

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, måndag 27 oktober 2003

S entropi - mer centralt begrepp än energi, styr riktningen hos alla processer

Det är viktigt att klargöra vilket system man studerar. Randen är ofta det intressanta området. Frågan man ställer sig är: Hur påverkar en del av världen en annan del av världen? Det beror på hur gränssytan ser ut. Väggen (gränssytan) kan vara en tänkt vägg i rummet och behöver alltså inte vara en fysisk vägg.

Ideal gas: $pV = nRT$, $E = E(t)$. Dessa relationer fungerar mycket bra för de flesta tillämpningar.

Arbete, W

Enligt mekaniken: $W = kraft \cdot frflyttning = (pA) \cdot \Delta x = p \cdot \Delta V$

Allmänt gäller att $dW_{mek} = -p dV$ är arbetet utträttat på systemet.

$$\Rightarrow W_{mek} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Obs! Vi måste veta $p(V)$ för att räkna ut W_{mek} .

Värme

Värme är energiöverföring utan ändring av volym, materiemängd, etc.

Värmekapacitet $C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$, V konstant, $C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$, p konstant.

Det gäller alltid att $C_p > C_v$ eftersom det "kostar" mer om man låter volymen förändras och utträtta arbete på omgivningen, samt att $C_p - C_v = R$.

Första huvudsatsen

$$dE = dQ + dW$$

Isotermisk process: $pV = konstant$; adiabatisk process: $pV^\gamma = konstant$,
 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, tisdag 28 oktober 2003

Termodynamikens andra huvudsats

Första huvudsatsen: Energibalans

Andra huvudsatsen: Riktning hos irreversibla processer

- Clausius (1850): Värme kan inte på egen hand gå från en kallare till en varmare kropp.
- Kelvin (1851): En process vars enda effekt är att helt omvandla värme till arbete är omöjlig.
- Clausius (1854): Introducerar begreppet *entropi*: I en fysikalisk process ökar alltid entropin.
- Boltzmann(1870-tal): Entropin kopplar ihop det makroskopiska med de underliggande mikroskopiska egenskaperna.

Ett makrotillstånd motsvaras av *våldigt* många olika mikrotillstånd. Jämviktstillstånd är den mest sannolika konfigurationen som (oftast) kan nås av flest kombinationer av mikrotillstånd. Under en irreversibel process förlorar man information om systemet - det går från ett ordnat till ett mer oordnat system. Entropin för ett system är ett kvantitativt mått på graden av oordning och ger ett kriterie i vilken riktning en process sker.

Ett makrotillstånds statistiska vikt

Vad är relationen mellan ett makro- och ett mikrotillstånd?

Definition (Mikrokanonisk ensemble): Vi har ett (termodynamiskt) isolerat system, d v s inget utbyte med omgivningen. I jämvikt bestäms då systemet helt av energin (E), volymen (V) och partikelantal (N). I avvikelser från jämvikt måste andra makroskopiska variabler (α) specificeras.

Kopplingen mellan det makro- och mikroskopiska kallas statistisk fysik. Man behöver inte detaljerad insikt i varje mikrotillstånd (ett mikrotillstånd = fullständig beskrivning av varje partikel). Det räcker att veta *hur många* mikrotillstånd ett visst makrotillstånd (det vi ser och kan mäta) motsvaras av.

Klassiska system är kontinuerliga \Rightarrow oändligt många tillstånd \Rightarrow problem att räkna dem.

Kvantmekaniska system är diskreta \Rightarrow går att räkna tillstånden.

Antag att varje makrotillstånd i ett system motsvaras av ett *bestämt* antal mikrotillstånd. Inför $\Omega(E, V, N, \alpha)$ som antalet mikrotillstånd som motsvarar ett makrotillstånd med givna V , N , och α med energin i intervallet $[E, \delta E]$. δE anger i princip hur noggrant vi känner till systemet. $\Omega(E, V, N, \alpha)$ kallas den statistiska vikten av ett makrotillstånd (eller den termodynamiska sannolikheten, trots att $\Omega \gg 1$).

Exempel: Paramagnetet

Klassisk version: N st små magneter med magnetiskt moment $\vec{\mu}$. Utan yttre påverkan kan de peka i vilken riktning som helst.

Kvantmekanisk version: Bara två orienteringar finns, spinn upp och spinn ned. Utan yttre påverkan har vi 2^N mikrotillstånd som motsvarar makrotillstånd. Om vi har termisk aktivering så "flippas" spinnen slumpmässigt, så att med tiden alla 2^N tillstånden har gått igenom med lika stor sannolikhet. Kopplar vi på ett yttre magnetfält \mathbf{B} ger detta upphov till magnetiska energin

$$E_B = -\sum_i \vec{\mu}_i \cdot \mathbf{B} = -\sum_{i_{\text{upp}}} \mu B + \sum_{i_{\text{ner}}} \mu B = -n_{\text{upp}} \mu B + (N - n_{\text{upp}}) \mu B = (N - 2n_{\text{upp}}) \mu B.$$

Vi ser att energin beror på *antalet* n_{upp} (spinn upp). Vad är då $\Omega(n_{\text{upp}})$? Antag att $N = 9$ och $n_{\text{upp}} = 3$. Vi kan inte särskilja vilka tre som pekar upp. Antal tillstånd som motsvarar $E(n_{\text{upp}})$ är $\Omega(n_{\text{upp}}) = \frac{N!}{(N-n_{\text{upp}})! n_{\text{upp}}!} = \frac{9!}{6! 3!} = 84$. (Jämför totalt antal möjliga tillstånd som är $2^9 = 512$.)

Jämvikt i ett isolerat system

Postulat 1: För ett isolerat system med randvillkoren (E, V, N) är varje mikrotillstånd lika sannolikt (à priori). Sannolikheten att systemet befinner sig i ett tillstånd $(E, V, N, \alpha) \sim \Omega(E, V, N, \alpha)$.

Postulat 2: Jämvikt för ett isolerat system svarar mot det α för vilket $\Omega(E, V, N, \alpha)$ har sitt maximum (för givna E, V, N).

Kopplingen mellan Ω och entropin (S) gavs först av Planck som $S(E, V, N, \alpha) = k \ln \Omega(E, V, N, \alpha)$, där Boltzmanns konstant $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$, och ger termodynamikens andra huvudsats:

Termodynamikens andra huvudsats: Under irreversibla processer ökar alltid entropin. Jämvikt är det tillstånd där entropin når sitt maximum.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, torsdag 30 oktober 2003

Dagens föreläsning

- Arbete, värme och första huvudsatsen (repetition och fördjupning)
- Entropibegreppet enligt statistisk fysik (repetition och fördjupning)
- Andra huvudsatsen

Första huvudsatsen

$dE = \delta Q + \delta W$. Q och W är *inte* tillståndsfunktioner, d v s energin E kan inte delas upp i ett "värmeinnehåll" och ett "arbetsinnehåll". Utvecklingen av Q och W beror på hur processen ser ut. (Detta utnyttjas i värmemotorer.)

Reversibel process: $\delta Q = -p dV$ (långsam process).

Illustration: Samband mellan C_p och C_V

$$dQ = dE - dW = \{\text{Reversibel process}\} = dE + p dV$$

Vi har en behållare med ett fixt antal partiklar och variabel volym. Välj T och V som de oberoende variablerna.

$$E = E(T, V), p = p(T, V).$$

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

$$\therefore dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

$$\text{Antag nu att } V \text{ hålls konstant. Då gäller att } dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V.$$

$$\text{Antag i stället att } p = \text{konstant. } dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \{dp = 0\} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\Rightarrow dQ = \left\{ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\} dT \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

$$\text{Men } C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Rightarrow C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Varje derivata i ovanstående härledningar motsvarar ett experiment.

Specialfall: ideal gas (1 mol).

$$E = E(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0. \text{ Ideala gaslagen (för 1 mol) säger att}$$

$$pV = RT \Leftrightarrow V = \frac{RT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \Rightarrow C_p - C_V = R$$

Andra huvudsatsen

Värme kan aldrig fullständigt omvandlas till arbete. Hur mycket arbete som maximalt kan utvinnas från en given mängd värme ges av andra huvudsatsen.

Isolerat system

Entropin $S(E, V, N, \alpha) = k \ln \Omega(E, V, N, \alpha)$ ändras $\Rightarrow \alpha$ ändrar tillstånd (E, V, N konstanta).

Betrakta ett isolerat system bestående av två delsystem i termisk kontakt med varandra där $E_1 + E_2 = E$ och V_1, V_2 samt N_1, N_2 är konstanta. Hur fördelas E vid jämvikt? Svar: så att entropin blir maximal.

$$S = k \ln \Omega, \Omega = \Omega_1 \Omega_2 \Rightarrow S = k \ln \Omega_1 \Omega_2 = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2 \Rightarrow S(E_1, E_2) = S_1(E_1) + S_2(E_2) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1).$$

$$\text{Sök } \max_{E_1} S(E_1): \frac{dS}{dE_1} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1, V_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2, V_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)_{N_1, V_1} = \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)_{N_2, V_2}}_{=-1} \quad (*)$$

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

Relation (*) säger alltså att temperaturen för de båda delsystemen är lika vid jämvikt. På liknande sätt kan fås att $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, N}$.

Den mikrokanoniska fördelningen ger alla andra termodynamiska samband, men den är svår att använda, eftersom det är svårt att räkna möjliga tillstånd.

Ur definitionen av T finner vi att vid konstant volym gäller $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \Leftrightarrow dS = \frac{dE}{T}$. Men om V är konstant så gäller enligt första huvudsatsen att $dE = dQ + \underbrace{dW}_{=0} \Rightarrow dS = \frac{dQ}{T}$. Detta är termodynamikens definition av entropi, nämligen

Def entropi (S): $S = \int \frac{dQ_{rev}}{T}$. Vi har utan att säga det förutsatt reversibla processer (T måste vara väldefinierat).

Def andra huvudsatsen:

1. Kelvin: Ingen process är möjlig vars enda resultat är att värme tas från en reservoar och helt omvandlas till arbete.

\Leftrightarrow

2. Clausius: Ingen process är möjlig vars enda resultat är att värme överförs från en kallare till en varmare kropp.

\Leftrightarrow

3. Alla processer som kan förekomma i ett isolerat system leder till att entropin ökar eller möjligtvis förblir konstant.

4. Carnot: Ingen värmemotor kan ha högre verkningsgrad ($\frac{W_{ut}}{Q_{in}}$) än $1 - \frac{T_2}{T_1}$, där T_1 är värmekällans temperatur och T_2 är kylarens temperatur.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, måndag 3 november 2003

Dagens föreläsning

- Andra huvudsatsen (repetition)
- Den termodynamiska identiteten
- Termodynamiska potentialer

Illustrationer av andra huvudsatsen

- Evighetsmaskin av andra slaget (Kelvin): Värme tas ur en reservoar och omvandlas helt till arbete. Universums entropiändring $\Delta S = -\frac{Q}{T_1} < 0$ är *omöjligt!*
- Värmeöverföring (Clausius): Värme överförs mellan två reservoarer. $\Delta S = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}) \Rightarrow \begin{cases} Q < 0, \text{ om } T_1 > T_2 \\ Q > 0, \text{ om } T_1 < T_2 \end{cases}$
- Värmemotor (Carnot): Värme tas ur en reservoar till en motor där del av värmeenergin omvandlas till arbete. $\Delta S_{tot} \geq 0 \Rightarrow \Delta S_{tot} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \Leftrightarrow \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}$. Verkningsgrad $\eta = \frac{W_{ut}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Viktiga konsekvenser av andra huvudsatsen (från OH)

- Värmemotor aldrig mer effektiv än carnotmaskinen.
- För en carnotmaskin är verkningsgraden $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.
- Verkningsgraden för en godtycklig process $\leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$.
- Temperaturskalan kan definieras från carnotprocesser
- Clausius teorem: Vid reversibla processer gäller att $dS = \frac{\delta Q}{T}$ är en exakt differential. Detta definierar S (tillståndsfunktion).
- Irreversibla processer: $dS > \frac{\delta Q}{T}$, d v s entropin kan öka, men aldrig minska.

