

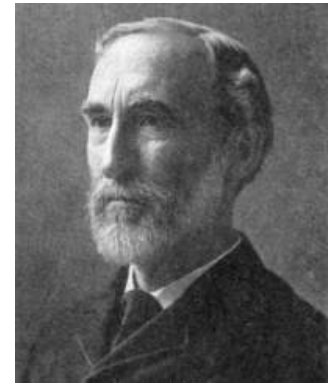
# Formele Thermodynamica

# Uitgangspunt

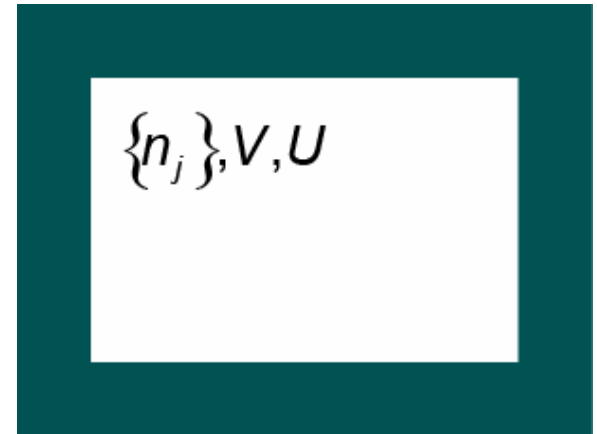
Gesloten, geïsoleerd systeem

Toestandsvariabelen

- Deeltjesaantallen  $\{n_j\}$
- Volume  $V$
- “Inwendige” energie  $U$



Josiah Willard Gibbs  
(1839 – 1903)



## Extensiviteit

- Schaling met systeemgrootte 
$$\begin{pmatrix} \{n_j\} \\ V \\ U \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \{\alpha n_j\} \\ \alpha V \\ \alpha U \end{pmatrix}$$

- Additiviteit 
$$\begin{pmatrix} \{n_j\} \\ V \\ U \end{pmatrix}_1 + \begin{pmatrix} \{n_j\} \\ V \\ U \end{pmatrix}_2 \rightarrow \begin{pmatrix} \{n_j\}_1 + \{n_j\}_2 \\ V_1 + V_2 \\ U_1 + U_2 \end{pmatrix}$$

# Eerste hoofdwet

## Energieveranderingen

- Arbeid  $dU_{\{n_j\},S} = -pdV$
- Warmte  $dU_{\{n_j\},V} = TdS$
- (Deeltjesuitwisseling  $dU_{S,V} = \sum_j \mu_j dn_j$ )

Clausius (on)gelijkheid



Constantin Carathéodory  
(1873 – 1950)

Natuurlijke variabelen  $U(S, V, \{n_j\})$

Geconjugeerde (intensieve) variabelen  $T = \frac{\partial U}{\partial S}, p = -\frac{\partial U}{\partial V}, \mu_j = -\frac{\partial U}{\partial n_j}$

# Tweede hoofdwet

Beschouw entropie als toestandsfunctie

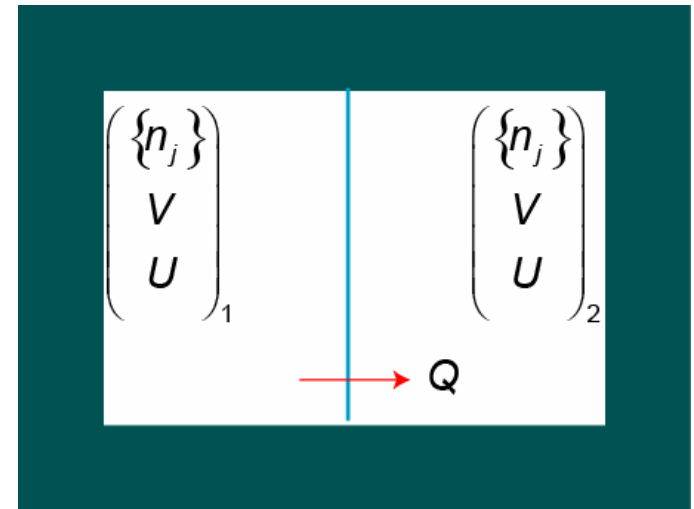
$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T} dn_j$$



Pierre de Fermat  
(1601 – 1665)

Warmte-uitwisseling

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 + dS_2 \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 \\ &= -\frac{1}{T_1} Q + \frac{1}{T_2} Q \\ &= 0 \end{aligned}$$



