

Kapitel IV

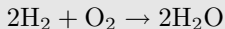
Partikeltalet som termodynamisk variabel

&

faser

Kemiska potentialen

- ▶ I många system kan inte partikelantalet antas vara konstant så som vi hittills antagit
- ▶ Ett exempel är kemiska reaktioner, t.ex.



Antalet partiklar (molekyler) minskar

- ▶ Tänk då att vi sätter till en partikel i systemet
- ▶ Detta leder till att inre energin förändras med en storlek μ
- ▶ μ är den sk. **kemiska potentialen**, $[\mu] = \text{J}$
- ▶ Då partikelantalet förändras med antalet dN förändras inre energin totalt med μdN

Fundamentala termodynamiska relationen (2)

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

Om S och V hålls konstant har vi då

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Vanligtvis är $\mu < 0$

Observera att potentialernas H, F och G differentier ändras, således kan vi också beräkna kemiska potentialen utgående från dem:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T}$$

Betydelsen av μ

- ▶ I ett isolerat system är det ökningen av entropin som gör att systemet drivs mot jämvikt
- ▶ Betrakta $S = S(U, V, N)$ (FTR). Differentialen är

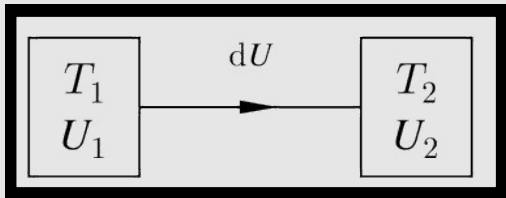
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} dN.$$

- ▶ Jämförelse med FTR ger

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

Betydelsen av μ

- ▶ Betrakta två system isolerade från omgivningen som kan utbyta värme sinsemellan



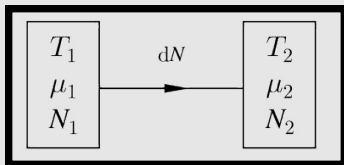
- ▶ Om system 1 förlorar energin dU måste system 2 få energin dU
- ▶ Entropiförändringen är

$$dS = \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) dU \geq 0$$

- ▶ Då $T_1 > T_2$ är $dU > 0$: energi överförs från 1 till 2
- ▶ Som väntat nås jämvikt då $T_1 = T_2$

Betydelsen av μ

- ▶ Betrakta istället två system isolerade från omgivningen som kan utbyta partiklar sinsemellan



- ▶ Om system 1 förlorar dN partiklar måste system 2 få dN partiklar
- ▶ Entropiförändringen är

$$dS = \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN \geq 0$$

- ▶ Om $\mu_1 > \mu_2$ och vi antar att $T_1 = T_2$ är $dN > 0$: partiklar överförs från 1 till 2
- ▶ Jämvikt nås då $\mu_1 = \mu_2$

Betydelsen av μ

- ▶ Partiklar flöder från systemet med högre μ till systemet med lägre μ
- ▶ *Kemiska potentialen spelar samma roll för partikelutbyte som $1/T$ spelar för värmeutbyte*

Stora potentialen

$$\Phi = F - \mu N$$

Ofta används också bokstaven Ω

Egenskaper

- ▶ $d\Phi = -pdV - SdT - Nd\mu$
- ▶ Naturliga variablerna T, V, μ : $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$

$$p = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu}, \quad S = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{V, \mu}, \quad N = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

Stora potentialen och tillståndsekvationen

- ▶ Genom att använda resultatet ovan får vi

$$\begin{aligned}\Phi &= F - \mu N = F - G = F - (H - TS) \\ &= U - TS - (U + pV - TS) = -pV\end{aligned}$$

- ▶ Alltså stora potentialen ger tillståndsekvationen direkt!

$$\Phi = -pV$$

Flere olika typer av partiklar

I diskussionen ovan antog vi att det endast finns en typ av partiklar. Om vi tillåter flere typer, kan samma analys upprepas och ekvationerna generaliseras. Vi får då:

Termodynamikens fundamentala relation (3)

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

Differentialen av termodynamiska potentialerna ändras på motsvarande sätt!

