

Enačba stanja

Enačba stanja je funkcija, ki podaja odvisnost ene termodinamske spremenljivke od drugih dveh.

$$p = p(V, T) \quad V = V(p, T) \quad T = T(p, V) \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}(x, T) \quad \gamma = \gamma(A, T) \quad U = U(e, T) \quad \vec{H} = \vec{H}(\vec{M}, T)$$

Diferencialna oblika enačbe stanja:

Govori o relativni spremembi volumna.

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \chi_T dp$$

$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ **koeficient temperaturnega raztezka** in $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ **stisljivost**.

Termodinamsko ravnovesje

V termodinamskem ravnovesju ne opazimo nobenih makroskopskih sprememb več. Torej so termodinamske količine, ki opisujejo sistem neodvisne od časa. Na poti v ravnovesje sistem lahko z okolico izmenja nekaj dela ali toplote recimo.

Razlikuje se od **stacionarnega stanja**, kjer so termodinamske spremenljivke prav tako neodvisne od časa ampak imamo poleg tega stalno izmenjavo energije ali snovi z okolico.

Temperatura

Temperatura je količina, ki ima enako vrednost pri vseh telesih, ki so med seboj v termodinamičnem ravnovesju. Njeno skalo moramo določiti.

0. Zakon termodinamike

Če sta v ravnovesju telesi A in B in pa tudi B in C sledi, da sta tudi A in C v ravnovesju. (**Tranzitivnost**)

Operativna definicija: Plinski termometer

Pri plinskem termometru opazujemo tlačne spremembe, ko plin ob stalni prostornini segrevamo ali ohlajamo. Z ekstrapolacijo izračunamo, kolikšne bi bile te spremembe pri zelo razredčenem plinu. Temperaturo in njeno izhodišče (absolutna ničla) definiramo s predpišemo, da sta temperatura in tlak plina med seboj sorazmerna. Absolutna ničla je temperatura pri kateri ima plin prostornino 0. Enota kelvin je predpisana s podatkom, da je trojna točka vode pri 273.16 K.

Termodinamska definicija

Potrebujemo skalo, ki bo veljavna in popolnoma neodvisna od lastnosti snovi. Entropijski zakon omogoča vpeljavo taksne temperaturne skale.

Temperaturo lahko merimo tudi preko idealnega toplotnega stroja (preko referenčne temperature):

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

Termodinamične spremenljivke

Za opredelitev ravnovesnega stanja je treba navesti primerno izbranih **neodvisnih termodinamičnih spremenljivk** ali **funkcij stanja**. Običajno jih ne potrebujemo veliko za opis ravnovesnega stanja.

Poznamo dve vrsti:

- **Intenzivne količina:** $p = p_1 = p_2$ (Y)
Skupno je enako kot v vseh sistemih v ravnovesju. Npr:
 - Temperatura (T)
 - Tlak (p)
 - Električna poljska jakost (\vec{E})
 - Magnetna poljska gostota (\vec{B})
- **Ekstenzivne (aditivne) količina:** $V = V_1 + V_2$ (X)
Skupna je vsota vseh sistemov. Npr:
 - Prostornina (V)
 - Masa (m)
 - Naboj (e)
 - Energija (W)

Sprememba dela:

$$dW = Y dX \rightarrow = -pdV \rightarrow = \mathcal{F}dx \rightarrow = \gamma dA \rightarrow = Ude \rightarrow = \vec{H}\mu_0 V d\vec{M}$$

Idealni plin

Boylov zakon: $pV = konst.$ če je $T = konst.$

Gay-Lussacov zakon: $\frac{V}{T} = konst.$ če je $p = konst.$

$$\frac{pV}{T} = konst. \Rightarrow pV = \frac{m}{M} RT$$

(To je primer integralne oblike enačbe stanja, ki ne govori o spremembah ampak za dani p, V, T)

Diferencialna oblika enačbe stanja idealnega plina

$$\frac{pV}{T} = konst. \Rightarrow d\left(\frac{pV}{T}\right) = d(konst.) = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{dp}{T} V + \frac{p}{T} dV - \frac{pV}{T^2} dT &= 0 \quad | : \frac{pV}{T} & \Rightarrow \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} - \frac{dT}{T} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{dV}{V} &= \frac{1}{T} dT - \frac{1}{p} dp \end{aligned}$$

kjer prepoznamo $\beta_{ideal} = \frac{1}{T}$ in $\chi_{ideal} = \frac{1}{p}$

Realni plin

Pri realnem plinu upoštevamo interakcije med gradniki plina. Posledično dobimo pri eksperimentalnih izotermah območja, kjer imamo ravnovesje kapljevinske in plinske faze (glej slikco). Izoterme imajo prevoj pri **kritični temperaturi** T_c pri kateri (in višje) ne moremo več imeti kapljevinske faze, neglede na to pod kakšen tlak damo plin.

Matematičnega modela, ki nam da direktno eksperimentalno določene izoterme ni.

Model: Van der Waalsova enačba stanja

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

kjer je $V_M = \frac{V}{\frac{m}{M}}$ kilomolska prostornina, a opisuje privlak med molekulami in b opisuje lastno prostornino molekul.

Pri Van der Waalsovi enačbi imamo nefizikalni segment izoterme (glej slikco) zglada kot da povečaš tlak in se poveča tudi volumen. Značilna oblika, kjer vdolbina/minimum ustreza pregreti kapljevini, izboklina/maksimum pa podhlajenemu plinu. To sta obe metastabilni stanji.