Extremum in evenwicht

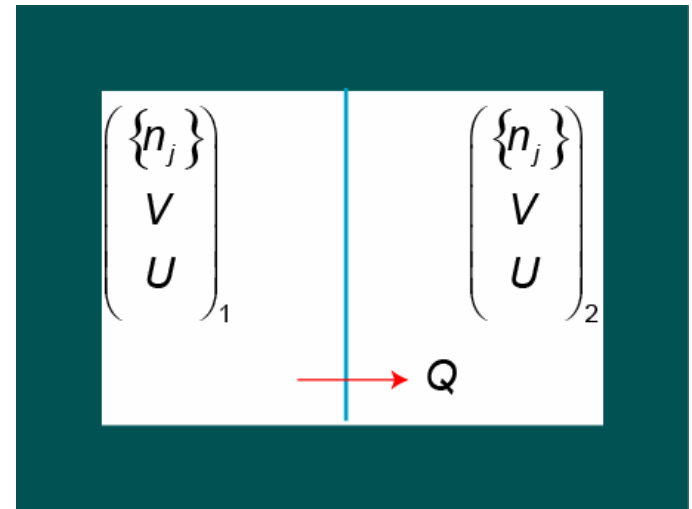
# Tweede hoofdwet

Entropie maximaal in evenwicht

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} &= \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) \\ &= -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} \\ &= -\frac{1}{T^2 C_V} < 0\end{aligned}$$



Rudolf Clausius  
(1822 – 1888)



Voor elk deelsysteem

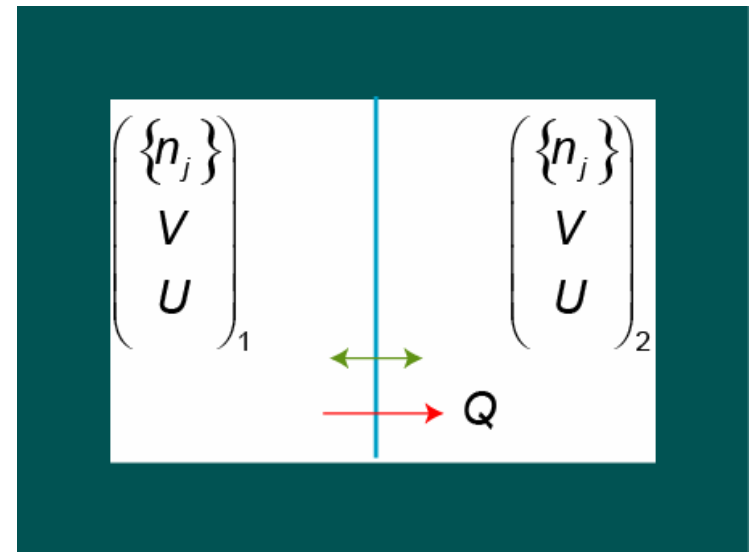
# Tweede hoofdwet

Warmte- en arbeiduitwisseling

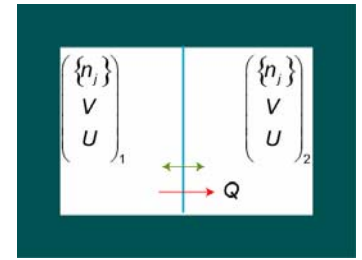
$$\begin{aligned}dS &= dS_1 + dS_2 \\&= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2 \\&= -\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) Q + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV \\&= 0\end{aligned}$$

maximum vanwege

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} = -\frac{1}{TV\kappa_T} - \frac{p}{T^2V\alpha} < 0$$



# Tweede hoofdwet



Warmte- en deeltjesuitwisseling

$$\begin{aligned}dS &= dS_1 + dS_2 \\&= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_1}{\partial n_{j,1}} dn_{j,1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dU_2 + \frac{\partial S_2}{\partial n_{j,2}} dn_{j,2} \\&= -\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) Q + \left(\frac{\mu_{j,1}}{T_1} - \frac{\mu_{j,2}}{T_2}\right) dn_j \\&= 0\end{aligned}$$

maximum want (voor gassen)

