

39. *Repetitia mater studiorum*

39.0.1. Termofysikens roll

Den statistiska fysikens eller mekanikens uppgift är att härleda de fysikaliska egenskaperna hos makroskopiska system med utgångspunkt i deras mikroskopiska beståndsdelars.

Den klassiska (jämvikts-)termodynamiken behandlar endast system som är i **jämvikt**. Ett system i termodynamisk jämvikt uppvisar ingen förändring i sitt tillstånd på vilken som helst tidsskala.

Ett viktigt tillägg är dock att processer som leder till jämvikt också ofta behandlas som en del av termodynamiken

Trots denna formella definition kan klassisk termodynamikens resultat ofta i praktiken användas också för system i ojämvikt. Detta är möjligt om någon process av intresse sker under tidsskalor $\tau_{\text{intressant}} \ll \tau_{\text{förflyttning till jämvikt}}$.

Exempel: negativ temperatur, tryck i austenitiska stål

39.0.2. Olika processer

En reversibel process är en process som sker så långsamt i jämförelse med systemets relaxationstider τ att systemet i varje skede av processen kan antas vara i jämvikt.

Då ett system under varje skede av en reversibel process är i jämvikt är de termodynamiska variablerna hela tiden väldefinierade.

-
- 1) Isochoriska processer: $V = \text{konstant}$
 - 2) Isobariska processer: $P = \text{konstant}$
 - 3) Isotermiska processer: $T = \text{konstant}$
 - 4) Adiabatiska processer: Reversibla processer i termiskt isolerade system kallas adiabatiska processer.