Realno izotermo dobimo preko **Maxwellovega pravila**.

Primeri enačb stanja

Paramagnetno stanje (Curijev zakon za visoke T):

$$M = \frac{C}{T}H = \chi H$$

Superprevodniki (Meissnerjev pojav):

$\vec{B} = 0$ v superprevodniku, če zunanje polje ni pregosto. Dobimo:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = 0 \Rightarrow \vec{M} = -\vec{H} = \chi\vec{H}$$

kjer je $\chi = -1$ za idealni diamagnetik. Vidimo da je magnetizacija neodvisna od temperature.

Sevanje črnega telesa:

$$p = \frac{4}{3} \frac{\sigma T^4}{c} \Rightarrow dp = \dots dT + 0 dV$$

ker je tlak neodvisen od volumna:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \infty$$

Energijski zakon

Energijski zakon podaja povezavo med *začetnim* in *končnim* stanjem. Sicer pa ta zakon izenačuje začetno in končno stanje, kar se tice energije. Torej to pomeni, da nam nič ne pove katero stanje je začetno ali končno.

$$\Delta E = Q + W$$

$$U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Delo in toplota sta načina, da telesa med sabo izmenjujejo energijo.

Notranja energija

Energijo sistema lahko razdelimo na dva dela. Na kinetično in notranjo. Kinetično ima sistem zaradi svojega gibanja. **Notranja energija** pa je energija, ki je odvisna od stanja sistema (jo ima sistem zaradi temperature, tlaka, magnetnega polja, magnetizacije...)

Lahko štejemo tudi delo zunanjih sil (npr. gravitacija, ki da spremembo potencialne energije W_p)

$$W = W_k + W_p + U$$

Energijski zakon v termodinamiki

Pišemo $E = U$ notranja energija.

$$dU = dQ + dW$$

kjer je $dW = Y dX$ kot omenjeno prej.

Energijski zakon za p,V,T sistem:

$$dU = dQ - pdV$$

Izohorna sprememba ($dV = 0$)

$$\Rightarrow dW = 0 \Rightarrow dU = dQ = mc_v dT$$

kjer je $c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ **specifična toplota pri konst. V.**

Izobarna sprememba ($dp = 0$)

$$dU = dQ - pdV - Vdp = dQ - d(pV) \Rightarrow dU + d(pV) = dQ$$

$$H = U + pV$$

Dovedena toplota se naloži v spremembo entalpije.

$$dH = dQ = mc_p dT$$

kjer je $c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ **specifična toplota pri konst. p.**

Poglej si tu v zvezku zgled za spremembo U in H pri izparevanju vode.

Hirnov poskus (glej slikce)

Idealni plin se pri raztegnitvi ohladi le, če pri tem odda delo. Pri gostejšem plinu pa lahko nastopi ohladitev že samo zaradi med molekularne interakcije, ki se pri raztegnitvi spremeni.

Imamo toplotno izolirano posodo z prekatom ki vsebuje plin in prekatom kjer je vakuum. Predremo steno med prekatoma. Opazujemo kaj se zgodi s temperaturo in eksperiment pokazuje $\Delta T = 0$. Ker se plin razpenja v vakum ne opravlja dela $W = 0$. Ker je posoda toplotno izolirana vemo tudi, da plin ne izmenja toplote z okolico $Q = 0$. Torej sledi iz energijskega zakona:

$$\Delta U = Q + W = 0 + 0 = 0$$

Pri Hirnovem poskusu je $\Delta T = 0$. Totalni diferencial notranje energije je:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

tako vidimo, da ker je $dT = 0$ in $dV \neq 0$ mora biti $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$. Tako smo pokazali, da notranja energija ni odvisna od prostornine ampak samo od temperature (za idealne pline).

Joule-Kelvinov proces (glej slikco)

Imamo toplotno izolirano cev z poroznim cepkom, ki ločuje dva predela. Na levi imamo območje z višjim tlakom kot na desni zato plin počasi prehaja skozi čep. Če gledamo del mase, ki gre skozi porozni čep, se masa ohranja in zaradi toplotne izolacije velja $\Delta Q = 0$. Izračunamo lahko celotno delo kot vsoto dela opravljenega na obeh straneh:

- **Leva stran**

Ves plin preide na drugo stran. Plin prejme delo.

$$W_L = -p'(0 - V') = +p'V'$$

- **Desna stran**

Ta plin pa prejme delo.

$$W_D = -p(V - 0) = -pV$$

Ce upoštevamo energijski zakon $\Delta U = U - U'$:

$$U - U' = p'V' - pV \Rightarrow U' + p'V' = U + pV \Rightarrow H' = H$$

Vidimo, da se pri Joule-Kelvinovem procesu **entalpija ohranja**.

Izpeljemo lahko (kasneje) tudi Joule-Kelvinov koeficient, ki nam pove za koliko se pri prehodu skozi gradient tlaka spremeni temperatura plina $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$. Ta koeficient je enak 0 za idealni plin.

Entropija

Spomni se prej omenjenega Hirnovega poskusa. Jasno je, da gre za ireverzibilno spremembo, ker se v praksi ne zgodi, da bi se vsi delci plina vrnili hkrati v isti prekat. Podoben eksperiment je tudi, če staknemo hladno in toplo telo skupaj, da se njuna temperatura izenači.