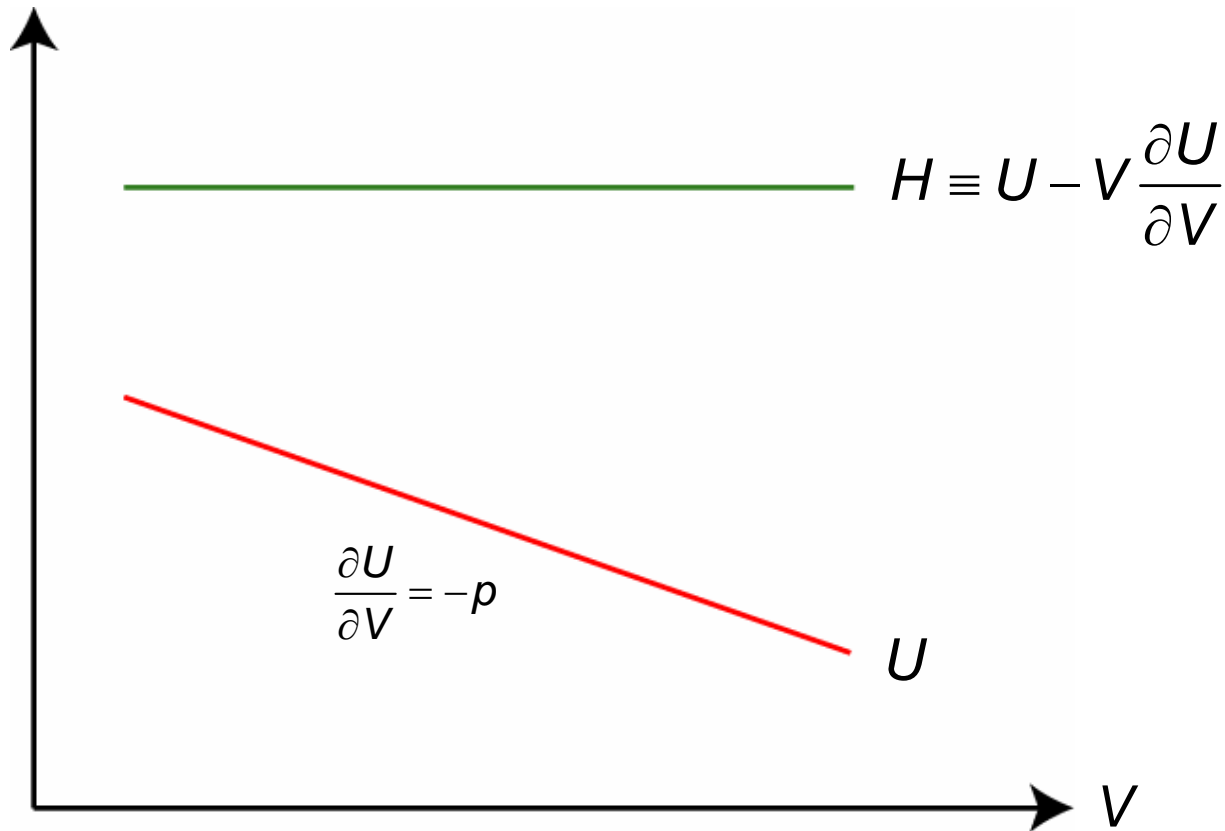
$$\frac{\partial^2 S}{\partial n_j^2} = -\frac{R}{n_j} \leq 0$$



# Legendre transformaties

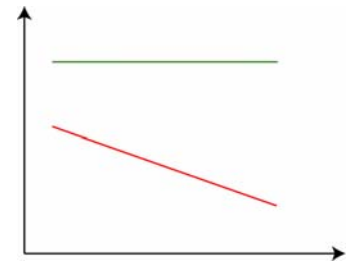


Adrien-Marie Legendre  
(1752 – 1833)



Enthalpie blijft constant bij volumeveranderingen (bij constante druk)