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

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

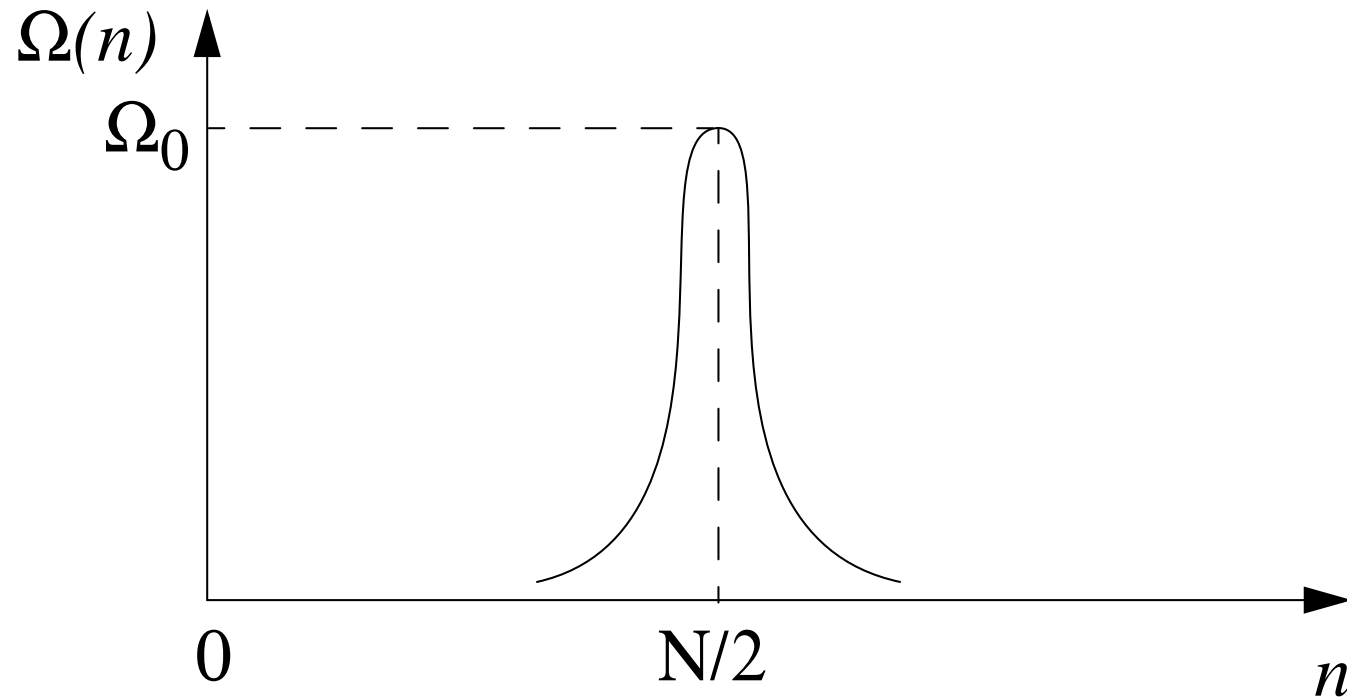
39.2. Entropi, temperatur och tryck

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

där

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

För stora värden på antalet mikrotillstånd n är $\Omega(n)$ en skarpt pikad funktion av n omkring det mest sannolika tillståndet (t.ex. för spinnsystem $N/2$ där N är hela antalet tillstånd):



Halvvidden av detta Γ är typiskt $\propto \sqrt{N}$

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.

Temperaturens 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

$$F = E - TS \quad (10)$$

$$G = E - TS + PV \quad (11)$$

$$H = E + PV \quad (12)$$

$$\Omega = F - \mu N \quad (13)$$

$$(14)$$

$$dE = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (15)$$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (16)$$

$$dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (17)$$

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (18)$$

(19)

Ensemblens beteckning	Process då systemet strävar mot jämvikt	Benämning
NVE	Entropin S maximeras	Mikrokanonisk
NVT	Fria energin F minimeras	Kanonisk
NPT	Gibbs potential G minimeras	Isotermisk-isobarisk
μVT	–	Makrokanonisk

I makrokanoniska systemet gäller:

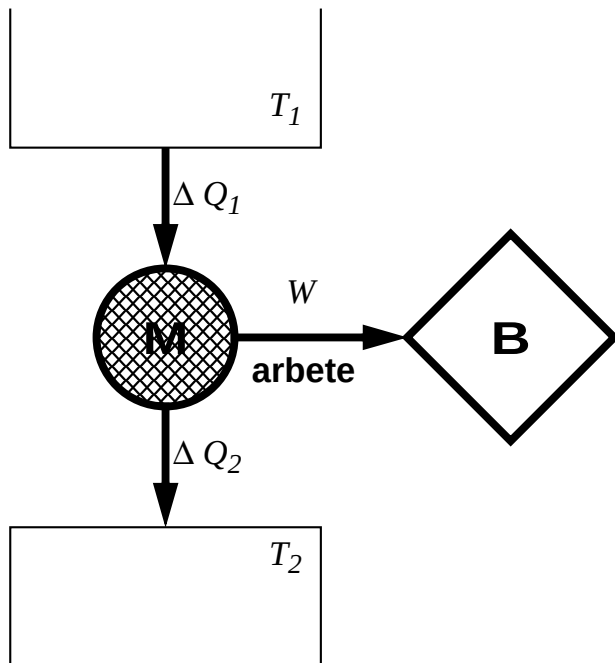
$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (20)$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad (21)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (22)$$

39.4. Carnotmaskinen

Carnot-maskinen är en abstrakt prototyp för värmemaskiner. Maskinen fungerar mellan två temperaturnivåer T_1 och T_2 ($T_1 < T_2$):



Maskinen genomlöper en cyklisk process. I varje cykel tas en värmemängd Q_1 från nivån T_1 varav en del W uttas i form av nyttigt arbete. Resten $Q_2 = Q_1 - W$ avges i form av spillvärme till nivån T_2 .

En **kylmaskin** är en värmemaskin driven i omvänd ordning så att arbete W sätts in för att kyla ner behållaren T_2 .

En **värmepump** är en värmemaskin driven i omvänd ordning så att arbete W sätts in för att värma upp behållaren T_1 .