V obeh primerih nam energijski zakon nič ne pove o tem, kaj je začetno in kaj končno stanje. Obstajati mora neka količina, ki loči začetno stanje od končnega. Ta količina je **entropija**.

Reverzibilne spremembe

Reverzibilna sprememba je sprememba, ki gre od začetnega do končnega stanja in nazaj iz končnega do začetnega po enaki poti v faznem diagramu (torej gre preko istih vmesnih stanj).

Idealizirano si take spremembe predstavljamo z velikim številom vmesnih stanj, pri katerih se med dvema stanjema temperatura infinitezimalno malo spremeni in je zato ves čas sistem v termodinamičnem ravnovesju (počasno gretje/hlajenje)

Ireverzibilna sprememba

Pri **ireverzibilni spremembi** sistema ne moramo spraviti nazaj v prvotno stanje preko istih vmesnih stanj. To sicer ne pomeni, da ga ne moremo spraviti v prvotno stanje. Velikokrat so take spremembe prej ko slej povezan z trenjem. Primeri so:

- Vse kar je povezano s trenjem (npr. tudi histerezni pojav trenja med domenami v magnetnem sistemu)
- Ireverzibilne fazne spremembe, ki gredo preko vmesnih metastabilnih stanj (npr. zmrzovanje podhlajene vode)
- Ireverzibilne kemijske spremembe (gorenje)

- Vse oblike transportnih pojavov (npr. difuzija snovi ali toplote)

Cisto praktičen primer je toplotni stik dveh klad. Kladi lahko ločimo in eno segrejemo drugo pa ohladimo ampak ta proces ne poteka preko istih vmesnih stanj.

Entropijski zakon (drugi zakon termodinamike)

Pravi: *Toplotno izoliranega sistema po ireverzibilni spremembi ni mogoče več vrniti v prvotno stanje, ne da bi se pri tem karkoli spremenilo v okolici.*

Sprememba entropije je:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

kjer enakost velja za reverzibilne spremembe, neenakost pa za ireverzibilne. Za ireverzibilno spremembo nam entropijski zakon pove le spodnjo mejo velikosti spremembe.

Entropija je aditivna funkcija stanja ($S_3 = S_1 + S_2$) in je v ravnovesju maksimalna. Odvisna je od termodinamičnih spremenljivk, ki opisujejo neko stanje in ne od poti do stanja.

$$S = S(T, V) = S(T, p)$$

Entropijska definicija recipročne temperature:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$$

Nadomestna reverzibilna sprememba

Priredimo jo neki ireverzibilni spremembi tako, da imata obe spremembi skupno začetno in končno stanje.

Zgled: [Joulovo gretje]

Imamo rezervoar vode kjer je vijak/ventilator privezan na utež tako, da se bo vrtel ko pada utež. Mešalo bo vodi dovedlo delo in voda se bo nekoliko segrela. Vemo da se obratno ne zgodi, da bi se voda shladila, mešalo obrnilo v drugo smer in utež dvignila. Gre torej za ireverzibilno spremembo. Sistemu nismo dovedli toplote $Q = 0$ ampak smo mu pa dovedli delo $W > 0$. Entropijski zakon nam tako pove:

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \Rightarrow \Delta S > 0$$

Energijskemu zakonu sta Q in W enakovredna, v entropijskem pa nastopa le toplota Q . Vedno, kadar spremembo dosežemo z delom, se sprememba ireverzibilna. Če nas zanima kolikšna je sprememba entropije uvedemo nadomestno reverzibilno spremembo. Recimo da to posodo vode počasi grejemo z grelcem, ki bo dovedel toliko toplote, kot je prej mešalo dela.

$$Q = mc_v(T - T') = mc_v dT \text{ if } T \approx T'$$

$$dS = \frac{Q}{T} = \frac{mc_v dT}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \frac{mc_v dT}{T} = mc_v \ln \frac{T}{T'}$$

Entropijski zakon vzpostavi razliko med toploto in delom.

Posledice entropijskega zakona

1. Toplotno izoliran sistem (npr. Hirnov poskus)

$$Q = 0 \quad \Delta S \geq 0$$

Pri reverzibilni spremembi velja $S = konst.$ Vidimo, da je pri izoliranem sistemu vsaka ireverzibilna sprememba nepopravljiva. Pri obrnjeni spremembi bi moral biti $\Delta S < 0$, kar nikakor ni mogoče.

2. Vzpostavljanje termodinamičnega ravnovesja:

Entropija je **termodinamičen potencial**, njen ekstrem (maksimum) določa ravnovesno stanje. Kadar toplotno izoliran sistem pri določenih zunanjih okoliščinah doseže svojo ravnovesno stanje, se entropija ne more več spremeniti (če je dosegel ravnovesje preko ireverzibilnih sprememb, preko reverzibilnih ne bi bilo smiselno, ker bi lahko sel nazaj in to ne bi bilo ravnovesje). Sledi, da je entropija takrat dosegla maksimum $S = max.$

3. Prenos toplote

Imamo hladno in toplo telo, ki sta toplotno izolirana od okolice. Za skupen sistem velja:

$$\Delta S \geq 0$$

Ker je entropija aditivna:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0$$

Sistem je toplotno izoliran, toplota ne uide $Q_1 = -Q_2$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_2} \geq 0 \quad Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

Torej:

Prvo telo prejme toploto $Q_1 > 0$, ko $T_1 < T_2$ (prvo telo prejme toploto)

Drugo telo prejme toploto $Q_1 < 0$, ko $T_1 > T_2$ (prvo telo odda toploto)

Vidimo, da je posledica entropijskega zakona tudi ta:

Toplota vedno teče s telesa z višjo temperaturo, na telo z nižjo temperaturo.

