

TERMOFYSIK 2005

Kai Nordlund, 2005

Dessa föreläsningar baserar sig mycket långt på de traditionella Latex-anteckningarna som ursprungligen skrivits av Dan Olof Riska. Den senaste uppdatering av Latex-versionen är från 1997 men de fanns redan då föreläsaren själv gick på kursen 1990. De reviderades mycket 2004, och gjordes då om till pdflatex-presentationsformat.

För jämförelse med tidigare år är kapitelnumreringen den samma som förr, med kapitel 0-37. Eventuella nya kapitel ges ett bokstavstillägg b, c, ...

Vissa saker som egentligen är utanför kursen diskuteras i blå text.

Alla bilder är tillägg 2004 eller senare.

- Kursens www-hemsida: <http://www.acclab.helsinki.fi/~knordlun/termo/>

0. Överblick och motivation

0.1. Vad behandlar denna kurs

Kursen i termofysik är dels klassisk termodynamik som beskriver temperatur, tryck mm, dels en beskrivning av atomers statistiska fysik. Den klassiska termodynamiken utvecklades redan på 1700-talet, och den statistiska fysiken dels under senare hälften av 1800-talet (klassisk statistisk fysik), dels på 1930-talet (de kvantmekaniska aspekterna).

Dessa två ämnen kan givetvis låta diametralt olika, men det fascinerande är att de kan kopplas direkt ihop, så att de mikroskopiska atomnivå-egenskaperna kan användas för att förklara alla huvuddrag i den klassiska termodynamiken. Detta samband, som inom sina grundläggande approximationers gränser fungerar otroligt bra, gör i själva verket att just termofysiken kan betraktas som ett av fysikens största framgångar genom tiderna.

0.2. Vem behöver denna kurs innehåll?

Detta är föreläsarens egna erfarenheter och åsikter.

Kursen i termofysik är speciell också i det hänseende att det är den första kursen under fysikstudierna som ger färdigheter som direkt behövs i de flesta (forskar)-fysikers arbete.

Approbaturkurserna ger givetvis grundkunskaper som alla fysiker bör kunna, men det mesta är så enkelt att en stor del av forskningen grundar sig på mer avancerade saker. Men termofysiken och speciellt dess del om statistisk fysik behövs i någon form av de flesta forskare i fysik (och en del i kemi och biokemi också).

Konkreta exempel på behov av termofysik:

- Kosmologi forskar mycket i fastransitioner, och deras teori är en del av statistiska fysiken
-

- Motoringenjörer bör känna förbränningsgasernas tillståndsekvationer
-

- Materialfysik baserar sig mycket på temperatur- och tryckbehandling av material, som är omöjlig att förstå utan termofysik

mm. mm.

Det sista exemplet leder oss till en viktig tilläggsinsikt: grundkurser i termofysik behandlar mest gaser och approximerar också dem oftast till idealgaser. Men ganska få fysiker arbetar egentligen med gaser; många fler jobbar med fasta material, vätskor, atomkärnor eller partiklar.

Därmed kunde en studerande tänka att det är omotiverat att spendera så mycket tid med dessa gaser. Men detta är **helt fel**; i själva verket är det nödvändigt att förstå idealgaser för att kunna behandla fasta ämnen och vätskor också.

Också i kärnfysik och partikelfysik kan samma statistiska fysik som den som presenteras på denna kurs ofta användas.

0.3. Gaser vs. vätskor och fasta ämnen

Ett enkelt men mycket viktigt exempel på varför idealgasers egenskaper är viktiga också för reella gaser, vätskor och fasta ämnen är följande.

Idealgasens tillståndsekvation är som känt redan från skolan

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \quad (1)$$

(P är tryck, N antal partiklar, k_B Boltzmanns konstant, T temperatur och V volym). En idealgas är alltså en gas som består av icke-växelsverkande partiklar. I verkligheten existerar ingen sådan gas, utan i alla verkliga ämnen växelsverkar atomerna med varandra med några krafter $\mathbf{F}$.

Men det visar sig att för att bestämma P för alla verkliga ämnen (oberoende av fas) räcker det med att addera en term till idealgasekvationen:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + W \quad (2)$$

där W är den så kallade **virialen**. Dessutom visar det sig vidare att virialen kan i princip bestämmas relativt enkelt från krafterna som verkar mellan atomerna $\mathbf{F}$.

Praktiken kan sen vara ett helvete: tänk på Beardmore-potentialen...

Liknande exempel finns många fler. T.ex. gäller Maxwell-Boltzmann-hastighets-distributionen för idealgaser mycket bra också i fasta ämnen och vätskor.

Men man måste också känna igen gränserna för vad kan generaliseras: t.ex. ekvipartitionsteoremet som härleds på denna kurs för molekyler i gaser gäller bra också i fasta kristallina ämnen, men inte i vätskor.

Ett modernt exempel är extremt viktigt för datorsimulering av materialegenskaper.

Det klart viktigaste sättet för att bestämma termodynamiska storheter i ett material med datorer kallas Metropolis-metoden. Vi beskriver inte den på denna kurs, men nämner en rolig egenskap den har. I Metropolis-algoritmen behandlar man enbart partiklars potentialenergi U , inte alls deras kinetiska energi K . Detta kan man göra tack vare det att kinetiska energins bidrag är identisk med den för idealgaser, och därmed kan man efter själva simulering addera kinetisk-energi- bidraget från de relativt enkla analytiska formler som lärs ut redan på denna kurs!

1. Inledning

Den statistiska fysikens eller mekanikens uppgift är att härleda de fysikaliska egenskaperna hos makroskopiska system med utgångspunkt i deras mikroskopiska beståndsdelars – atomer, molekyler osv. – dynamiska egenskaper. Med makroskopiska system avses gaser, vätskor och fasta ämnen vars dimensioner är av samma storleksordning som föremål som uppträder i vardagslivet - dvs. system som är enormt mycket större än sina atomära beståndsdelar.

En normal makroskopisk kropp är ett mångpartikelsystem som innehåller ett mycket stort antal beståndsdelar - vars storleksordning anges av Avogadros tal

$$N_A \approx 6.02 \cdot 10^{23}. \quad (3)$$

I princip kunde man föreställa sig att en makroskopisk kropp skulle kunna beskrivas fullständigt genom att vid ett visst ögonblick ange alla kroppens molekylers position och hastighet. Kroppens framtida beteende skulle sedan härledas genom integration av de $\sim 10^{23}$ rörelseekvationerna för kroppens alla molekyler.

En dylik beskrivning är dock omöjlig att realisera i praktiken. För att skriva ut 10^{23} siffror som anger hastighet och position hos beståndsdelarna skulle krävas 10^{20} pappersark vilket överstiger världens totala årliga pappersproduktionskapacitet. Lyckligtvis är denna detaljerade mikroskopiska information om ett givet makroskopiskt system varken nödvändig eller önskvärd, då man av erfarenhet vet att makroskopiska kroppars tillstånd helt tillfredställande kan beskrivas med ett fåtal variabler som t.ex. tryck, temperatur, volym osv.

Trots att det uppenbart är omöjligt att lösa $\sim 10^{23}$ rörelseekvationer, är det intressant att uppskatta hur många atomers system man kan simulera med moderna datorer.

Typisk processor idag (2005): ungefär en miljard räkneoperationer per sekund. På en dag kan den alltså göra

$$24 \times 60 \times 60 \times 10 \approx 10^{14} \quad (4)$$

operationer. För enkla atomära växelverkningsmodeller kan man uppskatta att det krävs 100 räkneoperationer för att lösa rörelseekvationen för en atom som växelverkar med sina närmaste grannar. Vid numerisk lösning av ekvationerna måste man iterera för att få en tidsberoende lösning, och man kan anta att för att få en termodynamisk betydelsefull bild måste man iterera länge, t.ex.

en miljon gånger. Därmed kommer man fram till att man kunde simulera ett system med

$$N_{\text{atomer}} = \frac{10^{14}}{100 \times 10^6} = 10^6. \quad (5)$$

En miljon atomer är visserligen mycket mindre än Avogadros tal, men tillräckligt mycket att ge en bra bild av termodynamiken i många system, och därmed är det nuförtiden mycket populärt att använda datorer till att undersöka atomers beteende. Hur detta görs lärs ut på kursen “Introduktion till atomistiska simuleringar” som föreläses vartannat år.

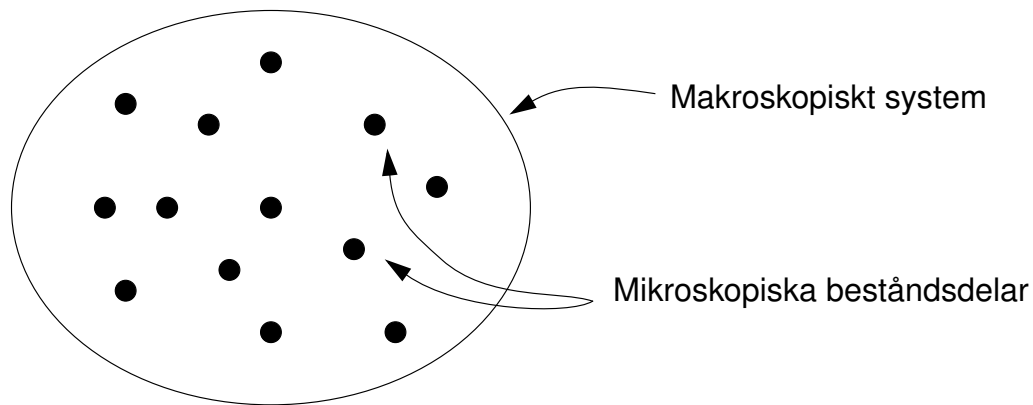
Den statistiska fysikens uppgift kan därför reduceras till att söka sambandet mellan sådana makroskopiska variabler som t.ex. tryck, temperatur osv. och de mikroskopiska variabler, som beskriver molekylernas eller beståndsdelarnas dynamik.

Det bör noteras att de makroskopiska variablerna helt saknar mikroskopisk mening. De är därför statistiska variabler som blir meningsfulla blott för stora system.

Med datorsimuleringar kan man undersöka var gränsen för “stor” är, och det har visat sig att “stort” ofta är överraskande litet, ofta räcker redan några hundra eller några tusen atomer för att kunna beräkna termodynamiska storheter.

