

# **X.** *Repetitia mater studiorum*

# X.1. Termofysikens roll

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

---

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

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

---

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

## X.2. Olika processer

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

$$\tau_{\text{makroskopisk}} \gg \tau_{\text{intern relaxation}} \quad (1)$$

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

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

## X.3. Grundlagarna

### X.3.1. Första grundlagen

$$\Delta E = \Delta Q - \Delta W \quad (2)$$

$$dE = \bar{d}Q - \bar{d}W \quad (3)$$

### X.3.2. Andra grundlagen

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

$$dE = TdS - PdV \quad (4)$$

Klassiska versioner:

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

**Kelvins version:** Ingen process vars enda resultat är omvandling av värmeenergi till arbete är möjlig.

Kelvins version uttrycks ofta i formen

Evighetsmaskiner av klass II är omöjliga

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

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

### X.3.3. Tredje grundlagen

Termodynamikens III grundlag (Nernst's teorem) är

$$S \implies 0 \text{ då } T \rightarrow 0 \quad (5)$$

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

Tredje grundlagen implicerar vidare att

$$C_V \implies 0 \text{ då } T \rightarrow 0 \quad (6)$$

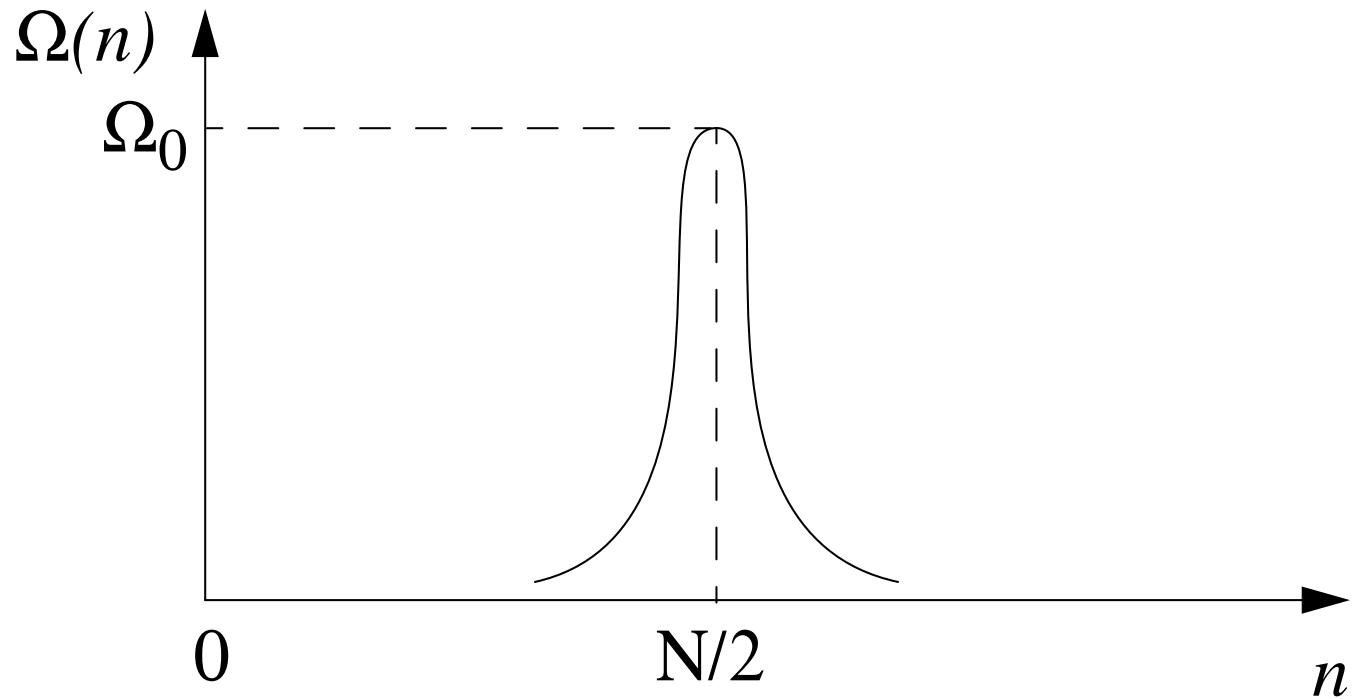
## X.4. Entropi, temperatur och tryck

$$S = k_B \ln \Omega \quad (7)$$

där

$$\Omega = \text{Antalet mikrotillstånd för ett visst makrotillstånd} \quad (8)$$

