

TFYA12 - Termodynamik och statistisk mekanik

Mats Nilsson
matni403@student.liu.se

16 oktober 2017

Abstract

Detta dokument är en sammanställd och formaterad version av den föreläsningsserie som ges i kursen *Termodynamik och statistisk mekanik*, TFYA12, av Peter Münger. Jag vill understryka att detta dokument inte substituerar varken föreläsningar eller lektioner utan ska endast ses som hjälp.

Förbättringsförslag eller felaktigheter får gärna meddelas via mail, matni403@student.liu.se.

Tack till Sarah Sundberg för värdefull hjälp!

Mats Nilsson 2017-10-16

Innehåll

1	Introduktion till termodynamik	1
1.1	Mikroskopisk beskrivning	1
1.2	Multiplicitet, g	1
1.3	Energi, U	1
1.4	Entropi, σ	1
1.5	Temperatur, τ	2
1.6	Tryck, p	2
1.7	Kemisk Potential, μ	2
1.8	Partikel i 1-d låda	3
2	Värme kapacitet och modellsystem	4
2.1	Exakt och inexact differential	4
2.2	Termodynamisk identitet	4
2.3	Värme kapacitet, specifik värme	5
2.4	Värme kapacitet vid konstant volym	6
2.5	Modellsystem	6
2.6	Exempel 1, Partikel i en 3D-låda	6
2.7	Exempel 2, Binärt modellsystem	7
3	Modellsystem	8
3.1	Binärt modellsystem	8
3.2	Exempel 1, Modellsystem då $N = 3$	9
3.3	Exempel 2, Sannolikhet för spinnöverskott s	10
3.4	Exempel 3, N kvantmekaniska harmoniska endimensionella oscillatorer	12
4	Introduktion till statistisk mekanik	13
4.1	Fundamentala antagande	13
4.2	Ensamble	14
4.3	Extensiva och intensiva storheter	14
4.3.1	Additivitet för entropi	14
4.4	Exempel	15
4.5	Termodynamikens lagar	16
4.5.1	Nollte lagen	16
4.5.2	Första lagen	16
4.5.3	Andra lagen	16
4.5.4	Tredje lagen	16

5 Boltzmannfaktor och Helmholtz fria energi	17
5.1 Boltzmannfaktor	17
5.2 Exempel 1, Beräkna $U_S = \langle \varepsilon_s \rangle$	18
5.3 Utökad definition av entropi, σ	18
5.4 Exempel 2, σ_S	19
5.5 Helmholtz fria energi	19
5.5.1 Fördel I med F	19
5.6 Vad är F bra till?	20
5.6.1 Fördel II med F	20
6 Ideal gas i klassiska gränsen	21
6.1 Repetition från fö. 5	21
6.2 Ideal gas i klassiska gränsen	22
6.3 Kvantkoncentration	22
6.4 Ex 1, Energin, U , för en ideal gas i klassisk gräns	24
6.5 Ex 2, Tryck p	24
6.6 Ex 3, Kemisk potential μ	25
6.7 Ex 4, Entropi σ	25
7 Värmestrålning, del 1	26
7.1 Repetition och avslut kap.3	26
7.2 Centrala frågor inom värmestrålning	26
7.3 Plancks fördelningsfunktion	27
7.4 Förväntad energi för svängningsmoden	28
8 Värmestrålning, del 2	29
8.1 Repetition fö.7	29
8.2 Fotongasens entropi	29
8.3 Helmholtz fria energi och tryck	30
8.3.1 Jämförelse mot ideal gas i klassisk gräns	30
8.4 Hur energin är fördelad på frekvenser	30
8.4.1 Wiens förskjutningslag	31
8.4.2 Klassisk motsvarighet om $\hbar \rightarrow 0$	31
8.5 Strålning per area och tidsenhet	31
8.6 Vinkelfrekvens till våglängd	32
8.7 Svartkropp	32
9 Kemisk potential, μ	33
9.1 Två delsystem i kontakt med reservoar	33
9.2 Kemisk potential för ideal gas i klassisk gräns	34
9.3 Kemisk potential med drift	34
9.4 Ex 1, Ideal gas under gravitation	35
9.5 Ex 2, Rörliga magnetiska partiklar	35
10 Gibbsfaktorn och stor tillståndssumma	37
10.1 Gibbsfaktor	37
10.2 Syresätta blod	38
10.3 Grand Canonical potential	40

11 FD-, BE-, MB-statistik	41
11.1 Fermioner och bosoner	41
11.1.1 Fermioner	41
11.1.2 Bosoner	41
11.2 Fermi-Dirac statistik	41
11.3 Bose-Einstein statistik	42
11.4 Maxwell-Boltzmann statistik	42
11.5 Återskapar resultat för ideal gas i klassisk gräns	43
11.5.1 Uttryck för μ	43
11.5.2 Beräkning av F , Helmholtz fria energi	43
11.5.3 Beräknar tryck, entropi och energi	44
12 Ideal gas i klassiska gränsen, inre frihetsgrader	45
12.1 Partiklar med inre frihetsgrader	45
12.2 Söker μ i detta fall	46
12.3 Ex, Inre frihetsgrad	47
12.4 Söker F när partiklarna har inre frihetsgrader	47
12.5 Allmänna gaslagen vid inre frihetsgrader	47
12.6 Värmekapacitet och specifik värme för ideal gas	48
12.6.1 Ideal gas med enatomiga partiklar utan inre frihetsgrader	48
12.6.2 Ideal gas med tvåatomiga partiklar med inre frihetsgrader	48
12.7 Frihetsgrader beroende på temperatur	49
12.8 Två frihetsgrader för vibrationer	49
13 Reversibla processer	50
13.1 Processtyper	50
13.2 Ex, Beräkna arbete och tillförd värme	51
13.3 Ex, Reversibel adiabatisk process	51
13.4 Degenererad fermigas	52
13.4.1 Tre dimensioner	52
13.4.2 Två dimensioner	54
13.4.3 En dimension	54
14 Värmekapacitet och värmemaskiner	55
14.1 Degenererad fermigas	55
14.2 Värmekapacitet för en metall	55
14.3 Värmemaskiner	56
14.4 Carnotcykel som motor	56
14.4.1 Ex, motor	57
14.5 Carnotcykeln som kylskåp eller värmepump	57
14.5.1 Ex, kylskåp	57
14.5.2 Ex, värmepump	57
15 Massverkans lag	58
15.1 Kemiska reaktionen	58
15.2 Gibbs fria energi	58
15.3 Fasövergång	59

16 Repetition och evighetsmaskiner	62
16.1 Svartkroppsstrålning (fotongas)	62
16.1.1 Söker σ	62
16.1.2 Söker F	63
16.1.3 Söker p , alt. 1	63
16.1.4 Söker p , alt. 2	63
16.1.5 Söker z	63
16.2 Isolerade system	64
16.3 Boltzmannfaktor	64
16.4 System i kontakt med reservoar	64
16.5 Ideal gas i klassisk gräns	65
16.6 Evighetsmaskiner av andra ordningen	66
16.6.1 Maxwells demon	66
16.6.2 Feynmann Ratchet	66
A Minimal introduktion till kvantmekanik	67
A.1 Ultraviolettkatastrofen	67
A.2 Fotoelektrisk effekt	67
A.3 Vätets linjespectrum	67
B Tolkning av kvantkoncentrationen, n_Q	69
C Användbara begrepp och formler	71
C.1 Stirlings approximation, PH:M-2	71
C.2 Geometrisk serie, PH:M-2	71
C.3 Stökiga integraler, PH:M-6	71
Sakregister	72

Föreläsning 1

Introduktion till termodynamik

Rekommenderad introduktion till kvantmekanik hittas i appendix A.

1.1 Mikroskopisk beskrivning

Definition 1. *Utfallsrummet är kvantmekaniska mångpartikeltillstånd*

1.2 Multiplicitet, g

Definition 2. *Multiplicitet, g , antalet kvanttillstånd eller antalet mikrotillstånd*

Postulat 1. *För ett isolerat system i jämvikt är alla mikrotillstånd lika sannolika.*

1.3 Energi, U

Två system som kan utbyta energi: $U = U_1 + U_2$

$$g_{\text{hel}}(U_1, U_2) = g_1(U_1) \cdot g_2(U_2)$$

Vid jämvikt är g_{hel} maximal.

1.4 Entropi, σ

Definition 3. *Fundamental entropi*

$$\sigma \equiv \ln g$$

Definition 4. *Konventionell entropi*

$$S \equiv k_B \sigma, \quad k_B \text{ Boltzmann konstant}$$

Maximera $\sigma_{\text{hel}} = \ln g_{\text{hel}}$ istället för g_{hel} .

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{hel}} &= \ln g_1 g_2 = \ln g_1(U_1) + \ln g_2(U_2) = \sigma_1(U_1) + \sigma_2(U_2) = /U_2 = U - U_1/ = \\ &= \sigma_1(U_1) + \sigma_2(U - U_1)\end{aligned}$$

$$\frac{d\sigma_{\text{hel}}}{dU_1} = \frac{d\sigma_1}{dU_1} + \frac{d\sigma_2}{dU_2} \cdot \underbrace{\frac{dU_2}{dU_1}}_{-1} = \frac{d\sigma_1}{dU_1} - \frac{d\sigma_2}{dU_2} \stackrel{\text{max}}{=} 0$$

1.5 Temperatur, τ

Definition 5. *Fundamental temperatur*

$$\frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{V,N}, [J]$$

Definition 6. *Konventionell temperatur*

$$T = \frac{\tau}{k_B}, [\text{kelvin}]$$

1.6 Tryck, p

Två system som kan utbyta volym, V .

$$V = V_1 + V_2 \rightarrow V_2 = V - V_1$$

$$g_{\text{hel}} = g_1(V_1) \cdot g_{\text{hel}}(V_2)$$

$$\sigma_{\text{hel}} = \ln g_{\text{hel}} \ln g_1(V_1) + \ln g_2(V_2) = \sigma_1(V_1) + \sigma_2(V_2) = \sigma_1(V_1) + \sigma_2(V - V_1)$$

$$\frac{d\sigma_{\text{hel}}}{dV_1} = \frac{d\sigma_1}{dV_1} + \frac{d\sigma_2}{dV_2} \cdot \frac{dV_2}{dV_1} = \frac{d\sigma_1}{dV_1} - \frac{d\sigma_2}{dV_2} \stackrel{\text{max}}{=} 0$$

Definition 7. *Tryck*

$$p \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U,N}, \left[\frac{N}{m^2} \equiv Pa = \text{Pascal} \right]$$

1.7 Kemisk Potential, μ

Tävla om partiklar pss för ΔN :

Definition 8. *Kemisk potential*

$$\mu \equiv -\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U,V}, [J]$$

μ är för partiklar vad τ är för energi.

1.8 Partikel i 1-d låda

$$W(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & x > a \end{cases} \Rightarrow -\frac{\hbar}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi$$

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar}$$

löses av $\psi = A \sin kx + B \cos kx$

Kontinuitet vid $x = 0 \rightarrow B = 0$.

Kontinuitet vid $x = a \rightarrow A \sin ka = 0 \rightarrow k = k_n = \frac{n\pi}{a}, n \in N$

$$E = E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2, n \in N$$

$$\psi = A_n \sin k_n x$$

Normering:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = \int_0^a A_n^2 \sin^2 k_n x dx = A_n^2 \frac{a}{2}$$

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

Tidsberoende vågekvationen:

$$\psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(\frac{n\pi x}{a} \right) e^{jE_n t / \hbar}$$

Föreläsning 2

Värmekapacitet och modellsystem

2.1 Exakt och inexakt differential

$$w(x, y, z) \implies dw = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$
$$dF = A(x, y, z)dx + B(x, y, z)dy + C(x, y, z)dz$$

Om det går att hitta en funktion $w(x, y, z)$ sådan att

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{y,z} = A(x, y, z) \quad \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{x,z} = B(x, y, z) \quad \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{x,y} = C(x, y, z)$$

då är $\dot{d}w = dw$, en exakt differential, annars är det en inexakt differential.

Kontrollera genom att visa att de korsvisa derivatorna är lika:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_{y,z}, \text{ etc.}$$

2.2 Termodynamisk identitet

Vi har $\sigma(U, V, N)$.

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{U,V} dN$$

Definition 9. *Termodynamisk identitet*

$$\tau d\sigma = dU + pdV - \mu dN$$

$$TdS = dU + pdV - \mu dN$$

2.3 Värmekapacitet, specifik värme

Värmekapacitet vid konstant tryck, förutsätter N konstant.

Volymen ökar:

$$\Delta V = A\Delta x$$

Systemet uträttar arbete:

$$\Delta W = pA\Delta x = p\Delta V$$

Energikonservering ger:

$$\Delta Q_p = \Delta U + \Delta W$$

Många definierar värmekapacitet med konstant tryck enligt

$$C_p = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_p}{\Delta\tau}$$

men inte här.

Man kan istället skriva C_p som

$$C_p = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_p}{\Delta\tau} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta\tau} + p \frac{\Delta V}{\Delta\tau} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{p,N} + p \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_{p,N}$$

Definition 10. Värmekapacitet vid konstant tryck:

$$C_p \equiv \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_{p,(N)}$$

Vi har $d\sigma = \frac{1}{\tau}dU + \frac{p}{\tau}dV - \frac{\mu}{\tau}dN$ ty $dN = 0$. Sätter $U = U(\tau, p)$ och $V = V(\tau, p)$.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_p d\tau + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_\tau dp$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p d\tau + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\tau dp$$

$$\begin{aligned} d\sigma &= \frac{1}{\tau} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_p d\tau + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_\tau dp \right] + \frac{p}{\tau} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p d\tau + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\tau dp \right] \\ &= \frac{1}{\tau} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_p \right] d\tau + \frac{1}{\tau} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_\tau + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\tau \right] dp \end{aligned}$$

$$d\sigma(p, \tau, N) = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_p d\tau + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right)_\tau dp$$

Specifik värmekapacitet är värmekapacitet per mol eller massenhet.

2.4 Värmekapacitet vid konstant volym

Förutsätter N konstant. Energikonservering: $\Delta Q_V = \Delta U$.

Många definerar $C_V = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_V}{\Delta\tau}$ men inte här.

$$C_V = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_V}{\Delta\tau} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta U}{\Delta\tau} \right] = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_{V,(N)}$$

Kan visa att det är detsamma som

Definition 11. *Värmekapacitet vid konstant volym:*

$$C_V \equiv \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} \right)_{V,(N)}$$

Notera att det finns tillfällen då ΔQ tillförs utan att temperaturen ökar.
Fasövergång $C_V, C_p \rightarrow \infty$.

2.5 Modellsystem

Vi behöver en detaljerad mikroskopisk, kvantmekanisk beskrivning av vårt system, \mathcal{S} .

2.6 Exempel 1, Partikel i en 3D-låda

Schrödingerekvationen och randvillkor ger

$$\varepsilon = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2}_{\varepsilon_0} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), n_x, n_y, n_z \in \mathcal{N}$$

Tabell 2.1: Energitillstånd

ε		g
$14\varepsilon_0$	$(1\ 2\ 3), (2\ 1\ 3), \dots$	6
$12\varepsilon_0$	$(2\ 2\ 2)$	1
$11\varepsilon_0$	$(3\ 1\ 1), (1\ 3\ 1), (1\ 1\ 3)$	3
$9\varepsilon_0$	$(2\ 2\ 1), (2\ 1\ 2), (1\ 2\ 2)$	3
$6\varepsilon_0$	$(2\ 1\ 1), (1\ 2\ 1), (1\ 1\ 2)$	3
$3\varepsilon_0$	$(1\ 1\ 1)$	1

2.7 Exempel 2, Binärt modellsystem

En binär egenskap på N fasta positioner.

$$s : \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$$

Totalt antal möjliga tillstånd: $g_{\text{tot}} = 2^N$

Finns många tillämpningar:

- Magnetnålar
- Olika molekyler på olika platser (metallurgi)
- Absorption på yta

Inför beteckningar:

- N_+ : antal pilar som pekar upp
 N_- : antal pilar som pekar ned
 $N_+ - N_-$: Nettoantalet upp, $2s$. Konvention att beteckna $2s$, spinnöverskott.

$$N_+ + N_- = N$$

$$N_+ = \frac{N}{2} + s$$

$$N_- = \frac{N}{2} - s$$

Inför multiplicitet som antal sätt att välja N_+ av totalt N utan hänsyn till ordning:

$$g(N_+, N) = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} = \frac{N!}{N_+!N_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + s\right)! \left(\frac{N}{2} - s\right)!} = g(s, N)$$

Föreläsning 3

Modellsystem

3.1 Binärt modellsystem

N st,

$$N_+ - N_- = 2s$$

$$N_+ = \frac{N}{2} + s \quad \mathcal{S}: \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$$

$$N_- = \frac{N}{2} - s$$

$$g(N_+, N) = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} = g(s, N)$$

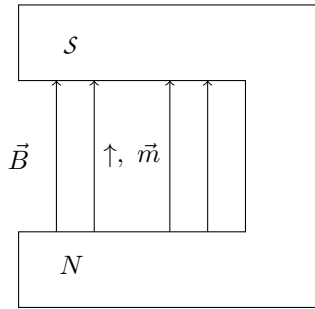
Vi tänker oss att varje nål är ett magnetiskt dipolmoment, \vec{m} , som befinner sig i ett yttre magnetfält \vec{B} .

