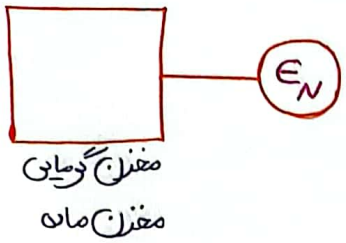


$\frac{1}{k_B T}$ (دمای مخزن)

$P(\epsilon, N) \propto e^{-\beta(\epsilon - \mu N)}$

β بس

پتانسیل شیمیایی مخزن

$\Rightarrow Z = \sum_{\{r\}} e^{-\beta(\epsilon_r - \mu N_r)}$

تابع پارش

$$N = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}\right)_\beta$$

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_\mu + \mu N$$

$$Z = e^{-\beta \Phi_G} \qquad \Phi_G = U - TS - \mu N$$

$$\Phi_G = \Phi_G(T, V, \mu)$$

* فرایندهای شیمیایی :

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

کمیت فزونور (وابسته به اندازه هستند)

کمیت شدتی (وابسته به اندازه نیستند) $\rightarrow T, P, \mu, \dots$

$S = S(U, V, N)$

$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)} \underbrace{\frac{\partial \lambda U}{\partial \lambda}}_{U} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)} \underbrace{\frac{\partial \lambda V}{\partial \lambda}}_{V} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda N)} \underbrace{\frac{\partial \lambda N}{\partial \lambda}}_{N} = S$

$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial U} U + \frac{\partial S}{\partial V} V + \frac{\partial S}{\partial N} N = S \Rightarrow \frac{1}{T} U - \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N = S$

$U = TS + PV + \mu N$

رابطه گیبس دیوهم

$G = U - TS - PV = \mu N \Rightarrow \boxed{G = \mu N}$ → برای یک سیستم تک مؤلفه‌ای

$\Phi_G = PV$

$U - TS - \mu N = PV$

گاز چند مؤلفه‌ای $U = TS - PV + \sum_{i=1}^{P} \mu_i N_i \Rightarrow G = \sum \mu_i N_i$

$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V}$

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

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

برای سیستم‌هایی خوب است که در دما و فشار ثابت انجام می‌شوند.

* فرض: فرایندهای شیمیایی در T و P ثابت انجام می‌شوند.

$dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0 \Rightarrow$ در حالت تعادل این صفر است $\Rightarrow \sum_i \mu_i dN_i = 0$

$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$

$2\mu_{H_2} + \mu_{O_2} = 2\mu_{H_2O}$

ضرایب استوکیومتری

$\sum_i \mu_i \nu_i = 0$

* یک سیستمی که تعداد ذرات آن مشخص نباشد ← فوتون

* (چون ذره نیست تعداد فوتون‌ها را نمی‌توان شمرد) الان گاز فوتونی داریم که تعداد فوتون‌ها در آن مشخص نیست.

گاز فوتونی
e^- e^+
V, T
← بقای بار الکتریکی

→ F هلمهولتز $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = 0 \Rightarrow \mu_0$

وقتی Min باشد یا مشتق آن صفر باشد حالت تعادل است.

$dF = -SdT - PdV + \mu dN$

$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$ ⇐ (برای هر سیستم وقتی به تعادل برسد پتانسیل شیمیایی آن صفر است)

$e^- + e^+ \rightleftharpoons \gamma$

N_+ N_-

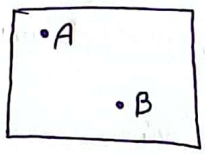
$\Rightarrow N_+ - N_- = N$ ثابت (همان بقای بار الکتریکی)

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

$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$

$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

$\Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N_-}\right)_{V,T,N_+}}_{\mu_-} + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N_+}\right)_{V,T,N_-}}_{\mu_+} \underbrace{\left(\frac{\partial N_+}{\partial N_-}\right)}_{-1} = 0 \Rightarrow \mu_- + \mu_+ = 0$



$A \rightleftharpoons B$

$0 \rightleftharpoons B - A$

$\mu_B = \mu_A$

$K = \frac{P_A}{P_B}$ ثابت تعادل

فرض کنیم مؤلفه‌های گاز ایده‌آل باشند:

$P_A + P_B = P$ فشار کل

$\mu = k_B T \ln\left(\frac{\lambda^3 th}{k_B T}\right) + k_B T \ln P$ ← فرض کنیم T ثابت باشد

$\mu^a = k_B T \ln\left(\frac{\lambda^3 th}{k_B T}\right) + k_B T \ln P^a$ ← P^a بهنجارش‌سازی استفر

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

$N = N_A + N_B \Rightarrow 0 = dN_A + dN_B \rightarrow dN_B = -dN_A$

$dG = \sum \mu_i dN_i = (\mu_A - \mu_B) dN_A$

$\mu_A dN_A + \mu_B dN_B$ ←

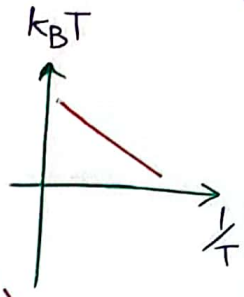
$\Rightarrow \frac{dG}{dN_A} = \mu_A - \mu_B = \Delta_r G$

$\Delta_r G = \Delta_r^a G + k_B T \ln\left(\frac{P_A}{P_B}\right) = \Delta_r^a G + k_B T \ln K$

CamScanner

$$\Rightarrow \Delta_r^\circ G + k_B T \ln k = 0 \Rightarrow \ln k = -\frac{\Delta_r^\circ G}{k_B T} = \left(-\frac{\Delta_r^\circ G}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right)$$

نمودار خطی است با شیب منفی



$$0 \rightleftharpoons A - B \longrightarrow \sum \nu_i A_i$$

$$A \rightleftharpoons B + C + D + \cdots$$

$\sum \nu_i \mu_i = 0$

$$k = \Pi \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)^{\nu_i}$$

ضریب استوکیومتری

$$\ln k = \frac{-\Delta_r^\circ G}{k_B T}$$

$$H = U + PV = G + TS - PV + PV = G + TS = G + T\left(-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right)$$

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

(S ↵)

$$\frac{d\ln k}{dT} = -\frac{1}{k_B}\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r^\circ G}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{k_B T^2}\Delta_r^\circ H$$

$$\frac{d\ln k}{\frac{1}{T^2}dT} = \frac{1}{k_B}\Delta_r^\circ H$$

$$-d\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow \boxed{\frac{d\ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{1}{k_B}\Delta_r^\circ H} \rightarrow$$

رابطه وانت هوف