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



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

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



---

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

---

Temperaturens statistiska definition:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (9)$$

Tryckets statistiska definition:

$$P \equiv T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E \quad (10)$$

#### **X.4.1. Potentialdifferentialer och Maxwellrelationerna**

$$F = E - TS \quad (11)$$

$$G = E - TS + PV \quad (12)$$

$$H = E + PV \quad (13)$$

$$\Omega = F - \mu N \quad (14)$$

(15)

$$dE = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (16)$$

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (17)$$

$$dF = -SdT - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (18)$$

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (19)$$

(20)

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

I makrokanoniska systemet gäller:

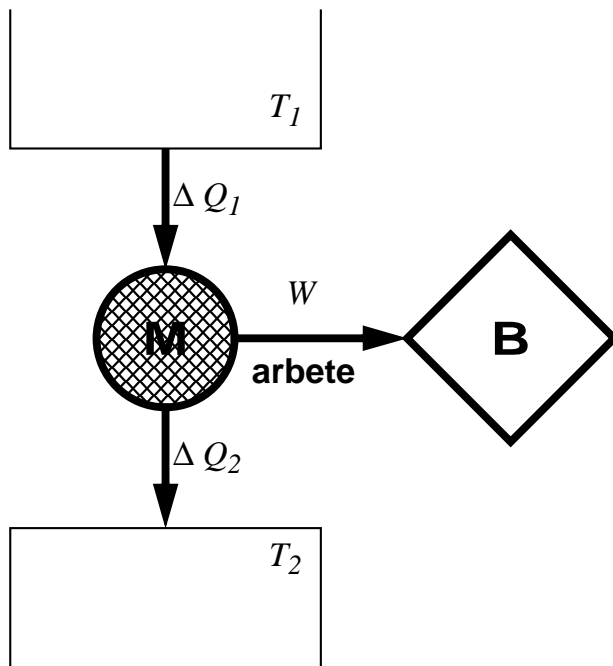
$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (21)$$

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

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (23)$$

#### X.4.2. Carnotmaskinen

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



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

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

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

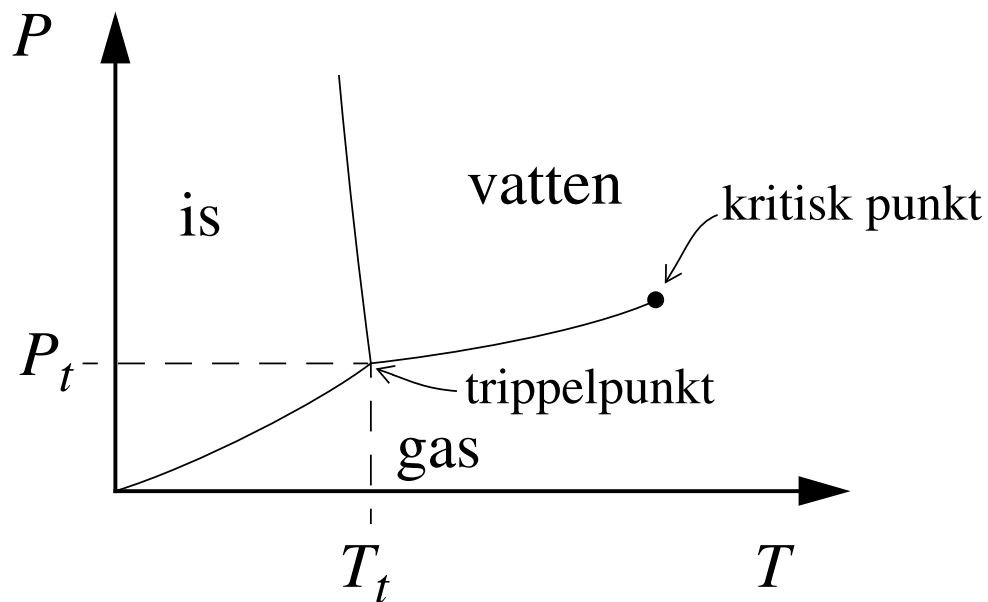
## X.5. Fasövergångar

Fasjämvikt definieras av

$$g_1(T, P) = g_2(T, P) \quad (24)$$

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

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



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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}. \quad (25)$$