Då kan vi tillordna varje tillstånd en energi som beror av spinnöverskottet.

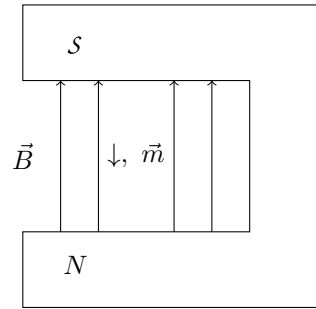
$$\varepsilon_i = -\vec{m}_i \vec{B}, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Inför $m_i = |\vec{m}|$ och $B = |\vec{B}|$.

Vi har två möjligheter, +, som svarar mot \uparrow , och - som svarar mot \downarrow .



Figur 3.1: $\epsilon_+ = -mB$



Figur 3.2: $\epsilon_- = +mB$

Systemet S :s energi ges av:

$$U = -mBN_+ + mBN_- = -2mBs$$

Via $g(s, N)$ och $U = -2mBs$ har vi $g(U, N)$.

3.2 Exempel 1, Modellsystem då $N = 3$

N_+	N_-	$s = \frac{N_+ - N_-}{2}$	U	Kvanttillstånd	$g = \frac{N!}{N_+!N_-!}$
0	3	-3/2	$3mb$	($\downarrow\downarrow\downarrow$)	$\frac{3!}{0!3!} = 1$
1	2	-1/2	$1mb$	($\uparrow\downarrow\downarrow$)($\downarrow\uparrow\downarrow$)($\downarrow\downarrow\uparrow$)	$\frac{3!}{1!2!} = 3$
2	1	1/2	$-1mb$	($\downarrow\uparrow\uparrow$)($\uparrow\downarrow\uparrow$)($\uparrow\uparrow\downarrow$)	$\frac{3!}{2!1!} = 3$
3	0	3/2	$-3mb$	($\uparrow\uparrow\uparrow$)	$\frac{3!}{3!0!} = 1$

Mycket användbart då vi kan göra det godtyckligt stort.

$$g(s, N) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + s\right)! \left(\frac{N}{2} - s\right)!} \tag{3.1}$$

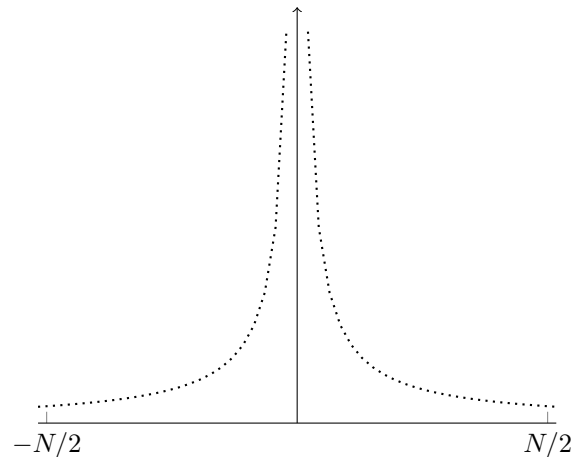
När N är stort gäller Stirlings approximation:

$$g(s, N) \approx \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N e^{-\frac{2s^2}{N}} \tag{3.2}$$

g sjunker till $\frac{1}{e}$ av max då $\frac{2s^2}{N} = 1$ dvs då $s = \sqrt{\frac{N}{2}} \rightarrow \frac{s}{N} = \frac{1}{\sqrt{2N}}$. Större N ger smalare topp.

Makroskopiska system: $N \sim N_A \sim 10^{24}$, $\frac{s}{N} \sim 10^{-12}$.

$$\sum_{s=-\frac{N}{2}}^{s=+\frac{N}{2}} g(s, N) = 2^N$$



om $g(s, N)$ ges av ekvation (3.1).

Vi utför en till approximation och integrerar ekvation (3.2) mellan $-\infty$ och ∞ .

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N e^{-\frac{2s^2}{N}} ds = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N \cdot 2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{2s^2}{N}} ds$$

Från Physics Handbook:

$$\int_0^{\infty} x^m e^{-ax^2} = \frac{1}{2a^{(m+1)/2}} \cdot \Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)$$

där

$$\Gamma(m+1) = m\Gamma(m)$$

och

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}.$$

Integralen blir då:

$$\left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N \cdot 2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{2s^2}{N}} ds = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N \cdot 2 \frac{1}{2\left(\frac{2}{N}\right)^{1/2}} \sqrt{\pi} = 2^N$$

Normering stämmer för ekvation (3.2).

3.3 Exempel 2, Sannolikhet för spinnöverskott s

Introducerar sannolikheten för spinnöverskott s .

$$P(s) = \frac{g(s, N)}{2^N}$$

Om alla fördelningar av nålar är lika sannolika, dvs alla mikrotillstånd är lika sannolika, vilket är sant om $\vec{B} = \vec{0}$, är systemet isolerat och i jämvikt.

$$P(s) \stackrel{(3.2)}{=} \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{1/2} e^{-\frac{2s^2}{N}}$$

Nu kan vi beräkna förväntasvärdet av egenskaper, $f(s)$, som beror av s :

$$\langle f(s) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(s)P(s)ds$$

Ex:

$$f(s) = (2s)^2 \implies \langle (2s)^2 \rangle = \dots = N$$

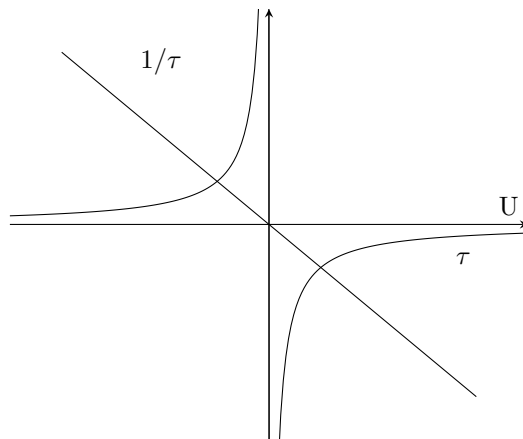
$$f(s) = |2s| \implies \langle |2s| \rangle = \dots = \sqrt{\frac{2N}{\pi}}$$

Om $B \neq 0 \implies U = -2mBs$, energin beror på spinnöverskottet.

$$(3.2) \implies g(s, N) \propto e^{-\frac{2s^2}{N}} \propto e^{-\frac{U^2}{2N(mB)^2}}$$

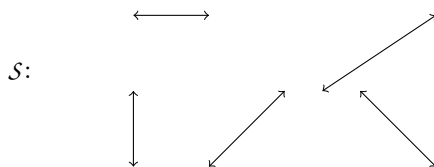
$$\sigma(U, N) = \ln g(U, N) = C - \frac{U^2}{2N(mB)^2}$$

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



Figur 3.3: Temperatur beroende på energi.

3.4 Exempel 3, N kvantmekaniska harmoniska endimensionella oscillatorer



Figur 3.4: System av N st hamoniska oscillatorer.

Kvantmekanisk lösning av endimensionella harmoniska oscillatorer ges av schrödingerekvationen, $w = \frac{kx^2}{2}$:

$$E_{n'} = \hbar w \left(\frac{1}{2} + n' \right) = \frac{\hbar w}{2} + \hbar w n', \quad n' = 0, 1, 2, \dots$$

Om alla N harmoniska oscillatorer har samma w och systemet S har energi $U = \hbar w n + N \frac{\hbar w}{2}$ har vi ett kombinatoriskt problem.

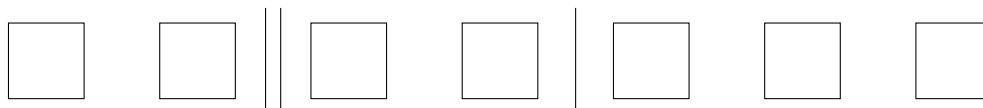
På hur många sätt $g(U, N) = g(n, N)$ kan vi fördela n st $\hbar w$ på N oscillatorer?

Max Plank's härledning i KoK ger:

$$g(n, N) = \frac{(N + n - 1)!}{n!(N - 1)!}$$

Vi har $g(n, N)$ och n är väsentligen $\frac{U}{\hbar w}$. Då $g(U, N)$ och $\sigma(U, N)$ är känt kan τ beräknas. 2:6 i LoR.

Placera ut n idealiska energikvanta längs en linje.



Placera sedan ut $N - 1$ avgränsningar. N burkar, dvs N harmoniska oscillatorer.

Första gränsen på $(n + 1)$ sätt, andra på $(n + 2)$ sätt. Totalt $[n + (N - 1)]$ sätt.

Gränserna kan alltså sättas ut på $\frac{[n+(N-1)]!}{n!}$ sätt.

Men det spelar ingen roll i vilken ordning de $N - 1$ gränserna placeras ut:

$$g(n, N) = \frac{[n + (N - 1)]!}{n!(N - 1)!}$$

Föreläsning 4

Introduktion till statistisk mekanik

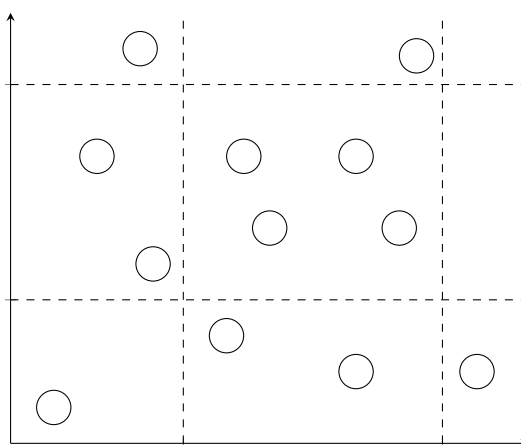
Denna föreläsning diskuterar vårt fundamentala antagande, ensemble och ensemblemedelvärde, extensiva och intensiva storheter samt lite om termodynamikens lagar.

4.1 Fundamentala antagande

För ett isolerat system i jämvikt är vårt fundamentala antagande/fundamental assumption:

Postulat 2. *Varje uppnåeligt kvanttillstånd är lika sannolikt.*

Med uppnåeligt (accessible) menas att dess egenskaper är förenligt med det som specificerats om systemet, t.ex. energin U , antalet partiklar N och volymen V . Även rörelsemängd kan höra till specificerande egenskaper, vindstilla eller blåsig.



Figur 4.1: Rum av tillstånd

Rum där såväl uppnåeliga som ouppnåeliga tillstånd representeras med en ring.

Vi talar om kvantmekaniska mångpartikeltillstånd dock ska specifikationen av U inte göras alltför strikt. Vi tillåter ΔU för att $g(U)$ ska bli kontinuerlig och deriverbar. Notera att "jämvikt" innebär att vi har en tidsfaktor här. Lite rök i ett hörn av rummet måste få tid att sprida sig. Men startar vi med diamant måste vi inte vänta på att den ska bli grafit.

Ett tillstånd med alla molekyler i luften stilla utom en som fått all energi är lika sannolikt som ett tillstånd med jämn fördelning av energin. Ett tillstånd med alla molekyler i vänster halvan av salen är lika sannolikt som ett med jämn fördelning.

Det händer alltid saker som är så extremt osannolika att vi på förhand kunde sagt att de aldrig händer. En förkrossande majoritet av mikrotillstånden är dock sådana att tryck och temperatur är lika inom snäva gränser i varje dm^3 .

Tärning: 6 5 5 2 3 2 1 6 4 3 $1/6^{10}$
 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 $1/6^{10}$

4.2 Ensemble

Definition 12. Ensemble är en samling av g system preparerade så att varje uppnåeligt kvantmekaniskt mångpartikeltillstånd har en representant.

Ensemblemedelvärde av storheten f :

$$\langle f \rangle \equiv \sum_s f_s P_s$$

s är från och med nu ett index som löper över alla kvanttillstånd (state, system) i ensemblen där P_s är tillståndets sannolikhet.

För ett isolerat system i jämvikt gäller:

$$P_s = \frac{1}{g} \implies \langle f \rangle = \sum_s \frac{f_s}{g}$$

4.3 Extensiva och intensiva storheter

Vi sätter ihop tre identiska system.

Extensiva skalar linjärt med systemets storlek: N , V , U , C_p , C_V .

Intensiva är oberoende av systemets storlek: p , τ , μ , c_p , c_V , densitet.

4.3.1 Additivitet för entropi

Entropin är extensiv men det är inte självklart.

Två isolerade system:

$$\begin{aligned}U_0 &= U_1 + U_2 \\g_{\text{hel}} &= g_1(U_1) \cdot g_2(U_2) \\ \sigma_{\text{hel}} &= \ln g_{\text{hel}} = \ln g_1 \cdot g_2 = \ln g_1(U_1) \cdot g_2(U_2) = \sigma_1 + \sigma_2\end{aligned}$$

Två system som kan utbyta energi:

$$\begin{aligned}U_0 &= U_1 + U_2 \\g_{\text{hel}} &= \sum_{U_1=0}^{U_0} g_1(U_1)g(U_2) = \sum_{U_1=0}^{U_0} g_1(U_1)g(U_0 - U_1)\end{aligned}$$

Tänker oss att största termen i summan är så stor att den dominerar över summan av alla andra termer. Efter detta *extremt* anmärkningsvärda antagande har vi:

$$g_{\text{hel}} \approx g_1(\hat{U}_1)g_2(U_0 - \hat{U}_1) = g_1(\hat{U}_1)g_2(\hat{U}_2)$$

Ersatt summan med största termen.

$$\sigma_{\text{hel}}(U_0) \approx \sigma_1(\hat{U}_1) + \sigma_2(\hat{U}_2)$$

Om $U_1 = \hat{U}_1$ och $U_2 = \hat{U}_2$ från början får vi att entropin är additiv.

$$\sigma_{\text{hel}} = \sigma_1 + \sigma_2$$

är extensiv.

Annars får vi värmeutbyte tills $U_1 = \hat{U}_1$ och $U_2 = \hat{U}_2$ när $\tau_1 = \tau_2$ och entropin har då ökat. KoK s.44-45.

4.4 Exempel

Initialt:

$$\begin{aligned}\tau_1 &= k_B T_1, T_1 = 350\text{k} \\ \tau_2 &= k_B T_2, T_2 = 290\text{k}\end{aligned}$$

Flytta över energin ΔQ från system 1 till system 2.

$$\Delta Q \ll U_1, U_2$$

Före: $\sigma_{\text{hel}} = \sigma_1(U_1) + \sigma_2(U_2)$

Efter:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{hel}} &= \sigma_1(U_1 - \Delta Q) + \sigma_2(U_2 + \Delta Q) \stackrel{\text{taylorutv.}}{\approx} \\ &\approx \sigma_1(U_1) - \left(\frac{\partial \sigma_1}{\partial U_1}\right)_{V_1, N_1} \Delta Q + \sigma_2(U_2) - \left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial U_2}\right)_{V_2, N_2} \Delta Q\end{aligned}$$

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{efter}} - \sigma_{\text{före}} = \left(\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}\right) \Delta Q = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \frac{\Delta Q}{k_B} = \left/ \Delta Q = 0.1 J \right/ \approx 10^{19}$$

g_{hel} ökar med faktorn $e^{10^{19}} \approx 10^{0.43 \cdot 10^{19}} \sim 10^{10^{19}}$

4.5 Termodynamikens lagar

4.5.1 Nollte lagen

Om system A är i termisk jämvikt med system B, och system B är i termisk jämvikt med system C så är även A och C i termisk jämvikt.

4.5.2 Första lagen

Värme är en form av verklig energi, därmed gäller energiprincipen.

4.5.3 Andra lagen

Entropin ökar monotont som funktion av tiden för ett system som inte är i jämvikt.

4.5.4 Tredje lagen

Entropin går mot ett lågt fixt värde, ofta noll, när $\tau \rightarrow 0$. (Går mot $\sigma = \ln g(E_0)$ där $g(E_0)$ är grundtillståndets multiplicitet.)

Föreläsning 5

Boltzmannfaktor och Helmholtz fria energi

Denna föreläsning diskuterar Boltzmannfaktorn, tillståndssumma och Helmholtz fria energi.

5.1 Boltzmannfaktor

System S i termisk jämvikt med ett mycket större system, en reservoar \mathcal{R} med temperatur τ . Total energi för hela systemet, $S + \mathcal{R}$, U_0 .

Söker sannolikheten $P_s(\varepsilon_s)$ att S är i mikrotillståndet s med energi ε_s .

Notera att alla tillstånd för S inte är lika sannolika när S inte är isolerat.

Alla tillstånd för helheten, $S + \mathcal{R}$, är däremot lika sannolika då $S + \mathcal{R}$ är isolerade. Sannolikheten $P_s(\varepsilon_s)$ beror därför på hur sannolikt det är att \mathcal{R} har energi: $U_0 - \varepsilon_s$.

Antalet förenligt med att S är i tillstånd s .

$$g_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_s)$$

men $g_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_s) = e^{\sigma_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_s)}$ ty $\sigma = \ln g$.

$$\sigma_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_s) \approx \sigma_{\mathcal{R}}(U_0) - \underbrace{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial U_0} \right)_{V_{\mathcal{R}}, N_{\mathcal{R}}}}_{1/\tau} \varepsilon_s = \sigma_{\mathcal{R}}(U_0) - \varepsilon_s/\tau$$

$$P_s(\varepsilon_s) \propto g_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_s) \propto e^{\sigma_{\mathcal{R}}(U_0)} e^{-\varepsilon_s/\tau} \propto e^{-\varepsilon_s/\tau}$$

Kallas för Boltzmannfaktor och anger relativ sannolikhet för att systemet S är i mikrotillståndet s med energi ε_s .