Clausius olikhet

Hur ändras entropin för ett system i kontakt med en omgivning med temperaturen T ?

$$\begin{aligned}\Delta S_{tot} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{omg} \geq 0 \Rightarrow \Delta S_{sys} \geq -\Delta S_{omg} \\ \Delta S_{omg} &= -\frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S_{sys} \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{Obs! } T \text{ är omgivningens temperatur.})\end{aligned}$$

Termodynamiska identiteten

Startpunkt är huvudsatserna, d v s

$$dE = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q \leq T dS.$$

Vid specialfallet att vi har reversibla processer ($\Delta S_{univ} = 0$) och endast volymsarbete utträttas gäller att

$$\left. \begin{aligned}\delta W &= -p dV \\ \delta Q &= T dS\end{aligned} \right\} \Rightarrow dE = T dS - p dV$$

Allmännare gäller

$$dE = T dS - \underbrace{p dV}_{\text{volymsarbete}} + \underbrace{\mu dN}_{\text{kemiskt arbete}} \{+\dots\}$$

Observera att denna relation bara gäller vid reversibla processer. Den är ändå användbar i allmännare fall, eftersom ändringar i tillståndsfunktioner inte beror på processens natur utan bara på begynnelse- och sluttillstånd.

Termodynamiska potentialer

Exergi (“availability”) (A)

Betrakta ett system i en omgivning med tryck p_0 och temperatur T_0 . Hur mycket arbete kan utvinnas ur systemet om det genomgår en viss process (t ex kemisk reaktion)?

$$\text{Huvudsatserna säger att } dE = \underbrace{\delta Q}_{\leq T_0 dS} + \delta W.$$

$$\text{Av systemet utträttat arbete: } \delta W_{ut} = -\delta W = \delta Q - dE \leq T_0 dS - dE$$

Nyttigt arbete: $\delta W_{nyttigt} = \delta W_{ut} - p_0 dV$, där $p_0 dV$ är det arbete sp, åtgår för att flytta den omgivande atmosfären.

$$\Rightarrow \delta W_{nyttigt} \leq T_0 dS - dE - p_0 dV$$

Def exergi (A): $A = E - T_0 S + p_0 V$

$$dA = dE - T_0 dS + p_0 dV$$

$\therefore \delta W_{nyttigt} \leq dA$, d v s nyttigt arbete är i bästa fall lika med exergimin-skningen.

Om vi inte tar ut något arbete blir $dA \leq 0$. Exergin minskar tills jämvikt uppnås (min A). Jämför med potentiell energi i mekaniken!

Helmholtz fria energi (F)

Betrakta ett system med $T = T_0$ och $V = V_0$ ($\Rightarrow dV = 0$). Då är exergin

$$A = E - TS + \underbrace{p_0 V}_{\text{konstant}}$$

Def Helmholtz fria energi (F): $F = E - TS$

Egenskaper

- Mått på tillgängligt arbete om T och V är konstanta.
- Minskar vid alla spontana processer i systemet, om T och V är konstanta.
- Jämvikt vid min F
- Om F är känd som funktion av T , V och N , så kan alla termodynamiska egenskaper beräknas.

Omformning av termodynamiska identiteten

$$\left. \begin{array}{l} dE = T dS - p dV + \mu dN \\ F = E - TS \\ dF = dE - T dS - S dT \end{array} \right\} \Rightarrow dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

Maxwellrelationer

Betrakta funktionen $F(T, V, N)$:

$$\text{Partialderivator: } \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -S; \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,N} = -p; \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \mu}_{\text{(tillståndsekvationen)}}$$

$$\text{Maxwellrelationen: } \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \Rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}}_{\text{svrmtbar}} = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}}_{\text{lttmtbar}}$$

Gibbs fria energi (G)

Användbar vid konstant temperatur och tryck.

Def Gibbs fria energi (G): $G = E - TS + pV$

Entalpi (H)

Ger mått på värmeomsättning.

Def Entalpi (H): $H = E + pV$

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, tisdag 4 november 2003

Förbrukad exergi fås ej igen. Man vill omvandla hela exergin till nyttigt arbete.

För jämvikt i olika system gäller följande:

- Ett isolerat system är i jämvikt vid S_{max} .
- Ett system med givna T och p är i jämvikt vid G_{min} (Gibbs fria energi).
- Ett system med givna T och V är i jämvikt vid F_{min} (Helmholtz fria energi).

Entalpi (H)

Entalpin för ett system är $H = E + pV \Rightarrow dH = dE + V dp + p dV$. Första huvudsatsen säger att $dE = dQ + dW$ vilket medför att $dH = dQ + dW + p dV + V dp$. Antag att vi studerar processer vid konstant tryck och att inget annat arbete än volymsarbete tas ut. Då är $dp = 0$ och $dW = -p dV$ så att $dH = dQ$. På engelska kallas entalpi ibland för "heat function", dvs entalpi \approx värmeinnehåll på grund av att förändringen i entalpi under nämnda omständigheter är lika med värmeffödet. Entalpibegreppet används i tillämpningar såsom kemiska reaktioner, turbiner och fasomvandlingar. Kemister jobbar mest med G och H (där T och p används som oberoende variabler), medan fysiker mest arbetar med F (T , V oberoende variabler).

Några tillämpningar (expanderande gaser)

Jouleprocessen

En gas får expandera ut i vakuum. Ingen värme tillförs under processen och inget arbete utträttas, varför energin inte ändras. Processen sker irreversibelt vilket medför att entropin öka. Vi kan räkna på en tänkt reversibel process som tar oss från begynnelsestillstånd till sluttillstånd.

Under givna förutsättningar gäller att $dE = T dS - p dV$. Välj T och V som oberoende variabler.

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

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

Vi använder en Maxwellrelation utgående från Helmholtz fria energi:

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

$$\Rightarrow dT = \frac{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} dV$$

Specialfall: ideal gas ($p = \frac{nRT}{V}$)

Vi får $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{nR}{V} \Rightarrow dT = \frac{p - T\frac{nR}{V}}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} dV = 0$.

Reell gas

Vad är $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$? Vid reversibla processer gäller $dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = C_V$.

Hur kan vi skriva $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$? Utgå från $V = V(T, p)$: $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$. $\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{V} = \alpha_p = \beta$ kallas volymsutvidgningskoefficienten och $-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{V} = \kappa_T$ är ett mått på kompressibiliteten.

$$dp = -\frac{1}{V\kappa_T} dV + \frac{\alpha_p}{\kappa_T} dT \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha_p}{\kappa_T}$$

Alltså är $dT = \frac{p - \frac{\alpha_p T}{\kappa_T}}{C_V} dV$. $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{p - \frac{\alpha_p T}{\kappa_T}}{C_V}$ kallas joulekoeficienten.

För rella gaser är joulekoeficienten alltid negativ, d v s temperaturen sjunker något vid fri expansion. Detta kommer av att den potentiella energin ökar då man lämnar jämviktstillståndet. Eftersom energin är konstant måste den kinetiska energin minska och därmed också temperaturen (som ju är kinetisk energi).

Joule-Kelvin-processen

En gas går från ett högre tryck till ett lägre genom en strypventil. Ingen värme tillförs.

$$E_2 - E_1 = dW = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Leftrightarrow E_2 + p_2 V_2 = E_1 + p_1 V_1$$

Entalpin ($H = E + pV$) är alltså konstant. Samma procedur används som i föregående exempel, förutom att man använder p och T som oberoende variabler. Detta ger

$dT = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} dp$. $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$ kallas joule-kelvin-koefficienten och kan vara positiv eller negativ.

Van der Waals tillståndsekvation

Om vi har en mol av en gas bestäms trycket av $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, där konstanterna a och b är olika för olika gaser.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, torsdag 6 november 2003

(Jag var inte närvarande på denna föreläsning och den är därför en avskrivning av någon annans anteckningar.)

Värmemotorer och värmepumpar

Värmemotor

Första huvudsatsen säger

$$W = Q_H - Q_L$$

Verkningsgrad

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Värmepump

Första huvudsatsen:

$$W + Q_L = Q_H$$

Effektivitet för kylskåp

$$\beta = \frac{Q_L}{W}$$

Effektivitet för värmepump

$$\beta' = \frac{Q_L}{W}$$

Olika typer av processer

- gas-cykel (gasturbin)
- vätska-gas-cykel (ångmaskin)
- öppna system (bilmotor)
- slutna system (stirlingmotor)

Carnotmaskin (ideal gas)

$$Q_H = nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_L = nRT_L \ln \frac{V_3}{V_4}$$

Adiabatisk process

$$\Rightarrow pV^\gamma = pV V^{\gamma-1} = \textit{konst}$$

$$\Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = \textit{konst}$$

$$\Rightarrow T_H V_2^{\gamma-1} = T_L V_3^{\gamma-1}$$

$$T_L V_4^{\gamma-1} = T_H V_1^{\gamma-1}$$

Vi får verkningsgraden

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

Detta gäller för alla ämnen.

Ottoprocessen

Kompressionsförhållande

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

$$Q_H = nC_V(T_3 - T_2)$$

$$Q_L = nC_V(T_4 - T_1)$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Adiabatiska processer ($pV^\gamma = \text{konst}$) ger

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}$$

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_4 \left(1 - \frac{T_1}{T_4}\right)}{T_3 \left(1 - \frac{T_2}{T_3}\right)} = 1 - \frac{T_4}{T_3}, \text{ ty } \frac{T_1}{T_4} = \frac{T_2}{T_3}$$

Vi får alltså

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

Verkningsgraden är alltså beroende av vilken gas vi har (γ).

Dieselmotorn

Kompressionsförhållande

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

Cut-off ratio

$$r_c = \frac{V_3}{V_2}$$

Verkningsgrad

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{r_c^\gamma - 1}{(r_c - 1)r^{\gamma-1}}$$

Öppna system (ex turbiner)

Inflödet har hastighet v_1 , höjd y_1 , tryck p_1 . Utflödet har hastighet v_2 , höjd y_2 , tryck p_2 . Tillfört värme är Q och tekniskt utvinnbart arbete är W_t . Studera en mängd gas med massan m . Vid läge ett har gasen volymen V_1 medan den vid läge två har volymen V_2 . E är gasmängdens inre energi. Energilagen ger

$$\frac{1}{2}mv_2^2 + mgy_2 + E_2 = \frac{1}{2}mv_1^2 + mgy_1 + E_1 + Q - W_t + p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Använd entalpin $H = E + pV$ så fås

$$\frac{1}{2}mv_2^2 + mgy_2 + H_2 = \frac{1}{2}mv_1^2 + mgy_1 + H_1 + Q - W_t$$

{Specialfallet att $y_1 = y_2$, $Q = W_t = 0$, $V_1 = V_2$, $E_1 = E_2$ ger Bernoullis lag.}

Specialfall

Om

$$v_1 \approx v_2 = 0, y_1 = y_2$$

får vi

- $H_2 - H_1 = \Delta H = Q - W_t$
Turbin: adiabatisk process, $Q = 0$
 $\Rightarrow W_t = -\Delta H$
- Kompressor: tvärtom
 $W_{in} = \Delta H$
- Värmeväxlare: $W_t = 0$
 $\Rightarrow Q = \Delta H$

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, måndag 10 november 2003

(Jag var inte närvarande på denna föreläsning och den är därför en avskrivning av någon annans anteckningar.)

Någon rubrik

Betrakta ett system som utgörs av ett delsystem med volymen V och partikelantal N , båda konstanta, med ogivande värmebad med konstanta temperaturen T . Det yttre systemet (värmebadet) är mycket större än delsystemet, vilket har som följd att temperaturen i delsystemet bestäms av värmebadet. Trots att totala energin, E_0 , är konstant tillåter vi att delsystemets energi, E , kan variera.

Vid jämvikt bestäms systemets makroskopiska tillstånd av T , V , och N . Enbart energin, E , räcker ej för att specificera ett mikrotillstånd. Flera makrotillstånd kan ha samma energi; dess energinivå, E_r , kan vara degenererad. Degenerationsfaktorn, $g(E_r)$, är antalet mikrotillstånd som har energin E_r .