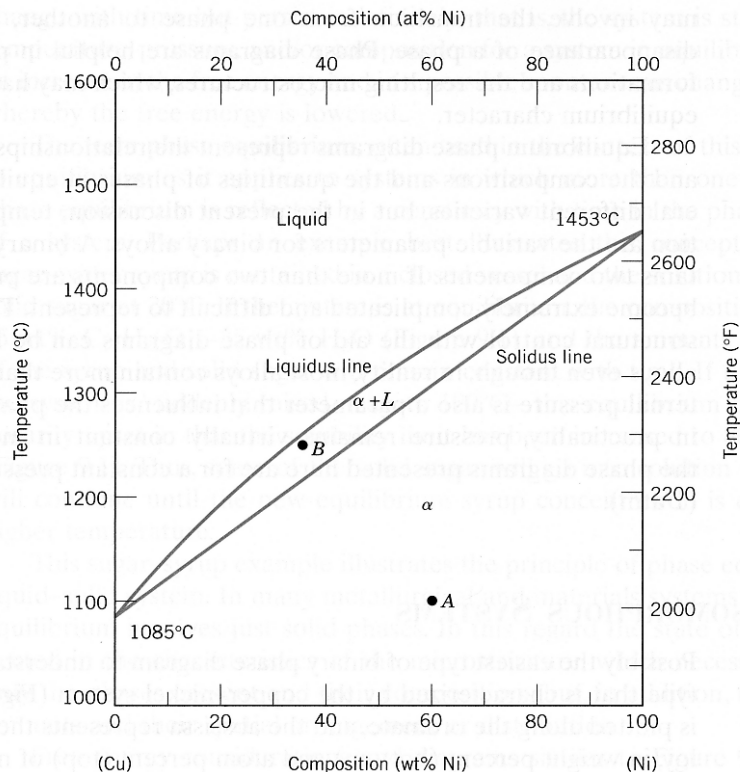
där  $L$  är det latent värmets för en fasövergång.

Fastransitioner som har ett ändligt latent värme, eller vars Gibbs-potentials derivata är diskontinu-

erlig, kallas fastransitioner av I ordningen. Sådana fastransitioner för vilka  $(\partial g/\partial T)$  är kontinuerlig kallas fastransitioner av II ordningen.

### X.5.1. Binära fasdiagram

FIGURE 9.2 (a) The copper–nickel phase diagram. [Adapted from *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, P. Nash (Editor), 1991. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH.] (b) A portion of the copper–nickel phase diagram for which compositions and phase amounts are determined at point B.



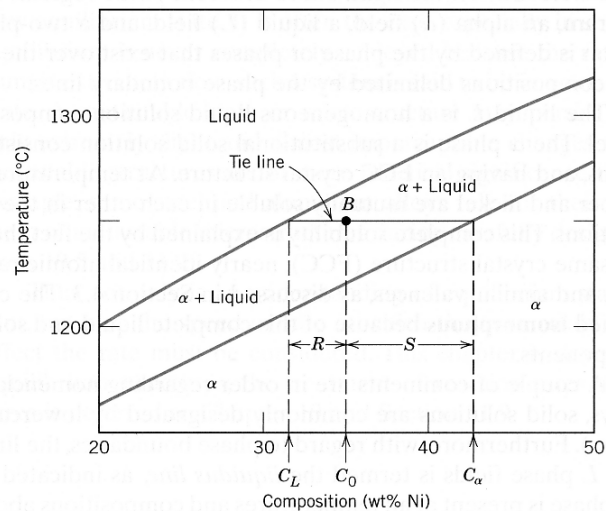
- Övre delen är en helt blandad vätska (L)
- Nedre delen är den så kallade  $\alpha$ -fasen, där Cu och Ni är slumpmässigt blandade i en viss gitterstruktur. En dylik fas kallas **isomorf**.

Dessa är båda enkla en-fasområden (eng. “single phase”).

