

Termodynamiska grundbegrepp (kap 1.1 - 1.2)

Första huvudsatsen (1.3).

- Tillståndsvariabler
- Termodynamisk jämvikt
- Tillståndsekvationer
- Värme och arbete
- Reversibla och irreversibla processer

Första huvudsatsen

$$dE = dQ + dW$$

d-inexakt differential

Isolerat system $dE = 0$

Arbete $dW \geq -PdV$

Värme $dQ \equiv C_v dT$

$dQ \equiv C_p dT$

Idealgasapproximation

Def $PV = nRT$

$(= Nk_B T \quad (k_B = \text{Boltzmanns konstant})$
 $\Rightarrow E = E(T))$

$C_p - C_v = nR$

Isoterm process : $PV = \text{konstant}$ Adiabatisk process : $PV^\gamma = \text{konstant} \quad (\gamma = \frac{C_p}{C_v})$ Enatomig idealgas : $C_v = \frac{3}{2}nR$ Tillståndsvariabler / funktioner

$P, V, N, T, E, S, F, G, \dots$

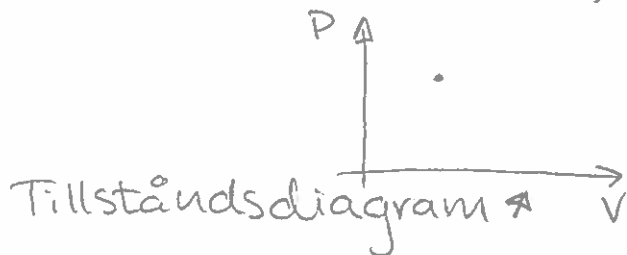
2. Termodynamiska jämvikt

- Systemet är i (makroskopisk) jämvikt
- Inga ytterligare processer sker
- Systemet har väldefinierade värden på tillståndsvariablerna

Tillståndsekvation

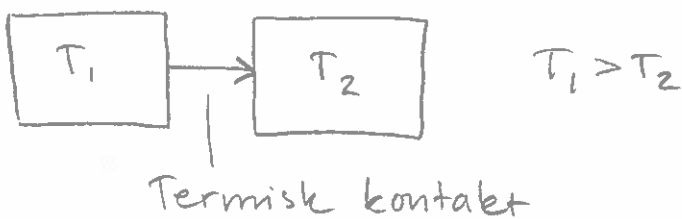
För (enkla) gaser och vätskor av en fix mängd gäller att tillståndet bestäms av enbart två oberoende tillståndsvariabler t. ex. V och P .

Tillståndsekv. $T = f(V, P)$



$$\text{Ex. } T = \frac{PV}{nR} \quad \left(= \frac{PV}{nk_B} \right)$$

Energiöverföring - värme



Energiöverföring - Arbete



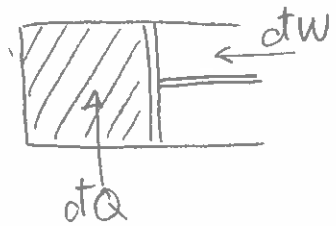
Första huvudsatsen

$$dE = dQ + dW$$

dE - ändring i inre energi
(tillståndsfunktion)

dW - tillfört arbete

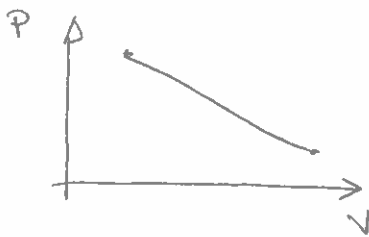
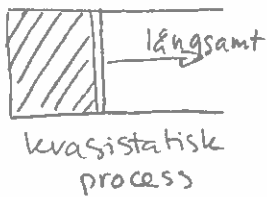
dQ - tillförd värme



Isolerat system: $dE=0$

Reversibla och irreversibla processer

Reversibel




Irreversibel



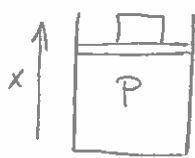
(Reversibel process $dS=0$)

Tillfört arbete

 (lägger på tryck, oändligt litet - reversibel process)

$$dW_{rev} = F(-dx) = PA(-dx) = -PdV$$

(minus - utfört arbete på systemet, trycker vi ihop det har vi använt arbete)



$$dW_{irrev} = -(P+\Delta P)dV > -PdV$$

$$\Rightarrow dW \geq -PdV$$

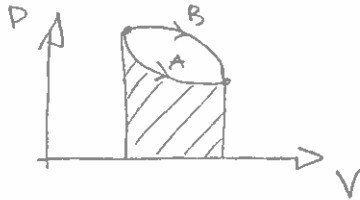
Geometrisk tolkning



Tillfört arbete $W = -\int P dV$

Utfört arbete $W = \int P dV$

Beror av vägen



Tillförd värme



$$dQ = C_v dT$$



$$dQ = C_p dT$$

Idealgas

Def: $PV = nRT$

$\Rightarrow E = E(T)$ (beror ej av tryck eller volym)

\Rightarrow i) Isokor process ($dV=0$) ($dE = dQ - PdV$)

$$\begin{cases} dQ = C_v dT \\ dE = dQ \end{cases} \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

ii) Isobar process ($dP=0$)

$$\begin{cases} dQ = C_p dT \\ dE = dQ - PdV \end{cases} \Rightarrow C_p dT = dE + PdV$$

$$C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

• För en idealgas: $pV = nRT$

5

$$pdV + Vdp = nRdT$$

$$dp = 0 \Rightarrow pdV = nRdT \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + nR$$

För idealgas: $E = E(T)$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

och (för idealgas): $C_P = C_V + nR$

Föreläsning 2 Termo Ons LV1

Repeterar huvudsatserna

1 $dE = dQ + dW$

isolerat system: $dE = 0$

2 $dS \geq dQ/T$

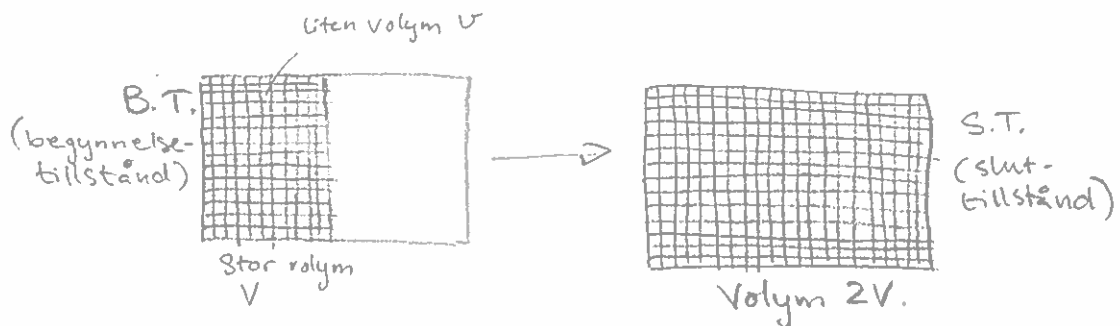
isolerat system $dS \geq 0$

3 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

Grundläggande antagande: statistisk fysik

För ett isolerat system gäller att alla tillgängliga mikrotillstånd är lika sannolika.

Fri expansion



B.T. Antal tillgängliga tillstånd för en

partikel: $\frac{V}{v}$

... för N partiklar:

$$\Omega_i = \left(\frac{V}{v}\right)^N$$

S.T.

Antal tillgängliga tillstånd för N

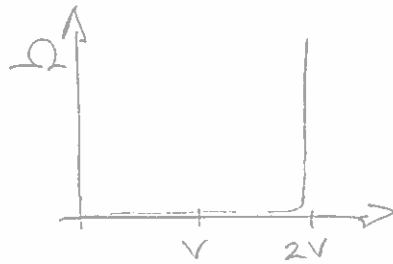
partiklar:

$$\Omega_f = \left(\frac{2V}{v}\right)^N =$$

$$= 2^N \Omega_i \gg \gg \Omega_i$$

Hur stort är $2^{10^{23}}$? ... ungefär $10^{10^{23}}$ 7

Om hela jordens befolkning spenderar sina liv med att observera gas så kommer ungefär 10^{43} observationer göras, och $10^{43} \lll 10^{10^{23}}$, alltså en försumbar del av de möjliga tillstånden



(alltså oerhört osannolikt att få B.T-fördelning)

Boltzmanns definition av entropi:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N)$$

Temperaturutjämnning

Oscillerande atomer

$$E_i = u_i \Delta \epsilon$$

$$u_i = 0, 1, 2, \dots$$



ungefär:

ϵ - en partikels energi

E - ett systems energi

N - atomer

$$E = \sum \epsilon_i = \left[\sum_{i=1}^{\infty} n_i \right] \cdot \Delta \epsilon = n \Delta \epsilon$$

Antag energin $E = 10 \Delta \epsilon$, dvs $n = 10$ (hur få energi 10 med N antal partiklar)

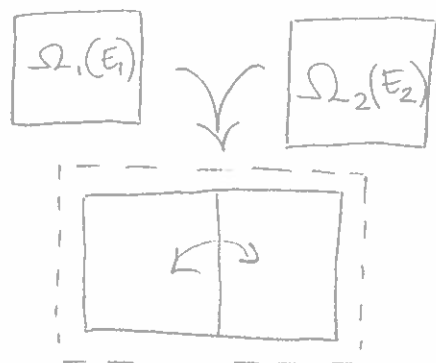
Antal partiklar	1	2	3	4	5
- Antal möjliga kombinationer	1	11	66	286	1001

$$\Omega = \frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!}$$

N - antal partiklar
 n - önskad energi

Generellt $\Omega(E, V) \sim E^N$

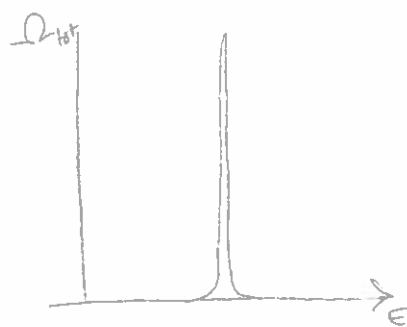
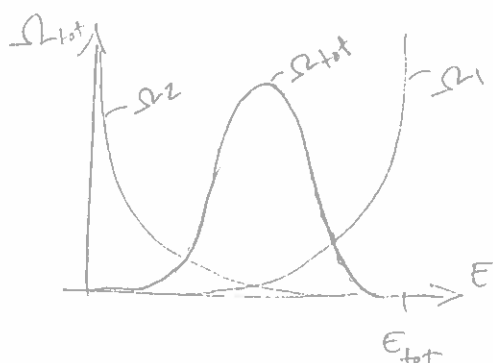
System i termisk kontakt



Totala systemet är isolerat, dvs

$E_{\text{tot}} = E_1 + E_2 = \text{konstant}$. Antal tillstånd för det kombinerade systemet då energin i system 1 är E

$$\Omega_{\text{tot}}(E) = \Omega_1(E) \Omega_2(E_{\text{tot}} - E) = E^N (E_{\text{tot}} - E)^N$$



Ju större N desto mindre varians

D...vad står det här? funktionen

$\Omega(E, V, N)$ - antalet mikrotillstånd med energin E , volymen V och partikelantalet N .

Mikrokanonisk fördelning

9

Isolerat system. Givna värden på E, V, N .

Sannolikheten att finna systemet i tillståndet r med energin E_r :

$$P_r = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N)} & \text{Om } E_r = E \\ 0 & \text{annars} \end{cases}$$

Definition av Temperatur

$$\frac{1}{T} = \left[\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right]_{V, N}$$

Termisk jämvikt ges av villkoret att $\Omega_{\text{tot}}(E)$ har maximum

$$\frac{d\Omega_{\text{tot}}(E)}{dE} = 0 \quad \text{eller} \quad \frac{d \ln \Omega_{\text{tot}}(E)}{dE} = 0$$

Vi har:

$$\ln \Omega_{\text{tot}}(E) = \ln \Omega_1(E) + \ln \Omega_2(E_{\text{tot}} - E)$$

$$\frac{d \ln \Omega_1(E)}{dE} = \frac{d \ln \Omega_2(E')}{dE'}$$

Definiera temperatur

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{d \ln \Omega(E)}{dE}$$

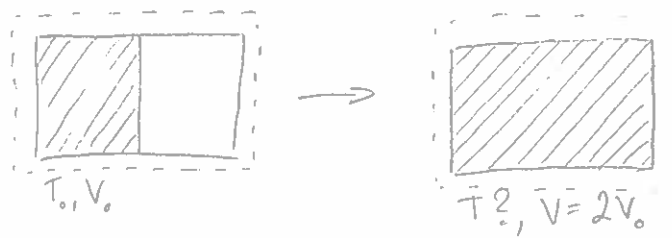
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right)_{V, N}$$

Exempel: Fri expansion av en enatomig gas.