4. Krožna sprememba

Pri krožni spremembi je končno stanje enako začetnemu. Ker sta U in S funkciji stanja:

$$\Rightarrow \Delta U = 0, \Delta S = 0$$

Torej:

$$\Delta S = 0 \geq \frac{Q}{T} = \oint \frac{dQ}{T} \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

5. Izotermna krožna sprememba

$T = konst.$ in iz prejšnje točke sledi:

$$\begin{aligned} \oint \frac{dQ}{T} &= \frac{1}{T} \oint dQ \leq 0 \quad | \cdot T \\ &\Rightarrow \oint dQ = Q \leq 0 \end{aligned}$$

Sistem bo toploto oddal. Ker je sprememba krožna vemo $\Delta U = Q + W = 0$. Ker je $Q < 0$ sledi, da je $W \geq 0$. Vidimo, da sistem dobi delo.

Po domače: Pri izotermni ireverzibilni spremembi zapravimo delo in dobimo v zameno toploto. Sistem nam lahko torej delo spremeni v toploto brez izgube. **Ne moremo** pa dobiti ven nazaj enako dela kot toplote, če dovajamo toploto.

6. Carnotov toplotni stroj

Toplotni stroj opravlja krožno spremembo. Torej je $\Delta S = 0$. Imamo toplotni rezervoar pri T_1 , ki sistemu dovaja toploto Q_1 . Sistem opravlja delo in oddaja toploto v rezervoar pri T_2 preko toka Q_2 . Iz entropijskega zakona dobimo:

$$\Delta S = 0 \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{|Q_2|}{T_2} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} \leq \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

Definiramo izkoristek:

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$$

Z upoštevanjem prej dobljene zveze iz entropijskega zakona:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

kjer enačaj velja za **Carnotov toplotni stroj**. Carnotov toplotni stroj opravlja reverzibilno krožno spremembo (dve reverzibilni izoterme in dve adiabatni). Enakost je torej zgornja teoretična meja izkoristka za toplotni stroj.

Vidimo tudi, da **ni** možen obstoj **perpetuum mobile 2. vrste**, torej stroja, ki bi s ponavljajočo krožno spremembo iz okolice s stalno temperaturo zajemal toploto in v zameno dajal delo.

Entropija idealnega plina

Vstavimo entropijski zakon v energijski zakon:

$$dU = dQ - pdV; \quad dQ = TdS \\ \Rightarrow dU = TdS - pdV$$

Sedaj lahko izrazimo entropijo in upoštevajmo da za idealni plin velja:

$$dU = mc_v dT; \quad \frac{pV}{T} = \frac{mR}{M} \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{mR}{MV}$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV = \frac{mc_v dT}{T} + \frac{mR}{M} \frac{dV}{V}$$

Po integraciji dobimo:

$$\Delta S = mc_v \ln \frac{T}{T'} + \frac{mR}{M} \ln \frac{V}{V'}$$

Oz. ker je entropija funkcija stanja:

$$S(T, V) = S(T', V') + mc_v \ln \frac{T}{T'} + \frac{mR}{M} \ln \frac{V}{V'}$$

Zgled: [Hirnov poskus]

$$T = T', V > V' \Rightarrow S(T', V) = S(T', V') + \frac{mR}{M} \ln \frac{V}{V'}$$

Vidimo da se je pri isti temperaturi entropija vseeno povečala. Ima veze s tem, da imajo delci plina več prostora in več prostosti (??)

Termodinamični potenciali

Termodinamični potenciali so količine katerih ekstrem določa ravnovesno lego.

Entropija

Kot omenjeno prej je **entropija** primeren termodinamični potencial za toplotno izolirane sisteme

Prosta energija

Pogosto imamo opravka s sistemom, ki ni toplotno izoliran, ampak ga držimo pri konstantni temperaturi (torej je termostatiran). Za tak sistem je primeren termodinamičen potencial **prosta energija** oz.

Helmholtzov termodinamični potencial:

$$F = U - TS$$

Da vidimo kako se F obnaša pri spremembah termodinamičnih spremenljivk si pogledamo lahko totalni diferencial:

$$dF = dU - SdT - TdS$$

Tu lahko upoštevamo energijski zakon in entropijski zakon $dU = dQ + dW \leq TdS + dW$. Dobimo:

$$\begin{aligned} dF &= dq + dW - TdS - SdT \\ \Rightarrow dF &\leq -SdT + dW \end{aligned}$$

Ker ta neenakost sledi iz entropijskega zakona, velja enakost za reverzibilne, neenakost pa za ireverzibilne spremembe. Nas opazovani sistem je termostatiran ($dT = 0$). Zato tu velja:

$$dF \leq dW$$

Prosta energija v ravnovesnem stanju doseže minimum. Predstavlja (maksimalno) zalogo energije, ki jo sistem lahko odda pri $T = konst.$

Prosta entalpija

Za sisteme, kjer je tlak konstanten (in imamo delo zaradi prostorninskih sprememb) je primerno vpeljati **prosto entalpijo** oz. **Gibbsov termodinamični potencial**.

$$G = F + pV = H - TS$$

Spet lahko pogledamo totalni diferencial:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Legendrova transformacija

Primerjamo lahko notranjo energijo in entalpijo:

$$\begin{aligned}dU &= dQ - pdV = TdS - pdV \\dH &= dQ + Vdp = TdS + Vdp\end{aligned}$$

Vidimo da se ravno zamenjata vlogi p in V . Zamenjavo neodvisne spremenljivke v matematiki imenujemo **Legendrova transformacija**. Entalpija je torej Legendrova transformacija notranje energije. Dobimo jo tako, da prištejemo pV notranji energiji.

