

14. Sambandet mellan C_V och C_P

Vi skriver tillståndsekvationen i de alternativa formerna

$$V = V(P, T) \quad \text{och} \quad S = S(T, V) \quad (1)$$

och beräknar dS och dV genom att dela upp dem i partiella derivator

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (2)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT. \quad (3)$$

Genom att skriva in resultatet för dV i ekvationen för dS fås

$$dS = \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right\} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (4)$$

För en isobarisk process ($dP = 0$) gäller då

$$\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{\frac{1}{T}C_P} = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{\frac{1}{T}C_V} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5)$$

där vi använt oss av

$$dE = TdS - PdV \implies C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (6)$$

och för C_P :

$$dH = TdS + VdP \implies C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (7)$$

Alltså fås

$$C_P = C_V + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (8)$$

Vi eliminerar $(\frac{\partial S}{\partial V})_T$ med hjälp av en Maxwellrelation:

$$dF = -SdT - PdV \implies (\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V, \quad (9)$$

och får

$$C_P = C_V + T(\frac{\partial P}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_P \quad (10)$$

Nu kan vi använda oss av kedjeregeln:

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V(\frac{\partial T}{\partial V})_P(\frac{\partial V}{\partial P})_T = -1, \quad (11)$$

varur fås

$$(\frac{\partial P}{\partial T})_V = -\frac{1}{(\frac{\partial T}{\partial V})_P(\frac{\partial V}{\partial P})_T} = -\frac{(\frac{\partial V}{\partial T})_P}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T} \quad (12)$$

och får

$$C_P = C_V - T \frac{[(\frac{\partial V}{\partial T})_P]^2}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T} \quad (13)$$

Volymutvidgningskoefficienten är

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P : \quad (14)$$

Vi definierar vidare den isotermska kompressibiliteten som

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (15)$$

Då gäller

$$C_P = C_V + T \frac{\alpha^2 V^2}{V \kappa_T}, \quad (16)$$

$$C_P = C_V + TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad (17)$$

Då volymen minskar vid kompression är $\kappa_T > 0$ och i allmänhet utvidgas material med högre temperatur så $\alpha > 0$.

Härav följer att $C_P > C_V$.

Vi tillämpar nu detta på en idealgas:

$$PV = Nk_B T \implies V = \frac{Nk_B T}{P} \implies \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{Nk_B}{P} \quad (18)$$

Alltså

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{Nk_B}{PV} = \frac{1}{T} \quad (19)$$

Å andra sidan

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{1}{P^2}\right) Nk_B T \quad (20)$$

$$= \frac{Nk_B T}{P(PV)} = \frac{1}{P}; \quad (21)$$

Alltså med att kombinera ekv. 17, 19 och 21 fås

$$C_P = C_V + TV \frac{P}{T^2} = C_V + \frac{PV}{T} = C_V + Nk_B \quad (22)$$

$$\boxed{C_P = C_V + Nk_B} \quad (23)$$

För det specifika värmet per molekyl blir detta ännu enklare:

$$c_v = C_V/N \quad (24)$$

$$c_p = C_P/N \quad (25)$$

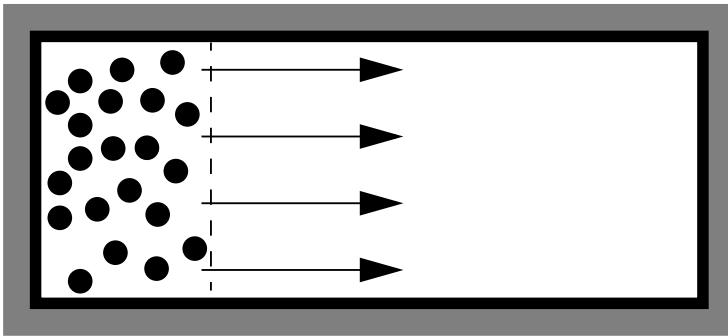
$$c_p = c_v + k_B \quad (26)$$

15. Joule & Joule-Thomson processerna

15.1. Joule-effekten

Joule-effekten: en gas kyls ned vid fri expansion.

Vi härleder nu denna effekt.



Vid fri utvidgning är $E = \text{konstant}$.

Detta är en irreversibel process från ett jämviktstillstånd till ett annat.

Nu gäller

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E dV \quad (27)$$

och alltså

$$T_2 - T_1 = \Delta T = \int_{V_1}^{V_2} dV \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \quad (28)$$

Vi definierar $\alpha_J =$ gasens Joule-koefficient $\equiv (\frac{\partial T}{\partial V})_E$. och använder oss av kedjeregeln:

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_E (\frac{\partial V}{\partial E})_T (\frac{\partial E}{\partial T})_V = -1 \quad (29)$$

$$\Rightarrow (\frac{\partial T}{\partial V})_E = -\frac{1}{(\frac{\partial V}{\partial E})_T (\frac{\partial E}{\partial T})_V} = -\frac{(\frac{\partial E}{\partial V})_T}{(\frac{\partial E}{\partial T})_V} \quad (30)$$

För idealgaser är $E = E(T)$ och

$$(\frac{\partial E}{\partial V})_T = 0! \quad (31)$$

Mao är $\alpha_J = 0$ för en idealgas och ingen temperaturförändring sker under Joule-expansionen.