Antag att mikrotillstånden är ordnade så att $E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_r \leq \dots$ och välj energisepareringen, δE , så att varje energiintervall innehåller högst en energinivå.

Vad är sannolikheten, P_r , att delsystemet befinner sig i mikrotillstånd r ?

Antag att

$$P_r = \text{konst} \cdot \Omega_2(E_0 - E_r) \quad (\text{alla tillstånd lika sannolika})$$

$\Omega_2(E_0 - E_r)$ är statistiska vikten för att värmebadet befinner sig i tillståndet $E_0 - E_r$. Konstanten bestäms genom normering, d v s $\sum_r P_r = 1$. Med

$$S(E_0 - E_r) = k \ln \Omega(E_0 - E_r)$$

får vi

$$P_r = \frac{\Omega_2(E_0 - E_r)}{\sum_r \Omega_2(E_0 - E_r)} = \frac{e^{S(E_0 - E_r)/k}}{\sum_r e^{S(E_0 - E_r)/k}}$$

Värmebadets energi är mycket större än delsystemets så att $E_0 \gg E_r$ för alla rimliga tillstånd r . Vi kan taylorutveckla $\frac{1}{k} S_2$ kring E_0

$$\frac{1}{k} S_2(E_0 - E_r) = \frac{1}{k} S_2(E_0) - \frac{E_r}{k} \frac{\partial S_2(E_0)}{\partial E_0} + \frac{E_r^2}{2k} \frac{\partial^2 S_2(E_0)}{\partial E_0^2} + \dots$$

Hade att

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_2(E_0)}{\partial E_0},$$

där T är värmebadets temperatur (hela systemets temperatur). Tredje termen i utvecklingen beskriver värmebadets fluktuationer, vilka är mycket små. En mycket god approximation är därför

$$\frac{1}{k} S_2(E_0 - E_r) \approx \frac{1}{k} S_2(E_0) - \frac{E_r}{kT}.$$

Insatt i uttrycket för P_r , med $\beta = \frac{1}{kT}$, har vi då

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

där

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

kallas partitionsfunktionen.

Sannolikheten P_r kallas Boltzmanns fördelningsfunktion och ger sannolikheten för att ett system i ett värmebad med temperaturen T befinner sig i ett tillstånd r . I stället för P_r kan man definiera $P(E_r)$, d v s motsvarande sannolikhet för att systemet har *energin* E_r .

$$P(E_r) = \frac{g(E_r)e^{-\beta E_r}}{Z},$$

där nu

$$Z = \sum_{E_r} g(E_r)e^{-\beta E_r}.$$

Vad är medelvärdet för systemets energi, \bar{E} ?

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Vi har

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

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

Hur stora är fluktuationerna kring \bar{E} ?

$$\bar{f}(E) = \sum_r f(E_r)e^{-\beta E_r}$$

Fluktuationer definieras som

$$(\Delta E)^2 = (E - \bar{E})^2 = \overline{E^2} - \bar{E}^2.$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\underbrace{\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}}_? = kT^2 C,$$

där $C = \frac{\partial E}{\partial T}$ är värmekapaciteten. Relativa fluktuationer

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{kT^2 C}}{\bar{E}}$$

Genom att \bar{E} och C är extensiva storheter, d v s de beror linjärt på antal partiklar, N , följer att

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Entropin för ett system i ett värmebad ges av

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r \quad (\text{se boken för härledning})$$

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

$$\Rightarrow S = -k \sum_r \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} (\ln e^{-\beta E_r} - \ln Z)$$

$$= -k \sum_r \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \ln e^{-\beta E_r} + k \ln Z$$

$$= \frac{1}{T} \bar{E} + k \ln Z$$

Definierar Helmholtz fria energi

$$F = -kT \ln Z$$

$$F = \bar{E} - TS \quad \text{termodynamisk relation}$$

$$F = F(T, V, N)$$

Exempel: paramagnetism

Paramagnetism innebär två möjliga orienteringar av en magnet - upp eller ned - med energierna

$$E_{upp} = -\mu B,$$

$$E_{ned} = \mu B,$$

B är ett yttre pålagt magnetfält. Partitionsfunktionen, Z , för ett spin blir

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} = 2 \cosh(\beta \mu B)$$

$$P_{upp} = \frac{e^{\beta \mu B}}{Z},$$

$$P_{ned} = \frac{e^{-\beta\mu B}}{Z}$$

Om $\beta\mu B \ll 1$ (hög temperatur, litet B) så är $P_{upp} \approx P_{ned} \approx \frac{1}{2}$. Om $\beta\mu B \gg 1$ (låg temperatur, stort B) så är $P_{upp} \approx 1$ och $P_{ned} \approx 0$. Medelmagnetsikt moment

$$\begin{aligned}\bar{\mu} &= \sum_r \mu_r P_r = P_{upp}\mu_{upp} + P_{ned}\mu_{ned} \\ &= \mu(P_{upp} + P_{ned}) = \mu \frac{e^{-\beta\mu B} - e^{\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \\ &= \mu \tanh(\beta\mu B)\end{aligned}$$

Medelenergi

$$\bar{E} = \sum_r E_r P_r = (-\mu B)P_{upp} + (\mu B)P_{ned} = \mu B \tanh(\beta\mu B)$$

Antag att en paramagnet består av N st svagt växelverkande spin

$$Z_N = (Z_1)^N$$

och eftersom vi kan skriva

$$\begin{aligned}\bar{\mu} &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial B} \right)_\beta \\ \bar{E} &= - \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right)_B\end{aligned}$$

fås

$$E = N\bar{E} = -N\mu B \tanh(\beta\mu B)$$

$$M = N\bar{\mu} = N\mu \tanh(\beta\mu B)$$

vidare

$$E = -\bar{M} \cdot \bar{B}$$

Magnetisering (magnetiskt moment per volymsenhet)

$$\mu_V = \frac{M}{V} = \frac{N}{V} \mu \tanh(\beta\mu B)$$

För paramagneter har man att den magnetiska susceptibiliteten

$$\begin{aligned}\chi &= \left. \frac{\mu_V}{\mathcal{H}} \right|_{B \rightarrow 0}, \quad \mathcal{H} = \frac{B}{\mu_0}, \quad \mu_0 \text{ är permeabiliteten i vakuum} \\ \Rightarrow \chi &= \frac{N}{V} \frac{\mu^2 \mu_0}{kT} \sim \frac{1}{T} \text{ vid låga temperaturer (Curies lag).}\end{aligned}$$

Isingmodellen

Gitter med N gitterpunkter, ett spin s_i per gitterpunkt med två olika orienteringar, $s_i = \pm 1$ (upp / ned). Växelverkan

- med yttre magnetfält B , $E_B = \mu \sum_i \mathbf{B} \cdot \mathbf{s}_i$
- med närmaste grannar, $E_j = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$, $\langle ij \rangle$ summering över närmaste grannar

Isingmodellens hamiltonfunktion

$$H = \mu \sum_i \mathbf{B} \cdot \mathbf{s}_i - J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$$

Undersök den tvådimensionella isingmodellens termodynamik, d v s beräkna

- medelenergi $\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r}$
- värmekapacitet $kT^2 C = \frac{1}{Z} \sum_r (E_r - \bar{E})^2 e^{-\beta E_r}$
- magnetisering $\mathbf{m} = \frac{1}{Z} \sum_r S_r e^{-\beta E_r}$
- susceptibilitet $kT\chi = \frac{1}{Z} \sum_r (S_r - \bar{\mathbf{m}})^2 e^{-\beta E_r}$

I uttrycken har vi

$$\bar{A} = \frac{1}{Z} \sum_{j=1}^{2^N} A_j e^{-\beta E_j}$$

Vi vill välja en betydligt mindre mängd $M \ll 2^N$ konfigurationer genom att ta de viktigaste bidragen till \bar{A}

$$\bar{A} \approx \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M A_j$$

Kriteriet för en konfigurationsviktighet ges av boltzmannfaktorn.

Flödesplan

1. Starta från en slumpmässigt vald konfiguration $[S]_1$ med given energi E_1 .
2. Sväng (flippa) ett godtyckligt valt spin $[S_i]_1$
 \Rightarrow ny konfiguration $[S]_2$ med energin E_2 .
3. Om $E_2 < E_1$ acceptera $[S]_2$ i väntevärdet och använd som nästa startkonfiguration. Om $E_2 > E_1$ förkasta $[S]_2$ i väntevärdet och använd $[S]_1$ som startkonfiguration igen.
4. Iterera. Men punkt 3b ger ett systemfel. Simuleringen kan fastna i lokala minima.
 3b. Om $E_2 > E_1$ så förkasta konfigurationen $[S]_2$ endast om $\frac{e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1}} < \alpha$, där $\alpha \in [0, 1]$ är ett slumptal.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, tisdag 11 november 2003

Frågor och svar

Varför definieras temperaturen som den gör?

Temperatur: Två system i jämvikt har samma temperatur

Man kan definiera temperatur på hur många sätt som helst. Ett sätt är att titta på hur mycket ett ämne utvidgar sig vid olika temperaturer (ex Celsius). I dag definieras temperaturen termodynamiskt utifrån carnotmaskinen. I statistiska fysiken går man vägen via entropin:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{V_2, N_2} \text{ vid jämvikt.}$$

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

Jag vill veta mer om jouleprocesser

Gas expanderar ut i vakuum. Hur ändras temperaturen? Energin är konstant. Volymen ändras. $E = E(T, V)$. Temperaturen sjunker eftersom potentiell energi ökar (volymen ökar \Rightarrow avstånd mellan molekyler ökar \Rightarrow potentiell energi ökar \Rightarrow kinetisk energi minskar \Rightarrow temperaturen minskar).

Hur snabbt rör sig molekyler i luften?

Några hundra meter per sekund.

Varför heter det smältentalpi?

Smältentalpi = smältvärme

Entalpi $H = E + pV$

$$\begin{cases} dH = dE + pdV + Vdp \\ dE = \delta Q + \delta W \end{cases}$$

Antag att p är konstant, $\delta W = -pdV$ (gäller för alla fasövergångar). Under gällande förutsättningar är då

$$dE = \delta Q$$

Vad är Maxwells demon?

Maxwells demon strider mot andra huvudsatsen. Tänk dig ett system som utgörs av en låda med en vägg mitt i och en gas homogent fördelad i lådan. En öppning görs i väggen och Maxwells demon sätts att bevaka den. Han stoppar kallare molekyler men släpper igenom snabbare från ena sidan till andra och tvärtom åt andra hållet. Detta skulle ge en evighetsmaskin, men det *går ej!* (Inte helt uppenbart varför.)

Feynmans evighetsmaskin

Vi har en låda med en gas i och sätter in en liten propeller på en axel som leder ut ur lådan, uppsatt utan friktion. På axeln sätter man sedan ett kuggjul med en spärrhake så att den bara snurrar åt ett håll. Tanken är sedan att när molekylerna träffar propellern får den fart och snurrar, men bara åt ett håll. Axeln får sedan uträtta ett arbete, exempelvis att veva upp en myra fäst i en tråd. Värmen i gasen skulle alltså ha omvandlats till arbete, d v s en evighetsmaskin av andra slaget. Detta *går inte* heller! (Varför?)

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, torsdag 13 november 2003

Repetition

Ideala gaser

Tillståndsekvation: $pV = nRT = NkT$

Energi: $E(T) = nc_V T$ (om c_V är konstant)

Entropi

Vi använder termodynamiska identiteten

$$dE = \delta Q + \delta W = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV$$

Välj T och V som oberoende variabler och sök $S(T, V)$!

$$dS = nc_V \frac{dT}{T} + nRT \frac{1}{T} \frac{dV}{V}$$

(Detta betyder att $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nc_V}{T}$ och $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V}$.)