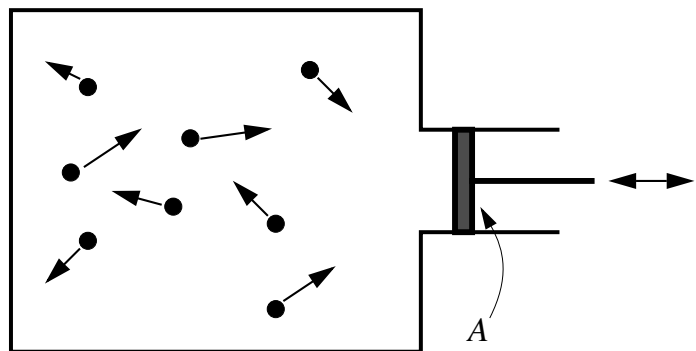
Sådana statistiska variabler kallas termodynamiska variabler och den del av fysiken som utreder termodynamiska variablers relationer kallas termodynamik.

De statistiska variablerna representerar medelvärden av olika mikroskopiska beståndsdelars egenskaper.



Exempel på mikroskopiska variabler	Exempel på makroskopiska variabler
molekylernas massa	systemets volym
— " — impulsmoment	— " — tryck
— " — växelverkning	— " — temperatur
— " — position	— " — totala energi
— " — hastighet	

1.0.1. Exempel: tryck



Ett enkelt exempel på vad sambandet mellan de mikroskopiska och makroskopiska storheterna kan vara ges av trycket. Dess makroskopiska definition är ju

$$P = \frac{\langle F \rangle}{A}. \quad (6)$$

Men medelkraften som verkar på arean A i princip kan beräknas utgående från molekylernas förändring i rörelsemängd p då de träffar ytan:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t dt' \frac{dp}{dt'} \quad (7)$$

Detta är en helt mikroskopisk beräkning.

1.1. Typisk termodynamisk lag

Om två kroppar med olika temperatur (dvs. som ger olika värmesensation) förs i kontakt sker en temperaturutjämning så, att den kallare kroppen blir varmare och den varmare kallare. När kropparna nått samma temperatur upphör den makroskopiskt iakttagbara processen. Härvid har **termisk jämvikt** inträffat.

1.2. Termodynamikens uppgift

Makroskopiska kroppar eller system som befinner sig i termisk jämvikt med sin omgivning är speciellt lätta att beskriva med hjälp av termodynamiska variabler då inga makroskopiska förändringar sker i dem utan yttre påverkan.

Om omgivningen till ett system i jämvikt påverkas eller förändras tillräckligt långsamt kan systemen antas fortfara att vara i jämvikt med omgivningen också under förändringen. Långsamma förändringar möjliggör att tillfälla lokala jämviktstörningar snabbt utjämnas under processens gång. Sådana långsamma processer kallas "reversibla processer".

Den klassiska termodynamikens uteslutande uppgift är studiet av makroskopiska system som är i jämvikt med sina omgivningar.

Studiet av system som inte är i jämvikt men strävar mot dem kallas **irreversibel termodynamik**, **ickejämvikts-termodynamik** eller **transportteori**. Studiet av de processer med vilka system strävar mot jämvikt kallas **kinetisk teori**.

Det finns också system som är, och hålls, *helt* utanför termodynamisk jämvikt p.g.a. någon yttre

påverkan. Sådana kallas **drivna system** (eng. “driven systems”). Ifall tillståndet i systemet är tidsberoende, kan man säga att de är i **dynamisk jämvikt** (eng. “steady state”). Dynamisk jämvikt och termodynamisk jämvikt är helt olika saker (detta misstar sig tom. många erfarna fysiker på).

Om ett system rubbats från sitt jämviktstillstånd, eller om den yttre påverkan på ett drivet system upphör, uppnår det i allmänhet efter en typisk tidsperiod sitt jämviktsläge igen. Denna typiska tidsperiod kallas systemets **relaxationstid** τ .

Om en förändring av omgivningen till ett termodynamiskt system skall vara tillräckligt långsam för att möjliggöra att systemet hela tiden under processen förblir i jämvikt med omgivningen bör processen ske över tidsperioder t som är mycket större än relaxationstiden:

$$t \gg \tau \quad (8)$$

Processer vars steg kännetecknas av tider $t \gg \tau$ är **reversibla**. I en reversibel process är systemet hela tiden i ett tillfälligt jämviktstillstånd.

Magnituden på τ kan variera enormt. T.ex. för kemiska reaktioner kan den vara av storleksordningen 1 fs. Å andra sidan är många material i princip i ojämvt, men har relaxationstider som kan vara hundratusentals år eller tom. längre än Universums livstid!

Och att ett system är i termodynamisk ojämvt behöver inte betyda att de inte är hållbara - en stor del av stålmaterialen är i termodynamisk ojämvt!

För system i jämvikt är de makroskopiska statistiska variablerna inte oberoende av varandra ,utan sammanbundna av en tillståndsekvation, t.ex.

$$T = f(P, V) \quad (9)$$

eller

$$P = g(T, V) \quad (10)$$

eller generellt

$$\boxed{h(P, V, T) = 0} \quad (11)$$

Ett systems jämviktstillstånd definieras av värdena på de makroskopiska termodynamiska variablerna.

Vissa elektrodynamiska storheter har också karaktären av makroskopiska termodynamiska variabler. Ett systems magnetisation är medelvärdet av de molekylära dipolmomenten per volymenhet

$$\mathbf{M} = \frac{\langle \mathbf{m} \rangle}{V} \quad (12)$$

Elektrisk polarisation är medelvärdet av de elektriska molekylära dipolmomenten per volymenhet

$$\mathbf{P} = \frac{\langle \mathbf{d} \rangle}{V} \quad (13)$$

Magnetisationen beror av t.ex. P , T och $\mathbf{H}$: det applicerade yttre magnetfältet

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}(P, T, \mathbf{H}) \quad (14)$$

2. Temperatur

Temperatur är den makroskopiska variabel som anger graden av uppvärmdhet eller termisk agitation hos ett makroskopiskt system. Uppvärmheten eller den termiska agitationen är ett mått på energiinnehållet i de molekylära rörelser som förekommer i ett stort system.

Ju högre grad av agitation eller kinetisk energi beståndsdelarna i ett system har, desto större är dess villighet eller benägenhet att avge energi vid beröring och därav kommer intrycket av uppvärmdhet.

- $T \sim$ graden av molekylär agitation $\sim$ systemets kinetiska energiinnehåll

Den klassiska definitionen av temperatur är baserad på iakttagelsen att hos tunna gaser

$PV \approx$ konstant vid oförändrad grad av uppvärmdhet

Vi kan definiera ett abstrakt system - den s.k. **idealgasen** för vilket relationen är exakt:

$$PV = \text{konstant} \quad (15)$$

Alla reella gaser närmar sig idealgasens egenskaper då uttunningen växer över alla gränser.

Den formella definitionen av **idealgastemperaturen** är då

$$T = \text{konstant} \times \lim_{P \rightarrow 0} (PV) \quad (16)$$

Alltså betyder detta att om man har samma mängd molekyler idealgas i 3 behållare med fixerad volym

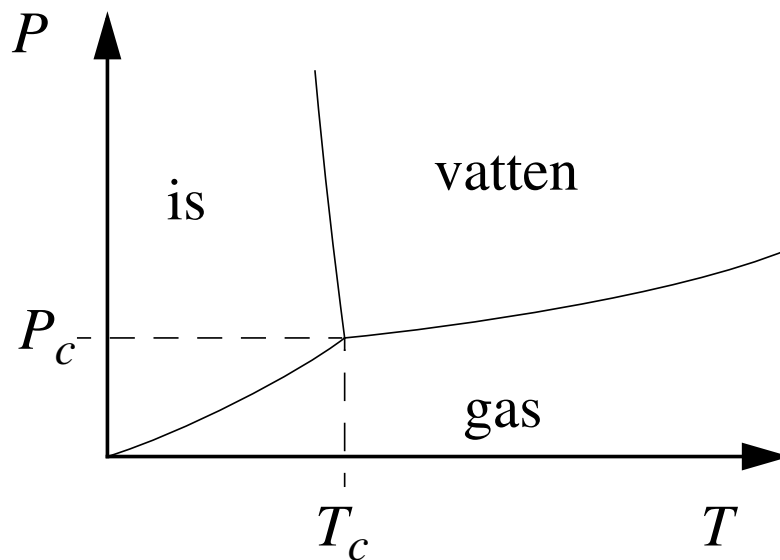
$$V_1 < V_2 < V_3 \quad (17)$$

vid samma temperatur gäller då också

$$P_1 > P_2 > P_3 \quad (18)$$

För idealgasen gäller

$$T = \text{konstant} \times PV \quad (19)$$



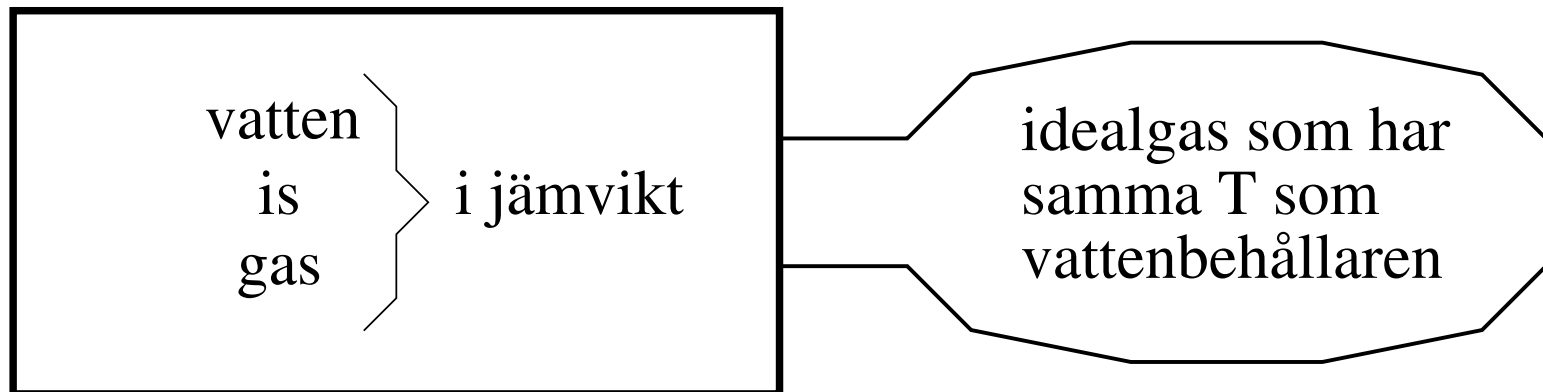
Konstanten i idealgastemperaturen kan bestämmas så att idealgastemperaturen är lika med Celsius-temperaturen t.ex. vid vattnets trippelpunkt, som betecknas med (T_c, P_c) (c står för critical).

$$T_c = 0.01^{\circ}C$$

$$T_{0^{\circ}C} = 273.15K$$

$$T_c = 273.16K$$

vilket är temperatur-tryck-kombinationen där vatten, vattengas och is är i jämvikt. Denna temperatur är helt entydigt bestämd och därför antogs 273.16 K år 1954 som den internationella definitionen på trippelpunkten (det motsvarande trycket P_c är 4.58 mmHg (611.73 Pa), alltså mycket under normaltryck).