Allmänt gäller

$$(\frac{\partial E}{\partial T})_V = C_V, \quad (32)$$

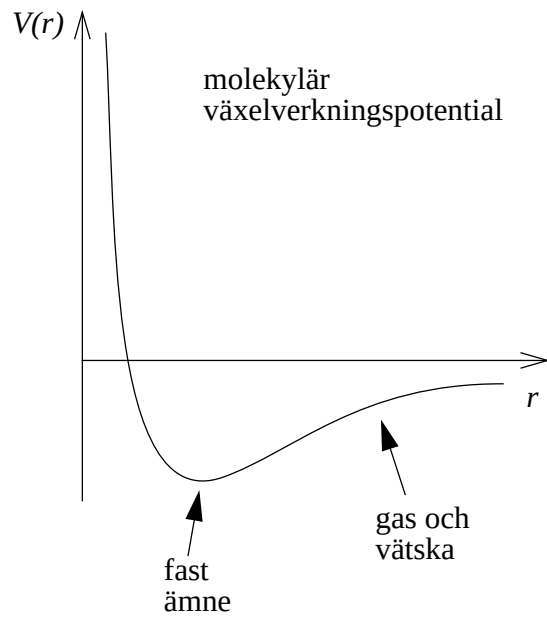
och därmed

$$\alpha_J = -\frac{1}{C_V} (\frac{\partial E}{\partial V})_T \quad (33)$$

$E(V)$ är omöjlig att beräkna utan vidare kännedom om materialets egenskaper. I första approximation kan man säga att den är direkt beroende på potentialenergin $V(r_{ij})$ mellan två molekyler på avståndet r_{ij} från varandra. Utgående från en sådan kan man åtminstone i princip räkna ut $E(V)$ genom att räkna ut totala energin i systemet som

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i,j} V(r_{ij}) \quad (34)$$

och sedan upprepa detta för olika volymer i systemet.



I gas och vätskefasen är

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T > 0 \implies \text{kraften är attraktiv.} \quad (35)$$

medan

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \rightarrow \text{jämviktsvillkoret för ett fast ämne} \quad (36)$$

Alltså är i varje fall

$$\alpha_J \leq 0 \quad (37)$$

och då

$$T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} dV \alpha_J \quad (38)$$

samt $V_2 > V_1$ ser vi alltså att oberoende av formen på $V(r)$ gäller att

$$T_2 \leq T_1 \quad (39)$$

Fri utvidgning leder för en realgas till nedkylning!

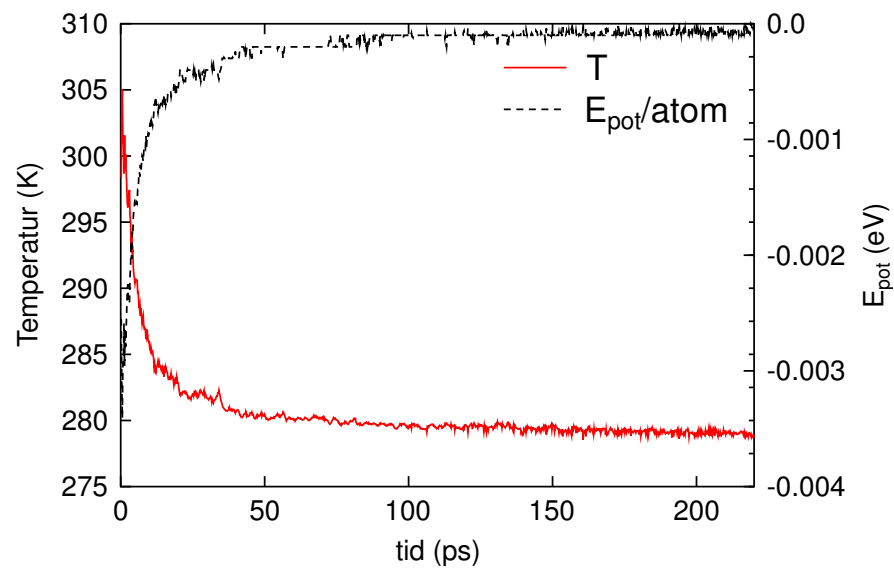
Detta känner alla givetvis till från vardagslivet, tänk bara på temperaturen av gasen som kommer ut från en aerosolflaska.

Man kan illustrera en Joule-process behändigt med en simulation av atomrörelse.

Under föreläsningen visas en animation av en Ne-gas som expanderar fritt i ett isolerat system från en ursprunglig densitet på 500 atomer/(30 Å × 30 Å × 30 Å) till en slutlig på 500 atomer/(3000 Å × 30 Å × 30 Å), alltså med en faktor 100. Ursprungstemperaturen är 300 K, ursprungstrycket ung. 1250 bar, och atomerna växelverkar med en Lennard-Jones-potential.

((ANIMATION i undervisning/termo/sim/joule: se README))

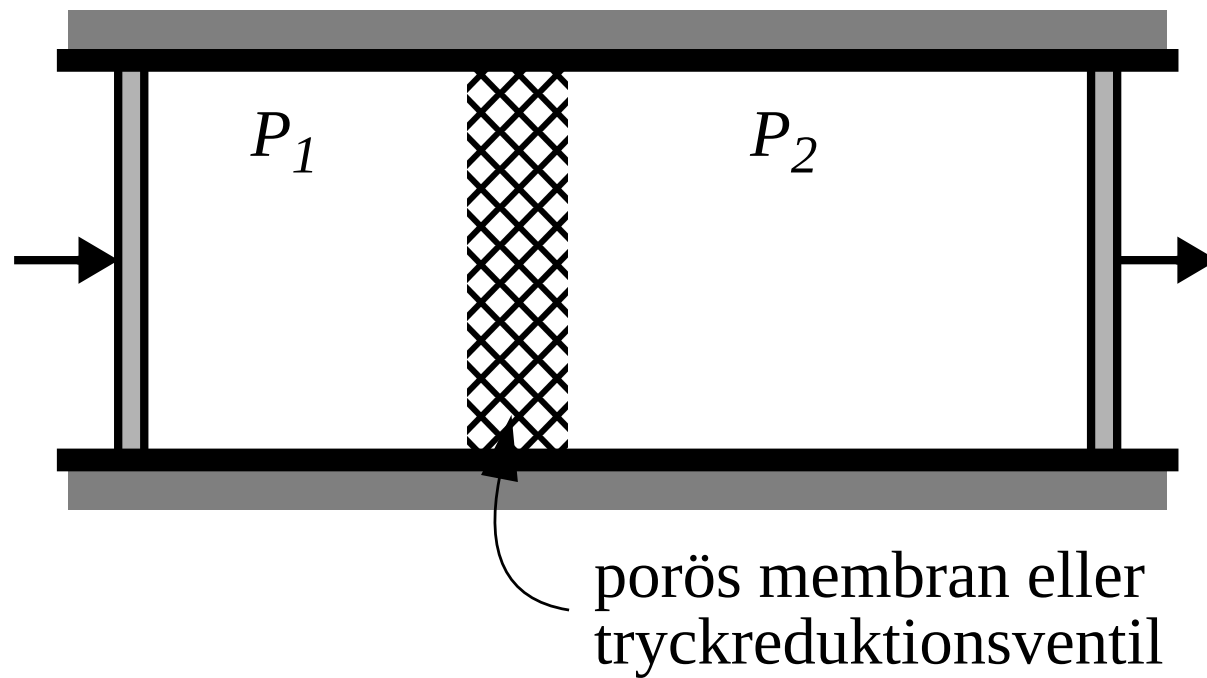
Temperaturen i systemet beter sig på följande sätt:



Alltså sjunker temperaturen under expansion från 300 till ungefär 280 K i denna modell. Det slutliga trycket är ungefär 7 bar.

15.2. Joule-Thomson processen

Betrakta följande system där $P_1 > P_2$



Vi har alltså 2 delsystem i vilka trycket kan förändras med kolvar, och som har en tryckreduktionsventil

mellan sig som möjliggör att trycket delvis överförs från del 1 till del 2. Systemet är adiabatiskt, alltså termiskt isolerat, alltså $\Delta Q = 0$.

Vi betraktar nu en process där del 1 pressas ihop och del 2 därmed utvidgas.

Arbetet utfört av en viss mängd gas som i (1) upptar volymen V_1 och i (2) volymen V_2 :

$$\underbrace{P_2 V_2}_{\text{utvidgning}} - \underbrace{P_1 V_1}_{\text{kompression}} \quad (40)$$

Alltså på vänster sida (1) görs arbete på gasen, på höger sida (2) av den expanderande gasen.

$$\Delta W = P_2 V_2 - P_1 V_1. \quad (41)$$

men å andra sidan också

$$\Delta E = E_2 - E_1; \quad (42)$$

och därmed med den I grundlagen $\Delta E = -\Delta W$ fås

$$E_2 - E_1 = -P_2 V_2 + P_1 V_1 \implies E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1 \quad (43)$$

vilket per entalpins definition $H = E + PV$ ger

$$H_2 = H_1 \quad (44)$$

Joule-Thomson processen är alltså isentalpisk.

Temperaturförändringen i processen är

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} dP \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (45)$$

Vi definierar nu Joule-Thomson-koefficienten som:

$$\alpha_{JT} \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (46)$$

och använder igen kedjeregeln:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = -1 \quad (47)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T, \quad (48)$$

där vi använt oss av ekv. 7 för C_P .

Då för idealgaser $H = H(T)$ gäller

$$\alpha_{JT}(\text{idealgas}) = 0. \quad (49)$$

En idealgas temperatur förändras mao inte vid en Joule-Thomson tryckreduktion.

Vi skriver ännu om termen $(\partial H/\partial P)_T$:

$$dH = TdS + VdP \quad (50)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}_{-(\frac{\partial V}{\partial T})_P} + V \quad (51)$$

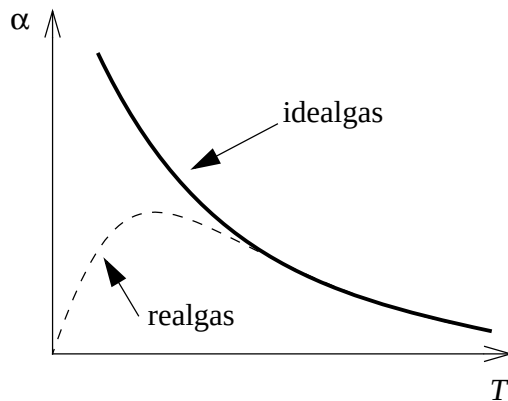
där vi använt oss av Maxwell-relationen 4.

Med volymutvidgningskoefficientens definition $\alpha \equiv \frac{1}{V}(\partial V/\partial T)_P$ kan detta skrivas som

$$\alpha_{JT} = -\frac{1}{C_P} \{-TV\alpha + V\} \quad (52)$$

$$= \frac{V}{C_P}(\alpha T - 1) \quad (53)$$

Vi funderar nu på vad tecknet av α_{JT} är.



Betrakta först volymutvidgningskoefficienten α .
För en idealgas är

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{Nk_B T}{P} \right) \right)_P = \frac{Nk_B}{VP} = \frac{1}{T}, \quad (54)$$

men vi konstaterade tidigare i kapitlet om III
grundlagen att för reella gaser går $\alpha \rightarrow 0$ då
 $T \rightarrow 0$.

För att

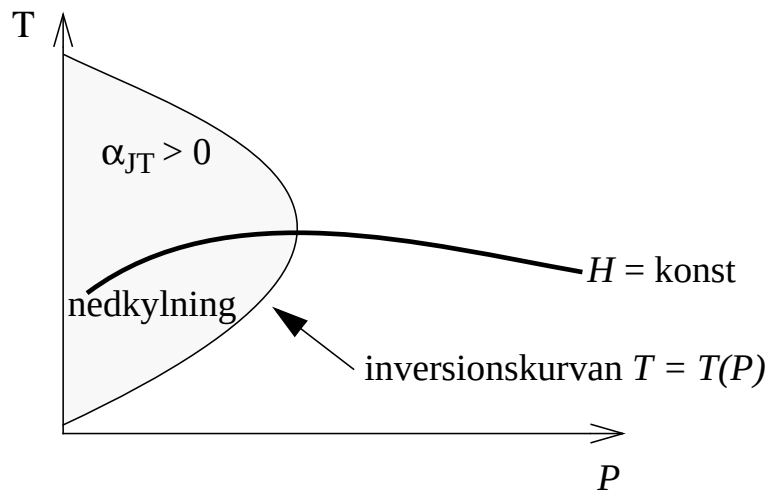
$$\alpha_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{C_P} \{T\alpha - 1\} \quad (55)$$

och $C_P > 0$, är för reella gaser $\alpha_{JT} \gtrless 0$ beroende på om $T\alpha \gtrless 1$, eller om $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \gtrless 0$, eller om $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \gtrless 0$.

