

# Kapitel II

Termodynamikens statistiska bas

## Termodynamik vs. Statistik mekanik

- ▶ En gas består av ett stort antal atomer
- ▶ Termodynamiken beskriver gasens jämviktstillståndet med ett fåtal tillståndsvariabler
- ▶ En fullständig atomistisk beskrivning skulle kräva enorm mycket fler variabler
  - $3N + 3N$  variabler,  $N \approx N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$
- ▶ Överflödigt med information om systemets mikroskopiska tillstånd för att beskriva systemets makroskopiska tillstånd!
- ▶ Statistisk mekanik: betrakta vilka tillstånd som är mest sannolika

## Myntkastning

- ▶ Kasta ett mynt 4 gånger
- ▶ H=krona (Heads), T=klave (Tails)
- ▶ 16 möjliga utfall

HHHH

THHH    HTHH    HHTH    HHHT

TTHH    THTH    THHT    HTTH    HTHT    HHTT

TTTH    TTHT    THTT    HTTT

TTTT

## Mikrotillstånd

Varje enskilda konfiguration kallas för ett *mikrotillstånd*

## Postulat

För ett system i jämvikt är varje mikrotillstånd lika sannolika

## Myntkastning, fortsättning

- ▶ Varje konfiguration lika sannolik, HHHH lika sannolik som HTHT
- ▶ Vad vi är intresserade av är t.ex. hur många H:n och T:n vi totalt får, och inte de specifika konfigurationerna
- ▶ T.ex. hur ofta får man 2 H:n och 2 T:n, ett **makrotillstånd** för systemet

## Makrotillstånd

Ett och samma *makrotillstånd* kan realiseras av flere olika mikrotillstånd. Makrotillståndet berättar något om systemets makroskopiska betingelse

## Postulat

Av alla makrotillstånd är det makrotillstånd som observeras det som realiseras av de flesta mikrotillstånd

### Myntkastning, fortsättning

- ▶ 5 olika makrotillstånd
- ▶ Det sannolikaste utfallet är att man får 2 H:n och 2 T:n, det makrotillståndet har flest mikrotillstånd

$$\Omega(4 \text{ H:n}) = 1$$

$$\Omega(3 \text{ H:n}) = 4$$

$$\Omega(2 \text{ H:n}) = 6$$

$$\Omega(1 \text{ H:n}) = 4$$

$$\Omega(0 \text{ H:n}) = 1$$

- ▶  $\Omega(x)$  är *statistiska vikten* och ger antalet mikrotillstånd för makrotillstånd  $x$

## Myntkastning, fortsättning

- ▶ Med 4 mynt är alla 5 makrotillstånd ganska sannolika. Hur blir det då antalet kast ökas?
- ▶ Om vi gör  $N$  kast, på hur många sätt kan man få  $n$  H:n (och därmed  $N - n$  T:n)? Dvs. hur många sådana kombinationer finns det? Svar:

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N - n)!} = \binom{N}{n}$$

## Myntkastning, fortsättning

- ▶ T.ex. med  $N = 100$  kast får vi

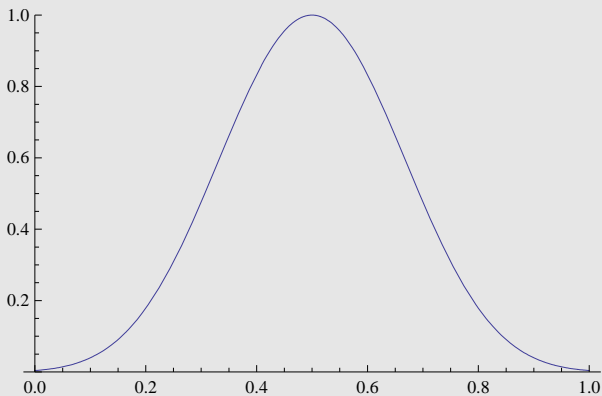
$$\text{Antal konfigurationer med 50 H:n : } \Omega(50) = \frac{100!}{50!50!} \approx 4 \cdot 10^{27}$$

$$\text{Antal konfigurationer med 53 H:n : } \Omega(53) = \frac{100!}{53!47!} \approx 3 \cdot 10^{27}$$

$$\text{Antal konfigurationer med 100 H:n : } \Omega(100) = \frac{100!}{100!0!} = 1$$