P, V mäts

$$PV = (\text{konstant}) (\times 273.16 K)$$

Om man betraktar en mol av en gas kan man skriva

$$PV = RT(1 \text{ mol}) \quad (20)$$

där konstanten R för att uppfylla kriteriet ovan får värdet: $R = 8.31 \text{ J/mol K} = 8.31 \cdot 10^7 \text{ erg/mol K}$

Mera allmänt kan ekvationen skrivas

$$PV = \kappa RT \quad (21)$$

där κ anger antalet mol i gasen

Ett alternativt och fysikaliskt mera intuitiv sätt att beskriva samma sak får man då man påminner sig om att en mol av ett ämne innehåller

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ molekyler/mol} \quad (22)$$

Nu kan man definiera en ny konstant

$$k_B = \frac{R}{N_0} = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (23)$$

som kallas **Boltzmann's konstant**.

Nu kan man skriva om ekvation 21 som

$$PV = (\kappa N_0) k_B T \quad (24)$$

och per definitionen på mol ser man att det totala antalet molekyler i gasen är

$$\kappa N_0 \equiv N \quad (25)$$

och får då

$PV = N k_B T$	idealgasens tillståndsekvation
----------------	--------------------------------

(26)

Denna ekvation bör alla fysiker känna som om de skulle ha fått den från modersmjölken!

Vi betraktar ännu enheterna i ekvationen. Då $P = F/A$ och

$$[F] = \frac{\text{kgm}}{\text{s}^2} \quad (27)$$

fås

$$[PV] = \frac{\text{kgm}}{\text{s}^2} \frac{1}{\text{m}^2} \text{ m}^3 = \frac{\text{kgm}^2}{\text{s}^2} = \text{J} \quad (28)$$

och vidare då

$$[N] = 1 \quad (29)$$

$$\Rightarrow [k_B T] = J \quad (30)$$

Detta är konsistent med enheten för k_B som gavs ovan. Alltså har kombinationen $k_B T$ dimensionen energi.

Eftersom temperaturen alltid uppträder multiplicerad med k_B i kombinationen $k_B T$ kunde man mäta temperaturen med energienheter:

$$\theta = k_B T \quad (31)$$

$$[\theta] = J \quad (32)$$

θ är ett lika bra mått på temperatur som variabeln T - blott enheten är olika.

Idealgaslagen kunde lika väl skrivas i formen

$$PV = N\theta \quad (33)$$

där θ är temperaturen angiven i energienheter.

Det finns alltså ingen fysikalisk tvång att använda begreppet temperatur, allt kunde göras i energienheter. Men i icke-jämviktstermodynamik finns det system där partiklarna nog har kinetisk energi, men är helt utanför termodynamisk jämvikt. För dessa borde man strikt taget inte ange en temperatur då de inte uppfyller kravet på termodynamisk jämvikt. Därmed kan ett skilt begrepp på temperatur vara nyttigt för att användning av temperatur implicit påminner om att systemet då är i eller nära termodynamisk jämvikt.

Men givetvis är den främsta orsaken att begreppet temperatur används historisk.

Vi betraktar ännu hur mycket en Kelvin är i andra enheter.

$$1\text{K} \Rightarrow \theta = k_B \times 1\text{K} = 1.38 \cdot 10^{-23}\text{J} \quad (34)$$

Den naturliga enheten för små energier är eV:

$$1\text{eV} = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (35)$$

$$\theta = 1\text{eV} \Rightarrow T = 11600 \text{ K} \quad (36)$$

Rumstemperaturen är $T = 300\text{K}$

$$\Rightarrow \theta = \frac{300\text{K}}{11600\text{K(eV)}} = \frac{3}{116}\text{eV} \simeq \frac{1}{40}\text{eV}. \quad (37)$$

För jämförelses skull kan man nämna att molekylernas och fasta ämnens bindningar typiskt är av storleksordningen 1 eV. Rumstemperatur är alltså ganska lite jämfört med detta.

3. Termodynamikens första grundlag

Då alla makroskopiska system är uppbyggda av mikroskopiska beståndsdelar - atomer eller molekyler - som rör sig i enlighet med partikelmekanikens lagar, är ett makroskopiskt systems totala energi konstant om det lämnas ostört:

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_i \sum_{j>i} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (38)$$

Här är p rörelsemängden och m massan för partikeln i i systemet, och V potentialenergin mellan atomerna i och j . Vi antar för enkelhets skull att partiklarna inte har inre energi.

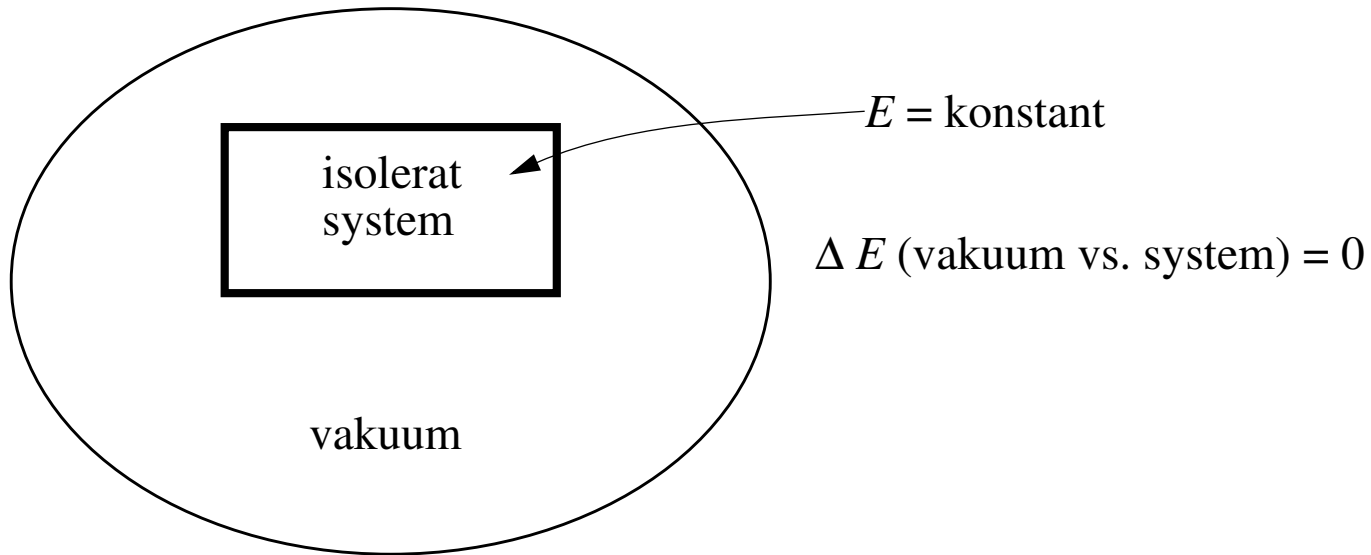
För ostörda system är

$$\boxed{\Delta E = 0} \quad (39)$$

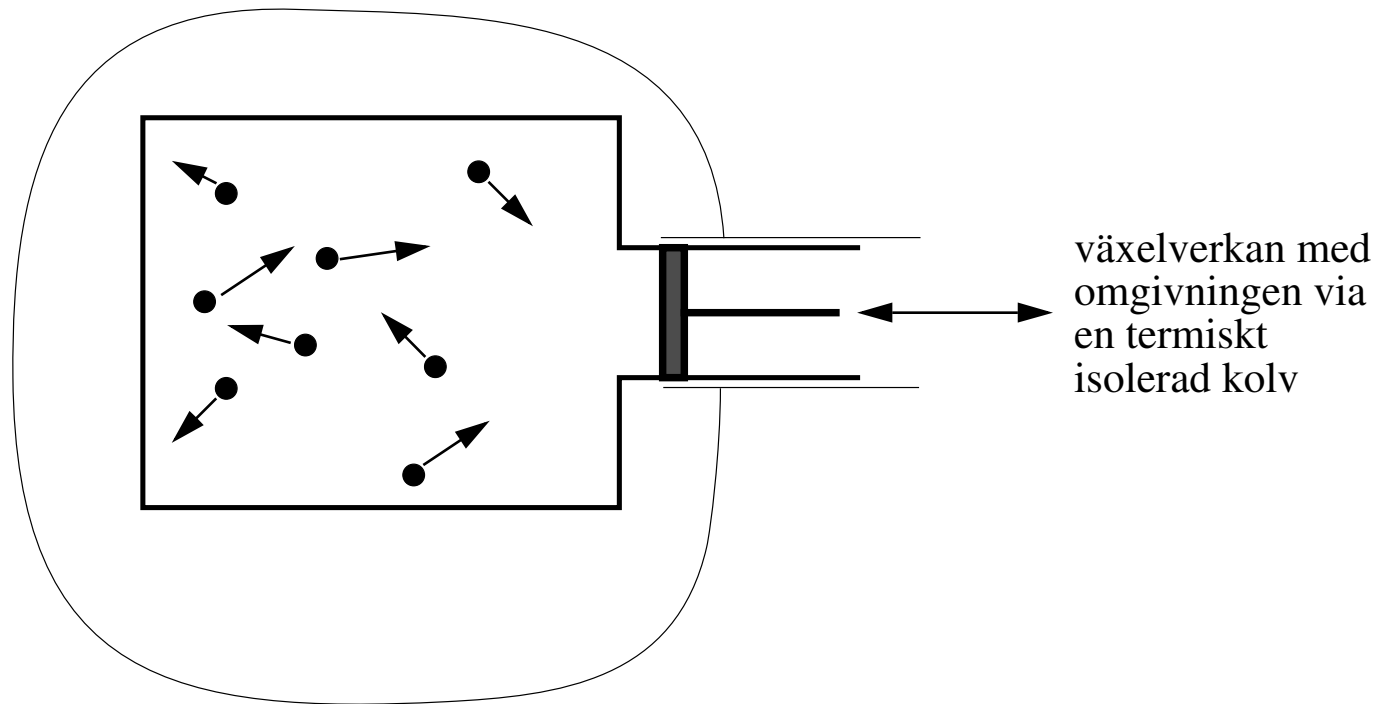
Den totala energin är en funktion av värdena på de makroskopiska eller termodynamiska variablerna

$$E = E(P, V) \quad \text{eller} \quad E = E(T, V). \quad (40)$$

Ett makroskopiskt system är **isolerat** om dess molekyler inte kan avge eller uppta energi direkt från omgivningen:



Man kan vidare tänka sig isolerade system som kan växelverka med sin omgivning genom en enkel mekanisk koppling som inte möjliggör direkt molekylär energiöverföring:



Ett dylikt systems energi kan förändras genom att det utför mekaniskt arbete på sin omgivning

$$\Delta E = -\Delta W. \quad (41)$$

Vid expansion gäller $\Delta W = P\Delta V$

$$\frac{F}{A}A\Delta x = F\Delta x, \quad (42)$$

förutsatt att volymförändringen är så liten att trycket kan betraktas som oförändrat (annars bör man ha en integral över P i beräkningen, men detta ändrar inte grundargumentet så vi ignorerar det här).