Vi har: Idealgas $PV = nRT$, $E = E(T)$, $C_V = \frac{3}{2} nR$

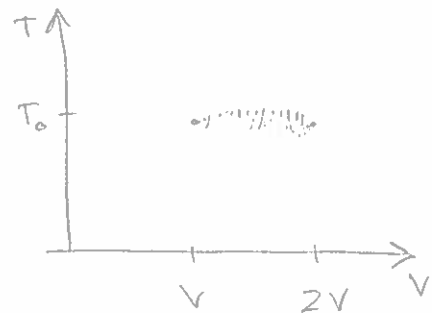
Adiabatisk process $PV^\gamma = \text{konstant}$
där $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

A) Fri expansion, värmeisolerad

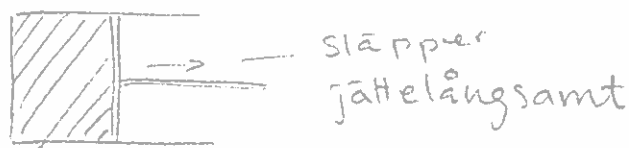


Irreversibel process:

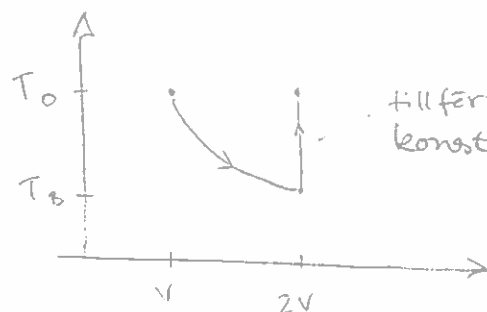
$$\left. \begin{array}{l} \Delta Q = 0 \\ \Delta W = 0 \\ \Delta E = 0 \end{array} \right\} \Delta T = 0$$



B) Adiabatisk, reversibel expansion



$$\begin{array}{l} \Delta Q = 0 \\ \Delta W < 0 \quad \left(\Delta W = - \int_1^2 P dV \right) \\ \Delta E < 0 \\ \Delta T < 0 \end{array}$$



tillför värme vid
konstant volym

$$\begin{array}{l} \Delta Q > 0 \\ \Delta W = 0 \end{array}$$

c) Tillför värme

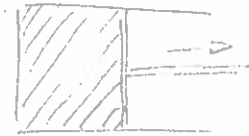
11



$$\Delta Q = \frac{3}{2} R (T_c - T_0) \quad (> 0)$$

$$\Delta W = 0$$

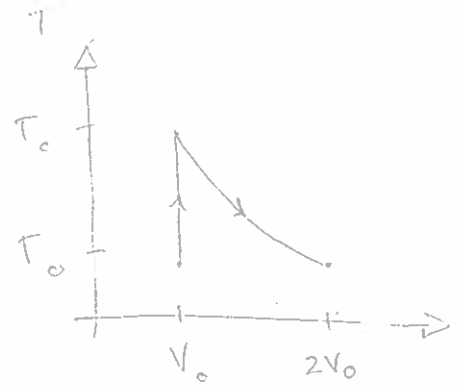
följt av: Adiabatisk reversibel expansion



$$P V^\gamma = \text{konstant} \Rightarrow \frac{nRT}{V} V^\gamma = \text{konstant} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow nRT V^{\gamma-1} = \text{konstant}$$

$$\Delta Q = 0 \quad \Delta W = 0$$



I de olika processerna är ΔQ inte samma, inte heller ΔW trots samma resultat. Men nrc energin förändras inte!

Kanonisk fördelning (2.5, 31 Handl)Mikrokanonisk fördelning

Isolerat system. Givna värden på E, V, N .

Sannolikheten att finna systemet i

tillstånd r med energin E_r :

$$P_r = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E, V, N)} & \text{Om } E_r = E \\ 0 & \text{annars} \end{cases}$$

Kanonisk fördelning

Ett system med givna värden på V & N

i termisk kontakt med en värmereservoar med

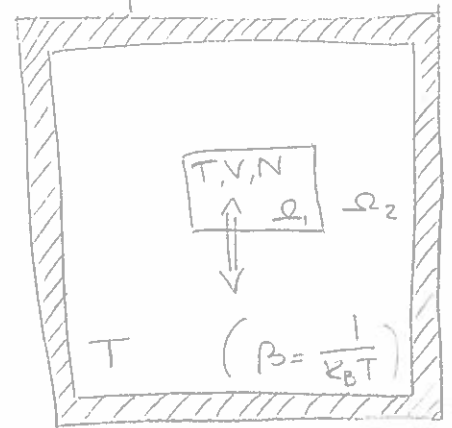
temperaturen T . Sannolik-

heten att finna systemet

i tillståndet r med energin

$$E_r: \quad P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}$$

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$



reservoar - stort
i förhållande till
mittprylen

Betrakta ett system (stort eller litet) i termisk

kontakt med ett mycket större system, en

värmereservoar. Totala energin är konstant

$$E_{\text{tot}} = E_1 + E_2 = \text{konstant}$$

Fråga: Vad är sannolikheten att finna systemet

i ett mikrotillstånd r med energi E_r ? 13

Svar: Proportionellt mot $1 \cdot \Omega(E_{tot} - E_r)$

$$E_r \ll E_{tot} \Rightarrow \ln \Omega_2(E_{tot} - E_r) =$$

$$= \ln \Omega_2(E_{tot}) - \left. \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} \right|_{E_{tot}} E_r + \dots$$

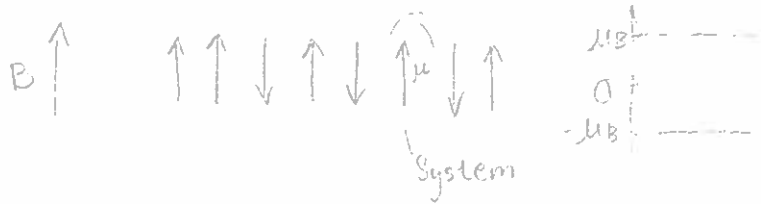
$$\Rightarrow \Omega_2(E_{tot} - E_r) \propto e^{-E_r/k_B T}$$

$$\therefore P_r \propto e^{-E_r/k_B T}$$

Normering $\sum_r P_r = 1$

$$\Rightarrow P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad ; \quad Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

Paramagnetism



Tillståndssumman

$$Z = \sum_{i=1}^2 e^{-\beta E_i} = e^{\beta \mu_B} + e^{-\beta \mu_B}$$

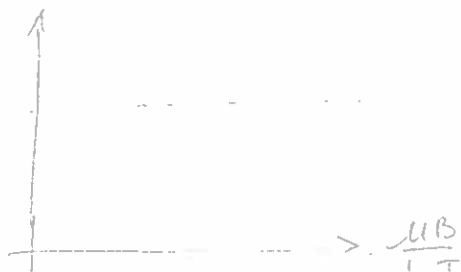
Sannolikheten: $P_{\uparrow} = \frac{1}{Z} e^{\beta \mu_B}$ $P_{\downarrow} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mu_B}$

Medelmagnetiseringen $\langle \mu \rangle = \mu P_{\uparrow} + (-\mu) P_{\downarrow} = \mu \tanh(\beta \mu_B)$

Total magnetisering $M = N \mu \tanh \frac{\mu_B}{k_B T}$

i) $\mu_B \gg k_B T$ $M \rightarrow N\mu$

ii) $\mu_B \ll k_B T$ $M \rightarrow N\mu \frac{\mu_B}{k_B T}$



14

Medelenergin

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r}$$

$$\text{Vi har } \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\sum_r e^{-\beta E_r} \right] =$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_r (-E_r) e^{-\beta E_r} = -\langle E \rangle$$

Fluktuationer kring medelvärdet

$$\Delta E = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$$

$$\text{Vi har } \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$\text{Vidare } \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle =$$

$$= -\frac{dT}{d\beta} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -\frac{1}{k_B \beta^2} C_V = k_B T^2 C_V$$

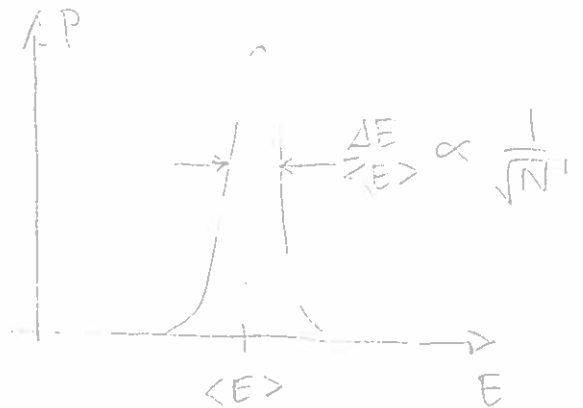
Relativa fluktuationer

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle}$$

$$\text{Notera } \langle E \rangle \propto N$$

$$C_V \propto N$$

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$$



Generellt uttryck av entropin

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r \quad S = k_B \ln \Omega$$

$$\text{Utgångspunkten } S = k_B \ln \Omega$$



Varje system kan befinna sig i ett antal tillstånd oavsett av sannolikheten P_r

Antalet system i tillståndet r

15

$$v_r = P_r v ; \sum_r v_r = v$$

På hur många sätt kan vi välja

v_1 system i tillstånd 1

v_2 ————— " ————— 2

\vdots

v_r ————— " ————— r

$$\text{Svar: } \Omega_v = \dots = \frac{v(v-1)\dots}{v_1! v_2! \dots} = \frac{v!}{v_1! v_2! \dots}$$

$$\begin{aligned} S_v &= k_B \ln \Omega_v = k_B \left\{ -\ln v! - \sum_r \ln v_r! \right\} = [\text{stirling}] = \\ &= k_B \left\{ v \ln v - v - \sum_r [v_r \ln v_r - v_r] \right\} = k_B \left\{ v \ln v - \sum_r v_r \ln v_r \right\} \\ &= k_B \left\{ v \ln v - \sum_r P_r v \ln P_r v \right\} = \\ &= k_B \left\{ v \ln v - v \sum_r P_r \ln P_r - v \ln v \sum_r P_r \right\} = \\ &= -v k_B \sum_r P_r \ln P_r \end{aligned}$$

Entropin för ett system

$$S = \frac{S_v}{v} = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$$

16 Föreläsning 4, Ons LV2

Kanonisk fördelning

System i kontakt med värmereservoar.

Sannolikhet att finna systemet i ett tillstånd r med energin E_r

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-E_r/k_B T} ; Z = \sum_r e^{-E_r/k_B T}$$

Medelenergi $\bar{E} = \langle E \rangle = \sum_r P_r E_r$

Vid degenererade tillstånd

$$P_n = \frac{1}{Z} g_n e^{-E_n/k_B T} ; Z = \sum_n g_n e^{-E_n/k_B T}$$

I dag:

Värmekapacitet för fasta material
(Mandl 6.1-6.3)

- Einsteinmodellen
- Debyemodellen

Tillståndstäthet (Mandl, Appendix B)

Harmonisk Oscillator



$$m\ddot{x} = -kx \quad \text{eller} \quad \ddot{x} + \omega^2 x = 0$$

$$\text{Energivärer } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Tillståndssumman

17

$$Z = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = e^{-\beta \frac{1}{2} \hbar \omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} = \left\{ x = \beta \hbar \omega \right\} =$$

$$= e^{-x/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = e^{-x/2} \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

(Medel-) energi

$$E \equiv -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta, V, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{d}{dx} \ln Z(x) =$$

$$= -\hbar \omega \frac{1}{Z} \frac{d}{dx} Z(x) = \dots = -\frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

1) $T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty \quad E \rightarrow \frac{\hbar \omega}{2}$

2) $T \rightarrow \infty, \beta \rightarrow 0 \quad E \rightarrow \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\beta \hbar \omega} \rightarrow k_B T$
 (Taylorutr.)