Faser och fastransitioner

- ▶ En **fas** är en samling materia som har homogena fysikaliska och kemiska egenskaper
 - Is, vatten och vattenånga är olika faser av H_2O
- ▶ Fasen avgränsas mot andra delar av systemet av en yta genom vilken egenskaperna förändras diskontinuerligt
- ▶ Fas är ett mera specifikt begrepp än *aggregationstillstånd*
 - Grafit och diamant är bägge kol i fasta tillståndet, men är i olika fas
- ▶ I en **fastransition** övergår en fas till en annan
- ▶ Övergången från en fas till en annan är i allmänhet mycket abrupt
- ▶ Ett (jämvikts) **fasdiagram** visar omständigheterna under vilka olika faser kan existera i jämvikt

Latent värme

- ▶ För att öka temperaturen för ett ämne krävs det värme
- ▶ Mängden värme som behövs kan beräknas mha värmekapaciteten

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$$

där X är restriktionen som gäller (t.ex. konstant P , V eller B)

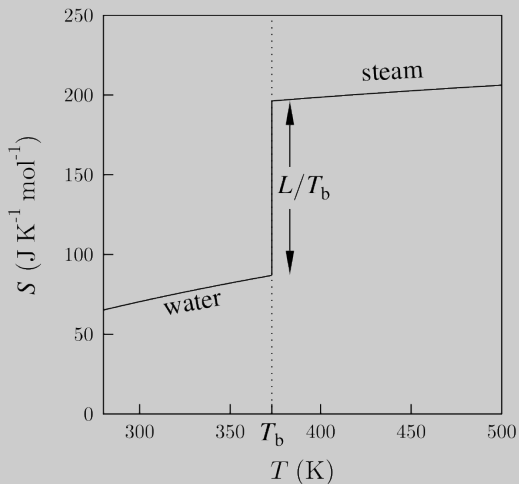
- ▶ För att övergå från ett fas till en annan visar det sig att det ofta krävs att en överlops värme, sk. **latent värme** L , måste tillföras:

$$L = \Delta Q_{\text{rev}} = T(S_2 - S_1)$$

där S_i är entropin i fas i .

- ▶ Värmekapaciteten som funktion av temperaturen kommer att ha en pik vid temperaturen T

Exempel: entropin för övergången av vatten till vattenånga

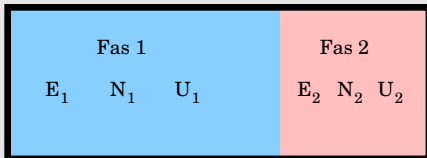


Fasjämvikt

Vilka är kriterierna för att två faser är i jämvikt?

Fasjämvikt för isolerat system

- ▶ Betrakta ett isolerat system (med en komponent) där två faser är i jämvikt



- ▶ Totala inre energin $U = U_1 + U_2$, totala volymen $V = V_1 + V_2$ och totala partikelantalet $N = N_1 + N_2$ konstant

Fasjämvikt för isolerat system

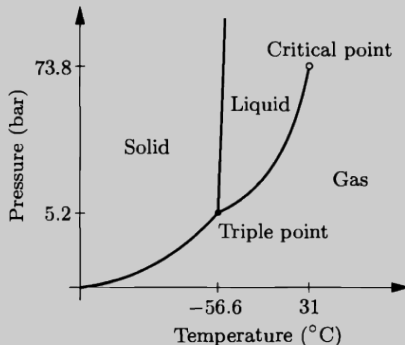
- ▶ Entropins $S = S_1 + S_2$ förändring skall vara noll vid jämvikt:

$$\begin{aligned}
 0 = dS &= \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} \right] dU_1 \\
 &+ \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2, N_2} \right] dV_1 \\
 &+ \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{U_1, V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{U_2, V_2} \right] dN_1
 \end{aligned}$$

- ▶ Varje parentes är skilt lika med noll: första ger $T_1 = T_2$, andra ger $p_1 = p_2$ och tredje ger $\mu_1 = \mu_2$
- ▶ *I fasjämvikt har bägge faserna samma kemiska potential*

Två coexisterande faser i jämvikt har samma kemiska potential, $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \Rightarrow$ Ekvationen definierar en kurva, *fasjämviktskurvan*, i (p, T) -planet.

Exempel: fasdiagram för CO_2



OBS: Endast skematisk, inte i proportion!

Fasdiagram

- ▶ Fasjämviktskurvan fördelar (p, T) -planet i olika regioner där den ena fasen är det stabila jämviktstillståndet
- ▶ Endast på fasjämviktskurvan kan två faser coexistera i jämvikt
- ▶ *Sublimationskurvan*: gas och fast form i jämvikt
- ▶ *Ångtryckskurvan*: vätska och gas i jämvikt
- ▶ *Smältningskurvan*: vätska och fast form i jämvikt

Trippelpunkten

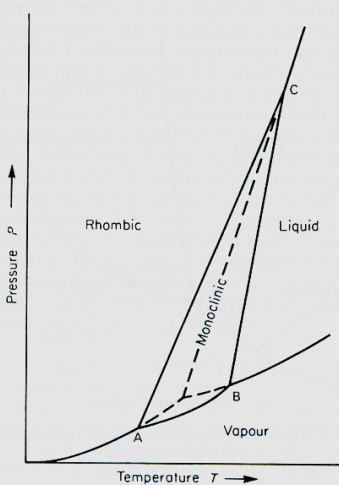
- ▶ Det är möjligt för fler än två faser att vara i jämvikt samtidigt
- ▶ Vi får då