Definition 13. Boltzmannfaktorn

$$Z \equiv \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau}$$

där s summerar över alla kvanttillstånd för \mathcal{S} .

$$P_s(\varepsilon_s) = \frac{e^{-\varepsilon_s/\tau}}{Z}$$

Kan beräkna egenskapen f för system \mathcal{S} :

Definition 14. Ensemblemedelvärde

$$\langle f \rangle = \sum_s f_s P_s(\varepsilon_s)$$

Nu i en kanonisk ensamble.

5.2 Exempel 1, Beräkna $U_{\mathcal{S}} = \langle \varepsilon_s \rangle$

Energin för system \mathcal{S} i tillstånd s , $U_{\mathcal{S}}$, är den förväntade energin för \mathcal{S} när \mathcal{S} är i termisk kontakt med en reservoar \mathcal{R} .

$$\begin{aligned} U_{\mathcal{S}} &= \sum_s \varepsilon_s \frac{e^{-\varepsilon_s/\tau}}{Z} = \left. \frac{d}{d\beta} \right|_{\beta=1/\tau} = \frac{1}{Z} \sum_s \varepsilon_s e^{-\beta\varepsilon_s} = -\frac{1}{Z} \sum_s \frac{\partial e^{-\beta\varepsilon_s}}{\partial \beta} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} \cdot \underbrace{\frac{d\tau}{d\beta}}_{-1/\beta^2 = -\tau^2} = \\ &= \tau^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} \right)_{V,N} \end{aligned}$$

Med kännedom om $Z(\tau, V, N)$ kan egenskapen beräknas.

5.3 Utökad definition av entropi, σ

Entropin är problematiskt. Vi har tidigare bara tittat på isolerade system, system med fix energi. Nu varierar energin i princip mellan 0 och U_0 .

Tidigare definerade vi $\sigma = \ln g$ och $p = 1/g$.

$\sigma = \ln 1/p = -\ln p$ där $1/g$ är sannolikheten för tillståndet.

Vi gör nu en utökad definition av entropin för ett icke isolerat system genom att betrakta förväntansvärdet.

$$\sigma = \sum_s \sigma_s P_s = \sum_s (-\ln P_s) P_s = \sum_s -P_s \ln P_s$$

Definition 15. Entropi för ett icke isolerat system

$$\sigma \equiv \sum_s -P_s \ln P_s$$

Kan ses att ingen förändring mot tidigare definition görs genom: $-g \cdot \frac{1}{g} \ln g = \dots$

KoK tar istället fram σ från $F = -\tau \ln Z$ genom $\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V,N}$.

5.4 Exempel 2, σ_S

Beräkna

$$\begin{aligned} \sigma_S &= \langle -\ln P_s \rangle = \left\langle P_s = e^{-\varepsilon_s/\tau} / Z \right\rangle = \sum_s \underbrace{(\ln Z + \varepsilon_s/\varepsilon)}_{-\ln P_s} \underbrace{e^{-\varepsilon_s/\tau}}_{P_s} = \\ &= \frac{\ln Z}{Z} \underbrace{\sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau}}_Z \frac{1}{\tau} \frac{1}{Z} \underbrace{\sum_s \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/\tau}}_{U_S} = \ln Z + U_S/\tau \\ &\quad -\tau \ln Z = U_S - \tau \sigma_S \end{aligned}$$

Detta kommer KoK fram till på ett annat sätt utan vår definition av σ .
Se sid 70-72.

5.5 Helmholtz fria energi

Definition 16. Helmholtz fria energi

$$F \equiv U - \tau \sigma$$

Vi får $F = -\tau \ln Z$, som KoK.

F är en energilik storhet, men den uppfyller *inte* energiprincipen.

5.5.1 Fördel I med F

Den är nära knuten till tillståndssumman, Z , och ger därmed en nära koppling mellan mikro- och makrotillstånd.

5.6 Vad är F bra till?

Röda tråden i kursen är att σ_{hel} är maximal för helheten $\mathcal{S} + \mathcal{R}$ när vi har jämvikt.

Betrakta \mathcal{S} och \mathcal{R} som två isolerade system som vi undan för undan överför energi mellan.

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{hel}} &= \sigma_{\mathcal{S}} + \sigma_{\mathcal{R}} = \sigma_{\mathcal{S}}(U_{\mathcal{S}}) + \sigma_{\mathcal{R}}(U_{\mathcal{R}}) \stackrel{\text{Taylor}}{\approx} \\ &\approx \sigma_{\mathcal{S}}(U_{\mathcal{S}}) + \sigma_{\mathcal{R}}(U_0) - \left(\frac{\partial \sigma_{\mathcal{R}}}{\partial U_{\mathcal{R}}} \right)_{V_{\mathcal{R}}, N_{\mathcal{R}}} U_{\mathcal{S}} = \\ &= \sigma_{\mathcal{S}}(U_{\mathcal{S}}) + \sigma_{\mathcal{R}}(U_{\mathcal{R}}) - \frac{U_{\mathcal{S}}}{\tau} = \\ &= -\frac{1}{\tau} [U_{\mathcal{S}} - \tau \sigma_{\mathcal{S}}] + \sigma_{\mathcal{R}}(U_0) = -\frac{1}{\tau} F_{\mathcal{S}} + \sigma_{\mathcal{R}}(U_0)\end{aligned}$$

Vi ser att σ_{hel} maximeras då $F_{\mathcal{S}}$ minimeras. (Minska $U_{\mathcal{S}}$ och/eller öka $\sigma_{\mathcal{S}}$.)

5.6.1 Fördel II med F

Istället för att studera helheten kan man koncentrera sig på systemet \mathcal{S} och minimera dess fria energi F !

Föreläsning 6

Ideal gas i klassiska gränsen

Denna föreläsning diskuterar system i kontakt med värmereservoar.

6.1 Repetition från fö. 5

Beskrev $P_s(\varepsilon_s)$ som sannolikheten för att S är i tillstånd s med energi ε_s .

$$P_s(\varepsilon_s) = \frac{e^{-\varepsilon_s/\tau}}{Z} \qquad Z = \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau}$$

Definerade Helmholtz fria energi:

$$F \equiv U - \tau\sigma$$

Visade även att

$$F = -\tau \ln Z.$$

Fördel I med F

F är nära förbunden med Z och förbinder mikro med makro.

Fördel II med F

$$\sigma_{\text{hel}} = \sigma_{\mathcal{R}} + \sigma_S = \sigma_{\mathcal{R}}(U_0) - \frac{1}{\tau} [U_S - \tau\sigma] = \sigma_{\mathcal{R}}(U_0) - \frac{F_S}{\tau}$$

Istället för att maximera helhetens entropi kan vi minimera det mindre systemets F_S .

Fördel III med F

Variablerna τ , V , N är betydligt vanligare som explicita variabler i system än vad U , V , N är. Från våra ursprungliga definitioner:

$$d\sigma(U, V, N) = \frac{1}{\tau}dU + \frac{p}{\tau}dV - \frac{\mu}{\tau}dN$$

Detta ger den termodynamiska identiteten:

$$\tau d\sigma = dU + pdV - \mu dN \quad (6.1)$$

$$\begin{aligned} dF &= dU - \underbrace{\tau d\sigma}_{(6.1)} - \sigma d\tau = \\ &= dU - dU - pdV + \mu dN - \sigma d\tau = \\ &= -\sigma d\tau - pdV + \mu dN = \\ &= dF(\tau, V, N) \end{aligned}$$

Läser av:

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_{V, N} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\tau, N} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau, V}$$

6.2 Ideal gas i klassiska gränsen

Klassiska gränsen innebär att alla kvanttillstånd har en medelbesättning långt under 1. Kvantmekaniken ger att det finns två typer, klasser, av partiklar utifrån deras spinn, fermioner (halvtaligt spinn) och bosoner (heltaligt spinn).

Symmetriegenskaper för mångpartikelvägfunktionerna gör att en enpartikelorbital bara kan innehålla 0 eller 1 fermion men den kan innehålla 0, 1, 2, ... bosoner.

Medelbesättningen är $\sim 10^{-4}$ för luften i salen.

Mer om detta senare i KoK kap. 6

Klassiska gränsen är en bra idealisering t.ex. O_2 i blod, $k\pm$ joner i en cell, ledningselektronerna i en halvledare.

6.3 Kvantkoncentration

Betrakta först en partikel i kubisk låda. Söker $Z = \sum_s e^{\varepsilon_s/\tau}$ för ett system, \mathcal{S} , i termisk kontakt med en reservoar, \mathcal{R} , med fundamental temperatur τ . Systemet \mathcal{S} har formen av en kubisk låda med sida L .

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \text{ där } n_x, n_y, n_z \in \{1, 2, 3, \dots\}$$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) / \tau} = \\ &= \left/ \alpha^2 \tau = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \right/ = \\ &\approx \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\alpha^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} dn_x dn_y dn_z = \\ &= \int_0^\infty e^{-\alpha^2 n_x^2} dn_x \int_0^\infty e^{-\alpha^2 n_y^2} dn_y \int_0^\infty e^{-\alpha^2 n_z^2} dn_z \\ &= \left/ x = \alpha n, dx = \alpha dn \right/ = \\ &= \left[\frac{1}{\alpha} \int_0^\infty e^{-x^2} dx \right]^3 = \left[\frac{1}{\alpha} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right]^3 = \\ &= \underbrace{\left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}}_{n_Q} \underbrace{L^3}_V = n_Q V \end{aligned}$$

Definition 17. *Kvantkoncentration*

$$n_Q \equiv \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$Z = n_Q V$$

Om vi istället har N partiklar i lådan blir

$$Z_N = \sum_{s(N)} e^{-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_N) / \tau}$$

där $s(N)$ är alla kvanttillstånd för de N partiklarna. Till exempel beror ε_1 av $n_{1,x}, n_{1,y}, n_{1,z} \in \{1, 2, 3, \dots\}$.

Denna typ av termer genereras av

$$(Z_1)^N = \left(\sum_s e^{-\varepsilon_s / \tau} \right)^N$$

men om partiklarna är identiska måste vi korrigera

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

I KoK kap. 6 får vi en "riktig" motivering till att resultatet är korrekt.

6.4 Ex 1, Energin, U , för en ideal gas i klassisk gräns

$$\begin{aligned}
 U &= \tau^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \tau} \right)_{V,N} = \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} (N \ln Z - \ln N!)_{V,N} = \\
 &= \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} (N \ln (n_Q V) - \ln N!)_{V,N} = \\
 &= \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(N \ln \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} + N \ln V - \ln N! \right)_{V,N} = \\
 &= \tau^2 \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{3}{2} N \ln \tau + \text{termer ober. av } \tau \right)_{V,N} = \\
 &= \tau^2 \frac{3}{2} N \frac{1}{\tau} = \frac{3}{2} \tau N
 \end{aligned}$$

Vilket ger:

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} \tau = \frac{3}{2} k_B T$$

Det finns tre frihetsgrader och varje frihetsgrad har medelenergi $\frac{1}{2} k_B T$.

6.5 Ex 2, Tryck p

$$\begin{aligned}
 p &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau,N} = - \frac{\partial}{\partial V} (-\tau \ln Z_N)_{\tau,N} = \\
 &= \tau \frac{\partial}{\partial V} (N \ln n_Q V - \ln N!)_{\tau,N} = \\
 &= \frac{\tau N}{V} \implies pV = N\tau \implies
 \end{aligned}$$

$$pV = Nk_B T \tag{6.2}$$

$$pV = \underbrace{n}_{\text{antalet mol}} \underbrace{N_A k_B}_{R} T \implies pV = nRT \tag{6.3}$$

Där ekvation (6.2) och (6.3) känns igen som den *allmänna gaslagen*.

6.6 Ex 3, Kemisk potential μ

$$\begin{aligned}
 F &= -\tau \ln Z_N = -\tau (N \ln n_Q V - \ln N!) \stackrel{\text{Stirling}}{\approx} \\
 &\approx -\tau [N \ln n_Q V - (N \ln N - N)] = \\
 &= -\tau \ln n_Q V + \tau \ln N + \tau N/N - \tau = \\
 &= \tau \ln \frac{N}{n_Q V} = \tau \ln \frac{n}{n_Q}
 \end{aligned}$$

där

$$n = \frac{N}{V}, \text{ koncentrationen (inte antal mol som ovan)}$$

6.7 Ex 4, Entropi σ

För att beräkna entropin ur F kan detta göras på två sätt:

$$\begin{aligned}
 \sigma &= - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V,N} = - \frac{\partial}{\partial \tau} (-\tau \ln Z_N)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial \tau} (\tau N \ln Z - \tau \ln N!)_{V,N} = \\
 &= \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\tau N \ln \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V - \tau \ln N! \right)_{V,N} = \\
 &= N \ln n_Q V + \tau N \frac{3}{2} \frac{1}{\tau} - \ln N! \stackrel{\text{Stirling}}{\approx} \\
 &\approx N \ln n_Q V + \frac{3}{2} N - N \ln N + N = \\
 &= N \left(\ln \frac{n_Q V}{V} + \frac{5}{2} \right) = N \left(\ln \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2} \right)
 \end{aligned}$$

Använder uträkningen av energin från Ex 1.

$$F = -\tau \ln Z_N = -\tau N \ln n_Q V - \tau \ln N! \qquad U = \frac{3}{2} \tau N$$

$$\begin{aligned}
 F &= U - \tau \sigma \implies \\
 \sigma &= \frac{U - F}{\tau} \\
 &= \frac{\frac{3}{2} \tau N + \tau N \ln n_Q V - \tau \ln N!}{\tau} \stackrel{\text{Stirling}}{\approx} \\
 &\approx \frac{3}{2} N + N \ln n_Q V - N \ln N + N = \\
 &= N \left(\ln \frac{n_Q V}{N} + \frac{5}{2} \right) = N \left(\ln \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2} \right)
 \end{aligned}$$

Föreläsning 7

Värmestrålning, del 1

För tolkning av kvantkoncentration, se Appendix B.

7.1 Repetition och avslut kap.3

För en ideal gas i klassisk gräns:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{Z_1^N}{N!} & Z_1 &= n_Q V & n_Q &= \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \\ F &= -\tau \ln Z_N & p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau, N} = \frac{\tau N}{V} & pV &= Nk_B T \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} = \tau \ln \frac{n}{n_Q} & \sigma &= - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{N, V} = N \left(\ln \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2} \right) & n &= \frac{N}{V} \end{aligned}$$

7.2 Centrala frågor inom värmestrålning

Hur transporteras värme bort från en fast kropp i vakuum? Det handlar om vakuums förmåga att transportera och innehålla energi, alltså elektromagnetiska vågor med olika frekvenser. Precis som att en materiell partikel besitter vågfunktioner tänker vi oss nu att fotoner besitter *svängningsmoder*. Föremålet, den fasta kroppen, spelar roll på det sättet att den måste kunna avge och uppta fotoner. Ett föremål som kan motta och uppta alla slags fotoner kallas för en svartkropp. En svartkropp kan även avge alla slags fotoner.

Vad händer med en kropp som absorberar allt men bara avger mycket lite?

Det finns två centrala frågor:

1. Vilka möjliga svängningsmoder, typer av fotoner, finns det och vilken energi har de?
2. Hur många fotoner tar de genomsnittligt emot? Vilken är svängningsmodens förväntade energi vid en viss temperatur?

7.3 Plancks fördelningsfunktion

Maxwells ekvationer i vakuum ger:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \vec{J} &= 0, \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H}, \quad \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}\end{aligned}$$

Ger vågekvationen

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}, \text{ där } c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$$

Betrakta ett kubiskt hålrum i en perfekt ledare med volym $V = L^3$:

$$\begin{aligned}E_x &= E_{x,0} \sin(\omega t) \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \\ E_y &= E_{y,0} \sin(\omega t) \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) \\ E_z &= E_{z,0} \sin(\omega t) \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)\end{aligned}$$

Stoppa in i vågekvationen:

$$-\left[\left(\frac{n_x \pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L}\right)^2\right] = -\frac{\omega^2}{c^2}$$

Vilket ger

$$\omega_{\vec{n}} = \frac{\pi c}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}, \text{ där } n_x, n_y, n_z \in \{1, 2, 3, \dots\}$$

Kvantiserar man fältet blir fotonens energi:

$$\varepsilon_{\vec{n}} = \varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \hbar \omega_{\vec{n}} = \frac{\hbar \pi c}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

Einsteins fotoelektriska effekt:

$$E = h\nu = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu = \hbar\omega$$

Maxwells ekvation, $\nabla \cdot \vec{D} = \zeta$ ger i vakuum ($\zeta = 0$, $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}$):

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \implies E_{x,0} n_x + E_{y,0} n_y + E_{z,0} n_z = \vec{E} \cdot \vec{n} = 0$$

Ingen komponent av $\vec{E} \parallel \vec{n}$ dvs två transversella polarisationsriktningar.