Värmekapacitet

$$C \equiv \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{dE}{dT} = \frac{d\beta}{dT} \frac{dx}{d\beta} \frac{dE(x)}{dx} = \dots = k_B \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$x = \beta \hbar \omega$$

1) $T \rightarrow 0, x \rightarrow \infty$

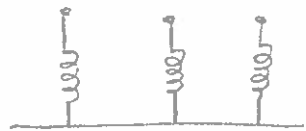
$$C \rightarrow k_B \frac{x^2}{e^x} = k_B x^2 e^{-x} = k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\hbar \omega / k_B T}$$

2) $T \rightarrow \infty \quad x \rightarrow 0$

(Taylorutr.) $C \rightarrow k_B e^x \rightarrow k_B$

Einsteinmodell

3N oberoende harmoniska
oscillatorer med frekvens
 ω_E . Beteckna $k\omega_E = k_B \Theta_E$

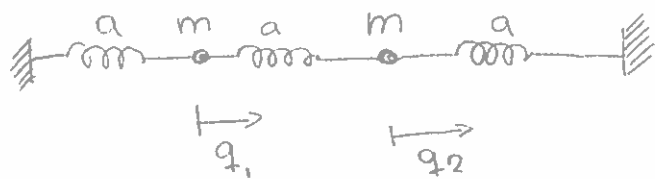


Värmekapaciteten $C = \underbrace{3N}_{\substack{3N\text{-frihetsgrader} \\ \text{3an från xyz-led}}} k_B f(x) = 3R f\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$
R - allmänna gaskonst.

$$\text{där } f(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Vad skulle Debye göra bättre? De oscillerar
inte oberoende utan är [starkt] kopplade.

Växelverkande partiklar



1) $\leftarrow kq_1 \quad k(q_2 - q_1) \rightarrow$

2) $\leftarrow kq_2 \quad k(q_1 - q_2) \rightarrow$

$$\begin{cases} m\ddot{q}_1 = k(q_2 - 2q_1) \\ m\ddot{q}_2 = k(q_1 - 2q_2) \end{cases}$$

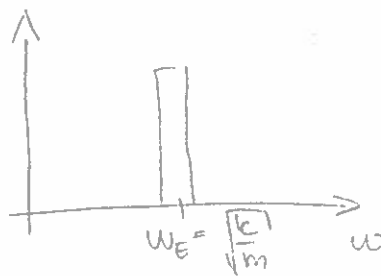
Definiera $Q_1 = q_1 + q_2$; $Q_2 = q_1 - q_2$

$$\begin{cases} \ddot{Q}_1 = -\omega_0^2 Q_1 \\ \ddot{Q}_2 = -3\omega_0^2 Q_2 \end{cases}$$

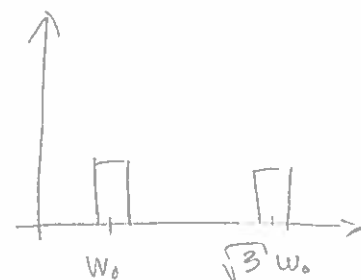
Hoche



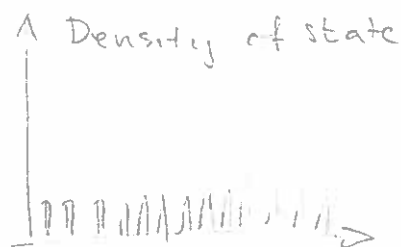
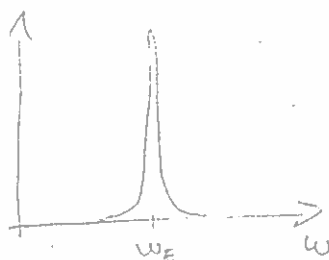
Einstein



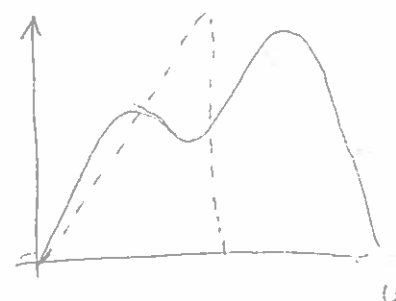
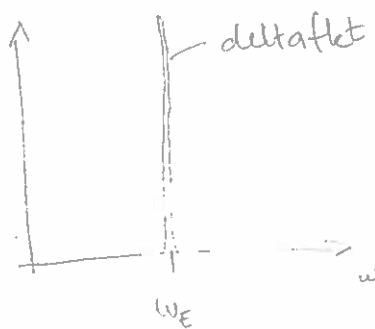
"Verkligheten"¹⁹



~76 frihetsgrader



3N



$$\int f(\omega) d\omega = 3N$$

--- Debye modell
— "Verklighet"

Värmekapacitet \leftrightarrow harmonisk approximation

$$E = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left(\frac{\hbar \omega_{\alpha}}{2} + \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} - 1} \right)$$

$$C = k_B \sum_{\alpha=1}^{3N} (\beta \hbar \omega_{\alpha})^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega_{\alpha}}}{(e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} - 1)^2}$$

Tillståndstäthet

$$\sum_{\alpha=1}^{3N} \dots \rightarrow \int_a^{\infty} f(\omega) d\omega$$

där $f(\omega) d\omega =$ antalet moder med frekvens i intervallet $[\omega, \omega + d\omega]$

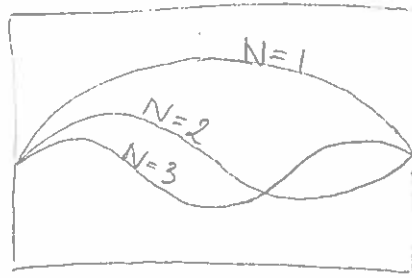
Notera att $\int_0^{\infty} f(\omega) d\omega = 3N$

Tillståndstäthet

Studera vågekvationen $\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) + k^2 \phi(\mathbf{r}) = 0$ i en kub med sidan L . $V = L^3$. Behandla fallet stående vågor, dvs $\phi(\mathbf{r}) = 0$ på ränderna.

Lösning: $\phi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r}) = A_{n_1, n_2, n_3} \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L} \sin \frac{n_3 \pi z}{L}$

där $n_1 = 1, 2$
 $n_2 = 1, 2$
 $n_3 = 1, 2$

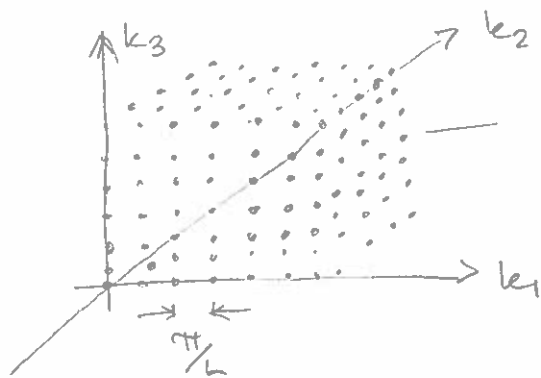


Vidare

$$k^2 = k_1^2 + k_2^2 + k_3^2$$

där $k_1 = \frac{n_1 \pi}{L}$, $k_2 = \frac{n_2 \pi}{L}$, $k_3 = \frac{n_3 \pi}{L}$

Tillåtna värden



kubiskt gitter i $\frac{1}{8}$ av koordinatsystemet (alltså positiva x, y, z -värden)

Antalet tillåtna tillstånd innanför en sfär med radien k : $\frac{\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} k^3}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^3} = V \frac{1}{6\pi^2} k^3$

Antalet tillåtna tillstånd i intervallet $[k, k+dk]$

$$V \frac{1}{6\pi^2} (k+dk)^3 - V \frac{1}{6\pi^2} k^3 = V \frac{1}{6\pi^2} 3k^2 dk =$$

$$= \boxed{V \frac{1}{2\pi^2} k^2 dk \equiv f(k) dk}$$

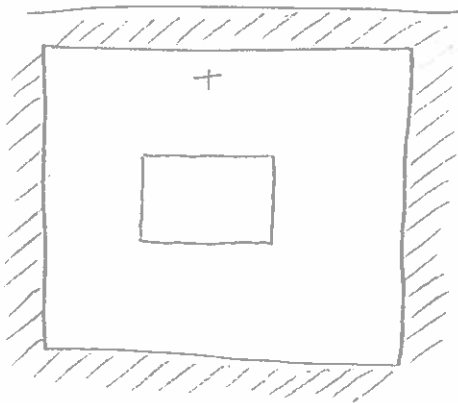
$$\text{Dvs. } \sum_{n_1, n_2, n_3} A_{n_1, n_2, n_3} \left(k_1 = \frac{\pi}{L} n_1, k_2 = \dots \right) \rightarrow \int f(k) dk A(k) \quad 21$$

där $f(k) = \frac{V}{2\pi^2} k^2$

Föreläsning 5 tors LV2

Igår I. Kanonisk fördelning
II. Tillståndstäthet $\sum_i \rightarrow \int$

Idag I. Termodynamiska identiteten (Handl 4.1)
II. Termodynamiska potentialer, tillgängligt arbete (Handl 4.2-4.7)



System i kontakt med värmereservoar.

$$\text{Energien } \langle E \rangle = \sum_r P_r E_r$$

Om systemet är stort

$$E = \sum_r P_r E_r$$

$$\text{Energiförändring: } dE = \sum_r E_r dP_r + \sum_r P_r dE_r$$

\uparrow dQ \uparrow dW

$$\text{Fördelning } P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad ; \quad E_r = -k_B T (\ln P_r + \ln Z)$$

$$\sum_r P_r = 1 \Rightarrow \sum_r dP_r = 0$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \sum_r E_r dP_r &= -k_B T \sum_r [\ln P_r + \ln Z] dP_r = \\ &= -k_B T \sum_r dP_r \ln P_r \end{aligned}$$

$$\text{Vi har } S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow dS &= -k_B \sum_r \left[dP_r \ln P_r + P_r \frac{1}{P_r} dP_r \right] = \\ &= -k_B \sum_r dP_r \ln P_r \end{aligned}$$

$$\sum_r p_r E_r = T dS$$

Notera att $E_r = E_r(V)$ (men ej T) (konstant map T)

$$\sum_r p_r dE_r = \sum_r p_r \frac{dE_r(V)}{dV} dV$$

Trycket (systemet befinner sig hela tiden i tillstånd r)

$$p_r = - \frac{dE_r(V)}{dV}$$

$$\text{Medeltrycket } \langle p \rangle = \sum_r p_r p_r = \sum_r p_r \left(- \frac{dE_r(V)}{dV} \right)$$

$$\text{Stort system } p = \sum_r p_r \left(- \frac{dE_r(V)}{dV} \right)$$

alltså
$$\sum_r p_r dE_r = - p dV$$

⇒ Termodynamiska identiteten

$$dE = T dS - p dV$$

För reversibla processer gäller att

$$dW = -p dV \Rightarrow dQ = T dS$$

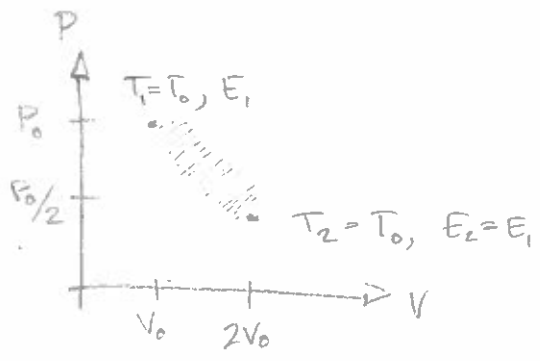
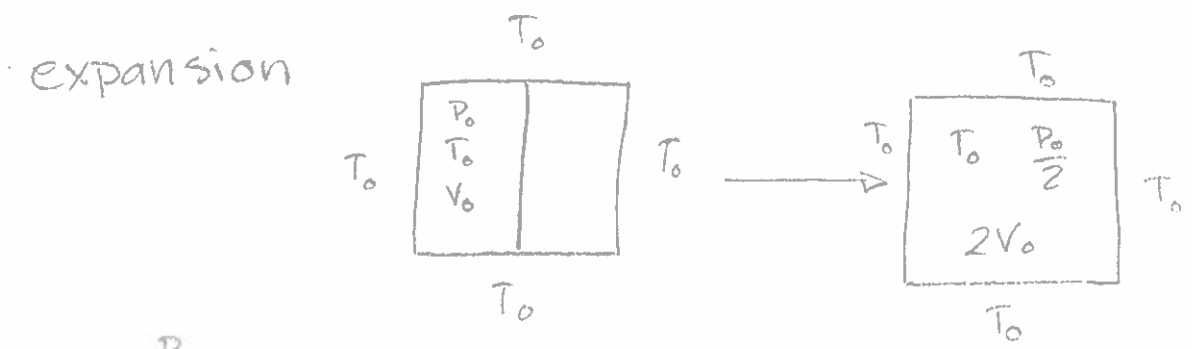
För irreversibla processer gäller att

