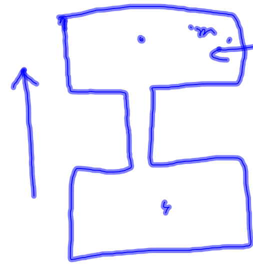
$$\boxed{\mu(T,V,N) = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V}}$$

jämvikt $\boxed{\mu_1 = \mu_2}$ kemisk potential

Exempel med externa potential

gravitations fält g

h



ideal gas molekyler med massa m

Extern potential

För ideal gas gäller

koncentration

total kemisk potential $\mu = kT \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) + Mgh$

Referensvärde

i jämvikt beror inte detta på h

$$kT \ln\left(\frac{n(h)}{n_0}\right) + Mgh = kT \ln\left(\frac{n(0)}{n_0}\right)$$

$$n(h) = n(0)\, e^{-\frac{Mgh}{kT}}$$

kan också härledas från Boltzman fördelning

Andra exempel

osmos

vägg permeabel för vatten men inte för socker-molekyler

i jämvikt osmotiskt tryck

μ_{total} lika på båda sidor

flöde till höger pga lägre μ_{intern} i sockerlåg

flöde till vänster pga hydrostatisk tryck

Elektriska potentialer
på joner och på elektroner

- kemoelektriska potentialer inom elektrokemi (batterier)
- "Ferminivå" i halvledar pn-övergångar
  är egentligen kemiska potentialer

Om man definierar total energi som en tillståndsfunktion av extensiva parametrar

$U(S, V, N_1, N_2 \ldots N_m)$

då får man om $S \to \lambda S$, $V \to \lambda V$, $N_i \to \lambda N_i$
att även $U \to \lambda U$

Om nu $\lambda = 1 + \varepsilon$ $\quad \varepsilon \ll 1$, kan vi skriva

$U(S+\varepsilon S, V+\varepsilon V, N_1+\varepsilon N_1 \ldots) =$

flerdim Eulers relation

$\cancel{U(S,V,N_1 \ldots N_m)} + \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_{V,N} \cancel{\varepsilon} S + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{S,N} \cancel{\varepsilon} V + \sum_{i=1}^{m} \frac{\partial U}{\partial N_i} N_i$

$T \qquad P \qquad \mu_i$

$= (\cancel{1}+\cancel{\varepsilon})\, U(S,V,N_1,N_2 \ldots N_m)$

$$G = U - TS + pV = \sum_{i=1}^{m} \mu_i N_i$$

Tillämpning på fasövergångar
vid en viss T och p finns
det jämvikt för antalen partiklar
i de olika faserna
Gibbs fri energi är lika
i de olika faserna
G är en kontinu funktion av T

Men vid (1:e ordningens) f/s övergångar
är V inte kontinu
U " "
S " "