Hur många fotoner med energi $\varepsilon_{\vec{n}} = \hbar \omega_{\vec{n}}$ finns det i lådan om temperaturen är τ ?

$$Z = \sum_{s_{\vec{n}}=0}^{\infty} e^{-s_{\vec{n}} \hbar \omega_{\vec{n}} / \tau} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar \omega_{\vec{n}} / \tau}}$$

$$\begin{aligned}\langle S_{\vec{n}} \rangle &= \sum s_{\vec{n}} \frac{e^{-s_{\vec{n}} \hbar \omega_{\vec{n}} / \tau}}{Z} = \left\langle y = \frac{\hbar \omega_{\vec{n}}}{\tau} \right\rangle = - \frac{\partial Z}{\partial y} \frac{1}{Z} = \frac{\partial \ln Z}{\partial y} = \\ &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\ln (1 - e^{-y}) \right) = \frac{e^{-y}}{1 - e^{-y}} = \frac{1}{e^y - 1} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_{\vec{n}} / \tau} - 1}\end{aligned}$$

Vilket är *Plancks fördelningsfunktion*.

7.4 Förväntad energi för svängningsmoden

$$U_{\vec{n}} = \hbar \omega_{\vec{n}} \langle s_{\vec{n}} \rangle = \frac{\hbar \omega_{\vec{n}}}{e^{\hbar \omega_{\vec{n}} / \tau} - 1}$$

Nu har vi allt för att beräkna totala förväntade energin för alla svängningsmoder, där vi multiplicerar med två för att få med båda polarisationsriktningarna.

$$\begin{aligned}U &= \sum_{\vec{n}} U_{\vec{n}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \frac{2 \cdot \hbar \omega_{\vec{n}}}{e^{\hbar \omega_{\vec{n}} / \tau} - 1} \approx \\ &\approx \iiint_0^{\infty} \frac{2 \hbar \omega_{\vec{n}}}{e^{\hbar \omega_{\vec{n}} / \tau} - 1} dn_x dn_y dn_z = \\ &= \left\langle \text{Sfäriska koordinater, } n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \right\rangle = \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \frac{2 \hbar \omega_{\vec{n}}}{e^{\hbar \omega_{\vec{n}} / \tau} - 1} n^2 \sin \theta d\theta d\varphi dn = \\ &= \frac{4}{8} \pi \int_0^{\infty} \frac{2 \hbar \omega_{\vec{n}}}{e^{\hbar \omega_{\vec{n}} / \tau} - 1} n^2 dn = \left\langle x = \frac{\hbar \pi c n}{L \tau} \right\rangle = \\ &= \pi \tau \left(\frac{L \tau}{\hbar \pi c} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \\ &= \pi \tau \left(\frac{L \tau}{\hbar \pi c} \right)^3 \frac{\pi^4}{15}\end{aligned}$$

Vilket ger *Stefan Boltzmanns lag*, KoK 4:20:

$$U = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} \tau^4 \quad (7.1)$$

Föreläsning 8

Värmestrålning, del 2

Forts. Plancks strålningslag, fotongas, Wiens förskjutningslag, strålning per area och tidsenhet, emission, absorption, reflektion, Kirchhoffs lag. KoK kapitel 4. Notera att "Supplement: Greenhouse effect" i slutet av kapitel 4 i KoK ingår i kursen.

8.1 Repetition fö.7

Elektromagnetiska svängningsmoder som populeras av fotoner. Sökta energin U i en volym V vid temperaturen τ .

Vilka möjliga svängningsmoder finns det?

$$\varepsilon_{\vec{n}} = \hbar\omega_{\vec{n}} = \frac{\hbar\pi c}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}, \text{ där } n_x, n_y, n_z \in \{1, 2, 3, \dots\}$$

Vilken är svängningsmodens förväntade energi vid temperaturen τ ?

$$U_{\vec{n}} = \frac{\hbar\omega_{\vec{n}}}{e^{\hbar\omega_{\vec{n}}/\tau} - 1}$$

vilket gav

$$U = \frac{4\pi}{8} \int_0^\infty \frac{2\hbar\frac{\pi c}{L}n}{e^{\hbar\pi cn/L\tau} - 1} dn = \frac{\pi^2}{15\hbar^3 c^3} \tau^4 V \quad (8.1)$$

8.2 Fotongasens entropi

Använd termodynamiska identiteten:

$$d\sigma = \frac{1}{\tau} dU + \frac{p}{\tau} dV - \frac{\mu}{\tau} dN$$

där antalet fotoner inte är en oberoende variabel, de kan skapas och förintas.

Låter V vara konstant, $dV = 0$:

$$d\sigma = \frac{1}{\tau} dU = \frac{1}{\tau(U)} dU$$

$$U = C_1 \tau^4$$

med

$$C_1 = \frac{\pi^2 V}{15 \hbar c^3} \implies d\sigma = \frac{c^{1/4}}{U^{1/4}} \implies \sigma = C_1^{1/4} \frac{4}{3} U^{3/4} + C_2$$

där C_2 är integrationskonstanten.

C_2 bestäms genom att använda grundtillståndet, $U = 0$. Vid $U = 0$ har vi 0 fotoner i alla svängningsmoder.

$$g = 1 \implies \sigma = \ln g = 0 \implies C_2 = 0$$

$$\sigma = C_1^{1/4} \frac{4}{3} U^{3/4} = \frac{C_1^{3/4}}{U^{1/4}} \frac{4}{3} U = \frac{1}{\tau} \frac{4}{3} U = \frac{4\pi^2}{45 \hbar^3 c^3} \tau^3 V$$

8.3 Helmholtz fria energi och tryck

För att bestämma F och p använder vi definitionen:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau, \mathcal{N}} = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\tau} = \frac{1}{3} U = C_3 V \implies \frac{\partial U}{\partial V} = C_3 \implies \frac{1}{3} U$$

Vilket ger tillståndsekvationen för fotongas.

$$pV = \frac{1}{3} U$$

8.3.1 Jämförelse mot ideal gas i klassisk gräns

$$pV = N\tau \qquad U = \frac{3}{2} N\tau$$

Vilket ger tillståndsekvationen för monoatomär, enatomig, ideal gas:

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

8.4 Hur energin är fördelad på frekvenser

Använder ekvation (8.1):

$$U = \frac{4\pi}{8} \int_0^\infty \frac{2\hbar \frac{\pi c}{L} n}{e^{\hbar \pi c n / L \tau} - 1} dn = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} \tau^4 V$$

$$\omega = \omega_{\vec{n}} = \frac{\pi n}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \frac{\pi n}{L} n \implies d\omega = \frac{\pi c}{L} dn$$

$$U = \pi L \left(\frac{L}{\pi c} \right)^3 \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega\tau} - 1} d\omega \implies \frac{U}{V} = \int_0^\infty u_\omega d\omega$$

där

$$u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \left(\frac{\tau}{\hbar} \right)^3 \frac{(\hbar\omega/\tau)^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} d\omega \quad (8.2)$$

Där ekvation (8.2) beskriver *Plancks strålningslag*.

Kan förklaras som *energi per volym och vinkelfrekvens*.

Jämför mot KoK ekv. (4:22), PH-F:97: $\frac{de}{d\gamma}$.

8.4.1 Wiens förskjutningslag

Ur plancks strålningslag kan man härleda *Wiens förskjutningslag*:

$$\frac{\omega_{\max, 1}}{\tau_1} = \frac{\omega_{\max, 2}}{\tau_2} \quad (8.3)$$

8.4.2 Klassisk motsvarighet om $\hbar \rightarrow 0$

Genom en taylorutveckling kan u_ω approximeras till den klassiska ekvationen:

$$u_\omega \approx \frac{\hbar}{\pi c^3} \left(\frac{\tau}{\hbar} \right)^3 \frac{(\hbar\omega/\tau)}{1 + \frac{\hbar\omega}{\tau} - 1} = \frac{\tau\omega}{\pi^2 c^3} \quad (8.4)$$

Där (8.4) är uppkallad efter *Rayleigh-Jeans*.

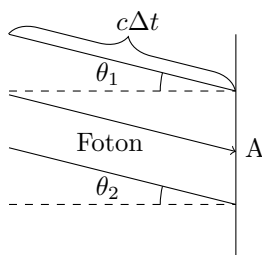
Ekvationen impliserar att

$$\frac{U}{V} \rightarrow \infty$$

vilket ger oss den ultravioletta katastrofen.

8.5 Strålning per area och tidsenhet

Total strålning som träffar en area A under tiden Δt . Där $\frac{d\Omega}{4\pi}$ är andelen strålning med hastigheten i den antagna riktningen.



$$\begin{aligned}
& \iint \frac{U}{V} \underbrace{Ac\Delta t \cos\theta}_{\text{Volym}} \frac{d\Omega}{4\pi} = \\
& = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{U}{V} Ac\Delta t \cos\theta \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi} = \\
& = \frac{U}{V} \frac{Ac\Delta t}{4\pi} \left[\frac{\sin^2(\theta)}{2} \right]_0^{\pi/2} 2\pi = \\
& = \frac{cU}{4V} A\Delta t
\end{aligned}$$

Effekt per areaenhet som träffar ytan blir då:

$$J_u = \frac{cU}{4V} = \frac{\pi^2}{60\hbar^3} (k_B T)^4 \equiv \sigma_B T^4, \left[\frac{w}{m^2} \right] \quad (8.5)$$

Stefan-Boltzmanns konstant:

$$\sigma_B \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{w}{m^2 k^4}$$

Har inget relaterat med entropi!

På samma sätt kan detta göras med u_ω för att få fram effekt av fotoner med vinkelfrekvens i området $(\omega, \omega + d\omega)$ som träffar en yta.

$$J_{u_\omega} = \frac{c}{4} u_\omega = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \left(\frac{\tau}{\hbar} \right)^3 \frac{(\hbar\omega/\tau)^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (8.6)$$

8.6 Vinkelfrekvens till våglängd

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty J_{u_\lambda} d\lambda &= \int_0^\infty J_{u_\omega} d\omega = \\
&= \left/ \lambda \frac{\omega}{2\pi} = c \implies \omega = \frac{2\pi c}{\lambda} \implies d\omega = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \right/ = \\
&= \int_0^\infty \underbrace{\frac{2\pi\hbar c^2}{\lambda^5 (e^{\hbar c/\lambda\tau} - 1)}}_{J_{u_\lambda}}
\end{aligned}$$

8.7 Svartkropp

Definition 18. En svartkropp är en kropp som absorberar all inkommande strålning.

En svartkropp med temperaturen τ emitterar strålningseffekten J_u per areaenhet. Då ett system är i jämvikt måste absorption och emission vara lika.

Kroppens egenskaper kan inte bero på om den är i jämvikt eller inte!

Föreläsning 9

Kemisk potential, μ

Kemisk potential, kemisk potential med extern potential. KoK kapitel 5 KoK (mycket centralt för kursen). KoK:s motivering till uttrycket (5.5) utgår då vi härleder det.

9.1 Två delsystem i kontakt med reservoar

Låt system \mathcal{S} bestå av två delsystem med fixa volymer, V_1 och V_2 . Systemen kan utbyta partiklar och energi med varandra men endast energi med en reservoar, \mathcal{R} , med temperatur τ . Det finns samma slags partiklar i båda delsystemen.

Vid jämvikt är entropin, σ , för helheten, $\mathcal{S} + \mathcal{R}$, maximal. Då massan för reservoaren är okänd används Helmholtz fria energi för att beräkna entropin genom att F för \mathcal{S} är minimal. Detta är en av fördelarna med just F .

$$\begin{aligned}F &= U - \tau\sigma \\dF &= dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau \\ \tau d\sigma &= dU + p dV - \mu dN \\dF &= -p dV + \mu dN - \sigma d\tau\end{aligned}$$

Då $dV = 0$ och $d\tau = 0$ ger detta att

$$\begin{aligned}dF &= \mu dN \\F &= F_1 + F_2 \implies \\dF &= dF_1 + dF_2 = \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = \left/ dN_2 = -dN_1 \right/ = (\mu_1 - \mu_2) dN_1\end{aligned}$$

Vid jämvikt ska F vara minimal, $dF = 0$:

$$\mu_1 = \mu_2$$

Man kan även notera att F minskar då $dF = (\mu_1 - \mu_2) dN_1 < 0$ vilket implicerar att om $\mu_2 > \mu_1$ måste $dN_1 > 0$ dvs partiklar färdas från system 2 till system 1.

Partiklar färdas från hög kemisk potential mot låg.

9.2 Kemisk potential för ideal gas i klassisk gräns

För en ideal gas i klassiska gränsen kan vi beräkna μ .

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,\tau} \implies \mu = \tau \ln \frac{n}{n_Q}$$

där $n = \frac{N}{V}$ och $n_Q = \frac{N_Q}{V}$.

Desto fler partiklar i förhållande till kvanttillstånd desto större benägenhet att avge partiklar. Skillnaden på antalet partiklar, dN , kan aldrig vara mindre än 1. Från derivatans definition får vi då:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{F(N) - F(N-1)}{1} = \left/ F(N) = -\tau \ln \frac{(n_Q V)^N}{N} \right/ = \\ &= \cancel{-\tau N \ln(n_Q)} + \tau \ln N! - (-\tau(N-1) \ln(n_Q V) + \tau \ln(N-1)!) = \\ &= -\tau \ln(n_Q V) + \tau \ln \underbrace{\frac{N!}{(N-1)!}}_N = \\ &= \tau \ln \frac{N}{n_Q V} = \tau \ln \frac{n}{n_Q} \end{aligned}$$

där $n = \frac{N}{V}$.

Vad innebär det att $\mu_1 = \mu_2$ för en ideal gas på två platser?

Samma slags partiklar ger att $n_{Q1} = n_{Q2}$

$$\cancel{f} \ln \frac{n_1}{n_Q} = \cancel{f} \ln \frac{n_2}{n_Q} \implies n_1 = n_2 \implies \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$$

Mycket rimligt att partiklar diffunderar från hög koncentration till låg koncentration.

9.3 Kemisk potential med drift

Partiklar kan även tvingas, t.ex. genom tyngdkraften eller ett elektriskt fält om de är laddade. Då talar man om drift!

Beskrivningen av en ideal gas i kap.3 kunde mycket väl ha inkluderat en potentiell energi.

Uppgift 5:2 i LoR, står *inte* i KoK

Använder ekvation (3:10), (3:62), (3:68) och (3:70) från KoK, låter "int", intern, ange de gamla enheterna och "tot", total, ange det nya enheterna där ε_{tot} är inkluderat.

$$\begin{aligned} Z_{1, \text{tot}} &= \sum_s e^{-(\varepsilon_s + \varepsilon_p)/\tau} = e^{-\varepsilon_p/\tau} \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} \\ Z_{N, \text{tot}} &= \frac{(Z_{1, \text{tot}})^N}{N!} = e^{-N\varepsilon_p} \frac{Z_{1, \text{int}}^N}{N!} = e^{-N\varepsilon_p/\tau} Z_{N, \text{int}} \end{aligned}$$

$$F_{\text{tot}} = -\tau \ln Z_{N, \text{tot}} = N\varepsilon_p - \tau \ln Z_{N, \text{int}} = N\varepsilon_p + F_{\text{int}}$$

$$\mu_{\text{tot}} = \left(\frac{\partial F_{\text{tot}}}{\partial N} \right)_{V, \tau} = \varepsilon_p + \left(\frac{\partial F_{\text{int}}}{\partial N} \right)_{V, \tau} = \varepsilon_p + \mu_{\text{int}}$$

$$\mu_{\text{tot}} = \varepsilon_p + \mu_{\text{int}} = (\mu_{\text{ext}} + \mu_{\text{int}})$$

μ_{tot} är ett mycket användbart begrepp!

9.4 Ex 1, Ideal gas under gravitation

Två system, 1 och 2, på höjd 0 respektive höjd h , den potentiella energin blir då:

$$\varepsilon_p = \int_{\text{Ref}}^{\text{Akt}} -\vec{F} d\vec{l} = \int_0^h -(-mg\hat{z})\hat{z}dz = mgh$$

Partiklar drivs och diffunderar tills μ_{tot} är samma.

$$\mu_2 = \varepsilon_p + \tau \ln \frac{n(h)}{n_Q}$$

$$\mu_1 = 0 + \tau \ln \frac{n(0)}{n_Q}$$

$$\mu_1 = \mu_2 \implies \varepsilon_p + \tau \ln \frac{n(h)}{n_Q} = \tau \ln \frac{n(0)}{n_Q}$$

$$e^{\varepsilon_p/\tau} \cdot \frac{n(h)}{n_Q} = \frac{n(0)}{n_Q}$$

$$n(h) = n(0)e^{-\varepsilon_p/\tau} = n(0)e^{-mgh/\tau}$$

Exempeldata för Zermatt Kleine Matterhorn, 3829 m vid $T = -5^\circ\text{C}$ och vikten för O_2 ger

$$e^{-mgh/\tau} \sim 0.77$$

dvs 77% av syrehalten mot havsnivån.

9.5 Ex 2, Rörliga magnetiska partiklar

$B = |\vec{B}|$ Magnetiska flödestätheten

$m = |\vec{m}|$ Magnetiska dipolmomentet

Betrakta ett antal magnetiska partiklar i ett magnetiskt fält som inte är helt jämt. De kan ha två riktningar, upp, \uparrow och ned, \downarrow .

$\uparrow B$: Varje \uparrow har energin: $-mB$.

$\downarrow B$: Varje \downarrow har energin: $+mB$.