## Myntkastning, fortsättning

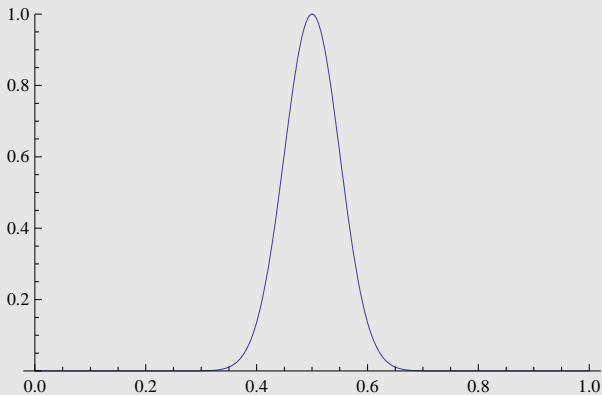
$$N = 10$$





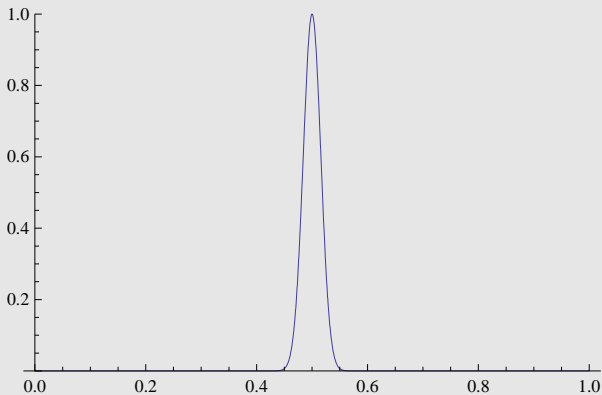
## Myntkastning, fortsättning

$$N = 100$$



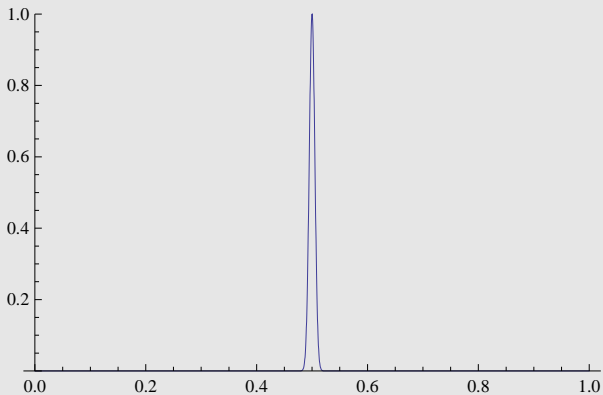
## Myntkastning, fortsättning

$$N = 1000$$



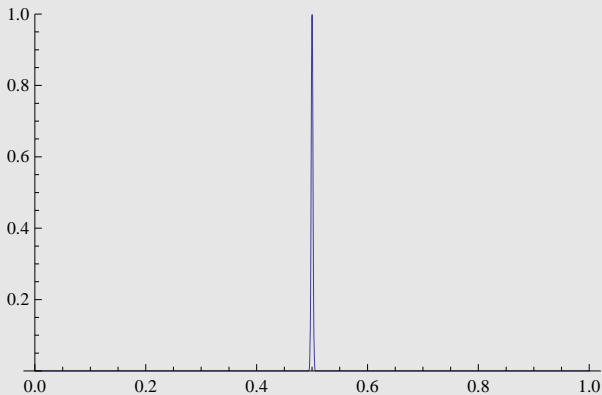
## Myntkastning, fortsättning

$$N = 10000$$



## Myntkastning, fortsättning

$$N = 100000$$



## Stora tal är jobbiga

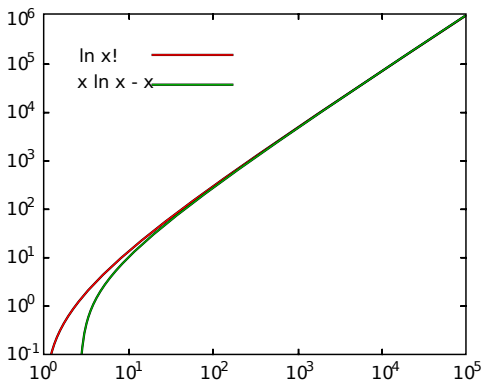
- ▶ Att behandla faktulteter av stora tal blir snabbt obekvämt
- ▶ Logaritmen av ett stort tal är mera hanterligt
  - t.ex.  $\ln(N_A) \approx 54.7549$
- ▶ Betrakta därför  $\ln(n!)$
- ▶ Detta uttryck kan approximeras med mycket användbara *Stirlings approximation*