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p)$$

vilket definierar en punkt i (p, T) -planet, *trippelpunkten*

- ▶ Trippelpunkten är en punkt där tre fasjämviktskurvor korsar
- ▶ Ett en-komponentsystem kan ha högst tre coexisternade faser
- ▶ Men ett sytem med flera allotropa former (kristallstrukturer) kan ha flera trippelpunkter

Fasdiagram för svavel



Rombisk

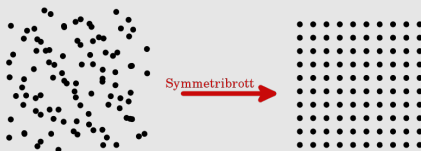


Monoklinisk



Kritiska punkten

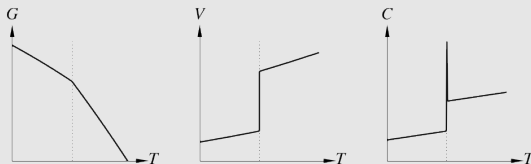
- ▶ Vid tillräckligt höga temperaturer och tryck försvinner den klara distinktionen mellan gas och vätska
- ▶ Detta sker vid den *kritiska punkten* T_c
- ▶ För $T > T_c$ sker det alltså ingen fastransition, eftersom ämnet är i samma fas
- ▶ Genom att "gå runt" kritiska punkten kan man få ämnet att gradvis övergå från vätska till gas (eller tvärtom) utan en abrupt fastransition
- ▶ Smältningskurvan har ingen kritisk punkt!
- ▶ Detta kan motiveras med att symmetrierna i systemet inte kan ändras gradvis, det sker ett symmetribrott



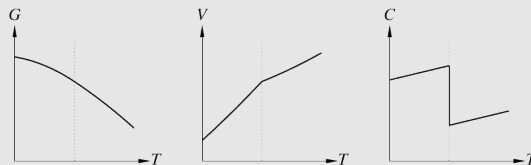
Klassifikation av fastransitioner

- ▶ Från tidigare: $(\frac{\partial G}{\partial T})_{N,V} = -S$, $(\frac{\partial G}{\partial P})_{N,T} = V$, $C_X = T (\frac{\partial S}{\partial T})_X$
- ▶ För en n :te ordningens fastransition är n :te derivatan av G (eller μ) diskontinuerlig

Fastransition av första ordningen



Fastransition av andra ordningen



Clausius-Clapeyron ekvationen

- ▶ Vi vill finna en ekvation som beskriver fasjämviktskurvan i (p, T) -planet. Om vi kan bestämma $\frac{dp}{dT}$ så kan vi åstadkomma detta
- ▶ På jämviktskurvan i punkten (p, T) har vi $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$
- ▶ Om vi rör oss längs med jämviktskurvan med dp och dT har vi fortfarande att kemiska potentialerna är lika:

$$\mu_1(p + dp, T + dT) = \mu_2(p + dp, T + dT)$$

- ▶ Dvs. $d\mu_1 = d\mu_2$ längs med kurvan
- ▶ Från detta fås **Clausius-Clapeyron ekvation**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta(S/N)}{\Delta(V/N)} = \frac{L}{T\Delta V}$$

där L är latent värmen. Notera att sista likheten gäller då *substansmängden är densamma i de två faserna*

Exempel: vattnets kokpunkt

- ▶ Antar att vattenångan är en idealgas, $V_{\text{gas}} \gg V_{\text{vatten}}$ samt att latent värmen vid övergången L (ångbildningsvärmen) konstant
- ▶ Detta ger

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{Nk_B}{L} \ln \frac{p}{p_0}$$

- ▶ Jämförelse med experiment för 1 kg vatten (här användes specifika ångbildningsvärmets $l = 2.257 \cdot 10^6$ J/kg vid 373 K och 1 bar):

P (bar)	Beräknat värde ($^{\circ}\text{C}$)	Experiment [CRC] ($^{\circ}\text{C}$)
0.1	44.2	45.82
0.3	68.6	69.11
0.5	81.2	81.34
1.5	111.9	111.38
2.0	120.9	120.24

Statistiska mekaniken och N

- ▶ Då vi diskuterat termodynamikens statistiska bas har vi hittills antagit ett fixerat partikelantal
- ▶ Uppgift: generalisera kanoniska fördelningen för att inkludera effekter från ett variabelt antal partiklar