Samma kvantkoncentration för de två typerna av partiklarna ty samma massa, se definition 17 på sidan 23. Inför $n(B) = n_{\uparrow}(B) + n_{\downarrow}(B)$ med $n_{\uparrow}(0) = n_{\downarrow}(0) = \frac{n(0)}{2}$ i regioner med $B = 0$.

$$\uparrow: \tau \ln \frac{n(0)/2}{n_Q} = \tau \ln \frac{n_{\uparrow}(B)}{n_Q} - mB$$

$$\downarrow: \tau \ln \frac{n(0)/2}{n_Q} = \tau \ln \frac{n_{\downarrow}(B)}{n_Q} + mB$$

$$n_{\uparrow}(B) = \frac{n(0)}{2} e^{+mB/\tau}$$

$$n_{\downarrow}(B) = \frac{n(0)}{2} e^{-mB/\tau}$$

$$\begin{aligned} n(B) &= n_{\uparrow}(B) + n_{\downarrow}(B) = n(0) \frac{e^{+mB/\tau} + e^{-mB/\tau}}{2} = \\ &= n(0) \cosh\left(\frac{mB}{\tau}\right) \underset{\text{Taylor}}{\approx} n(0) \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{mB}{\tau}\right)^2\right] \end{aligned}$$

Partiklarna samlas alltså där B är högt.

Föreläsning 10

Gibbsfaktorn och stor tillståndssumma

Gibbsfaktor, stor tillståndssumma. KoK kapitel 5 KoK (mycket centralt för kursen). De viktigaste exemplen i kapitlet är de om "barometric pressure" och "occupancy zero or one" men övriga bör kursivläsas som illustration av teorins användbarhet.

10.1 Gibbsfaktor

Vi har ett system, \mathcal{S} , som kan utbyta energi och partiklar med en reservoar, \mathcal{R} . Reservoiren har temperaturen τ och kemiska potentialen μ och systemet har energin ε_s . Totalt har system och reservoar energi U_0 och N_0 partiklar.

Söker uttryck för hur sannolikt det är, $P(\varepsilon_{s(N)}, N)$, att:

System \mathcal{S} har exakt N partiklar och befinner sig i ett visst kvanttillstånd med energi $\varepsilon_{s(N)}$.

$\varepsilon_{s(N)}$ är energin för hela N -partikelsystemet i tillståndet som \mathcal{S} befinner sig i. Antal kvanttillstånd för helheten, $\mathcal{S} + \mathcal{R}$, förenliga med ovan sannolikhet är

$$\underbrace{g_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_{s(N)}, N_0 - N)}_{\text{antal kvanttillstånd}} \cdot \underbrace{g_{\mathcal{S}}}_{=1}$$

ty \mathcal{S} är i ett visst tillstånd.

Alla tillstånd för helheten är lika sannolika

$$P(\varepsilon_{s(N)}, N) \propto g_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_{s(N)}) = e^{\ln g_{\mathcal{R}}} = e^{\sigma_{\mathcal{R}}}$$

Notera att

$$\sigma_{\mathcal{R}} \approx \ln g_{\mathcal{R}}$$

endast är en approximation och giltigt endast när \mathcal{R} är approximativt isolerat.

Genom att taylorutveckla fås:

$$\begin{aligned}\sigma_{\mathcal{R}}(U_0 - \varepsilon_{s(N)}, N_0 - N) &\approx \sigma_{\mathcal{R}}(U_0, N_0) - \underbrace{\left(\frac{\partial \sigma_{\mathcal{R}}}{\partial U_{\mathcal{R}}}\right)_{V_{\mathcal{R}}, N_{\mathcal{R}}}}_{1/\tau} \varepsilon_{s(N)} - \underbrace{\left(\frac{\partial \sigma_{\mathcal{R}}}{\partial N_{\mathcal{R}}}\right)_{V_{\mathcal{R}}, U_{\mathcal{R}}}}_{-\mu/\tau} N = \\ &= \sigma_{\mathcal{R}}(U_0, N_0) - \frac{\varepsilon_{s(N)}}{\tau} + \frac{\mu}{\tau} N \\ P(\varepsilon_{s(N)}, N) &\propto \underbrace{e^{\sigma_{\mathcal{R}}(U_0, N_0)}}_{\text{konst.}} e^{\frac{\mu N - \varepsilon_{s(N)}}{\tau}}\end{aligned}$$

Vilket gav Gibbsfaktorn

$$e^{\frac{\mu N - \varepsilon_{s(N)}}{\tau}}$$

Notera att Boltzmannfaktorn, $e^{-\varepsilon_{s(N)}/\tau}$, är ett specialfall av Gibbsfaktorn då $dN = 0$.

Definition 19. Stor tillståndssumma eller Gibbsfaktor

$$\zeta = \sum_N \sum_{s(N)} e^{\frac{\mu N - \varepsilon_{s(N)}}{\tau}}$$

Den normerade sannolikhetsfunktionen:

$$P(\varepsilon_{s(N)}, N) = \frac{1}{\zeta} e^{\frac{\mu N - \varepsilon_{s(N)}}{\tau}}$$

Summan över N löper över alla möjliga N -värden inklusive 0, $N = 0, 1, 2, \dots$. För varje N löper $s(N)$ över alla möjliga tillstånd med N partiklar.

För att underlätta notation införs två beteckningar:

1. Aktivitet: $\lambda = e^{\mu/\tau}$,
2. ASN, All States and Numbers.

$$\zeta = \sum_{\text{ASN}} e^{\mu N/\tau} e^{-\varepsilon_{s(N)}/\tau} = \sum_{\text{ASN}} \lambda^N e^{-\varepsilon_{s(N)}/\tau}$$

Notera att för en ideal gas i klassisk gräns är

$$\mu = \tau \ln \frac{n}{n_Q} \implies \lambda = e^{\mu/\tau} = e^{\ln \frac{n}{n_Q}} = \frac{n}{n_Q}$$

10.2 Syresätta blod

Röda blodkroppar, hemoglobin, kan binda till 4 st myoglobinmolekyler. Varje myoglobin kan i sin tur binda en syremolekyl, O_2 .

Myoglobin kan modelleras som ett system, \mathcal{S} , i kontakt med en reservoar med temperatur τ och som har N antal partiklar. Vårt system har två "states", antingen har den bundit en syre, $N = 1$, energi $-\varepsilon$, eller så har den inte det, $N = 0$, energi 0.

$$\zeta = \sum_{\text{ASN}} e^{\mu N - \varepsilon_s(N)}$$

$$N = 0 \implies \varepsilon_s(N) = 0 \implies e^{\frac{0-0}{\tau}} = e^0 = 1$$

$$N = 1 \implies \varepsilon_s(N) = -\varepsilon \implies e^{\frac{1 \cdot \mu - (-\varepsilon)}{\tau}}$$

$$\zeta = 1 + e^{\frac{\mu + \varepsilon}{\tau}}$$

Förväntat antal, $\langle N \rangle$, O_2 på en myoglobin sätts till f .

$$f = \langle N \rangle = \sum_{\text{ASN}} N \cdot P(\varepsilon_s(N), N) = \frac{0 \cdot 1 - 1 \cdot e^{\frac{\mu + \varepsilon}{\tau}}}{\zeta} = \frac{e^{\frac{\mu + \varepsilon}{\tau}}}{1 + e^{\frac{\mu + \varepsilon}{\tau}}} = \frac{1}{e^{-\frac{\mu + \varepsilon}{\tau}} + 1} =$$

$$\left/ e^{-\frac{\mu + \varepsilon}{\tau}} = e^{-\mu/\tau} e^{-\varepsilon/\tau} = \lambda^{-1} e^{-\varepsilon/\tau} \right.$$

$$\lambda = \frac{n}{n_Q} \text{ i en ideal gas i klassisk gräns, } O_2 \text{ gasen, runt myoglobinet } \left/ = \right.$$

$$= \frac{1}{\frac{n_Q}{n} e^{-\varepsilon/\tau} + 1} = \frac{n}{n_Q e^{-\varepsilon/\tau} + n} = \frac{n}{C(\tau) + n}$$

Notera att n är koncentration, N/V , av O_2 i det omgivande mediet, \mathcal{R} .

Skriver om som funktion av partialtryck

$$pV = Nk_B T = N\tau \implies n = \frac{N}{V} = \frac{p}{\tau} \implies f = \frac{p}{\tau n_Q e^{-\varepsilon/\tau} + p} = \frac{p}{C_p(\tau) + p}$$

$C(\tau)$ och $C_p(\tau)$ ökar då τ ökar och går mot 0 då $\tau \rightarrow 0$.

Ett trick:

$$\zeta = \sum_{\text{ASN}} e^{\mu N/\tau} e^{-\varepsilon_s(N)/\tau}$$

Studera

$$\left(\frac{\partial \ln \zeta}{\partial \mu} \right)_{\tau, V} = \frac{1}{\zeta} \sum_{\text{ASN}} \frac{N}{\tau} e^{\mu N/\tau} e^{-\varepsilon_s(N)/\tau} = \frac{1}{\tau} \langle N \rangle$$

$$\langle N \rangle = \tau \left(\frac{\partial \ln \zeta}{\partial \mu} \right)_{\tau, V}$$

Jämför mot ekv. (5.59) i KoK.

Går att göra på samma sätt för

$$U = \mu \langle N \rangle - \left(\frac{\partial \ln \zeta}{\partial \left(\frac{1}{\tau} \right)} \right)_{\mu, V}$$

10.3 Grand Canonical potential

Antag att vi söker jämviktsegenskaper för \mathcal{S} som står i partikel och termisk kontakt med en reservoar \mathcal{R} . Istället för att maximera σ för helheten, $\mathcal{S} + \mathcal{R}$, kan vi försöka hitta en storhet som gör att vi kan koncentrera oss på \mathcal{S} .

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\text{hel}} &= \sigma_{\mathcal{R}}(U_0 - U_S, N_0 - N_S) + \sigma(U_S, N_S) \stackrel{\text{Taylor}}{\approx} \\
 &\approx \sigma_{\mathcal{R}}(U_0, N_0) - \left(\frac{\partial \sigma_{\mathcal{R}}}{\partial U_{\mathcal{R}}} \right)_{V_{\mathcal{R}}, N_{\mathcal{R}}} U_S - \left(\frac{\partial \sigma_{\mathcal{R}}}{\partial N_{\mathcal{R}}} \right)_{V_{\mathcal{R}}, U_{\mathcal{R}}} U_S + \sigma_S(U_S, N_S) = \\
 &= \sigma_{\mathcal{R}}(U_0, N_0) - \frac{1}{\tau} U_S + \frac{\mu}{\tau} N_S + \sigma_S(U_S, N_S) = \\
 &= \sigma_{\mathcal{R}}(U_0, N_0) - \frac{1}{\tau} \underbrace{[U_S - \mu N_S - \tau \sigma_S]}_{\Omega_S}
 \end{aligned}$$

Maximera $\sigma_{\text{hel}} \iff$ minimera Ω_S

Föreläsning 11

FD-, BE-, MB-statistik

Avslutar Gibbsfaktor och stor tillståndssumma. Fermi-Dirac, Bose-Einstein, Maxwell-Boltzmann fördelningsfunktionerna. KoK kapitel 6.

11.1 Fermioner och bosoner

Vill beräkna hur olika slags partiklar besätter en orbital, ett kvanttillstånd, för en partikel, t.ex. atomära tillstånd, 1s, 2p, 3d, 4f, ..., men även planvågstillstånd för partikel i lådan.

11.1.1 Fermioner

Partiklar som har halvtaligt spinn, t.ex. en elektron, kan bara ha $N = 0$ eller $N = 1$ i en orbital.

11.1.2 Bosoner

Partiklar som har heltaligt spinn, kan ha $N = 0, 1, 2, 3, \dots$ i en orbital. Fotoner och fononer är bosoner med $\mu = 0$. Bose-Einstein kondensat när en ansenlig del av partiklarna är i orbitalen med lägst energi, tex. supraledare och superfluidier.

11.2 Fermi-Dirac statistik

Vårt system S är en orbital i termisk och partikelkontakt med en reservoar, \mathcal{R} , med temperatur τ och kemisk potential μ .

$$\zeta = \sum_{ASN} e^{\frac{N\mu}{\tau}} e^{\varepsilon_s(N)} = e^0 e^0 + e^{\mu/\tau} e^{-\varepsilon/\tau} = 1 + e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}$$

$$\langle N \rangle = \frac{0 \cdot 1 + 1 \cdot e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}}{1 + e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} + 1} \equiv f_{\text{FD}}$$

Fördelningsfunktionen är en stegfunktion då $\tau = 0$ men mjuknar då τ blir större.

Definition 20. Fermienergi

$$\varepsilon_F \equiv \lim_{\tau \rightarrow 0} \mu(\tau)$$

11.3 Bose-Einstein statistik

Beräknas på liknande vis som för Fermi-Dirac, med skillnaden att $N = 0, 1, 2, \dots$ För bosoner är $\mu < \varepsilon$ för alla orbitaler.

$$\begin{aligned} \zeta &= \sum_{\text{ASN}} e^{\frac{N\mu}{\tau}} e^{-\frac{\varepsilon_s(N)}{\tau}} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}} \right)^N = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} x^N = \left/ x = e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}} < 1 \right/ = \\ &= \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}} \end{aligned}$$

Fördelningsfunktionen för Bose-Einstein

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \tau \left(\frac{\partial \ln \zeta}{\partial \mu} \right)_{\tau, V} = \tau \frac{\partial}{\partial \mu} \left(-\ln(1 - e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}) \right)_{\tau, V} = \\ &= \cancel{\tau} \frac{e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}}{1 - e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\tau} - 1} \equiv f_{\text{BE}} \end{aligned}$$

Medelantalet partiklar i en orbital med energi ε :

$$f_{\text{BE}}^{\text{FD}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\tau} \pm 1}$$

11.4 Maxwell-Boltzmann statistik

I klassiska gränsen är

$$\begin{aligned} f &\sim \frac{n}{n_Q} \sim \frac{\text{”totala antalet partiklar”}}{\text{”totala antalet orbitaler”}} \ll 1 \\ e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}} \gg 1 &\implies f_{\text{BE}}^{\text{FD}} \approx \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{\tau}}} = e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}} = \lambda e^{-\varepsilon/\tau} \equiv f_{\text{MB}} \end{aligned}$$

Bosoner och fermioner uppför sig på samma sätt som ”Maxwell-Boltzmann-partiklar” i klassisk gräns. Dessa partiklar finns egentligen inte men är en mycket bra approximation.

11.5 Återskapar resultat för ideal gas i klassisk gräns

Använder

$$f_{\text{MB}} = \lambda e^{-\varepsilon/\tau} = e^{\frac{\mu-\varepsilon}{\tau}}$$

för att återskapa resultatet för ideal gas i klassisk gräns.

11.5.1 Uttryck för μ

Orbitalerna är nu en lösning till schrödingerekvationen för partikel i lådan. ε_s är orbitalens energi när den innehåller 1 partikel. N är det totala antalet partiklar i lådan.

Beräknar summan av partiklarna i alla orbitaler.

$$N = \sum_s e^{\frac{\mu-\varepsilon_s}{\tau}} = e^{\mu/\tau} \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} = e^{\mu/\tau} \underbrace{Z_1}_{\text{tillståndssumma}} = e^{\mu/\tau} n_Q V$$

$$\mu = \tau \ln \frac{N}{n_Q V} = \tau \ln \frac{n}{n_Q}, \quad n = \frac{N}{V}$$

11.5.2 Beräkning av F , Helmholtz fria energi

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} \quad \mu(N) = \frac{F(N, \tau, V) - F(N-1, \tau, V)}{1}$$

$$F(N, \tau, V) = \sum_{N'=1}^N \mu(N') + F(0, \tau, V)$$

I en ideal gas med 0 partiklar är $U = 0$ och $\sigma = \ln g = \ln 1 = 0$

$$F(0, \tau, V) = U - \tau\sigma = 0$$

$$F(N, \tau, V) = \sum_{N'=1}^N \tau \ln \frac{N'}{n_Q V} = -N\tau \ln(n_Q V) + \tau \ln N! =$$

$$= -\tau \ln \frac{(n_Q V)^N}{N!} = -\tau \ln \frac{Z_1^N}{N!} = -\tau \ln Z_N$$

med

$$Z_N = \frac{Z_1^N}{N!}$$

11.5.3 Beräknar tryck, entropi och energi

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial U} \right)_{\tau, U} = \dots = \frac{N\tau}{V} \implies pV = N\tau$$

$$\sigma = - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V, N} = \dots = N \left[\ln \left(\frac{n_Q}{n} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

$$U = F + \tau\sigma = \dots = \frac{3}{2}N\tau$$

Helheten återskapad av skärvan

$$f \approx f_{\text{MB}} = e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\tau}}$$

och Z_1 .

Föreläsning 12

Ideal gas i klassiska gränsen, inre frihetsgrader

Ideal gas i klassiska gränsen med inre frihetsgrader. KoK kapitel 6.

12.1 Partiklar med inre frihetsgrader

Hitills har vi endast behandlat partiklar utan inre struktur, endast translationer. Fleratomiga molekyler kan rotera och vibrera, detta kallas för inre frihetsgrader.

För att undersöka detta fortsätter vi i klassiska gränsen där

$$f_{\text{FD}} \approx f_{\text{BE}} \approx f_{\text{MB}} \ll 1$$

för alla orbitaler.