# Legendre transformaties



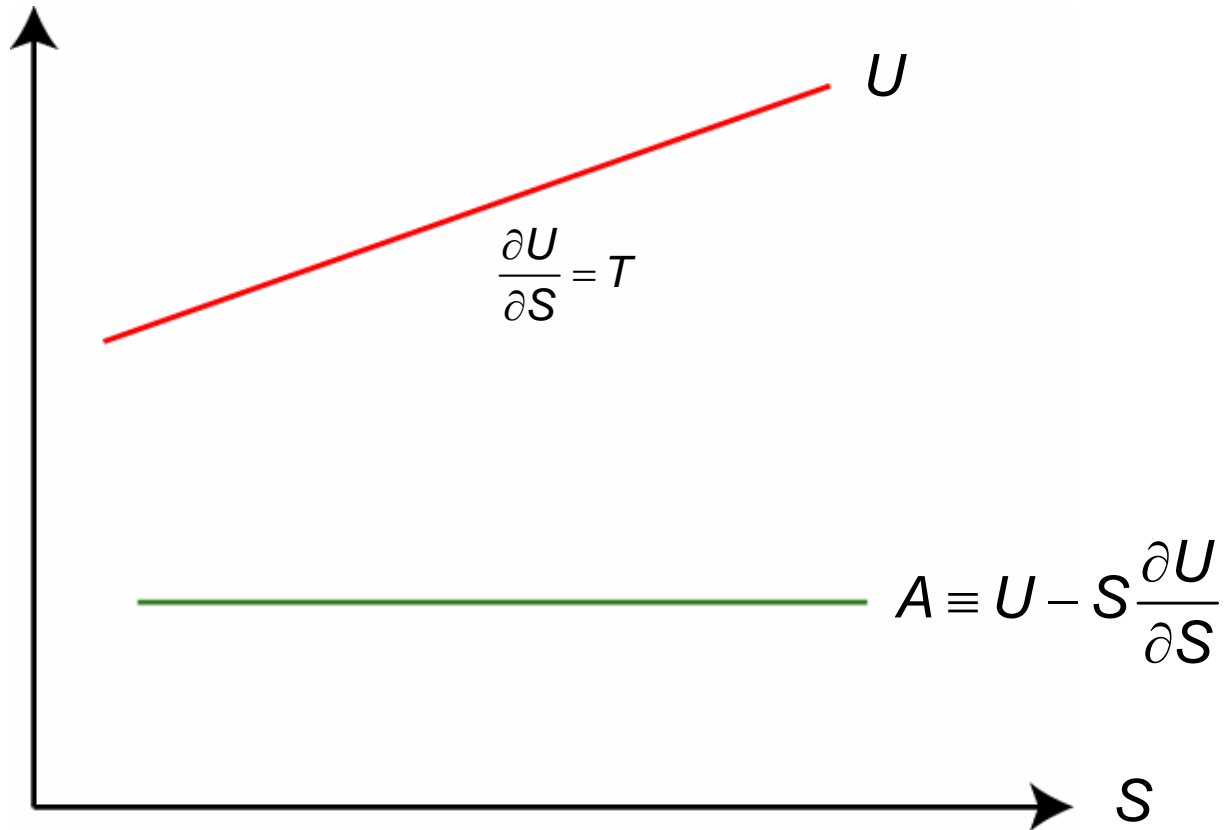
Enthalpie  $H \equiv U - V \frac{\partial U}{\partial V} = U + pV$

Differentiaalvorm 
$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) \\ &= TdS - pdV + \sum_j \mu_j dn_j + Vdp + pdV \\ &= TdS + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j \end{aligned}$$

Natuurlijke variabelen  $H(S, p, \{n_j\})$

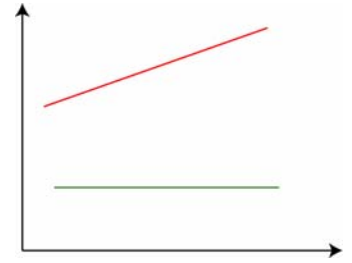
Geconjugeerde variabelen  $T = \frac{\partial H}{\partial S}, V = \frac{\partial H}{\partial p}, \mu_j = \frac{\partial H}{\partial n_j}$

# Legendre transformaties



Helmholtz energie blijft constant bij entropieveranderingen (bij constante  $T$ )