Integrera

$$S(T, V) = \underbrace{S(T_0, V_0)}_{\text{referenstillstånd}} + nc_V \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + nR \int_{V_0}^V \frac{dV}{V}$$

$$\therefore S(T, V) = S(T_0, V_0) + nc_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

Helmholtz fria energi: $F(T, V) = E - TS = F(T_0, V_0) + nc_V(T - T_0) - nc_V T \ln \frac{T}{T_0} - nRT \ln \frac{V}{V_0}$

Exergi ("availability")

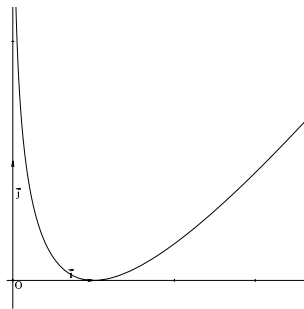
Exergin definieras som

$$A = E - T_0 S + p_0 V,$$

där T_0 är omgivningens temperatur och p_0 är omgivningens tryck. Antag att volymen hålls fixerad och studera temperaturberoende hos A :

$$A(T) = A(T_0) + nc_V(T - T_0) - nc_V T_0 \ln \frac{T}{T_0} = A(T_0) + nc_V T_0 \left[\frac{T}{T_0} - 1 - \ln \frac{T}{T_0} \right]$$

Sätt $x = \frac{T}{T_0}$ och studera funktionen $f(x) = x - 1 - \ln x$. $f'(x) = 1 - \frac{1}{x} = 0$ då $x = 1$ d v s då $T = T_0$.



$$f(x) = x - 1 - \ln x$$

$T = T_0$ är ett jämviktstillstånd. Om $T > T_0$ eller $T < T_0$ så är tillgängligt arbete positivt och lika med $A(T) - A(T_0)$. Det viktiga är att det är en skillnad i temperatur mellan system och omgivning. Det fungerar likadant med trycket.

(Notera att $f(0) = \infty$, men vid $T = 0$ ($x = 0$) gäller inte vårt antagande om ideal gas längre.)

Termodynamikens tredje huvudsats (Nernsts teorem)

Nernsts teorem: Entropin vid absoluta nollpunkten är en konstant som kan sättas lika med noll.

Detta leder till ett bestämt uttryck för $S(T_0, V_0)$ som innehåller Plancks konstant. Teoremet formulerades innan kvantfysiken. Experimentellt bestäms entropin genom

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{dQ}{T} = \int_0^T \frac{C_V dT}{T} + \text{bidrag från fasomvandlingar.}$$

Konsekvenser

1. $C_V \rightarrow 0$, då $T \rightarrow 0$
2. Klassiska ideala gaser kan ej existera då $T \rightarrow 0$
3. Volymutvidgningskoefficienten $\alpha_p \rightarrow 0$, då $T \rightarrow 0$
4. Man kan aldrig nå $T = 0$

van der Waals-gaser

Tillståndsekvation

Tillståndsekvationen för en van der Waals-gas är

$$p = \frac{NkT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2},$$

där a är ett mått på attraktiv kraft mellan molekylerna och b är volymen per molekyl. a och b anges ibland per molekyl, ibland per mol och ibland per kg.

Energi

Vad är energi $E(T, V)$ för en van der Waals-gas? Utgångspunkt är termodynamiska identiteten:

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

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

$$\Rightarrow dE = T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} dT + \underbrace{\left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right]}_{=\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T} dV$$

Här är

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{N}{N_A} c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V,$$

där c_V är värmekapaciteten per mol och N_A är Avogadros tal.

För att bestämma $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ använder vi en maxwellrelation:

$$dF = -SdT - pdV + \underbrace{\mu dN}_{=0}$$

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

Tillståndsekvationen ger

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{V-Nb}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V-Nb} - \left(\frac{NkT}{V-Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}\right) = \frac{N^2 a}{V^2}$$

$$\Rightarrow dE = \frac{N}{N_A} c_V dT + \frac{N^2 a}{V^2} dV$$

Antag att c_V är konstant och integrera! Då fås energin

$$E(T, V) = E(T_0, V_0) + \frac{N}{N_A} c_V (T - T_0) - \left(\frac{N^2 a}{V} - \frac{N^2 a}{V_0}\right)$$

Från detta kan entropin $S(T, V)$ och Helmholtz fria energi bestämmas som för en ideal gas.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, måndag 17 november 2003

Klassisk ideal gas

- Molekyler som rör sig relativt fritt i en volym
- Bara en liten del av molekylerna växelverkar (molekyl $\sim 3 \text{ \AA}$, avstånd $\sim 30 \text{ \AA}$)
- Växelverkningar kan försummas så att gasen endast har kinetisk energi (och inre energi hos molekylerna)

\Rightarrow total energi för gasen är summan av delarnas energi

$$E = \sum_i \varepsilon_i$$

eller om energin ε_i är besatt av n_i molekyler

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i, \text{ randvillkor } N = \sum_i n_i$$

Kanonisk fördelning

$$\begin{cases} F = \text{Helmholtz fria energi} \\ Z = \text{partitionsfunktionen} \end{cases}, F = -kT \ln Z$$

Vad är $Z(T, V, N)$ för en klassisk ideal gas? Om delarna (molekyler, atomer, spinn, ...) går att särskilja kan man skriva

$$Z(T, V, N) = [Z(T, V, 1)]^N \text{ (jämför med paramagneten)}$$

men om vi har två identiska molekyler så är i stället

$$[Z(T, V)]^2 = \left(\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \right) \left(\sum_s e^{-\beta \varepsilon_s} \right) = \sum_r e^{-2\beta \varepsilon_r} + \sum_{r \neq s} e^{-\beta(\varepsilon_r + \varepsilon_s)}$$

Men uttrycket blir *inte lika* med $Z(T, V, 2)$ eftersom tillståndet (1 i ε_r och 2 i ε_s) är samma tillstånd som (2 i ε_r och 1 i ε_s) och man får en dubbel vikt av detta tillstånd. För att räkna alla tillstånd korrekt måste man vikta sista termen med en faktor 2, så att

$$Z(T, V, 2) = \sum_r e^{-2\beta \varepsilon_r} + \frac{1}{2!} \sum_{r \neq s} e^{-\beta(\varepsilon_r + \varepsilon_s)}$$

För N molekyler får vi

$$Z(T, V, N) = \sum_r e^{-N\beta \varepsilon_r} + \dots + \frac{1}{N!} \sum_{r_i \neq r_j} e^{-\beta(\varepsilon_{r_1} + \varepsilon_{r_2} + \dots + \varepsilon_{r_N})} \text{ (} i \text{ är partikelindex)}$$

I mellanliggande termer har två eller flera molekyler samma tillstånd. Vi har många fler tillstånd än molekyler vilket i praktiken medför att

- varje tillstånd är besatt av högst en molekyl
- endast sista termen i utvecklingen är viktig

Skriver man

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^2$$

får man korrekt vikt för de *most relevanta* konfigurationerna, medan "oviktiga" termer får en $\frac{1}{N!}$ fel viktning. Vi behöver alltså endast betrakta enpartikelegenskaperna för att beskriva en klassisk ideal gas.

Energien hos en molekyl kan delas upp i

1. translationsenergi, $\varepsilon^{tr} = \frac{p^2}{2m}$
2. intern energi (rotationsexcitation, vibrationsexcitation, elektronexcitation)

Totala energin skrivs

$$\varepsilon_r \equiv \varepsilon_{s,\alpha} = \varepsilon_s^{tr} + \varepsilon_\alpha^{int}$$

Eftersom

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r} = \sum_s \sum_\alpha e^{-\beta(\varepsilon_s^{tr} + \varepsilon_\alpha^{int})} \\ &= \left(\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s^{tr}} \right) \left(\sum_\alpha e^{-\beta\varepsilon_\alpha^{int}} \right) = Z_1^{tr} \cdot Z_1^{int} \end{aligned}$$

kan partitionsfunktionen för en molekyl i en ideal gas skrivas som produkten av en translations- och en intern partitionsfunktion. Detta är bra eftersom det visar sig att Z_1^{tr} är lika för alla ideala gaser och Z_1^{int} beror av molekylens inre frihetsgrader.

Translationspartitionsfunktionen

Translationsenergin är $\varepsilon^{tr} = \frac{p^2}{2m}$, där \mathbf{p} är molekylens tyngdpunktsimpuls. Klassiskt kan \mathbf{p} och ε^{tr} anta vilka värden som helst. Vi skriver $Z_1^{tr} = \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s^{tr}}$ som

en integral

$$Z_1^{tr} = \int dp f(p) e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

Antalet tillstånd en molekyl i volymen V i impulsintervallet $[p, p+dp]$ kan antas ges av tillståndstätheten

$$f(p)dp = V \frac{4\pi p^2}{h^3} dp, \quad h \text{ är Plancks konstant}$$

Titta på vågnaturen. En partikel i en låda med sidorna l och volymen $V = l^3$ kan anta vågvektorn $\mathbf{k}_n = \frac{2\pi}{l} \mathbf{n}$, $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ och $n_i = 0, 1, 2, \dots$ v. Antalet tillstånd i intervallet $[k, k+dk]$ är då

$$f(k)dk = \frac{d\mathbf{k}}{\left(\frac{2\pi}{l}\right)^3} = \frac{V}{8\pi^3} d\mathbf{k}$$

Volymselement, $d\mathbf{k} = k^2 dk d\Omega$

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta = 4\pi$$

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

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = \frac{h}{2\pi} \mathbf{k}$$

$$\Rightarrow f(p)dp = V \frac{4\pi p^2}{h^3} dp$$

Åter till Z_1^{tr} :

$$Z_1^{tr} = \int_0^\infty V \frac{4\pi p^2}{h^3} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

Ur tabellamling fås $\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{4a} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$ vilket ger oss

$$Z_1^{tr} = \frac{V 4\pi}{h^3} \frac{1}{\beta/m} \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} = V \left(\frac{2\pi k T m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Helmholtz fria energi

Med $Z^{tr}(T, V, N) = \frac{1}{N!} (Z_1^{tr})^N$ får vi

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi kTm}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot (Z_{int})^N$$

så Helmholtz fria energi blir

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z = -NkT \ln \left[\frac{e}{N} V \left(\frac{2\pi kTm}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot Z_1^{int}(T) \right]$$
$$\Rightarrow F(T, V, N) = -NkT \left(\ln \left[\frac{e}{N} V \left(\frac{2\pi kTm}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \ln Z_1^{int}(T) \right)$$

Ideala gaslagen

Ur Helmholtz fria energi fås trycket som

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} = NkT \frac{\frac{e}{N} \left(\frac{2\pi kTm}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}}{\frac{e}{N} V \left(\frac{2\pi kTm}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}}$$
$$\Rightarrow p = \frac{NkT}{V}$$

Energin

Energin hos en ideal gas är

$$E = -\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{F}{kT} \right), \quad \beta = \frac{1}{kT}$$
$$E^{tr} = -N \frac{1}{\frac{e}{N} V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{e}{N} V \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \beta^{-\frac{3}{2}} \right) = \frac{3}{2} NkT \quad (= N\varepsilon^{tr})$$
$$E^{int} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_1^{int}(T))$$

Klassiska gränsen

Sannolikheten att finna sig i ett givet translationstillstånd ε_s^{tr} är

$$P_s = \frac{1}{Z_1^{tr}} e^{-\beta \varepsilon_s^{tr}}.$$

Medelantalet molekyler i ett tillstånd ges av

$$n_s = NP_s = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \varepsilon_s^{tr}}.$$

Om $n_s \ll 1$ befinner vi oss i den klassiska gränsen. Detsamma är definitivt sant om

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \ll 1 \quad (\text{matematiskt villkor för klassisk gräns}).$$

de Broglie-våglängden

de Broglie-våglängden är

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon^{tr}}} = \left\{ \varepsilon^{tr} = \frac{3}{2}kT \right\} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}} = \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

För klassisk gräns gäller då

$$\frac{N}{V} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_{dB}^3 \ll 1.$$

$\frac{N}{V}$ är gasens täthet och $d = \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$ är medelavståndet mellan molekyler. Klassiska gränsen kan då skrivas

$$\left(\frac{\lambda_{dB}}{d} \right)^3 \ll 1.$$

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, tisdag 18 november 2003

Maxwells hastighetsfördelning

Impuls

För en gas med N molekyler i volymen V och vid temperaturen T så finns i medeltal

$$n(p) = \underbrace{\frac{N}{V}}_{\text{täthet}} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}}$$

molekyler med impuls p . Vad är sannolikheten att en molekyl har en impuls i intervallet $[p, p + dp]$?

$$P(p) = \frac{1}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \frac{4\pi p^2}{h^3} dp \cdot e^{-\frac{p^2}{2mkT}} = \frac{1}{V} \frac{4\pi p^2}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp$$

Obs! Inget h i uttrycket.