Har ett system, \mathcal{S} , i termisk och partikelkontakt med en reservoar, \mathcal{R} , med temperatur τ och kemisk potential μ . Systemet innehåller endast en orbital som tidigare. ε är orbitalens energi då den är besatt av en partikel. ε_{int} är partikelns inre energi.

Beräknar den stora tillståndssumman:

$$\begin{aligned}
 \zeta &= \sum_{ASN} e^{\frac{N\mu - \varepsilon_s(N)}{\tau}} = \left/ \lambda = e^{\mu/\tau} \right/ = \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{s(N)} \lambda^N e^{-\varepsilon_s/\tau} = 1 + \lambda \sum_{s(1)} e^{-\varepsilon_s(1)/\tau} + \lambda^2 \sum_{s(2)} e^{-\varepsilon_s(2)/\tau} + \dots = \\
 &= \left/ \lambda = e^{\mu/\tau}, \frac{\mu}{\tau} = \ln \frac{n}{n_Q} \implies \lambda = \frac{n}{n_Q} \ll 1 \right/ \approx \\
 &\qquad\qquad\qquad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{klassisk gräns}} \\
 &\approx 1 + \lambda \sum_{s(1)} e^{-\varepsilon_s(1)/\tau} = \left/ \varepsilon_{s(1)} = \varepsilon + \varepsilon_{\text{int}} \right/ = \\
 &= 1 + \sum_{s(1)} e^{-\varepsilon/\tau} e^{-\varepsilon_{\text{int}}/\tau} = \\
 &= 1 + \lambda e^{-\varepsilon/\tau} \sum_{\text{int}} e^{-\varepsilon_{\text{int}}/\tau} = 1 + \lambda e^{-\varepsilon/\tau} Z_{\text{int}}
 \end{aligned}$$

där

$$Z_{\text{int}} = \sum_{\text{int}} e^{-\varepsilon_{\text{int}}/\tau}$$

Undersöker medelantalet partiklar i varje orbital.

$$\begin{aligned}
 \langle N_{\text{orb}} \rangle &= \frac{0 \cdot 1 + 1 \cdot \lambda e^{-\varepsilon/\tau} Z_{\text{int}}}{1 + \lambda e^{-\varepsilon/\tau} Z_{\text{int}}} = \\
 &= \left/ \lambda e^{-\varepsilon/\tau} Z \ll 1 \text{ ty } f \ll 1 \right/ = \\
 &= \lambda e^{-\varepsilon/\tau} Z_{\text{int}}
 \end{aligned}$$

Jämför mot tidigare beräkning utan frihetsgrader:

$$\langle N_{\text{orb}} \rangle \approx \lambda e^{-\varepsilon/\tau}$$

12.2 Söker μ i detta fall

N är antalet partiklar i gasen.

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_s f_s = \sum_s \lambda e^{-\varepsilon_s/\tau} Z_{\text{int}} = \lambda \left(\sum_s e^{-s\varepsilon_s/\tau} \right) Z_{\text{int}} = \\
 &\underbrace{\hspace{2em}}_{\text{kap. 3}} = \lambda Z_1 Z_{\text{int}} \underbrace{\hspace{2em}}_{\text{fö.6}} = \lambda (n_Q V) Z_{\text{int}} = \\
 &= e^{-\mu/\tau} (n_Q V) Z_{\text{int}} \implies
 \end{aligned}$$

$$\mu = \tau \left[\ln \frac{N}{n_Q V} - \ln Z_{\text{int}} \right] = \tau \left[\ln \frac{n}{n_Q} - \ln Z_{\text{int}} \right]$$

där $n = \frac{N}{V}$

12.3 Ex, Inre frihetsgrad

I detta exempel har vi två frihetsgrader i form av två möjliga spinn.

$$\vec{B} \uparrow \qquad \vec{m}_1 \uparrow \qquad \vec{m}_2 \downarrow$$

Om magnetfältet är noll, $\vec{B} = 0$ så ger det även att $\varepsilon_{\uparrow} = 0$ och $\varepsilon_{\downarrow} = 0$.

$$Z_{\text{int}} = e^0 + e^0 = 2$$

$$\mu = \tau \left[\ln \frac{n}{n_Q} - \ln 2 \right] = \tau \ln \frac{n}{2n_Q}$$

Det är rimligt att det finns dubbelt så många kvanttillstånd.

12.4 Söker F när partiklarna har inre frihetsgrader

Använder tidigare resultat:

$$\mu(N) = \tau \left[\ln \frac{N}{n_Q V} - \ln Z_{\text{int}} \right]$$

$$\begin{aligned} F(N) &= \sum_{N'=1} \mu(N') + \underbrace{F(0)}_{=0} = \dots = -\tau N (\ln N n_Q) + \tau \ln N! - N \tau \ln Z_{\text{int}} = \\ &= -\tau \frac{\ln(V n_Q)^N Z_{\text{int}}^N}{N!} = -\tau \frac{(Z_1 \cdot Z_{\text{int}})^N}{N!} \\ Z &= \frac{(Z_1 \cdot Z_{\text{int}})^N}{N!} \end{aligned}$$

Detta resultat gäller endast i klassiska gränsen.

12.5 Allmänna gaslagen vid inre frihetsgrader

Från tidigare definition av tryck och Helmholtz fria energi från förra avsnittet

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, \tau} = - \frac{\partial}{\partial V} (-\tau [N \ln V n_Q - \ln N! + N \ln Z_{\text{int}}])_{N, \tau}.$$

Oavsett om de interna frihetsgraderna beror av rotation, vibration eller spin beror Z_{int} inte på V . Därmed blir allmänna gaslagen som tidigare

$$pV = N\tau.$$

12.6 Värmekapacitet och specifik värme för ideal gas

Studerar C_V och C_p för en ideal gas utan inre frihetsgrader.

12.6.1 Ideal gas med enatomiga partiklar utan inre frihetsgrader

För partiklar utan inre frihetsgrader, enatomiga partiklar, te.x. Helium, He och Argon, Ar.

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2}N\tau \\ pV &= N\tau \\ C_V &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_{V,(N)} = \frac{3}{2}N \\ C_p &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_{p,(N)} = \frac{3}{2}N + p\frac{N}{p} = \frac{5}{2}N \end{aligned}$$

Notera att sambandet $C_p = C_V + N$ gäller för ideala gaser.

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}N}{\frac{3}{2}N} \approx 1,67$$

12.6.2 Ideal gas med tvåatomiga partiklar med inre frihetsgrader

Vid rumstemperatur roterar molekylerna. Genom att summera

$$Z_{\text{int}} = \sum_{\text{int}} e^{-\varepsilon_{\text{int}}/\tau}$$

finner man att rotationen bidrar med energin: $N\tau$.

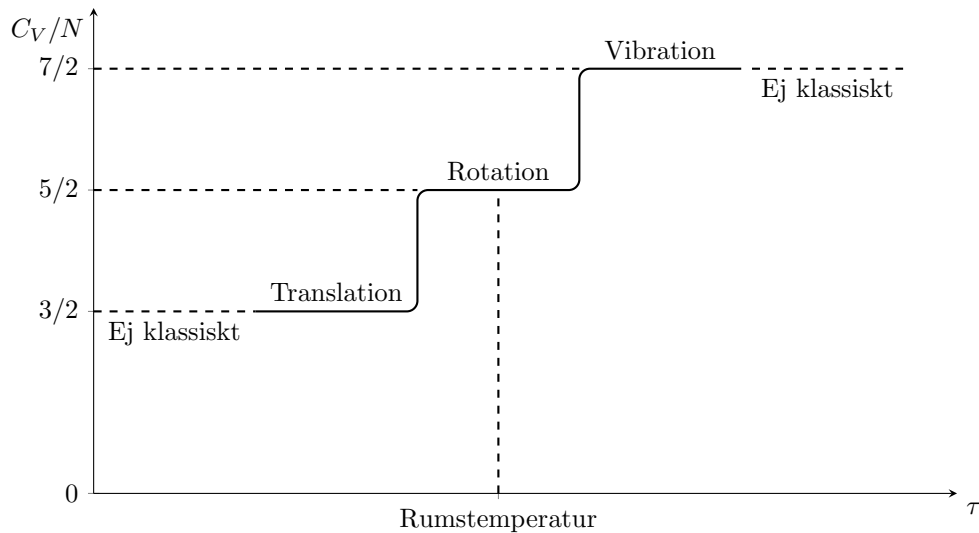
$$U = \frac{3}{2}N\tau + \frac{2}{2}N\tau = \frac{5}{2}N\tau$$

Två extra frihetsgrader fås.

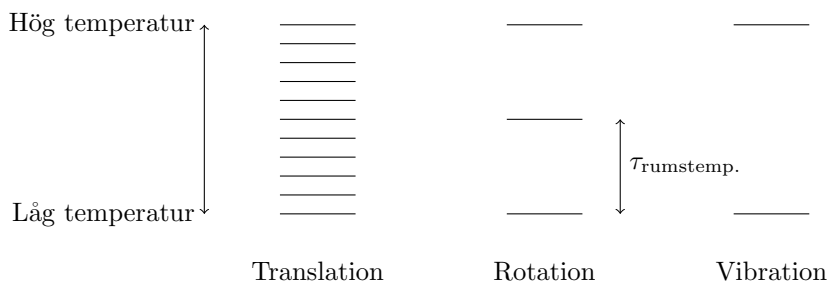
$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}N}{\frac{5}{2}N} \approx 1,4$$

12.7 Frihetsgrader beroende på temperatur

Detta kan plotas i en graf där C_V/N beror på temperaturen:



Frihetsgraderna utvecklas med temperaturen:



12.8 Två frihetsgrader för vibrationer

Två atomer $2 \cdot 3 = 6$ frihetsgrader.

$$\varepsilon_{rörelse} = \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2$$

Även "fjäders" kan lagra energi

$$F = kx \implies \varepsilon_{fjäder} = \frac{1}{2}kx^2$$

Tillsammans ger de 7 st kvadratiska termer

$$U = \frac{7}{2}N\tau \implies C_V = \frac{7}{2}N$$

Föreläsning 13

Reversibla processer

Reversibla processer, isoterm, isobar, isokor, isentrop, adiabat. Degenererad fermigas, frielektronmodell för metaller, tillståndstäthet. KoK kapitel 6 och 7. I kapitel 7 i KoK ingår endast sidorna 181 - 196 samt en begreppslig förståelse för hur ett Bose-Einstein-kondensat uppkommer.

I kursen studerar vi jämviktsegenskaper. När man ändrar betingelserna för ett system störs jämvikten. Då gäller i princip inte de samband vi kommit fram till. Om ändringarna görs varsamt kan det approximeras till nära jämvikt och då blir t.ex. p , τ och μ väldefinierade. Reversibla processer sker så varsamt att den termodynamiska identiteten gäller

$$\tau d\sigma = dU + pdV - \mu dN$$

där ofta $dN = 0$.

Energiprincipen gäller alltid:

$$\underbrace{dQ}_{\text{tillförd värme}} = \underbrace{dU}_{\text{inre energi}} + \underbrace{dW}_{\text{av systemet tillfört arbete}}$$

Det finns ett par *energilika* storheter som inte är riktig energi:

$$dN, d\tau, dF, d\Omega$$

För de system vi studerar är $dW = pdV$.

$$Fdx = pAdx = pdV$$

$$dQ = dU + pdV$$

$$\tau d\sigma = dU + pdV, \text{ om rev.proc.}$$

$$\Rightarrow d\sigma \underbrace{=} \frac{dQ}{\tau}$$

>, om icke rev. proc.

13.1 Processtyper

Några olika typer av processer:

Isoterm	Konstant temperatur
Isobar	Konstant tryck
Isokor	Konstant volym
Isentrop	Konstant entropi
Adiabat	$\bar{d}Q = 0$, inget värmeutbyte
Reversibel adiabat	$d\sigma \underbrace{=} \underbrace{\frac{\bar{d}Q}{\tau}}_{\text{rev. proc.}} \underbrace{=} \underbrace{0}_{\text{adiabat}}$, isentrop

13.2 Ex, Beräkna arbete och tillförd värme

För att beräkna arbete, W , och tillförd värme, Q , vid reversibel isoterm expansion av en ideal gas i klassiska gränsen.

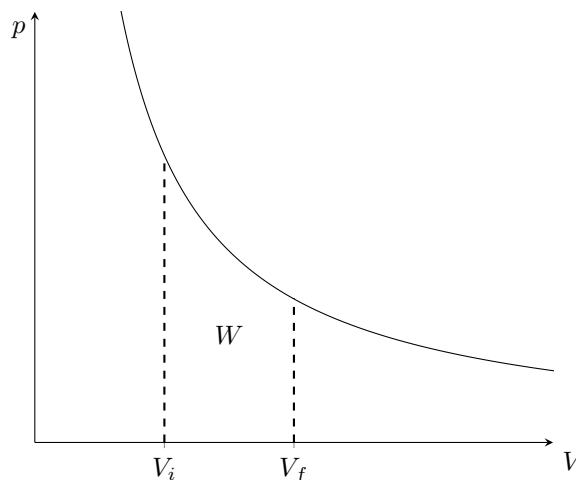
$$U = U(\tau) = \frac{3}{2}N\tau \implies dU = 0$$

om τ är konstant.

$$\bar{d}Q = dU + p dV = 0 + p dV$$

$$pV = N\tau \implies p = \frac{N\tau}{V}$$

$$Q = \int_i^f \bar{d}Q = \int_i^f p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{N\tau}{V} dV = N\tau \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = W$$



13.3 Ex, Reversibel adiabatisk process

Reversibel adiabatisk process för en ideal gas i klassiska gränsen.

$$d\sigma = \frac{1}{\tau} dU + \frac{p}{\tau} dV = 0$$

$$dU(\tau, V) = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial \tau}\right)}_{C_V} d\tau + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\tau} dV$$

$$\implies \frac{C_V}{\tau} d\tau + \frac{N}{V} dV = 0$$

men $N = C_p - C_V$, $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.

Vilket ger

$$\frac{d\tau}{\tau} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \implies d(\ln \tau + \ln V^{\gamma-1}) = 0 \implies \tau V^{\gamma-1} = \text{konst.}$$

$$pV = N\tau \implies \frac{pV}{N} V^{\gamma-1} \text{konst} \implies pV^\gamma \text{konst.}$$

13.4 Degenererad fermigas

Fermigas är en frielektronmodell för metaller. Degenererad innebär att vi inte är i klassiska gränsen, $n \gtrsim n_Q$. n kan vara större än n_Q även för fermioner. Vid tolkningen av n_Q , fö.7, använde vi $U = \frac{3}{2} N\tau$, dvs ett resultat från klassisk region.

Definition 21. Antal kvanttillstånd/enpartikeltillstånd/orbitaler med energi ε

$$N_t(\varepsilon)$$

Definition 22. Tillståndstäthet eller density of states.

$$D(\varepsilon) \equiv \frac{dN_t(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

13.4.1 Tre dimensioner

Betrakta återigen en partikel i 3-d låda.

$$\varepsilon_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{n^2}, \text{ där } n_x, n_y, n_z \in \{1, 2, 3, \dots\}$$

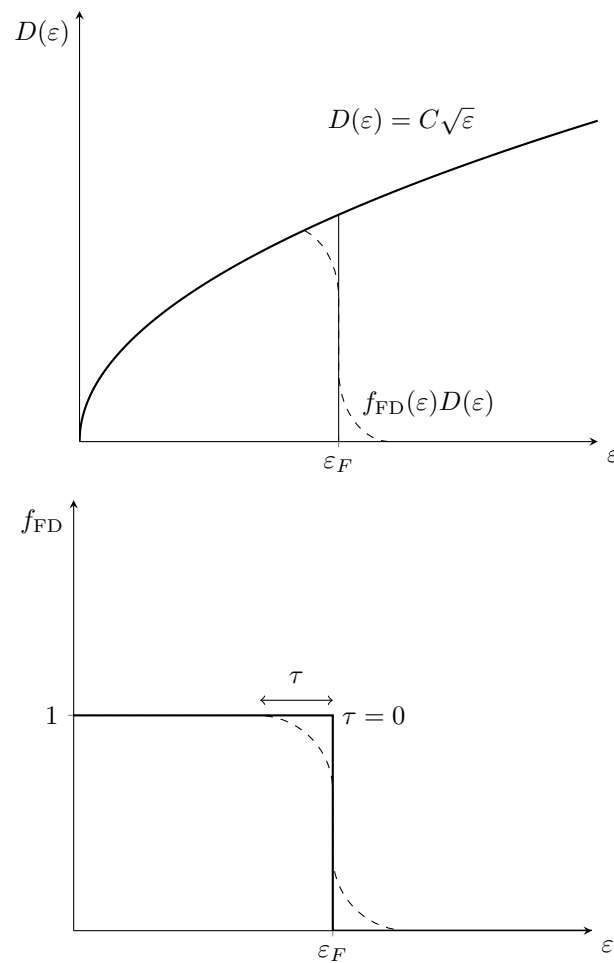
Ett kvanttillstånd per volymenhet i n^3 -rummet:

$$n = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \left(\frac{L}{\pi} \right) \sqrt{\varepsilon}$$

Då vi har en partikel i en 3-d låda gäller därför följande.

$$N_t(\varepsilon) = \underbrace{2}_{\text{elekt.spinn}} \cdot \underbrace{\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi n^3}{3}}_{1/8 \text{ sfär}} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \right)^3 \underbrace{L^3}_V \varepsilon^{3/2}$$

$$D(\varepsilon) \equiv \frac{dN_t(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{3}{2} \cdot \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} = C\sqrt{\varepsilon}$$