$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV - Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

Z Legendrovo transformacijo notranje energije je definirana tudi prosta energija:

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

Prosto entalpijo lahko dobimo z Legendrovimi transformacijami na dva načina, kot transformacijo proste energije ali pa kot transformacijo entalpije:

$$G = F + pV \Rightarrow dG = dF + pdV + Vdp = -SdT - pdV + pdV + Vdp = -SdT + Vdp$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = TdS + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp$$

Podobne transformacije veljajo za tudi ne p, V, T sisteme.

Maxwellovi relacij

Totalni diferencial F za p, V, T sistem je:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV = -SdT - pdV$$

Lahko preberemo, da $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ in $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$. Prosto energijo lahko odvajamo dvakrat enkrat po vsaki spremenljivki in zaradi zveznosti sledi enakost zaporedja odvodov:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \\ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial T} (-p) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial V} (-S)\end{aligned}$$

Iz tega sledi **1. Maxwellova relacija**:

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

Zveza je uporabna za računanje odvoda entropije, ki ga ne poznamo. Odvod po tlaku lahko izračunamo iz enačbe stanja (npr. za idealni plin):

$$\frac{dV}{V} = 0 = \beta dT - \chi_T dp \Rightarrow \frac{\beta}{\chi_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Podobno lahko zapišemo totalni diferencial proste entalpije:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp = -SdT + Vdp$$

Spet preberemo $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ in $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$. Kot prej spet dvakrat odvajamo:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} (V) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial p} (-S)$$

Tako smo dobili se **2. Maxwellovo relacijo**:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Podobno kot prej lahko odvod volumna izrazimo iz enačbe stanja (npr. za idealni plin):

$$-\beta V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Totalni diferenciali entropije (in adiabatna stisljivost)

- $S = S(T, V)$

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

Tako dobimo (se z 1. Maxwellovo relacijo):

$$dS = \frac{mc_v}{T} dT + \frac{\beta}{\chi_T} dV \quad (1)$$

- $S = S(T, p)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

Tako dobimo (se z 2. Maxwellovo relacijo):

$$dS = \frac{mc_p}{T} dT - \beta V dp \quad (2)$$

- $S = S(p, V)$

Tega pa običajno ne delamo, ker ne moramo uporabiti Maxwellovih relaciji, ki so pri $T = konst.$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV$$

Adiabatna stisljivost

Pomnožimo enačbo (1) z $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ in ji odštejemo (2):

$$\kappa(1) - (2): \quad (\kappa - 1)dS = \frac{\kappa\beta}{\chi_T} dV + \beta V dp$$

$$\Rightarrow dS = \frac{\beta}{\kappa - 1} \left(\frac{\kappa}{\chi_T} dV + V dp \right)$$

Za adiabato velja $dS = 0$:

$$\frac{\kappa}{\chi_T} dV = -V dp \quad | \cdot \frac{\chi_T}{\kappa}; \cdot (-1); \cdot \frac{1}{V dp}$$

$$\Rightarrow \chi_S = \frac{\chi_T}{\kappa} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

Zgled [Živosrebro pod tlakom v termostatu]

Hg, $p: 0 \rightarrow 1000 \text{ bar}$, $m = 1 \text{ kg}$, $dT = 0$

$$dQ = T dS = T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \right) = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = -T \beta V dp$$

$$Q = T \int_0^{1000} (-\beta V) dp \approx -T \beta V \int_0^{1000} dp = -339 \text{ J}$$

Podobno za delo:

$$W = - \int p dV = - \int_0^{1000} p (-V \chi_T) dp = 14 \text{ J}$$

Razlike specifičnih toplot

- **Idealni plin:** $c_p - c_v = \frac{R}{M}$; $U = mc_v T$, $H = mc_p T = U + pV = mc_v T + \frac{mRT}{M}$
- **Splošno:**

$$dS = \frac{mc_v}{T} dT + \frac{\beta}{\chi_T} dV \Rightarrow c_v = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$dS = \frac{mc_p}{T} dT - \beta V dp \Rightarrow c_p = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

Uporabimo standardni trik: $S = S(T, V(p, T))$ pri $p = \text{konst.}$:

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

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad | : dT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \frac{\beta}{\chi_T} \beta V \quad | \cdot \frac{T}{m};$$

$$\frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{T \beta^2 V}{m \chi_T}; \quad \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}$$

$$\Rightarrow c_p - c_v = \frac{T \beta^2}{\rho \chi_T}$$

Za idealni plin hitro dobimo pričakovano, če vstavimo $\beta = \frac{1}{T}$; $\chi_T = \frac{1}{p}$ in $\rho = \frac{pM}{RT}$

Izpeljava Joule-Kelvinovega koeficienta

Zanima nas za koliko se spremeni temperatura, ko prehaja tlačni gradient. Vemo da se entalpija ohranja.