# Legendre transformaties



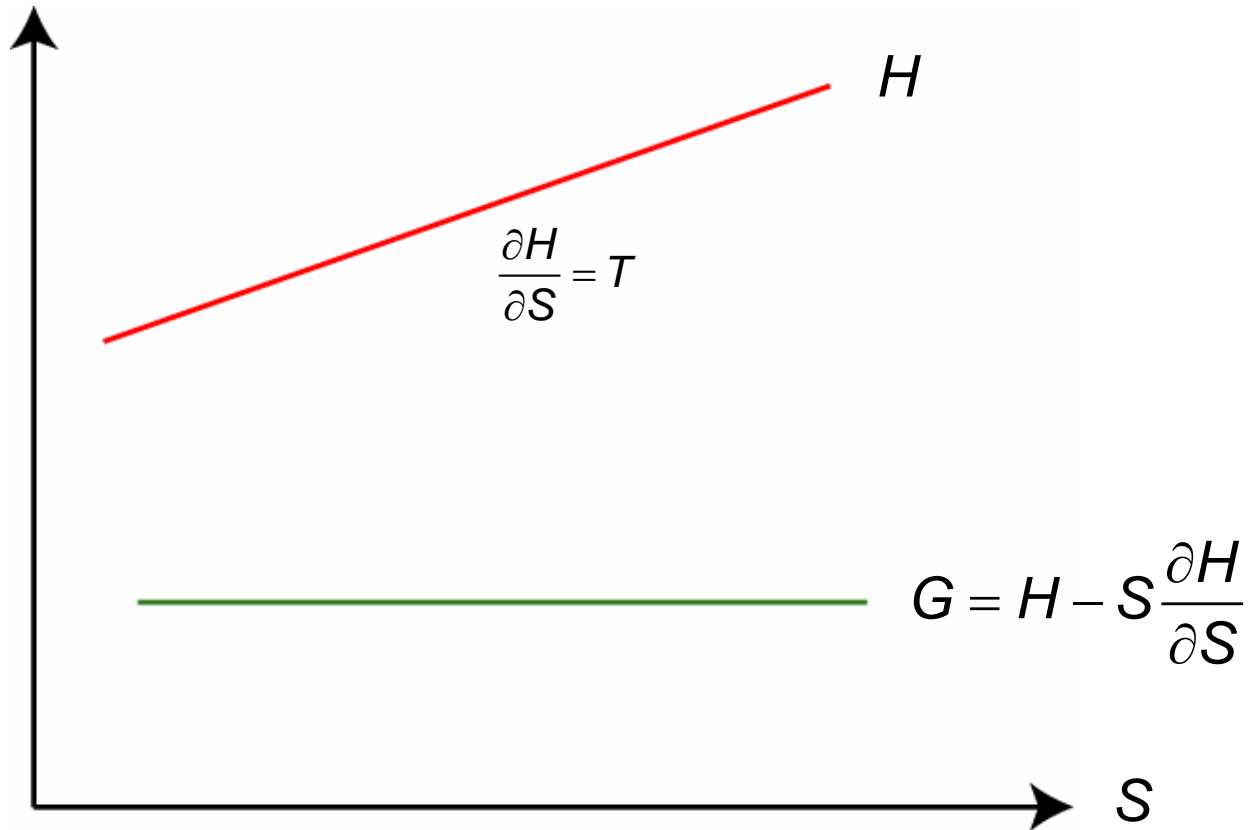
Helmholtz energie  $A \equiv U - S \frac{\partial U}{\partial S} = U - TS$

$$\begin{aligned} \text{Differentialvorm } dA &= dU - d(TS) \\ &= TdS - pdV + \sum_j \mu_j dn_j - (TdS + SdT) \\ &= -SdT - pdV + \sum_j \mu_j dn_j \end{aligned}$$

Natuurlijke variabelen  $A(T, V, \{n_j\})$

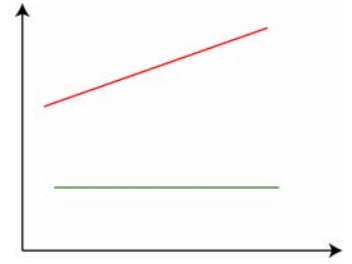
Geconjugeerde variabelen  $S = -\frac{\partial A}{\partial T}, p = -\frac{\partial A}{\partial V}, \mu_j = \frac{\partial A}{\partial n_j}$

# Legendre transformaties



Gibbs energie blijft constant bij entropieveranderingen (bij constante  $T$ )

# Legendre transformaties



Gibbs energie  $G \equiv H - S \frac{\partial H}{\partial S} = H - ST$

Differentiaalvorm  $dG = dH - d(TS)$   
 $= TdS + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j - (TdS + SdT)$   
 $= -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j$

Natuurlijke variabelen  $G(T, p, \{n_j\})$

Geconjugeerde variabelen  $S = -\frac{\partial G}{\partial T}, V = \frac{\partial G}{\partial p}, \mu_j = \frac{\partial G}{\partial n_j}$

# Randvoorwaarden

Keuze toestandsfunctie bepaald door randvoorwaarden

Uitwisseling	$U(S, V, \{n_j\})$	$H(S, p, \{n_j\})$	$A(T, V, \{n_j\})$	$G(T, p, \{n_j\})$	$\Phi(T, p, \{ \mu_j \})$
geen	✓				
warmte			✓	✓	✓
volume		✓		✓	✓
deeltjes					✓

# Stelling van Euler

Wiskundig:

Zij  $f$  een homogene functie van orde  $k$ ; deze voldoet aan

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

dan is

$$\sum_j \frac{\partial f}{\partial x_j} x_j = k f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Voorbeeld  $f(x, y) = x^2 + y^2$

- homogeen van orde 2:  $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^2 (x^2 + y^2)$
- dus  $x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = x \times 2x + y \times 2y = 2(x^2 + y^2)$



Leonhard Euler (1707 – 1783)