$$dW > -p dV \Rightarrow dQ < T dS$$

Alltså

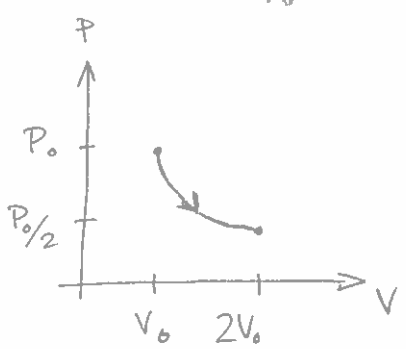
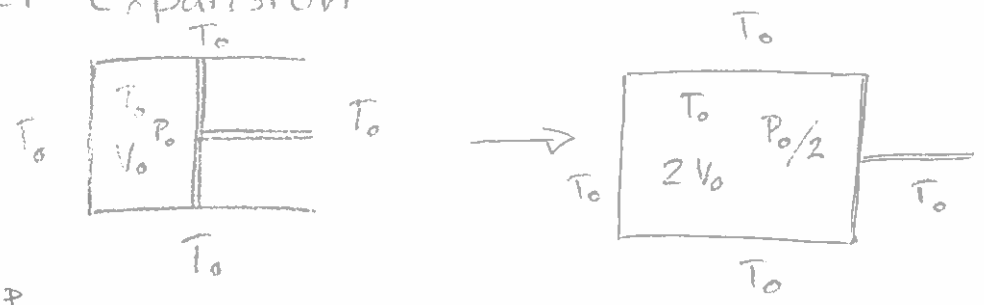
$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

24 Exempel Idealgas $PV = nRT$
 $E = E(T)$



- Arbete? $\Delta W = 0$
- Energi? $\Delta E = 0$
- Värme? $\Delta Q = \Delta E - \Delta W = 0$
- Entropi? $\Delta S > 0$

mer expansion



- Arbete? $\Delta W = -\int_1^2 P dV = -\int_{V_0}^{2V_0} \frac{nRT}{V} dV = -nRT_0 \int_{V_0}^{2V_0} \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln 2$
- Energi? $\Delta E = 0$
- Värme? $\Delta Q = \Delta E - \Delta W = nRT_0 \ln 2$
- Entropi? $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T_0} = nR \ln 2$

Jämför (med första veckan)

25

$$\Omega \propto \left(\frac{V_0}{V}\right)^N$$

$$\Omega_i = \left(\frac{V_0}{V}\right)^N \quad \Omega_f \propto \left(\frac{2V_0}{V}\right)^N$$

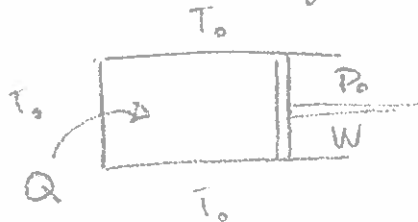
$$S_i = Nk_B \ln \frac{V_0}{V}$$

$$S_f = Nk_B \ln \frac{2V_0}{V} = S + Nk_B \ln 2 = S_i + nR \ln 2$$

Jämviktsvillkor

i) Isolerat system $\Delta S \geq 0$

ii) System i kontakt med en temperatur- och tryckreservoar.



i.a huvudsatsen $\Delta E = Q + W$

Utfört arbete på omgivningen $\Delta S_0 = -\frac{Q}{T_0}$

$$\Rightarrow \Delta E = -T_0 \Delta S_0 - P_0 \Delta V$$

Jämviktsvillkor

$$\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$$

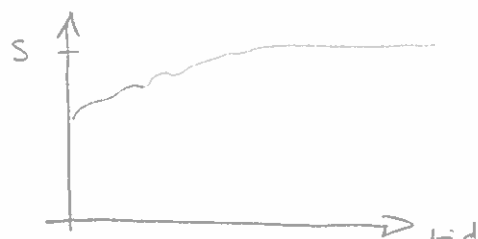
$$T_0 \Delta S + T_0 \Delta S_0 \geq 0$$

$$T_0 \Delta S - \Delta E - P_0 \Delta V \geq 0$$

$$\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \leq 0$$

Definiera exergi $A = E - T_0 S + P_0 V \Rightarrow \Delta A \leq 0$

dvs A har min i jämvikt



Specialfall

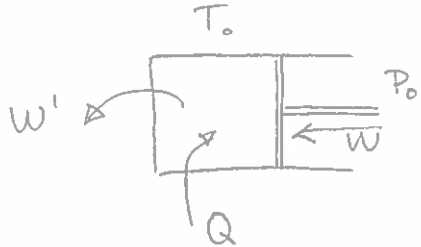
$$T = T_0$$

$$\Delta V = 0$$

$$\Delta A = \Delta E - T_0 \Delta S = \Delta(E - T_0 S) = \Delta F$$

26

Maximalt nyttigt arbete



$$\Delta E = Q + w - w'$$

$$w = -P_0 \Delta V$$

$$Q = -T_0 \Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta E = -T_0 \Delta S - P_0 \Delta V - w'$$

$$\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$$

$$\Rightarrow T_0 \Delta S - \Delta E - P_0 \Delta V - w' \geq 0$$

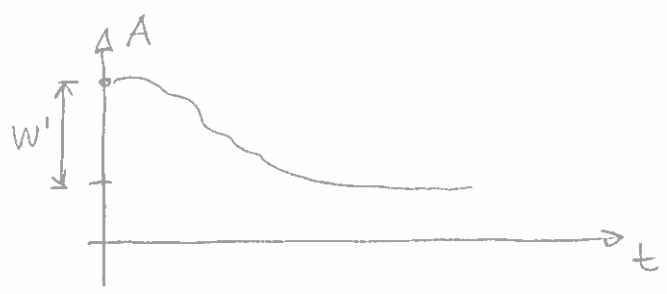
$$w' \leq -\Delta A$$

$$w'_{\max} = -\Delta A$$

$$\Delta S \geq 0$$

$$\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$$

$$A \equiv E - T_0 S + P_0 V$$



Repetition

1: $dE = dQ + dW$

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

Termodynamiska Idensiteterna: $dE = TdS - PdV$ (reversibel)

För alla processer $1 \rightarrow 2$ är ändringen i en tillståndsfunktion samma medan värme och arbete beror på hur processen ökar

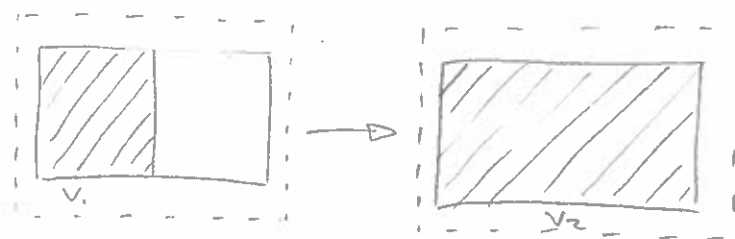
Idag:

Td-processer: 1) Joule effekten
(Handl 55 & extramaterial) 2) Joule-Thomson-effekten

Td-relationer (Handl 4.4-4.5)
- potentialer
- Maxwellrelationer

Joule effekten

Adiabatisk, fri expansion



$V_2 > V_1$
 $\Delta E = 0$
 $\Delta S > 0$
 $\Delta T ?$

Inför Joule koefficienten

$$\alpha_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = [\text{visas senare}] = \frac{1}{C_V(T, V)} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]$$

$\alpha_J = 0$ för idealgas

$$\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} \alpha_J(T, V) dV$$

i) $PV = nRT \Rightarrow \alpha_J = 0$

29

$$ii) PV = RT \left(1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \right) \approx RT \left(1 + \frac{B_2(T)}{V} \right)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E : V dP = R dT \left(1 + \frac{B_2}{V} \right) + RT \frac{dB_2}{V} dT$$

$$\Rightarrow \alpha_T = - \frac{1}{C_V(T,V)} \frac{RT^2}{V^2} \frac{dB_2(T)}{dT}$$

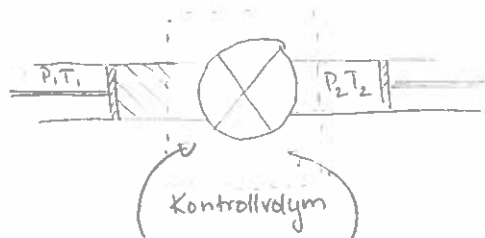
För argon vid rumstemperatur

$$\Delta T = -0.6^\circ C$$

om volymen ökar med en faktor 2.

Joule - Thomson - effekten

Adiabatisk expansion genom en stryp-ventil, stationär strömning.



$$\Delta T \text{ ?}$$

$$P_2 < P_1$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \text{?}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0 \quad \text{starkt irreversibel process}$$

Inlopp

Arbete utfört på gasen (1 mol med volym

$$V_1): P_1 V_1$$

$$\text{Energi (per mol)} : E_1$$

Utlopp

$$\text{Arbete som erhålls} : P_2 V_2$$

$$\text{Energi (per mol)} : E_2$$

Första huvudsatsen: $E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2$

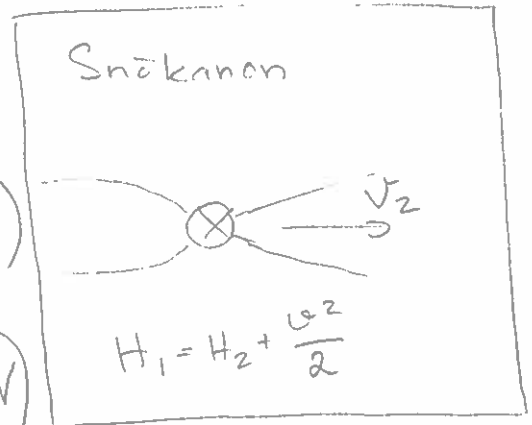
25

Inför entalpi $H \equiv E + PV$

$$\Rightarrow \boxed{H_1 = H_2}$$

$$\alpha_J \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = -\frac{1}{C_V(T,V)} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right)$$

$$\alpha_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_P(T,V)} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right)$$



Utgångspunkt

1) Funktioner av två variabler

$$2) dE = T ds - P dV$$

i) Inre energi E

Naturliga oberoende variabler

$$E = E(S, V)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V ds + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV$$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V ; P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

ii) Byte av naturliga variabler

$$(S, V) \rightarrow (S, P)$$

$$P dV \rightarrow V dP$$

30

$$\begin{aligned} \text{Vi har } dE &= TdS - PdV - VdP + VdP = \\ &= TdS - d(PV) + VdP \end{aligned}$$

$$\Rightarrow d(E+PV) = TdS + VdP$$

$$\text{Alltså: } dH = TdS + VdP$$

$$\vdots$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\text{iii) } (S, V) \rightarrow (T, V)$$

$$\vdots$$

$$\Rightarrow dF = -SdT - PdV$$

$$\vdots$$

$$\text{där } F = E - TS$$

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

$$\text{iv) } (S, V) \rightarrow (T, P)$$

$$\vdots$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\text{där } G = E - TS + PV$$

$$\Rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Betrakta nu $E(T, V)$

$$\rightarrow dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

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

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

Med termodynamiska identiteten

$$dE = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]dV$$

$$\text{dvs } C_V(T, V) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

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



För isoterm energi gäller alltså $dE = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow C_V dT = -\left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right) dV \Leftrightarrow$$

$$\alpha_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = -\frac{1}{C_V(T, V)} \left(T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right)$$

På samma sätt

$$H = H(T, P) \Rightarrow$$

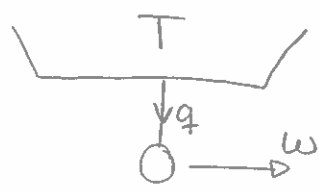
$$\alpha_{JT} = \frac{1}{C_P(T, P)} \left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right)$$

Föreläsning 7 onsdag LV4

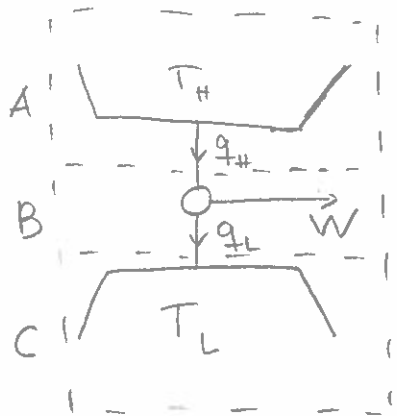
1 dag Värmemotorn
 Kylmaskin (Handl 5.2 & kompletterande material)

Värmemaskiner

En perfekt värmemaskin strider mot 2:a huvudsatsen



Hur effektiv kan en maskin vara?



