

TERMO

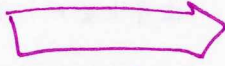
110829
Göran Wahnström

EX. Stirlingmotor, växthuseffekt, e^- i en metall,
kylskåp, is under skridskon, blanda H_2O , glukol
fryser $-40^\circ C$

MIKRO -

många variabler

STATISTISK



FYSIK

1. kvantmek.

$$\Psi(x_1, \dots, x_F)$$

2. klassiskt

frihetsgrader /
STORT!

$$q_1, \dots, q_F, p_1, \dots, p_F$$

MEKANIK

ex. beräkna hur ngt

rör sig, har vågekv

kan lösa med.

MAKRO - TILLSTÄND

få variabler

termodyn.

$$P, V, N, T, \dots$$

TERMODYNAMIK

fåtal räcker! ex.

för en gas, beskriva

vårt grundläggande antagande i s.f.:

för isolerat system i termisk jämvikt:
alla tillgängliga mikrotillstånd
lika sannolika

Avogadro's

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$$

närmare ∞ än 10 så det
funger 

TERMODYNS HUVUDSATSER:

delar upp energiöverföring, WHY?

$$1. \Delta U = Q + W$$

energi
in

värme arbete

isolerat: $\Delta U = 0$

energikonservering

$$2. \Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

entropi

inget W!

tillförd
värme

temp.

isolerat: $\Delta S \geq 0$
dvs $Q=0$ då

ökar,
eller konstant
ej konserverad

"när entropin ökat är det kört"

dvs, vi kommer
ej tillbaka

?!

svårt att förstå

Daniel V. Schroeder "An Introduction to Thermal Physics"

kap 1-3, 4-5, 6-7 : 3 delar i kursen

HJÄLP: sammanfattning, del 1-3

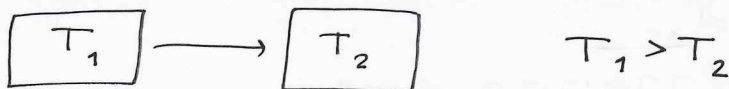
2 DUGGOR: 4 frågor, ej hjälp, bonus på tentan
14/9 och 3/10

ANMÄL dig till labben! efter LV 2 ungefär

ENERGIBEGREPPET.

temperatur

ett mått på förmågan att spontant avge energi till omgivningen. \rightarrow dvs P, V, N, T ändras ej i tiden vid termisk jämvikt gäller att temp. är lika



IDEALA GASLAGEN: $PV = nRT$

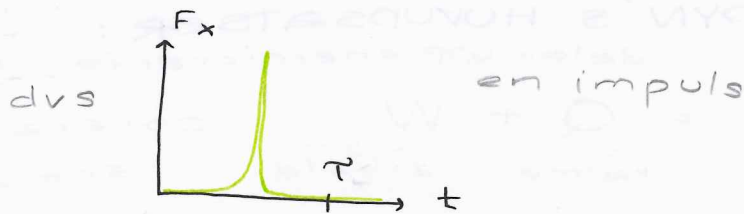
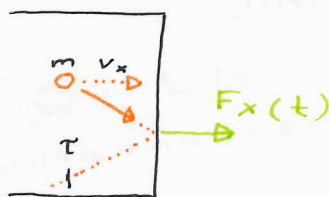
gäller för gaser (i den klassiska gränsen) då växelverkan mellan molekylerna kan försummas.

$N = n N_A$ ger då

$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ $k = \frac{R}{N_A}$
 $R = 8.31 \text{ J/mol K}$

$PV = NkT$

tryck

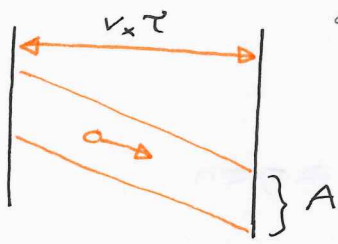


överförd impuls (elastisk kollision)

i kollisionen är ju acc. motriktad (motsatta krafter)

$$m \Delta v_x = - \int_0^\tau F_x(t) dt$$
$$m (-v_x - v_x) = - \int_0^\tau F_x(t) dt$$
$$\int_0^\tau F_x(t) dt = 2 m v_x$$

antal partiklar som kolliderar under tiden τ per areaenhet A



dvs. de kommer att hinna fram!
inom tiden τ , om alla samma v_x

antag att alla har samma x-hastighet, $\pm v_x$

$$N_c = A v_x \tau \frac{1}{2} \frac{N}{V}$$

hälften \rightarrow
åt rätt håll,
hälften fel \rightarrow medelkraften

vi integrerar över
medel, till tiden τ

vi har $\vec{F}_x \tau = 2 m v_x$

trycket

$$P = \frac{\vec{F}_x \cdot N_c}{A} = \frac{2 m v_x}{\tau} \frac{A v_x \tau N}{2 V} \frac{1}{A} = m v_x^2 \frac{N}{V}$$

beror på
täthet hos gas
hastighet
(hårdare
oftare)

partiklarna kan ha olika hastighet

$$N \overline{v_x^2} = \sum_i N_i v_{x_i}^2 = \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2 = N \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2 \right)$$

$= N \overline{v_x^2}$ (medel-) trycket

**VIKTAT
MEDEL-
VÄRDE
JU!**

$$P = \frac{N}{V} m \overline{v_x^2}$$

detta då genom
klassisk mekanik!

KRÄVS ÄVEN HÄR: ϵ växel-
verkan

jmf m. ideala gaslagen

$$\frac{N}{V} m \overline{v_x^2} = \frac{NKT}{V} \quad \text{dvs}$$

$$\frac{m \overline{v_x^2}}{2} = \frac{kT}{2}$$

gör i
y, z också

$$\overline{E_{kin}} = 3 \frac{kT}{2} \quad \text{där} \quad E_{cl} = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

FRI PARTIKEL I EN LÅDA.

Klassiskt:

$$E_{cl} = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) = \frac{P^2}{2m}$$

rörelsemängd

$$\overline{E_{cl}} = 3 \frac{kT}{2} \quad \text{m.h.a. ideala gaslagen}$$



Kvantmekaniskt:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

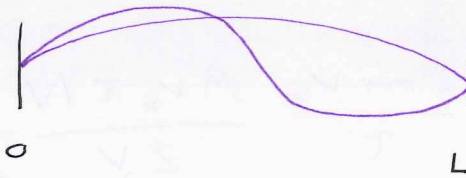
$$n_x, n_y, n_z \in \{1, 2, 3, \dots\}$$

de Broglie relationen

om beskriva partikel som våg, begränsningar!

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

vågbeskrivning



alltså

randvillkoren ger oss

$$n \frac{\lambda}{2} = L \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}$$

våglängd har bara vissa värden

uppräknliga tillstånd

$$P_n = \left(\frac{h}{2L}\right) n \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



$$\frac{P_x^2}{2m} \rightarrow \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L}\right)^2 n_x^2$$

energi tillåten för partikel i rummet!

typisk energiuppsplittning:

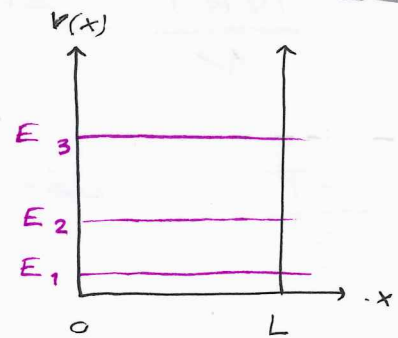
$$k\theta_{trans} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L}\right)^2$$

$kT \approx 25 \text{ meV}$ vid $T \approx 300 \text{ K}$

se på hur ^{stort} avstånd är!

translation rörelse: alltid klassiskt vid rumstemp

e^- i litet rum (nm) känner av energi!



Likafördelningslagen

110831

för system i klassiska gränsen:

medelvärde av varje ober. kvad. term i uttrycket för energin är lika med $\frac{kT}{2}$.

såna termer = frihetsgrader

dvs. $\frac{\overline{mv_x^2}}{2} = \frac{kT}{2}$

$$E = \frac{mv_x^2}{2} + \frac{mv_y^2}{2} + \frac{mv_z^2}{2}$$

kan beskriva både klassiskt & kvantmek.

EX. fripartikel i en låda p, q mer generellt

klassiskt: $\overline{E_{cl}} = \frac{3kT}{2}$

$$E_{cl} = \frac{p^2}{2m}$$

kvantmekaniskt:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$n_x, n_y, n_z \in \{1, 2, 3, \dots\}$

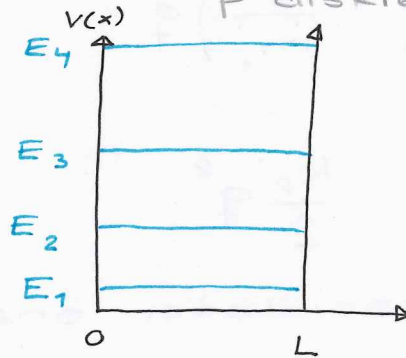
Antar inte alla värden, p diskret

$p = \frac{h}{\lambda}$
de Broglie kopplar ihop våg & partikel

typisk energiuppdelning

$$k\theta_{trans} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2$$

fiktiv temp jmf verkl. temp



TUMREGEL:

$kT \sim 25 \text{ MeV}$ $T \sim 300 \text{ K}$ dvs är energin nog?

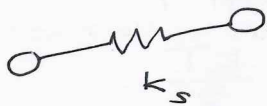
om sen $\theta_{trans} \gg T$: kvantmekanik viktigt

$\theta_{trans} \ll T$: kvantmekanik "oviktigt"

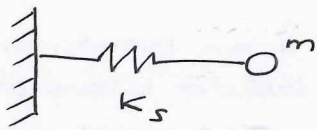
molekylen kan också vibrera

VIBRERANDE TVÅATOMIG MOLEKYL

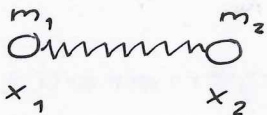
klassisk beskrivning:



$$m\ddot{x} = -k_s(x - R_0)$$
$$\omega = \sqrt{\frac{k_s}{m}} \quad \omega = 2\pi f$$



molekyl



$$m_1\ddot{x}_1 = k_s(x_2 - x_1 - R_0)$$

$$m_2\ddot{x}_2 = -k_s(x_2 - x_1 - R_0)$$

$$q = x_2 - x_1 - R_0$$

$$\ddot{q} = \ddot{x}_2 - \ddot{x}_1$$

vi inför dem
så vi får ekv. i det väl.

$$\ddot{q} = -k_s\left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1}\right)q$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$E_{cl} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{k_s}{2}q^2$$

harmonisk oscillator snackar vi ju om.

kvantmekaniskt:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)hf \quad f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{\mu}}$$

typisk energisplitt: $k\Theta_{vib} = hf$

$$k\Theta_{vib} = hf$$

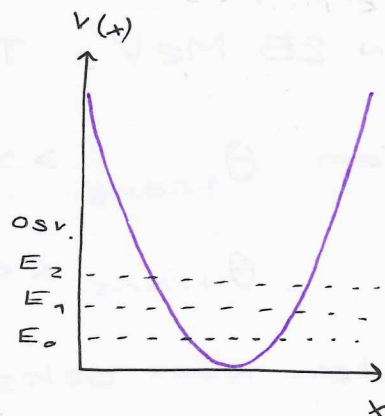
vill veta frekvens!

så kolla: är det relevant eller kan ta klassiskt?

vid RUMSTEMP:

transl. : ALLTID klassiskt

vibration : kvantmekaniskt



om mer energi, ex. syre så vibrerar inte, de orkar inte då!

klassiskt kan ju vibrera m. vilken E som helst, men krantmek. har ej tillräckligt!

ROTERANDE MOLEKYL.

Klassiskt: rörelsemängdsmoment $I = \mu R_0^2$ massan \times avstånd²
 ungefär 1 Ångström!
 $E_{cl} = \frac{1}{2I} (J_x^2 + J_y^2)$; $I = \mu R_0^2$ roterar ej
 tröghetsmoment mellan kärnorna kring alla 3
 $\overline{E}_{cl} = \frac{2kT}{2}$ fortförande kinetisk energi. axlar, bara 2!

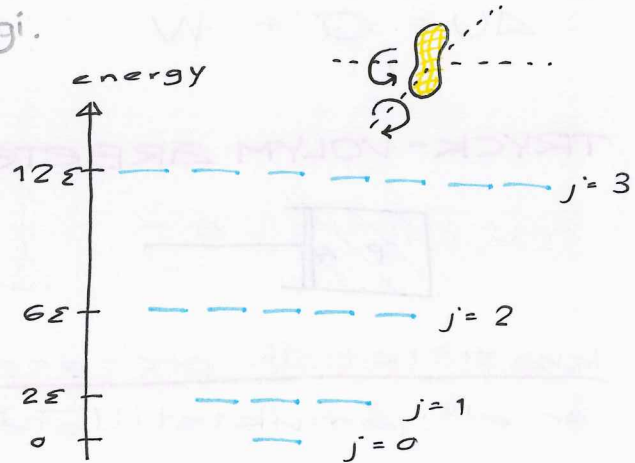
Krantmekaniskt:

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad g_j = 2j+1$$

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

typisk energiuppsplittr:

$$k\theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I} = \epsilon$$



degenererad: dvs. kan rot på ex. 3 olika sätt, räkna tillstånd dvs 3 st.

O_2 roterar i rummet, väsentligen klassiskt.

N_2

SAMMANFATTNING.

för idealgas: $PV = NkT$

energin $U = Nf \frac{kT}{2}$
 bidrag från de olika frihetsgraderna
 # molekyler \times vgl

$f = 3$ He, Ne helt symm. då vgl ej rot.

$f = 5$ O_2, N_2, NO, \dots

frihetsgrader: # ober. kvadratiske termer

O_2 ex, translatera i 3 riktn. rotera i 2 riktn.

vibrerar ej!

VÄRME & ARBETE

förknippat just med en process!

Arbete: "ordnad" energiöverföring, justerar energinivåer
t.ex tryck in kolv, ändrar L , dvs ändrar \int
reversibelt då, mer statistik

Värme: "oordnad" energiöverföring, orsakas av att
system & omgivning har olika temp.
ej reversibelt

FÖRSTA HUVUDSATSEN:

$$\Delta U = Q + W$$

isolerat: $\Delta U = 0$

TRYCK-VOLYM ARBETE.



$$W = F \Delta x$$

krasistatisk process = där varje mellantillstånd
är ett jämviktstillstånd.

om man trycker lagom långsamt, väldef. tryck
för såna ovan



$$W = -P \Delta V$$

iom ändring i volym

tillfört
arbete positivt!

integrera
över
volymen

om tillför blir volym
mindre dvs. $W > 0$

$$W = - \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} P(V) dV$$

arbetsmängd kan ej ett
system "innehålla",
utan just process!

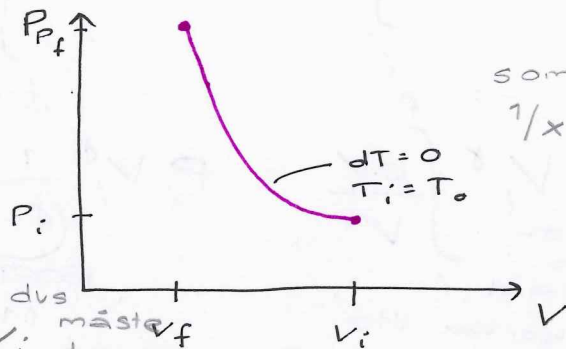
i) isoterm process $dT=0$ konstant temp. alltså

måste kyla då om trycker in, ändrar V

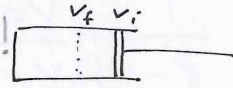
$$W = - \int_i^f P(V) dV = - \int_i^f \frac{NKT}{V} dV$$

$$= -NKT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = NKT_0 \ln \frac{V_i}{V_f}$$

är ju lika med värmen, dvs måste ta bort så mkt!



som en $1/x$ kurva



här **PV = konstant** $W > 0$! gött mos

ii) adiabatisk process $Q=0$ utan att tillåta någon värmeöverföring med $Q=0$

$$\Delta U = W \text{ alltså.}$$

ideal gas,

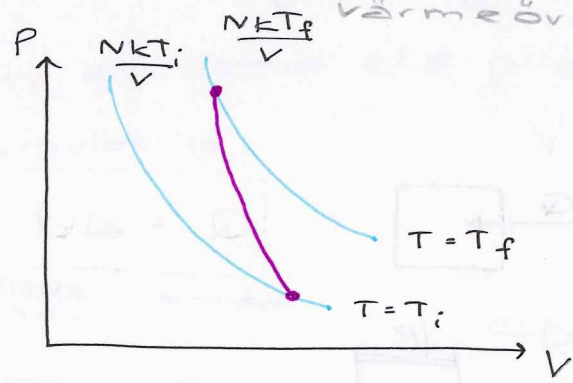
$$U = NfKT \text{ använder vi}$$

$$\underbrace{NfK \Delta T}_{\Delta U} = - \underbrace{P \Delta V}_W$$

$$NfK \Delta T = - \frac{NKT}{V} \Delta V$$

$$\frac{f}{2} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

$$\frac{f}{2} \int_i^f \frac{dT}{T} = - \int_i^f \frac{dV}{V}$$



$$\frac{f}{2} \ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{V_i}{V_f}$$

$$\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{f}{2}} = \ln \frac{V_i}{V_f}$$

ger oss $\left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{f}{2}} = \frac{V_i}{V_f}$

detta alltså lika i slut- och starttillstånd!!

problem: om ändrar T så mkt att f ändrar sig då.

$$V_f T_f^{\frac{f}{2}} = V_i T_i^{\frac{f}{2}}$$

$$VT^{f/2} = \text{konstant}$$

eller $V \left(\frac{PV}{Nk} \right)^{f/2} = \text{konstant}$

$$V^{1+f/2} P^{f/2} = \text{konstant}$$

$$PV^\gamma = \text{konstant}$$

$$\gamma = \frac{f+2}{f}$$

$$W_{i \rightarrow f} = - \int_i^f P(V) dV = - \int_i^f \frac{\text{konst.}}{V^\gamma} dV$$

$$= - P_i V_i^\gamma \int_i^f \frac{dV}{V^\gamma} = P_i V_i^\gamma \frac{1}{\gamma-1} \left[V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1} \right]$$

sätter som konstant i förkortar lite

BORT MED MINUSET HÄR.

$$= P_i V_i \frac{1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{-\gamma+1} - 1 \right] = NkT_0 \frac{1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

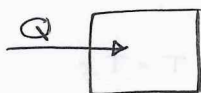
ENTALPI.

$$H \equiv U + PV$$

(lämplig att använda vid processer med $dP=0$)

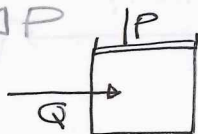
(i) ΔV

ej volymändring alltså



$$Q = \Delta U \text{ om } \Delta V = 0 \text{ inget arbete!}$$

(ii) ΔP



$$Q = \Delta U + \underbrace{P \Delta V}_{-W}$$

men då $\Delta P = 0$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V \text{ (+} V \Delta P \text{)}$$

in för ändringen i volymen!

dvs.

$$Q = \Delta H \text{ om } \Delta P = 0$$

värmekapacitet C

$$Q = C \Delta T$$

$$C_v = \frac{Q}{\Delta T} \text{ om } \Delta V = 0$$

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T} \text{ om } \Delta P = 0$$

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

konstant

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

för idealgas:

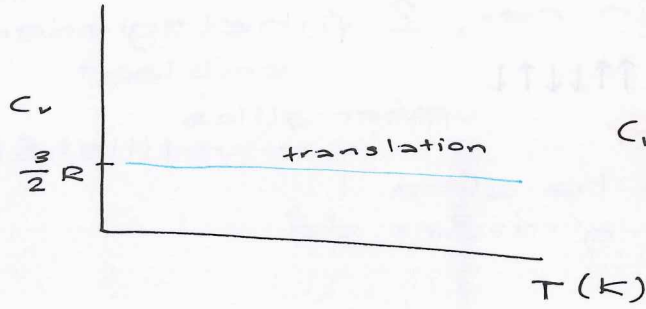
$$C_v = \frac{Nfk}{2} \quad \text{iom deriv. m.a.p } T!$$

$$= nR \frac{f}{2} \quad \text{om system endast translaterar}$$

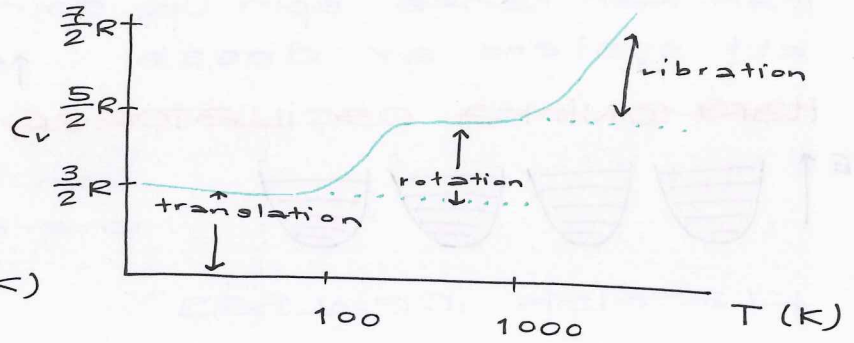
$$f = 3!$$

$$\text{dvs } \frac{3}{2} R / \text{mol}$$

för He:



för H_2 :



hur kan fast ämne ta upp energi?

atomer sitter ihop, vibrerar i 3 riktn.