I differentialform kan samma sak skrivas

$$dW = PdV \quad (43)$$

och då $dE = -dW$ fås

$$\boxed{dE = -PdV} \quad (44)$$

System som inte är isolerade från sin omgivning kan ändra sin energi också genom direkt överföring av energi via molekylära växelverkningar vid systemets gränser (väggar). Sådana direktöverförda energimängder kallas "värmemängder". Generellt gäller m.a.o. för icke-isolerade system att

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W \quad (45)$$

där alltså

$$\Delta W = \text{utfört mekaniskt arbete} \quad (46)$$

$$\Delta Q = \text{värmemängd upptagen genom molekylära växelverkningar} \quad (47)$$

Denna princip kallas termodynamikens I grundlag.

$$\boxed{\Delta E = \Delta Q - \Delta W} \quad (48)$$

som alltså är en direkt konsekvens av att energin bevaras.

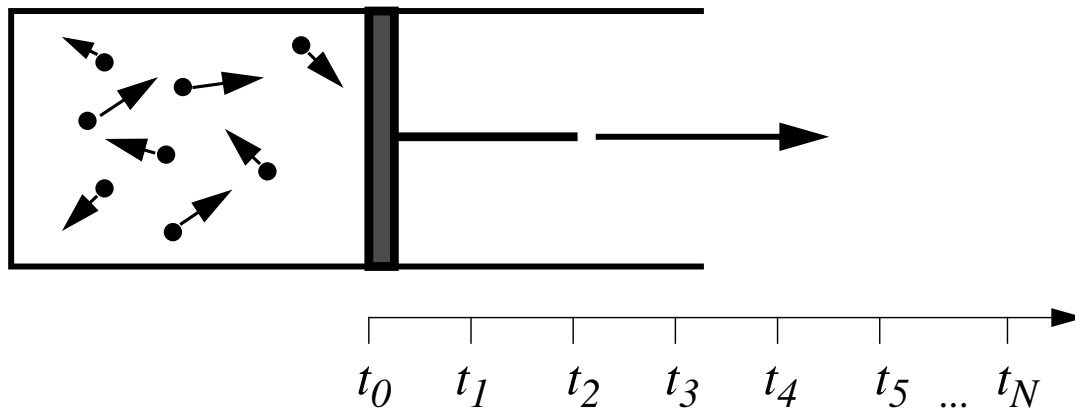
I differentialform skrivs den I grundlagen ofta som

$$dE = \bar{d}Q - \bar{d}W. \quad (49)$$

Tvärstrecken på differentialerna av Q och W har läggts till för att betona att det inte är fråga om differentier av systemfunktioner: medan E kan skrivas som en funktion av termodynamiska variabler, t.ex. $E = E(P, V)$ är Q och W storheter som beror av vilken process systemet undergår!

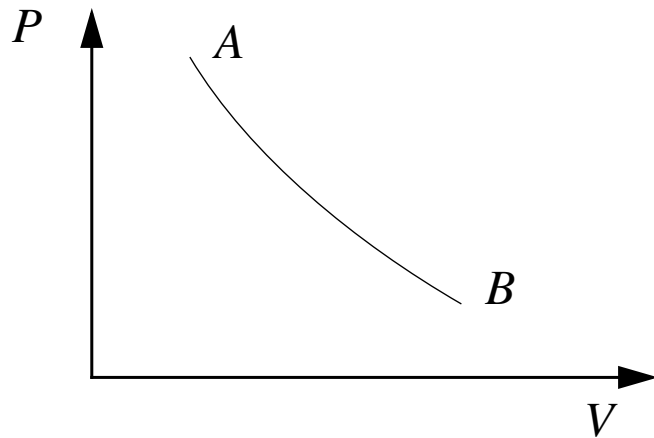
En speciellt viktig kategori av termodynamiska processer, dvs. processer som leder till energiförändring i makroskopiska system är s.k. **reversibla processer**.

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.



$$t_1 - t_0 = \Delta t; \quad \Delta t \gg \tau \quad (50)$$

Då ett system under varje skede av en reversibel process är i jämvikt är de termodynamiska variablerna hela tiden väldefinierade och processen kan beskrivs med en kurva i ett P - V diagram:



För reversibla process gäller t.ex. att

$$dW = PdV \quad (51)$$

För att beräkna det utförda arbetet måste $P(V)$ vara känd.

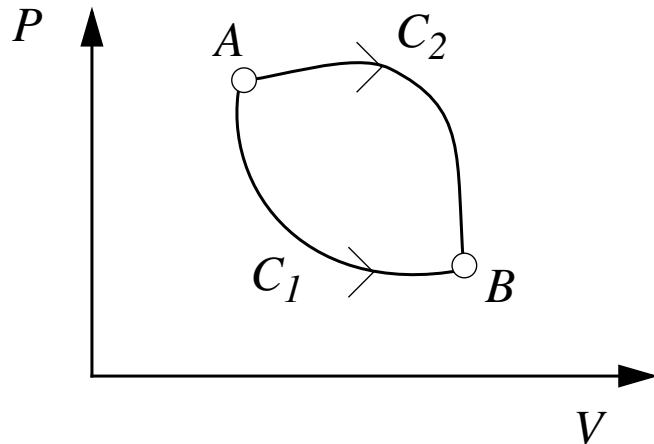
För isotermiska processer i idealgaser gäller t.ex. att

$$dW = PdV \quad P = \frac{NT}{V} \quad NT = \text{konstant}$$

$$= NT \frac{dV}{V}$$

och därmed

$$\Delta W = \int_{W_A}^{W_B} dW = \int_{V_A}^{V_B} NT \frac{dV}{V} = NT \ln V_B - \ln V_A = NT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \quad (52)$$



Arbetet utfört
process beror
att i motsats
plet är dessa p
isotermiska)

$$W_I = \int_{A,C_1}^B P dV$$

$$W_{II} = \int_{A,C_2}^B P dV$$

$$W_I \neq W_{II}$$

I en cyklisk process återgår systemet till utgångspunkten. Det utförda arbetet är inte 0 i en cyklisk process ty

$$W = W_I - W_{II} \neq 0. \quad (53)$$

Å andra sidan är energiförändringen i ett system i en cyklisk process 0, ty energin är en tillståndsvariabel som enbart beror på systempunktens plats i P - V diagrammet:

$$\oint dE = 0 \quad (54)$$

Då i allmänhet

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W \quad (55)$$

och $\Delta E = 0$ för cykliska processer är

$\Delta Q = \Delta W$ i en cyklisk process.

Dvs. det utförda arbetet motsvarar den tillförda värmemängden.

Givetvis gäller också det motsatta, att om systemet tillförs värme internt kan den göra arbete; detta återvänder vi till senare under kursen då vi behandlar motorer.

3.1. Specifikt värme

För reversibla processer gäller att

$$dQ = dE + PdV. \quad (56)$$

C_V = den värmemängd som måste tillföras ett system för att öka dess temperatur med 1 grad eller värmeökningen per temperaturenhet vid konstant volym ($dV = 0$)

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right) \iff dQ = C_v dT \quad (57)$$

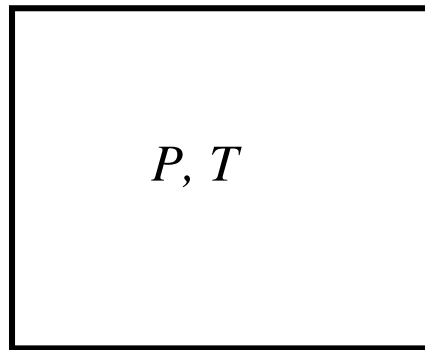
$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v} \quad (58)$$

C_P = den värmemängd som måste tillföras för att höja temperaturen med en grad vid konstant tryck:

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (59)$$

3.2. Olika slag av processer

1) Isochoriska processer

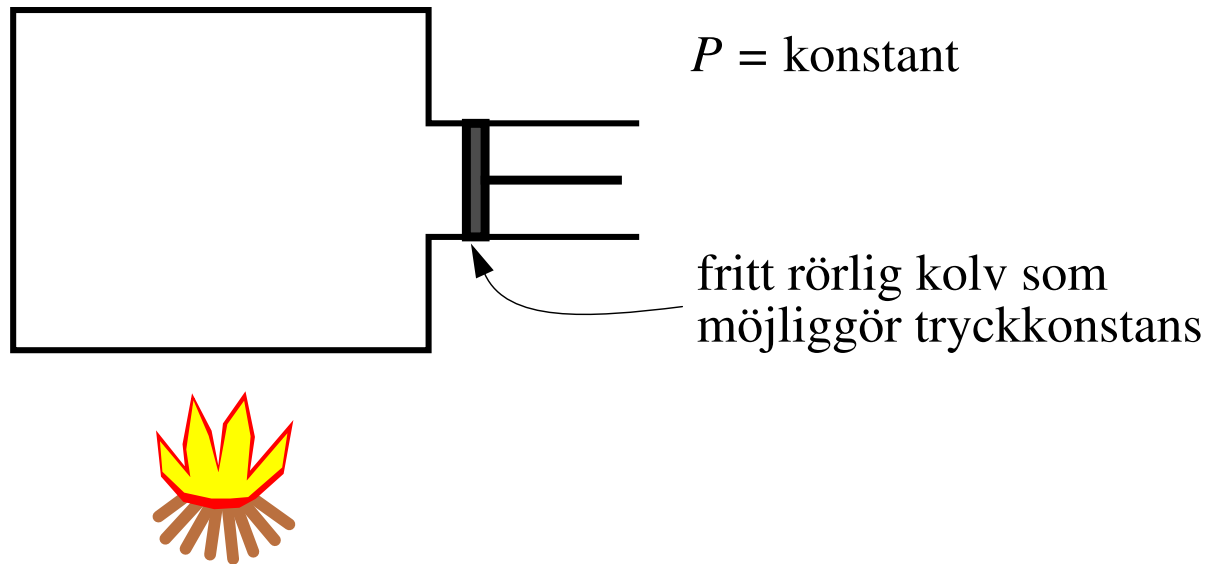


$V = \text{konstant}$

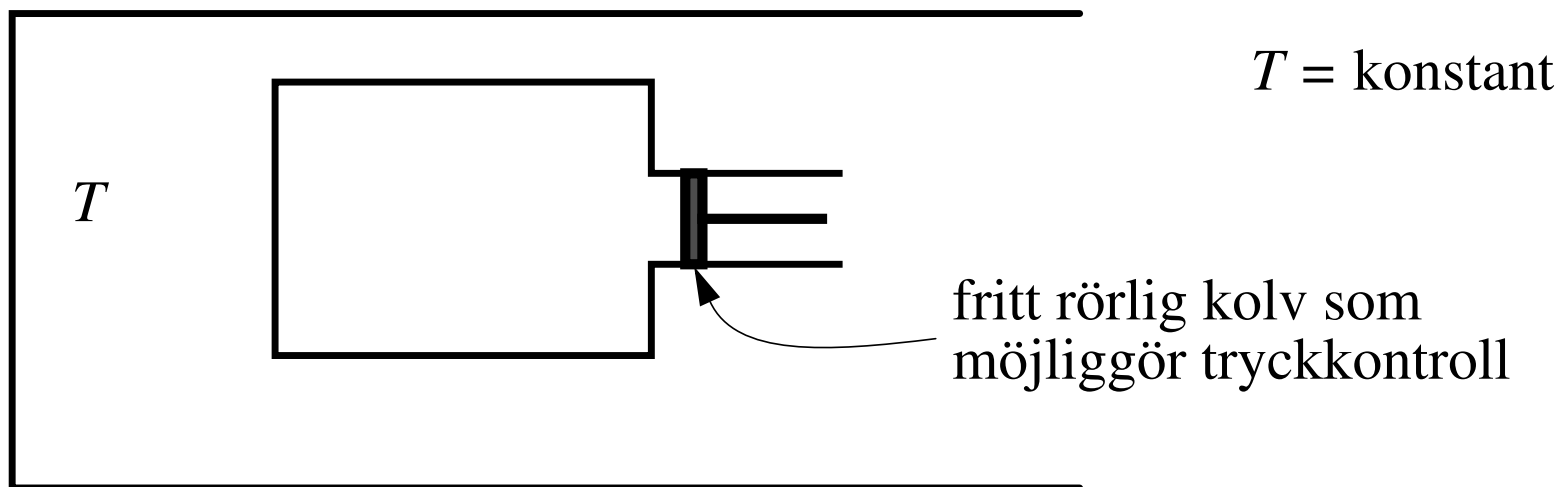


t.ex. uppvärmning: $\Delta E = \Delta Q$

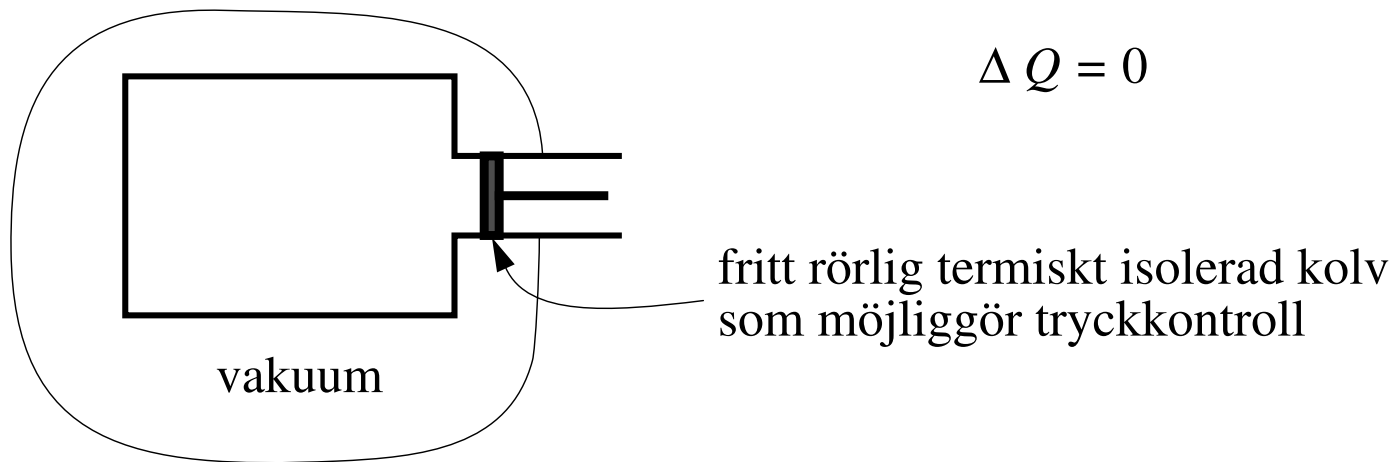
2) Isobariska processer



3) Isotermiska processer



4) Adiabatiska processer



Reversibla processer i termiskt isolerade system kallas adiabatiska processer. Vi beskrev redan ovan att för en isolerat system med en kolv gäller

$$dE = -dW \quad \text{och då} \quad dW = PdV \implies dE = -PdV \quad (60)$$

Då man kombinerar detta med den I grundlagen

$$dE = dQ - dW \quad (61)$$

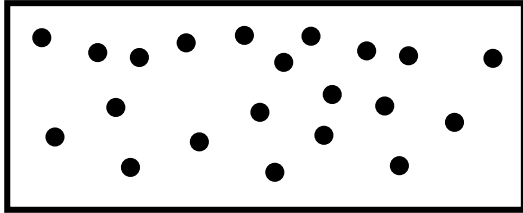
ser man att för adiabatiska processer $dQ = 0$, vilket ju iofs. är uppenbart då systemet är termiskt isolerat...

Med **adiabatisk vägg** menas en vägg som inte leder någon värme igenom sig. I verkligheten finns inga sådana väggar, men vakuum- ("termos")-flaskor kommer ofta tillräckligt nära för praktiskt bruk.

I modern forskning används "adiabatisk" ofta just för att betona reversibiliteten, dvs. att processen sker så långsamt att den hinner hitta lokal jämvikt förrän någon global förändring sker. I detta bruk av begreppet lägger man mindre vikt på villkoret $dQ = 0$.

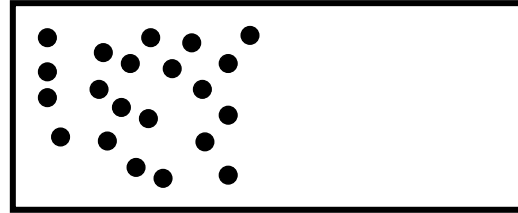
4. Termodynamikens statistiska bas

Erfarenheten visar att vissa tillstånd för makroskopiska system som är tillåtna enligt energiprincipen, aldrig iakttas. En gas av molekyler fyller t.ex. alltid ett utrymme jämnt och det inträffar aldrig att alla molekyler skulle samlas i blott en del av det tillbudsstående utrymmet:



jämn partikelfördelning

- jämviktstillstånd
- oförändrat



ojämn partikelfördelning

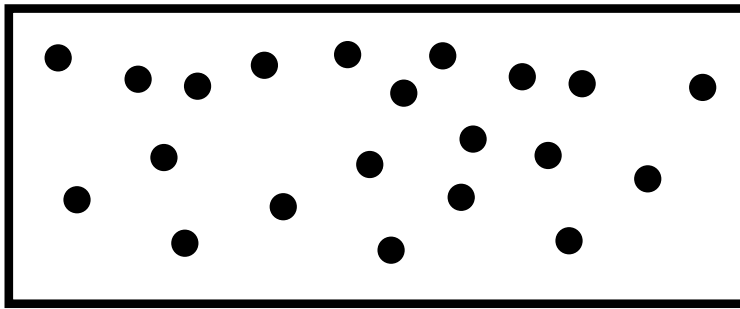
- ojämviktstillstånd
- övergår snabbt genom en irreversibel process till ett jämviktstillstånd med jämn partikelfördelning

(ANIMATION ~knordlun/undervisning/termo/sim/jamvikt/: notera tidsskalan!)

Det tillstånd i vilket molekylerna är jämnt fördelade verkar statistiskt ur ett makroskopiskt perspektiv. Ur ett mikroskopiskt perspektiv verkar systemet dock agiterat men de mikroskopiska molekylära rörelserna kan inte urskiljas.

4.1. Makrotillstånd och mikrotillstånd

[Jfr. Mandl 2.2]



Jämviktstillståndet hos ett makroskopiskt system kan beskrivas med ett mycket litet antal makroskopiska variabler såsom T, V, P, E osv.