## Stirlings approximation

$$\ln n! = n \ln n - n + \mathcal{O}(\ln n)$$

## Felet i Stirlings approximation

- ▶  $x = 100$  ger  $\ln x! \simeq 363.739$  och  $x \ln x - x \simeq 360.517$
- ▶  $x = 1000$  ger  $\ln x! \simeq 5912.128$  och  $x \ln x - x \simeq 5907.755$

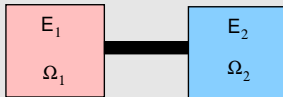


## Exempel: Mest sannolika utfallet av myntkastningen

- ▶ Hur många kronor är det mest sannolika utfallet då man gör  $N$  myntkast?
  - ▶ Antal konfigurationer med  $n$  kronor:  $\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$
  - ▶ Mest sannolika konfigurationen ges av maximet:  $\left. \frac{d}{dn} \Omega(n) \right|_{n=n_{\max}} = 0$  besvärligt!
  - ▶ Beräkna i stället  $\left. \frac{d}{dn} \ln \Omega(n) \right|_{n=n_{\max}} = 0$
- ⇒ Det mest sannolika utfallet:  $n_{\max} = N/2$

## Statistisk definition på $T$

- ▶ Betrakta två system som kan utväxla energi endast med varandra, inte omgivningen  $\Rightarrow$  totala energin konstant  $E = E_1 + E_2$ .



- ▶ Låt system 1 vara i något av de totalt  $\Omega_1(E_1)$  mikrotillstånden, och system 2 i något av mikrotillstånden med energin  $E_2$ :  $\Omega_2(E_2)$ .
- ▶ *Hela* systemet är i något av de  $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$  mikrotillståndena
- ▶ Makroskopiska jämviktstillståndet som observeras är den som maximerar mikrotillståndena
- ▶ Den mest sannolika energifördelningen är den för vilket  $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$  maximeras

$$\frac{d}{dE_1} (\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$



## Statistisk definition på $T$

- ▶ Den mest sannolika energifördelningen ges av

$$\frac{d \ln \Omega_1}{dE_1} = \frac{d \ln \Omega_2}{dE_2}$$

- ▶ Det som ju blir lika för två system i termisk kontakt är temperaturen!

## Statistiska temperaturens definition

$$\frac{1}{k_B T} \equiv \beta = \frac{d \ln \Omega}{dE}$$

## Entropin $S$

- ▶ Notera, att vid jämvikt maximeras  $\Omega_1 \Omega_2$  eller  $\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2$
- ▶ Storheten  $S = k_B \ln \Omega$  är **entropin**. Vi får  $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$



## Termodynamikens 2:a huvudlag

- ▶ Partiklarna och energin i isolerade system distribueras på så sätt att systemet hamnar i det tillstånd (eller mycket nära det) där  $\Omega$  maximeras
- ▶ Eller: eftersom det finns så överväldigt många mikrotillstånd för  $\Omega = \Omega_{\max}$  är sannolikheten att hitta systemet i något mikrotillstånd som motsvarar ett annat makrotillstånd försvinnande litet
- ▶ Systemet kan sägas sträva mot jämviktstillståndet, men det är helt enkelt en följd av den överväldigande sannolikheten och inte en "medveten" process
- ▶  $\Omega \rightarrow \Omega_{\max} \Leftrightarrow \ln \Omega \rightarrow \ln \Omega_{\max}$

## Termodynamikens 2:a huvudlag

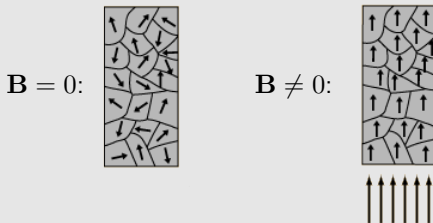
Entropin i ett isolerat system kan endast öka och antar då systemet nått jämvikt sitt maximala värde

## Hur beräkna termodynamiska storheter?

1. Bestäm  $\Omega$  för systemet
2. Beräkna entropin  $S = k_B \ln \Omega$  och skriv den som funktion av energin  $E$
3. Beräkna temperaturen  $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$
4. Från den anhållna  $T = T(E, \dots)$ , lös ut  $E = E(T, \dots)$
5. Beräkna  $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$  etc.