ENTROPIBEGREPPET.

2a HUVUDSATSEN: $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$ isolerat: $\Delta S \geq 0$

irreversibla: temp. utjämning, fri expansion



värme flyttas



spontant

energin lika

entropin ökar

sker inte spontant, man ser inte omvänt

TVÅNIVÅSYSTEM.

man kan tänka spin upp, spin ner, 2 frihetsgrader, ett system av dessa

som ^{makro}pekar upp i magnet ex.



enklast

HARMONISKA OSCILLATORER

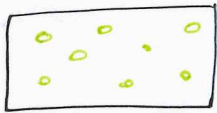
upp/ner olika

mikrotillstånd



kan ha olika energinivåer då

KLASSISK IDEALGAS



mer frihetsgrader

multiplicitet: antal sätt man kan skapa makro med mikro

TVÅNIVÅ

på hur många sätt välja n spin upp, system total N

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

multiplicitet för N identiska 2-nivåsystem

antag alla mikrotillstånd lika troliga.

kan se på sannolikhet för makrotillstånd.

HARMONISK exciterar olika

sätt placera ut q "energikvanta", system med N



... | . | | ...

q + N - 1 symboler

så många platser

multipliciteten

för systemet

kan sätta en prick på $(q + N - 1)(q + N - 2) \dots N$

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

$q!$

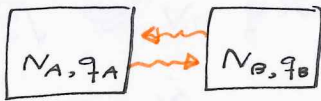
$q! (N - 1)!$

bestämma läge & hast. för partikel.

$$E = \frac{1}{2} \cdot h \cdot f (+ E_0) \quad E_0 = \frac{N}{2} h f$$

så många och varje prick har den energin

SYSTEM I TERMISK KONTAKT.



ex. $N_A = 3$
 $N_B = 3$

$$q_A + q_B = q_{total} = 6$$

kan se på de olika konstellationerna!

PRODUKTEN AV TOTALA!!

ser på	q_A	Ω_A	q_B	Ω_B	ger $\Omega_{total} = \Omega_A \cdot \Omega_B$
	0	1	6	28	28

i om ordning räknas de

för isolerat syst. i term. jämvikt, alla tillgängl. mikrotillstånd lika sannolika.

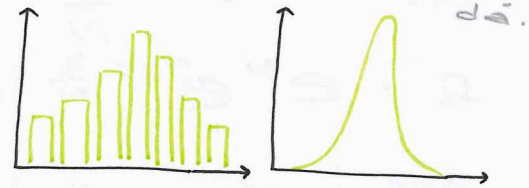
sannolikhets histogram/grafer

små tal:

stora tal:

t.ex. 23

t.ex. 10^{23}



notera $10^{23} + 23 \approx 10^{23}$

mycket stora tal:

t.ex. $10^{10^{23}}$

$$10^{10^{23}} \cdot 10^{23} = 10^{(23 + 10^{23})} \approx 10^{10^{23}}$$

dvs. verkligen ett superstort tal!!

vi (logaritmerar, entropin är log (multiplicitet) reducerar de stora talen.

Stirling's formel: $N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

i) $N, q \gg 1$ skriver isät!

$$\Omega(N, q) = \frac{(q+N)!}{q! N!} \frac{N}{(q+N)} = \frac{(q+N)^{q+N} e^{-(q+N)}}{q^q e^{-q} \sqrt{2\pi q} N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} (q+N)}$$

$$= \frac{(q+N)^q (q+N)^N}{q^q N^N} \sqrt{\frac{N}{2\pi q (q+N)}} \approx \left(\frac{q+N}{q}\right)^q \left(\frac{q+N}{N}\right)^N$$

ii) $q \gg N \gg 1$

$$\ln \Omega = q \cdot \ln \frac{q+N}{q} + N \cdot \ln \frac{q+N}{N}$$

$$= q \cdot \ln \left(1 + \frac{N}{q}\right) + N \ln q \left(1 + \frac{N}{q}\right) - N \ln N$$

$$= q \ln \left(1 + \frac{N}{q}\right) + N \ln q + N \ln \left(1 + \frac{N}{q}\right) - N \ln N$$

$$\approx N + N \ln \frac{q}{N} \quad N \ll q!$$

$$\Omega = e^N e^{N \ln \frac{q}{N}} = e^N \left(\frac{q}{N}\right)^N = \left(\frac{eq}{N}\right)^N$$

trå system i kontakt med varandra

$$\Omega = \left(\frac{eq_A}{N}\right)^N \left(\frac{eq_B}{N}\right)^N \quad (N_A = N_B = N)$$

$$q_A + q_B = q = \text{konstant}$$

dvs. multiplicera för totalen!

$$\Omega_{\max} = \left(\frac{eq}{2N}\right)^{2N} \quad q_A = \frac{q}{2} + x \quad \text{ger} \quad q_B = \frac{q}{2} - x$$

$$x \ll q$$

$$\Omega = \left(\frac{e}{N}\right)^{2N} \left(\frac{q}{2} + x\right)^N \left(\frac{q}{2} - x\right)^N = \left(\frac{e}{N}\right)^{2N} \left(\left(\frac{q}{2}\right)^2 - x^2\right)^N$$

$$= \left(\frac{e}{N}\right)^{2N} \Omega'$$

$$\ln \Omega' = N \ln \left(\left(\frac{q}{2}\right)^2 - x^2\right) = N \ln \left[\left(\frac{q}{2}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{2x}{q}\right)^2\right]\right]$$

$$= N \left[\ln \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \ln \left(1 - \left(\frac{2x}{q}\right)^2\right) \right] \approx N \left[\ln \left(\frac{q}{2}\right)^2 - \left(\frac{2x}{q}\right)^2 \right]$$

$$\Omega = \left(\frac{e}{N}\right)^{2N} \left(\frac{q}{2}\right)^{2N} e^{-N\left(\frac{2x}{q}\right)^2} = \Omega_{\max} e^{-N\left(\frac{2x}{q}\right)^2}$$

vidden av kurvan,
sätt till 1 dvs

vi har då räknat
ut Gausskurvan



$$1 = N \left(\frac{2x_0}{q}\right)^2 \quad x_0 = \frac{q}{2} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$\Delta x \approx \frac{q}{\sqrt{N}} \quad \Omega_{\max} \text{ på toppen ju nära en delta fkt'n!}$$

ger ju samma likhet för makro så mest i mitten

för stort system (N, q stora) i jämvikt, gäller: kommer befinna sig i mest sannolika makrotillst. lite fluktuationer då

Boltzmann's def. av entropi:

$$S \equiv k \cdot \ln \Omega$$

för isolerad system, ökar

$$\Delta S \geq 0$$

vid jämvikt, system i det makro med maximal entropi.

Klassisk idealgas.

mult. för gas av N icke-växelv. identiska atomer, massa m i klassisk gräns

$$\Omega(N, V, U) = f(N) V^N U^{3N/2} \quad \text{kont. frihetsgrad!!}$$

V, U volym, energi

ser på små rutor i rummet, h bestämmer storleken av den.

$$= \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \frac{V^N}{h^{3N}} (2mU)^{3N/2}$$

partiklarna är identiska, ex. O_2

Klassiskt: veta läge & hastighet

$$U = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \right)$$

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = (\sqrt{2mU})^2$$

som SFÄR, där tillåtet!

$$\Omega_i = \dots \left(\frac{V}{2}\right)^N \dots \quad S_i = kN \ln \frac{V}{2}$$

$$\Omega_f = \dots (V)^N \dots \quad S_f = kN \ln V$$

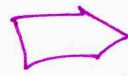
$$\Delta S = kN \ln 2$$

110905

andra huvudsats talar om i vilken riktning det går, vissa omvända processer sker ju $\in J$ för att entropin är lägre innan.

MIKRO

stort antal variabler



STAT. FYSIK

MAKRO

fåtal antal

multiplicitet $\Omega(x_1, x_2, \dots)$ binder samman = möjliga sett för att skapa makro av mikro.

för system i termisk kontakt kan man binda samman, mult blir $\Omega_1 \cdot \Omega_2$, får Gausskurva dvs. sannolikhet att tillstånd sker.

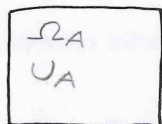
$q_A + q_B = q$ jämvikt, placerar sig vid $q/2$

om vi struntar i vidden av kurvan \Rightarrow termodynamik dvs. vandrar in om ex. $q_A \gg q_B$

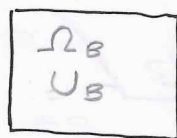
dvs. sannolikhet för att $\Delta S < 0$ är $0 \rightarrow$ så liten !!

TEMPERATUR.

om två system har termisk kontakt, T_H avges till det med T_L . vid jämvikt temp. lika!



$\Omega_A(U_A)$

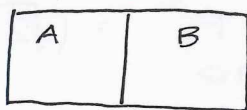


$\Omega_B(U_B)$

totala systemet isolerat

$$U_{tot} = U_A + U_B = \text{konst}$$

1 frihetsgrad i x-led.



antal tillstånd för det kombinerade systemet om A har energi U

$$\Omega_{\text{tot}}(U) = \Omega_A(U) \cdot \Omega_B(U_{\text{tot}} - U)$$

max. av Gausskurvan då

$$\frac{d\Omega_{\text{tot}}(U)}{dU} \stackrel{\text{VID TERMISK JÄMVIKT}}{=} 0 \quad \text{eller} \quad U' = U_{\text{tot}} - U$$

$$\frac{d\Omega_A(U)}{dU} \cdot \Omega_B(U_{\text{tot}} - U) - \Omega_A(U) \frac{d\Omega_B(U')}{dU'} = 0$$

$$\frac{1}{\Omega_A(U)} \frac{d\Omega_A(U)}{dU} = \frac{1}{\Omega_B(U')} \frac{d\Omega_B(U')}{dU'}$$

GÄLLER DESSA
TVÅ ÄR
← LIKA
DVS. TEMPERATUR!

inför $S(U) = k \ln \Omega(U)$

$$\rightarrow \frac{dS_A(U)}{dU} = \frac{dS_B(U)}{dU} \quad \text{VID TERMISK JÄMVIKT!}$$

enhet: 1/K

DEFINERAR

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

$$S(U, V, N) = k \ln \Omega(U, V, N)$$

dä V, N konstanta

i) N harmoniska oscillatorer i den

klassiska gränsen

mikroskopiskt

$$U = NkT$$

$\frac{2}{2}$ frihetsgrader

$$\frac{mv_x^2}{2} + () \text{ potentiell}$$

$$C = Nk$$

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

klassiska gränsen: ska vara högt exciterad
 $q \gg N$

MIKROSKOPISK BILD:

$$\Omega(q, N) = \left(\frac{eq}{N} \right)^N \quad S = k \ln \Omega = Nk [\ln e + \ln q - \ln N]$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(U, N)}{\partial U} \right)_N = \frac{dq}{dU} \cdot \frac{\partial S}{\partial q} = \frac{1}{hf} \frac{Nk}{q} = \frac{Nk}{U - U_0}$$

$$U = NkT + U_0, \quad C = Nk \quad \text{konsistent!}$$

ii) klassisk enatomig idealgas, N atomer

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

$$C = \frac{3}{2} Nk$$

$$\Omega = f V^N U^{3N/2}$$

mikroskopisk bild:

$$S = k \left[\ln f(N) + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln U \right]$$

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} = k \frac{3N}{2U}$$

$$U = \frac{3N}{2} kT$$

iii) N harmoniska oscillatorer

$$U = N \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1} + U_0$$

vi tar eJ ;
klassiska
gränsen
 $q, N \gg 1$ ist.

$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \dots$ får Einstein's modell för
värmekapacitet

MEKANISK & TERMISK KONTAKT.

dvs. väggen emellan kan också flytta, men

tryck $\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}$ kontroll är ogenomtränglig!
 $\frac{P}{T} = \frac{kN}{V}$

$$s(U,V) \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$
$$= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

jämför 1a

$$dU = TdS - PdV$$

$$U = Q + W$$

innan: kvasistatiskt, trycker ihop långsamt

gäller ej om: hastig kompression $W > -PdV$ (Arbete trycker in mer än man skulle behöva)

fri expansion $W > -PdV$ tar ej ut arbete som man kan!

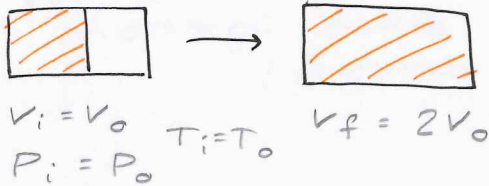
ej kvasistatiska:

$$W > -PdV$$

$$Q < TdS$$

FRI expansion.

IDEAL GAS.



$$PV = NKT$$

$$U = \frac{3}{2} NKT$$

$\Rightarrow T_f = T_0$ dvs samma sluttemp som start !!
 $\Rightarrow P_f = \frac{P_0}{2}$ ges av

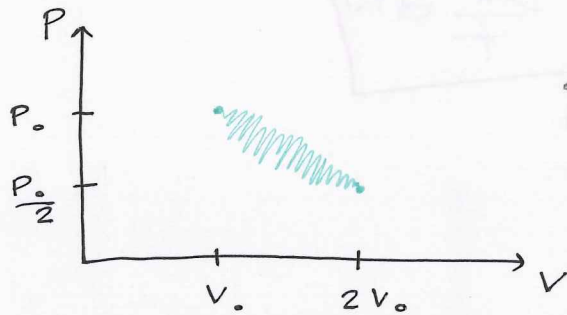
isolerat system

$$Q = 0$$

$$W = 0$$

$$\text{ger } \Delta U = 0$$

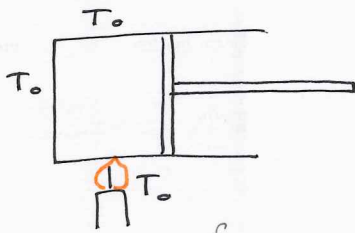
$Q = 0$ då väl



vi vet ej hur!

i de 2 pkt'erna (start, slut) finns / har vi visst värde på multiplisiteten.

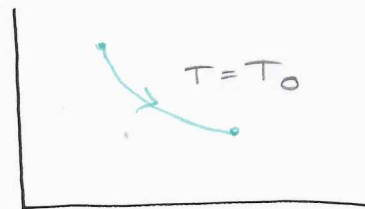
kan ta mig från start till slut på annat sätt!
 en tänkt kvasistatisk process



låter långsamt expandera ut, in med värme så hålls vid temp T_0 .
 visar istället på

$$W = - \int_i^f P dV$$

$$= - \int_i^f \frac{NKT}{V} dV = -NKT_0 \ln \frac{2V_0}{V_0} = -NKT_0 \ln 2$$



vi tar ut arbete

$\Delta U = 0$ energin är samma i de 2 pkt'erna

får då $Q = -W$ dvs $Q = NKT_0 \ln 2$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_0} = Nk \ln 2 > 0 \text{ entropiökning!}$$

däremot är Q, W **ej** lika för hur processen sker!
 dessa ej exakta differentier så de är ej oberoende av vägen!

DIFFUSIV & TERMISK KONTAKT.

drs. partiklar kan åka igenom vägg också!

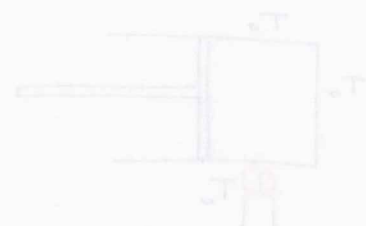
kemisk potential

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

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

TERMODYNAMISKA
IDENTITETEN.

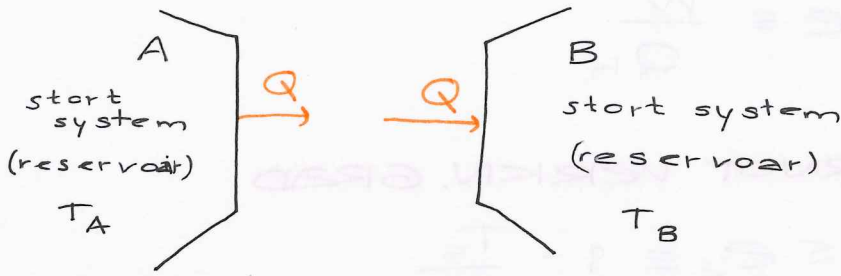
termisk	energi
mekanisk	volym
diffusiv	partiklar



VÄRME OCH KYLMASKINER.

110907

termisk kontakt



kvasistatiskt
plockar vi
bort Q här

$$\Delta S_A = -\frac{Q}{T_A} < 0$$

$$\Delta S_B = \frac{Q}{T_B} > 0$$

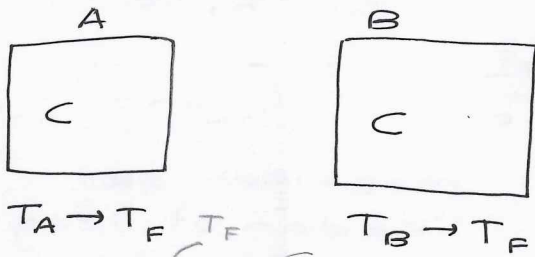
för att $\Delta S_{tot} \geq 0$
gäller

$$T_B < T_A \text{ dvs.}$$

strömmar
varmt till kallt!

$$\Delta S_{tot} = Q \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right)$$

$$= \frac{Q \Delta T}{T_A T_B} > 0$$



sluttemp.

$$C(T_A - T_F) = C(T_F - T_B)$$

$Q_{out} \qquad \qquad \qquad Q_{in}$

dvs $T_F = \frac{T_A + T_B}{2}$

nu:
temp
ändras

så
integrera!

$$\Delta S_A = \int_{T_A}^{T_F} \frac{C dT}{T}$$

den är negativt

$$= C \ln \frac{T_F}{T_A} < 0$$

$$\Delta S_B = \int_{T_B}^{T_F} \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T_F}{T_B} > 0$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \frac{T_F^2}{T_A T_B} = C \ln \left[1 + \frac{\Delta T^2}{4 T_A T_B} \right] > 0$$

UTNYTTJA
VAD T_F ÄR DÅ!!