Ett ojämviktstillstånd kräver mycket fler variabler, t.ex. den lokala partikeldensiteten $n(\mathbf{r})$:

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N \quad \text{osv.} \quad (62)$$

där N = antalet partiklar i systemet

Beskrivningen av ett systems mikroskopiska tillstånd, vare sig systemet är i makroskopisk jämvikt eller inte, kräver enormt mycket fler variabler: t.ex. de momentana positionerna och rörelsemängderna, hos alla systemets partiklar:

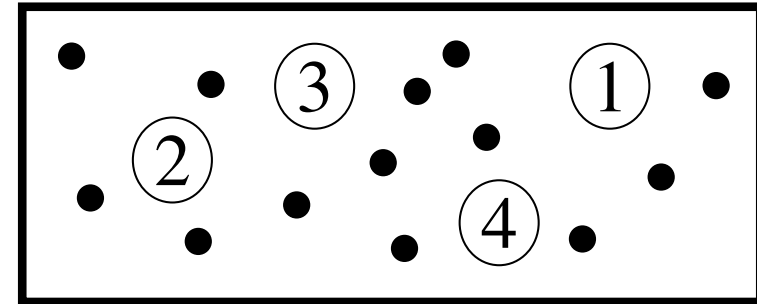
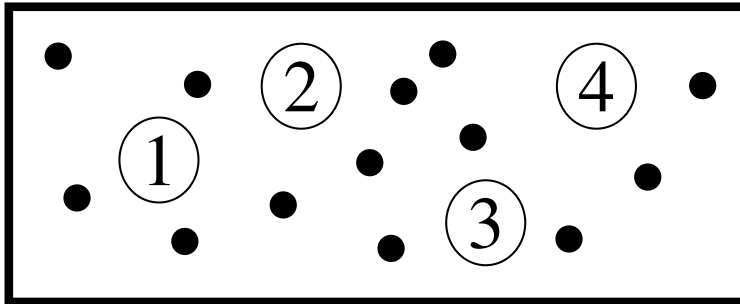
$$\{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \mathbf{r}_3, \mathbf{p}_3, \dots \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N\} \quad (63)$$

$$N \sim N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \quad (64)$$

antalet mikroskopiska variabler är $6N$

($3N$ positions- och
 $3N$ rörelsemängds-
variabler)

Varje makrotillstånd” motsvaras i allmänhet av ett stort antal mikrotillstånd



samma makrotillstånd; olika mikrotillstånd

4.1.1. Exempel: spinnsystem

För att ta ett matematiskt enkelt exempel där antalet tillstånd kan beräknas explicit betraktar vi ett spinn-system (molekylära dipoler)

$$\{\mu_i\} \quad (65)$$

där spinnena är slumpmässigt riktade.

Systemets energi är från grundläggande elektrodynamik

$$E = - \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \mathbf{B} \quad \mathbf{B} : \text{yttre magnetisk induktion} \quad (66)$$

Om dipolernas spinn-kvanttal är $1/2$ (t.ex. elektroner) är de p.g.a. kvantmekaniska effekter antingen parallella eller antiparallella med fältet. Då reduceras de möjliga energivärdena till

$$\mp \mu B \quad (67)$$

och vi behöver inte befatta oss med vektorprodukten.

Låt antalet dipoler i fältets riktning vara n så att antalet motsatt riktade dipoler är $N - n$. Då är

$$E = -\mu[nB - (N - n)B] \quad (68)$$

$$= \mu B[N - 2n] \quad (69)$$

Varje dipolkonfiguration utgör ett mikrotillstånd. Varje n -värde specificerar ett makrotillstånd.

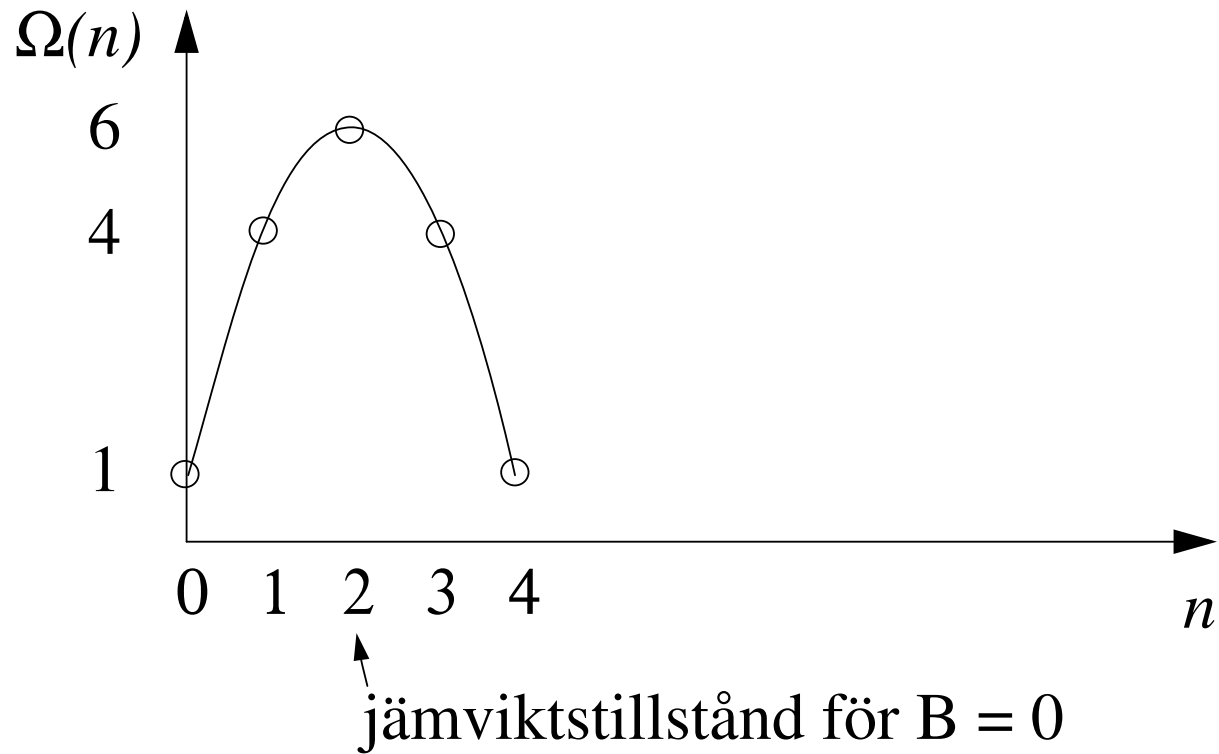
Vi betraktar nu explicit alla möjliga mikro-tillstånd i fallen $N = 2$, $N = 3$ och $N = 4$

Systemstorlek	spinnkonfiguration	n	$\Omega(n)$ = antal mikrotillstånd för makrotillståndet n
$N = 2$	$\uparrow\uparrow$	2	1
	$\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$	1	2
	$\downarrow\downarrow$	0	1
$N = 3$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	3	1
	$\uparrow\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow$	2	3
	$\uparrow\downarrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow$	1	3
	$\downarrow\downarrow\downarrow$	0	1
$N = 4$	$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	4	1
	$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow, \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow, \uparrow\downarrow\uparrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$	3	4
	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$	2	6
	$\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow\downarrow\uparrow$	1	4
	$\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$	0	1

Här är det viktigt att inse att p.g.a. grundläggande kvantmekaniska principer är tillstånd som har samma n identiska ur makroskopisk synvinkel sett. Man kan alltid utbyta två godtyckliga dipolers tillstånd om det inte leder till ett förändrat makrotillstånd. Den makroskopiskt betydelsefulla storleken är bara totala antalet mikrotillstånd $\Omega(n)$.

Alltså har t.ex. fallet $N = 4, n = 3$ fyra stycken makroskopiskt identiska mikrotillstånd.

Fördelningen för $N = 4$ som funktion ut som:



Jämviktstillståndet är (för $\mathbf{B} = 0$) uppenbart det makrotillstånd som motsvaras av det största antalet mikrotillstånd.

Ovan beräknade vi $\Omega(n)$ för hand för de små värdena på N som betraktades. Låt oss nu göra beräkningen för ett godtyckligt värde på N .

Om antalet dipoler är N är det totala antalet mikrotillstånd 2^N .

Låt oss nu för exemplens skull beräkna antalet mikrotillstånd för fallet $N = 4$, $n = 2$. Vi har nu två dipoler som bör ha spinn ner. Den första av dessa kan befinna sig i vilken som helst av de 4 olika dipolerna. Men efter att man placerat det första nerspinnet någonstans, kan den andra bara placeras på 3 olika platser. Men ordningen av de två dipolerna har ingen skillnad (p.g.a. utbytesprincipen som beskrevs ovan). 2 dipoler kan ordnas på $2!$ olika sätt. Därmed får man att antalet mikrotillstånd för fallet $n = 4$, $n = 2$ är

$$\frac{4 \times 3}{2!} = 6 \quad (70)$$

vilket stämmer med den explicita beräkningen i tabellen ovan.

Nu kan vi generalisera detta för antalet mikrotillstånd för godtyckligt N, n . Antalet sätt att ordna spinnena för att få ett makrotillstånd n är

$$\begin{array}{ccccccc}
 N & & \times & & (N-1) & & \times \dots \times & & N-(n-1) \\
 \uparrow & & & & \uparrow & & & & \uparrow \\
 \text{alternativ} & & & & \text{alternativ} & & & & \text{alternativ} \\
 \text{för nerspinn 1} & & & & \text{för nerspinn 2} & & & & \text{för nerspinn } n
 \end{array}$$

och p.g.a. utbytesprincipen skall detta alltså divideras med $n!$ så vi får

$$\Omega(n) = \frac{N(N-1)\dots N-(n-1)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n} \quad (71)$$

där vi i slutet använder notation bekant från sannolikhetskalkyl.

Jämviktstillståndet för $B = 0$ är givetvis $n = N/2$:

$$\Omega\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2} \quad (72)$$

T.ex. för $N = 4$ får man $\Omega = 4!/(2!)^2 = 24/4 = 6$, medan för $N=100$ får man (om man har

en räknemaskin som kan behandla så stora faktorialer)

$$\Omega = 100891344545564193334812497256 \approx 1.0089 \times 10^{29} \quad (73)$$

Uppenbart är det obekvämt att behandla såhär stora siffrors faktorialer med explicit beräkning. Därför härleder vi nu en bekväm approximation med vilken man kan behandla dem enklare, och använder den för att se på formen av $\Omega(n)$ för stora N, n .

Vi härleder först **Stirlings approximation**:

För stora N gäller

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N \quad (74)$$

$$\simeq \int_1^N dx \ln x \quad (75)$$

$$= \int_1^N x \ln x - x \quad (76)$$

$$= N \ln N - N + 1 \quad (77)$$

$$\approx N \ln N - N \quad (78)$$

Eller sammanfattningsvis:

$$\boxed{\ln N! \approx N \ln N - N} \quad \text{Stirlings approximation} \quad (79)$$

Nu kan vi vidare skriva

$$\ln \Omega(n) = \ln N! - \ln n! - \ln(N - n)! \quad (80)$$

$$\simeq N \ln N - N - n \ln n + n - (N - n) \ln(N - n) + N - n \quad (81)$$

$$= N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n) \quad (82)$$

och för jämviktstillståndet vid $N/2$ får vi

$$\ln \Omega_0 = N \ln N - 2 \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} = N \ln N - N \ln \frac{N}{2} \quad (83)$$

Nu kan vi testa approximationen mot den exakta beräkningen för $N = 100$ som gjordes ovan. Man får alltså

$$\ln \Omega_{0,N=100} = 100 \ln 100 - 100 \ln 50 = 69.3147 \quad (84)$$

medan

$$\ln 1.0089 \times 10^{29} = 66.78 \quad (85)$$

Alltså är relativa felet i logaritmen ungefär 4%, vilket inte är så illa om man tänker på att 100 ännu är ett relativt litet tal.