## Exempel: statistisk beskrivning av två-nivå paramagnet

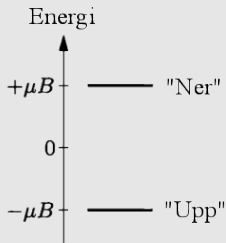
- ▶ Alla material reagerar på något sätt på yttre magnetfält  $\mathbf{B}$ , ty varje partikel (atom/molekyl) känner av ett vridmoment p.g.a  $\mathbf{B}$  som försöker få partikelns magnetiska moment  $\boldsymbol{\mu}$  att riktas i magnetfältets riktning
  - Analogi: Kompassnålen i en kompass
- ▶ En *paramagnet* är ett material där magnetiska momenten riktar sig parallellt med ett yttre påslagat  $\mathbf{B} \Rightarrow$  materialet magnetiseras



- ▶ Energin:  $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$

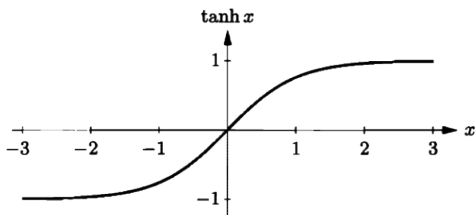
## Exempel: statistisk beskrivning av två-nivå paramagnet

- ▶ Klassiskt kan  $\mu$  vara riktad åt vilket håll som helst m.a.p.  $\mathbf{B}$ 
  - t.ex. kompassnålen
- ▶ För atomer/molekyler är kvantmekaniken mera korrekt och säger att endast vissa riktningar är tillåtna
- ▶ För spinn-1/2 partiklar är endast två riktningar tillåtna: parallellt med fältet ("upp") och antiparallellt med fältet ("ner")
- ▶ Låt  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$ ,  $\mu_{\uparrow} = \mu\mathbf{e}_z$ ,  $\mu_{\downarrow} = -\mu\mathbf{e}_z$
- ▶ Energierna för upp- och ner-tillstånden:  $\epsilon_{\uparrow} = -\mu B$ ,  $\epsilon_{\downarrow} = \mu B$
- ▶ Magnetfältet ger en energetisk preferens för upp-tillståndet: krävs en energi  $2\mu B$  att vända ett moment från  $\uparrow$  till  $\downarrow$



## Exempel: statistisk beskrivning av två-nivå paramagnet

- ▶  $N$  partiklar,  $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \Rightarrow N_{\downarrow} = N - N_{\uparrow}$
- ▶ Totala energin  $E = \epsilon_{\uparrow}N_{\uparrow} + \epsilon_{\downarrow}N_{\downarrow} = \mu B(N - 2N_{\uparrow})$  konstant  
 $\Rightarrow N_{\uparrow} = \frac{1}{2}(N - \frac{E}{\mu B})$
- ▶  $\Omega = \frac{N!}{N_{\uparrow}!N_{\downarrow}!}$ , Stirling  $\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = \frac{k_B}{2\mu B} \ln \frac{N - \frac{E}{\mu B}}{N + \frac{E}{\mu B}}$
- ▶ Löser ut  $E = E(T, \dots) \Rightarrow E = -N\mu B \tanh(\beta\mu B)$
- ▶ Magnetisationen  $M = \mu_{\uparrow}N_{\uparrow} + \mu_{\downarrow}N_{\downarrow} = -\frac{E}{B} = N\mu \tanh(\beta\mu B)$

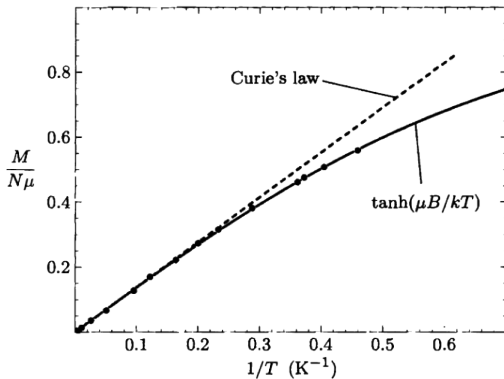
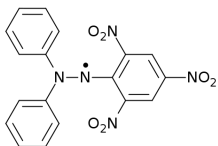