IDEALGAS:

$$PV = NkT \quad U = \frac{f}{2} NkT \rightarrow$$

beror endast
på temperatur!

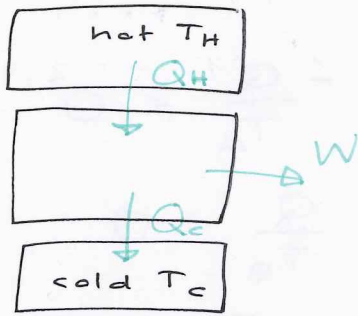
isoterm: $PV = \text{konstant}$

iom modell: partiklar
som ej växelverkar

adiabatisk + kvasistatisk

isentropisk: $PV^\gamma = \text{konstant}, \quad \gamma = \frac{f+2}{f}$

VÄRMEMOTOR



VERKN. GRAD

$$e \equiv \frac{W}{Q_h}$$

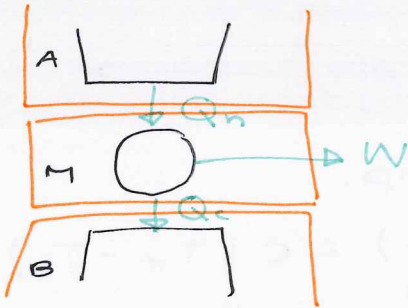
CARNOT VERKN. GRAD

$$e \leq e_c \equiv 1 - \frac{T_c}{T_H}$$

enligt 1a huvudsatsen:

$$Q_h = W + Q_c$$

enligt 2a huvudsatsen:



$$\Delta S_A = -\frac{Q_h}{T_h}$$

$$\Delta S_B = \frac{Q_c}{T_c}$$

$$\Delta S_M = 0$$

så stora så
påverkas ej
mkt av bort

m. temp väl
dvs hos
 T_h, T_c

mäskinen ser
likadan ut idag
som imorrn,
det lagras ej upp!
bara igenom

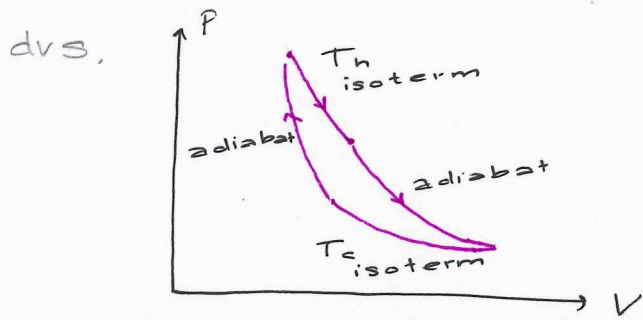
$$\Delta S_{tot} = \frac{Q_c}{T_c} - \frac{Q_h}{T_h} \geq 0$$

$$\frac{Q_c}{Q_h} \geq \frac{T_c}{T_h}$$

vi har ju $e = \frac{W}{Q_h}$

$$e = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} \leq 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

CARNOTCYKELN.



svårt att realisera,
speciellt adiabatiska!

STIRLING/KÄRMLUFTSMOTOR.

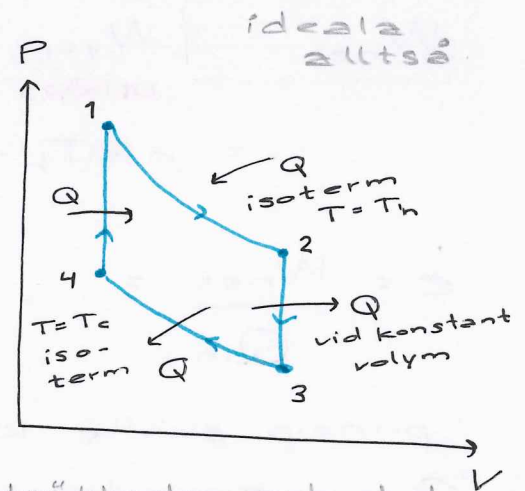
en kolv inne i motorn, upp och ner
längst upp skickar in el genom lödspiral

- kyla med vatten

STIRLINGCYKELN

steg, ej cykeln

- 1. arbetskolv upp, komprimerat gas, gas till varma ände
- 2. gas värms, ökar tryck då kolv ner, arbete utförs
- 3. transp. kolv → gas till kall ände, värme avges
- 4. gas kyla & pressas ihop arbete till förs



uträttade arbetet
är ju arean.
(=verk. graden)

- **DUGGAN:** kapitel 1-4.

1 → 2. isoterm $T = T_h$

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = - nRT_h \int_1^2 \frac{dV}{V} = - nRT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

LITAR UT ARBETE!

$\Delta U = 0$ iom T ändras ej!

$$Q_{1 \rightarrow 2} = nRT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

2 → 3. isokor

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

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta U = \frac{f}{2} nR (T_c - T_h)$$

TAR BORT VÄRME!

$$= - \frac{f}{2} nR (T_h - T_c)$$

3. → 4.

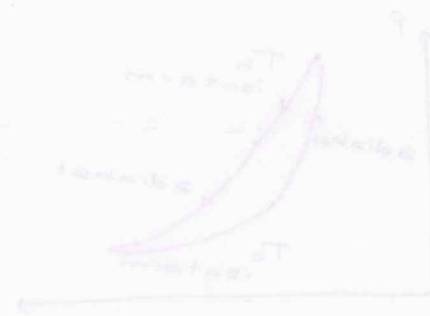
$$W_{3 \rightarrow 4} = nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_{3 \rightarrow 4} = -nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4. → 1.

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

$$Q_{4 \rightarrow 1} = +\frac{f}{2} nR (T_h - T_c)$$



tillförd värme:

$$Q_{in} = Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{4 \rightarrow 1} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \frac{f}{2} (T_h - T_c)$$

utfört nettoarbete:

$$W_{net} = |W_{1 \rightarrow 2}| - |W_{3 \rightarrow 4}|$$

UTFÖRS TRYCKA OIT

$$= nR(T_h - T_c) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$e = \frac{W_{net}}{Q_{in}} = \dots$$

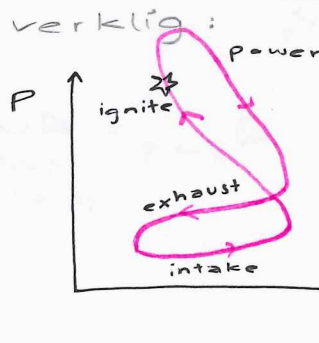
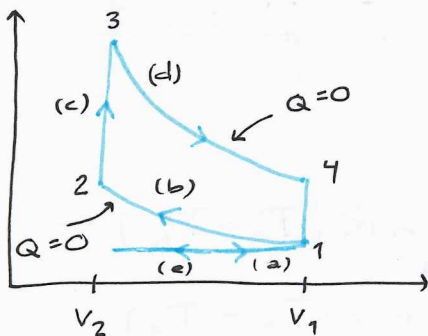
i princip skulle kunna ta $Q_{2 \rightarrow 3}$, stoppa in i $Q_{4 \rightarrow 1}$ om temp till höger < till vänster, en regenerator.

OTTOMOTORN.

en explosion i den, ut avgaser, (b) in bränsle + luft, ihop, tändes, (d) trycks ner, exhaust (e)

OTTOCYKELN

2 adiabatiska, 2 isokora



få upp kompressionsförhållandet!

Kompressionsförhållandet.

$$\gamma = \frac{f+2}{f} \quad r = \frac{V_1}{V_2}$$

$$PV^\gamma = \text{konstant}$$

1. → 2. adiabatisk + kvasistatisk
= isentropisk ^{konstant}

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = - P_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \dots = \frac{nRT_2}{\gamma-1} [1 - r^{1-\gamma}]$$

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

2. → 3. isokor

$$W_{2 \rightarrow 3} = 0 \quad \text{inom } \Delta V = 0$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta U = \frac{f}{2} nR(T_3 - T_2) > 0$$

tillförd värme:

$$Q_{in} = Q_{2 \rightarrow 3} = \frac{f}{2} nR(T_3 - T_2)$$

utfört nettoarbete:

$$W_{net} = |W_{3 \rightarrow 4}| - |W_{1 \rightarrow 2}| = \dots = \frac{nR}{\gamma-1} (T_3 - T_2) [1 - r^{1-\gamma}]$$

verkningsgrad:

$$e = \frac{W_{net}}{Q_{in}}$$

spillvärme ej med!

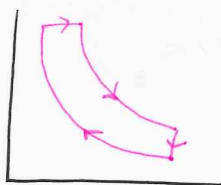
$$= [1 - (r)^{1-\gamma}]$$

med $r=10$ och $\gamma=1.4$ ger $e=60\%$.

$$\gamma-1 = \frac{f+2}{f} - 1 = \frac{f+2-f}{f} = \frac{2}{f}$$

Dieselmotorn

jumer få ut kurvan, får mer area och alltså mer arbete



skicka in bränsle efter antändning

ej för höga temp, får problem med materialen.

110908

DEF.

$H = U + PV$ bra när tryck är konstant

tillförd värme Q

i) $dV = 0$ (isokor process)

$Q = \Delta U$ då alltså

ii) $dP = 0$ (isobar process)

$Q = \Delta H$

värmekapacitet

$C = \frac{Q}{\Delta T}$ (beror på process)

i) $dV = 0$

$Q = C_v dT$

ii) $dP = 0$

$Q = C_p dT$

ger

$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$

så om vet U som fkt'n av T, V

SPECIALFALL:
IDEALGAS

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

$H = U + PV = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) NKT$ ger $C_v = \frac{f}{2} NK$

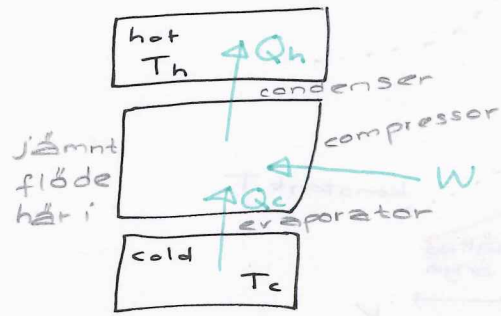
$(C_v(TV) = C_v(T) = \frac{f(T)}{2} NK)$

$C_p = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) NK$

$C_p - C_v = NK$

system har 2 frihetsgrader, T, V som ober. eller T, P.

KYLSKÅP



verkningskoefficient

$$COP = \frac{Q_c}{W}$$

hur mkt värme in per tillsatt arbete?

ideala värdet

$$COP \leq \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

1a huvudsatsen:

$$W + Q_c = Q_h$$

stor, reservoar dvs försummar

VÄRMEPUMP

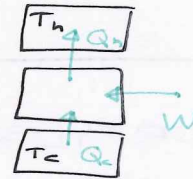
$$COP = \frac{Q_h}{W}$$

$$COP \leq \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

2a:

$$\Delta S = \frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_c}{T_c} \geq 0$$

ökning i temp, ej integral



om friktion $\Delta S > 0$

om reversibelt $\Delta S = 0$ alltså

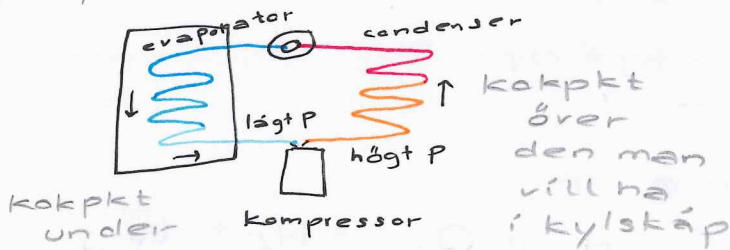
ger oss

$$\frac{Q_h}{T_h} \geq \frac{Q_c}{T_c} \Leftrightarrow \frac{Q_h}{Q_c} \geq \frac{T_h}{T_c}$$

$$COP = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} = \frac{1}{\frac{Q_h}{Q_c} - 1} \leq \frac{1}{\frac{T_h}{T_c} - 1} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

KOMPRESSOR KYLSKÅP

dvs. en kompressor i den, 2 saker som ändrar trycket

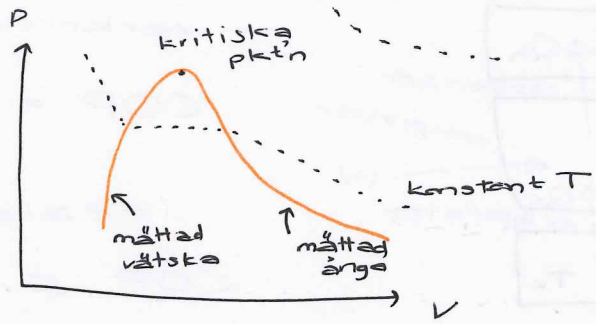
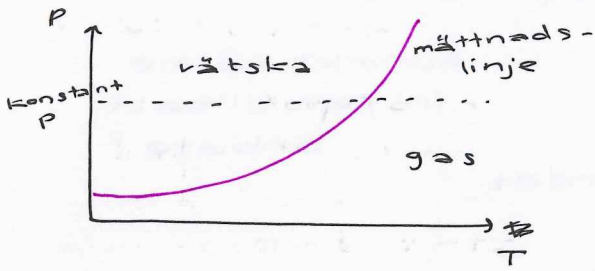


inte ideala gaslagen längre!

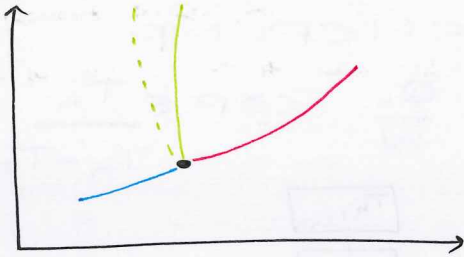
fäsomvandlig vätska - gas

konstant tryck

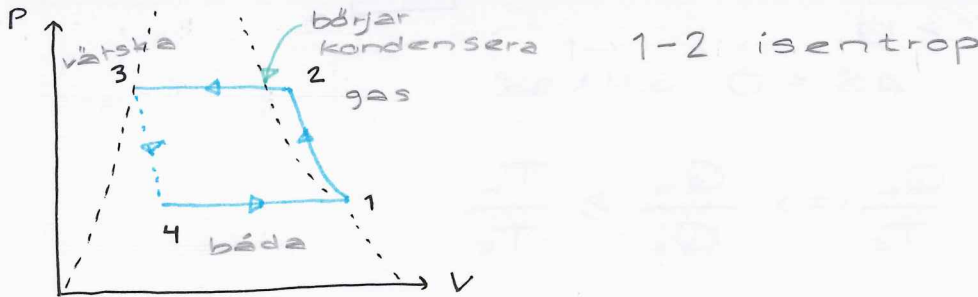
TYP HÄR gäller ideala gaslagen.



för enkomponent system.



KOMPRESSORKYLSKÄP.



JOULE-THOMSON PROCESS

kolven bakomgas gör svårt att komma igenom

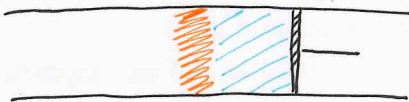


värmeisolerat

$$P_i V_i$$

$$U_i$$

$$V_f P_f U_f$$



$$\Delta U = Q + W$$

$$U_f - U_i = P_i V_i \text{ tillfört arbete}$$

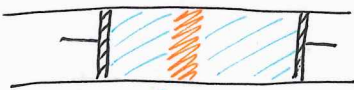
$$- P_f V_f \text{ för arbete}$$

eller

$$H_i = H_f$$

mer generellt om värme in

$$Q_{in}$$



$$W_{ut}$$

$$H_i + Q_{in} = H_f + W_{ut}$$

just intressant arbete!

anordningar där det strömmar

$$H_1 + W = H_2$$

$$H_2 = H_3 + Q_h$$

$$H_3 = H_4$$

$$H_4 + Q_c = H_1$$

nur effektiv?

$$COP = \frac{Q_c}{W} = \frac{H_1 - H_4}{H_2 - H_1} = \frac{H_1 - H_3}{H_2 - H_1}$$

vi kan inte använda ideala gas-lagen i kylskåpet om vätskor & så med.

TABELLERADE VÄRDEN.

P	T	H _{liq}	H _{gas}	S _{liq}	S _{gas}
1	26.4				
10	39.4				
10	49.2				
1	26.4				

om har blandning, ta medel av H_{liq} H_{gas}

studera ett kylskåp som arbetar mellan

1 bar (-26.4 °C)

10 bar (39.4 °C)

dvs om varmare än 40 °C funkar ej kylskåp.

① P₁ = 1 bar mättad ånga

H₁ = 231 kJ, S₁ = 0.940 kJ/K

② P₂ = 10 bar

S₂ = S₁

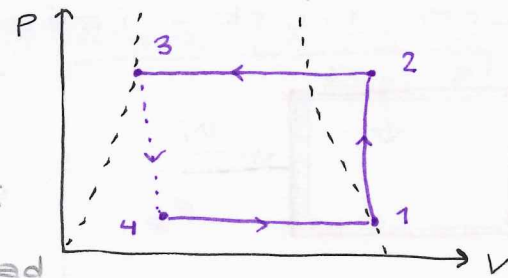
kolla sen i tabell

= 0.940 kJ/K

entropin konserverrad

t₂ = 49.2 °C

H₂ = 279.1 kJ



överhettad ånga så ser ej direkt värden i tabell.

③ P₃ = 10 bar mättad vätska

H₃ = 105 kJ S₃ = 0.384 kJ

ger COP = 2.6

④ H₃ = H₄ irreversibel process P₄ = 1 bar

= $\frac{H_1 - H_3}{H_2 - H_1}$

andel ånga x, H₄ = x · H_{gas} + (1-x) · H_{vätska}

x = $\frac{H_3 - H_{vätska}}{H_{gas} - H_{vätska}} = 0.41$

S₄ = x · S_{gas} + (1-x) · S_{vätska} = 0.425 kJ/K > S₃

TERMODYNAMISKA POTENTIALER:

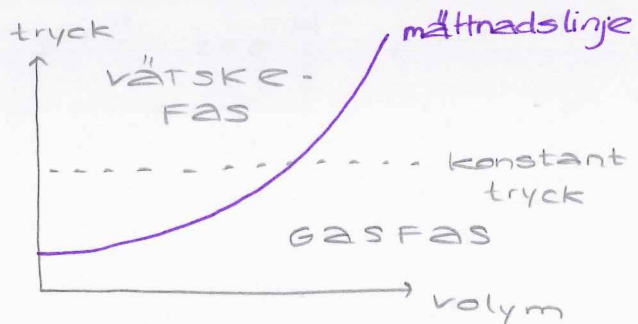
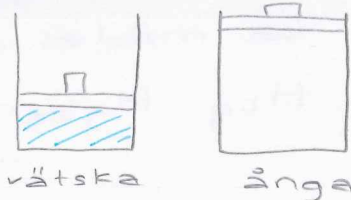
- jämvikt bestäms av minimum av motsvarande termodynamiska potential
- tillgängligt arbete ges av minskningen av motsvarande termodynamiska potential

i ex. temperaturutjämning, fri expansion.

ΔU lika men entropi $\Delta S > 0$.

"det är kört sen", men vi kan plocka ut arbete. det som bestämmer hur mycket, $\Delta S \geq 0$!
oftast: \mathcal{EJ} helt isolerade system ju.

FÖR JÄMVIKT



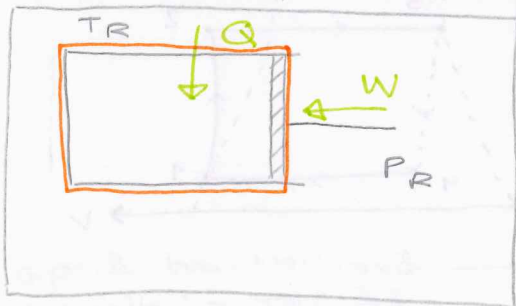
hur mycket potential kan minska, bestämmer hur mkt arbete som kan plockas ut!