Vi kan nu vidare använda oss av Stirlings approximation för att uppskatta *bredden* av fördelningen $\Omega(n)$.

Vi kommer att behöva Taylor-serieutvecklingen

$$\ln(1 + x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \dots \quad (86)$$

För att uppskatta bredden betraktar vi en liten förskjutning av n med ε från mitten: $n = \frac{N}{2} + \varepsilon$

och får med insättning i ekv. 82

$$\ln \Omega\left(\frac{N}{2} + \varepsilon\right) \simeq N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \varepsilon\right) \ln \left(\frac{N}{2} + \varepsilon\right) - \left(\frac{N}{2} - \varepsilon\right) \ln \left(\frac{N}{2} - \varepsilon\right) \quad (87)$$

$$= N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \varepsilon\right) \ln \left(\frac{N}{2} \left(1 + \frac{2\varepsilon}{N}\right)\right) - \left(\frac{N}{2} - \varepsilon\right) \ln \left(\frac{N}{2} \left(1 - \frac{2\varepsilon}{N}\right)\right) \quad (88)$$

$$= N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \varepsilon\right) \left[\ln \frac{N}{2} + \underbrace{\ln \left(1 + \frac{2\varepsilon}{N}\right)}_{\approx \frac{2\varepsilon}{N} - \frac{4\varepsilon^2}{2N^2}} \right] - \left(\frac{N}{2} - \varepsilon\right) \left[\ln \frac{N}{2} + \underbrace{\ln \left(1 - \frac{2\varepsilon}{N}\right)}_{\approx -\frac{2\varepsilon}{N} - \frac{4\varepsilon^2}{2N^2}} \right] \quad (89)$$

$$= N \ln N - \frac{N}{2} \left[2 \ln \frac{N}{2} - \frac{4\varepsilon^2}{N^2} \right] - \varepsilon \frac{4\varepsilon}{N} \quad (90)$$

$$= N \ln N - N \ln \frac{N}{2} + \frac{2\varepsilon^2}{N} - \frac{4\varepsilon^2}{N} \quad (91)$$

och alltså slutligen

$$\ln \Omega = \ln \Omega_0 - \frac{2\varepsilon^2}{N} \quad (92)$$

Genom att ta exponenten på båda ledena fås

$$\Omega \simeq \Omega_0 e^{-2\varepsilon^2/N} \quad (93)$$

som alltså gäller då $\varepsilon \ll N/2$. Men ser lätt att detta är en starkt sjunkande funktion; redan för $\varepsilon = N/10$ fås ju $e^{-2N/100}$ som är otroligt litet om $N \gg 100$.

Vi kan nu också beräkna halvvidden Γ på distributionen genom att lösa ekvationen

$$\frac{1}{2}\Omega_0 = \Omega_0 e^{-2\bar{\varepsilon}_2^2/N} \quad (94)$$

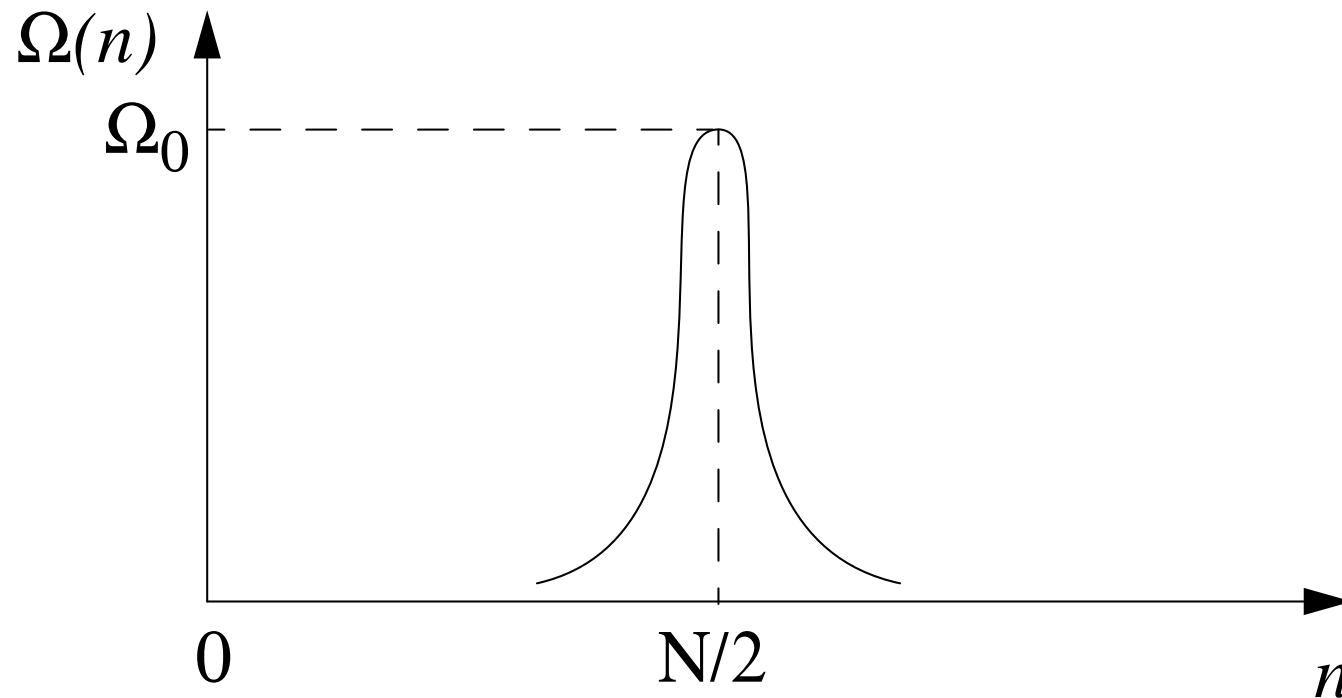
för $\bar{\varepsilon}$

$$\bar{\varepsilon}_2^2 = \frac{N}{2} \ln 2 \quad (95)$$

och får

$$\Gamma = 2\varepsilon_2 = 2\sqrt{\frac{N}{2} \ln 2} \quad (96)$$

För stora N -värden är $\Omega(n)$ en skarpt pikad funktion av n omkring $n = N/2$.



Om $N \sim 10^{23}$ är halvvidden i praktiken 0!

Även om detta exempel är för det enklaste möjliga fallet, visar det sig att även mer komplicerade system (som t.ex. en gas) har samma kvalitativa beteende: för stora N är antalet tillstånd som i praktiken besöks mycket snävt, och halvvidden är proportionell mot $\sqrt{N}$.

4.1.2. Statistisk vikt hos mikrotillstånd

Vi gör nu ett grundläggande antagande att

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

Enligt ovanstående exempel är det mycket osannolikt ($P \sim N^{-1/2}$) att ett isolerat system skall iakttas i ett ojämviktsstillstånd.

Antalet mikrotillstånd som ingår i ett givet makrotillstånd kallas makrotillståndets **statistiska vikt** och betecknas Ω .

Tillståndets statistiska vikt kan betraktas som en funktion av makroskopiska variabler som E, V, N ,
...

Generellt gäller att jämviktstillståndets statistiska vikt är enormt mycket större än övriga makrotillstånds statistiska vikt.

4.2. Statistisk jämvikt och entropi

Den statistiska mekanikens utgångspunkt är antagandet att alla mikrotillstånd har samma a priori sannolikhet. Man kan abstrakt antaga att ett system under sin historia genomlöper alla mikrotillstånd i tur och ordning (abstrakt för att i praktiken såg vi att redan ett system med några hundra partiklar skulle kräva flera gånger Universums livstid för att göra det i verkligheten).

Observation av systemets makrotillstånd leder då med största sannolikhet till att det är i det makrotillstånd som motsvaras av de flesta mikrotillstånden. Systemets mest sannolika makrotillstånd kallas dess **statistiska jämviktstillstånd**. Antalet mikrotillstånd som ingår i ett givet makrotillstånd kallas tillståndets statistiska vikt. Jämviktstillståndet har den största statistiska vikten.

Om ett isolerat makroskopiskt system kan indelas i två delsystem 1 och 2 som växelverkar svagt, kan den statistiska vikten för det kombinerade systemets tillstånd skrivas som en produkt

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \quad (97)$$



Om E och V för delsystemens tillstånd är E_1 , V_1 och E_2 , V_2 gäller för det kombinerade systemet:

$$E = E_1 + E_2,$$

$$V = V_1 + V_2,$$

$$\Omega(E, V) = \Omega(E_1, V_1)\Omega(E_2, V_2) \quad (98)$$

Det är bekvämare att arbeta med additiva variabler än med multiplikativa variabler. Då

$$\Omega = \Omega_1\Omega_2 \quad (99)$$

gäller

$$\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2 \quad (100)$$

Logaritmen för den statistiska vikten är m.a.o. en additiv variabel för makroskopiska system. Denna variabel kallas **entropi**: S

$$S' = \ln \Omega \quad (101)$$

Av historiska skäl brukar entropin anges i enheten k_B . Därför definieras entropin S konventionellt som

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (102)$$

där

$$k_B = 1.38066 \times 10^{-23} \text{J/K} = 1.38066 \times 10^{-16} \text{erg/K} = 0.00008617 \text{eV/K} \quad (103)$$

Orsaken till detta är att man på 1800-talet inte insåg entropivariabelns dimensionslösa natur. Entropin kan betraktas som ett mått på ett systems grad av ordning - ju mindre ordnat desto sannolikare är ett tillstånd och desto större är entropin.

4.2.1. Termodynamikens II grundlag

Då alla isolerade system i praktiken strävar mot sitt jämviktstillstånd, vilket är det tillstånd som har den största entropin, kan vi formulera termodynamikens II grundlag:

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

(Entropin är ett av de mest (miss)brukade rent fysikaliska termerna i populärvetenskap och vardagligt bruk. Det är givetvis helt kul fast lite nördigt att t.ex. konstatera att entropin når sitt maximum cirka klockan två på natten under en sits på ämnesföreningen Spektrum.