Torej nas zanima: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

(Vedno se lotimo, da napišemo totalni diferencial tistega, kar je konstantno)

$$\begin{aligned}dH = 0 &= TdS + Vdp; & dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \\ \Rightarrow dH &= T \left[\frac{mc_p}{T} dT - \beta V dp \right] + Vdp = mc_p dT - V(\beta T - 1)dp = 0 \\ & & \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H &= \frac{\beta T - 1}{\rho c_p}\end{aligned}$$

Za idealni plin: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$ ker je $\beta = \frac{1}{T}$

Kadar je ta koeficient manjši od nič, se plin na prehodu od višjega k nižjemu tlaku segreje, če je večji od nič pa se ohladi.

Fazni prehodi (obvezno glej slike v zvezku)

Fazne prehode med agregatnimi stanji p, V, T sistema dobro poznamo ampak obstajajo tudi drugačni fazni prehodi. Pri faznih prehodih pride do sprememb:

- **Gostota** (kapljevina – plin)
- **Simetrija** (kristal – kapljevina)
- **Sprememba električne, magnetne ali druge snovne lastnosti** (npr. superprevodnik - normalna kovina, prehod med para in feroelektrično ali para in feromagnetno fazo)

Voda

Pri trdnem stanju so molekule urejene v kristalno mrežo, pozicije posameznih atomov so precej dobro definirane. V kapljevinstem stanju kristalna rešetka razpade, gostota pa ostane približno enaka. Na prehodu iz kapljevinstega v plinasto stanje se močno spremeni gostota, glede na simetrije pa sta ti dve stanji precej enakovredni.

Feroelektrik-paraelektrik

V kristalni zgrabi pri **feroelektrični fazi** imamo v celici izmaknjen pozitivni naboj torej je vzorec električno polariziran tudi brez zunanjega električnega polja. Z višanjem temperature pa delec pade v središče in imamo **paraelektrično fazo**. Takrat je naboj uravnotežen in spontana polarizacija izgine. Polarizacijo imamo potem lahko le se zaradi prisotnosti zunanjega električnega polja.

Fazni diagram (glej nujno slike)

p, V, T sistem

Pri nizkih tlakih in visokih temperaturah imamo plinasto stanje, pri nizkih temperaturah in visokih tlakih imamo trdno stanje, vmes imamo pa kapljevino.

Kritična točka: je točka nad katero ne moremo več ločiti med kapljevino in plinom (plina neglede na tlak ne moremo več utekočiniti). Gostota se s temperaturo in tlakom spreminja zvezno. To je možno, ker se po simetriji plinasto in kapljevinsto stanje ne ločita.

Trojna točka: je tlak in temperatura pri kateri so vse tri faze v ravnovesju.

Superprevodnik-normalna kovina

Tudi superprevodni sistemi preidejo iz običajnega v superprevodno stanje s faznim prehodom. V kritični točki ni utajene/latentne toplote in imamo zvezen fazni prehod.

Kemijski potencial in ravnovesje faz

Ce se spomnimo realnega plina iz začetka, sta pri faznem prehodu (ravni del izoterme) plinska in kapljevinasta faza v ravnovesju. To lahko tudi ponazorimo kot rezervoar vode z paro nad njo. Iz izkušenj vemo, da velja:

$$T_p = T_k; \quad p_p = p_k$$

To je prvi pogoj za **fazno ravnovesje**, ki je potrebno za izpeljavo Maxwellovega pravila. Veljati pa mora tudi, da se snov ne seli iz ene faze v drugo, kar zapišemo s **kemijskim potencialom**:

$$\mu_p = \mu_k$$

Sledi iz proste entalpije:

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

kjer je \sum_i vsota po vseh fazah. **Kemijski potencial** definiramo kot:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, m_j}$$

Tekom faznega prehoda se masa ohranja $m_k + m_p = konst.$, vemo pa tudi iz eksperimentov, da sta $T = konst.$ in $p = konst.$. Tako dobimo, če gledamo samo plinasto in kapljevinasto fazo:

$$dG = \sum_i dm_i \mu_i \Rightarrow \mu_k dm_k + \mu_p dm_p \leq 0$$

Uporabimo ohranjanje mase:

$$d(m_k + m_p) = 0 \Rightarrow dm_k = -dm_p$$

In dobimo:

$$dG = \mu_k dm_k - \mu_p dm_k = dm_k (\mu_k - \mu_p) \leq 0$$

- $\mu_k > \mu_p \Rightarrow dm_k < 0$ (snov se seli iz kapljevinaste faze v plinasto)
- $\mu_k < \mu_p \Rightarrow dm_k > 0$ (snov se seli iz plinaste faze v kapljevinasto)

Snov se seli iz tiste faze, ki ima večji kemijski potencial v tisto fazo, ki ima manjšega. Kemijski potencial je podoben za snovni tok/difuzijo kot je temperaturni gradient za toplotni tok. Ker sta v faznem ravnovesju oba potenciala enaka sledi enakost prostih entalpij:

$$G_k = G_p$$

Zvezni in nezvezni fazni prehodi (obvezno glej slike v zvezku, kako so odvisnosti)

Vpeljemo gostoto proste entalpije $g = \frac{G}{m}$ in $s = \frac{S}{m}$ in zapišemo diferencial:

$$dg = -sdT + \frac{dp}{\rho}$$

Fazna sprememba poteka pri $p = konst.$:

$$dg = -sdT \Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s$$

Ker je S vedno pozitivna količina iz te enačbe vidimo, da **prosta entalpija s temperaturo pada**. Entropija visokotemperaturne faze je vedno višja od nizkotemperaturne faze, zato velja $S_p > S_k$. V točki prehoda je $g_k = g_p$ in zato $s_k = s_p$ (ki je odvod g).