JÄMVIKTSVILLKOR.

?) isolerat system $\Delta S \geq 0$

dvs. S är maximal vid jämvikt

?) system i kontakt med en temperatur och tryck - reservoar (stort system)



1a huvudsats

$$\Delta U = Q + W$$

utfört arbete

$$W = -P_R \Delta V$$

entropiändring för omgivning

$$\Delta S_R = -\frac{Q}{T_R}$$

dvs. $\Delta U = -T_R \Delta S_R - P_R \Delta V$

jämviktsvillkor

$$\Delta S + \Delta S_R \geq 0$$

dvs. $T_R \Delta S + T_R \Delta S_R \geq 0$

$$-T_R \Delta S - T_R \Delta S_R \leq 0$$

$$\Delta U + P_R \Delta V - T_R \Delta S \leq 0$$

definera energin (availability)

$$A = U + P_R V - T_R S$$

$$\Delta A = \Delta U + P_R \Delta V - T_R \Delta S$$

ger oss

$$\Delta A \leq 0$$

dvs A minimum i jämvikt

specialfall:

i) $\Delta V = 0$

$$T = T_R$$

$$\Rightarrow \Delta A = \Delta U - T \Delta S$$

$$= \Delta(U - TS)$$

$$= \Delta F$$

Helmholtz's fria energi.

ii) $P = P_R$

$$T = T_R$$

$$\Rightarrow \Delta A = \Delta U + P \Delta V - T \Delta S$$

$$= \Delta(U + PV - TS)$$

$$= \Delta G$$

Gibb's fria energi

JÄMVIKT.

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{konstant } U, V$$

$$F = U - TS$$

$$\Delta F \leq 0 \quad T, V$$

$$G = H - TS$$

$$\Delta G \leq 0 \quad T, P$$

$$= U - TS + PV$$

minimera F

$$F = U - TS$$

större betydelse om hög temperatur

$U \downarrow$

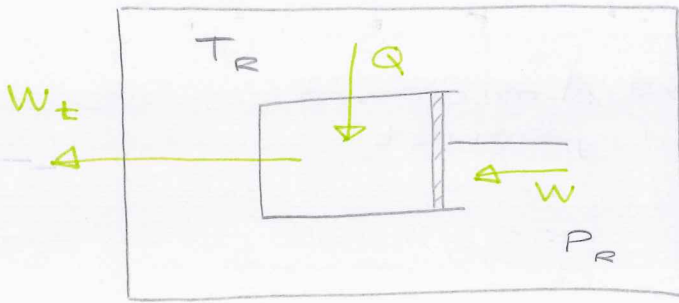
$S \uparrow$

entropin omgivning ökar i om värme ut

entropin system ökar

Låg temp, U betyder mycket, bilda fasta ämnen

TILLGÄNGLIGT ARBETE



1a huvudsatsen

$$\Delta U = Q + W - W_t$$

dvs

$$\Delta U = -T_R \Delta S - P_R \Delta V - W_t$$

2a huvudsatsen

$$\Delta S + \Delta S_R \geq 0$$

ger oss
$$-\left[\Delta U - T_R \Delta S - P_R \Delta V \right] \geq W_t$$

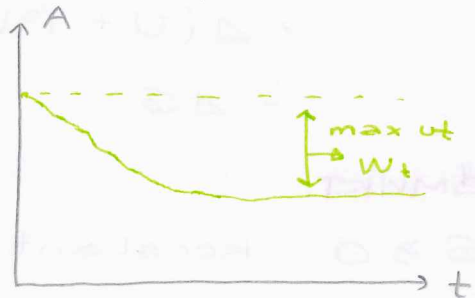
$$\Rightarrow W_t \leq -\Delta A$$

maximalt den minskningen hos A kan tas ut då.

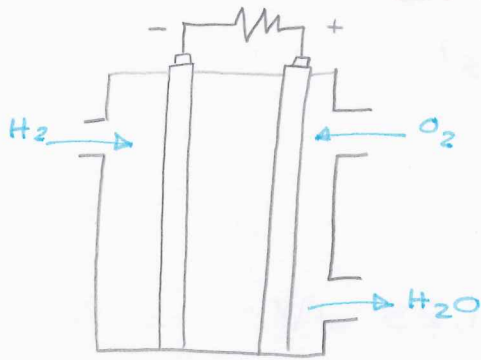
FRI ENERGI-TILLGÄNGLIGT ARBETE.

$$W_t \leq -\Delta F \quad \text{konstant } T, V$$

$$W_t \leq -\Delta G \quad T, P$$



BRÄNSLECELL



vill komma ifrån
dyra katalysatorer.

kan istället: leda syre emellan, e^- emellan

jobbar mycket med splittringen!

reaktionen då:



ger oss

$$\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = S_{H_2O} - \frac{1}{2} S_{O_2} - S_{H_2}$$

$$= -163 \text{ J/K mol}$$

vid $T = 298 \text{ K}$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta G = -237 \text{ kJ/mol}$$

energin för elektronerna då.

TILLGÄNGLIGT ARBETE:

$W_t \leq -\Delta G = 237 \text{ kJ/mol}$

VERKNINGSGRADEN:

$$e \equiv \frac{\text{nyttigt arbete}}{\text{reaktionsvärme}} = \frac{W_t}{-\Delta H} \leq \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

i vårt fall, $e \leq 83\%$.

kan låta ske som förbränningsreaktion, hög hastighet hos H_2O , där tappar iom entropi.

$e \approx 40\%$ då.

total reaktion:



vid minuspol:



vid pluspol:



	vid 298 K	H (kJ/mol)	S (J/K mol)
H_2 (gas)		0	130.68
O_2 (gas)		0	205.14
H_2O (vätska)		-285.83	69.91

satt väte till O i tillstånd
stabilt vid 298 K.

BRÄNSLECELL ↔ ELEKTROLYS

dvs. göra reversibel process i princip!

CELLSPÄNNING

arbete per elektron

$$W_t^{\max}$$

hos oss: $1.97 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1.23 \text{ eV}$

$$2 \cdot N_A$$

iom
2 st e^-

cellspänning $\phi = 1.23 \text{ V}$ alltså.

beror på randvillkor vilket vi ska minimera, F/G

TERMODYNAMISKA RELATIONER.

110919

utgångspunkt:

- i) system som beskrivs av 2 tillståndsvariabler.
t.ex ^{enkla} gaser och vätskor vid given kemisk sammansättning
- ii) termodynamiska identiteten

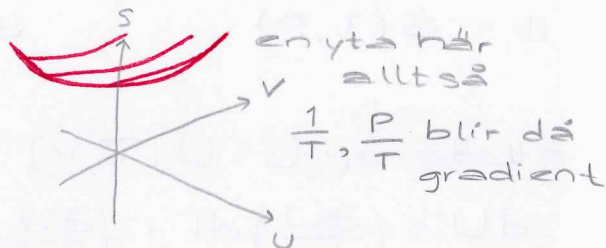
$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad \text{icke-triviellt!}$$

kan härleda allt

- iii) funktioner av två variabler

vi har

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



- i) inre energi i U

$$dU = TdS - PdV$$

$$U = U(S, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\text{alltså } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{och} \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

om snäll, spelar ej roll i vilken ordning vi deriverar

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad \text{ger oss} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

EN MAXWELL-RELATION.

byta oberoende variabler.

$$(S, V) \longrightarrow (T, V)$$

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ &= TdS + \underbrace{SdT - SdT} - PdV \\ &= d(TS) - SdT - PdV \end{aligned}$$

dvs.

$$d(U - TS) = -SdT - PdV$$

vi har

$$dF = -SdT - PdV \quad \text{alltså!}$$

Maxwell's Relation. en av dem!

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

P, T, V enkelt att mäta ju,
för att få VL alltså.

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

$$dU = TdS - PdV$$

$$H = H(S, P)$$

$$dH = TdS + VdP$$

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

$$dF = -SdT - PdV$$

$$G = G(T, P)$$

$$dG = -SdT + VdP$$

studera $U = U(T, V)$

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

och $S = S(T, V)$

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

dvs

$$dU = TdS - PdV$$

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

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

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

C_V kan vi ju mäta!

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

med en Maxwell alltså:

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$$

vidare har vi att:

isobara volyms utvidgningskoefficienten

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

isoterma kompressibiliteten

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

vi har

$$z = z(x, y)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

studera ändring med $dz = 0$

$$\text{dvs } \frac{dx}{dy} = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad \text{alltså:}$$

$$\frac{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y} = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}$$

med $x = P$

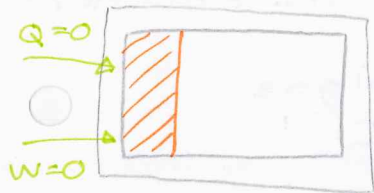
$y = T$

$z = V$

$$dU = C_V dT + \left[T \frac{\beta}{\kappa_T} - P \right] dV$$

gäller generellt,
idealgas men
även vätska!

JOULE PROCESSEN - FRI EXPANSION



joule koefficienten

$$\alpha_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{1}{C_V} \left[T \frac{\beta}{\kappa_T} - P \right]$$

idealgas:

$$PV = NkT$$

$$VdP + PdV = Nk dT$$

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{Nk}{P} = \frac{1}{T} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \cdot -\frac{V}{P} = \frac{1}{P}$$

dvs för idealgas

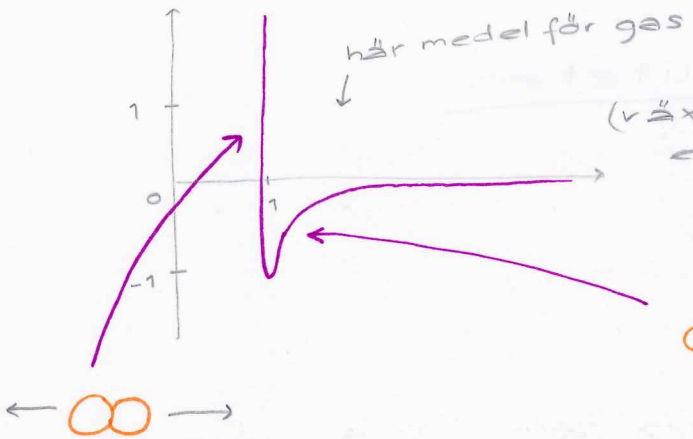
$$\alpha_J = 0 \quad \text{temp. ändras ej}$$

även för en
vätska
t.ex!

VAN DER WAALS TILLSTÄNDESEKV.

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NKT$$

väggfkt'n
måste bli
ortogonala



(växelverkan) energi som fkt'n av avstånd
om kolliderar med vägg finns molekyler som håller emot, slår ej' så hårt.

de har en hård kärna

$$P = \frac{NKT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

β, K_T deriv, få ut a, b nytt

$$\alpha_J = -\frac{1}{C_v} \frac{aN^2}{V^2} \quad \text{dvs temp. sjunker lite!}$$

måste öka pot. energi, så tar från kin. energi
dvs för att kunna separera dem, kärnorna attraheras ju allmänt.

JOULE-THOMSON

strykning, entalpi bevarad.

$$dH = C_p dT + V[1 - T\beta] dP \quad \text{OCKSÅ TERMODYN. RELATION}$$

$$\alpha_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p} (T\beta - 1)V \quad \text{för idealgas: } \beta = \frac{1}{T}$$

VAN DER WAALS GAS

dvs $\alpha_{JT} = 0$

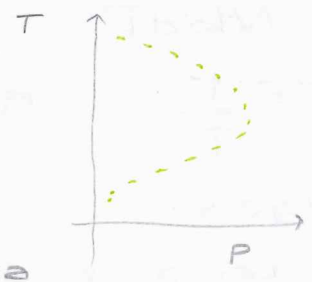
$$\alpha_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{2aN^2}{PV^2} - \frac{Nb}{V} \right]$$

α_{JT} kan vara > 0 eller < 0

$$C_p = C_v + \frac{TV\beta^2}{K_T}$$

vi pratar inte om micro då.

för fasta, gas, vätska



för vät e
< 200 K
innan
kan kyla!

start & slut väldefinierat!

FASOMVÄNDLINGAR I ENKOMPLEMENT-SYSTEM.

110921

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

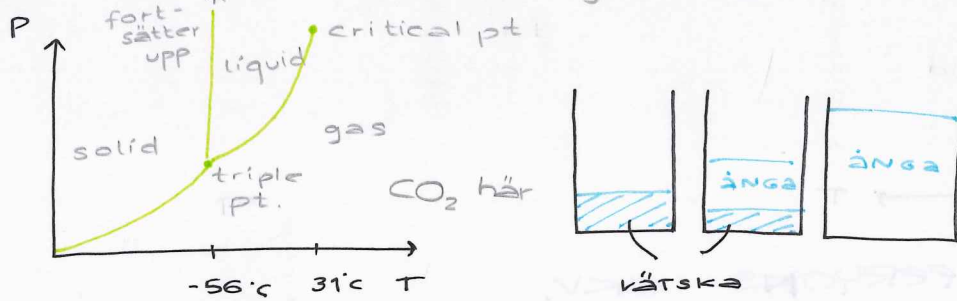
$\Delta G \leq 0$ vid konstant T, P viktigaaste!

$$dG = -SdT + VdP$$

TERMODYNAMISKA IDENTITETEN.

bara med ett tryck så ändrar vi smältpunkten!
 är det is/vatten? grafit/diamant?
 vad är mest stabilt? typ av jämvikt alltså.

vid given T, P är alltid den fas med lägst värde på Gibbs' fria energi mest stabil



om in i bastu 100°C med vatten, är ej i jämvikt så omvandlas så småningom.

DIAMANT vs. GRAFIT

starkt i alla riktningar

kolatomer i lager
 starka bindningar inne i lagren, ej emellan

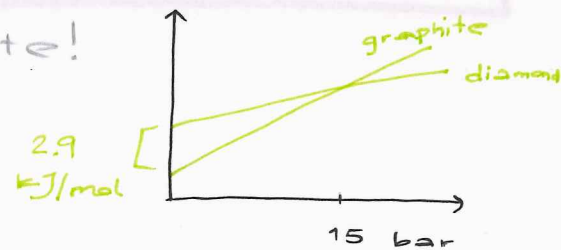
se på energin vid

$$P = 1 \text{ bar}, T = 298 \text{ K}$$

$$G_{\text{diamant}} - G_{\text{grafit}} = 2.9 \text{ kJ/mol}$$

diamant högre dvs. ϵJ den stabilaste!

om man väntar länge nog, blir till grafit



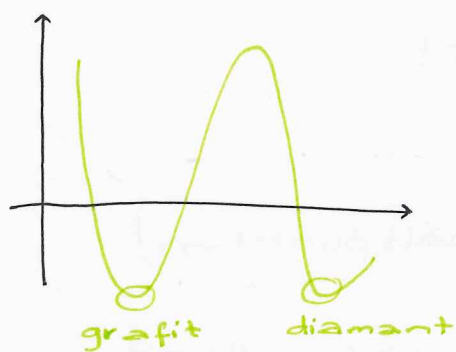
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$V_{\text{diamant}} = 3.42 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad \text{högre } \rho \text{ ju!}$$

$$V_{\text{grafit}} = 5.31 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

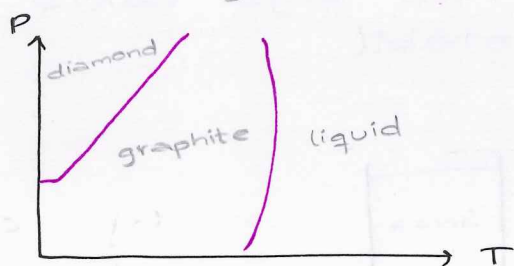
grafit ändras snabbare, derivatan större!

om gör till diamant, den sänker tryck...
 stannar ändå kvar som diamant, svårt att
 hitta strukturen! kinetisk barriär finns.

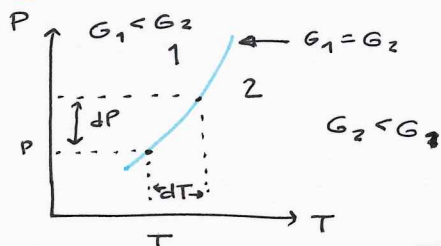


har vi nåt jämvikt?
 svårt att veta om ändrar
 sig långsamt.

man måste släppa på trycket snabbt!
 så inte går tillbaka till grafit!



CLAUSIUS-CLAPERYONS EKV.



$$G_1(T_1, P) = G_2(T_1, P) \text{ i den pkt'n}$$

$$G_1(T + dT, P + dP) = G_2(T + dT, P + dP)$$

$$G_1(T_1, P) + V_1 dP - S_1 dT = G_2(T_1, P) + V_2 dP - S_2 dT$$

$$(V_2 - V_1) dP = (S_2 - S_1) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L}{T \Delta V}$$

L omvandlingsvärme
 vid fasövergången 1 → 2
 och $\Delta V = V_2 - V_1$

VATTEN.

i) tryckberoendet av smältpkt'n

is → vatten 0°C

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

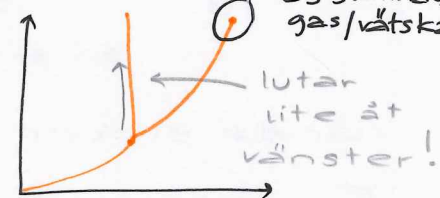
$$V_1 = 1.0907 \text{ dm}^3/\text{kg} \quad \text{is}$$

$$V_2 = 1.00013 \text{ dm}^3/\text{kg} \quad \text{vatten}$$

se som rak linje

om går upp längs den, smältpkt minskar något!

dvs. V ökar ju!
ej skillnad gas/vätska!



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

= -135 $\frac{\text{bar}}{\text{K}}$ lutningen på den kurvan alltså!

om skridsko 25 cm 2 mm bred x 4

$$P = \frac{F}{A}$$

om 80 kg

inte så stor skillnad!

dvs c:a 8 bar, ger 0.1 K sänkning

diskuterar även friktion

för c:a 5-6 cm åkyta istället, 0.6 K sänkning

redan innan is når smältpkt,

smälter lite! några nm är smälta, tunn vattenhinna.

på Mount Everest, tryck ↓, kokpkt ↓

c:a $\frac{1}{3}$ av vanligt tryck, c:a 70°C kokar där!