## Exempel: statistisk beskrivning av två-nivå paramagnet

- ▶ Betrakta magnetisationen då  $x \equiv \beta\mu B \ll 1$
- ▶  $\tanh x = x - \frac{x^3}{3} + \dots$
- ▶ Magnetisationen  $M = N\mu \tanh(\beta\mu B) \simeq N\mu(x - \frac{x^3}{3} + \dots)$
- ▶  $M \simeq \frac{N\mu^2}{k_B} \frac{B}{T}$  då  $\beta\mu B \ll 1$
- ▶ Detta är (Pierre) **Curies lag** för paramagneter!
- ▶ För  $x \rightarrow \infty$  :  $\tanh x \rightarrow 1 \Rightarrow M \rightarrow N\mu$  dvs. alla magnetiska moment riktade längs med magnetfältet



## Magnetisationen för radikalen DPPH

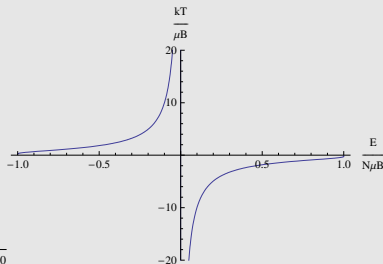
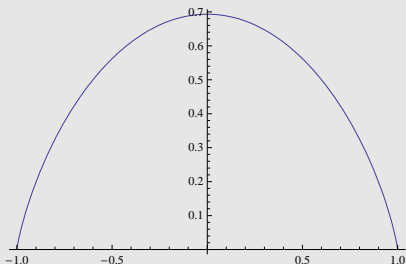


## Negativ temperatur

- ▶ Entropin för två-nivå paramagneten ( $\eta = E/N\mu B$ )

$$S/Nk_B = \ln 2 + \frac{1}{2}(\eta - 1) \ln(1 - \eta) - \frac{1}{2}(\eta + 1) \ln(1 + \eta)$$

- ▶  $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$  dvs. temperaturen blir negativ då  $\eta > 0$ !
- ▶  $T = \infty$ : hälften av partiklarna  $\downarrow$ ,  $T < 0$ : mer än hälften  $\downarrow \Rightarrow$  ett system med  $T < 0$  är mer energetisk än ett med  $T = \infty$
- ▶  $T < 0$  möjligt endast då energin har ett ändligt största värde

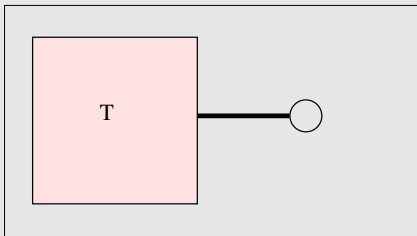


## Problem..

- ▶ Även om den statistiska metoden som beskrivits fungerar i princip, blir den mycket svårtillämpad i praktiken
- ▶ Orsak: mycket svårt att bestämma  $\Omega$  för mera komplicerade system, endast ett fåtal exempel kan lösas analytiskt
- ▶ Ofta är vi inte intresserade av ett isolerat system, utan ett system som växelverkar med ett varmebad
- ▶ Eller: intresserade av att fixera  $T$  men inte  $E$

## System i jämvikt med värmebad

- ▶ Betrakta ett system som består av ett värmebad med temperaturen  $T$  samt ett litet delsystem.
- ▶ Totala systemet är isolerat från omgivningen



- ▶ Låt delsystemet bestå av en enda partikel som har ett visst antal tillåtna energinivåer, och låt energin då partikeln är i tillståndet  $s$  vara  $E_s$
- ▶ Anta att det för varje energinivå finns endast ett mikrotillstånd, dvs.  $\Omega_{DS}(E_s) = 1$
- ▶ Totala energin fixerad:  $E = E_{VB} + E_s$ ,  $E_{VB} \gg E_s$