Alltså om vi betraktar detta i ett (T, P) -diagram definierar $T\alpha(T, P) = 1 \Rightarrow T = T(P)$ en kurva som skiljer mellan positiva och negativa α_{JT} . Denna kurva kallas **inversionskurvan**.

Formen på inversionskurvan för reella gaser kan man kvalitativt lista ut från kurvan för α ovan för reella gaser. Rör dig på en linje för konstant P : α har ett maximum vid något T men är 0 vid $T = 0$ och vid $T = \infty$. Dvs. är det *möjligt* att $\alpha T > 1$ vid något T -intervall.

Det är vidare naturligt att anta att volymutvidgningen α minskar vid högre tryck. Detta innebär att vidden på området där $\alpha_{JT} > 0$ minskar med högre tryck.



En Joule-Thompson-process syns i bilden som en kurva där $H = \text{konstant}$.

Inversionskurvan är: $\alpha T = 1$: $\alpha_{JT} = 0$, eller alternativt den kurva där derivatan på kurvan $T(P)$ vid konstant H är 0.

Nerkylning är möjligt till vänster om inversionskurvan.

Orsaken att Joule-Thompson-processer för positiva α_{JT} leder till nerkylning är att

$$\alpha_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_2 - T_1}{P_2 - P_1} \quad (56)$$

och nu är ju $P_2 < P_1$ så

$$T_2 = T_1 + \underbrace{\alpha_{JT}}_{>0} \underbrace{(P_2 - P_1)}_{<0} = T_1 + \text{negativ storhet} \quad (57)$$

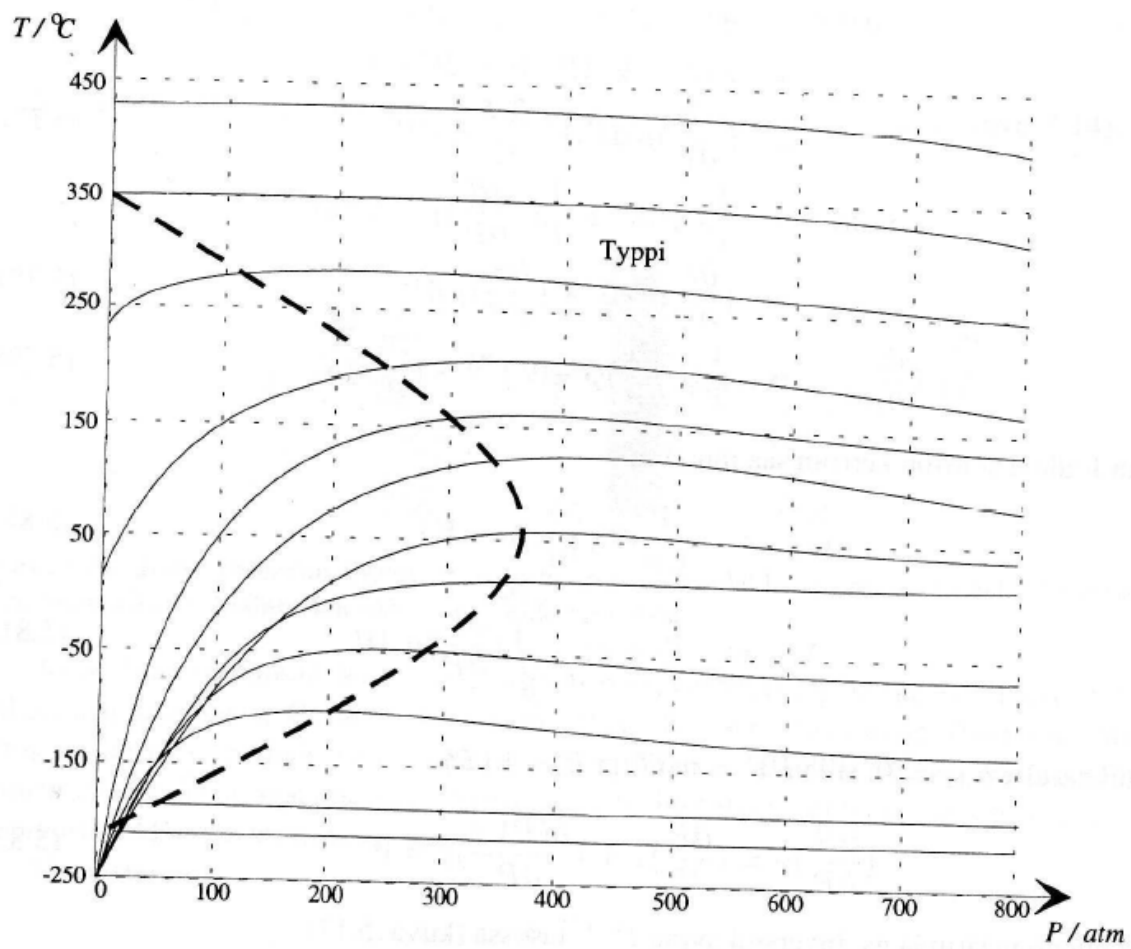
Man kan alltså använda denna process för att kyla ner gasen. Den maximala nerkylningen kan uppnås om man startar från inversionskurvan

Joule-Thomson processen kan användas till att kyla ned gaser till deras kokpunkt (vätskeform) förutsatt att minimi på inversionskurvan är högre än dess kokpunkt.