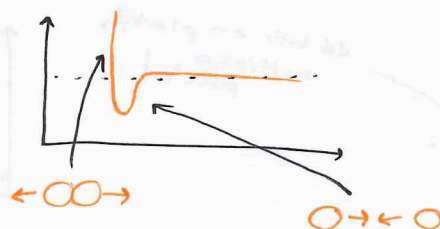
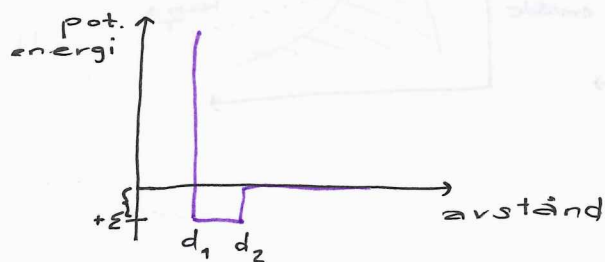
men koka pasta c:a 4-5 ggr längre

VAN DER WAALS'

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NKT$$

ideala

$$P = \frac{NKT}{V}$$



i) repulsiv del

$$V = V_{part} - bN \quad \text{dvs} \quad P = \frac{NKT}{V - bN}$$

$$b \sim \frac{4\pi}{3} d_1^3$$

ii) attraktiva delen

mkt liten gravitationsattraktion

e^- rör sig, blir som dipolantenn, ex i He

antal partiklar i ett skal

$$d_1 < d < d_2$$

$$= \left(\frac{4\pi}{3} d_2^3 - \frac{4\pi}{3} d_1^3 \right) \frac{N}{V} \sim \frac{4\pi}{3} d^3 \frac{N}{V}$$

medeltätheten
så stor volym

när de sitter där får viss pot. energi

$$E_{\text{pot, tot}} = \underbrace{\frac{4\pi}{3} d^3 \frac{N}{V}}_{\text{så många på rätt avstånd}} (-\epsilon) \cdot N \cdot \frac{1}{2} = - \frac{aN^2}{V}$$

parväxelverkan.

vi har

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

bidraget till trycket från attraktionen
derivera tot. pot

$$P = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{aN^2}{V} \right) = - \frac{aN^2}{V^2}$$

$$P = \frac{NKT}{V - Nb}$$

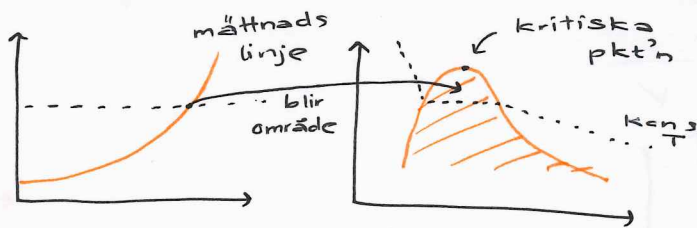
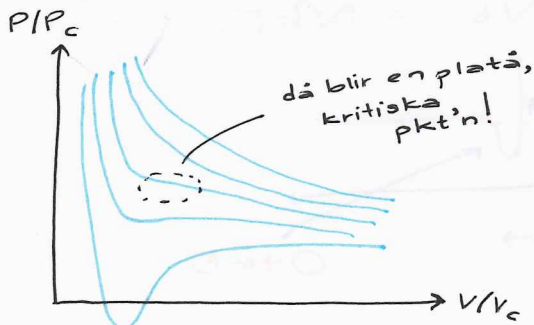
drs nu:

$$P = \frac{NKT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} = P(V)$$

bestämna a, b på lite olika sätt!

$$b \sim 3-4 \text{ \AA}$$

$\frac{a}{b}$ får uppskattning på ϵ !



första & andra deriv = 0 ju

$\left(\frac{dP}{dV} \right)_T$ samma tecken, mekanisk instabilt isf!

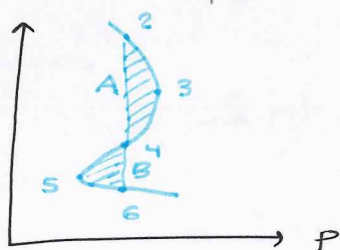
det är alltså en bit som är fysikalisk, vad ej med i modellen?

delvis vätska, delvis gas: **INHOMOGENT**
ej med!

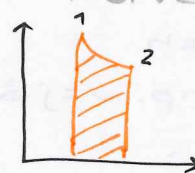
Maxwell har gjort nåt gött 

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \int_1^2 dG = \int_1^2 V dP \quad \text{längs en isoterm!}$$

$G_2 - G_1 = \int_1^2 V dP$ vi vänder på kurvan, får ut arean under kurvan



om lägger linjen s.a. arean $A = B$ då är Gibbs i 2 och 6 lika!



1 → 2 sen ^{RAKT ÖVER!} 2 → 6 6 → 7 uppåt

dvs delar upp sig, icke-homogent!

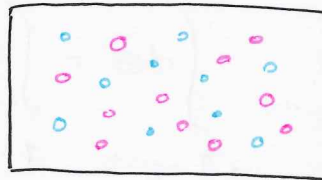
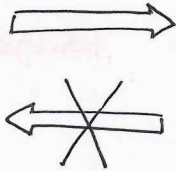
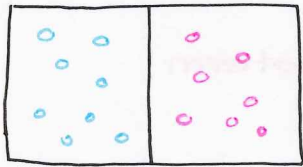
Maxwell konstruktionen.



$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$\Delta G \leq 0 \text{ vid konst } T, P$$

blandning



irreversibelt!

fri expansion

och

temp. utjämnning

$$\Delta S_{\text{blå}} = \frac{1}{2} N k \ln 2$$

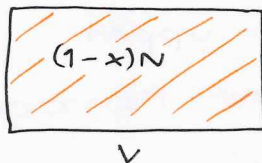
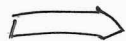
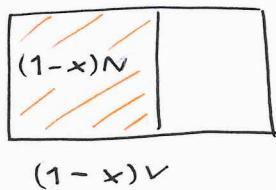
se som

fri expansion

$$\Delta S_{\text{rosa}} = \frac{1}{2} N k \ln 2$$

MER GENERELLT:

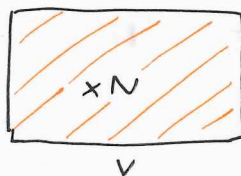
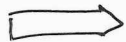
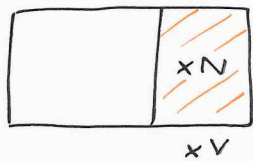
$$\Delta S_{\text{mix}} = N k \ln 2$$



$$S_i = (1-x) N k \ln [(1-x)V]$$

$$S_f = (1-x) N k \ln V$$

$$\Delta S = (1-x) N k \ln \frac{1}{1-x}$$



$$\Delta S = x N k \ln \frac{1}{x}$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -N k [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$$

GIBBS PARADOX.

om vi har exakt samma partikel på båda sidor då?

för 2 olika: $\Delta S_{mix} = Nk \ln 2$

kvantmekaniskt: partiklar är identiska eller vi kan ej indexera. \in identiska!

lika partiklar, vi delar på $N!$

om $N = N_A + N_B$ dvs blir $N_A! N_B!$ isf.

i sista fallet, $\Delta S = 0$

en blandning av vatten, glykol ex. O_2 kondenserar vid 90 K.

BLANDNINGSENTROPI.

$N_A = (1-x)N$ av totala

$N_B = xN$

$N = N_A + N_B$



oblandat,

på hur många sätt kan göra?

de är ju identiska, ordning gör ej skillnad!

$\Omega_i = 1$

blandat,

$\Omega_f = \frac{N(N-1)\dots(N-N_A+1)}{N_A!}$ dvs det finns ju bara 1 möjlighet

$= \frac{N!}{N_A! N_B!}$

$S_i = k \ln \Omega_i = 0$

$S_f = k \left[N \ln N - N - (N_A \ln N_A - N_A + N_B \ln N_B - N_B) \right]$

$= k \left[N_A \ln \frac{N}{N_A} + N_B \ln \frac{N}{N_B} \right]$

$= -kN \left[x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right]$

där t.ex

$\frac{N_A}{N} = x !!$



BLANDNING:

$$G = G^\circ + \Delta G_{mix}$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

$$= \Delta U_{mix} + P\Delta V_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

$$G^\circ = (1-x)G_A^\circ + xG_B^\circ$$

IDEAL BLANDNING:

$$\Delta U_{mix} = 0 \quad \text{viss växelverkan A, B}$$

och sen blandat,
≈ lika

$$\Delta V_{mix} = 0$$

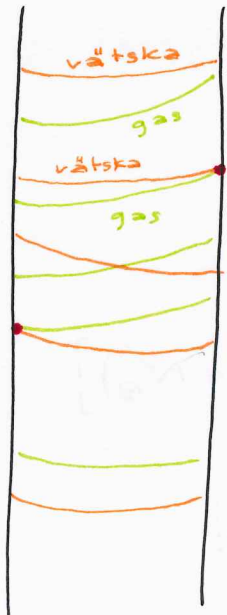
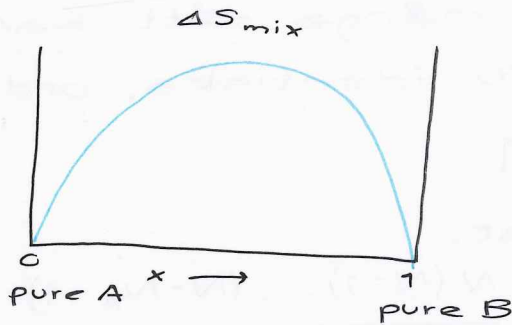
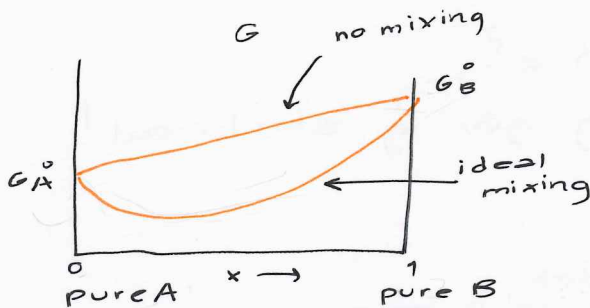
$$\Delta S_{mix} = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

allra
enklaste
modellen
där ju

vill minimera Gibbs

$$\Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix}$$

$$G = (1-x)G_A^\circ + xG_B^\circ + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$



$T_1 = 100 \text{ K}$
 $T > T_k^{O_2} > T_k^{N_2}$

här är gas hela tiden

UNDERST

$T_2 = 90.2 \text{ K}$

måste sammanfalla här
gas för alla blandningsförhållanden
kondenserar O_2

$T_3 = 85 \text{ K}$

$T_4 = 77.4 \text{ K}$

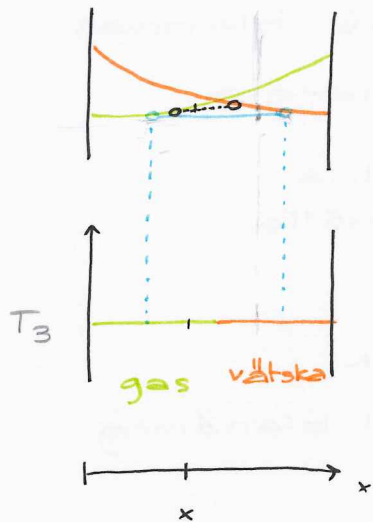
kondenserar N_2

UNDERST

$T_5 = 50 \text{ K}$

vättskan mest stabil

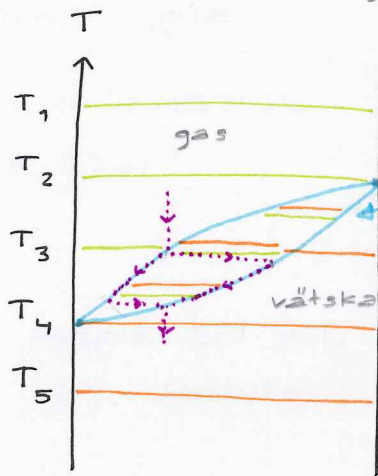
vi ser på $T_3 = 35 \text{ K}$



HÄREMELLAN
FINNS BÅDE
GAS OCH
VÄTOKA!

kan ta blandning av gas och
vätska så vi får kombo med
samma värde på Gibbs !!
vi får en linjär kombo.

vi vill minimera
Gibbs!



TVÅFASOMRÅDE !!

här är just
för luft
alltså,
vid T_3 , en
blandning av
vätske/gas-luft.

det som kondenserar från gas
har ca 50% av varje, under tiden det sker
mängd totalt måste bli s.a 20% O_2
man kan gå olika vägar alltså, gas \rightarrow vätska.

REGULJÄR BLANDNING.

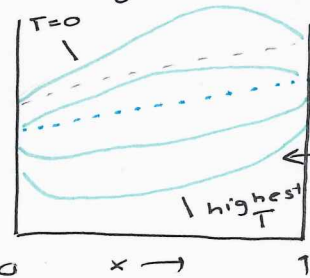
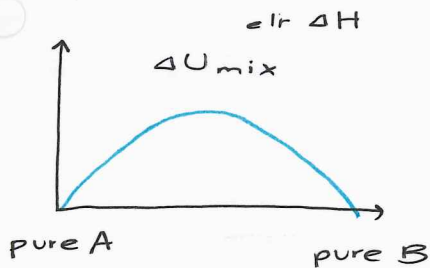
$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad \rightarrow \text{beror ju på temp !!}$$

$$\Delta H_{mix} = A x(1-x) \quad \text{för små } x, \text{ linjär} \quad A(x-x^2)$$

om de inte vill blanda sig, $A > 0$

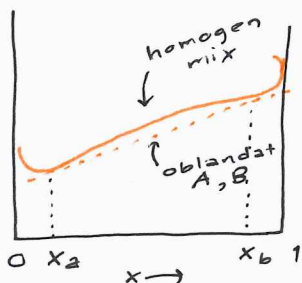
$$\Delta S_{mix} = -R [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad \text{för små } x, \text{ divergerar.}$$

energin vill ej blanda
entropi vill blanda



kan dra en tangent här

här kan vi dra tangent

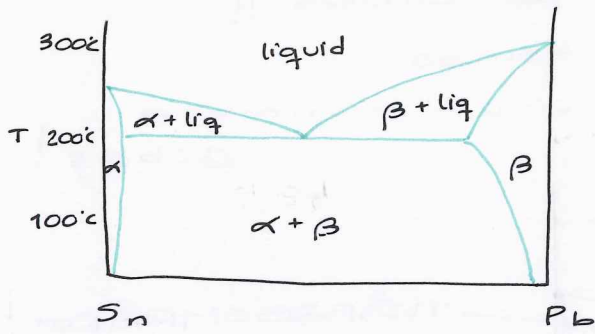


vid höga temp.
blandar sig helt!

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

vid hög temp. påverkar entropin mer så den "vinner" och det blir homogent blandat. under kurvan "vinner" entalpin / energin.

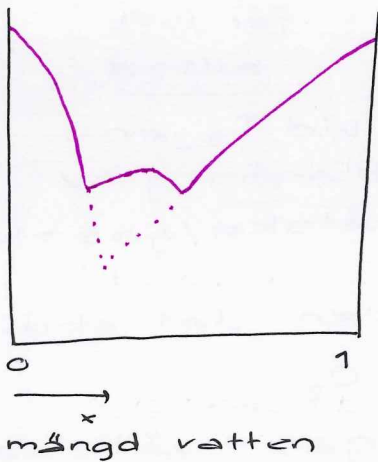


man vill ska stelna direkt så vill hålla sig i mitten!

EUTREKTISKT SYSTEM.

luft som ideal blandning

KYLARVÄTSKA.



dvs. ha lagom mängd glykol för låg fryspunkt.

RESULTAT BLANDNING



KANONISK FÖRDELNING.

110926

MIKROKANONISK

isol. syst givna U, V, N

sannolikhet finna i tillstånd

$$P(s) = \begin{cases} 1/\Omega & \text{om tillgängligt} \\ 0 & \text{annars} \end{cases} \quad \text{kolla slide!}$$

KANONISK FÖRDELNING, enklare att använda!

system m. givna V, N , termisk kontakt m. värmeres. temp T .

sannolikhet


$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT}$$

$$Z = \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

samband m. termo

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

$$\text{där } dF = -SdT + \dots$$

NU ska vi bara ta 1 skäl  istället för alla, tot. energi ändras ej men i just den ändras!

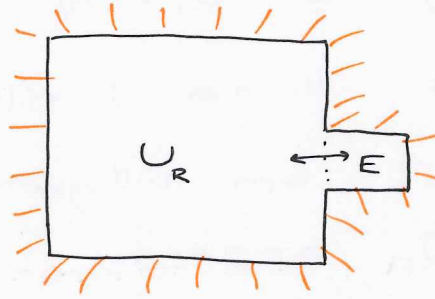
KANONISK FÖRDELNING

betrakta system (stort elr litet) i termisk kontakt med ett MYCKET större, en värmereservoar

system och reservoar
= isolerat system

total energi konserverad

$$E_{\text{tot}} = U_R + E = \text{konstant}$$



vad är sannolikhet att finna system i ett mikrotillstånd s med energin $E(s)$?

system på 1 sätt, men reservoar!

proportionellt mot $\Omega_R(E_{\text{tot}} - E) =$ antal tillgängliga tillstånd för reservoaren om systemet har energin $E(s)$.

varierar med energin!

$$P(s) \propto \Omega_R(E_{\text{tot}} - E(s))$$

som en fkt'n

$E(s) \ll E_{\text{tot}}$ dvs vill då göra Taylor

ger då

$$\ln \Omega_R(E_{\text{tot}} - E(s)) = \ln \Omega_R(E_{\text{tot}})$$

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

$$= \ln \Omega_R(E_{\text{tot}}) - \frac{1}{kT} E(s) + \dots$$

➡ $P(s) \propto e^{\text{konst} - \frac{1}{kT} E(s) + \dots}$

$$\propto e^{-\beta E(s)}$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

Boltzmann-faktorn

proportionalitetskonstanten bestäms m.h.a. normering.

vi skriver:

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(s)}$$

$$\text{med } Z = \sum_s e^{-\beta E(s)}$$

iom $\sum_s P(s) = 1$

oh wow important!



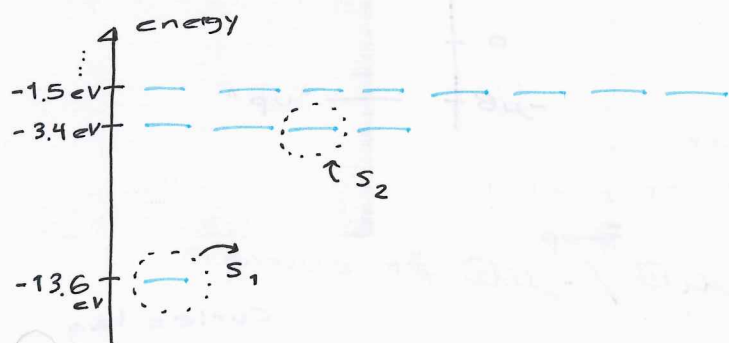
om det finns flera mikrotillstånd med samma energi, dvs. energinivån är

degenererad, kan man skriva:

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

för sannolikheten att finna systemet i energinivån n med degenerationsgrad g_n .

Väteatomen.



ex. 4 linjärt ober. lösn. med samma energi därefter.

$E_0 = -13.6 \text{ eV}$ grundtillstånd

$g_0 = 1$ (om tar med spin)

$g_0 = 2$ upp/ner)

$E_1 = -3.4 \text{ eV}$ $g_1 = 4$

sannolikhet 1a jämfört grund

$$\frac{P_{n=1}}{P_{n=0}} = \frac{4 \cdot e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_0}} = 4 e^{-\beta(E_1 - E_0)}$$

$T = 5800 \text{ K}$ där $\beta = \frac{1}{kT}$

$$\frac{P_1}{P_0} = 5.6 \cdot 10^{-9}$$

dvs. sannolikhet exciterad vid den T

om exciteras (rätt energi) försvinner den frekv. i ett spektra, kan vara $0 \rightarrow 1$ eller $1 \rightarrow 2$ ex.

MEDELENERGIN.

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_s E(s) e^{-\beta E(s)}$$

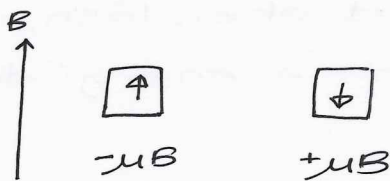
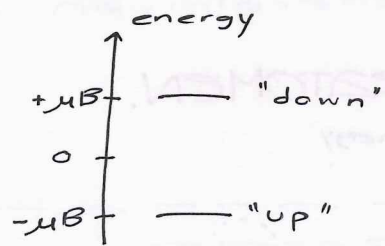
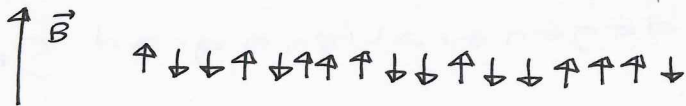
notera att

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_s (-E(s)) e^{-\beta E(s)} = -\bar{E}$$

$$U = \bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

PARAMAGNETISM.

2 olika tillstånd, spinsystem ex.