Normalisering: $\int_0^\infty dp P(p) = 1$

Hastighetsfördelning

Vi har att $p = mv \Rightarrow dp = m dv$

$$\Rightarrow P(v) dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

Med variabelsubstitutionen $u = \left(\frac{m}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} v$ fås

$$P(u) du = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du = F(u) du.$$

Hastigheten då fördelningen $F(u)$ har sitt max är

$$v_{max} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Medelhastighet

Medelhastigheten för en molekyl är

$$\bar{v} = \int_0^\infty dv P(v) v = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty du u^2 e^{-u^2} u$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{max} (\approx 1,13 v_{max}),$$

$$\overline{v^2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT}{m} \right) \int_0^\infty du u^2 e^{-u^2} u^2$$

$$= \frac{3}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right) = \frac{3}{2} (v_{max})^2,$$

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_{max} (\approx 1,22 v_{max}).$$

Exempel

N₂ vid 300 K.

$$k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$m = 28 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\frac{2kT}{m} = 177203 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

$$v_{max} = 420 \text{ m/s}$$

Medelenergi

För att kunna beräkna medelenergin för en molekyl måste vi känna till fördelningen $F(E)dE$, d v s sannolikheten att molekylen befinner sig i intervallet $[E, E + dE]$. Rörelseenergin är

$$E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2mE} \Rightarrow dp = \frac{dp}{dE} dE = \sqrt{\frac{m}{2E}} dE$$

$$\Rightarrow dpF(p) = \frac{4\pi p^2}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp$$

$$= \frac{4\pi \cdot 2mE}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{E}{kT}} \sqrt{\frac{m}{2E}} dE$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{kT}} dE$$

Medelenergin fås som

$$\bar{E} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} dE \sqrt{E} e^{-\frac{E}{kT}} E.$$

Variabelsubstitutionen $t = \frac{E}{kT}$ ger

$$\bar{E} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} kT \int_0^{\infty} dt t^{\frac{3}{2}} e^{-t}$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} kT \cdot \underbrace{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}_{=\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} kT \cdot \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$$

Slutligen får vi *medelenergin* för molekylerna i en idealgas som

$$\bar{E} = \frac{3}{2} kT$$

Vilken av de beräknade medelhastigheterna stämmer överens med medelenergin? Kinetiska energin är

$$E = \frac{mv^2}{2}.$$

De båda hastigheterna ger

- $\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{m}{2} \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{max}\right)^2 = \frac{m}{2} \cdot \frac{4}{\pi} \frac{2kT}{m} = \frac{4}{\pi} kT$, stämmer *ej* med \bar{E} .

- $\frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{m}{2} \cdot \frac{3}{2} \frac{2kT}{m} = \frac{3}{2} kT$, stämmer med \bar{E} .

Realistisk gasmodell

Riktiga gaser har en svag van der Waalsattraktion mellan två molekyler. Energin för gasen skrivs som

$$E(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 + \underbrace{u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}_{\text{växelverkansenergi}}$$

Hur förändras $pV = NkT$? Vi hade

$$Z_{ideal}^{tr} = \frac{1}{N!} \left[\int_0^\infty dp V \frac{4\pi p^2}{h^3} e^{-\beta E(p)} \right]^N.$$

Volymen $V = \int d\mathbf{r}$ och $\int dp 4\pi p^2 = \int d\mathbf{p}$ så att

$$\int_0^\infty dp V \frac{4\pi p^2}{h^3} = \int_0^\infty \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{h^3}.$$

Växelverkan

För växelverkande molekyler är

$$\begin{aligned} Z^{tr} &= \frac{1}{N!} \int \left\{ \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_1 \cdot d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 \cdot \dots \cdot d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N}{h^{3N}} e^{-\beta E(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \right\} \\ &= \frac{V^N}{N!} \int \left\{ \frac{d\mathbf{p}_1 \cdot d\mathbf{p}_2 \cdot \dots \cdot d\mathbf{p}_N}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2} \right\} \cdot \int \left\{ \frac{d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2 \cdot \dots \cdot d\mathbf{r}_N}{V^N} e^{-\beta u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} \right\} \\ &= \frac{1}{N!} \left[\int_0^\infty dp V \frac{4\pi p^2}{h^3} e^{-\beta E(p)} \right]^N \cdot \underbrace{\left[\int \frac{d\mathbf{r}_1}{V} \dots \int \frac{d\mathbf{r}_N}{V} e^{-\beta u} \right]}_{=Q_N} \\ &= \underbrace{\frac{1}{N!} \left[\int_0^\infty dp V \frac{4\pi p^2}{h^3} e^{-\beta E(p)} \right]^N}_{=Z_{ideal}^{tr}} \cdot Q_N \end{aligned}$$

Partitionsfunktionen för en verklig gas kan alltså skrivas som

$$Z = Z_{ideal}^{tr} \cdot Q \cdot (Z_1^{intern}(T))^N$$

Konfigurationspartitionsfunktionen, Q

I princip är Q mycket svår eller omöjlig att bestämma exakt. Antag att

$$u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i,j} u_{i,j},$$

där $u_{i,j}$ är potentialen som uppkommer av krafterna mellan två molekyler på avståndet $r_{i,j} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Vi får då

$$\begin{aligned} Q_N &= \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i>j} u_{i,j}} \\ &= \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i>j} e^{-\beta u_{i,j}} \end{aligned}$$

Skriv $e^{-\beta u_{i,j}} = 1 + \lambda_{i,j}$

$$\Rightarrow Q_N = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i>j} (1 + \lambda_{i,j})$$

Produkten $\prod_{i>j} (1 + \lambda_{i,j})$ möjliggör en effektiv gruppering av termerna i Q_N .

$$\prod_{i>j} (1 + \lambda_{i,j}) = (1 + \lambda_{1,2})(1 + \lambda_{1,3}) \cdot \dots \cdot (1 + \lambda_{N-1,N})$$

$$= 1 + \sum \lambda_{i,j} + \sum \lambda_{i,j} \lambda_{k,l} + \dots$$

Termerna ovan motsvarar i ordning från vänster

1. (Ettan) Ingen växelverkan mellan molekylerna. Denna situation är mest sannolik.
2. ($\sum \lambda_{i,j}$) Växelverkan mellan två molekyler, näst mest sannolik.
3. ($\sum \lambda_{i,j} \lambda_{k,l}$) Växelverkan mellan fyra molekyler, tredje mest sannolik.
4. ...

Vi har alltså

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N (1 + \sum \lambda_{i,j} + \sum \lambda_{i,j} \lambda_{k,l} + \dots)$$

och ser att första termen är viktigast. Andra termen blir

$$\frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \sum \lambda_{i,j} = \underbrace{\frac{N(N-1)}{2V}}_{\approx \frac{N}{2} \frac{1}{V}} \underbrace{\int d\mathbf{r}_{ij} (e^{-\beta u(\mathbf{r}_{ij})} - 1)}_{=I_2}$$

och vidare fås

$$Q_N = 1 + N \left(\frac{N}{2V} \right) I_2 + N \left(\frac{N}{2V} \right)^2 I_3 + \dots$$

Helmholtz fria energi

Eftersom Helmholtz fria energi måste vara *extensiv* måste Q_N vara N :te potensen av en *intensiv* variabel, så

$$Q_N = \left(1 + \left(\frac{N}{2V}\right) I_2 + \dots\right)^N$$

Fria energin

$$F = -kT \ln Z^{tot} = F_{ideal} - kTN \ln \left(1 + \left(\frac{N}{2V}\right) I_2 + \dots\right)$$

Om tätheten $\frac{N}{V} \ll 1$ så är härmed

$$F \approx F_{ideal} - kTN \frac{N}{2V} I_2$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{N}{2V} I_2\right)$$

Detta är bara första termen i den så kallade *virialserien*

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{N}{V} B(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^2 C(T) + \dots\right)$$

Koefficienterna $B(T)$, $C(T)$ osv kallas virialkoefficienter.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, torsdag 20 november 2003

Gittervibrationer

Fasta kroppars värmekapacitet, C_V , kommer från atomernas vibrationer kring sin gitterpunkt. Två experimentella faktum gäller:

1. Vid höga T : $c_V \sim 3k_B$ per atom
2. Vid låga T : $c_V \rightarrow 0$

Allmänt gäller

$$c_V = \alpha T^3 + \gamma T$$

För metaller är $\gamma \neq 0$.

Klassisk statistisk fysik

Vibrationer i harmonisk oscillator

$$E = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{\alpha}{2}x^2$$

Sannolikheten att en atom befinner sig i intervallet $[p_x, p_x + dp_x]$, $[x, x + dx]$ är

$$P(p_x, x)dp_x dx = \frac{e^{-\beta E} dp_x dx}{\int e^{-\beta E} dp_x dx}$$

Vi behöver medelenergin $\bar{E} = \bar{E}_{kin} + \bar{E}_{pot}$ för att beräkna c_V ur

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V.$$

$$\bar{E}_{pot} = \frac{\int dp_x dx e^{-\beta \left(\frac{1}{2m}p^2 + \frac{\alpha}{2}x^2 \right)} \frac{\alpha}{2}x^2}{\int dp_x dx e^{-\beta \left(\frac{1}{2m}p^2 + \frac{\alpha}{2}x^2 \right)}}$$

$$= \frac{\int dp_x dx e^{-\beta \frac{\alpha}{2}x^2} \frac{\alpha}{2}x^2}{\int dp_x dx e^{-\beta \frac{\alpha}{2}x^2}} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT$$

$$\Rightarrow \bar{E}_{kin} = \frac{1}{2}kT$$

$$\Rightarrow \text{1D harmonisk oscillator: } \bar{E} = kT$$

$$\text{3D harmonisk oscillator: } \bar{E} = 3kT$$

$$c_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3k \text{ per atom}$$

Vi får *Dulong-Petits lag* (1819)

$$C_V = N \cdot 3k$$

Einsteins teori för specifika värmnet (1907)

Antag att alla N atomerna i gittret vibrerar med samma frekvens, ω_E . Beskriv harmoniska oscillatorn kvantmekaniskt. Energispektra

$$\varepsilon_n = \hbar\omega_E(n + \frac{1}{2})$$

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar\omega_E}{2} \text{ är nollpunktsenergin (lägsta energin)}$$

Vad är Z_1 för en harmonisk oscillator?

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_E(n+\frac{1}{2})}$$

$$= e^{-\frac{\beta\hbar\omega_E}{2}} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega_E})^n}_{\text{geometrisk serie}}$$

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_E}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}}$$

Fria energin

$$F_1 = -kT \ln Z_1 = \frac{\hbar\omega_E}{2} + kT \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_E})$$

Medelenergin för en atom, en dimension

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_1 = \frac{\partial}{\partial\beta} (\beta F_1) = \frac{\partial}{\partial\beta} \left[\beta \frac{\hbar\omega_E}{2} + \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}) \right]$$

$$\frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E e^{-\beta\hbar\omega_E}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}}$$

Energien är extensiv så för tre dimensioner och N atomer är medelenergin

$$\bar{E} = 3N\bar{\varepsilon}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3N \left(\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \beta} \right)_V \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)$$

$$= 3Nk \frac{(-1)(\hbar\omega_E)^2 e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2} \cdot \left(-\left(\frac{1}{kT} \right)^2 \right)$$

Def einsteintemperaturen (Θ_E): $\Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k}$

Med einsteintemperaturen kan värmekapaciteten skrivas

$$C_V = \frac{3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2}$$

Gränser

1. Höga temperaturer

$$\frac{\Theta_E}{T} \ll 1$$

$$e^{\frac{\Theta_E}{T}} \approx 1 + \frac{\Theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2$$

$$C_V \approx 3Nk \frac{\left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \left(1 + \frac{\Theta_E}{T} + \dots \right)}{\left(1 + \frac{\Theta_E}{T} + \dots - 1 \right)^2} \rightarrow 3Nk, \text{ då } T \rightarrow \infty. \text{ (Dulong-petit ok!)}$$

2. Låga temperaturer

$$\frac{\Theta_E}{T} \gg 1$$

$$C_V \approx 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}} \rightarrow 0, \text{ då } T \rightarrow 0. \text{ (Ok!)}$$

Men $C_V \neq \alpha T^3 + \gamma T$, d v s endast kvalitativt korrekt vid lågt T . "Går mot rätt värde, men på fel sätt."