Zvezni fazni prehod (oz. fazni prehod 2. reda) je prehod, pri katerem je krivulja $g(T)$ zvezna. Pri takem prehodu ni utajene/latentne toplote, torej se tudi entropija ne spremeni $\Delta S = 0$.

Nezvezni fazni prehod (oz. fazni prehod 1. reda) je prehod, kjer je $g(T)$ zlomljena krivulja, zato njen odvod ni zvezna funkcija in ima tam skok. Ker pride do skoka entalpije pri konstantni temperaturi je prisotna utajena toplota. Določimo jo preko spremembe entropije:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{mq_i}{T} \quad | : m$$

$$q_i = T_{fp} [S_p - S_k] = T_{fp} \left[-\left(\frac{\partial g_p}{\partial T}\right)_p - \left(-\left(\frac{\partial g_k}{\partial T}\right)_p\right) \right]$$

Pri zveznem prehodu c_p ne doživi skoka, lahko pa se malo spremeni. Za razliko ima c_p pri nezveznem prehodu pol. To je zaradi latentne toplote (ker dovedena toplota ne viša T je $c_p = \infty$)

Clausius-Clapyronova enačba

Nasičen parni tlak $p_s(T)$ je tlak pri katerem sta kapljevinska in plinska faza v ravnovesju (ravni del realne izoterme). Kot lahko vidimo na pV diagramu je odvisen samo od T . Njegovo odvisnost nam pove

Clausius-Clapyronova enačba, ki jo izpeljemo iz 1. Maxwelllove relacije, ki pravi:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p_s}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dp_s}{dT}$$

ker sta $\Delta S = \frac{mq_i}{T}$ in $\Delta V = (V_p - V_k)$ dobimo **Clausius-Clapyronovo enačbo** (za prehod kapljevina – plin):

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{mq_i}{T(V_p - V_k)} = \frac{q_i}{T\left(\frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_k}\right)}$$

Pri temperaturah dalec pod kritično točko $T \ll T_c$ velja $V_k \ll V_p$. Torej lahko volumen kapljevine V_k zanemarimo:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{mq_i}{TV_p} = \frac{mq_i}{T\left(\frac{mRT}{Mp_s}\right)} \Rightarrow \int \frac{dp_s}{p_s} = \frac{Mq_i}{R} \int \frac{dT}{T^2}$$

in ob predpostavki, da q_i ni odvisna od T dobimo:

$$p_s(T) = p_s(T') e^{-\frac{Mq_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)}$$

To velja le za idealni plin.

Maxwellovo pravilo

Pri Van der Waalsovi enačbi stanja nas je zanimalo, kako prerezati izotermo, da bomo dobili realno obnašanje na faznem prehodu. Vemo da tako, da je površina pod obema izboklinama enaka.

Vemo, da mora veljati mehanično ravnovesje ter zato enakost tlakov. Hkrati morata biti enaki tudi prosti entalpiji plina in kapljevine (za neko dano maso).

$$T_k = T_p \quad p_k = p_p \quad \mu_k = \mu_p \quad G_k = G_p$$

Napišemo diferencial:

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

ker se ohranja masa $dm_i = 0$ in ker smo na izotermi $dT = 0$ dobimo:

$$dG = Vdp$$

oz.

$$G_p = G_k + \int_{\text{kapljevina}}^{\text{plin}} dG = G_k + \int_{\text{kapljevina}}^{\text{plin}} Vdp = G_k$$

Iz enakosti prostih entalpij sledi:

$$\int_p^k Vdp = 0$$

Da ta integral lahko izvedemo oberemo osi pV diagrama v Vp diagram in razdelimo krivuljo na tri območja. Ko integriramo iz desne proti levi dobimo ploščino z negativnim predznakom. Ko pa od leve proti desni pa z pozitivnim. Seštevek vseh odsekov bo nič kadar bosta ploščini med obema zavoji enako veliki.

Transportni pojavi

Transportni pojavi vključujejo transport snovi (difuzija snovi), kot recimo pri Hirnovem poskusu in kot transport toplote. Oba pojava lahko obravnavamo kot difuzijo. Za opis transportnega pojava vedno rabimo:

- Ohranitveni zakon
- Fenomenološki opis toka

Transport snovi

Imamo dve isti posodi z nepomešanimi različnimi snovmi enakih gostot (da je preprosto). To nam zagotavlja da se težišče sistema ne premika. Zanima nas sprememba masa v neki kontrolni prostornini z površino A in debelino Δz (obvezno glej sliko).

$$\frac{dm_1}{dt} = -Aj_D + Aj_L = -A(j_D - j_L)$$

Izrazimo $m_1 = \rho_1 V = \rho_1 A \Delta z$ in dobimo:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\frac{j_D - j_L}{\Delta z} = -\frac{\partial j_z}{\partial z}$$

Snovni tok v resnici lahko teče skozi vse stranice kontrolne prostornine:

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\left(\frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}\right)$$

V izrazu prepoznamo divergenco. Tako smo izpeljali **kontinuitetno enačbo**:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_1$$

Od česa je odvisna gostota snovnega toka?