1:a huvudsatsen $q_H = W + q_L$

2:a huvudsatsen $\Delta S_{tot} \geq 0$

$$\Delta S_{tot} = \underbrace{-\frac{q_H}{T_H}}_A + \underbrace{0}_B + \underbrace{\frac{q_L}{T_L}}_C \geq 0$$

$$\Rightarrow \frac{q_L}{T_L} \geq \frac{q_H}{T_H}$$

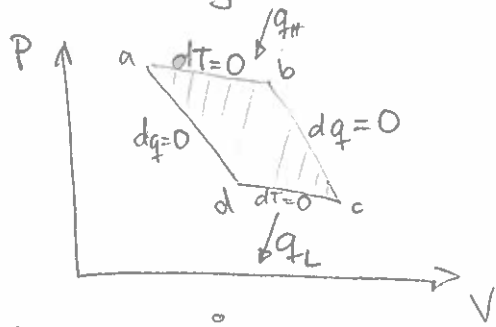
Verkningsgrad

$$\eta \equiv \frac{W}{q_H} = \frac{q_H - q_L}{q_H} = 1 - \frac{q_L}{q_H} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

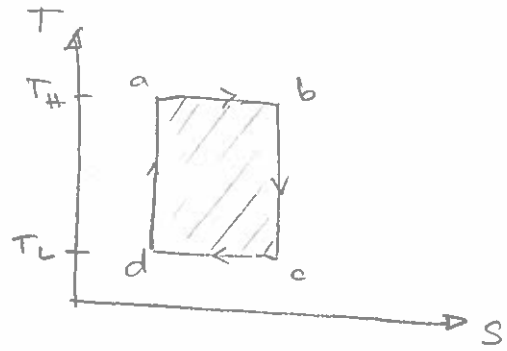
Carnot-verkningsgrad

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Carnotcykeln

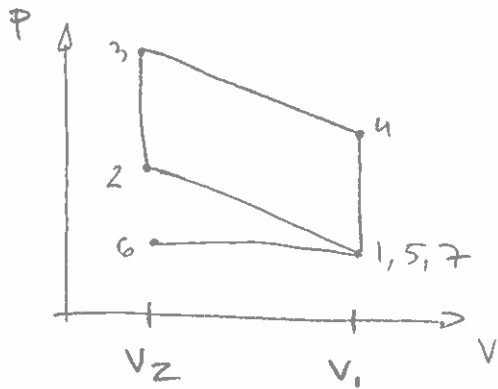


$W_{net} =$ inneslutna arean



$W_{net} =$ inneslutna arean

Bensinmotorn - Ottocykeln



Kompressionsförhållande $r = \frac{V_1}{V_2}$

Idealgas, konstant värmekapacitet $(PV^\gamma = konst = P_2 V_2^\gamma)$

1 → 2 Isentropisk V_2

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = - P_2 V_2^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = - \frac{P_2 V_2}{1-\gamma} [1 - r^{1-\gamma}] =$$

$$= \frac{nRT_2}{\gamma-1} [1 - r^{1-\gamma}] > 0$$

$$q_{1 \rightarrow 2} = 0$$

2 → 3 Isokor

$$W_{2 \rightarrow 3} = 0$$

$$q_{2 \rightarrow 3} = C_V (T_3 - T_2)$$

34 | 3 → 4 Isentropisk

$$W_{3 \rightarrow 4} = \dots = \frac{nRT_3}{\gamma-1} [r^{1-\gamma} - 1] < 0$$

$$q_{3 \rightarrow 4} = 0$$

4 → 1 Isokor

$$W_{4 \rightarrow 1} = 0$$

$$q_{4 \rightarrow 1} = C_v (T_1 - T_4) < 0$$

Totalt tillfört arbete

$$\left(\gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{C_p - C_v}{C_v} \right)$$

$$W_{\text{net}} = W_{1 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 4} =$$

$$= \frac{nR}{\gamma-1} (1 - r^{1-\gamma}) (T_2 - T_3) =$$

$$= \frac{nRC_v}{C_p - C_v} (1 - r^{1-\gamma}) (T_2 - T_3)$$

$$= C_v [1 - r^{1-\gamma}] (T_2 - T_3)$$

Tillförd värme

$$q_{\text{H}} = q_{2 \rightarrow 3} = C_v (T_3 - T_2)$$

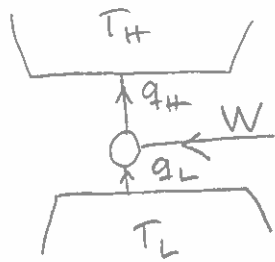
Verkningsgrad

$$\eta = \frac{|W_{\text{net}}|}{q_{\text{H}}} = [1 - r^{1-\gamma}]$$

$$\text{med } r=10 \quad ; \quad \eta = 60\%$$

Kylskåp

Hur effektiv kan en kylmaskin vara?



1:a huvudsatsen $q_H = q_L + W$

2:a huvudsatsen $\Delta S_{tot} \geq 0$

$$\Delta S_{tot} = \frac{q_H}{T_H} + 0 - \frac{q_L}{T_L} \geq 0$$

$$\Rightarrow \frac{q_L}{T_L} \leq \frac{q_H}{T_H} \Rightarrow \frac{T_H}{T_L} \leq \frac{q_H}{q_L}$$

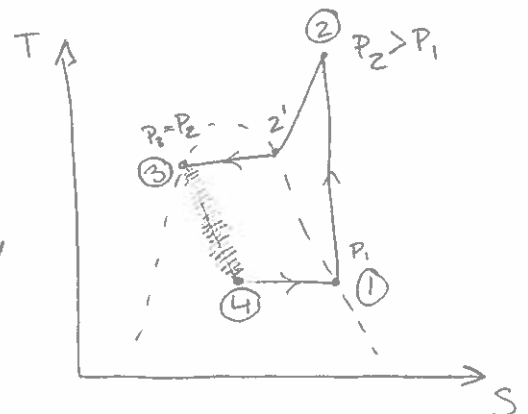
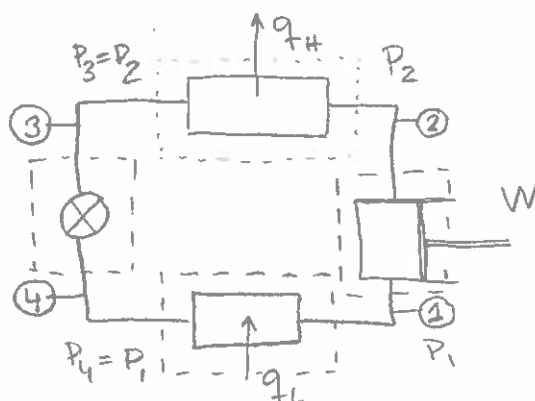
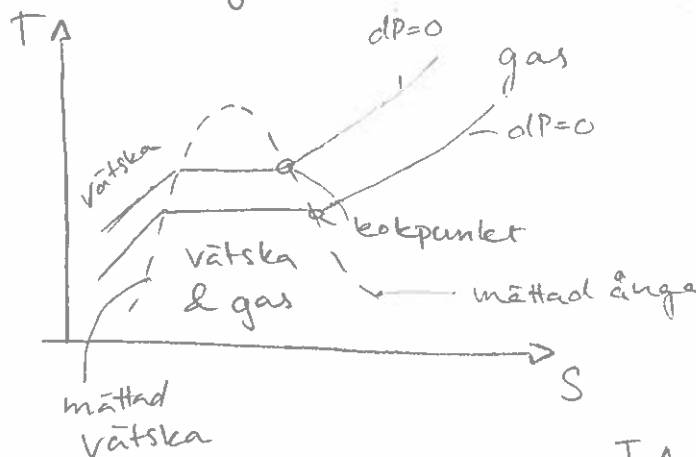
Verkningskoefficient

$$\beta = \frac{q_L}{W} = \frac{q_L}{q_H - q_L} = \frac{1}{\frac{q_H}{q_L} - 1} \leq \frac{1}{\frac{T_H}{T_L} - 1} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

Värmepump

$$\beta' = \frac{q_H}{W} \leq \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

Kompressor kylskåp



- ① Mättad ånga
- ② Överhettad ånga ②' Mättad ånga
- ③ Mättad vätska
- ④ Blandning av mättad ånga och mättad vätska.

$$\underline{1 \rightarrow 2} \quad S_2 = S_1$$

$$W = h_2 - h_1$$

$$\underline{2 \rightarrow 3} \quad q_H = h_2 - h_3$$

$$P_2 = P_3$$

$$\underline{3 \rightarrow 4} \quad h_3 = h_4$$

$$S_4 > S_3$$

$$\underline{4 \rightarrow 1} \quad q_L = h_1 - h_4$$

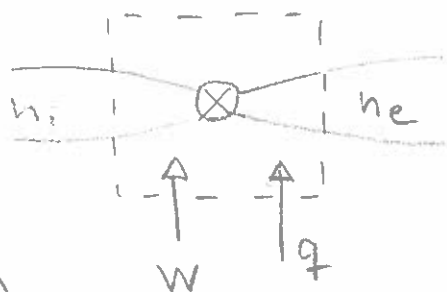
$$P_4 = P_1$$

Verkningskoefficient

$$\beta = \frac{q_L}{W} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1}$$

Eentalpiändringen ... energi konservering

$$\Rightarrow h_i - h_e = q + W$$



Kanonisk fördelning

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \quad ; \quad Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

$$\text{Energi: } E = - \left(\frac{\partial \ln Z(\beta, V, N)}{\partial \beta} \right)_{V, N}$$

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

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r = k_B (\ln Z(\beta, V, N) + \beta E)$$

Tillståndstäthet $f(k) = \frac{V}{2\pi^2} k^2$

Idealgas

Def: Uppsättning av icke växelverkande partiklar.

 \Rightarrow Studera en partikel och dess energivärden $E_r, r=1, 2, \dots$

Tillståndssumman $Z_1(T, V) = \sum_r e^{-\beta E_r}$

Totala tillståndssumman $Z(T, V, N) = [Z_1(T, V)]^N$
gäller om partiklarna är särskiljbara.

För identiska partiklar (i den klassiska gränsen)

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z_1(T, V)]^N$$

Två partiklar

$$Z_2 = Z_1 Z_2 = \sum_{r_1} e^{-\beta \epsilon_{r_1}} \sum_{r_2} e^{-\beta \epsilon_{r_2}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{Z_2} = \sum_r e^{-\beta 2 \epsilon_r} + \frac{1}{2!} \sum_{r_1} \sum_{r_2} e^{-\beta \epsilon_{r_1}} e^{-\beta \epsilon_{r_2}} \\ r_1 \neq r_2$$

N partiklar

$$\hat{Z}_N = \sum_r e^{-\beta N \epsilon_r} + \dots + \frac{1}{N!} \sum_{r_1} \sum_{r_2} \dots \sum_{r_N} e^{-\beta \epsilon_{r_1}} e^{-\beta \epsilon_{r_2}} \dots e^{-\beta \epsilon_{r_N}} \\ r_i \neq r_j$$

Klassiska gränsen.