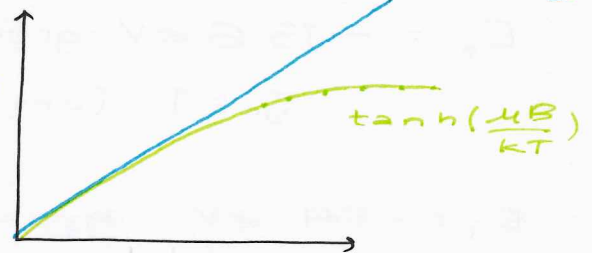
om pekar med eller mot!

resp. $+\mu B / -\mu B$ är energin

$$Z = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}$$

$$\bar{\mu} = P_{\uparrow} \mu B + P_{\downarrow} (-\mu) B \quad \text{om energin}$$

$$= \mu B \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}}$$



totala magnetiseringen

$$M = N \bar{\mu} = N \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

för att linjera

upp: låg T
starkt B

Curie's lag är den linjära biten!

HARMONISK OSCILLATOR / VIBRERANDE MOLEKYL.

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\beta(s + \frac{1}{2})hf} = e^{-\frac{\beta hf}{2}} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\beta hf}$$

$$= e^{-\frac{\beta hf}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta hf}} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

medelenergin:

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{hf}{2} + \frac{hf}{e^{\beta hf} - 1}$$

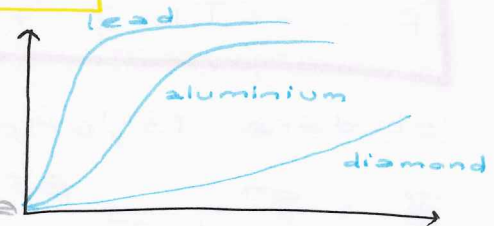
vi kan inte både lokalisera den i rummet och rörelsemängd, så ändlig energi

VÄRMEKAPACITET.

$$C = \frac{d\bar{E}}{dT} = k \left(\frac{hf}{kT} \right)^2 \frac{e^{\beta hf}}{(e^{\beta hf} - 1)^2}$$

$$= k \left(\frac{\theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_{\text{vib}}/T}}{(e^{\theta_{\text{vib}}/T} - 1)^2}$$

Einstein's modell
 $\frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$



i) T hög, $kT \gg hf$, $T \gg \theta_{\text{vib}}$

karaktäristiska temperaturen

$C \rightarrow k$
behåll $(1 + \frac{\theta_{\text{vib}}}{T})$ från e nere

$$v_a \gg \frac{v}{N}$$

ii) T låg, $kT \ll hf$, $T \ll \theta_{\text{vib}}$

vi har sagt: alla atomer vibrerar m. samma frekvens.

$$C \rightarrow k \left(\frac{\theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 e^{-\theta_{\text{vib}}/T}$$

vibrerande gäller detta rätt bra!

ROTERANDE MOLEKYL. (HETERONUKLEÄR)

degenererade energinivåer.

$$Z = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\epsilon/kT}$$

i) T hög $Z_{\text{rot}} \rightarrow \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(1+j)\beta\epsilon} dj$

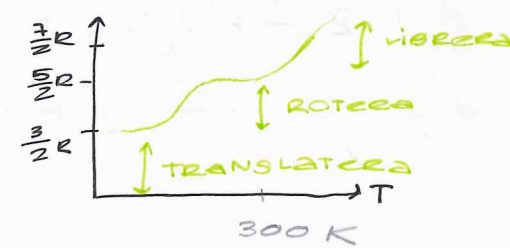
$$= \int_0^{\infty} e^{-\beta\epsilon x} dx = \frac{kT}{\epsilon}$$

$$\bar{E}_{\text{rot}} = kT$$

$$C = k$$

med $dj = x = j(j+1) = j^2 + j$
derivera!

roterande gäller detta rätt bra!



$$F = U - TS$$

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

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

ger oss då $F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$

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

$$\frac{F}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{U}{T^2}$$

$$-\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{F}{T}\right]\right)_{V,N} = \frac{k}{\partial T} \ln Z$$

alltså $\frac{F}{T} = -k \ln Z + C$

$$F = -kT \ln Z + CT$$

studera följande system

$$Z = \sum_n g_n e^{-\beta E_n}$$

$$T \rightarrow 0$$

$F \rightarrow E_0$ kanske kan sitta på flera olika sätt

$$S \rightarrow k \ln g_0$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k \ln Z + kT \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} + C$$

vidare $\ln Z = \ln \sum_n g_n e^{-\beta E_n} = \ln \left[g_0 e^{-\beta E_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{g_n}{g_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} \right]$

$= \ln g_0 - \beta E_0 + \ln \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{g_n}{g_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} \right]$ står där (1 + små tal...)

$$T \rightarrow 0 \quad \ln g_0 - \beta E_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_n}{g_0} e^{-\beta(E_n - E_0)}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln Z \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{E_0}{kT^2} + \frac{k}{T^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{g_n}{g_0} (E_n - E_0) e^{-\beta(E_n - E_0)} \rightarrow 0$$

dvs $S \xrightarrow{T \rightarrow 0} k \ln g_0 + C$

dvs $C \equiv 0$ alltså.

arbetsblad 7-12

KANONISK FÖRDELNING.

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(s)} \quad Z = \sum_s e^{-\beta E(s)}$$

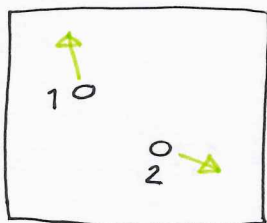
$$F = -kT \ln Z \quad \text{ungefär som } S = k \ln \Omega$$

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

räkna ut annat blir som partiella av F

- sammansatta system
- klassisk idealgas
- klassiska gränsen $Z_{cl} \int$ ist $f \sum$
- Maxwells hastighetsfördelning
- lika fördelningslagen

ICKE-VÄXELVERKANDE PARTIKLAR.



$$E = E_1 + E_2$$

$$Z = \sum_s e^{-\beta E(s)} = \sum_s e^{-\beta E_1(s)} e^{-\beta E_2(s)}$$

särskiljbara partiklar: ex. olika spinn
dvs. kan summera över var och en.

$$= \sum_{s_1} e^{-\beta E_1(s_1)} \sum_{s_2} e^{-\beta E_2(s_2)} = Z_1 Z_2$$

dvs totala tillståndssumman är produkt av de enskilda!!

icke-särskiljbara partiklar:

$$Z = \frac{1}{2} Z_1 Z_2 \quad \text{dela m. ungefär 2!}$$

OBS lite fel, om $s_1 = s_2$ skall vi ej dela m. 2

om inte partikeltätheten är så stor, fel blir litet. detta är den klassiska gränsen.

DVS.

i) särskiljbara

$$Z = Z_1 Z_2 \dots Z_n$$

ii) icke-särskiljbara

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N$$

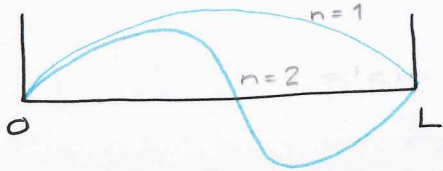
Klassisk idealgas.

$$E_1 = E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}}$$
$$= E_{\text{trans}} + E_{\text{int}}$$

$$Z_1 = Z_{\text{trans}} Z_{\text{int}}$$

Partikel i låda.

de Broglie $\lambda = \frac{h}{p}$ randvillkor ändlig potential i kanten.



$$n \cdot \frac{\lambda}{2} = L \quad \text{för } n=1, 2, \dots$$

alltså:

$$\lambda_n = \frac{2L}{n} \quad p_n = \frac{h}{2L} n$$

Klassiskt:

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2m} [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2]$$

de värdena p kan anta.

Kvantmekaniskt:

$$E_{\text{trans}} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$$

$$Z_{\text{trans}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2]}$$
$$= \sum_{n_x} e^{-\beta \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 n_x^2} \sum_{n_y} \dots \sum_{n_z} \dots$$

energivärdena ligger mycket tät!

$$= \int_0^{\infty} dn_x e^{-\beta \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 n_x^2} \int dn_y \dots \int dn_z \dots$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi m kT}{h^2}} L \sqrt{L} \sqrt{L} = \frac{V}{v_Q} \quad v_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2}$$

$$Z_1 = Z_{\text{trans}} Z_{\text{int}} = \frac{V}{v_Q} Z_{\text{int}}$$

ger

$$Z_{\text{tot}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{v_Q} Z_{\text{int}} \right)^N \quad \text{för icke-särskiljbara}$$

$$\begin{aligned} \ln Z_{\text{total}} &= N - N \ln N + N [\ln V - \ln v_Q + \ln Z_{\text{int}}] \\ &= N [\ln V - \ln N - \ln v_Q + 1] + N \ln Z_{\text{int}} \\ &= N \left[\ln \left(\frac{V}{v_Q} \right) + 1 \right] + N \ln Z_{\text{int}} \end{aligned}$$

ENERGIIN:

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln v_Q - N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{\text{int}}$$

$$= N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{3}{2} \ln \beta \right] + N U_{\text{int}} = N \left[\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} + U_{\text{int}} \right]$$

$$= \frac{3}{2} NKT + N U_{\text{int}}(T)$$

roterar blir sista

$$NKT \text{ dvs } U = \frac{5}{2} NKT$$

för en idealgas alltså!

vibrerande blir

$$\bar{E}_{cl} = kT$$

VÄRMEKAPACITET:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk + N C_v^{\text{int}}(T)$$

Helmholtz fria energi:

$$F(T, V, N) = - NKT \left[\ln \frac{V}{v_Q N} + 1 \right] - NKT \ln Z_{\text{int}}(T)$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = NKT \frac{1}{V}$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = + Nk \left[\ln \frac{V}{v_Q N} + 1 \right] + NKT \cdot \frac{d}{dT} \left[\dots \frac{3}{2} \ln T \right]$$

$$= Nk \left[\ln \frac{V}{v_Q N} + \frac{5}{2} \right] + S_{\text{int}}$$

+ S_{int}

t.ex

SACKUR-TETRODE EKVATIONEN.

molekyler i detta rummet

KLASSISKA GRÄNSEN.

$$Z \rightarrow \int_0^\infty dn_x e^{-\frac{\beta}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 n_x^2} \int_0^\infty dn_y \dots \int_0^\infty dn_z \dots$$

$$= \left\{ p_x = h \frac{n_x}{2L} \right\} = \left(\frac{L}{h} \right)^3 \int_0^\infty 2 dp_x \int \dots \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

$$= \left(\frac{L}{h} \right)^3 \int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \int \frac{V dp}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \int \frac{d^3r dp}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

h^3 minsta volymen

N icke-växelverkande, särskiljbara partiklar

$$Z_{cl} = \frac{\int dr_1 \dots dr_N dp_1 \dots dp_N}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}$$

addera växelverkan

$$Z_{cl} = \frac{\int dr_1 \dots dr_N dp_1 \dots dp_N}{h^{3N}} e^{-\beta H(\{r\}\{p\})}$$

där $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\{r\})$ Hamilton där!
 icke-relativistiskt d.s. de växelverkar!

icke-särskiljbara

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} \int \frac{dr_1 \dots dr_N dp_1 \dots dp_N}{h^{3N}} e^{-\beta H(\{r\}\{p\})}$$

gäller för allt möjligt!!

LIKAFÖRDELNINGSLAGEN

gäller i den klassiska gränsen.

antag att $H(\{r\}\{p\}) = ax^2 + H'$

där x är antingen en läges- / rörelsemängds-koordinat och H' oberoende av x

växelverkan beror ej på hastighet hos dem, bara läge.

medelvärde $\overline{ax^2} = \frac{1}{N!} \int \frac{dr_1 \dots dr_N dp_1 \dots dp_N}{h^{3N}} ax^2 e^{-\beta [ax^2 + H']}$

$$\frac{1}{N!} \int \frac{dr_1 \dots dr_N dp_1 \dots dp_N}{h^{3N}} e^{-\beta [ax^2 + H']}$$

$$= \frac{\int dx ax^2 e^{-\beta ax^2}}{\int dx e^{-\beta ax^2}} = \frac{kT}{2}$$

medelvärde av varje oberoende kvadr. term i uttryck för energin även vätska!

medelvärde för kinetisk E

om harmonisk oscillator får 2 kvadratiske termer, dvs

$$2 \cdot \frac{kT}{2}$$

$$\text{är } \frac{kT}{2}$$

roterande $2 \cdot \frac{kT}{2}$

MAXWELL'S HASTIGHETSFÖRDELNING.

$$Z_{\text{trans}} = \int \frac{d^3r d^3p}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \int \frac{d^3r m d^3v}{h^3} e^{-\beta \frac{mv^2}{2}}$$

sannolikhet att finna partikel med farten v i intervallet $[v, v+dv]$

$$P([v, v+dv]) = D(v) dv = \frac{\int_{[v, v+dv]} \frac{d^3r m d^3v}{h^3} e^{-\beta \frac{mv^2}{2}}}{\int_{\text{hela}} \frac{d^3r m d^3v}{h^3} e^{-\beta \frac{mv^2}{2}}}$$

$$= \frac{\int_{[v, v+dv]} dv e^{-\beta \frac{mv^2}{2}}}{\int_{\text{hela}} \frac{d^3r m d^3v}{h^3} e^{-\beta \frac{mv^2}{2}}}$$

$$= \frac{\int_v^{v+dv} v^2 dv e^{-\beta \frac{mv^2}{2}}}{\int_0^{\infty} v^2 dv e^{-\beta \frac{mv^2}{2}}} = \frac{v^2 e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} dv}{\int_0^{\infty} v^2 dv e^{-\beta \frac{mv^2}{2}}}$$

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

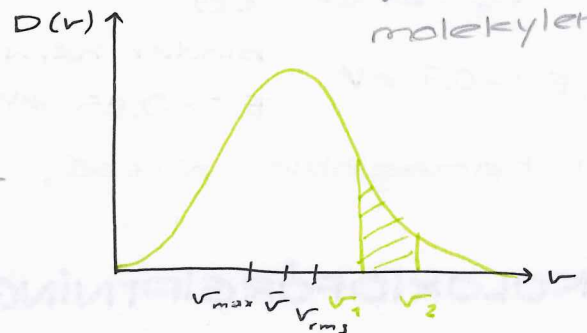
gäller i
ideal
gas!
 v hos
molekyler!

$$v_{\text{max}} = \sqrt{2} \sqrt{\frac{kT}{m}} \text{ dvs } D'(v) = 0$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{kT}{m}} \text{ dvs } \int_0^{\infty} v D(v) dv$$

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 D(v) dv$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{3} \sqrt{\frac{kT}{m}}$$



kanonisk fördelning

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(s)}$$

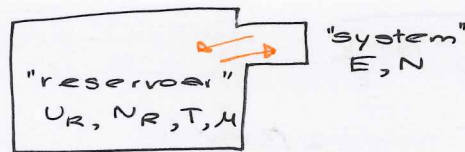
$$Z = \sum_s e^{-\beta E(s)}$$

STOR KANONISK FÖRDELNING

System, given volym V , kontakt m. reservoar
 m. temp T , kemisk pot μ
 utnyttjar: reservoar mkt större!

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta[E(s) - \mu \cdot N(s)]}$$

behöver veta
 E, N



$$Z = \sum_s e^{-\beta[E(s) - \mu N(s)]}$$

hur blir man koloxidförgiftad?

flera olika partiklar (A och B)

$$Z = \sum_s e^{-\beta[E(s) - \mu_A N_A(s) - \mu_B N_B(s)]}$$

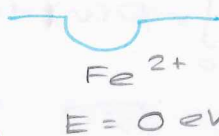
O_2 eller CO

$$E = -0.7 \text{ eV}$$

binder hårdare till Fe^{2+} !

$$E = -0.85 \text{ eV}$$

i hemoglobin alltid,



sen kan
 O_2 eller CO
sätta sig

KOLOXIDFÖRGIFTNING.

reservoar i lungorna

beräknar O_2 som
ideal gas

$$T = 310 \text{ K}, \mu_{O_2} = -0.6 \text{ eV}$$

tom plats, $E = 0, N_{O_2} = 0$

$$e^{-\beta[E(s) - \mu N(s)]} = 1$$

ockuperat av O_2

$$E = -0.7 \text{ eV} \quad N = 1$$

$$e^{-\beta[-0.7 \text{ eV} + 0.6 \text{ eV}]} = e^{\frac{0.1 \text{ eV}}{kT}} \sim 40$$

alltså

om bara de 2 tillstånden finns,
dvs O_2 eller ingen alls!

$$P(O_2) = \frac{40}{1+40} \approx 98\% \text{ av hemoglobin-molekylerna att attrahera syre.}$$

ockuperat av CO

$$E = -0.85 \text{ eV}, \mu_{CO} = -0.72 \text{ eV}$$

↑ 100 ggr mindre

$$e^{0.13 \text{ eV}/kT} \sim 120$$

$$P(O_2) = \frac{40}{1+40+120} \approx 25\%$$

för nu har vi 3 tillstånd!

finns också fallet
då är 4 Fe^{2+}
blir enklare
att gå ner i
tryck och släppa
av syre, sen gå upp
tror jag.

ett foster har inte riktigt
samma hemoglobin som mamman,
lite förskjutet så tar upp enklare!
kurvan alltså.

finns malariaresistenta, sämre hemoglobin

REPETITION.

icke-växelverkande partiklar (idealgas)

i) särskiljbara

O_2 vs CO t.ex.

$$Z = Z_1 Z_2 \dots Z_N$$

ii) icke-särskiljbara

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N \quad (\text{lite fel})$$

kallas den
KLASSISKA GRÄNSEN.

tillståndssumman:

$$Z_1 = Z_{\text{trans}} Z_{\text{int}} \quad (\text{tr})$$

Z_{tr} löstes ut genom λ ,
viss längd osv.

$$Z_{\text{tr}} = \frac{V}{\sqrt{Q}} \quad \text{där} \quad \sqrt{Q} = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2}$$

klassisk idealgas

$$F_{cl} = -kT \ln \left(\frac{1}{N!} Z_1^N \right)$$

$$= -NkT \left[\ln \frac{V}{N\sqrt{Q}} + 1 \right] + F_{\text{int}}$$

vet då att

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \frac{Z_1}{N}$$

för att få fram μ_{O_2} t.ex.

KVANTSTATISTIK.

icke-växelverkande partiklar, A och B, $N=2$
Varje partikel kan befinna sig i 4 olika tillstånd, alla m. energi 0.

$$Z_A = Z_B = \sum_1^4 e^{-\beta E(s)} = 4$$

□ □ □ □

se på vart vi kan sätta dem!

