

39. *Repetitia mater studiorum*

39.1. Grundlagarna

39.1.1. Första grundlagen

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W \quad (1)$$

$$dE = \bar{d}Q - \bar{d}W \quad (2)$$

39.1.2. Andra grundlagen

Entropin i ett isolerat system kan endast öka och antar då systemet nått jämvikt sitt maximala värde

$$dE = TdS - PdV \quad (3)$$

Klassiska versioner:

Clausius version: Värme kan inte av sig själv övergå från en kallare till en varmare kropp.

Kelvin's version: Ingen process vars enda resultat är omvandling av värmeenergi till arbete är möjlig.

Kelvin's version uttrycks ofta i formen

Evighetsmaskiner av klass II är omöjliga

.

En **evighetsmaskin av klass I** är en maskin som producerar arbete utan tillförsel eller förbrukning av energi.

En **evighetsmaskin av klass II** är en maskin som utan tillförsel av mekanisk energi omvandlar värmeenergi till arbete.

39.1.3. Tredje grundlagen

Termodynamikens III grundlag (Nernst's teorem) är

$$S \Longrightarrow 0 \text{ då } T \rightarrow 0 \quad (4)$$

vilket också innebär att det är omöjligt att nå den absoluta nollpunkten,

Tredje grundlagen implicerar vidare att

$$C_V \Longrightarrow 0 \text{ då } T \rightarrow 0 \quad (5)$$

39.2. Entropi, temperatur och tryck

$$S = k_B \ln \Omega \quad (6)$$

där

$$\Omega = \text{Antalet mikrotillstånd för ett visst makrotillstånd} \quad (7)$$

Sannolikheten för att ett system skall iakttas i ett visst makrotillstånd är proportionell mot antalet mikrotillstånd som ingår i makrotillståndet

Detta leder till att entropin alltid maximeras i ett slutet system.

Temperatures statistiska definition:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (8)$$

Tryckets statistiska definition:

$$P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E \quad (9)$$

39.3. Potentialdifferentialer och Maxwellrelationerna

$$dE = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (10)$$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (11)$$

$$dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (12)$$

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (13)$$

$$(14)$$

Ensemblens beteckning	Karakteristisk termodynamisk storhet	Benämning
NVE	Entropin S maximeras	Mikrokanonisk
NVT	Fria energin F minimeras	Kanonisk
NPT	Gibbs potential G minimeras	Isotermisk-isobarisk
μVT	Stora potentialen Ω	Makrokanonisk

I makrokanoniska systemet gäller:

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (15)$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad (16)$$

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (17)$$

39.4. Idealgasernas statistiska mekanik

Kanonisk fördelning

$$p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_r}$$

$$S = -k_B \sum p_r \ln p_r$$

$$= k_B \sum p_r [\ln Z + \beta \epsilon_r]$$

$$= k_B \ln Z + \beta k_B E \quad \text{ty} \quad E = \sum p_r \epsilon_r$$

$$F = E - TS = E - T[k_B \ln Z + \underbrace{\beta k_B}_{=1/T} E]$$

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z}$$

(18)

$$Z = e^{-\beta F}$$

(19)

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

(20)

Makrokanonisk fördelning

$$p_{nN} = \frac{1}{Z_N} e^{+\beta[\mu N - \epsilon_n]}$$

$$S = -k_B \sum p_{nN} \ln p_{nN}$$

$$= -k_B \sum p_{nN} [-\ln Z_N + \beta \mu N - \beta \epsilon_n]$$

$$= k_B \ln Z_N - k_B \beta \mu \langle N \rangle + \beta k_B E$$

$$\bar{N} = \langle N \rangle = \sum p_{nN} N$$

$$\implies TS = E + k_B T \ln Z_N - \mu \bar{N}$$

$$0 = F + k_B T \ln Z_N - \mu \bar{N}$$

$$F - \mu \bar{N} \equiv \Omega$$

$$\boxed{\Omega = -k_B T \ln Z_N}$$

(21)

Sambandet mellan den stora partitionsfunktionen och den stora potentialen:

$$Z_N = e^{-\beta \Omega}$$

39.5. Den klassiska idealgasen

$$PV = Nk_B T \quad (22)$$

Varje molekylär frihetsgrad vars energi ger ett kvadratisk bidrag till energin, bidrar med $\frac{1}{2}k_B T$ till en idealgas inre energi per molekyl.

Maxwell-Boltzmann's **fördelningsfunktion** för energier i en idealgas:

$$n(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{V} \frac{\sqrt{E}}{(k_B T)^{3/2}} e^{-E/k_B T} dE \quad (23)$$

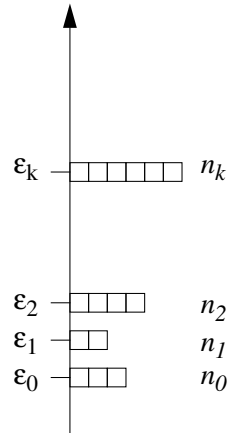
Energien för partiklar i en idealgas:

$$E = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (24)$$

Sackur-Tetrode-ekvationen:

$$S = S_{int} + Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \right\} + Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk_B \ln T \quad (25)$$

39.6. System med variabelt partikeltal



n_k : partiklar eller molekyler i det k :te molekylära tillståndet.

Tillståndsekvationen ges av

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad (26)$$

$$PV = \Omega = \sum_k \Omega_k = \sum_k -k_B T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{(\mu - \epsilon_k)n_k / k_B T} \quad (27)$$

- Fallet då gasen är tunn ger Maxwell-Boltzmann-distributionen
- Fallet då varje tillstånd kan ha godtycklig ockupation ger Bose-Einstein-distributionen
- Fallet då varje tillstånd kan ha ockupation 0 eller 1 ger Fermi-Dirac-distributionen

Medelockupationen:

$$\langle n_k \rangle = - \frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \quad (28)$$

Maxwell-Boltzmann-fördelningsfunktionen:

$$\boxed{\langle n_k \rangle = e^{(\mu - \epsilon_k) / k_B T}} \quad (29)$$

Bose-Einstein-fördelningsfunktioner:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad (30)$$

Fermi-Dirac-fördelningsfunktioner:

$$n_k = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} \quad (31)$$

39.7. Svartkroppsstrålning

Planck's fördelningslag:

$$dE(\nu) = \frac{8\pi hV}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (32)$$

Totala strålningsintensiteten från en svartkropp:

$$\boxed{I = \sigma T^4} \quad (33)$$

39.8. Transportteori

Ficks lag:

$$j_n = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (34)$$

Diffusionsekvationen:

$$\nabla^2 n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{D} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (35)$$

39.9. Diverse relationer ovh värden

Fasjämvikt definieras av

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad (36)$$

där $g = G/N$ är Gibbs potential per partikel.

Volymutvidgningskoefficienten i tre dimensioner:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (37)$$

Isotermiska kompressibiliteten:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (38)$$

Fermi-energin:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3} \left(\frac{3\pi^2}{g\sqrt{2}} \right)^{2/3} \quad (39)$$

Barometerformeln:

$$\frac{n(h)}{n_0} = e^{-mgh/k_B T} \quad (40)$$

Van der Waals tillståndsekvation för gaser:

$$\left(P + \frac{N^2}{V^2} a \right) (V - Nb) = Nk_B T. \quad (41)$$