# Stelling van Euler

Thermodynamisch

$$dU = TdS - pdV + \sum_j \mu_j dn_j \quad \leftrightarrow \quad U = TS - pV + \sum_j \mu_j n_j$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j \quad \leftrightarrow \quad H = TS + \sum_j \mu_j n_j$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_j \mu_j dn_j \quad \leftrightarrow \quad A = -pV + \sum_j \mu_j n_j$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j \quad \leftrightarrow \quad G = \sum_j \mu_j n_j$$

Gevolg extensiviteit

# Partieel molaire grootheden

Chemische potentiaal

Met 
$$\mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{p, T, \{n_{k \neq j}\}}$$

$$G = \sum_j \mu_j n_j$$

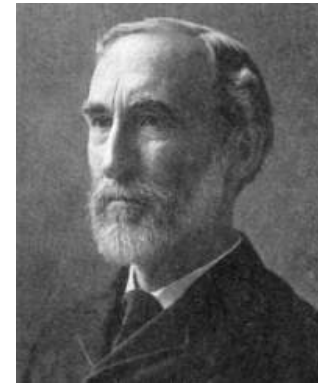
en

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j$$

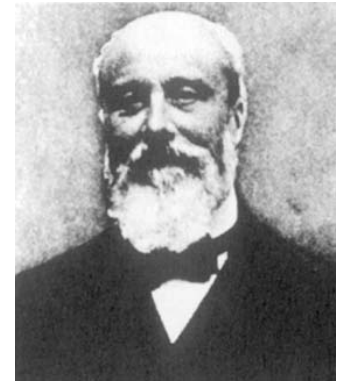
Gibbs – Duhem relatie

$$\sum_j n_j d\mu_j = -SdT + Vdp$$

geeft afhankelijkheid chemische potentialen



Josiah Willard Gibbs  
(1839 – 1903)



Pierre Duhem  
(1861 – 1916)

Constante  $p$  en  $T$

# Partieel molaire grootheden

Partieel molair volume

$$V_j = \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p,T,\{n_{k \neq j}\}}$$