Sannolikheten att finna två eller flera partiklar i samma tillstånd är försumbar

$$\Rightarrow Z_N \approx \frac{1}{N!} [Z_1(T, V)]^N$$

Dela upp rörelsen i translationsrörelse (tr.) och inre frihetsgrader (inf)

$$\epsilon_r = \epsilon_r^{\text{tr}} + \epsilon_r^{\text{inf}}$$

$$\Rightarrow Z_N = \frac{1}{N!} [Z_1^{\text{tr}}(T, V) Z_1^{\text{inf}}(T, V)]^N$$

$$\text{där } Z_1^{\text{tr}}(T, V) = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r^{\text{tr}}}, \quad Z_1^{\text{inf}}(T, V) = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r^{\text{inf}}}$$

I) Translationsrörelse

$$\epsilon_s^{\text{tr}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] \quad \text{där } n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots \\ s = (n_x, n_y, n_z)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi = \epsilon \psi$$

$$\psi = \sin \frac{\pi}{L} x n$$

$$Z_1^{\text{tr}}(T, V) = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2]} \approx$$

$$\approx \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2]} =$$

$$= \left\{ k_x = \frac{\pi}{L} n_x, k_y = \frac{\pi}{L} n_y, k_z = \frac{\pi}{L} n_z \right\} =$$

$$= \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int_0^{\infty} dk_x \int_0^{\infty} dk_y \int_0^{\infty} dk_z e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}$$

$$= \frac{V}{\pi^3} \frac{1}{8} \int dk e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \frac{V}{2\pi^2} \int k^2 dk e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} =$$

$$\equiv \int_0^{\infty} f(k) e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \quad \text{där } f(k) = \frac{V}{2\pi^2} k^2$$

$$= \frac{V (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^2}$$

Drs

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \left[Z_1^{\text{int}}(T) \right]^N$$

$$\Rightarrow \ln Z = N - N \ln N + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + N \ln Z_1^{\text{int}}(T)$$

Energin

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \beta} = - \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

$$= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = k_B T^2 \left[\frac{3N}{2} \frac{1}{T} + \frac{N d \ln Z_1^{\text{int}}(T)}{dT} \right] =$$

$$= N \left[\frac{3}{2} k_B T + k_B T^2 \frac{d \ln Z_1^{\text{int}}(T)}{dT} \right]$$

Notera energin beroende av volymen

Trycket $P = k_B T$

$$P = k_B T \frac{N}{V} \Rightarrow PV = N k_B T \quad \text{el} \quad PV = nRT$$

Entropin

$$S \equiv k_B [\ln Z + \beta E] = S^{\text{tr}} + S^{\text{int}}$$

$$\text{där } S^{\text{tr}} = N k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right]$$

jämför Mandl (5, 23 c)

Föreläsning 9 Mån LVS

41

Idag: Klassisk statistisk fysik (Handl 7.9)
Ekipartitionssteomet (Handl 7.9.1)
Inre frihetsgrader (Handl 7)
Klassiska gränser (Handl 7.3)

Repetition

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(Z_1(T, V) Z_1^{\text{int}}(T) \right)^N$$

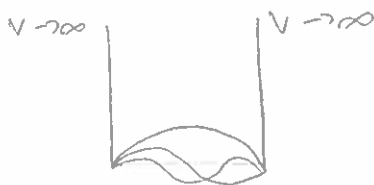
Kvantmekanisk beskrivning

Tidsberoende Schrödingerekvationen

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad (\text{footnot 1 sid 84 i kvantkompendiet})$$

Fri partikel i en låda

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$



ODE

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n(x) = E_n \psi_n(x) \quad 0 < x < L$$

$$\psi_n(x=0) = \psi_n(x=L) = 0$$

$$\text{lösning: } \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad n=1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 n^2$$

Första veckan

$$\begin{aligned} Z(T, V) &= \sum_{n_x n_y n_z} e^{-\beta E_{n_x n_y n_z}} = \dots = \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \int dk e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} = \\ &= \left\{ k_x = \frac{\pi}{L} n_x; \hat{p} = \hbar k = -i \hbar \nabla \right\} = \\ &= \left(\frac{V}{2\pi\hbar}\right)^3 \int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \int \frac{d^3p d^3q}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \end{aligned}$$

Klassisk beskrivning

En partikel i en låda

$$q_x; 0 < q_x < L$$

$$q_y; 0 < q_y < L$$

$$q_z; 0 < q_z < L$$

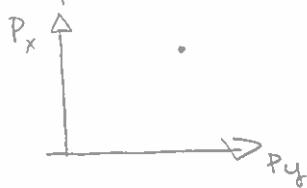
$$p_x; -\infty < p_x < \infty \quad (\text{förstaderivatan})$$

$$p_y; -\infty < p_y < \infty$$

$$p_z; -\infty < p_z < \infty$$

$$\text{Energien } E = \frac{p^2}{2m}$$

En partikel i ett 1-dim rum beskrivs fullständigt



(i 3-dimensioner krävs en 6-dim-qrät)

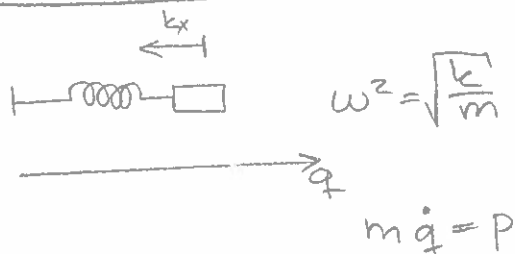
± jämförelse med det kvantmekaniska uttrycket

$$\sum_{n_x n_y n_z} e^{-\beta E_{n_x n_y n_z}} \rightarrow \int \frac{dq dp}{h^3} e^{-\beta E(q, p)}$$

Generellt för f frihetsgrader

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \rightarrow Z_d = \int \frac{dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{h^f} e^{-\beta E(q, p)}$$

Harmonisk oscillator



$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k q^2$$

$$Z_{cl} = \int \frac{dq dp}{h} e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k q^2 \right)} = \frac{1}{\beta \hbar \omega}$$

$$\text{Energin } E_{cl} = - \left(\frac{\partial \ln Z_{cl}(\beta, V, N)}{\partial \beta} \right)_{V, N} = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

Ekvipartitionssteoremet

Antag att $E(q_1, \dots, p_f) = A q_1^2 + H'$, där H' är oberoende av q_1 (får bero av övriga)

$$\begin{aligned} \text{Vi har } \langle A q_1^2 \rangle &= \frac{\int \frac{dq dp}{h^f} A q_1^2 e^{-\beta(A q_1^2 + H')}}{\int \frac{dq dp}{h^f} e^{-\beta(A q_1^2 + H')}} = \frac{\int dq_1 A q_1^2 e^{-\beta A q_1^2}}{\int dq_1 e^{-\beta A q_1^2}} = \\ &= \frac{k_B T}{2} \end{aligned}$$

Det vill säga: I den klassiska gränsen gäller att medelvärdet av varje oberoende kvadratiska term i uttrycket för energin är lika med $\frac{k_B T}{2}$

I) Vibrationsrörelsen

$$E_n^{vib} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad n = 0, 1, \dots$$

$$\hbar \omega = k_B \theta_{vib}$$

$$\text{ex } O_2 : \theta_{vib} = 2240 \text{ K}$$

2) Rotationsrörelsen

$$E_j^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad ; \quad g_j = 2j+1 \quad ; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

Inför en Θ_{rot} enligt $\frac{\hbar^2}{2I} \equiv k_B \Theta_{\text{rot}}$

$$\text{Tillståndssumman } Z = \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-\beta E_j^{\text{rot}}}$$

Ex $\Theta_{\text{rot}} = 2.1 \text{ K}$

Höga temperaturer $Z^{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} g_j e^{-\beta E_j^{\text{rot}}} \rightarrow$

$$\rightarrow \int dj (2j+1) \exp\left(-\frac{\hbar^2}{k_B T 2I} j(j+1)\right) = \left\{ X = j(j+1) \right\} =$$

$$= \int_0^{\infty} dx e^{-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} x} = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}$$

$$e^{\beta E_j^{\text{rot}}} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \frac{1}{\Theta_{\text{rot}}} = k_B T$$

3) Elektroniska excitationer $\Delta E \sim eV$

Sammanfattning

O_2 vid rumstemperatur

$$C_V = C_V^{\text{tr}} + C_V^{\text{rot}} = \frac{3}{2} k_B + k_B = \frac{5}{2} k_B$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + k_B}{C_V} = \frac{7/2}{5/2} = 1.4$$

Klassiska gränsen

Villkor: Medelantalet partiklar i ett kvanttillstånd

$$r \ll 1 \quad \text{dvs} \quad \langle n_r \rangle \ll 1$$

$$\text{där } \langle n_r \rangle = N P_r = N \frac{1}{Z_1^{\text{tr}}(T, V)} e^{-\beta E_r} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} e^{-\beta E_r}$$

$$\langle n_r \rangle \ll 1 \Rightarrow \frac{N}{V} \left(\right)^{3/2} \ll 1 \Rightarrow$$

$$\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} \ll \frac{V}{N}$$

Medelavstånd mellan partiklar $l \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$
 deBroglievåglängd $\lambda = \frac{h}{p}$

Typisk hastighet $E_{tr} = \frac{p^2}{2m}$, $E_{tr} \sim \frac{3}{2} k_B T$

$$\Rightarrow \frac{p^2}{2m} \sim \frac{3}{2} k_B T$$

$$p_{tr} \sim \sqrt{3 m k_B T}$$

Termiska deBroglievåglängden

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p_{tr}} = \frac{h}{\sqrt{3 m k_B T}}$$

Alltså $\langle n_r \rangle \ll 1 \Rightarrow l^3 \gg \lambda_{dB}^3$

Ex i) O_2 $T = 300 K$ $P = 1 \text{ atm}$ $l \approx 34 \text{ \AA}$

$$\lambda_{dB} \approx 0.2 \text{ \AA}$$

ii) e^- i en metall, $l \approx 2 \text{ \AA}$, $T = 300 K$

$$\lambda \approx 50 \text{ \AA}$$

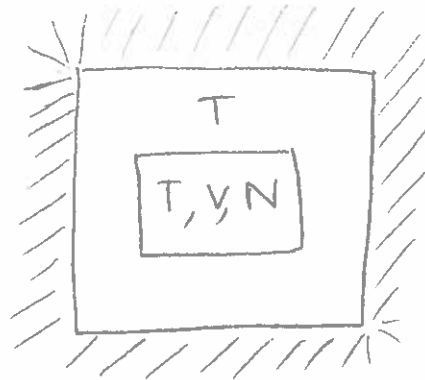
Mikrokanonisk fördelning



Kanonisk fördelning

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}$$

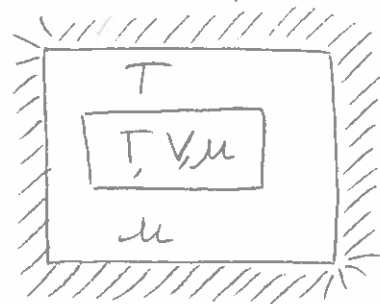
$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$



Stor kanonisk fördelning (Handl II.1)

$$P_{Nr} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\beta[\mu N - E_{Nr}]}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_N e^{\beta[\mu N - E_{Nr}]} = \\ &= \sum_N e^{\beta \mu N} \left[\sum_r e^{-\beta E_{Nr}} \right] = \\ &= \sum_N e^{\beta \mu N} Z(T, V, N) \end{aligned}$$



System av icke växelverkande partiklar
Klassiska gränsen

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(z_1(T, V) \right)^N$$

$$\langle n_i \rangle = N \frac{1}{z_1(T, V)} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\text{MB})$$

$$\epsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \Rightarrow \frac{p^2}{2m}$$

gäller under förutsättning att $\langle n_i \rangle \ll 1$ för
alla i , eller $\lambda \gg \lambda_{th}$

Idealgas-system av ickeväxelverkande partiklar (Handl 9, 11.2, 11.4)

Stora tillståndssumman

$$\ln \eta = \pm \sum_i \ln(1 \pm e^{\beta(\mu - \epsilon_i)})$$

+ FD

- BE

Fördelningsfunktionen

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1}$$

FD

BE

Relation mellan N och μ

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1}$$

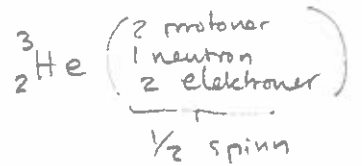
FD

BE

Fermioner: $n_i = 0, 1$ (1 per nivå)

Partiklar med halvtaligt spinn

Ex: elektroner, protoner, neutroner,



Bosoner: $n_i = 0, 1, 2, \dots$

Partiklar med heltal spinn

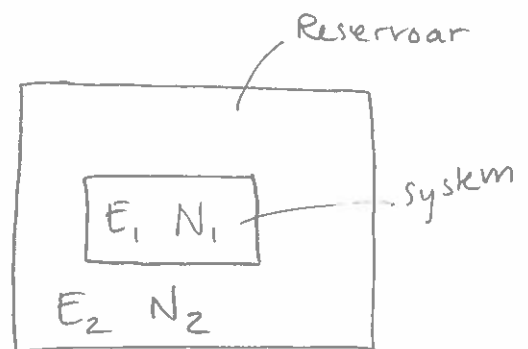
Ex: fotoner, ${}^4_2\text{He}$ (2 protoner, 2 neutroner, 2 elektroner), ${}^{87}_{37}\text{Rb}$
1 spinn

Storkanonisk fördelning

Totala systemet

$$E_{\text{tot}} = E_1 + E_2 = \text{konstant}$$

$$N_{\text{tot}} = N_1 + N_2 = \text{konstant}$$



Fråga: Vad är sannolikheten att finna systemet i ett bestämt mikrotillstånd r med N partiklar och energin E_{Nr} ?