A B

B A

A B

osv. dvs 16 möjligheter!

i) särskiljbara

$$Z_A Z_B = 4 \cdot 4 = 16, \text{ sweet! } \text{👍}$$

ii) icke-särskiljbara, dvs identiska BOSONER

$$Z \approx Z_{cl} = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad \text{i vårt fall } Z = 8$$

MEN om de är i samma tillstånd blir litet fel,

$$Z = Z_A + \frac{Z_A(Z_A - 1)}{2}$$

ska vara $Z = 10$

bosoner, ingen begränsning att lägga båda i samma.

fermioner, antingen 1 eller ingen!

i ett visst tillstånd då

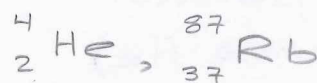
(i) icke-särskiljbara **FERMIONER**

högst 1 partikel per enpartikel-tillstånd

$$Z = \frac{1}{2} Z_A (Z_A - 1) = 0 \text{ för oss då.}$$

BOSONER. heltaligt spin, symmetrisk vågfkt'n

fotoner, fononer, gluoner,
dvs. kan sätta många i samma tillstånd
ex. laser !!



de skiljer sig väldigt vid låga T

FERMIONER. halvtaligt spin, antisymmetrisk vågfkt'n
elektroner, protoner, neutroner, ${}^3_2\text{He}$

viktigt med fermioner, förstår material och så.
periodiska systemet t.ex!

om sannolikheten för att de hamnar i samma A, B är mkt liten, blir litet fel!

dvs,

klassiska gränsen

$$Z_1 \gg N$$

$$\frac{V}{\sqrt{Q}} \gg N$$

$$\text{dvs } \frac{V}{N} \gg \sqrt{Q}$$

volym per partikel

$$L \gg L_Q$$

avstånd mellan partiklar

L - medelavståndet mellan partiklar

L_Q - termiska de Broglie-våglängden.

luft vid RT

$$L \sim 3 \text{ nm}$$

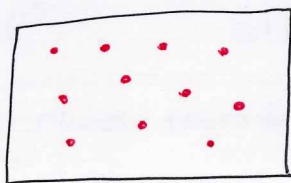
$$L_Q \sim 0.02 \text{ nm}$$

alltså $L \gg L_Q$

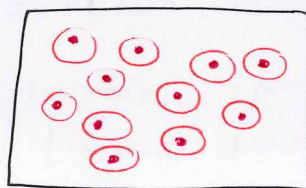
KVANTGAS

$L \approx l_Q$ dvs komprimerad gasen

- i) hög partikeltäthet
(neutronstjärna)
- ii) låg temperatur
(flytande He)
- iii) lätta partiklar
(elektroner i en metall)



normal gas
 $V/N \gg v_Q$



kvantgas
 $V/N \approx v_Q$

osäkerhet
i utbredningen

KVANTMEKANISKA FÖRDELNINGSFUNKTIONEN

en-partikel tillstånd

antal partiklar	energi
0	0
1	ϵ
n	$n \cdot \epsilon$

$$P(n) = \frac{1}{Z} e^{-\beta n [\epsilon - \mu]} \quad \text{vi har ju } n \text{ partiklar}$$



osv.

reservoaren
alla vägar,
system en av dem,

i) Fermi-Dirac fördelning

$$n = 0, 1$$

för fermioner

$$Z = 1 + e^{-\beta [\epsilon - \mu]}$$

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^1 n P(n) = \frac{e^{-\beta [\epsilon - \mu]}}{Z}$$

$$\bar{n}_{FD} = \frac{1}{1 + e^{\beta[\epsilon - \mu]}}$$

Fermi Dirac

sannolikhet för att tal besatt, medel!

ii) Bose-Einstein fördelning för bosoner
 $n = 0, 1, 2, \dots$ dvs kan ju vara alla!

$$\mathcal{Z} = 1 + e^{-\beta[\epsilon - \mu]} + e^{-2\beta[\epsilon - \mu]} + \dots$$

om $e^{-\beta(\epsilon - \mu)} < 1$ = $\frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}$

dvs $-\beta(\epsilon - \mu) < 0$

dvs $\mu < \epsilon \quad \forall \epsilon$

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{\infty} n P(n) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} \quad \text{där } x = \beta[\epsilon - \mu]$$

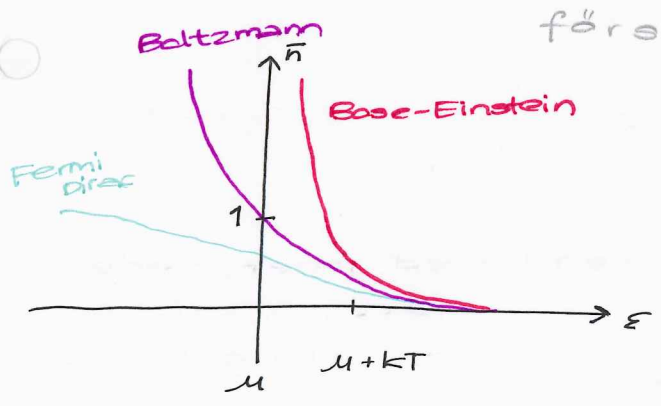
$$= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{d}{dx} \sum e^{-nx} = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1 - e^{-x}} \right)$$

$$= -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} = \frac{1}{e^x - 1}$$

$$\bar{n}_{BE} = \frac{1}{e^{\beta[\epsilon - \mu]} - 1}$$

de två viktigaste fördelningslagarna!

Klassiskt då, när $e^{\beta[\epsilon - \mu]} \gg 1$ dvs försumma 1'an.



vid höga energier stämmer de ihop då, väsentligt skilt vid låga temp

FERMIGAS

icke-växelverkande fermioner

LEDNINGSELEKTRONER I EN METALL.

de är inte så hårt bundna så kan lämna.

jämför m. kvant/normal-gas, hur tätt e^- sitter

$$L_Q = 4.3 \text{ nm} \quad T = 300 \text{ K}$$

koppar metall, sitter i gitter, kan kolla m. diffraktion

$$L = 0.23 \text{ nm} \quad \text{för Cu}$$

$L_Q \gg L$ alltså verkligen kvantmekaniskt!

$$v_Q \gg v/N$$

hur skiljer sig detta system av e^- från vanlig gas?

EGENSKAPER.

- hög kinetisk energi
 $v \sim 10^6 \text{ m/s}$ (jmf 500 m/s i detta rum)
 (även vid $T = 0 \text{ K}$!, iaf många av de)

- högt tryck

$$P \sim 10^6 \text{ atm}$$

P oberoende av temp. T

- liten värmekapacitet

$$C_v^{cl} = \frac{3}{2} k \quad C_v^{el} \propto T$$

$$\frac{C_v^{el}}{C_v^{cl}} = \frac{1}{100} \quad \text{vid } T = 300 \text{ K}$$

SYSTEMETS ENERGI.

om tagit med joner, hade fått \sim

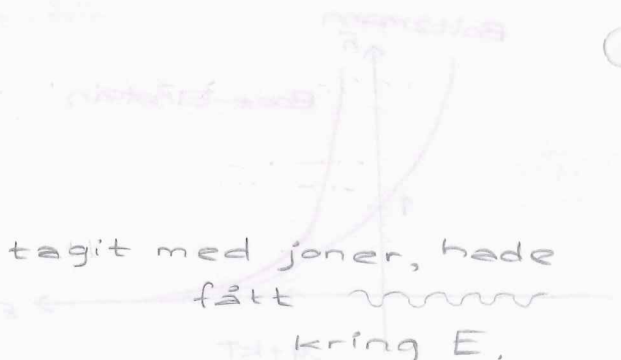
modell:

partikel i en låda, ger ϵ_s

medelbesättning av ett tillstånd med

energin ϵ_s

$$\bar{n}_{FD}(\epsilon_s) = \frac{1}{e^{\beta[\epsilon_s - \mu]} + 1}$$



totala energin

$$U = \sum_s \epsilon_s \bar{n}_{FD}(\epsilon_s)$$

för varje energi ju

vi försummar växelverkan mellan partiklar, ej så allvarlig, men e^- jon viktigare!

$$= 2 \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \epsilon_{n_x n_y n_z} \bar{n}_{FD}(\epsilon_s)$$

inre frihetsgrad

$$\longrightarrow 2 \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \epsilon_{n_x n_y n_z} \bar{n}_{FD}(\epsilon_{n_x n_y n_z})$$

$$= \left\{ \begin{aligned} \epsilon &= \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 n^2 \text{ funka som sfäriska!} \\ d\epsilon &= \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 2n dn \\ n &= \frac{2L}{h} \sqrt{2m\epsilon} \end{aligned} \right. \quad r^2 da$$

$$= \frac{1}{4} 4\pi \int_0^\infty n^2 dn \epsilon \bar{n}_{FD}(\epsilon) = \pi \int_0^\infty m d\epsilon \left(\frac{2L}{h} \right)^2 \frac{2L}{h} \sqrt{2m\epsilon} \epsilon \bar{n}_{FD}(\epsilon)$$

$$= \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \epsilon \bar{n}_{FD}(\epsilon) \text{ där } g(\epsilon) = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \sqrt{\epsilon}$$

dvs. TILLSTÄNDS TÄTHET

$\sum_s \dots = 2 \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \dots \longrightarrow \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \dots$ dvs. vi kan använda denna integralen!

studera:

Fermi-Dirac fördelningen

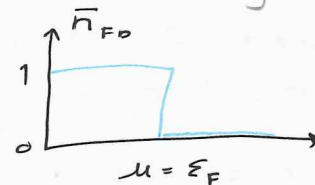
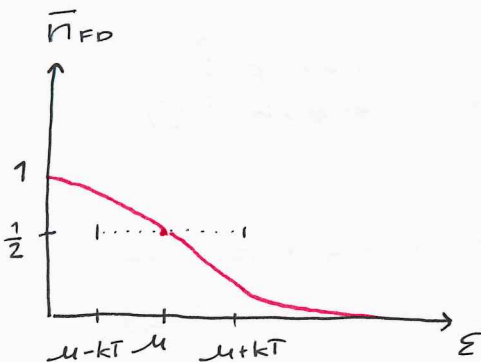
$$\bar{n}_{FD} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$$

i) $\epsilon = \mu$ ger $\bar{n}_{FD} = \frac{1}{2}$

ii) $\epsilon - \mu > kT$ ger $\beta(\epsilon - \mu) > 1$

iii) $\mu - \epsilon > kT$ ger $\bar{n}_{FD} = 1 - e^{-(\mu - \epsilon)/kT}$

för låga T, blir som ett steg!



DEFINITION: $\mu(T=0) = \epsilon_F$ Fermienergin!

antag $T=0$

antal elektroner

$$N = \sum_s \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) \bar{n}_{F0}(\epsilon)$$

dvs vi summerar alla ockuperade tillstånd

$$\xrightarrow{T \rightarrow 0} \int_0^{\epsilon_F} d\epsilon g(\epsilon)$$

dvs vi fyller upp tills just ϵ_F

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

$$= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} V \epsilon_F^{3/2}$$

tätheten här med ju

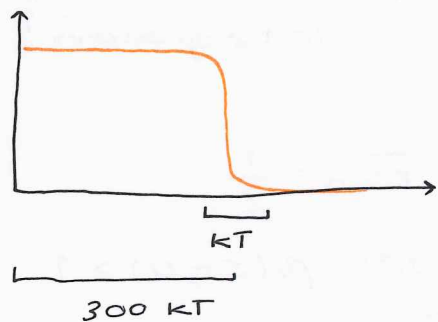
$\epsilon_F = kT_F$ inför effektiv temp. ju.

	T_F (K)	
Cu	81 200	elektroner
Li	54 800	— " —
...		
^3He	0.3	atomer

vi är ju inte riktigt vid $T=0$!

vit dvärgstjärna	$3 \cdot 10^9$	elektroner
neutronstjärna	$3 \cdot 10^{12}$	neutroner

för Cu



relevant att jämföra verkligt T m. T_F

om $T \ll T_F$ så kallas det en degenererad Fermigas.

temp? vi har e^- i vårt system som har energi 0 fram tills ϵ_F , med T_F

det finns inga tillstånd där e^- kan hamna m. låg energi & hastighet, de är besatta, mkt litet temp, beroende!

TOTALA ENERGIN

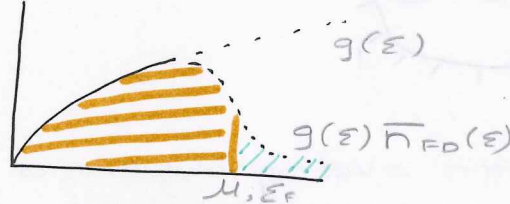
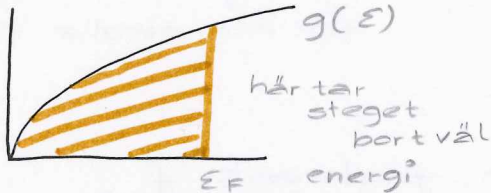
$$U = \sum_s \int_0^{\infty} \epsilon_s \bar{n}_{FD}(\epsilon_s) d\epsilon \rightarrow \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) \epsilon \bar{n}_{FD}(\epsilon)$$

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

dvs $\frac{U}{N} = \frac{3}{5} \epsilon_F$

vigår mot 0 men det är inte riktigt 0! kanske vid bosoner

energin per partikel är $\frac{3}{5} \epsilon_F$ i snitt



$T=0$ INGEN sannolikhet för efter ϵ_F

Tändlig men $T \ll T_F$

VÄRMEKAPACITET.

då de degenererad! kan exciteras!!

andel elektroner som exciteras

$$\frac{kT}{\epsilon_F}$$

antal elektroner

$$\frac{N kT}{\epsilon_F}$$

när $T=0 \rightarrow T$ temp ökar visstemp.

deras energi ökas med $\sim kT$

alltså

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F + \alpha N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F}$$

kan göra utveckling här, HOT! kan räknaut α

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = 2\alpha N \frac{k^2}{\epsilon_F} T$$

stämmer ofta så när som på en faktor 2 för e^-

MER GENERELLT:

kemiska pot. bestäms implicit av villkoret

$$N = \int_0^{\infty} d\epsilon g(\epsilon) \bar{n}_{FD}(\epsilon)$$

NOTERA

$$-\frac{d}{d\epsilon} \bar{n}_{FD}(\epsilon) \sim \delta(\epsilon - \epsilon_F)$$

\sim stegfkt'n

gör partiell integration sen då

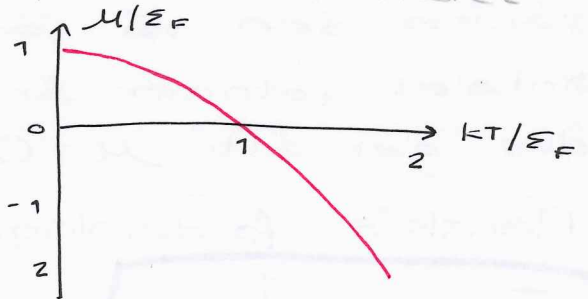
$$N = -g_0 \int_0^{\infty} \frac{2}{3} \epsilon^{3/2} \frac{d}{d\epsilon} \bar{n}_{FD}(\epsilon) = \frac{2}{3} g_0 \int_0^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \epsilon^{3/2} dx$$

Sommerfelt utveckling

$$\rightarrow -\frac{2}{3} g_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} (x + \mu)^{3/2} dx = \dots \text{serie och så } U = \frac{3}{5} N \epsilon_F + \frac{\pi^2}{4} N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F} + \dots$$

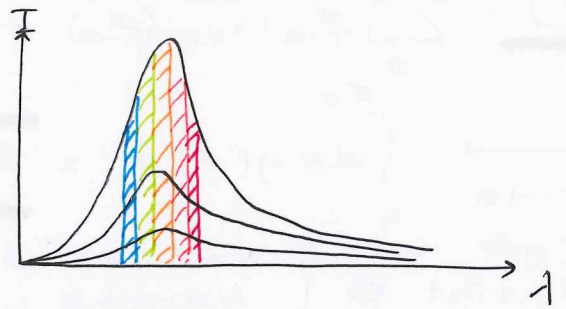
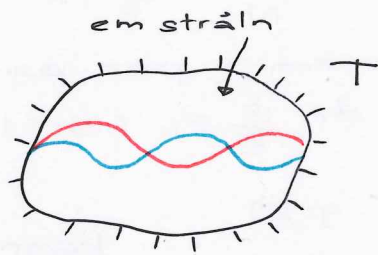
Taylor kring pkt'n!

så hög T, P, för finns ej plats att lägga!



FOTONGAS - SVARTKROPPSSTRÅLNING.

INTE strömning, kemisk jämvikt
MEN blandningar



antog: E kvantiserad
för att skulle funka

betrakta en svängningsmod m . frekvens f
studera energin i denna mod

$$E_f = n\Delta = nhf \quad n=0,1,2,\dots \quad \text{då fick Planck det att stämma!}$$

med n = antalet fotoner i
svängningsmoden m .
frekvensen f

Boltzmann tog sitt liv!
han var kritiserad

~1905 kom såna begrepp, fotoelektriska effekten.

fotonens energi: $E = hf$ energin räcker inte
om bara lägger till
fler (de hjälps ej åt)
men hög frekvens
så går det!

$$\bar{n}_{BE} = \frac{1}{e^{(hf-\mu)/kT} - 1} \quad \text{fotonen är en boson}$$

om höjer värme på plattan, fler fotoner kommer,
sänker sen så försvinner de!

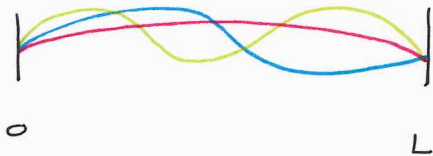
antalet fotoner är e] konservererat,
dvs ger att $\mu = 0$

Planck's fördelningsfunktion.

$$\bar{n}_{PL} = \frac{1}{e^{hf/kT} - 1}$$

vid T , ger antal fotoner
vid viss f ! dvs energi
vill summera ihop alla olika.

stående vågor



alltså

$$n \cdot \frac{\lambda}{2} = L \quad \text{där } n=0,1,2,\dots$$

tillståndstäthet

$$\sum_s (\dots) = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} (\dots) \rightarrow \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z (\dots)$$

$$= \int_0^\infty \frac{\pi}{2} n^2 dn (\dots) \equiv \int_0^\infty g_n(n) dn \dots$$

tillståndstätheten i n

tillståndstätheten i 3-dim n-rummet

$$g_n(n) = \frac{\pi}{2} n^2 \quad \text{där}$$

$g_n(n) dn =$ antal tillstånd i intervallet $[n, n+dn]$

de Broglie relationen

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2L} n \quad \text{alltså diskreta värden på } p$$

$$g_p(p) dp = g_n(n) dn$$

dvs $n = \frac{2L}{h} p$ $dn = dp \frac{2L}{h}$
dvs i princip

$$g_p(p) dp = g_n(n = \frac{2L}{h} p) \frac{dn}{dp} = \frac{4\pi}{h^3} V p^2 \quad \text{samma!}$$

där $g_p(p) dp = \#$ tillstånd i $[p, p+dp]$

ENERGIRELATION.

gäller för
foton, fonon,
mfl!

icke-relativistiskt

$$\textcircled{1} \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2m}$$

$\gamma =$ antal inre frihetsgrader

$$g_\varepsilon(\varepsilon) d\varepsilon = \gamma g_p(p) dp$$

dvs.

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

har nu tagit fram denna.

e^- har spin upplner,
blir faktor 2

men foton är ju relativistisk!

ultra-relativistisk

ingen vilomassa!

$$\textcircled{2} \quad \varepsilon = hf = h \frac{c}{\lambda} = pc$$

$\gamma = \#$ inre frihetsgrader

$$\gamma = 2 \quad e^-$$

$$\gamma = 2 \quad \text{foton}$$

från
 $d(n)$ till $d(p)$
bara en
faktor!

$$g_{\epsilon}(\epsilon) d\epsilon = \gamma g_p(p) dp$$

leder till

$$g_{\epsilon}(\epsilon) = \gamma \frac{4\pi}{(ch)^3} V \epsilon^2$$

studera fotoner

för e^-

$$\gamma = 2$$

$$2j+1$$

$2s+1$ dvs spinnet

(2 polarisationsriktningar)

svängningar i ett material, precis samma men $\gamma=3$ dvs. även longitudinella svängningar.