39.5. Fasövergångar

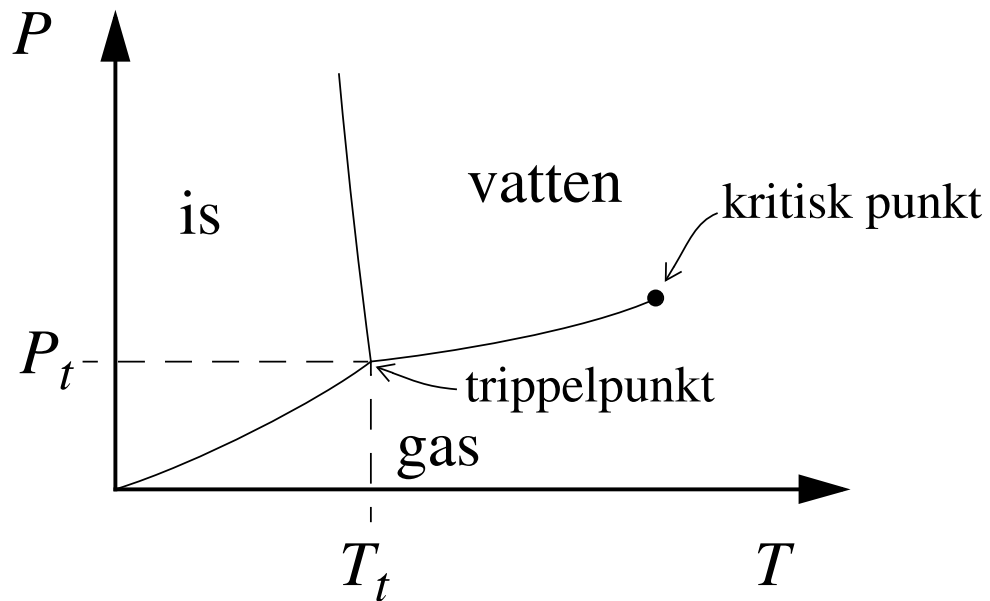
Fasjämvikt definieras av

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

(23)

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

Tre faser kan vara i jämvikt bara i diskreta punkter. Exempel:



Clausius-Clapeyron-ekvationen beskriver hur en fasövergångskurva förändras lokalt:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}. \quad (24)$$

där L är det latent värmets för en fasövergång.

Fastransitioner som har ett ändligt latent värme, eller vars Gibbs-potentials derivata är diskontinuerlig, kallas fastransitioner av I ordningen. Sådana fastransitioner för vilka $(\partial g / \partial T)$ är kontinuerlig kallas fastransitioner av II ordningen.

39.6. Idealgasernas statistiska mekanik

Kanonisk fördelning

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

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

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

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

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

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z} \quad (25)$$

$$Z = e^{-\beta F} \quad (26)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \quad (27)$$

Makrokanonisk fördelning

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\boxed{\Omega = -k_B T \ln Z_N} \quad (28)$$

Sambandet mellan den stora partitionsfunktionen och den stora potentialen:

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

39.7. Den klassiska idealgasen

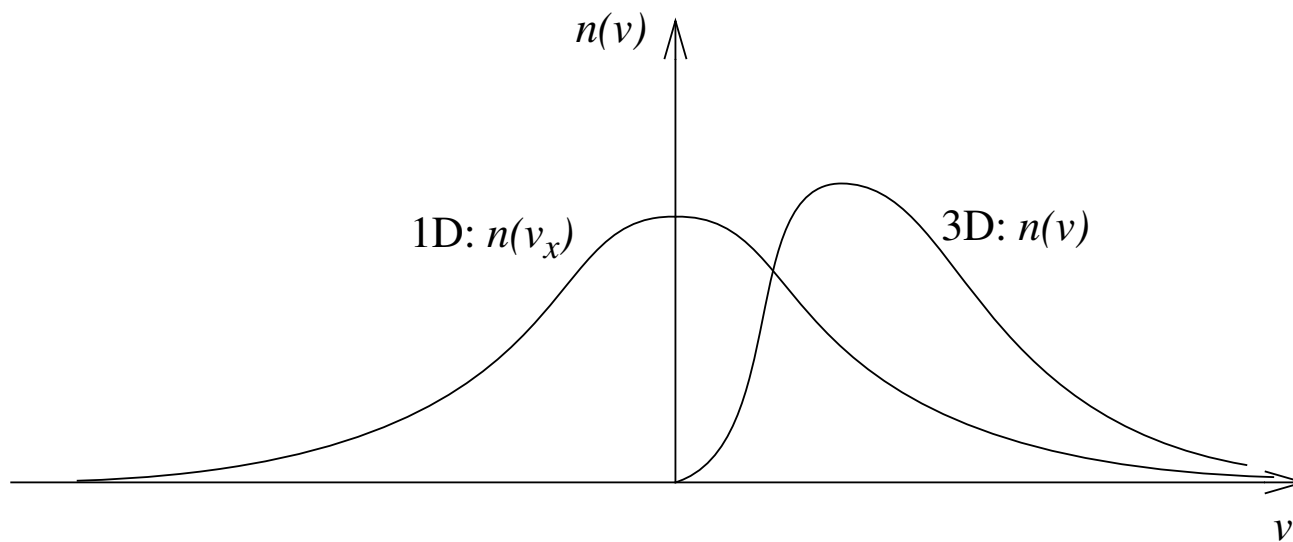
$$PV = Nk_B T \quad (29)$$

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:

$$n(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{V} \frac{\sqrt{E}}{(k_B T)^{3/2}} e^{-E/k_B T} dE \quad (30)$$

Distributionens form (enligt hastigheterna):



Energin för partiklar i en idealgas:

$$E = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (31)$$

Sackur-Tetrode-ekvationen:

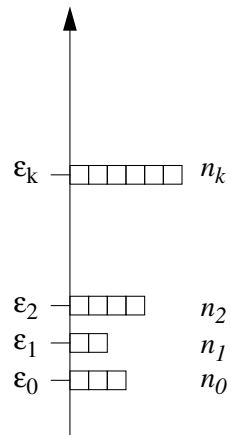
$$S = S_{int} + Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \right\} + Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk_B \ln T \quad (32)$$

För idealgaser som består av molekyler med inre frihetsgrader gäller dessutom **ekvipartitionsprincipen**:

Varje molekyulär frihetsgrad vars energi ger ett kvadratisk bidrag till energin, bidrar *vid tillräckligt höga temperaturer* med $\frac{1}{2}k_B T$ till en idealgas inre energi per moleky.

där “tillräckligt hög” definieras av när de kvantiserade energinivåerna börjar exciteras.

39.8. System med variabelt partikeltal



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

Tillståndsekvationen ges av

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad (33)$$

$$PV = \Omega = \sum_k \Omega_k = \sum_k -k_B T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{(\mu - \epsilon_k)n_k/k_B T} \quad (34)$$

- 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:

$$\langle n_k \rangle = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \quad (35)$$

Maxwell-Boltzmann-fördelningsfunktionen:

$$\langle n_k \rangle = e^{(\mu - \epsilon_k)/k_B T} \quad (36)$$

Bose-Einstein-fördelningsfunktionen:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad (37)$$

Fermi-Dirac-fördelningsfunktionen:

$$n_k = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} \quad (38)$$

39.9. Svartkroppsstrålning

Planck's fördelningslag:

$$dE(\nu) = \frac{8\pi hV}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (39)$$

Totala strålningsintensiteten från en svartkropp:

$$\boxed{I = \sigma T^4} \quad (40)$$

39.10. Transportteori

Ficks lag:

$$j_n = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (41)$$

Diffusionsekvationen:

$$\nabla^2 n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{D} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (42)$$

39.11. Diverse relationer ovh värden

Volymutvidgningskoefficienten i tre dimensioner:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (43)$$

Isotermiska kompressibiliteten:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (44)$$

Fermi-energin:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3} \left(\frac{3\pi^2}{g\sqrt{2}} \right)^{2/3} \quad (45)$$

Barometerformeln:

$$\frac{n(h)}{n_0} = e^{-mgh/k_B T} \quad (46)$$

Van der Waals tillståndsekvation för gaser:

$$\left(P + \frac{N^2}{V^2}a\right)(V - Nb) = Nk_B T. \quad (47)$$