## System i jämvikt med värmebad

- ▶ Uppgift: Vad är sannolikheten att hitta partikeln i tillståndet  $s$  då delsystemet är i jämvikt med värmebadet med temperaturen  $T$ ?
- ▶  $p(s) = ?$
- ▶ Då partikeln är på nivån  $s$  har den energin  $E_s$ . Värmebadet är då i ett av mikrotillståndet med energin  $E - E_s$ . Sannolikheten för detta är

$$p(s) = \frac{\Omega_{VB}(E - E_s)\Omega_{DS}(E_s)}{\Omega_{TOT}}$$

## System i jämvikt med värmebad

- ▶ Eftersom  $E \gg E_s$  kan vi expandera  $\ln \Omega_{VB}(E - E_s)$
- ▶  $f(x) = f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 f''(x_0) + \dots$
- ▶ I detta fall  $f(x) = \ln \Omega(x)$  och  $x = E - E_s$
- ▶ Vi expanderar kring  $E$  eftersom  $E - E_s \approx E$ , dvs.  $x_0 = E$
- ▶ Detta ger

$$\begin{aligned}
 \ln \Omega(E - E_s) &= \ln \Omega(E) - E_s \left. \frac{d \ln \Omega(x)}{dx} \right|_E + E_s^2 \left. \frac{d^2 \ln \Omega(x)}{dx^2} \right|_E + \dots \\
 &= \ln \Omega(E) - E_s \frac{d \ln \Omega(E)}{dE} + E_s^2 \frac{d^2 \ln \Omega(E)}{dE^2} + \dots \\
 &= \ln \Omega(E) - E_s \beta + E_s^2 \frac{d\beta}{dE} + \dots
 \end{aligned}$$

## System i jämvikt med värmebad

- ▶ Negligerar termer av högre ordning

$$\Omega(E - E_s) = e^{\ln \Omega(E) - E_s \beta} = \Omega(E) e^{-E_s \beta}$$

- ▶ Sannolikheten blir då

$$p(s) = \frac{\Omega(E) e^{-E_s \beta}}{\Omega_{TOT}}$$

dvs.  $p(s) \propto e^{-E_s \beta}$

- ▶ Sannolikheten är proportionell mot **Boltzmannfaktorn**  $e^{-\beta E_s}$
- ▶ Betecknar normalisationsfaktorn med  $1/Z$

## Boltzmannfördelningen

$$p(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(s)}$$

där  $Z$  är **partitionsfunktionen**



## Hur bestämma $Z$ ?

- ▶  $p$  är en *sannolikhet*  $\Rightarrow$  totala sannolikheten att hitta systemet i något tillstånd måste vara 1

$$1 = \sum_s p(s) = \sum_s \frac{1}{Z} e^{-\beta E(s)} = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-\beta E(s)}$$

## Partitionsfunktionen

$$Z = \sum_s e^{-\beta E(s)}$$

är summan av alla Boltzmannfaktorer ("Zustandsumme")

## Medelvärden

- ▶ Då vi vet sannolikheterna för de olika tillstånden som delsystemet kan vara i, kan vi beräkna medelvärdet för någon egenskap  $X$ 
  - Betrakta t.ex. ett fall där delsystemet har tre olika energinivåer:  $E_0 = 0 \text{ eV}$ ,  $E_1 = 4 \text{ eV}$ ,  $E_2 = 7 \text{ eV}$  och det finns 5 atomer i delsystemet. Låt två vara i grundtillståndet, två i 4 eV tillståndet och en i 7 eV tillståndet
  - Medeltalet för energin:

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \frac{0 \text{ eV} \cdot 2 + 4 \text{ eV} \cdot 2 + 7 \text{ eV} \cdot 1}{5} \\
 &= 0 \text{ eV} \cdot \frac{2}{5} + 4 \text{ eV} \cdot \frac{2}{5} + 7 \text{ eV} \cdot \frac{1}{5} \\
 &= E_0 p_0 + E_1 p_1 + E_2 p_2
 \end{aligned}$$

## Medelvärdet

$$\langle X \rangle = \sum_s X(s) p(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s) e^{-\beta E(s)}$$

## Termodynamiska storheter

- ▶ Alla termodynamiska storheter kan beräknas från partitionfunktionen  $Z$ !
- ▶ T.ex.

$$U = \langle E \rangle = -\frac{d \ln Z}{d\beta}$$

$$C_V = k_B T \left[ 2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + T \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V \right]$$