Svar: (Alla tillstånd lika sannolika)

49

$$P_{N_r} \propto \frac{1}{\Omega_2(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})} \Omega_2(E_{N_r}, N)$$

Vi har $E_{N_r} \ll E_{\text{tot}}$, $N \ll N_{\text{tot}}$ (\Rightarrow Taylorutr möjlig)

$$\ln \Omega_2 = \text{konstant} - \beta E_{N_r} + \beta \mu N + \dots$$

$$\text{där } \beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial E} \right)_N$$

$$\mu = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N)}{\partial N} \right)_E$$

$$\Rightarrow P_{N_r} = \frac{1}{\Omega} e^{\beta[\mu N - E_{N_r}]}$$

Reservoaren karakteriseras av temperaturen

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \text{ och kemiska potentialen } \mu.$$

Icke växelverkande partiklar

Enpartikeltilstånd (orbitaler) i med energi ϵ_i .

$$\text{Vi har } N = \sum_i n_i; E_{N_r} = \sum_i n_i \epsilon_i$$

n_i -besättningstal

i) fermioner $n_i = 0, 1$

ii) bosoner $n_i = 0, 1, 2, \dots$

Stora tillståndssumman

$$\Omega = \sum_{N_r} e^{\beta[\mu N - E_{N_r}]} = \sum_{N_r} e^{\sum_i \beta[\mu - \epsilon_i] n_i} =$$

$$= \sum_{N_r} e^{\beta[\mu - \epsilon_1] n_1} e^{\beta[\mu - \epsilon_2] n_2}$$

$$= \sum_{n_1, n_2, n_3, \dots} e^{\beta[\mu - \epsilon_1] n_1} \dots = \sum_{n_1} e^{\beta[\mu - \epsilon_1] n_1} \sum_{n_2} e^{\beta[\mu - \epsilon_2] n_2} \dots =$$

$$= \prod_i \sum_{n_i} e^{\beta[\mu - \epsilon_i] n_i} = \prod_i \eta_i$$

$$\text{där } \eta_i = \sum_{n_i} e^{\beta[\mu - \epsilon_i] n_i}$$

i) Fermioner $\eta_i = 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}$

ii) Bosoner $\eta_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - \epsilon_i)n_i} = 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_i)} + e^{2\beta(\mu - \epsilon_i)} + \dots = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}}$

Villkor för konvergens

$$e^{\beta(\mu - \epsilon_i)} < 1 \quad ; \quad \beta(\mu - \epsilon_i) < 0$$

$\mu < \epsilon_i$ för alla i

Om $\epsilon_0 = 0 \Rightarrow \mu < 0$

$$\Rightarrow \ln \eta = \sum_i \ln \eta_i = \begin{cases} \sum_i \ln(1 + e^{\beta[\mu - \epsilon_i]}) & \text{FD} \\ -\sum_i \ln(1 - e^{\beta[\mu - \epsilon_i]}) & \text{BE} \end{cases}$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_i} = -\frac{1}{\beta} \frac{1}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial \epsilon_i} =$$

$$= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{\eta} \left\{ \sum_{n_1} \dots \sum_{n_2} \dots \sum_{n_i} (-\beta n_i) e^{\beta[\mu - \epsilon_i] n_i} \sum \dots \right\} =$$

$$= \langle n_i \rangle$$

$$\Rightarrow \langle n_i \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \left[\pm \sum_i \ln(1 \pm e^{\beta[\mu - \epsilon_i]}) \right] =$$

$$= \mp \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \left[\ln(1 \pm e^{\beta[\mu - \epsilon_i]}) \right] =$$

$$= \mp \frac{1}{\beta} \frac{\mp \beta e^{\beta[\mu - \epsilon_i]}}{1 \pm e^{\beta[\mu - \epsilon_i]}} =$$

$$= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} \quad \left(\begin{array}{l} + \Rightarrow \text{FD} \\ - \Rightarrow \text{BE} \end{array} \right)$$

Fermigas (Handl 11.5)

System av icke växelverkande fermioner

Fermi-Dirac-fördelning

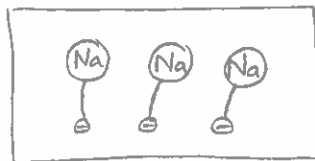
$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}$$

$$N = \sum \langle n_i \rangle$$

Egenskaper

Elektroner i en metall vid (T=0)

- hög kritisk energi
- högt tryck
- låg värmekapacitet

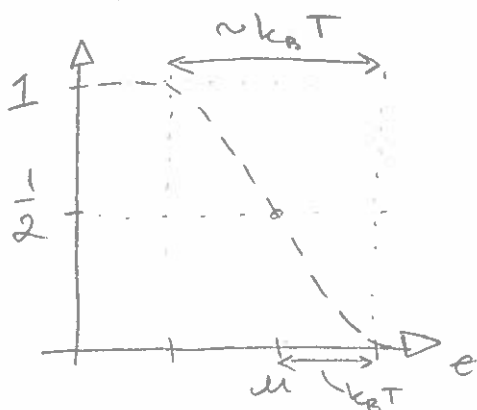


$$\epsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \vec{i} = (n_x, n_y, n_z)$$

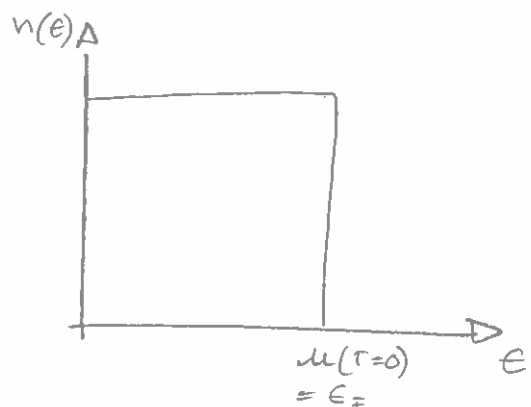
Studera $n(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} + 1}$

i) $\epsilon = \mu$ ii) $\epsilon > \mu, \epsilon - \mu > k_B T, n(\epsilon) \sim e^{-\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} = e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$

iii) $\epsilon < \mu, \mu - \epsilon > k_B T; n(\epsilon) \sim 1 - e^{-\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}}$



Vid T=0



Antal partiklar (densitet) bestämmer värdet på ϵ_F .

$$N = \sum_i n(\epsilon_i)$$

$$\epsilon_i = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \vec{i} = (n_x, n_y, n_z)$$

$$k_x = \frac{\pi}{L} n_x, \quad k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$

$$N = \sum_i n(\epsilon_i) \Rightarrow 2 \int_0^\infty f(k) dk n(\epsilon) \quad \text{där } f(k) = \frac{V}{2\pi^2} k^2$$

|
0
inre frihetsgrader, spin (upp & ner)

$$2 \int_0^\infty f(k) dk n(\epsilon) = \left[\begin{array}{l} f(k) = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \\ p = \hbar k \\ dp = \hbar dk \end{array} \right] = \int_0^\infty f(p) n(\epsilon) dp =$$

$$= \left[\text{där } f(p) = \frac{8\pi V}{h^3} p^2, \quad \epsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad d\epsilon = \frac{p}{m} dp \right] =$$

$$= \int_0^\infty f(\epsilon) n(\epsilon) d\epsilon = \left[f(\epsilon) = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \right]$$

Detta är tillståndstätheten i energirummet för icke-relativistiska partiklar i 3-dim och med 2 inre frihetsgrader.

Dvs $N = \int_0^\infty f(\epsilon) d\epsilon n(\epsilon)$

$$\xrightarrow{T \rightarrow 0} \int_0^{\epsilon_F} f(\epsilon) d\epsilon = \dots = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{3/2}$$

$$\Rightarrow \epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad \text{in för } \epsilon_F = k_B T_F$$

	T_F	Vad som behandlas som fermioner
Li	$5 \cdot 10^4$	elektron
K	$2 \cdot 10^4$	— u —
Cu	$8 \cdot 10^4$	— u —
^3He	0.1	atomer
neutron	$3 \cdot 10^{12}$	neutroner

Energien

$$E = \sum_i \epsilon_i \langle n_i \rangle \Rightarrow \int_0^{\infty} f(\epsilon) d\epsilon \in n(\epsilon)$$

$$\xrightarrow{T \rightarrow 0} \int_0^{\epsilon_F} f(\epsilon) \epsilon d\epsilon = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

Jämför (klassiskt) $E_{cl} = \frac{3}{2} N k_B T \Rightarrow E_0 = \frac{2}{5} \frac{T_F}{T} E_{cl}$

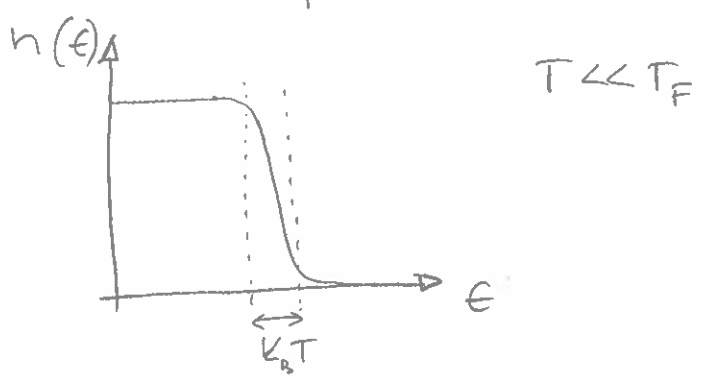
Trycket $P \equiv - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)$

Om systemet hela tiden är grundtillståndet

$$P_0 = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_N = \frac{2}{5} \frac{N k_B T_F}{V}$$

Jämför med klassiskt $P_{cl} = \frac{N k_B T}{V} \Rightarrow P_0 = \frac{2}{5} \frac{T_F}{T} P_{cl}$

Värmekapacitet



Enbart elektroner runt ϵ_F kan bidra till värmekapaciteter. Deras antal är av storhetsordningen $N_{eff} = \frac{k_B T}{\epsilon_F} N$

Deras bidrag kan approximeras med det klassiska värdet $C_V = \frac{3}{2} N k_B$

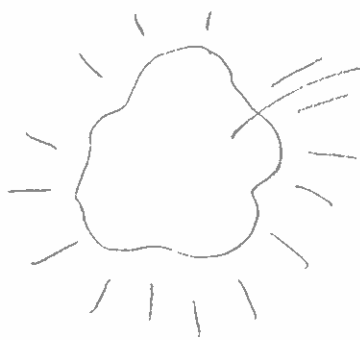
$$\Rightarrow C_V^{FD} = \frac{3}{2} N_{eff} k_B = \frac{3}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

En mer detaljerad beräkning (se ex. 11.3)

ger $C_V^{FD} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$

Föreläsning 12 Tors LV6

Svartkroppstrålning (Mandl 10.1-10.4)



Hållrum med strålning av olika frekvenser
Betrakta en mod med frekvens ν .
Planck postulerade att energin i denna mod enbart kan anta de diskreta värdena: $\epsilon_n = nh\nu = n\hbar\omega$, $n=0,1,2,\dots$

Elektromagnetiska fältet är kvantiserat

n -antalet fotoner i moder med frekvensen ω

Tidigare $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} + 1}$ FD
BE

foton: boson
 $\mu=0$

Plancks fördelningslag

$$\langle n_\omega \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Tidigare (ledningselektron) $E = \int_0^\infty f(\epsilon) d\epsilon \epsilon n(\epsilon)$

Tillståndstäthet (App B.1, B.3)

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E(\mathbf{r}, t) = \nabla^2 E(\mathbf{r}, t)$$

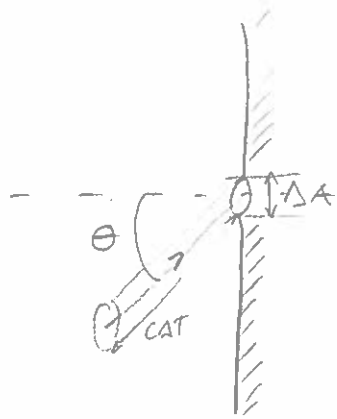
Ansätt $E(\mathbf{r}, t) = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \Rightarrow \omega = ck$

$$\epsilon = -\hbar\omega = \hbar ck = cp$$

Jämför $\epsilon = \frac{\hbar k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$

Vi har två oberoende lösningar för varje givet k (måste vara \perp utbredningsriktningen)

Utstrålad effekt



Studera fotoner med riktning θ, φ . Under tiden Δt hinner fotonerna som befinner sig i cylindern med volymen $\Delta A c \Delta t \cos \theta$ ut.