I verkliga kristaller är gittervibrationerna starkt kopplade till varandra, tvärtemot Einsteins antagande. Med andra ord har vi $3N$ egenfrekvenser som bidrar till energin. Om vi känner dem skriver vi att

$$\bar{E} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \bar{\varepsilon}_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \left\{ \frac{1}{2} \hbar \omega_{\alpha} + \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{e^{\beta \hbar \omega_{\alpha}} - 1} \right\}.$$

Denna metod går att använda, men den är mycket komplicerad och tidskrävande.

Debyes teori för kristallers värmekapacitet (1912)

De viktigaste moderna (vibrationerna) i en kristall är ljudvågor, d v s elastiska deformationer med våglängder, λ , mycket längre än gitteravståndet, a . Det finns två typer av ljudvågor:

- Longitudinella (kompression) har en polariseringsriktning och karakteristiska utbredningshastigheten v_L .
- Transversella, två polarisationsriktningar, utbredningshastighet v_T .

För att kunna beräkna energin måste vi beräkna hur många moder det finns per frekvensintervall. Vi vet sedan tidigare att

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

Men $k = \frac{\omega}{v}$ ger att

$$f(\omega)d\omega = V \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3} \right)$$

Def medelhastighet (\bar{v}): $\frac{3}{\bar{v}^3} = \frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}$

Vi får

$$f(\omega)d\omega = 3V \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{v}^3}$$

Eftersom det finns totalt $3N$ moder införde Debye debyefrekvensen, ω_D :

$$\int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3V \omega^2}{2\pi^2 \bar{v}^3} = 3N$$

$$\Rightarrow \omega_D = 6\pi^2 \frac{N}{V} \bar{v}^3$$

$$f(\omega)d\omega = 9N \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_D^3} \theta(\omega_D - \omega),$$

där θ är stegfunktionen. Debye ersatte vidare varje frekvensmod med ljudfrekvenser. Vi kan nu beräkna

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} 9N \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_D^3} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)$$

$$= \frac{9}{8} N \hbar \omega_D + \frac{9N\hbar}{\omega_D^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

Def debyetemperaturen (Θ_D): $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k}$

Vi får

$$\bar{E} = \frac{9}{8} N k \Theta_D + \frac{9NkT}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \text{ där } x_D = \frac{\hbar \omega_D}{kT} = \frac{\Theta_D}{T}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3Nk \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

Integralen kan inte lösas analytiskt, men gränserna $T \gg \Theta_D$ och $T \ll \Theta_D$ kan kontrolleras.

Gränser

1. Höga temperaturer

$$T \gg \Theta_D$$

$$\text{Integranden } \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{x^4}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} = \frac{x^4}{2(\cosh x - 1)}$$

$$\cosh x = 1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{4!} + \dots$$

$$\Rightarrow \text{integranden} \approx x^2 \text{ i intervallet } 0 \leq x \leq x_D = \frac{\Theta_D}{T} \ll 1.$$

$$\Rightarrow C_V = 3Nk \text{ vid höga } T. \text{ (Dulong-Petit ok!)}$$

2. Låga temperaturer

$$T \ll \Theta_D \Rightarrow x_D \gg 1 \Rightarrow \text{integrationsgränsen kan sättas till } \infty.$$

$$C_V = 3Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

$$\text{d v s } C_V \sim T^3 \text{ vid låga temperaturer. (Ok!)}$$

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, måndag 24 november 2003

I dag:

- Allmänt om fasomvandlingar
- Kemiska potentialen
- Koexistenskurvor
- Clausius-Clapeyrons ekvation

Fasomvandlingar

Diverse OH-bilder visades på fasomvandlingsdiagram. Två frågor uppkommer:

1. Varför blir smältpunkten lägre då man blandar två ämnen?
2. Vad är det som bestämmer fasdiagrammen, d v s varför är ett ämne i en viss fas vid en viss temperatur och ett visst tryck?

Kemisk potential

Antag att vi har två system som kan utbyta molekyler med varandra. Antag att omgivande temperaturen, T , är konstant och att $T_1 = T_2 = T$, samt att V_1 och V_2 är konstanta. Åt vilket håll flyttas molekylerna?

Vi har villkoren att Helmholtz fria energi, $F = F_1(T_1, V_1, N_1) + F_2(T_2, V_2, N_2)$, minskar tills den nått minimum (\Leftrightarrow jämvikt), samt att totala partikelantalet, $N = N_1 + N_2$, är konstant. Hittills har vi sagt att

$$F = E - TS$$
$$dF = -SdT - pdV$$

men detta säger inget om partikelförändringar. Villkor för minimum

$$\frac{dF}{dN_1} = 0 \text{ (Observera att } N_1 \text{ är enda variabeln, eftersom } N_2 = N - N_1\text{)}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1}\right)_{T_1, V_1} + \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_1}\right)_{T_2, V_2} = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1}\right)_{T_1, V_1} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2}\right)_{T_2, V_2} = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1}\right)_{T_1, V_1} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2}\right)_{T_2, V_2}$$

Def kemisk potential (μ): $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V}$

Vi har

$$dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}}_{=-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}}_{=-p} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}}_{=\mu} dN$$

$$\Leftrightarrow dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Ändring i energi

$$dE = d(F + TS) = dF + TdS + SdT$$

$$\Rightarrow dE = TdS - pdV + \mu dN$$

Termerna motsvarar tillfört värme (TdS), tillfört mekaniskt arbete ($-pdV$) och tillfört kemiskt arbete (μdN). Vi kan skriva

$$TdS = dE + pdV - \mu dN$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

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

Vi kan alltså skriva kemiska potentialen på olika sätt, nämligen

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

Koexistenskurvor

Betrakta ett ämne i två faser vid given temperatur och givet tryck. Åt vilket håll (fas) går processen?

Villkor: $dG \leq 0$

Jämvikt: G_{min}

För ett system är

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

$$dG = dF + pdV + Vdp = -\underbrace{SdT}_{=0} + \underbrace{Vdp}_{=0} + \mu dN$$

(Not: Ytterligare ett skrivsätt: $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$)

För ett tvåfassystem har vi

$$dG = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_1 - \mu_2) dN_1 \leq 0$$

$$\mu_1 > \mu_2 \Rightarrow dN_1 < 0$$

$$\mu_1 < \mu_2 \Rightarrow dN_1 > 0,$$

d v s material (molekyler) strömmar från fas med högre kemisk potential till fas med lägre kemisk potential. $\mu_1 = \mu_2 \Rightarrow$ jämvikt \Rightarrow koexistenskurva. Vi studerar Gibbs fria energi lite närmre. Eftersom T och p är intensiva variabler, medan N (och V) är extensiv kan vi skriva

$$G(T, p, N) = Ng(T, p),$$

där $g(T, p)$ är Gibbs fria energi för en partikel.

$$\Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = g(T, p)$$

Clausius-Clapeyrons ekvation

Tänk dig ett p - T -diagram med en koexistenskurva mellan två faser, fas 1 och fas 2. Om vi följer koexistenskurvan, vilket samband finns då mellan Δp och ΔT , eller med andra ord, vad är koexistenskurvens lutning? Det gäller att

$$g_1(p, T) = g_2(p, T) \text{ på kurvan.}$$

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

Antag att Δp och ΔT är små. Vi kan då skriva

$$\begin{aligned} g_1(p, T) + \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p \Delta T &= g_2(p, T) + \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p \Delta T \\ \Leftrightarrow \left(\frac{\partial g_1}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_p \Delta T &= \left(\frac{\partial g_2}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_p \Delta T \end{aligned}$$

Vi använder att

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial gG}{\partial p}\right)_{T,N} = \frac{V}{N} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial gG}{\partial T}\right)_{p,N} = -\frac{S}{N} \end{cases}$$

och får

$$\begin{aligned} V_1 \Delta p - S_1 \Delta T &= V_2 \Delta p - S_2 \Delta T \\ \Leftrightarrow \Delta p (V_1 - V_2) &= \Delta T (S_1 - S_2) \\ \Rightarrow \frac{\Delta p}{\Delta T} &= \frac{S_1 - S_2}{V_1 - V_2} \end{aligned}$$

Här är

$$S_2 - S_1 = \frac{L_{12}}{T},$$

där L_{12} är omvandlingsvärmets. Vi kommer då fram till *Clausius-Clapeyrons ekvation*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}$$

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, tisdag 25 november 2003

van der Waals tillståndsekvation (igen)

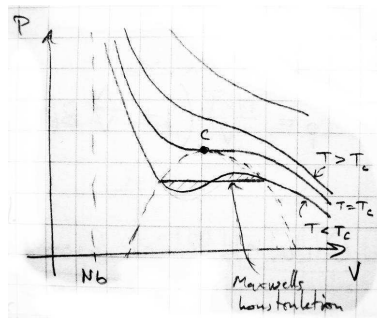
van der Waals tillståndsekvation skrivs, om a och b anges per molekyl,

$$p = \frac{NkT}{V-Nb} - a\frac{N^2}{V^2}$$

och om a och b anges per mol,

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - a\frac{n^2}{V^2}.$$

För $T < T_c$ blir tillståndsekvationen instabil (negativ derivata i ett område). Motsvarande fenomen återfinns faktiskt i naturen, exempelvis underkyllt regn, men är ej det normala. Maxwells konstruktion innebär att man ersätter det instabila området med en horisontell linje så att arean under denna är lika med arean över. (\Leftrightarrow Totalt arbete över området är noll.)



Maxwells konstruktion

Exempel: vatten

För vatten är

$$T_c = 647,4 \text{ K}$$

$$p_c = 209 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Bestäm a och b ! Villkor: vid kritiska punkten är första och andra derivatan av tillståndsekvationen m a p V lika med noll.

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{nRT_c}{(V_c-nb)^2} + \frac{2an^2}{V_c^3} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{nRT_c}{(V_c-nb)^2} = \frac{2an^2}{V_c^3} \quad (1)$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2nRT_c}{(V_c-nb)^3} - \frac{6an^2}{V_c^4} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{2nRT_c}{(V_c-nb)^3} = \frac{6an^2}{V_c^4} \quad (2)$$

Dividerar vi (1) med (2) får vi

$$\frac{1}{2}(V_c - nb) = \frac{1}{3}V_c \Leftrightarrow V_c = 3nb \text{ (Notera att vätskan är ganska tät.)}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} T_c = \frac{8a}{27Rb} \\ p_c = \frac{a}{27b^2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \approx 0,585 \text{ Nm}^4/\text{mol}^2 \\ b = \frac{RT_c}{8p_c} \approx 32,19 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \end{cases}$$

(van der Waals ekvation ger inte hela sanningen, men uppnårligen mycket av den. Till exempel är enligt mätningar även tredjederivatan noll.)

Ur ekvationerna följer ett samband mellan p_c , T_c och V_c :

$$\frac{3nRT_c}{8p_c V_c} = 1$$

Detta är en förutsägelse som vi kan testa med experiment (alla tre kan mätas). Experiment visar att det numeriskt ligger något högre ($\frac{nRT_c}{p_c V_c} \gtrsim \frac{8}{3}$), men ändå förvånansvärt nära.

Skalning

Med variabelsubstitutionerna

$$\tilde{T} = \frac{T}{T_c}, \tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \tilde{V} = \frac{V}{V_c}$$

fås tillståndsekvationen

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right) \left(\tilde{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\tilde{T}$$

Alla gaser följer samma tillståndsekvation enligt van der Waal ("lagen om korreponderande tillstånd"). Det är inte riktigt sant men bra nära sanningen.