Antalet elektroner, N_e , kan beskrivas med ekvationen:

$$N_e = \int_0^{\infty} f_{FD}(\varepsilon)D(\varepsilon)d\varepsilon$$

Fermienergin, ε_F :

$\varepsilon \approx 1\text{eV}$, i en metall

$$\tau k_B T = \frac{1,3 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,6 \cdot 10^{-19}} \text{eV} = 2 \cdot 10^{-2} \text{eV}$$

Då $\tau \ll \varepsilon_F$ kan vi approximera $f_{FD}(\tau)$ vid rumstemperatur med $f_{FD}(0)$, dvs vid $\tau = 0$ och $\mu(\tau)$ med $\varepsilon = \mu(0)$.

$$f_{FD} = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 1/2, & \varepsilon = \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}$$

$$N_e \approx \int_0^{\varepsilon_F} 1 \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_F} C \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = C \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}$$

$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon \cdot f_{FD}(\varepsilon) \cdot D(\varepsilon) d\varepsilon \approx \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \cdot 1 \cdot \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = C \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2}$$

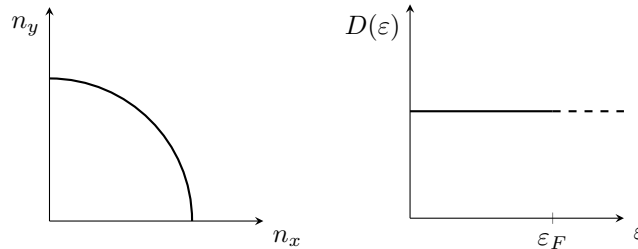
$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{U}{N_e} = \frac{C \frac{2}{5} \varepsilon_F^{5/2}}{C \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2}} = \frac{3}{5} \varepsilon_F = 0,6 \varepsilon_F$$

13.4.2 Två dimensioner

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \underbrace{(n_x^2 + n_y^2)}_{n^2}$$

$$N_t(\varepsilon) = \underbrace{2}_{\text{elekt.spinn}} \cdot \frac{1}{4} \pi n^2 = \frac{1}{2} \pi \frac{2m}{\hbar} \left(\frac{L}{\pi} \right)^2 \varepsilon = \frac{m}{\pi \hbar^2} A \varepsilon$$

$$D(\varepsilon) = \frac{dN_t}{d\varepsilon} = \frac{mA}{\pi \hbar^2}$$

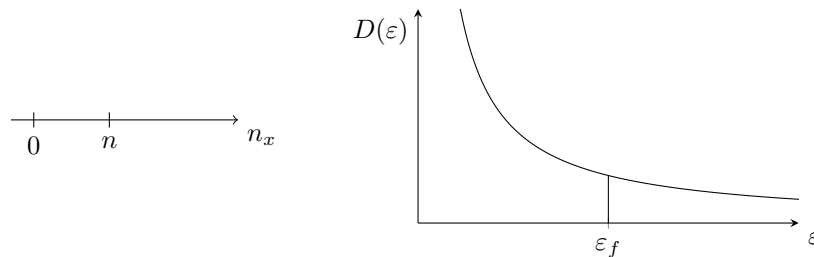


13.4.3 En dimension

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \underbrace{n_x^2}_{n^2}$$

$$N_t(\varepsilon) = \underbrace{2}_{\text{elekt.spinn}} \cdot n = 2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \frac{L}{\pi}} \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{\frac{8m}{\hbar^2} \frac{L}{\pi}} \sqrt{\varepsilon}$$

$$D(\varepsilon) = \frac{dN_t}{d\varepsilon} = \sqrt{\frac{8m}{\hbar^2} \frac{L}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{L \sqrt{2m}}{h} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$



Föreläsning 14

Värmekapacitet och värmemaskiner

Forts. degenererad fermigas, värmekapacitet för elektronigas. Värmemaskiner: Carnotcykeln som värmemaskin, kylskåp och värmepump. KoK kapitel 7 och 8. I kapitel 7 kan härledningen av uttrycket (7.37) i läsas kursivt. Troliggörandet på sidan 193 mellan uttrycken (7.38) och (7.39) räcker. I kapitel 8 ingår endast sidorna 225 - 244.

14.1 Degenererad fermigas

Om $\mu = \varepsilon_F$ även vid $\tau = 0$ skulle t.ex. 10% besatta orbitaler innehålla fler partiklar än 10% obesatta orbitaler. Då $D(\varepsilon)$ ökar med ε implicerar det att totalantalet partiklar ökar. Men det ska vara konstant om systemet inte kan utbyta partiklar, vilket ger att μ måste minska då τ ökar.

14.2 Värmekapacitet för en metall

Vi gör en approximativ behandling. Det som händer när vi ökar τ är att elektroner i regionen kring A flyttar till region B. Antalet partiklar som byter region är av storleksordningen $\tau \frac{N_e}{\varepsilon_F}$. Var och en av partiklarna ökar sin energi med storleksordningen τ .

$$U_{el} = \underbrace{U_0}_{\tau=0} + C\tau^2 \implies C_{V,el} = \left(\frac{\partial U_{el}}{\partial \tau} \right)_{V, N_{el}} \propto \tau \propto T$$

Värmeenergin i kristallen, gittervibrationer, beskrivs som en fonongas. Fonogasen uppför sig vid låga temperaturer som en fotongas.

$$U_{\text{kristall}} \propto \tau^4 \implies C_{V,\text{kristall}} \propto \tau^3 \propto T^3$$
$$C_{V,\text{kristall}} = \gamma T + \beta T^3 \tag{14.1}$$

där γ och β är konstanter.

14.3 Värmemaskiner

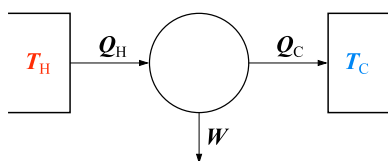
En värmemaskin omvandlar värme, Q , till arbete, W . Där Q är energi överförd via termisk kontakt, den hänger ihop med ordnad termisk rörelse, en lågvärdig form av energi. W är en energiform som vi förknippar med entropi noll.

Vid reversibla processer med N konstant gäller:

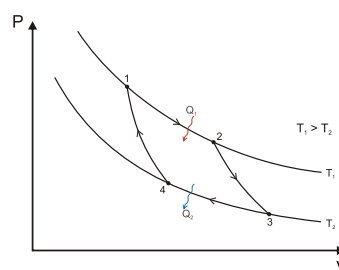
$$\begin{aligned}d\sigma &= \frac{1}{\tau}dU + \frac{p}{\tau}dV \\dQ &= dU + dW = dU + pdV \\d\sigma &= \frac{dQ}{\tau}\end{aligned}$$

Entropi kan tillföras eller bortföras till ett system via dQ men det kan *inte* dQ . Vid cykliska processer summerar alla entropiändringar till noll. (σ är en tillståndsvariabel.) En viss mängd värme, Q , måste därigenom bortföras.

14.4 Carnotcykel som motor



Figur 14.1: Värmemotor



Figur 14.2: Carnotcykeln

Entropi är en tillståndsvariabel

$$\Delta\sigma_h = \Delta\sigma_l \implies \frac{Q_h}{\tau_h} = \frac{Q_l}{\tau_l}$$

Energikonservering

$$Q_h = W + Q_l$$

där Q_h är den förbrukade resursen och W är den producerade nyttigheten.

$$\eta = \frac{Q_h - Q_l}{Q_h} = 1 - \frac{\tau_l}{\tau_h} = \frac{\tau_h - \tau_l}{\tau_h}, \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

Definition 23. Verkningsgrad

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

14.4.1 Ex, motor

Har $T_h = 100^\circ\text{C} = 373\text{K}$ och $T_l = 20^\circ\text{C} = 293\text{K}$.

$$\eta = \frac{T_h - T_l}{T_h} = \frac{373 - 293}{373} \approx \frac{80}{400} = \frac{2}{10} = 20\%$$

14.5 Carnotcykeln som kylskåp eller värmepump

Entropi är en tillståndsvariabel

$$\Delta\sigma_h = \Delta\sigma_l \implies \frac{Q_h}{\tau_h} = \frac{Q_l}{\tau_l}$$

14.5.1 Ex, kylskåp

Energikonservering

$$Q_h = Q_l + W$$

där W är den förbrukade resursen och Q_l är den producerade nyttigheten.

$$\eta_k = \frac{Q_l}{Q_h - Q_l} = \frac{1}{\frac{Q_h}{Q_l} - 1} = \frac{1}{\frac{\tau_h}{\tau_l} - 1} = \frac{\tau_l}{\tau_h - \tau_l}$$

Definition 24. *Köldfaktor*

$$\eta_k = \frac{Q_l}{W}, \eta_k > 0$$

14.5.2 Ex, värmepump

Energikonservering

$$Q_h = Q_l + W$$

där W är den förbrukade resursen och Q_h är den producerade nyttigheten.

$$\eta_v = \frac{Q_h}{Q_h - Q_l} = \frac{1}{1 - \frac{Q_l}{Q_h}} = \frac{1}{1 - \frac{\tau_l}{\tau_h}} = \frac{\tau_h}{\tau_h - \tau_l}$$

Definition 25. *Värmefaktor*

$$\eta_v \equiv \frac{Q_h}{W}, \eta_v > 0$$

Föreläsning 15

Massverkans lag

Massverkans lag. Fasövergångar, Clausius-Clapeyrons lag. KoK kapitel 9 och 10.

15.1 Kemiska reaktionen

Den kemiska reaktionen för knallgas, där vätegas och syre bildar vatten. $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

Vissa H_2O dissocierar till H_2 och O_2

Detta skrivs formellt: $2 \text{H}_2 + 1 \text{O}_2 - 2 \text{H}_2\text{O} = 0$

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 = 0$$

eller allmänt som kemisk jämviktsreaktion

Definition 26. *Kemisk reaktion*

$$\sum_j \nu_j A_j$$

15.2 Gibbs fria energi

Vi tänker oss att reaktionen sker i termisk och mekanisk kontakt med en reservoar. Där S är en plastpåse, \mathcal{R} är laboratoriet, τ är rumstemperatur och p är atmosfärstryck. Vi har jämvikt då σ_{hel} är maximal.

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{hel}} &= \sigma_{\mathcal{R}} + \sigma_S \stackrel{\text{Taylor}}{\approx} = \sigma_{\mathcal{R},0} - \left(\frac{\partial \sigma_{\mathcal{R}}}{\partial U_{\mathcal{R}}} \right)_{V_{\mathcal{R}}, N_{\mathcal{R}}} U_S - \left(\frac{\partial \sigma_{\mathcal{R}}}{\partial V_{\mathcal{R}}} \right)_{U_{\mathcal{R}}, N_{\mathcal{R}}} V_S + \sigma_S = \\ &= \sigma_{\mathcal{R},0} - \frac{1}{\tau} \underbrace{[U_S + pV_S - \tau \sigma_S]}_{G_S} \end{aligned}$$

Definition 27. *Gibbs fria energi*

$$G \equiv U + pV - \tau \sigma$$

σ_{hel} är maximal då G för systemet är minimal.

$$\begin{aligned}dG &= dU + pdV + Vdp - \tau d\sigma - \sigma d\tau \\ \tau d\sigma &= dU + pdV - \mu dN \\ dG &= Vdp + \mu dN - \sigma d\tau\end{aligned}\tag{15.1}$$

I vårt fall är $dp = 0$ och $d\tau = 0$ då tryck och temperatur är konstanta.

$$dG = \mu dN$$

Eftersom \mathcal{S} innehåller partiklar av olika slag har vi $dG = \sum_j \mu_j dN_j$. I närhet av G stationär, dvs om vi driver reaktionen ett steg $dN_j = \nu_j \cdot 1$.

$$\sum_j \mu_j \nu_j = 0$$

Om gaserna kan betraktas som ideala gaser i klassisk gräns är

$$\mu_j = \tau \left[\ln \frac{n_j}{n_{Q,j}} - \ln Z_{\text{int},j} \right] = \tau [\ln n_j - \ln(n_Q Z)] = C_j(\tau)$$

I vårt fall $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = -2$.

$$\begin{aligned}\tau [2 \underbrace{\ln n_1}_{\text{H}_2} + 1 \underbrace{\ln n_2}_{\text{O}_2} - 2 \ln n_3] &= \tau [2 \ln C_1 + 1 \ln C_2 - 2 \ln C_3] \\ \frac{n_1^2 n_2}{n_3^2} &= \frac{C_1^2 C_2}{C_3^2} = \kappa(\tau)\end{aligned}$$

Koncentrationen

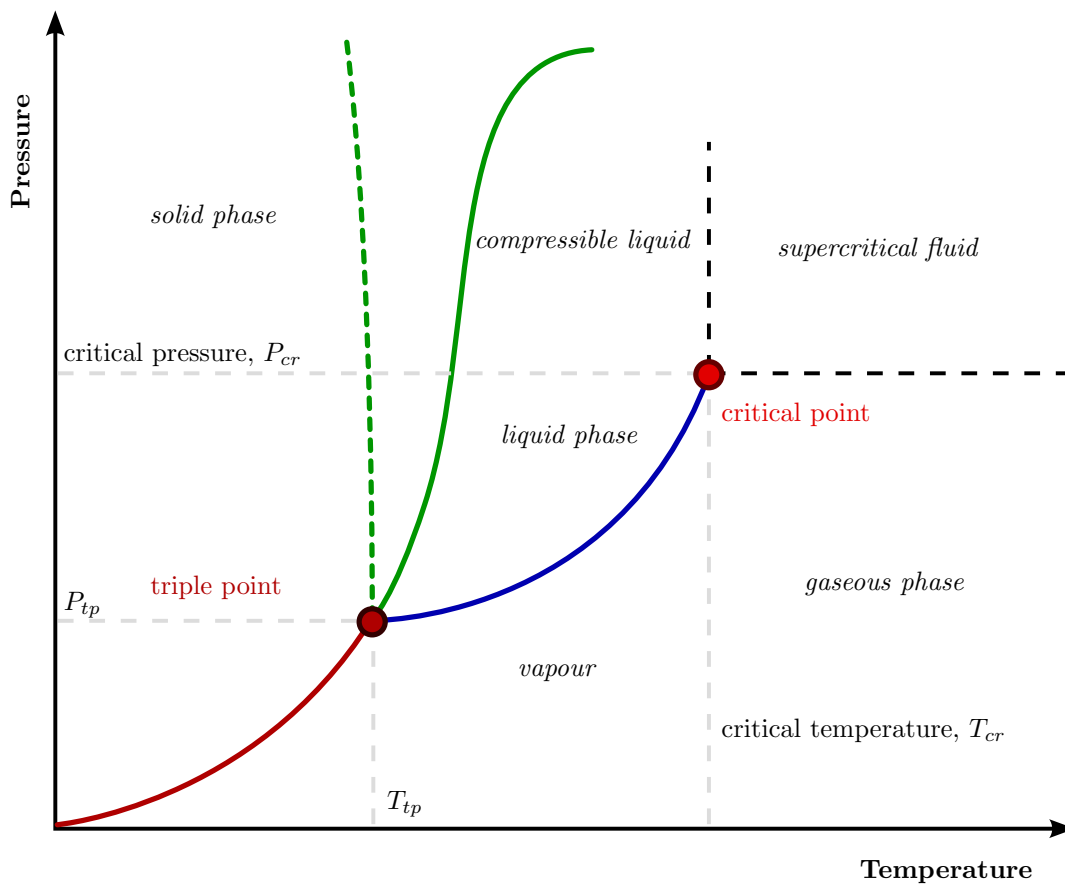
$$\kappa(\tau) = \frac{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]^1}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Notera att vi kan se hur jämvikten ändras som t.ex. $[\text{O}_2]$ ökar utan att veta något om $\kappa(\tau)$.

15.3 Fasövergång

Även här studerar vi ett system \mathcal{S} i termisk och mekanisk kontakt med \mathcal{R} . Till exempel vätska vid kokpunkten. μ_l är kemisk potential för vätska, liquid, (vatten) och μ_g är kemisk potential för gasen, (vattenånga).

$$\begin{aligned}(\text{H}_2\text{O})_l &\rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_g \\ dG &= \sum_j \mu_j \nu_j = 0 \\ \mu_l - \mu_g &= 0 \implies \mu_l = \mu_g\end{aligned}$$



Figur 15.1: Fasövergång

Vi har

$$dG = V dp - \sigma d\tau + \mu dN$$

från ekvation (15.1). Läser av

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{\tau, N} \quad \sigma = - \left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_{p, N} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, \tau}$$

De korsvisa derivatorna ska vara lika samt att vi antar att G är en "snäll" funktion.