Met

$$V = \sum_j n_j V_j$$

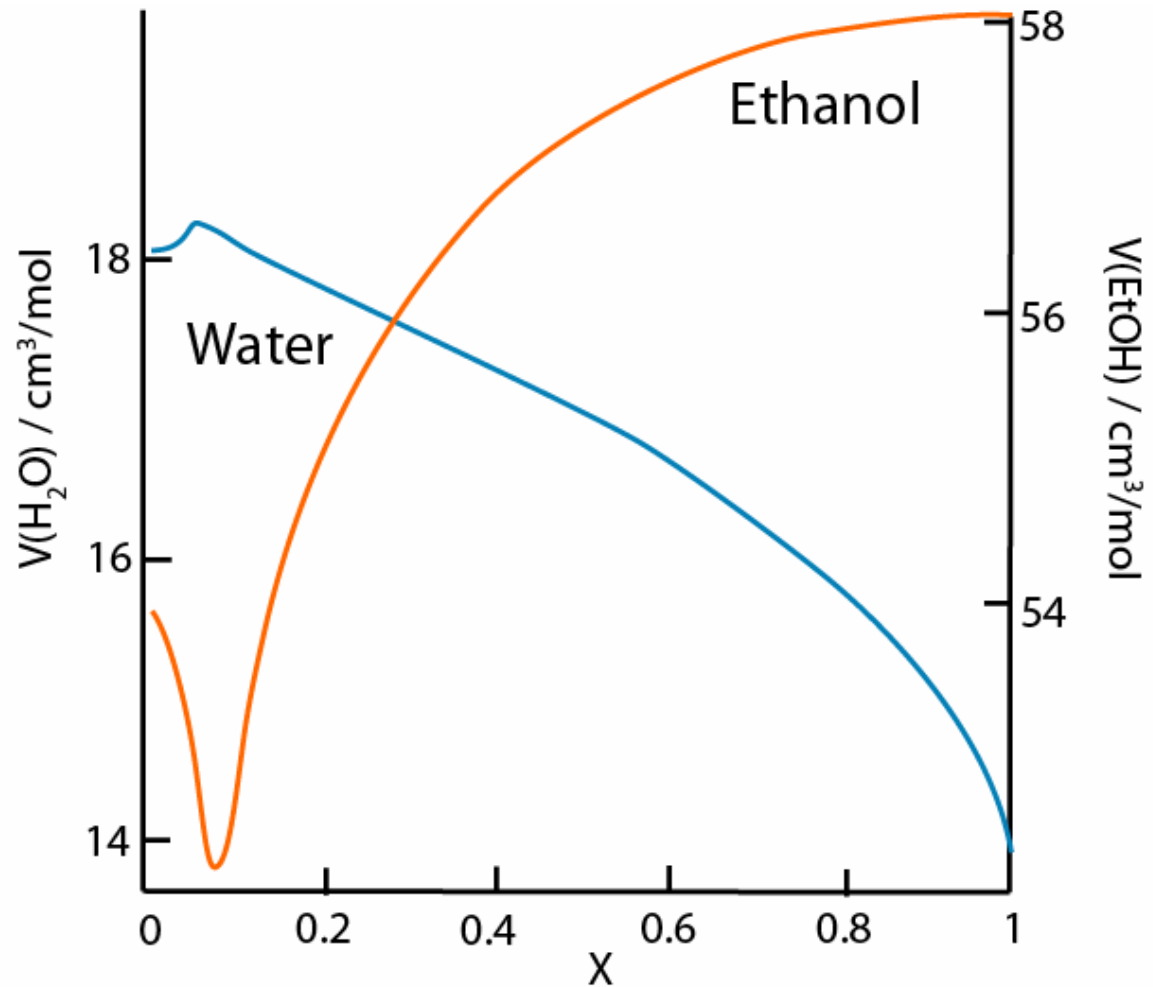
en

$$dV = \sum_j V_j dn_j$$

Gibbs – Duhem relatie

$$\sum_j n_j dV_j \Big|_{p,T} = 0$$

geeft afhankelijkheid partieel molaire volumes



# Gibbs fasenregel

Een willekeurig systeem kent:

- 2 algemene toestandsvariabelen  $T, p$
- $C$  verschillende componenten met chemische potentialen  $\mu_j$  verdeeld over
- $P$  verschillende fasen

Voor de beschrijving zijn dan  $P(C-1)+2$  variabelen nodig

Elk tweetal met elkaar in evenwicht zijnde fasen,  $\alpha$  en  $\beta$ , geeft  $\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta$  dus  $C(P-1)$  gelijkheden

Over blijven  $F = C - P + 2$  vrijheidsgraden

# Gibbs fasenregel

Voorbeeld CO<sub>2</sub>

Fasengebieden

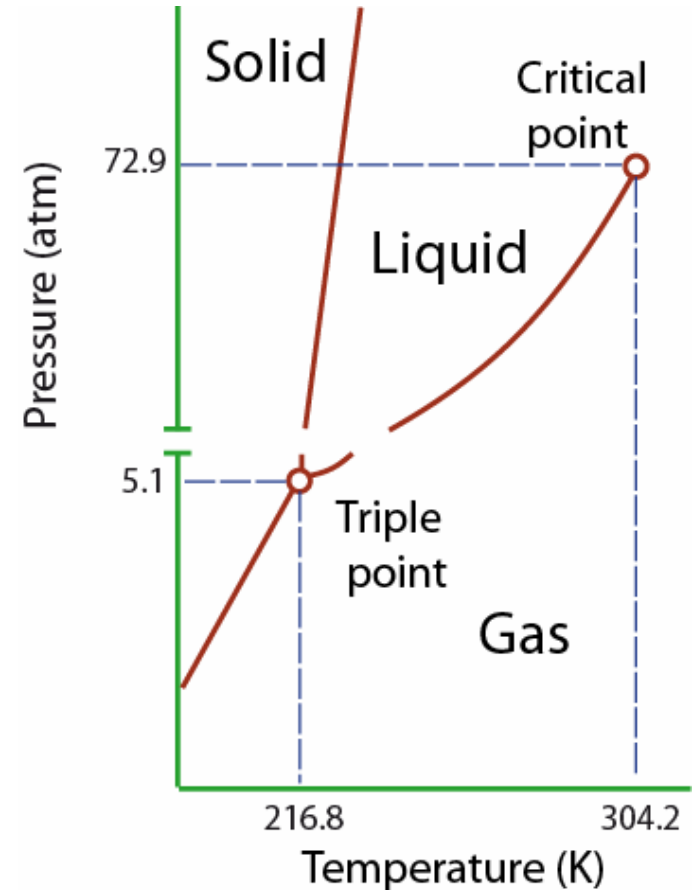
- $F = C - P + 2 = 2$
- G, L, S

Fasenlijnen

- $F = C - P + 2 = 1$
- SL: smelten/stollen
- GL: condenseren/verdampen
- GS: sublimeren (vervluchtigen)/rijpen