Maximet i inversionkurvan (där den skär $P = 0$) ger högsta möjliga temperaturen för vilken denna process kan användas och ges här för några material:

gas	T_i
He	23.6 K
H ₂	195 K
N ₂	621 K
Ar	713 K
O ₂	839 K

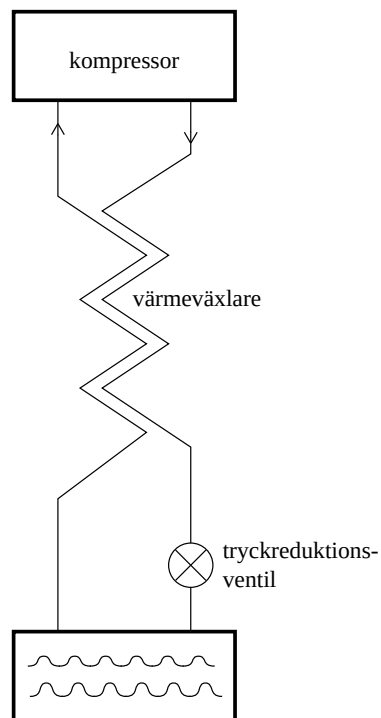
Här är en bild av data för N₂:



Kuva 5.17: Typen isenthalpiakäyriä ja niiden avulla piirretty inversiokäyrä.

15.3. Lindes kylmaskin

Lindes kylmaskin är en praktisk tillämpning av Joule-Thomson-processen som tillåter nerkylning av en gas till en vätska i en kontinuerlig process. Dess principschema är:



Iden är alltså att det högre trycket P_1 åstadkoms i kompressorn, varifrån gasen far neråt till tryckreduktionsventilen som kyller ner gasen. En del av den kallare gasen åker uppåt och kyller gasen på väg neråt i en värmväxlare. Samtidigt värms den givetvis själv upp.

Joule-Thomson processen är irreversibel:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S / \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad (58)$$

$$= -V/T < 0 \quad (59)$$

→ entropin ökar då trycket minskar

Orsaken till entropiökningen är friktionen i ventilen eller membranen. Denna friktion är inte en termodynamisk jämviktsprocess.

16. Adiabatisk demagnetisering

Adiabatisk demagnetisering är en metod med vilken man kan nå mycket låga temperaturer.

Vi betraktar igen ett paramagnetiskt spinn- $\frac{1}{2}$ -system för vilken vi tidigare på denna kurs härlett följande entropi:

$$S = Nk_B \left\{ \ln 2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T} - \frac{\mu B}{k_B T} \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \right\} \quad (60)$$

Genom att använda tanh-funktionernas exponentdefinitioner kan man skriva

$$\cosh \frac{\mu B}{k_B T} = \frac{1}{2} e^{\mu B/k_B T} \left\{ 1 + e^{-2\mu B/k_B T} \right\} \quad (61)$$

$$\tanh \frac{\mu B}{k_B T} = \frac{1 - e^{-2\mu B/k_B T}}{1 + e^{-2\mu B/k_B T}} \quad (62)$$

Vi vill nu se på gränsvärdena för höga och låga T för att få formen på kurvan. Vi härledde tidigare (kapitel 7.1) att då $T \rightarrow \infty \implies S \rightarrow Nk_b \ln 2$.

Då

$$T \rightarrow 0 \quad (63)$$

blir

$$\tanh \frac{\mu B}{k_B T} \simeq \frac{1 - e^{-2\mu B/k_B T}}{1 + e^{-2\mu B/k_B T}} \approx 1 - 2e^{-2\mu B/k_B T} \quad (64)$$

och därmed

$$S \rightarrow Nk \left\{ \ln e^{\mu B/k_B T} (1 + e^{-2\mu B/k_B T}) - \frac{\mu B}{k_B T} (1 - 2e^{-2\mu B/k_B T}) \right\} \quad (65)$$

$$= Nk_B \left\{ \frac{\mu B}{k_B T} + \ln [1 + e^{-2\mu B/k_B T}] - \frac{\mu B}{k_B T} + 2 \frac{\mu B}{k_B T} e^{-2\mu B/k_B T} \right\} \quad (66)$$

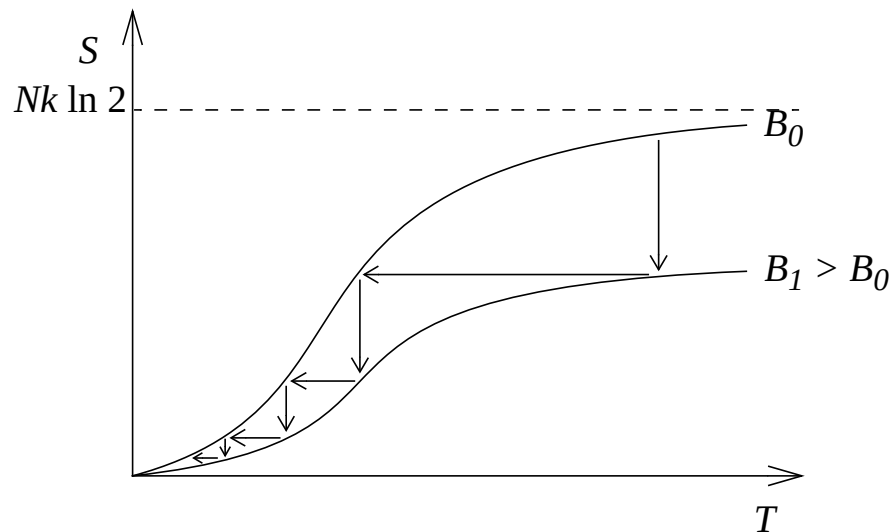
$$\approx Nk_B \left\{ \frac{\mu B}{k_B T} + e^{-2\mu B/k_B T} - \frac{\mu B}{k_B T} + 2 \frac{\mu B}{k_B T} e^{-2\mu B/k_B T} \right\} \quad (67)$$

där vi för den andra termen använt oss av $\ln(1 + x) \approx x$. Detta är vidare

$$= Nk_B e^{-2\mu B/k_B T} \left\{ 1 + 2 \frac{\mu B}{k_B T} \right\} \quad (68)$$

För att en exponent dominerar över ett polynom i ett gränsvärde, bör detta $\rightarrow 0$ då $T \rightarrow 0$, som väntat ur III grundlagen.