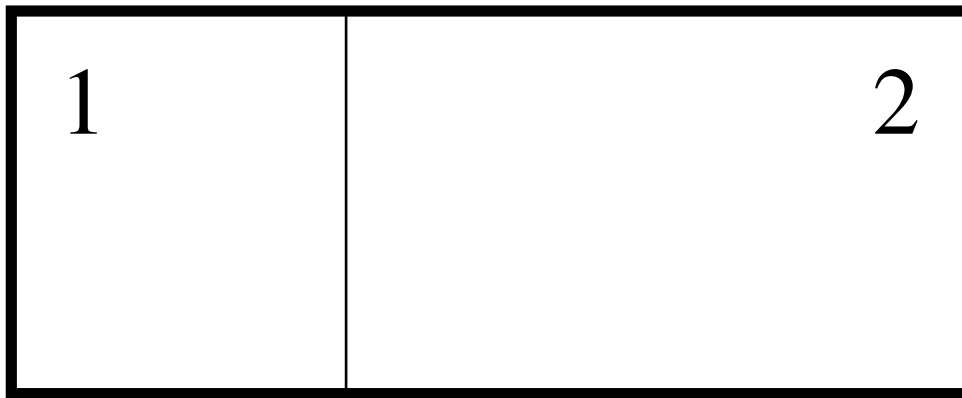
Värre är det då t.ex. kreationister använder entropiargument för att försöka bevisa att de komplicerade biologiska system som möjliggör liv inte kunde uppstå spontant. Detta argument grundar sig åtminstone i sin triviala form på en total missförståelse över entropi-begreppets definition: entropi maximeras nödvändigtvis bara i slutna system, vilket ju biologiska system verkligen inte är då de bl.a. kan uppta energi från solljus och kemikalier i omgivningen...

Av ungefär samma orsak är det också möjligt att städa upp Spektrums klubblokal morgonen efter festen...)

4.3. Statistisk definition på temperatur

Entropibegreppet möjliggör en statistisk definition av temperatur som inte avhänger av idealgastermometern

Betrakta två delsystem 1 och 2 som tillsammans bildar ett isolerat system:



$$E_1 + E_2 = E \quad (104)$$

$$S = S(E_1) + S(E_2) \quad (105)$$

I jämvikt är $S = \max$! Alltså bör det gälla:

$$\frac{dS}{dE} = 0 = \frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} \quad (106)$$

$$= \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} \quad (107)$$

och då

$$E_2 = E - E_1 \implies \frac{dE_2}{dE_1} = -1 \quad (108)$$

och därmed

$$\frac{dS}{dE} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0 \quad (109)$$

$$\implies \boxed{\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}} \quad (110)$$

För att två delssystem skall vara i jämvikt bör deras entropiers energiderivator vara lika. Detta kan generaliseras till att för att ett system skall vara i fullständig jämvikt

$$\frac{dS}{dE} = \text{konst.} \quad (111)$$

Denna derivata bör tolkas som

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} \quad (112)$$

alltså energiderivata vid konstant volym & partikeltal.

Definiera temperaturen som

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} \quad (113)$$

Jämvikt mellan två system kräver ur vår vardagliga erfarenhet

$$T_1 = T_2 \quad (114)$$

vilket med denna definition på temperatur naturligt följer från härledningen av ekvation 110

Temperatures dimension är i denna definition **energi**

$$[S] = 1 \Rightarrow [T] = [E] \quad (115)$$

Om temperaturen mäts i grader gäller att entropin mäts i k_B -enheter.

$$\text{Om } [S] = k_B \implies \frac{1}{[T]} = \frac{k_B}{[E]} \implies [Tk_B] = [E] \quad (116)$$

Om två system inte är i jämvikt gäller att

$$0 < \frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} \quad (117)$$

$$= \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)\left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)\left(\frac{\partial E_2}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right)\left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right)\left(\underbrace{\frac{\partial E_2}{\partial E_1}}_{-1, \text{se ovan}} \frac{\partial E_1}{\partial t}\right) \quad (118)$$

$$= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right) \quad (119)$$

Nu ser vi att:

$$\text{Om } T_1 > T_2 \rightarrow \left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right) < 0$$

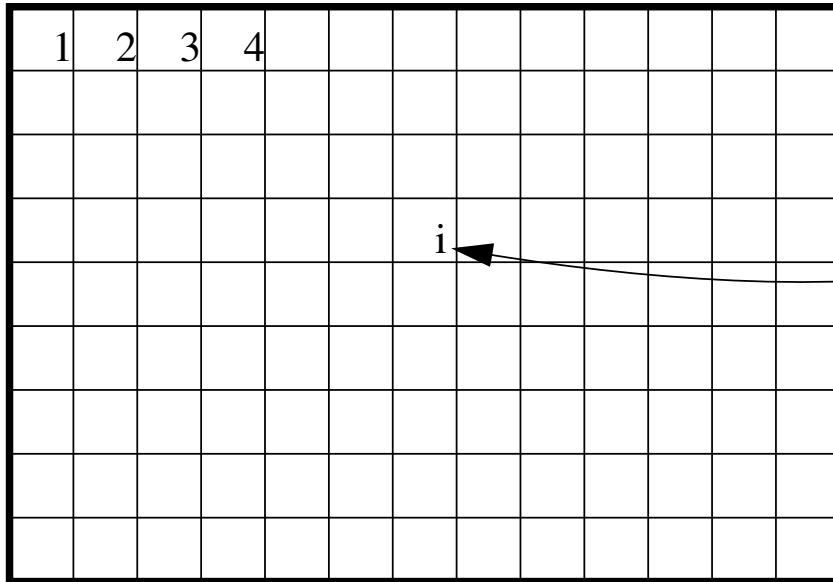
energi (värme) strömmar
från det varmare till
det kallare delsystemet.

$$\text{Om } T_2 < T_1 \rightarrow \left(\frac{\partial E_1}{\partial t}\right) > 0$$

värme strömmar igen till
det kallare delsystemet!

4.3.1. Temperatur är en positiv storhet: $T \geq 0$

Betrakta ett isolerat system som kan tänkas vara indelat i ett flertal delsystem i :



$E_i, \mathbf{p}_{i,CM}, m_i$

Energien för ett av delsystemen kan skrivas

$$E = E_{\text{TOT}} - \frac{p_{i,CM}^2}{2m_i} \quad (120)$$

där man tänker sig att delsystemet utgör en kollektiv translationsrörelse med rörelsemängden p_i

Om det fullständiga systemets tyngdpunkt är i vila gäller

$$\sum_i \mathbf{p}_i = 0 \quad (121)$$

Entropin kan skrivas

$$S = \sum_i S_i(E_i) = \sum_i S(E_i^{\text{TOT}} - \frac{p_i^2}{2m_i}) \quad (122)$$

Betrakta nu vad händer om vi skulle ha ett system men negativ temperatur i jämvikt. Då gäller (oberoende om vi betraktar delsystemet eller hela systemet): Om $T < 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} < 0$ p.g.a. temperaturens definition.

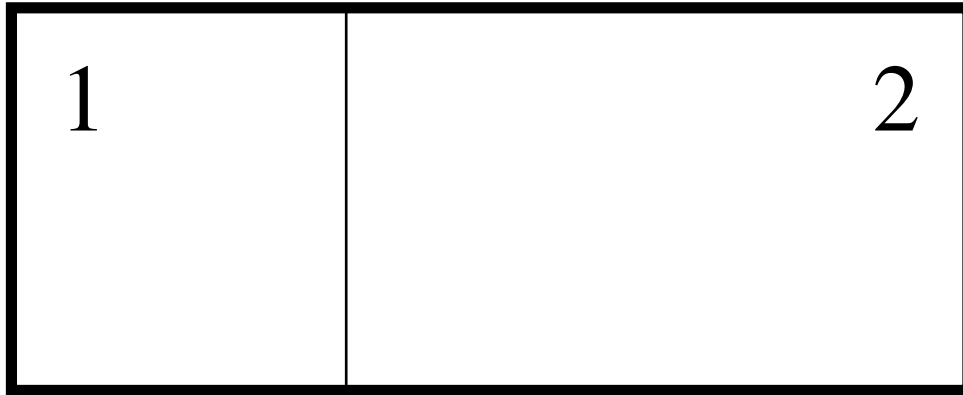
Detta betyder att entropin ökar med minskande energi eller argument. Men systemet vill ju maximera sin entropi (p.g.a. det statistiska argumentet som är oberoende av temperatur) så detta system skulle sträva mot minsta inre energi. Den minsta inre energin motsvarar maximal kinetisk energi hos tyngdpunkten. Vidare krävs ju för ett system i jämvikt att varje delsystem har samma temperatur som hela systemet.

Ett system med negativ temperatur skulle alltså omvandla sin inre energi i varje delsystem till kinetisk energi, som då den totala impulsen är 0, skulle innebära att systemet flög i bitar. Ett system med $T < 0$ är m.a.o. inte stabilt!

4.4. Tryck

[Mandl s. 47]

Vi betraktar igen ett system med två delsystem, men tänker oss nu att väggen mellan del 1 och del 2 är rörlig. Nu bevaras N_1 och N_2 , medan E och V kan förändras tills jämvikt nås.



För detta gäller givetvis:

$$V = V_1 + V_2$$

$$E = E_1 + E_2$$

$$S = S(V_1) + S(V_2)$$

Vid jämvikt bör S ha maximerats med avseende på V , och vi kan skriva liknande som ovan då vi härledde temperaturen:

$$0 = \frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} \quad (123)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{E_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{E_2, N_2} \quad (124)$$

Alltså får vi resultatet att för att två delssystem med fri volym skall vara i jämvikt bör deras entropiers volymderivator vara lika.

Definiera

$$\boxed{P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E} \quad (125)$$

Detta är den statistiska definitionen på tryck. Jämvikt i ett system förutsätter att trycket överallt är lika (och också som vi sett tidigare att temperaturerna är lika).

Trycket är liksom temperaturen i jämvikt en positiv variabel: $P > 0$. Om P vore negativt skulle entropin öka vid kontraktion ($\partial S / \partial V < 0$), vilket skulle leda till att systemet omedelbart skulle kollapsa inåt!

Sedan kan man dock nog notera att man inom materialfysik rutinmässigt behandlar system med negativa tryck, som visserligen strävar att kollapsa men förhindras göra det av någon yttre kraft. Men dylika system är inte i jämvikt så det finns ingen motsägelse med definitionen ovan