## Exempel: två-nivå paramagnet

- ▶ Från tidigare hade vi  $\epsilon_{\uparrow} = -\mu B$  och  $\epsilon_{\downarrow} = \mu B$
- ▶ Partitionsfunktionen

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} = e^{-\beta \epsilon_{\uparrow}} + e^{-\beta \epsilon_{\downarrow}} = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} = 2 \cosh(\beta \mu B)$$

- ▶ Sannolikheten för "upp"-tillståndet:  $p_{\uparrow} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_{\uparrow}} = \frac{1}{Z} e^{\beta \mu B}$   
och för "ner"-tillståndet:  $p_{\downarrow} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_{\downarrow}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mu B}$
- ▶ Energins medelvärde

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_s E_s p_s = \epsilon_{\uparrow} p_{\uparrow} + \epsilon_{\downarrow} p_{\downarrow} = \frac{\mu B}{Z} (-e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}) \\ &= \frac{-\mu B}{2 \cosh(\beta \mu B)} (e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}) = -\mu B \tanh(\beta \mu B) \end{aligned}$$

- ▶ Samma som tidigare (för en partikel)!

## Degeneration

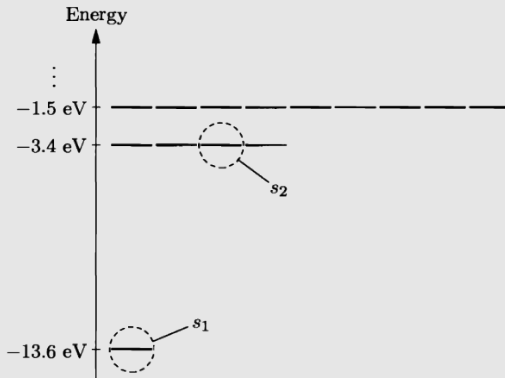
- ▶ I flera fall är energinivåerna *degenererade*, dvs. det finns flera oberoende tillstånd för varje energinivå.
- ▶ Exempel: väteatomens energinivåer ges av

$$E_n = \frac{-13.6\text{eV}}{n^2}$$

För varje huvudkvanttal  $n$  finns det dessutom kvanttalen  $l = 0, 1, \dots, n - 1$  samt  $m = -l, \dots, l$ . Väteatomens tillstånd beskrivs av dessa tre kvanttal (vågfunktionen  $\psi_{nlm}$ ),

- ▶ T.ex då  $n = 2$  är tillståndets energi  $E_2 = -3.4$  eV, och det finns fyra oberoende tillstånd med denna energi:  $\psi_{200}, \psi_{21-1}, \psi_{210}, \psi_{211}$

## Degeneration



## Degeneration

- ▶ Betrakta då en modifierad väteatom som endast har två första energinivåerna.  $n = 1$  har ett tillstånd, medan  $n = 2$  har fyra men med samma energi. Detta måste tas i beaktande då man beräknar  $Z$
- ▶ Partitionsfunktionen är summan av alla tillstånd:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_s e^{-\beta E_s} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_2} \\ &= e^{-\beta E_1} + 4e^{-\beta E_2} = g(E_1)e^{-\beta E_1} + g(E_2)e^{-\beta E_2} \end{aligned}$$

## Degeneration

$$\begin{aligned} Z &= \sum_s g(E_s)e^{-\beta E_s} \\ p(s) &= \frac{1}{Z}g(E_s)e^{-\beta E_s} \end{aligned}$$

## Mikrokanoniska eller $NVE$ ensemblen

- ▶ Isolerat system
- ▶ Partikelantalet  $N$ , energin  $E$  och volymen  $V$  fixerade
- ▶ Sannolikheten för mikrotillstånd  $s$ :  $p(s) = 1/\Omega$
- ▶  $\Omega$  statistiska vikten eller mikrokanoniska partitionsfunktionen
- ▶  $S = k_B \ln \Omega$
- ▶  $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$



## Kanoniska eller $NVT$ ensemblen

- ▶ System i termisk kontakt med värmebad med temperaturen  $T$
- ▶ Partikelantalet  $N$ , temperaturen  $T$  och volymen  $V$  fixerade
- ▶ Sannolikheten för mikrotillstånd  $s$ :  $p(s) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}$
- ▶  $Z$  kanoniska partitionsfunktionen
- ▶  $\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_s E_s e^{-\beta E_s}$