- Mellanfasen är ett s.k. **tvåfas**-område (eng. “two phase”) där det samtidigt existerar två olika former av materialet i jämvikt. Där finns alltså i detta fall både vätska (L) och  $\alpha$ -fas; därav beteckningen  $\alpha + L$  i bilden.

Linjerna som omger dessa kallas på latin **solidus** och **liquidus**.





Man kan från ett fasdiagram direkt lista ut den exakta kompositionen i en given punkt i tvåfasområdet. Betrakta t.ex. punkten B i bilden, som är punkten  $x = 35$  vikt-% Ni vid  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Kompositionen bestäms på följande sätt:

1. Rita en horisontell linje (eng. "tie line") från punkt B till liquidus- och soliduslinjerna.
2. Från punkterna där "tie line" skär liquidus och solidus ser man vilken komposition av vätska respektive fast ämne detta motsvarar.

Hur mycket det finns av L respektive  $\alpha$ . kan bestämmas med den s.k. hävstångsregeln (eng. "lever rule"). För att göra detta räknar man längden  $R$  och  $S$  av då två delarna, och dividerar med hela längden.

Men (**viktigt**) man bör göra det åt det motsatta hållet: alltså andelen  $L$  bestäms av längden på  $S$  och vice versa.

Alltså i exemplet ovan är relativa viktandelen av L

$$W_L = \frac{S}{R + S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L} \quad (26)$$

samt relativa andelen  $\alpha$

$$W_\alpha = \frac{R}{R + S} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L} \quad (27)$$

### X.5.2. Fasdiagrammens termodynamiska bas

Uppkomsten av fasdiagram kan alltid förstås på basen av minimering av Gibbs potential (Gibbs fria energi)  $G$  som funktion av temperaturen.

T.ex. i ett binärt fasdiagram kan fasdiagrammet för en viss temperatur  $T$  bestämmas om man känner till  $G^\alpha(x)$  för alla faser  $\alpha$  och kompositioner  $x$  vid denna temperatur.

Om man upprepar proceduren för alla  $T$ , kan hela fasdiagrammet bestämmas.

Ett exempel på hur variationen av  $G^\alpha(x, T)$  leder till ett enkelt fasdiagram:

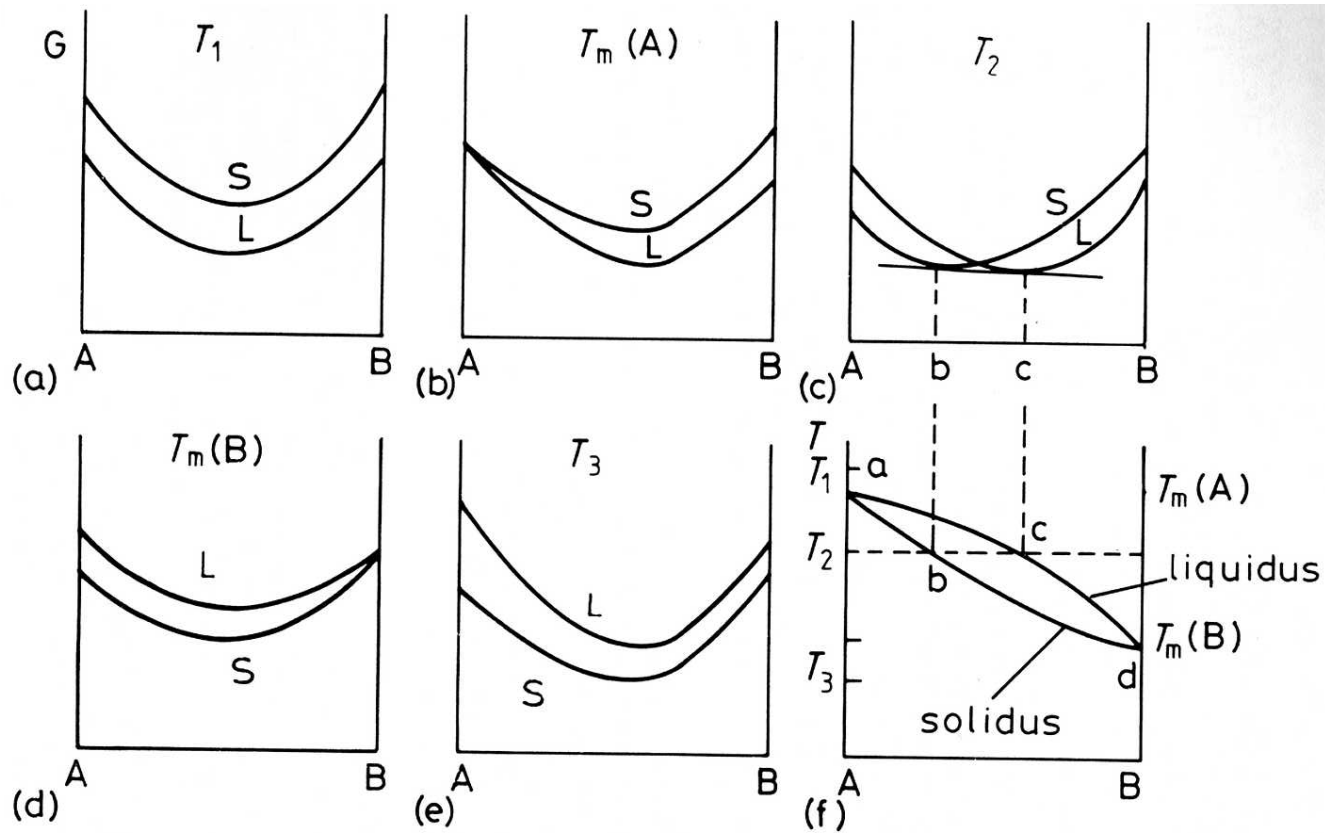


Fig. 1.29 The derivation of a simple phase diagram from the free energy curves for the liquid (L) and solid (S).

## X.6. Idealgasernas statistiska mekanik

### Kanonisk fördelning

$$\begin{aligned}
 p_r &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_r} \\
 S &= -k_B \sum p_r \ln p_r \\
 &= k_B \sum p_r [\ln Z + \beta \epsilon_r] \\
 &= k_B \ln Z + \beta k_B E \quad \text{ty} \quad E = \sum p_r \epsilon_r \\
 F &= E - TS = E - T \left[ k_B \ln Z + \underbrace{\beta k_B}_{=1/T} E \right]
 \end{aligned}$$

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z} \quad (28)$$

$$Z = e^{-\beta F} \quad (29)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\beta) \quad (30)$$

### Makrokanonisk fördelning

$$\begin{aligned}
 p_{nN} &= \frac{1}{Z_N} e^{+\beta[\mu N - \epsilon_n]} \\
 S &= -k_B \sum p_{nN} \ln p_{nN} \\
 &= -k_B \sum p_{nN} [-\ln Z_N + \beta \mu N - \beta \epsilon_n] \\
 &= k_B \ln Z_N - k_B \beta \mu \langle N \rangle + \beta k_B E \\
 \bar{N} &= \langle N \rangle = \sum p_{nN} N \\
 \implies TS &= E + k_B T \ln Z_N - \mu \bar{N} \\
 0 &= F + k_B T \ln Z_N - \mu \bar{N} \\
 F - \mu \bar{N} &\equiv \Omega
 \end{aligned}$$

$$\boxed{\Omega = -k_B T \ln Z_N} \quad (31)$$

Sambandet mellan den stora partitionsfunktionen och den stora potentialen:

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

### X.6.1. Den klassiska idealgasen

$$PV = Nk_B T$$

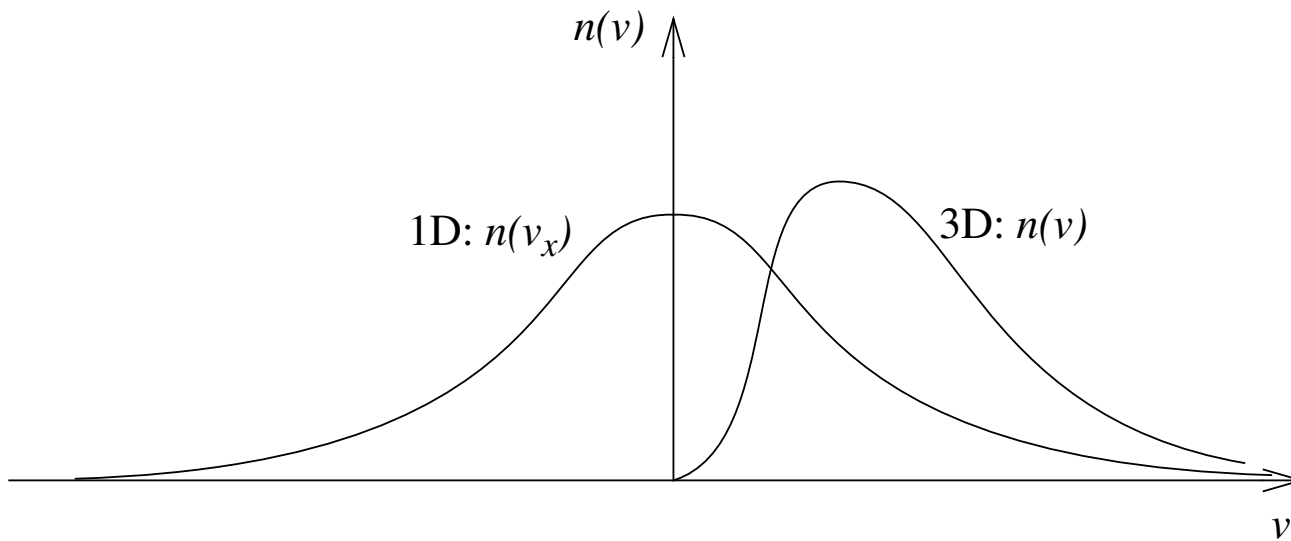
(32)

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

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

(33)

Distributionens form (enligt hastigheterna):



\_\_\_\_\_

Energien för partiklar i en idealgas:

$$E = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}Nk_B T$$

(34)

## Sackur-Tetrode-ekvationen:

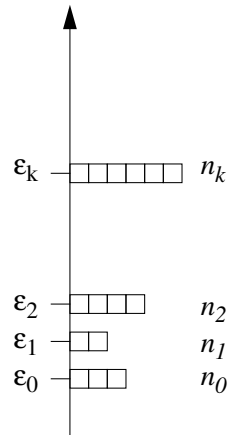
$$S = S_{int} + Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \right\} + Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk_B \ln T \quad (35)$$

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

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

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

### X.6.2. System med variabelt partikelantal



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

Tillståndsekvationen ges av

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad (36)$$

$$PV = \Omega = \sum_k \Omega_k = \sum_k -k_B T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{(\mu - \epsilon_k)n_k/k_B T} \quad (37)$$

- Fallet då gasen är tunn ger Maxwell-Boltzmann-distributionen



- Fallet då varje tillstånd kan ha godtycklig ockupation ger Bose-Einstein-distributionen
- Fallet då varje tillstånd kan ha ockupation 0 eller 1 ger Fermi-Dirac-distributionen

Medelockupationen:

$$\langle n_k \rangle = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} \quad (38)$$

**Maxwell-Boltzmann-fördelningsfunktionen:**

$$\langle n_k \rangle = e^{(\mu - \epsilon_k)/k_B T} \quad (39)$$

**Bose-Einstein-fördelningsfunktionen:**

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad (40)$$

## Fermi-Dirac-fördelningsfunktionen:

$$n_k = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} \quad (41)$$

## X.7. Svartkropsstrålning

Planck's fördelningslag:

$$dE(\nu) = \frac{8\pi hV}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (42)$$

Totala strålningsintensiteten från en svartkropp:

$$\boxed{I = \sigma T^4} \quad (43)$$

## X.8. Transportteori

Ficks lag:

$$j_n = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (44)$$

Diffusionsekvationen:

$$\nabla^2 n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{D} \frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (45)$$

## X.9. Diverse relationer och värden

---

**Volymutvidgningskoefficienten** i tre dimensioner:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (46)$$

**Isotermiska kompressibiliteten:**

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (47)$$

---

Fermi-energin:

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3} \left( \frac{3\pi^2}{g\sqrt{2}} \right)^{2/3} \quad (48)$$

---

Barometerformeln:

$$\boxed{\frac{n(h)}{n_0} = e^{-mgh/k_B T}} \quad (49)$$

---

Van der Waals tillståndsekvation för gaser:

$$\left(P + \frac{N^2}{V^2}a\right)(V - Nb) = Nk_B T. \quad (50)$$