Fasenpunten

- $F = C - P + 2 = 0$
- Tripelpunt
- Kritisch punt



# Gibbs fasenregel

Voorbeeld damp-vloeistofevenwicht

Druk vast:  $F' = F - 1$

1-fasengebieden

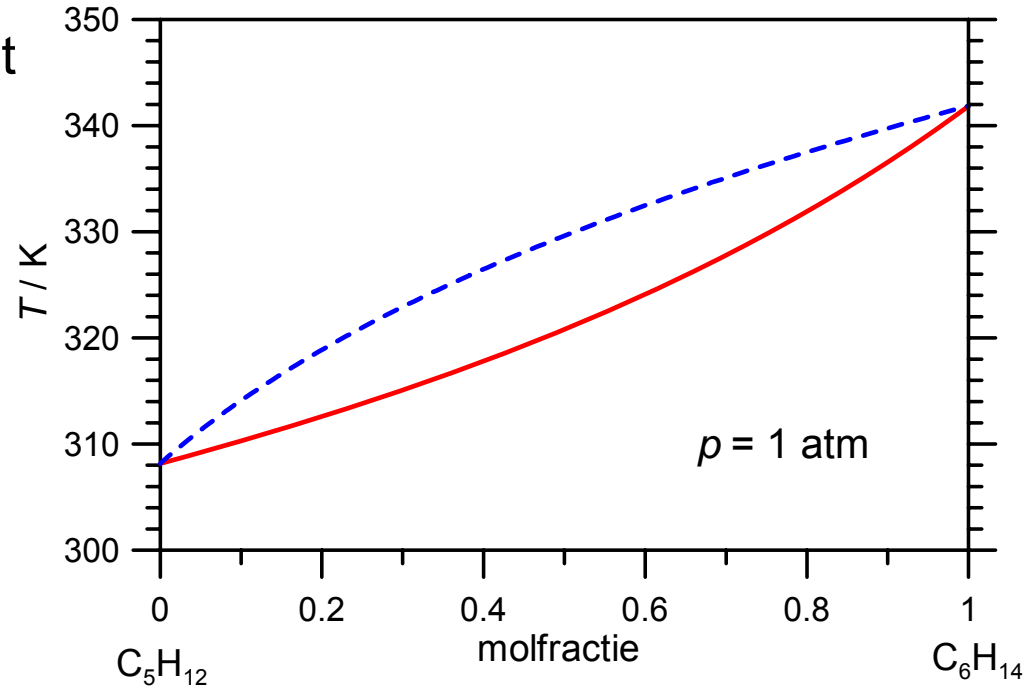
- $F' = C - P + 1 = 2$
- $L_1 + L_2, V_1 + V_2$

2-fasengebieden

- $F' = C - P + 2 = 1$
- $L + V$

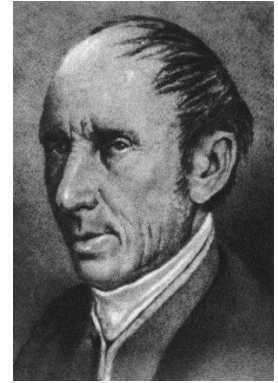
Fasenlijnen

- $F' = C - P + 2 = 1$
- kooklijn, damplijn



# Cauchy's integraalstelling

“Wiskundig”



Augustin Louis Cauchy  
(1789 – 1857)

$F$  tweemaal continu differentieerbare functie

- integratie onafhankelijk van pad:  $\int_A^B dF = F(A) - F(B)$
- contour integraal levert 0 op:  $\oint_C dF = 0$
- differentiatievolgorde verwisselbaar:  $\frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_k} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j}$

# Cauchy's integraalstelling

## Toepassingen in thermodynamica

$$\int_A^B dF = F(A) - F(B)$$

Alleen begin- en  
eindtoestand belangrijk  
voor Gibbs energie en  
enthalpie

$$\oint_C dF = 0$$

“Wet van Hess”  
voor kringprocessen

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_k} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j}$$

“Maxwell relaties”



# Maxwell relaties

Kies een toestandsfunctie

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dn_j$$

en bepaal alle kruisdifferentiaties

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} : - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, \{n_j\}} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, \{n_j\}}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n_k} : - \left( \frac{\partial S}{\partial n_k} \right)_{T, p, \{n_{j \neq k}\}} = \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p, \{n_j\}}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_k} : \left( \frac{\partial V}{\partial n_k} \right)_{T, p, \{n_{j \neq k}\}} = \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T, \{n_j\}}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_k \partial n_l} : \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial n_l} \right)_{T, p, \{n_{j \neq l}\}} = \left( \frac{\partial \mu_l}{\partial n_k} \right)_{T, p, \{n_{j \neq k}\}}$$



James Clark Maxwell  
(1831 – 1879)