- ▶ Betrakta ett litet delsystem med den fixerade volymen V och energin ϵ som består av N partiklar
- ▶ Låt delsystemet vara i kontakt med en reservoar med energin $U - \epsilon$ och partikeltalet $\mathcal{N} - N$. U och \mathcal{N} är det sammansatta isolerade systemets inre energi och partikelantal
- ▶ Reservoarens entropi kan serieutvecklas med hjälp av en Taylorserie:

$$\begin{aligned}
 S(U - \epsilon, \mathcal{N} - N) &= S(U, \mathcal{N}) - \epsilon \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\mathcal{N}, V} - N \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{N}} \right)_{U, V} + \dots \\
 &= S(U, \mathcal{N}) - \frac{1}{T} (\epsilon - \mu N) + \dots
 \end{aligned}$$

- ▶ Sannolikheten att delsystemet är vid det specifika tillståndet:

$$P(\epsilon, N) \propto \Omega(U - \epsilon, \mathcal{N} - N) = e^{S(U - \epsilon, \mathcal{N} - N)} \propto e^{-\beta(\epsilon - \mu N)}$$

Makrokanoniska fördelningen

$$P(E_i, N_i) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\beta(\mu N_i - E_i)}$$
$$\mathcal{Z} = \sum_{E_i, N_i} e^{\beta(\mu N_i - E_i)}$$

Hur kvantifiera information?

- ▶ Betrakta följande sanna satser:
 1. Newtons födelsedag infaller en viss dag på året
 2. Newtons födelsedag infaller på den senare hälften av året
 3. Newtons födelsedag infaller på den 25:te dagen i en månad
- ▶ Sannolikheterna att satserna är sanna om man inte har någon annan tillgänglig information: $P_1 = 1$, $P_2 = 1/2$, $P_3 = 12/365$.
- ▶ Desto större sannolikhet att satsen är sann, desto mindre information innehåller den
- ▶ Om du är given sats 2 och 3 tillsammans, är sannolikheten att den är sann är $6/365 = P_2 \cdot P_3$, dvs. multiplikativ
- ▶ Information är dock additiv

Informationsmängden Q

$$Q = -C \log_n P$$

där C är en konstant som beror på vilken logaritmiska bas n man använder

Om vi har $C = 1$ och $n = 2$ mäts informationsmängden i bitar

Exempel: tärningskast

- ▶ Varje siffra lika sannolik: $P_i = 1/6$. Informationen $Q_i = \log_2 6 \approx 2.58$.
- ▶ Om tärningen inte är rättvis, t.ex. $P_1 = P_2 = P_3 = P_4 = P_5 = 1/10$ och $P_6 = 1/2$ är informationsmängden $Q_1 = \log_2 10 \approx 3.3$ medan $Q_6 = \log_2 2 = 1$

Om vi har ett antal satser med sannolikheterna P_i och informationsmängderna $Q_i = -C \log_n P_i$ kan vi beräkna medelvärdet av informationsmängden

Informationsmedelvärdet

$$\langle Q \rangle = \sum_i Q_i P_i = -C \sum_i P_i \log_n P_i$$

Exempel: tärningskast

- ▶ För rättvis tärning: $\langle Q \rangle = \log_2 6 \approx 2.58$
- ▶ För exemplet med orättvis tärning:
 $\langle Q \rangle = 1/2 \log_2 10 + 1/2 \log_2 2 = \log_2 \sqrt{(20)} \approx 2.16$

Informationsmedelvärdet anger hur mycket mera information man får i medeltal genom att utföra en mätning av någon storhet. Eller: graden av osäkerhet vi har om en storhet före en mätning

Entropi och informationsmedelvärdet

Om vi sätter $C = k_B$ och använder naturliga logaritmen ($n = e$) får vi *Gibbs uttryck för entropin*, dvs. entropin är ett mått på graden av osäkerhet vi har om systemet

Gibbs entropi

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

Mikrokanoniska entropin

Ett system med Ω mikrotillstånd, vardera med sannolikheten $P_i = 1/\Omega$
 $\Rightarrow S = k_B \ln \Omega$

Kanoniska fördelningen

- ▶ Uppgift: hitta P_i för vilket gäller att $\sum P_i = 1$ samt $\sum P_i E_i = U$ som maximerar $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$.
- ▶ Lösning: $P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$

Entropin i kanoniska fördelningen

- ▶ $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$ och $P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$
- ▶ Vi får $S = k_B \ln Z + \beta k_B U$
- ▶ Eftersom $F = U - TS$ får vi $F = -k_B T \ln Z$

Kanoniska partitionsfunktionen

$$Z = e^{-\beta F}$$

Entropin i makrokanoniska fördelningen

- ▶ $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$ och $P_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\beta(\mu N_i - E_i)}$
- ▶ Vi får $S = k_B \ln \mathcal{Z} + \frac{U}{T} - \frac{\mu}{T} N$
- ▶ Eftersom $\Phi = F - \mu N = U - TS - \mu N$ får vi $\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Z}$

Makrokanoniska partitionsfunktionen

$$\mathcal{Z} = e^{-\beta\Phi}$$