Antal fotoner som hinner ut:

$$\rho(T) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} \Delta A c \Delta t \cos \theta \quad \text{där } \rho(T) \text{ är}$$

fotondensiteten vid temperaturen T .

Energien för dessa fotoner:

$$u(T) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} \Delta A c \Delta t \cos \theta$$

Effektflöde ut per areaenhet:

$$u(T) \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} c \cos \theta$$

Totalt flöde ut:

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\sin \theta d\theta}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{2\pi} u(T) \cos \theta =$$

$$= u(T) c \int_0^{\pi/2} \frac{\sin \theta d\theta}{2\pi} \cos \theta = u(T) \frac{c}{4}$$

Stefan Boltzmanns lag

$$J_u = \sigma T^4$$

$$\sigma = a \frac{c}{4} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 h^3 c^2}$$

Tillståndstäthet i k -rummet

$$f(k) = \frac{V}{2\pi^2} k^2$$

$$f(\omega) = 2f(k) \frac{dk}{d\omega} = 2 \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{1}{c} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2$$

(Handl 10.11, Niure häfte 10.37)

Totala energin

$f(\omega)d\omega$ = antalet tillåtna frekvenser i intervallet $[\omega, \omega+d\omega]$

$\hbar\omega$ = energin för en foton

$$\langle n_\omega \rangle = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \text{(medel-)antalet fotoner med frekvens } \omega$$

$$\text{dvs } E = \int_0^\infty f(\omega) d\omega \hbar\omega \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Energi per volymenhet

$$\frac{E}{V} = \int_0^\infty \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \equiv \int_0^\infty u(\omega, T) d\omega$$

där $u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$ är den spektrala energitätheten, dvs Plancks strålningslag

$$\Rightarrow \frac{E}{V} = u(T) = aT^4 \quad ; \quad a = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} \quad (10.17)$$

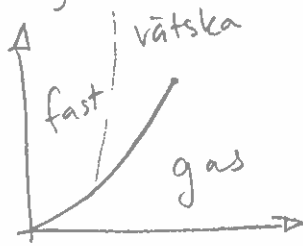
Maximal intensitet

$$\frac{du(\omega, T)}{d\omega} = 0 \Rightarrow (3-x)e^x = 3 \quad \text{där} \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

Wiens förskjutningslag

$$\frac{\hbar\nu_{\max}}{k_B T} \approx 2.82$$

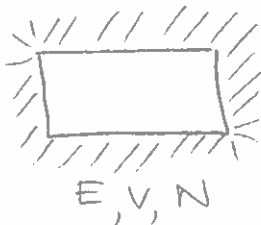
Fasjämvikt (Haudl 8.2-8.6, extramaterial)



Allmänna jämviktsvillkor

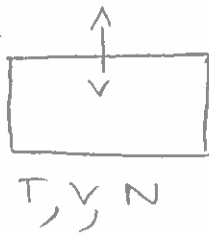
System

Jämviktsvillkor



$$\Delta S \geq 0$$

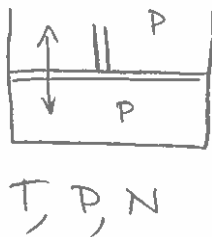
S maximal
i jämvikt



$$\Delta F \leq 0$$

$$F = E - TS$$

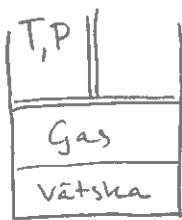
F har minimum
vid jämvikt



$$\Delta G \leq 0$$

$$G = E - TS + PV$$

G har minimum
vid jämvikt



fas 1: T, P, N_2

fas 2: T, P, N_1

Beteckna $\bar{g}_i(T, P)$ - Gibbs energi per partikel för fas i

$g_i(T, P)$ - per mol

$$G = N_1 \bar{g}_1(T, P) + N_2 \bar{g}_2(T, P)$$

$$dG = \bar{g}_1(T, P) dN_1 + \bar{g}_2(T, P) dN_2 =$$

$$= (\bar{g}_1(T, P) - \bar{g}_2(T, P)) dN_2$$

$$\text{Jämikt } dG = 0 \Rightarrow \bar{g}_1(T, P) = \bar{g}_2(T, P)$$

$$\text{eller } g_1(T, P) = g_2(T, P)$$

Tidigare

$$dE = T ds - P dV$$

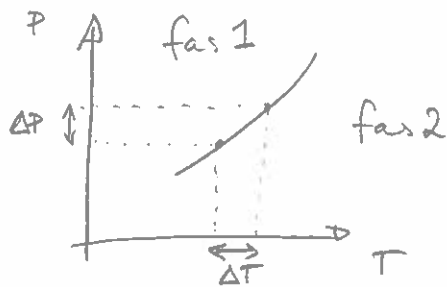
$$(S, V) \rightarrow (T, P) \quad (\text{inli})$$

$$dE = T ds + S dT - S dT - P dV - V dP + P dV =$$

$$= d(TS) - S dT - d(PV) + V dP$$

$$\Rightarrow dG = -S dT + V dP$$

$$\Rightarrow dg = -s dT + v dP$$



$$g_1(T, P) = g_2(T, P)$$

$$g_1(T + \Delta T, P + \Delta P) = g_2(T + \Delta T, P + \Delta P)$$

$$g_1(T + \Delta T, P + \Delta P) = g_1(T, P) + \left(\frac{\partial g_1(T, P)}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial g_1(T, P)}{\partial P} \right)_T \Delta P =$$

$$= g_1(T, P) - s_1(T, P) \Delta T + v_1(T, P) \Delta P$$

$$\Rightarrow -s_1 \Delta T + v_1 \Delta P = -s_2 \Delta T + v_2 \Delta P$$

$$(s_2 - s_1) \Delta T = (v_2 - v_1) \Delta P$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}}$$

$$\text{Vi har } s_2 - s_1 = \frac{L_2}{T}$$

L: förångnings- eller smält-värme

Clausius-Clapeyrons ekvation

59

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{12}}{T(v_2 - v_1)}$$

1) Tryckberoendet av smältpunkten

Is \rightarrow vatten vid 0°C

$$L_{12} = 3.35 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$$

$$v_1 = 1.0907 \text{ dm}^3/\text{kg} \quad (\text{is})$$

$$v_2 = 1.00013 \text{ dm}^3/\text{kg} \quad (\text{vatten})$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = -1.35 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2\text{K}$$

2) Tryckberoende av kokpunkten

vatten \rightarrow vattenånga vid 100°C

$$L_{12} = 2.257 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$$

$$v_1 = 1.043 \text{ dm}^3/\text{kg} \quad (\text{vätska})$$

$$v_2 = 1.673 \cdot 10^3 \text{ dm}^3/\text{kg} \quad (\text{ånga})$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = 3.62 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2\text{K}$$

Om en fas är ånga, säg 2, kan vi anta

$v_2 \gg v_1$. Och ofta $Pv_2 = RT$ (per mol)

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{PL_{12}}{T^2 R}$$

$$\int \frac{dP'}{P'} = \frac{L_{12}}{R} \int \frac{dT'}{T'^2} \Rightarrow P \propto e^{-\frac{L_{12}}{RT}}$$

Föreläsning 14 tisdag LV7

- Idag:
- System med varierande partikelantal (Handl 11.7)
 - Kemisk jämvikt (Handl 11.9)

Om tentan: Ändrat poänggränser... Tridigare lite väl mycket keretsprocesser.

$\frac{C_p}{C_v}$ - uppgiften på duggan tyckte Wahnström och

Werner var bra. (fast rätt syftning)

$$C_v$$

He $\frac{3}{2} nR = f \frac{1}{2} nR$ f - frihetsgrader

O₂ $\frac{5}{2} nR = f \frac{1}{2} nR$ (med rotation)

$\frac{7}{2} nR = f \frac{1}{2} nR$ (med rot)

Fast material

$$E = \frac{k_B T}{2} \cdot 3N \Rightarrow C_v = 3Nk_B$$

$$C_p - C_v = nR \quad (\text{idealgas})$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + nR}{C_v} = \frac{\frac{f}{2} + 1}{\frac{f}{2}} = \frac{f+2}{f}$$

Ska kunna och kunna använda

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}$$

$$P_n = \frac{1}{Z} g_n e^{-\beta E_n}$$

$$P_{N,r} = \frac{1}{Z} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}$$

FD-fördelning

$$E = \int \underbrace{D(\epsilon)}_{\text{tillståndstäthet}} d\epsilon \epsilon n(\epsilon)$$

Plancks Strålningslag

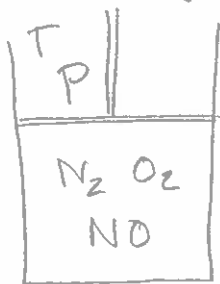
Fasjämvikt bestäms av G minimum

Kemisk jämvikt

———— " —————

(kan komma tillämpningsexempel)

Kemisk jämvikt i gasblandning



Jämviketsvillkor

G -minimum dvs $dG=0$



Allmänt $v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_s A_s = 0$

där v_i för reaktanter < 0

v_i för produkter > 0

$A_1 = N_2$

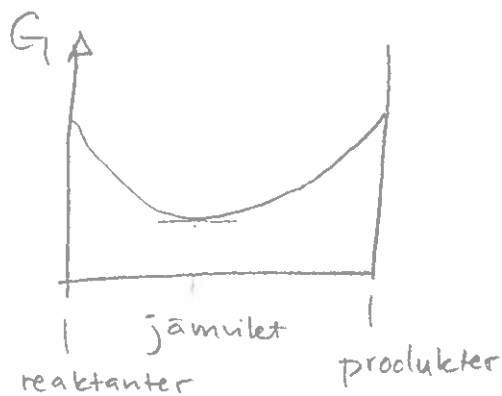
$A_2 = O_2$

$A_3 = NO$

$v_1 = -1$

$v_2 = -1$

$v_3 = 2$



I avsnitt 11.7 visas

att $G(T, P, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i \mu_i$

Antag att en liten mängd $\Delta \epsilon$ produkter bildas, dvs $\Delta N_i = v_i \Delta \epsilon$. Ändringen i Gibbs funktion $\Delta G = \sum_i \mu_i \Delta N_i = \Delta \epsilon \left[\sum_{i=1}^r v_i \mu_i \right]$

Jämvikt $\Rightarrow \sum_{i=1}^r v_i \mu_i = 0$

För en idealgas $\mu_i(P_i, T) = \mu_i^\circ(T + k_B T \ln P_i)$ där

P är Partialtrycket $P_i = \frac{N_i k_B T}{V}$; $P = \sum_{i=1}^r P_i$

Inför beteckning $\Delta G^\circ(T) \equiv \sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i^\circ(T)$ dvs

ändringen i Gibbs funktion om reaktionen sker fullständigt vid temperaturen T och ett givet referensstillstånd.

Jämviktstillståndet \Rightarrow

$$\Delta G^\circ(T) + k_B T \sum_{i=1}^r \nu_i \ln P_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \ln P_i = - \frac{\Delta G^\circ(T)}{k_B T}$$

$$e^{\sum_{i=1}^r \nu_i \ln P_i} = e^{-\frac{\Delta G^\circ(T)}{k_B T}}$$

$$\prod_i P_i^{\nu_i} = K_p(T) \quad \text{där} \quad K_p(T) = e^{-\frac{\Delta G^\circ(T)}{k_B T}}$$

$$\text{T. ex. } \frac{P_{\text{NO}}^2}{P_{\text{O}_2} P_{\text{N}_2}} = K_p(T)$$