- \vec{j} je odvisen od razlik gostote snovi oz. od gradienta gostote
- \vec{j} je linearna funkcija $\nabla \rho$
- \vec{j} kaže v nasprotno smer $\nabla \rho$

Temu ustreza **1. Fickov zakon**:

$$\vec{j} = -D \nabla \rho$$

Kjer je D difuzijska konstanta.

Sedaj lahko Fickov zakon vstavimo v kontinuitetno enačbo.

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D \nabla \rho_1) = D \nabla^2 \rho_1$$

Tako smo izpeljali **difuzijsko enačbo**:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = D \nabla^2 \rho_1$$

Difuzijska konstanta je reda $10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ za pline in reda $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ za kapljevine.

Tipične rešitve difuzijske enačbe (glej slike)

Ce je začetni profil snov kot delta funkcija v drugi snovi se bo čez čas razlezla v Gaussovko:

$$x_1(z, t) = \frac{m_1}{\rho A \sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}}$$

Ce je začetni profil Heavisidova funkcija se bo počasi razlezla proti premici:

$$x_1(z, t) = \frac{x_0}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}}\right) \right]$$

Transport toplote

Podobno kot prej gledamo tok toplote skozi nek kontrolni volumen površine A in debeline Δz . Zapišemo tok:

$$P = -A(j_{D,Q} - j_{L,Q}) = -A \Delta j_Q = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial t} = m c_p \frac{\partial T}{\partial t}$$

Podobno kot prej izrazimo maso:

$$\rho A \Delta z c_p \frac{\partial T}{\partial t} = A \frac{\partial j_Q}{\partial z}$$

In spet kot prej, teče tok v vse tri smeri. Dobimo divergenco in izpeljali smo **kontinuitetno enačbo** za toplotni tok:

$$-\frac{1}{\rho c_p} \nabla \cdot \vec{j}_Q = \frac{\partial T}{\partial t}$$

Po analognih razmislekih kot prej dobimo zvezo za gostoto toplotnega toka:

$$\vec{j}_Q = -\lambda \nabla T$$

To lahko nesemo v kontinuitetno enačbo in dobimo **difuzijsko enačbo za toploto**:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla^2 T$$

$\frac{\lambda}{\rho c_p} = D$ ampak to **ni** ista difuzijska konstanta kot pri prenosu snovi. Tipične vrednosti za λ so okoli 40 – 400 W/mK za kovine, reda velikosti 1 W/mK za izolatorje in okoli 0.01 W/mK za pline.

Križni transportni pojavi

Pri običajnih transportnih pojavih, kot smo jih obravnavali do sedaj, gradient temperature privede do toplotnega toka, gradient gostote pa do snovnega toka. Pri **križnem transportnem pojavu** gradient temperature privede, do snovnega toka, ali pa snovni tok privede do gradient temperature. Kadar pride do snovnega toka nabitih delcev oz. elektronov lahko govorimo posledično tudi o električnem toku.

Termočlen

Imamo tokokrog dveh različnih žic. Oba kontakta kjer se žici stikata pa nista pri enakih temperaturah. Imamo **termočlen**. Razlika temperatur med stikoma privede do napetosti v tokokrogu, ki privede do električnega toka. Ta pojav se imenuje **termoelektrični pojav**. Termonapetost je linearno sorazmerna z razliko temperature:

$$U = a \Delta T$$

kjer je a **termoelektrični koeficient** (tipična vrednost 10 $\mu V/K$ za kovine in 1 mV/K za polprevodnike)

Do termoelektričnega efekta pride najprej zaradi pojava termodifuzije. V kovini, katere en konec segrevamo, drug pa ohlajamo se zgodi, da je kemijski potencial pri višji temperaturi večji, zato se elektroni nagnetejo pri nižji temperaturi. To povzroči napetostno razliko med obema koncema kovine.

Različni kovini nimata enake temperaturne odvisnosti kemijskega potenciala, zato na stiku pride do razlike med njima in posledičnega preskakovanja med kovinama. Ko enkrat elektron preskoči v kovino z nižjim kemijskim potencialom, se zaradi napetostne razlike premakne do drugega konca in to se ponavlja. Dobimo električni tok.

Peltierov pojav

Vzamemo enako postavitev kot za termočlen, le da tokrat na tokokrogu ustvarimo napetostno razliko in poženemo električni tok. Ta povzroči toplotni tok P , ki je sorazmeren električnemu toku čez termočlen:

$$P = \Pi I$$

kjer je Π Peltierjev koeficient.

Povezava med Peltierovim in termoelektričnim koeficientom:

Obravnavamo termočlen kot toplotni stroj:

$$\eta = \frac{W}{Q} = \frac{UI t}{Pt} = \frac{a\Delta T I}{\Pi I}$$

hkrati pa velja:

$$\eta = 1 - \frac{T_{low}}{T_{high}} = 1 - \frac{T}{T + \Delta T} = \frac{\Delta T}{T + \Delta T} \approx \frac{\Delta T}{T}$$

Iz tega sledi:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{a\Delta T}{\Pi} \Rightarrow \Pi = aT$$