Nerkylning av spinnsystemet i ett paramagnetisk salt kan nu åstadkommas med hjälp av en tvåstegsprocess:



vertikala stegen:

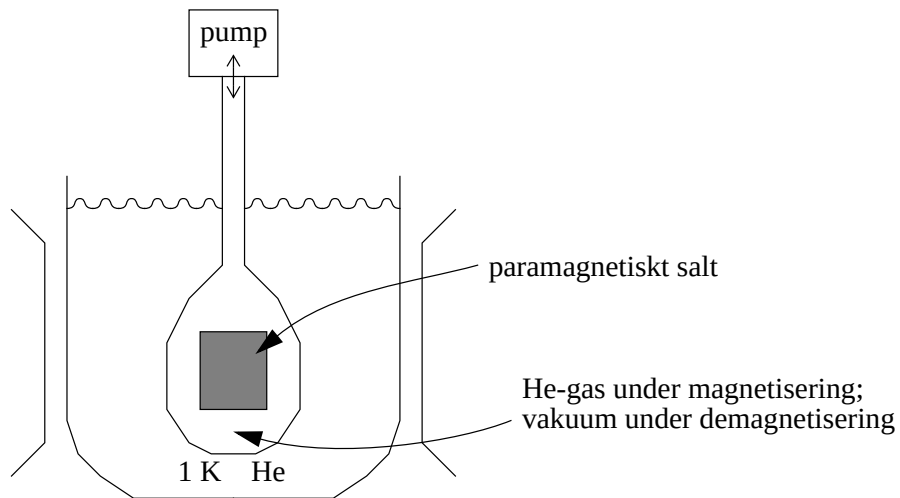
1) isotermisk magnetisering: $B_0 \rightarrow B_1$
 Detta ökar på ordningen och alltså minskar på entropin i systemet.

horisontella stegen:

2) adiabatisk demagnetisering (under termisk isolering). För att $S = \text{konstant}$ bör $B/T = \text{konstant}$ och alltså T sjunka då B sjunker.

Den III grundlagen kräver att entropikurvorna går mot 0 då T går mot 0. Här ser vi också varför den III grundlagen leder till att $T = 0$ aldrig kan nås: det skulle ju kräva oändligt många steg i schemat ovan. Om III grundlagen inte skulle gälla, vore det ju möjligt att kurvorna $S(T)$ är högre än noll vid $T = 0$, och då skulle ett ändligt antal steg räcka för att nå $T = 0$.

För att åstadkomma detta i praktiken kan man använda en anordning av följande typ:



Nu kan vi ännu se på hur mycket nerkylning man kan åstadkomma i ett steg.

Under adiabatisk demagnetisering $S = \text{konst.}$ Vi härledde just

$$S = Nk_B e^{-2\mu B/k_B T} \left\{ 1 + 2 \frac{\mu B}{k_B T} \right\} \quad (69)$$

så för att S skall vara konstant bör argumentet i ekvationen ovan

$$\frac{\mu B}{k_B T} = \text{konstant} \implies \frac{B}{T} = \text{konstant} \quad (70)$$

Alltså fås stegenas längd på T -skalan att vara

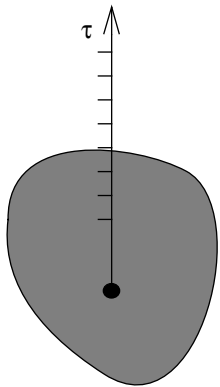
$$\frac{B_0}{T_0} = \frac{B_1}{T_1} \implies T_1 = T_0 \frac{B_0}{B_1} \quad (71)$$

Om vi har t.ex. B_1 yttre fält $\sim 10\text{kG}$ och B_0 residualfält $\sim 100\text{G}$ fås att temperaturen kan sjunka med 2 storleksordningar under ett processsteg!

För elektron-paramagnetism kan man komma till milli-kelvin-området medan med kärnmagnetisk demagnetisering kan man komma till temperaturer $\rightarrow 10^{-10}\text{K}$!

16.1. Empirisk bestämning av en kropps absoluta temperatur

Vi söker nu en metod för att bestämma den absoluta temperaturen för ett termodynamiskt system ("en kropp") med hjälp av en godtyckligt kalibrerad kalorimeter.



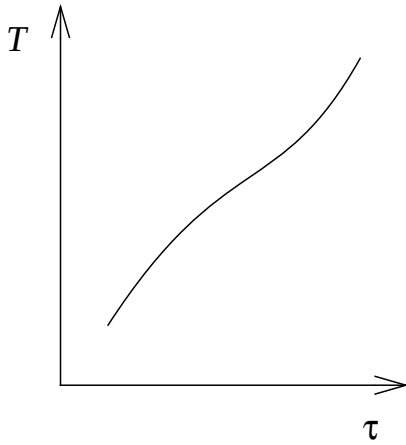
Må skalan på kalorimetern utvisa ett tal τ .

Vi söker sambandet mellan τ och

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) \quad (72)$$

(dvs den absoluta temperaturen) eller alltså funktionen

$$T = T(\tau) \quad (73)$$



Då $dQ = TdS$ fås

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau \quad (74)$$

= mängden värme som måste tillföras systemet per tryckenhet vid isotermisk expansion.

och vidare

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (75)$$

med hjälp av Maxwell-relation 4.