Virialutveckling

Med virialutvecklingen kan beskriva alla möjliga tillståndsekvationer

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{N}{V}B(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^2 C(T) + \dots\right)$$

Olika typer av fasomvandlingar

Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T\Delta V}$$

Första ordningens fasomvandlingar kännetecknas av diskontinuiteter i entropi, volym och / eller andra förstaderivator av potentialerna. Ett exempel är flytande helium som vid $T = 2,2 \text{ K}$ har $C_V \rightarrow \infty$. Andra ordningens fasomvandlingar har diskontinuiteter i andraderivator.

Stora termodynamiska potentialen

Termodynamiska identiteten

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

Def stora termodynamiska potentialen (Ω): $\Omega(T, V, \mu) = E - TS - \mu N$

$\Rightarrow d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$ (relaterad till stora kanoniska fördelningen)

Gibbs-Duhems relation

Påminnelse:

$$G = E - TS + pV$$

Slutsats: (här måste jag ha missat något muntligt resonemang, tyvärr)

$$E = TS - pV + N\mu$$

$$\Omega = -pV$$

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, torsdag 27 november 2003

Svartkroppsstrålning

Frekvensspektra som bara beror av T . En svartkropp är en idealisering som absorberar allt ljus som faller på den. Verkliga kroppar absorberar och emitterar ljus i olika kvot.

Introduktion till kvantstatistik

Klassiskt: antagandet var att varje tillstånd en partikel kan befinna sig i hade en medelbesättning, $\bar{n}_i \ll 1$. När detta villkor *inte* är uppfyllt så måste vi använda kvantstatistik.

Antag diskreta enpartikelsystem, $1, 2, \dots, r, \dots$, med energierna $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_r, \dots$. Gasen har N partiklar som fördelar sig på de tillgängliga tillstånden enligt $n_1, n_2, \dots, n_r, \dots$, så att

$$N = \sum_r n_r$$

Två typer av partiklar finns:

- Bosoner (ex fotoner, π -mesoner, ^4He) har ett heltaligt spin och *lyder ej* pauliprincipen.
- Fermioner (ex elektroner, protoner, ^3He) har ett halvtaligt spin och *lyder* pauliprincipen.

Bosoner och fermioner har olika kvantstatistik:

- Bose-Einsteinstatistik (bosoner) (\Rightarrow supraledare)
- Fermi-Diracstatistik (fermioner) (\Rightarrow ledning av ström)

För bosoner kan besättningstalet anta $n_i = 0, 1, 2, \dots$, medan för fermioner endast $n_i = 0, 1$.

Partitionsfunktionen

Energien för en kvantgas

$$E(n_1, n_2, \dots, n_r, \dots) = \sum_r n_r \varepsilon_r \text{ (summa över alla partikeltillstånd).}$$

Partitionsfunktionen blir

$$Z(T, V, N) = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_r n_r \varepsilon_r} \text{ (summa över alla möjliga kofingurationer).}$$

Medelbesättningen för tillstånd i ges som

$$\bar{n}_i = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, \varepsilon_r \neq i} = \frac{\sum_{n_1, n_2, \dots} n_i e^{-\beta \sum_r n_r \varepsilon_r}}{\sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_r n_r \varepsilon_r}}$$

Ljus (elektromagnetisk strålning) bärs av fotoner (som är bosoner). Fotonerna växelverkar extremt lite med varandra vilket medför att de kan betraktas som en ideal gas. Antalet fotoner är *inte* konstant, d v s de kan absorberas och emitteras i olika kvoter. Vi har då

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

men

$$N \neq \sum_i n_i.$$

Partitionsfunktionen för fotoner kan då skrivas

$$Z_{ph}(T, V) = \sum_{n_1}^{\infty} \sum_{n_2}^{\infty} \dots e^{-\beta \sum_r n_r \varepsilon_r}$$

Detta kan skrivas som en produkt av summer. Exempel med två tillstånd:

$$Z = \sum_{n_1}^{\infty} \sum_{n_2}^{\infty} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2)} = \prod_{r=1}^2 \sum_{n_r}^{\infty} e^{-\beta n_r \varepsilon_r}$$

d v s

$$Z_{ph}(T, V) = \prod_{r=1}^{\infty} \sum_{n_r} e^{-\beta n_r \varepsilon_r},$$

där varje term i produkten är en geometrisk serie ($\varepsilon_r > 0$),

$$\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta n_r \varepsilon_r} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_r}}$$

$$\Rightarrow Z_{ph}(T, V) = \prod_{r=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon_r}}.$$

Vad är medelbesättningen, \bar{n}_i , av ett givet tillstånd, i ?

$$\ln Z_{ph} = -\sum_{r=1}^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta n_r \varepsilon_r})$$

$$\bar{n}_i = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_i} \right)_{T, \varepsilon_r \neq i} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_i} - 1}$$

Vi behöver svartkroppsstrålningens energifördelning och vet att fotonergin är $\varepsilon = \hbar\omega$ och impulsen är $p = \frac{\hbar\omega}{c}$. Fotoner har två polarisationsriktningar. Tillståndstätheten för fotoner i volymen V ,

$$f(p)dp = V \frac{4\pi p^2}{h^3} dp$$

$$\Rightarrow f(\omega)d\omega = 2V \frac{4\pi \hbar^3 \omega^2}{h^3 c^3} d\omega = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega$$

Antalet fotoner med impulsen (frekvensen) mellan ω och $\omega + d\omega$ är

$$dN_\omega = \bar{n}_\omega f(\omega)d\omega = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \cdot \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_i} - 1}$$

Motsvarande energi är

$$dE_\omega = \hbar\omega dN_\omega = V \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\beta \varepsilon_i} - 1}$$

Energitätheten

Energitätheten

$u(\omega, T)d\omega = \frac{dE_\omega}{V}$
ger *Plancks strålningslag*

$$\frac{dE_\omega}{V} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Total energitätthet ger *Stefan-Boltzmanns lag*

$$u(T) = \int_0^\infty d\omega u(\omega, T) = aT^4$$

$$a = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3}$$

Stefan-Boltzmanns konstant

$$\sigma = \frac{c}{4} a = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ erg cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4}$$

Historik

Stefan fann lagen experimentellt (1874). Boltzmann fann teoretiskt T^4 -beroendet, men kunde inte förklara konstanten a .

Penzias och Wilson (IBM) fann att universum har en bakgrundsstrålning som motsvarar temperaturen 2,7 K.

Fotogasens termodynamiska egenskaper

Helmholtz fria energi

$$F(T, V) = -kT \ln Z_{ph}(T, V) = \frac{VkT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

Med variabelsubstitutionen

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

fås

$$F(T, V) = \frac{Vk^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = -\frac{1}{3} aVT^4$$

Med Helmholtz fria energi kan vi nu uttrycka entropin, trycket och energin för fotogasen:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3} aVT^3$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{3} aT^4$$

$$E = F + TS = aVT^4$$

Detta ger oss att

$$p = \frac{1}{3} \frac{E}{V},$$

vilket kan härledas från Maxwells ekvationer.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, måndag 1 december 2003

Frågestund

Partitionsfunktionen (=tillståndssumman)

$$Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT},$$

där i är ett index (kvanttal) som numrerar tillstånden för systemet och ε_i är energin för tillståndet i , funktion av V och N . Sannolikheten att finna systemet i tillståndet i är

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_i/kT}$$

Helmholtz fria energi

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

Obs! Det finns ett par länkar på hemsidan till paper som får medhavas på tentan.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, tisdag 2 december 2003

Stor kanonisk ensemble

Tidigare var $N = \sum_i n_i$ ett randvillkor, men om E och N kan fluktuera i delsystemet införs kemiska potentialen μ .

- Mikrokanonisk ensemble
 S (entropi), Ω (statistisk vikt): $S = k \ln \Omega$
- Kanonisk ensemble
 $F(T, V, N)$ (Helmholtz fria energi), $Z(T, V, N)$ (partitionsfunktionen): $F = -kT \ln Z$
- Stor kanonisk ensemble
 $\Omega(T, V, \mu)$ (stora termodynamiska potentialen), $\mathcal{Z}(T, V, \mu)$ (stora partitionsfunktionen): $\Omega = -kT \ln \mathcal{Z}$

Stora partitionsfunktionen $\mathcal{Z}(T, V, \mu)$

Låt delsystem och värmebadet ha N_0 partiklar, volymen V_0 och energin E_0 . Delsystemet har konstant volym, V , men ett variabelt antal partiklar, N . För varje N så kan systemet befinna sig i en hierarki av energitillstånd

$$E_{N,1} \leq E_{N,2} \leq \dots \leq E_{N,r} \leq \dots$$

$E_{N,r}$ är energitillstånd med N partiklar i systemet. För att hitta sannolikheten, $P_{N,r}$, dvs sannolikheten att delsystemet befinner sig i tillstånd $E_{N,r}$, ser vi på statistiska vikten för värmebadet

$$\Omega_2(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N)$$

A priori är varje tillstånd lika sannolikt vilket medför att

$$P_{N,r} = konst \cdot \Omega_2(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N)$$

eller med hjälp av entropin

$$P_{N,r} = konst \cdot e^{S_2(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N)/k}$$

Om värmebadet är mycket större än delsystemet kan man serietveckla S_2 så att

$$S_2(E_0 - E_{N,r}, V_0 - V, N_0 - N) = \left(S_2(E_0, V_0, N_0) - \frac{\partial S_2}{\partial V_0} V \right) - \frac{\partial S_2}{\partial E_0} E_{N,r} - \frac{\partial S_2}{\partial N_0} N.$$

Definitioner:

$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_2}{\partial E_0}$ (värmebadets temperatur - vid jämvikt även delsystemets temperatur)

$\mu = -T \frac{\partial S_2}{\partial N_0}$ (värmebadets kemiska potential - vid jämvikt även delsystemets)

Om vi bakar in de första två termerna i serieutvecklingen av S_2 i konstanten kan vi skriva

$$P_{N,r} = C \cdot e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}.$$

Normalisering ger

$$C = \frac{1}{\sum_{N,r} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}}.$$

Def stora partitionsfunktionen (\mathcal{Z}): $\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N,r} e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}$

$\Rightarrow P_{N,r} = \frac{e^{\beta(\mu N - E_{N,r})}}{\mathcal{Z}}$ (Gibbs fördelning, att jämföras med Boltzmannfördelningen)

Tillbaka till kvantstatistiken

Ett systems tillstånd beskrivs av en uppsättning besittningstal, n_1, n_2, \dots , av energier, $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. I detta tillstånd har vi $N = \sum_i n_i$ partiklar och energin $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$. Vi sätter in i \mathcal{Z} :

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N,r} e^{\beta(\mu \sum_i n_i - \sum_i n_i \varepsilon_i)} = \prod_{n_1, n_2, \dots} e^{\beta(\mu n_i - n_i \varepsilon_i)},$$

där n_i kan vara 0, 1, 2, ... om partiklarna är bosoner, men bara 0 eller 1 om partiklarna är fermioner.

$$P_{N,r} = P(n_1, n_2, \dots) = \frac{e^{\beta[\mu(n_1+n_2+\dots) - (n_1\varepsilon_1+n_2\varepsilon_2+\dots)]}}{\mathcal{Z}} \\ = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_1)n_1} \cdot e^{\beta(\mu-\varepsilon_2)n_2} \dots}{\mathcal{Z}}$$

Stora partitionsfunktionen kan också skrivas

$$\mathcal{Z} = \prod_{i=1}^{\infty} \mathcal{Z}_i, \text{ där } \mathcal{Z}_i = \sum_{n_i} e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i} \\ \Rightarrow P(n_1, n_2, \dots) = \prod_{i=1}^{\infty} P(n_i), \text{ där } P(n_i) = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i}}{\mathcal{Z}_i}$$

Gibbs sannolikhetsfördelning kan faktoriseras i termer som beror på enpartikeltillstånden, ε_i , och dess besättning, n_i . Dessa är oberoende av de andra möjliga enpartikeltillstånden. För fermioner är $n_i = 0, 1$ och därmed är

$$\mathcal{Z}_{i,fermion} = 1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}.$$

För bosoner måste vi välja μ så att $\mu < \varepsilon_i$ för att

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i} e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i} = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}$$

ska konvergera medelbesättningen \bar{n}_i av tillstånd i kan beräknas som

$$\bar{n}_i = \sum_i n_i P_i = kT \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

För de båda fördelningarna blir \bar{n}_i som följer:

- Fermi-Diracfördelning (fermioner): $\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)} + 1}$
- Bose-Einsteinfördelning (bosoner): $\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)} - 1}$

Klassisk gräns

För klassisk gräns krävs $\bar{n}_i \ll 1$ för alla tillstånd. För FD och BE är medelbesättningen liten ($\ll 1$) om

$$e^{\beta\mu} \gg 1,$$

där vi valt alla energier, $\varepsilon_i \geq 0$. Om detta är uppfyllt så gäller både för FD och BE att

$$\bar{n}_i = e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)} \text{ för alla } i.$$

(FD, BE) \Rightarrow Maxwell-Boltzmannstatistik.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, torsdag 4 december 2003

(Jag fick endast med andra timmen av föreläsningen.)