Entropi per partikel:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \tau \partial N} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N \partial \tau} \right)_p \implies \frac{\partial \mu}{\partial \tau} = - \frac{\partial \sigma}{\partial N} = -s$$

Volym per partikel:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial N} \right)_\tau = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N \partial p} \right)_\tau \implies \frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial N} = v$$

Antag att τ_0 och p_0 utgör samhörande värden vid kokpunkten.

$$\mu_l(\tau_0, p_0) = \mu_g(\tau_0, p_0)$$

Samexistens även vid $\tau_0 + d\tau$ och $p_0 + dp$ förutsätter

$$\begin{aligned} \mu_l(\tau_0 + d\tau, p_0 + dp) &= \mu_g(\tau_0 + d\tau, p_0 + dp) \\ \mu_l(\tau_0, p_0) + \underbrace{\frac{\partial \mu_l}{\partial \tau}}_{-s_l} d\tau + \underbrace{\frac{\partial \mu_l}{\partial p}}_{v_l} dp &= \mu_g(\tau_0, p_0) + \underbrace{\frac{\partial \mu_g}{\partial \tau}}_{-s_g} d\tau + \underbrace{\frac{\partial \mu_g}{\partial p}}_{v_g} dp \\ (s_g - s_l)d\tau &= (v_g - v_l)dp \\ \frac{dp}{d\tau} &= \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} \end{aligned}$$

För en reversibel process har vi

$$d\sigma = \frac{dQ}{\tau} \implies \Delta Q = \tau \Delta \sigma$$

då τ konstant.

Värmen

$$\Delta Q = \tau(s_g - s_l)$$

måste tillföras per partikel för att överföra från vätska till gas, men det är per definition fasomvandlingsvärme per partikel. Från $s_g - s_l = \frac{L_p}{\tau}$ får vi

Definition 28. *Clausius Clapeyrons ekvation*

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{L_p}{\tau \Delta v}$$

där $\Delta v = v_g - v_l \approx v_g$ om ångan kan betraktas som en ideal gas i klassisk gräns.

$$\begin{aligned} pV &= N\tau \\ \Delta v \approx v_g &= \frac{V}{N} = \frac{\tau}{p} \implies \end{aligned}$$

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{L_p p}{\tau^2} \qquad \frac{dp}{d(k_B T)} = \frac{L_p p}{(k_B T)^2}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_p p}{k_B T^2} = \frac{N_A L_p p}{N_A k_B T^2} = \frac{L_{\text{mol}} p}{RT^2}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{RT^2}{L_{\text{mol}} p} = \frac{8,31 \cdot (373)^2}{18 \cdot 2260 \cdot 1} \approx 28,4 \text{ k/mol} = 28,4 \text{ °C/mol}$$

Högtryck 1050 kPa, lågtryck 950 kPa:

$$\Delta p \sim 0,1 \text{ atm} \implies \Delta T = 3 \text{ °C}$$

Föreläsning 16

Repetition och evighetsmaskiner

Repetition och sammanfattning. Evighetsmaskiner av andra ordningen.

16.1 Svartkroppsstrålning (fotongas)

Vi sätter från KoK (4:20):

$$U = \frac{\pi^2}{15h^3c^3} V\tau^4 = CV\tau^4.$$

Vi söker

$$\sigma, F, p, Z$$

Utgår från att $\mu = 0$, ty fotoner kan skapas och förintas, samt att $\sigma = 0$ när $U = 0$. Ty det finns bara ett sätt att ha noll fotoner.

$$g = 1 \implies \sigma = \ln g = 0$$

16.1.1 Söker σ

$$\frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U} \right)_{V,N} \qquad \int_0^U \frac{\partial \sigma}{\partial U} dU = \int_0^U \frac{1}{\tau} dU$$

$$\begin{aligned} \sigma(U) - \sigma(0) &= \int_0^U \left(\frac{CV}{U} \right)^{1/4} dU = (CV)^{1/4} \frac{4}{3} U^{3/4} \\ \left(\frac{CV}{U} \right)^{1/4} \frac{4}{3} U &= \frac{4U}{3\tau} = \frac{4}{3} CV\tau^3 \end{aligned}$$

16.1.2 Söker F

$$F \equiv U - \tau\sigma = CV\tau^4 - \frac{4}{3}CV\tau^4 = -\frac{1}{3}CV\tau^4 = -\frac{1}{3}U$$

16.1.3 Söker p , alt. 1

Differentiera F och använd termodynamiska identiteten:

$$p \equiv - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau, (N)} = \frac{1}{3}C\tau^4 = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

Vilket direkt ger:

$$pV = \frac{1}{3}U$$

16.1.4 Söker p , alt. 2

Enligt definition och tidigare beräkning:

$$\frac{p}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U, (N)} \qquad \sigma = \frac{4}{3}CV\tau^3.$$

Men

$$\tau(U, V) = \left(\frac{U}{CV} \right)^{1/4} \qquad \sigma(U, V) = \frac{4}{3}CV \left(\frac{U}{CV} \right)^{3/4}$$

vilket ger samma svar som tidigare

$$p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_U = \tau \frac{4}{3} \frac{1}{4} C \left(\frac{U}{CV} \right)^{3/4} = \tau \frac{1}{3} C \tau^3 = \frac{1}{3} C \tau^4 = \frac{1}{3} \frac{U}{V}.$$

16.1.5 Söker Z

Från formelbladet får vi:

$$F = -\tau \ln Z \qquad Z = e^{-F/\tau}$$

Från ovan och tidigare beräkning av F ger detta

$$Z = e^{\frac{U}{3\tau}} = e^{CV\tau^3/3}$$

Tecknar tillståndssumman, där s är ett tillstånd för *hela* fotongasen och ε_s är fotongasens energi i tillstånd s .

$$Z \equiv \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau}$$

$$U = \sum_s \varepsilon_s P_s = \frac{\sum_s \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/\tau}}{\sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau}} = \frac{1}{Z} \sum_s \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/\tau}$$

Utför kontroll av beräkningar

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tau}\right)_V = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \tau}\right)_V = \frac{1}{Z} \sum_s \frac{\varepsilon_s}{\tau^2} e^{-\varepsilon_s/\tau} = \frac{U}{\tau^2}$$

$$U = \tau^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tau}\right)_V = \tau^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} [CV\tau^{4/3}]\right)_V = CV\tau^4$$

Tillbaka där vi började.

16.2 Isolerade system

För ett isolerat system, dvs. system med konstant U , gäller att alla uppnåeliga kvanttillstånd är lika sannolika.

$$\sigma = \ln g \qquad g = g(U)$$

Varje tillstands, s , sannolikhet benäms P_s .

$$P_s = \frac{1}{g} \implies \sigma = -\ln P_s$$

16.3 Boltzmannfaktor

För ett system, \mathcal{S} , i termisk kontakt med en reservoar, \mathcal{R} . Hur sannolikt, P_s , är det att \mathcal{S} är tillståndet s med energi ε_s ? Antal kvanttillstånd för helheten $g_{\mathcal{R}} \cdot g_s$.

$$P_s \propto g_{\mathcal{R}} \cdot 1 = 1 \cdot e^{\sigma_{\mathcal{R}}}$$

$$\sigma_{\mathcal{R}} = \sigma_{\mathcal{R}}(U = U_0) + \left(\frac{\partial \sigma_{\mathcal{R}}}{\partial U_{\mathcal{R}}}\right)_{V_{\mathcal{R}}} (-\varepsilon_s) = \sigma_{\mathcal{R}, 0} - \frac{\varepsilon_s}{\tau}$$

$$P_s \propto e^{\sigma_{\mathcal{R}, 0}} e^{-\varepsilon_s/\tau} \propto e^{-\varepsilon_s/\tau}$$

Där sista termen är Boltzmannfaktor. Normering med $Z = \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau}$ ger sannolikheten P_s .

$$P_s = \frac{e^{-\varepsilon_s/\tau}}{Z}$$

16.4 System i kontakt med reservoar

För ett system där U inte är given utan systemet är istället i kontakt med en reservoar, \mathcal{R} , med temperatur τ måste vi generalisera våra beräkningar.

$$\sigma = -\ln P_s$$

$$\sigma = \sum_s \sigma_s P_s = \sum_s (-\ln P_s) P_s = \sum_s \underbrace{\left(\frac{\varepsilon_s}{\tau} + \ln Z\right)}_{-\ln P_s} \frac{e^{-\varepsilon_s/\tau}}{Z} = \frac{U}{\tau} + \ln Z$$

Vilket ger

$$-\tau \ln Z = U - \tau \sigma \equiv F$$

16.5 Ideal gas i klassisk gräns

Har sedan tidigare:

$$Z = \frac{(Z_1)^N}{N!} = \frac{(n_Q V)^N}{N!} \qquad n_Q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

Är intresserade av

$$F, p, \sigma, \mu, U$$

$$\begin{aligned} F &= -\tau \ln Z \stackrel{\text{stirling}}{\approx} -\tau [N \ln(n_Q V) - (N \ln N - N)] = \tau N \left[\ln \frac{N}{n_Q V} - 1 \right] = \tau N \left[\ln \frac{N}{n_Q V} - 1 \right] = \\ &= \tau N \left[\ln \frac{n}{n_Q} - 1 \right] \end{aligned}$$

Differentierar F och med hjälp av termodynamiska identiteten fås:

$$\begin{aligned} dF &= dU - \sigma d\tau - \tau d\sigma \\ \tau d\sigma &= dU + p dV - \mu dN \\ dF &= -\sigma d\tau - p dV + \mu dN \end{aligned}$$

Detta ger alla intresserade storheterna.

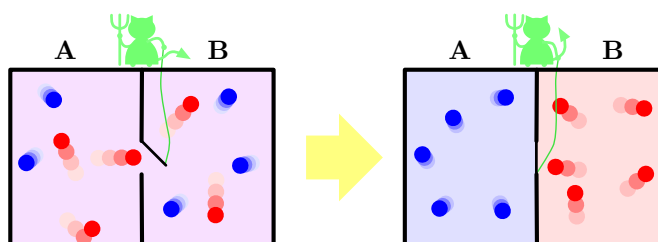
$$\begin{aligned} p &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau, N} = \frac{\tau N}{V} \implies pV = N\tau \\ \sigma &= - \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V, N} = \dots = N \left[\ln \frac{n_Q}{n} + \frac{5}{2} \right] \\ \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} = \dots = \tau \ln \frac{n}{n_Q} \\ U &= F + \tau\sigma = \frac{3}{2} N\tau \\ U &= \tau^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} \right)_{N, V} = \dots = \frac{3}{2} N\tau \end{aligned}$$

16.6 Evighetsmaskiner av andra ordningen

Evighetsmaskiner av första ordningen bryter mot termodynamikens första lag, energiprincipen, att ingen energi kan skapas eller förstöras. Andra ordningens bryter mot termodynamikens andra lag, att entropin ökar vid alla processer. Kan i bästa fall vara konstant, ingen friktion eller förlorad värme.

16.6.1 Maxwells demon

För en fiskmjärde kan koncentrationen av fisk i mjärden öka. Kan man göra en mjärde för partiklar?

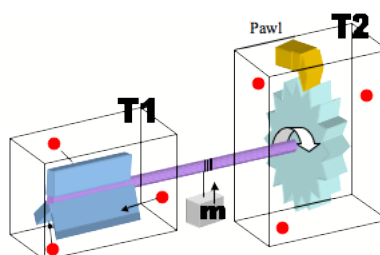


Figur 16.1: Maxwells demon

Luckan öppnas endast åt ett håll, finns det någon möjlighet att det blir tomt med partiklar i vänstra kammaren? Det kommer gå åt mer energi att styra luckan än vad som kan fås ut av processen.

16.6.2 Feynmann Ratchet

Skulle ett propeller i en gas kopplas mot en hake som gör att propellern endast kan snurra åt ett håll gör det att propellern kommer snurra på grund av att ibland träffas olika sidor av olika många partiklar? Nej, det är omöjligt då den kommer röra sig lite fram och tillbaka.



Figur 16.2: Feynman Ratchet

Bilaga A

Minimal introduktion till kvantmekanik

Detta avsnitt behandlar en kort introduktion till kvantmekaniken som behövs för TFYA12.

A.1 Ultraviolettkatastrofen

Klassiskt skulle varje svartkropp strålat oändligt mycket energi. Klassisk teori fungerar bra för infrarött men inte alls för ultraviolett, högfrekvent, ljus.

Planck fann en formel som med en parameter, h , beskrev mätningar perfekt.

Planck, 14 dec, 1900: $h\gamma$, verkningskvanta.

A.2 Fotoelektrisk effekt

Ljus har möjlighet att frigöra laddningar från en metallyta. Ljusets intensitet påverkar antalet laddningar. Färgen påverkar deras hastighet.

Einstein: $E = h\gamma$, (Fotoner, nobelpris)

A.3 Vätets linjespectrum

Exciterade gasatomer ger upphov till ett linjespektrum.

Bohrs atommodell: $mvr = \frac{nh}{2\pi}$

de Broglie: $n\lambda = 2\pi r$, $p = \frac{h}{\lambda}$.

Våg-partikel dualism.

Schrödingerekvationen 1926:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi + W\varphi = j\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t}$$

där

$$\varphi(\vec{r}, t)$$

är en vågfunktion.

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

Fysikaliska krav på φ : Kontinuerlig, entydig, ändlig och normerbar.

Sannolikhet per volymsenhet:

$$|\varphi|^2 = \varphi^*\varphi$$

Om $W(\vec{r}, t)$ är oberoende av t :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi = E\varphi$$

Bilaga B

Tolkning av kvantkoncentrationen, n_Q

Uppskatta antalet "tillgängliga" kvanttillstånd för en partikel i en 3-dim låda, $V = L^3$. Finns oändligt många upp till en typisk energi.

Heissenbergs osäkerhetsrealation:

$$\Delta x \Delta p_x \gtrsim h \qquad \Delta y \Delta p_y \gtrsim h \qquad \Delta z \Delta p_z \gtrsim h$$

Definition 29. *Fasrum:* Det rum som spänns upp av tre rumskoordinater och tre tillhörande rörelsemängdskoordinater.

Bortser vi från spinn kan vi säga att vi har ett kvanttillsånd per volym h^3 i fasrummet.

Hur stort är fasrummet?

Tillgänglig volym i vanliga rummet:

$$L \cdot L \cdot L = V$$

Tillgänglig volym i rörelsemängdsrummet:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{\bar{p}^2}{2m} \approx \frac{3}{2} \tau \rightarrow |\bar{p}| \sim \sqrt{3m\tau}$$

Vi beräknade $\frac{U}{N} = \frac{3}{2} \tau$ i avsnitt 6.4.

Här ligger onoggrannheten i "tillgängliga".

Volymen i R-rummet blir:

$$\frac{4\pi}{3} |\bar{p}|^3 = \frac{4\pi}{3} (3m\tau)^{3/2}$$

”Tillgänglig” volym i fasrummet:

$$V \frac{4\pi}{3} (3m\tau)^{3/2} \sim V (m\tau)^{3/2}$$

$$N_Q \sim \frac{V(m\tau)^{3/2}}{h^3} = V \left(\frac{m\tau}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$\frac{N_Q}{V} \sim \left(\frac{m\tau}{h^2} \right)^{3/2}$$

Att jämföra mot tidigare definition:

$$n_Q \equiv \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sim \left(\frac{m\tau}{h^2} \right)^{3/2}$$

n_Q kan tolkas som antalet kvanttillstånd per volym. Klassisk region när $\frac{N}{V} \ll n_Q$.

Rimlighetskontroll kan göras mot:

$$\mu = \tau \ln \frac{n}{n_Q}$$

Bilaga C

Användbara begrepp och formler

C.1 Stirlings approximation, PH:M-2

$$\ln n! = n \ln n - n$$

C.2 Geometrisk serie, PH:M-2

$$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}, \text{ för } |r| < 1.$$

C.3 Stökiga integraler, PH:M-6

$$\int_0^{\infty} x^m e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^{(m+1)/2}} \Gamma[(m+1)/2]$$

där

$$\Gamma(m+1) = m\Gamma(m), \Gamma(1) = 1, \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

Sakregister

- Allmänna gaslagen, 24
 - Inre frihetsgrader, 47
- Boltzmannfaktor, 18
- Bosoner, 41
- Carnotcykel, 56
- Clausius Clapeyrons ekvation, 61
- Degenererad fermigas, 52
- Energiprincipen, 50
- Entropi, 1
 - Fundamental entropi, 1
 - Konventionell entropi, 1
 - Utökad definition, 18
- Fasövergång, 59
- Fermioner, 41
- Gibbs fria energi, 58
- Gibbsfaktor, **37**, 38
- Grand Canonical potential, **40**
- Köldfaktor, 57
- Kemisk potential, 2
 - med drift, 34
- Klassiska gränsen, 22
- Kvantkoncentration, 23
- Multiplicitet, 1
- Partiklar med inre frihetsgrader, 45
- Partiklar utan inre frihetsgrader
 - Enatomiga, 48
 - Tvåatomiga, 48
- Plancks fördelningsfunktion, 28
- Rayleigh-Jeans lag, 31
- Reversibel process, 50
- Statistik
 - Bose-Einstein statistik, 42
 - Fermi-Dirac statistik, 41
 - Maxwell-Boltzmann statistik, 42
- Stefan Boltzmanns lag, 28
- Stefan-Boltzmanns konstant, 32
- Stirlings approximation, 9
- Svartkropp, 32
- Temperatur, 2
 - Fundamental temperatur, 2
 - Konventionell temperatur, 2
- Termodynamikens lagar, 16
- Termodynamisk identitet, 4
- Tryck, 2
- Ultravioletta katastrofen, 31
- Värmefaktor, 57
- Värmekapacitet, 5
 - konstant tryck, 5
 - konstant volym, 6
- Värmemaskiner, 56
- Värmestrålning, 26
- Verkningsgrad, 56
- Wiens förskjutningslag, 31