PLANCKS STRÅLNINGSLAG

totala strålningsenergin i hålrummet per volymsenhet

$$\frac{U}{V} = \sum_{\text{rött blått osv.}} hf \cdot \frac{1}{e^{\beta hf} - 1} \rightarrow \int_0^{\infty} \frac{8\pi}{(ch)^3} \epsilon^2 \frac{hf}{e^{\beta hf} - 1} d\epsilon = \left\{ \epsilon = hf \right\}$$

redan per volym!

$$= \int_0^{\infty} \frac{8\pi}{(ch)^3} (hf)^2 \frac{hf}{e^{\beta hf} - 1} h df = \int_0^{\infty} \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{e^{\beta hf} - 1} df$$

$$\equiv \int_0^{\infty} u(f; T) df$$

dvs

$$u(f; T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{e^{hf/kT} - 1}$$

om summera, skall vara $hf=1$ för antal moder

totala energin

$$\frac{U}{V} = u(T) = aT^4$$

$$\text{där } a = \frac{8\pi^5 k^4}{15 (hc)^3}$$

här är alltså strålningslagen!

kan beräkna max!

$$\text{dvs } \frac{d}{df} (u(f; T)) = 0$$

max-värdet Wien's förskjutningslag

$$hf_{\max} = 2.82 kT$$

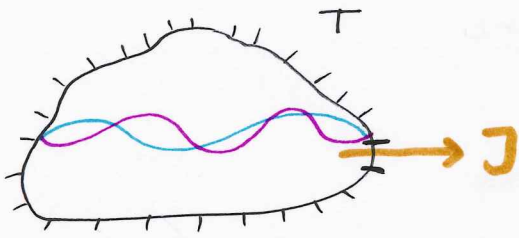
rätt mkt av I inom

synliga, därför ser vi

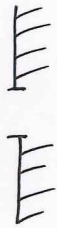
$T = 2.725 \text{ K}$ vid bakgrundsstrålning

solen.

för max och så, är det plottat m.a.p f eller λ ?
 dvs annars blir f_{\max} ej samma i de 2 fallen.
 man mäter aldrig bara 1 frekvens.
 $f = \frac{c}{\lambda}$ dvs. alltså blir ej helt samma.
 måste alltid ha litet intervall !!



UTSTRÅLAD EFFEKT.



hål där uppe alltså

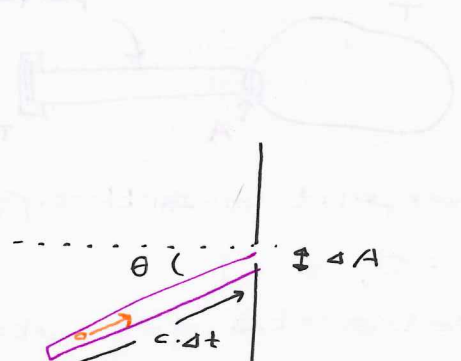
beror också på
 hur snabbt med
 hälften åt rätt
 håll osv.

$$J = u(T) c \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}$$

studera fotoner i riktning θ, φ

antal fotoner i denna riktning

$$\frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} \quad \begin{array}{l} 0 \xrightarrow{\theta} \pi \\ 0 \xrightarrow{\varphi} 2\pi \end{array}$$



hur många hinner ut? de får ej vara för

långt ifrån, under tid Δt , måste vara $c \cdot \Delta t$
 ifrån, dvs i cylindern m. volym $\Delta A \cdot c \cdot \Delta t \cos \theta$

antal fotoner som hinner ut

$$N = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \rho(T) \frac{\sin \theta}{4\pi} \Delta A c \cdot \Delta t \cdot \cos \theta$$

↑ täthet av fotoner

energin för dessa fotoner

$$U = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} u(T) \frac{\sin \theta}{4\pi} \Delta A \cdot c \cdot \Delta t \cos \theta$$

effektflöde ut per areaenhet

$$J = \frac{U}{\Delta A \Delta t} = \int u(T) \sin \theta d\theta d\varphi \frac{c \cdot \cos \theta}{4\pi} = u(T) \cdot c \cdot \frac{1}{4}$$

just de som är
 lagom långt ifrån
 och i rätt riktn.
 som når ut

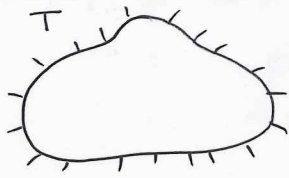
de som är
 väldigt svarta
 strålar just
 så!

Stefan-Boltzmanns lag:

$$\sigma = \frac{c}{4} a = \frac{2\pi^5}{15} \frac{k^4}{h^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$$

$$J = \sigma T^4$$

SVARTKROPPSTRÄLNING, BOSEGAS.



$$J = \sigma T^4$$

absorption, reflektion, emissivitet

reflektionskoefficient

r = andel som direkt reflekteras

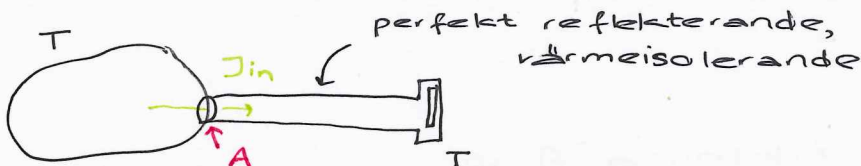
absorptionskoefficient

a = andel som absorberas

$$a + r = 1$$

emissivitet

e



i) perfekt svartkropp $J_{in} = \sigma T^4 A = \sigma T^4$ (per area)

$$r = 0, a = 1$$

betrakta den utstrålade effekten

$$J_e = e \cdot \sigma \cdot T^4$$

vid jämvikt gäller att

$$J_{in} = J_e \quad \text{dvs} \quad e = 1$$

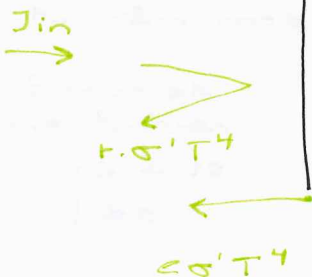
alltså perfekt svartkropp:

$$\boxed{r = 0}$$

$$\boxed{a = e = 1}$$

ii) kropp som reflekterar

$$r = 1 - a$$



jämvikt ger:

$$\sigma T^4 = r \sigma T^4 + e \sigma T^4$$

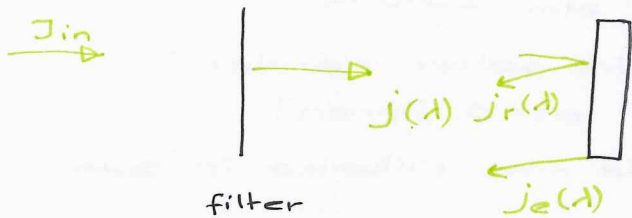
$$\text{alltså} \quad r + e = 1$$

dvs. Kirchhoff's strålningslag

$$\boxed{e = a}$$

ex.	material	e
	polerat Au	0,02
	kimrök	0,96

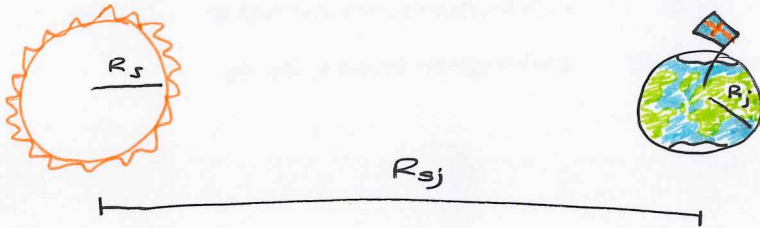
(ii) sätt in ett frekvensfilter



måste gälla för varje frekvens!
inte bara integrerade!

drs. $e(\lambda) = a(\lambda)$

JORDENS VÄRMEBALANS



i) svartkroppsstrålning
utstrålad effekt från solen

$$P_s = 4\pi R_s^2 \sigma T_s^4$$

det som infaller mot jorden

$$P_{in} = \frac{\pi R_j^2}{4\pi R_{sj}^2} P_s = \left(\frac{R_j}{2R_{sj}}\right)^2 P_s$$

utstrålad effekt

$$P_{ut} = 4\pi R_j^2 \sigma T_j^4$$

$$P_{in} = P_{ut} \quad T_j = \left(\frac{R_s}{2R_{sj}}\right)^{1/2} T_s$$

$$T_j = 280 \text{ K} = 7^\circ \text{C}$$

$$R_{sj} = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ m}$$

$$R_s = 7.0 \cdot 10^8 \text{ m}$$

$$R_j = 6.4 \cdot 10^6 \text{ m}$$

$$T_s = 5800 \text{ K}$$

Jämför $T_j^{exp} = 288 \text{ K} = 15^\circ \text{C}$ i snitt

ii) jorden är inte en perfekt svartkropp

$$r \sim 0.3$$

$$\tilde{P}_{in} = (1-r) P_{in}$$

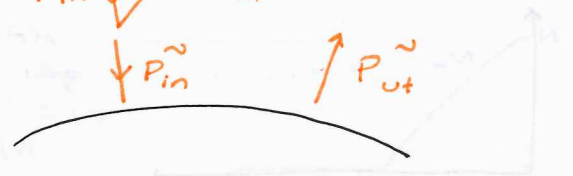
men $\epsilon \approx 1$ alltså

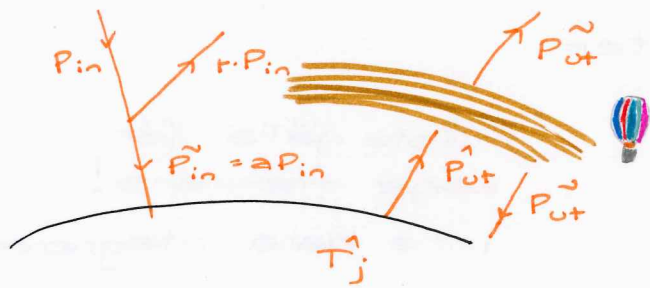
$$\tilde{T}_j = 256 \text{ K} = -17^\circ \text{C}$$

$$P_{in} \downarrow \quad r \cdot P_{in} \nearrow$$

$$\downarrow \tilde{P}_{in}$$

$$\uparrow \tilde{P}_{ut}$$





$$T_{atm} = 256 \text{ K}$$

dvs saker händer i atmosfären!

lika mkt tillbaka in sen

vi har då

$$a \cdot P_{in} + \tilde{P}_{out} = \hat{P}_{out}$$

$$\text{alltså } T_j^1 = 2^{1/4} \tilde{T}_j = 304 \text{ K}$$

$$2a P_{in} = \hat{P}_{out}$$

$$= 31^\circ \text{C}$$

om man ser på spektra så: inkommande ljus släpps igenom, utgående absorberas mycket av CO_2 !

BOSEGAS

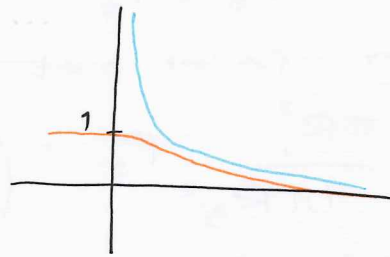
bosoner har vi ju ej restriktioner på 0 eller 1 stycken!
vill $l \sim L$

Bose-Einstein fördelningen ...

$$\bar{n}_{BE} = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} - 1}$$

tillståndstäthet (ickedel $\gamma=1$)

$$g(\epsilon) = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}$$

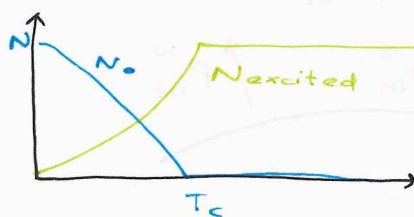


ekvationen som bestämmer värdet på kemiska potentialen

$$N = \sum_s \bar{n}_{BE} = \sum_s \frac{1}{e^{(\epsilon_s - \mu)/kT} - 1}$$

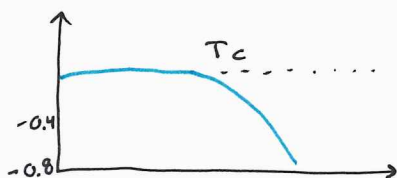
går inte bara att gå till \int !

$$= N_0 + \sum_{s \text{ ej grund}} \frac{1}{e^{(\epsilon_s - \mu)/kT} - 1} \rightarrow N_0 + \int_0^\infty d\epsilon g(\epsilon) \bar{n}_{BE}(\epsilon)$$



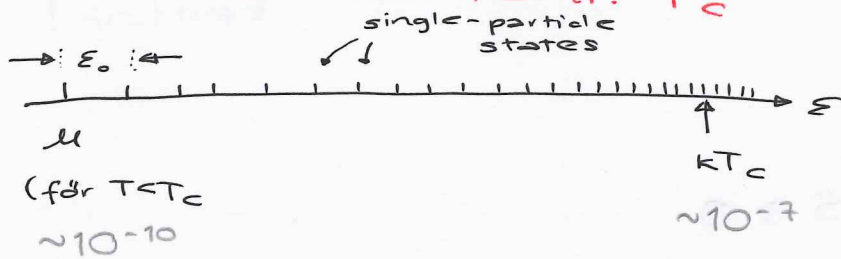
vid $T=0$ går det med alla i grund N_0 iom bosoner kan!

$= N_0 + N_e$
implicit ekv. för μ
 μ mkt nära ϵ_s men strax under, så får konvergens



vill jämföra $k\theta_{trans}$ \uparrow den temperaturen

KONDENSATIONSTEMP. T_c



verkar som om bosonerna vill klumpa ihop sig

i) särskiljbara partiklar

1	2	3
AB	-	-
-	AB	-
-	-	AB
A	B	-

totalt 9 st.

$$\eta = \frac{1}{2} = \frac{3/9}{6/9}$$

osv.

ii) bosoner

1	2	3
AA	-	-
-	AA	-
-	-	AA
A	A	-
A	-	A
-	A	A

$$\eta = \frac{3/6}{3/6} = 1$$

ej så många iom identiska

iii) fermioner

1	2	3
A	A	-
-	A	A
A	-	A

$$\eta = \frac{0}{3/3} = 0$$

$$\eta = \frac{\text{sannolikhet för båda i samma tillstånd}}{\text{sannolikhet för båda i olika tillstånd}}$$

vi har försummat växelverkan

för $\sim 10^{15}$ partiklar, de vill klumpa ihop så kan bilda kondensat.

111013

företta 3 kap. dyker inte upp så mycket på tentan!

REPETITION.

1a: $U = Q + W$

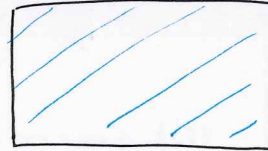
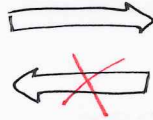
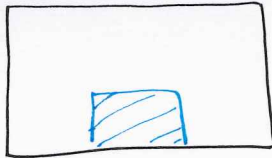
2a: $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$ $\Delta S \geq 0$

företå : mikro men smidigt: makro

alla tillg. mikro tillstånd lika osannolika / sannolika.

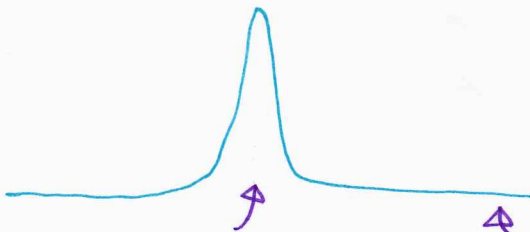
AAA 111

ARW 357



bara de nummerplåtar m. rätt N, U osv

temperaturutjämning alltså



↑
nästan alla tillstånd här,

↑ i princip ingen chans att hamna här!

MKT sannolikt

startar i mkt osannolikt tillstånd.

tillstånd kommer vara i mest troliga makrotillståndet!

TILLÄMPNINGAR.

hur mkt ökar entropin?



$$\Delta S = -\frac{Q}{T_1}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_2}$$

om variabel temp. får integrera

se till att S ej ökar, kan få ut arbete

hur mkt nyttigt arbete kan man erhålla?

dvs. W ut, Carnot och så

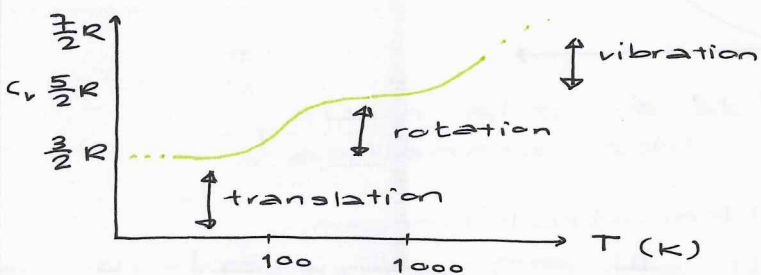
ofta ideala gaslagen:

$$PV = NkT \quad U = U(T)$$

i Ottomotorn ex.

verklig gas: $U = U(T, V/P)$

2atomig gas



$$U = \frac{f}{2} NkT$$

$$C_v = \frac{f}{2} Nk$$

dvs $f = 3$ translation i 2 riktn.

$f = 3 + 2$ rotation

för H_2 upp till vibration

$f = 3 + 2 + 2$ vibration

för fast ämne:

$f = 3 \cdot 2$ dvs 2 i var riktning.

adiabatisk

$$PV^\gamma = \text{konstant}$$

$$\gamma = \frac{f+2}{f}$$

kylskåp:

kondensera gas, koka dvs ändrar kokpunkt

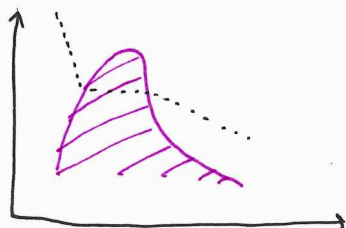
ej ideala gaslagen i om vätska

strykning:

entalpi konstant

i kompressor kylskåp ex.

räkna på't m. H, S



dvs. i kap 5: fri energi.

ex. bränslecell



se på $\Delta S \geq 0$

$\Delta F \leq 0$

$\Delta G \leq 0$ ← **VIKTIGAST** konstant T, P

$F = U - TS$ minimera F, dvs U bort

S stor

$$W_t \leq -\Delta F$$

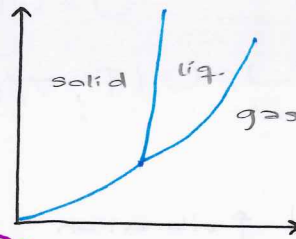
$$W_t \leq -\Delta G$$

← dela på # e^- och så

FRI ENERGI handlar det om!

plotta i fasdiagram

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}$$



JUST I TERMISK JÄMVIKT: då är alla mikro lika sannolika!

Van der Waals, maxwell konstruktionen, inför att allt \in homogent! viss gas, viss vätska.

våd krantgaser osv. **HELT** försummat växelverkan, ändrar resultat lite då.

BLANDNINGAR. se på experimentellt fasdiagram

idealt: $\Delta H_{mix} = 0$

reguljärt: $\Delta H_{mix} = ax(1-x)$ t.ex



$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT}$$

VIKTIGASTE!

väteatom t.ex.

degeneration också

j, m_j kvanttal i kvant.

2 nivå system

ex. upp/ner

VIBRERANDE

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

eller $h f$

ROTERANDE

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad g_j = 2j+1 \text{ degenererade}$$

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) e^{-j(j+1)/kT}$$



klassisk idealgas, ta med allt då.

medelvärde av varje ober. kvad. term i ... energi

$$\bar{\epsilon} = \frac{kT}{2}$$

STOR kanonisk alltså kan utbyta partiklar också!
 en-partikel tillstånd, se på besättning!

$$\bar{n}_B = e^{-(\epsilon - \mu)/kT} \text{ dvs om låga } T, \text{ försummar } 1 \text{ an.}$$

Fermi-Dirac: sätter alla partiklar långt ner som möjligt!

många elektroner, stående vågor

TILLSTÄNDSTÄTHET. $g(\epsilon)$

$$\sum_s (\dots) \text{ summerna över tillstånd, vågorna alltså!}$$

$$= \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} (\dots)$$

$$\rightarrow \int g_n(n) dn(\dots)$$

HÅLRUMSSTRÅLNING

svartkroppsstrålning

Kirchhoffs:

svartkropp $J = \sigma T^4$

$a = e$

verklig kropp $J = e \sigma T^4$

$a(\lambda) = e(\lambda)$