Elektronernas del i en metalls värmekapacitans

Hade

$$c_V(T) = \alpha T^3 + \gamma T$$

vid låga temperaturer. T^3 -termen kom från gittervibrationer. T -termen tillkommer hos metaller. Samtidigt hade vi Dulong-Petits lag

$$c_V \sim 3k$$

vid höga temperaturer. Eftersom det är excitationerna som spelar roll har vi uppskattningsvis

$$E \sim N_{ex} kT = \frac{3}{2} N k \frac{T^2}{T_F},$$

där N_{ex} är antal excitationer och kT en typisk energi. Vi får

$$c_V = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} \sim 3k \frac{T}{T_F},$$

d v s elektronernas bidrag till värmekapaciteten är linjär i T och ger ett mycket litet bidrag vid höga temperaturer eftersom $T \ll T_F$ vid rumstemperatur. Detta är en uppskattning. För att beräkna c_V måste vi ta hänsyn till hur μ beror av T . Vi måste räkna

$$N = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{f(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$$

och

$$E(T) = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\varepsilon f(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$$

I uppgift 11.2 visar man

$$\int_0^\infty d\varepsilon \frac{\phi(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \int_0^\mu d\varepsilon \phi(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{d\phi(\mu)}{d\mu} + \mathcal{O}[(kT)^4] \text{ (Sommerfeldutveckling)}$$

Denna utveckling ger med ekvationen för N att

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

För $E(T)$ får vi (med $\phi(\varepsilon) = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F^{3/2}} \varepsilon^{3/2}$)

$$\begin{aligned} E(T) &\approx \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F^{3/2}} \left[\int_0^\mu d\varepsilon \varepsilon^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} \varepsilon^{1/2} \right] \\ &= \left\{ \int_0^\mu d\varepsilon \rightarrow \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon + \int_{\varepsilon_F}^\mu d\varepsilon \right\} \\ &= \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F^{3/2}} \left[\frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2} + (\mu - \varepsilon_F) \varepsilon_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{3}{2} \varepsilon_F^{1/2} \right] \\ &= \frac{3}{5} N \varepsilon_F + \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F^{3/2}} \left[(\mu - \varepsilon_F) \varepsilon_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{4} (kT)^2 \varepsilon_F^{1/2} \right] \end{aligned}$$

Insättning av μ ger

$$E(T) = E_0 + N \frac{\pi^2}{4} \frac{(kT)^2}{\varepsilon_F}$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} k \frac{kT}{\varepsilon_F} = \frac{\pi^2}{2} k \frac{T}{T_F} \approx 4,5 k \frac{T}{T_F}$$

För låga T :

$$\frac{c_V^{tot}(T)}{N} = \underbrace{Z \frac{\pi^2}{2} k \frac{T}{T_F}}_{\text{elektronerna}} + \underbrace{\frac{12}{5} \pi^4 k \left(\frac{T}{T_D} \right)^3}_{\text{fononerna}}$$

(Z är antalet valenselektroner per atom och fononer är detsamma som ljudmoder, d v s de viktigaste vibrationerna.)

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, måndag 8 december 2003

Bose-Einsteinkondensering

På grund av Pauliprincipen kan högst en fermion ha ett visst tillstånd. För bosongaser gäller inte detta och vid mycket låga temperaturer kan en makroskopisk del befinna sig i lägsta tillståndet (grundtillståndet). Einstein förutspådde, med hjälp av Boses statistik att bosoner under yttre omständigheter kan kondenseras till en ny fas vid låga temperaturer. Fritz London visade att flytande ^4He vid $T = 2,17\text{ K}$ möjligen genomgår en sådan fasövergång. För $T < 2,17\text{ K}$ är ^4He en supervätska med supraflytande egenskaper, dvs ingen viskositet.

På 1990-talet (1995) hittade man Bose-Einsteinkondensering (BEC) i tunna gaser, i ^{87}Rb vid 170 nK, vilket ledde till Nobelpris 2001.

I supraledare, elektrisk ledning utan resistans, har elektronerna genom en indirekt växelverkan via gittervibrationer, fononer, kondenserats i Cooperpar (bundet tillstånd av två elektroner till något som är väldigt likt BEC). Egenskaperna hos en Bosegas ges av

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1} > 0 \text{ för alla tillstånd } s. \text{ (Notera minustecknet i nämnaren!)}$$

Nämnaren kan vara lika med noll om $\beta(\varepsilon_s - \mu) = 0$. Väljer vi energiskalan så att $\varepsilon_1 = 0$ (lägsta tillståndet) får vi att $\mu < 0$ för att alla $n_s > 0$. För att bestämma μ tittar vi på totala antalet partiklar i gasen.

$$N = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1}$$

Med hjälp av tillståndstätheten

$$g(\varepsilon) = V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}$$

skriver vi på integralform

$$N = V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1}$$

Om vi har konstant täthet, $\frac{N}{V}$, får vi

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1} = \text{konst.}$$

Om vi varierar temperaturen måste vi justera μ så att integralen hålls konstant. Speciellt gäller om T minskar att $|\mu|$ minskar. Vi definierar temperaturen där $\mu = 0$ som T_c genom integralen

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\beta_c \varepsilon} - 1} = \left(\frac{1}{\beta_c}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1} \sim \frac{\sqrt{\pi}}{2} 2,61 (kT_c)^{\frac{3}{2}} = \text{konst}$$

$$\frac{N}{V} = 2,61 \left(\frac{2\pi}{h^2} mkT_c\right)^{\frac{3}{2}}$$

Betydelsen av T_c är att man för $T < T_c$ inte kan sänka temperaturen vidare med konstant täthet. *Något är fel!* Felet är att $g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$ ger grundtillståndet $\varepsilon_1 = 0$ vikten noll, trots att vi med en bosongas kan sätta obegränsat antal partiklar där. Vi måste därför vara försiktiga då vi ersätter summan med integral. Vad man bör göra är att man separerar ut grundtillståndet och skriver

$$N = \underbrace{\frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}}_{\text{partiklar i GS}} + V \underbrace{\frac{2\pi}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1}}_{\text{andra tillst}}$$

För $T < T_c$ går integralen som $N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$. Vad är då antalet partiklar, N_i , i grundtillståndet (GS)? För $T > T_c$ är $N_1 \approx 0$. För $T < T_c$ gäller

$$N \sim N_1 + N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\Rightarrow N_1 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

Vid $T = 0$ är härmed alla partiklarna i GS. Vid $T = T_c$ genomgår bosongasen en kondensering in i GS. Detta är en sorts fasövergång och det sker samtidigt överallt i gasen. T_c kallas degenerationstemperaturen eller kondensationstemperaturen.

Termodynamik (för kondenserad bosongas)

Eftersom $\varepsilon_1 = 0$ bidrar endast exciterade bosoner till energin, som kan uppskattas till

$$E = N_{\varepsilon > 0} kT = Nk \frac{T^{\frac{5}{2}}}{T_c^{\frac{5}{2}}} \text{ för } T < T_c.$$

Värmekapaciteten

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{5}{2} Nk \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Exakt fås dessa genom att beräkna integralen för E

$$\Rightarrow C_V = 1,93 Nk \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Från tidigare vet vi att för $T \gg T_c$ gäller

$$C_V = N \frac{3}{2} k$$

^4He

^4He övergår från gas till vätska vid 4,2 K. Den låga kokpunkten beror på hög nollpunktsenergi

$$\sim \frac{h^2}{2m a^2}, \quad a \text{ avstånd mellan atomerna,}$$

samt att van der Waalskrafter mellan atomerna är mycket svag. Vid $T_\lambda = 2,17$ K övergår vätskan till en supravätska. Det är ej regelrätt BEC p g a att den beror på växelverknings mellan atomer.

Krav på BEC

För BEC krävs att

$$kT < kT_c = \frac{1}{\pi(2,61)^{\frac{2}{3}}} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

Def termiska längden (λ_{th}): $\lambda_{th} = \left(\frac{h^2}{2mkT}\right)^{\frac{1}{2}}$

Med definitionen av termiska längden och medlavståndet $l = \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ får vi

$$\frac{\lambda_{th}}{l} > 2,61^{\frac{1}{3}}.$$

Atomernas vågfunktioner har alltså ett överlapp.

Termodynamik och statistisk fysik

Föreläsning, torsdag 11 december 2003

Frågestund

Vad är tillståndsfunktioner och vad är de bra för?

Tillståndsfunktioner är storheter som bara beror av systemets termodynamiska tillstånd (tillståndsvariabler, p, T, \dots). Exempel på tillståndsfunktioner kan vara E, H, F, G, V, \dots . Exempel på icke-tillståndsfunktioner är värme och arbete.

Vilka approximationer görs i debyemodellen?

- Harmoniska approximationen, d v s man approximerar krafterna med fjädrar.
- Linjär approximation av ω som funktion av k , d v s man säger att $\omega = c_s k$.

Gummiband

(Problem 10, decembertentan 2002)

En tyngd med massan m hänger i ett gummiband som därmed har längden L . Uppgiften är att finna sambandet mellan m och L .

Vi tänker oss gummibandet som en kedja med N länkar. Vi förenklar ytterligare och säger att varje länk bara kan peka uppåt eller nedåt. Energi för systemet är

$$E = -mgL.$$

Längden är

$$L = N_{ned}a - N_{upp}a,$$

där N_{ned} är antal nedåtriktade länkar och N_{upp} är antal uppåtriktade länkar. Energin blir nu

$$E = -mgaN_{ned} + mgaN_{upp}.$$

Vi kan se systemet som sammansatt av N st oberoende element, som vardera kan ha energin $\varepsilon = \pm mga$. Tillståndssumman är

$$Z = \sum_i e^{-E_i/kT},$$

där

$$E_i = E_{1i_1} + E_{2i_2} + \dots + E_{Ni_N}$$

är energin för hela systemet.

$$\begin{aligned} \Rightarrow Z &= \sum_{i_1} e^{-E_{1i_1}/kT} e^{-E_{2i_2}/kT} \dots e^{-E_{Ni_N}/kT} \\ &= \sum_{i_1} e^{-E_{1i_1}/kT} \sum_{i_2} e^{-E_{2i_2}/kT} \dots \sum_{i_N} e^{-E_{Ni_N}/kT} \end{aligned}$$

$$= (e^{mga/kT} + e^{-mga/kT})^N$$

Helmholtz fria energi

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln (e^{mga/kT} + e^{-mga/kT})$$

Observera att $F = NF_1$, eftersom delsystemen är oberoende av varandra.

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \ln (e^{mga/kT} + e^{-mga/kT}) - N \frac{mga}{T} \tanh \frac{mga}{kT}$$

$$E = F + TS = -Nmg a \tanh \frac{mga}{kT}$$

Men vi har redan att $E = -mgL$ vilket betyder att

$$L = Na \tanh \frac{mga}{kT} = Na \tanh \frac{fa}{kT},$$

där $f = mg$ är kraften varmed tyngden verkar på gummibandet. Om $fa \ll kT$ så är $\tanh \frac{fa}{kT} \approx \frac{fa}{kT}$ och vi får

$$f = \frac{kT}{Na^2} L = k_f L,$$

där k_f är gummibandets fjäderkonstant. Notera att $L \sim \frac{1}{T}$, vilket betyder att då temperaturen ökar krymper gummibandet.