Alltså vidare

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)\frac{d\tau}{dT} \quad (76)$$

Här är $\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P$ = volymförändring per τ -enhet vid isobarisk upphettning.

Nu använder vi oss av ett matematiskt trick:

$$T \frac{d\tau}{dT} = \frac{d\tau}{d \ln T} \quad (77)$$

ty $d \ln T = dT/T$. Nu kan vi lösa detta ut ur ekv. 76 och får

$$\frac{d \ln T}{d\tau} = - \frac{(\partial V / \partial \tau)_P}{(\partial Q / \partial P)_\tau} \quad (78)$$

I högra membrum är principiellt mätbara storheter för vår termometer med skalan τ . Alltså är $\frac{d \ln T}{d\tau}$ = experimentellt bestämd funktion av τ . Vi betecknar detta med $g(\tau)$, och får

$$\int_{\tau_0}^{\tau} d\tau \frac{d \ln T}{d\tau} = \ln T(\tau) - \ln T(\tau_0) = \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau g(\tau) \quad (79)$$

$$\implies \ln T(\tau) = \text{konstant} + \int^{\tau} d\tau g(\tau) \quad (80)$$

Alltså är

$$T = \text{konstant} \times \exp \left[\int^{\tau} d\tau g(\tau) \right] \quad (81)$$

Konstanten möjliggör fritt val av enhet för den absoluta temperaturen (t.ex. K).

16.2. Magnetiseringens temperaturderivata

Arbete utfört vid ökningen av ett systems magnetiska moment $m \rightarrow m + dm$ ($m = VM =$ magnetiseringen)

$$dW = -Bdm \quad (82)$$

Alltså systemets energi minskar och arbetet är negativt!

$$dW = -BVdM \quad (83)$$

Nu måste vi i grundlagen ta med magnetiseringstermen för dW :

$$dE = dQ - dW = TdS - PdV + BVdM \quad (84)$$

$$= TdS - PdV + \mu_0 HVdM \quad (85)$$

Här är $p dV$ volymförändring och $HVdM$ magnetiseringsförändring. På liknande sätt är Gibbs potential:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_0 HVdM \quad (86)$$

Vi kan också definiera en ny potential G_M :

$$G = G(T, P, M) \quad (87)$$

$$G_M = G(T, P, H) \equiv G - \mu_0 H V M \quad (88)$$

$$dG_M = dG - \mu_0 H V dM - \mu_0 dH M V \quad (89)$$

Genom att sätta in uttrycket för dG från ovan fås

$$dG_M = -SdT + VdP - \mu_0 MVdH \quad (90)$$

Från detta uttryck kan vi härleda en ny Maxwell-relation:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} = \frac{\partial^2 G}{\partial H \partial T} \quad (91)$$

$$\frac{\partial}{\partial T}(-\mu_0 MV) = \frac{\partial}{\partial H}(-S) \quad (92)$$

$$\text{dvs. } \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \mu_0 V \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P} \quad (93)$$

$$\text{dvs. } \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \longrightarrow 0 \text{ då } T \rightarrow 0 \quad (94)$$

p.g.a. den III grundlagen.

Om vi istället använder Curie's (empiriska) lag

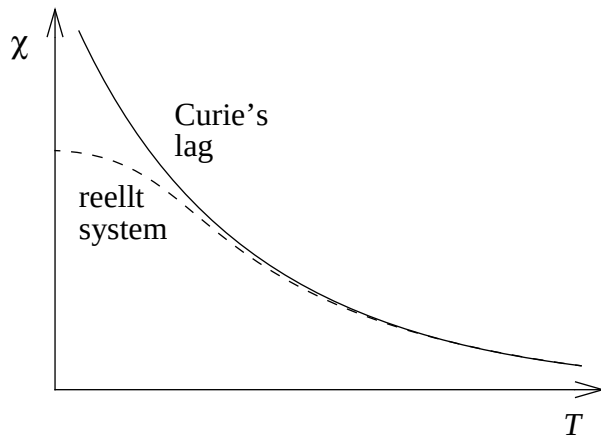
$$M \sim \frac{C}{T}H; \quad \chi \sim \frac{C}{T} \quad (95)$$

skulle

$$\frac{dM}{dT} \sim -\frac{CH}{T^2} \rightarrow -\infty \quad \text{då } T \rightarrow 0 \quad (96)$$

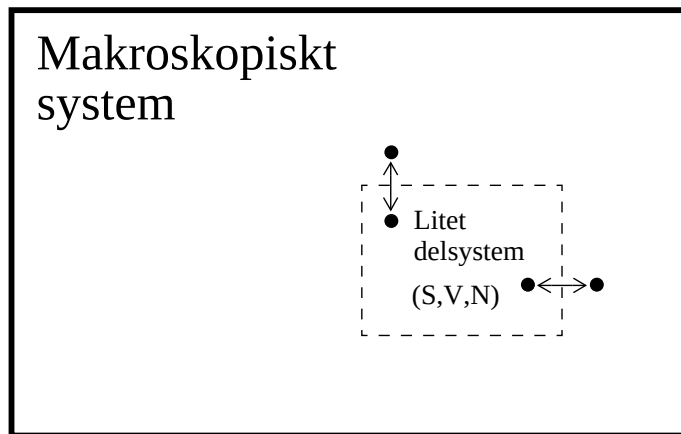
vilket är inkonsekvent med det förra resultatet.

Alltså kan Curie's lag omöjligtvis gälla nära den absoluta nollpunkten.



17. Partikeltalet som termodynamisk variabel

Hittills har vi alltid under kursen antagit att partikeltalet N bevaras. Nu frångår vi detta krav.



Vi betraktar ett delsystem karakteriserat av S, V, N i jämvikt med en värmereservoar med temperaturen T .

