Frjáls orka Gibbs

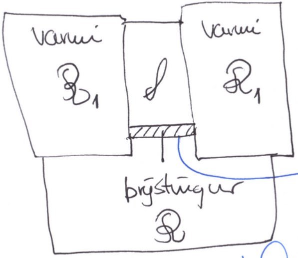
$$G \equiv U - \tau\sigma + pV$$

(Efnafræði : Frjáls orka
Eðlisfræði : varmamætti)

Kerfi $\mathcal{S}$ í varmatengslum við geymi $\mathcal{R}$

$$dG = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau + p dV + V dp$$

setjum þetta í skorður



hreyfanleg bulla viðheldur föstum þrýstingi en leiðir ekki varma

$\rightarrow d\tau = 0 , dp = 0$

$$\rightarrow dG_{\mathcal{S}} = dU_{\mathcal{S}} - \tau d\sigma_{\mathcal{S}} + p dV_{\mathcal{S}}$$

↑ þetta vissa kerfi

Áljafna varmafræðinnar

$$\tau d\sigma_\ell = dU_\ell - \mu dN_\ell + p dV_\ell$$

$$\rightarrow dG_\ell = \mu dN_s$$

en $dN_\ell = 0$

$$\rightarrow \boxed{dG_\ell = 0}$$

G_ℓ tekur útgildi fyrir kerfið í jafnvægi

$d\tau = 0$

$dp = 0$

$dN = 0$

$$G = G(N, \tau, p)$$

Útgildið er lággildi

(Óafturkvæmt ferli með $d\sigma > 0$ lækkar G)

$$\boxed{dG = \mu dN - \sigma d\tau + V dp}$$

því $d\tau = 0$, $dp = 0$

Afleiðan er

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau p} dN - \left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N p} d\tau + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N \tau} dp$$

$\rightarrow$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau p} = \mu$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{Np} = -\sigma$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N\tau} = V$$

Í $G = U - \tau\sigma + pV$

eru τ og p ómagnbundin, en U, σ, V og G eru magnbundin, (línuleg í N)

$$\rightarrow G = N\varphi(p,\tau)$$

þ.s. φ er óháð N

$$\rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p\tau} = \varphi(p,\tau)$$

Áður var komið að

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p\tau} = \mu$$

$$\rightarrow \boxed{G(N,p,\tau) = N\mu(p,\tau)}$$

fyrir fleiri en eina
eindategund fast

$$\tau d\sigma = dU + pdV - \sum_j \mu_j dN_j$$

fyrir aljöfnuna og

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j - \sigma d\tau + Vdp$$

þetta er síðan byrjunarpunktur
fyrir jafnvægi í efnaferlum
við fast τ og p

Samanburður F og G

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau V} = \mu(N,\tau,V) \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau p} = \mu(\tau,p) \qquad (2)$$

fyrir kjörgas höfðum við

$$\mu(N,\tau,V) = \tau \ln\left(\frac{n}{n_Q}\right)$$

$$= \tau \ln\left(\frac{N}{V n_Q}\right)$$

→ $\mu(N,\tau,V)$ er háð N og ekki
er hægt að heilda (1) sem

$$\cancel{F = N\mu(\tau,V)}$$

5

$F \not\propto N$ ef kerfið er með $dV = 0$

þegar N vex

Við höfðum líka séð áður

$$F(\tau, V, N) = N\tau \left\{ \ln\left(\frac{N}{V n_Q}\right) - 1 \right\}$$

$pV = N\tau$

$\frac{N}{V} = \frac{p}{\tau}$

En

$$G(\tau, p, N) = F + pV = N\tau \left\{ \ln\left(\frac{p}{\tau n_Q}\right) - 1 \right\} + N\tau$$

$$= N\tau \ln\left(\frac{p}{\tau n_Q}\right)$$

$$\to \mu(\tau, p) = \tau \ln\left(\frac{p}{\tau n_Q}\right) = \frac{G(\tau, p, N)}{N}$$