N = antalet partiklar eller beståndsdelar i delsystemet

Systemets energi kan förändras genom att förändra partikeltalet. Alltså bör vi få en tilläggsterm till II grundlagen som beror på dN . Om partiklarna är identiska måste energiförändringen helt enkelt vara $\propto dN$ så vi kan skriva

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (97)$$

där vi introducerat

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \quad (98)$$

= systemets kemiska potential

= energiökningen per tillförd partikel

Nu förändras även de övriga termodynamiska potentialernas derivator:

$$F = E - TS \quad (99)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (100)$$

$$G = E - TS + PV \quad (101)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (102)$$

$$F = F(T, V, N) \quad (103)$$

$$G = G(T, P, N) \quad (104)$$

Det är ofta bekvämt att definiera en ytterligare termodynamisk potential Ω som beror av T , V och μ :

$$\Omega \equiv F - \mu N \quad (105)$$

$$\implies d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (106)$$

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu) \quad (107)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (108)$$

Potentialfunktionen Ω kallas systemets **stora potential** (grand potential)

17.1. Gibbs' potentials beroende av N

$$G = G(T, P) \quad (109)$$

Här är T och P intensiva variabler medan G är en extensiv funktion (potential)

Vi betraktar ett system med två delsystem

$$G_{1+2} = G_1(T, P) + G_2(T, P) \quad (110)$$



och ett system med N delsystem.

$$G_{1+2+\dots+N} = \sum_{i=1}^N G_i(T, P) \quad (111)$$

Om nu antalet N är helt enkelt partikeltalet är

$$G(T, P, N) = N g(T, P) \quad (112)$$

där vi definierat g som Gibbs' potential per partikel.

Ur ekvation 102 ser vi att

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu \quad (113)$$

men samtidigt bör ju ur $G = Ng(T, P)$ gälla att

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = g \quad (114)$$

Alltså

$$\mu = g = \frac{G}{N} \quad (115)$$

Den kemiska potentialen är helt enkelt Gibbs' potential per partikel

Därmed fås vidare

$$G = N\mu(T, P) \quad (116)$$

$$\Omega = F - \mu N = F - G \quad (117)$$

$$= F - (F + PV) = -PV \quad (118)$$

och alltså

$$\Omega = -PV \quad (119)$$

dvs. den stora potentialen ger direkt tillståndsekvationen!

Mao. gäller för en idealgas att

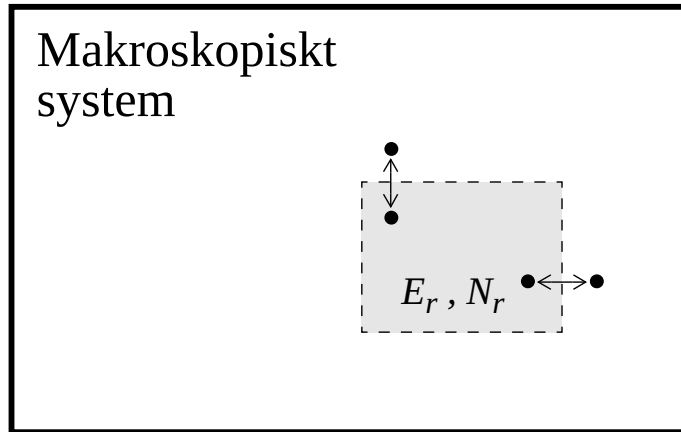
$$\boxed{\Omega = -NkT} \quad (120)$$

Allmänt gäller ur ekvationen för $d\Omega$:

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad (121)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad (122)$$

17.2. Den makrokanoniska fördelningsfunktionen



Vi betraktar ett "litet" delsystem i jämvikt med sin omgivning vid temperaturen T .

Om delsystemets energinivåer är $\{E_r\}$ och dess möjliga partikelantal $\{N_r\}$ är det naturligt att anta att sannolikheten för att dess partikelantal är N_r och dess energi E_r vid en observation är proportionell mot antalet mikrotillstånd i det omgivande systemet som har energin $E_0 - E_r$ och partikelantalet $N_0 - N_r$:

$$P(E_r, N_r) \propto \Omega(E_0 - E_r, N_0 - N_r) \quad (123)$$

$$= e^{S(E_0 - E_r, N_0 - N_r)/k_B} \quad (124)$$

Vi använder oss nu av Taylor-expansionens linjära termer:

$$S(E_o - E_r, N_o - N_r) \approx S(E_0, N_0) - E_r \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E_0} - N_r \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{N_0} \quad (125)$$

och får då

$$p(E_r, N_r) = \text{konstant} \times e^{[-E_r \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E_0} - N_r \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{N_0}] / k_B} \quad (126)$$

Den första termen är lätt att behandla:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E_0} = \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (127)$$

men

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} = ? \quad (128)$$

För att få ett uttryck för denna term använder vi

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (129)$$

$$\left. \begin{array}{l} V = \text{konst.} \\ E = \text{konst.} \end{array} \right\} \implies TdS = -\mu dN \quad (130)$$

$$\implies \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}; \quad (131)$$

och får nu

$$p(E_r, N_r) \sim \text{konst} \times e^{-E_r/k_B T + N_r \mu/k_B T}; \quad (132)$$

Med

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad (133)$$

kan vi skriva detta litet vackrare som

$$p(E_r, N_r) = \text{konstant} \times e^{-\beta E_r + \mu \beta N_r}. \quad (134)$$

Standardbeteckning:

$$p(E_r, N_r) = \frac{1}{Z_N} e^{\beta[\mu N_r - E_r]}, \quad (135)$$

$$Z_N = \sum_{N_r, E_r} e^{\beta(\mu N_r - E_r)} \quad (136)$$

Z_N kallas den "stora partitionsfunktionen"

Genom att betrakta en ensemble av identiska system kan man på samma sätt som för system med fast partikelantal visa att

$$S = -k_B \sum_{N,n} P_{N,n} \ln P_{N,n} \quad (137)$$

$P_{N,n}$ = sannolikheten för att delsystemet har N partiklar och finns i det n :te energitillståndet för ett N -partikelsystem.