

X. *Repetitia mater studiorum*

X.2. Olika processer

En reversibel process är en makroskopisk process som sker så långsamt i jämförelse med systemets interna relaxationstider τ 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.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 ojämvikt. Detta är möjligt om någon process av intresse sker under tidsskalor $\tau_{\text{intressant}} \gg \tau_{\text{förflyttning till jämvikt}}$

X.3. Grundlagarna

X.3.1. Första grundlagen

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

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

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.3.2. 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

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 spinsystem $N/2$ där N är hela antalet tillstånd):

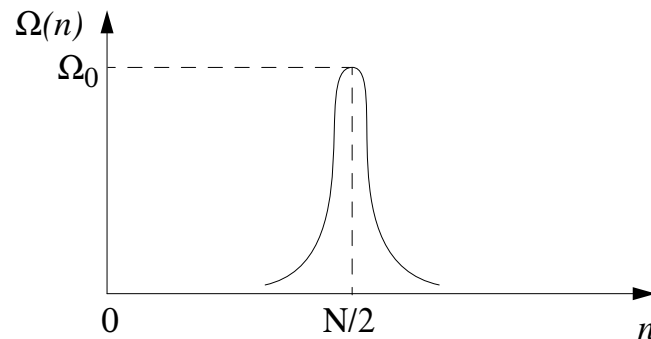
Detta leder till att entropin alltid maximeras i ett slutet system.

Temperaturens statistiska definition:

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

Tryckets statistiska definition:

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



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

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

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
μVT	–	Makrokanonisk

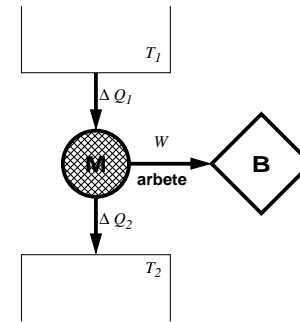
I makrokanoniska systemet gäller:

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

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

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 .

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

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

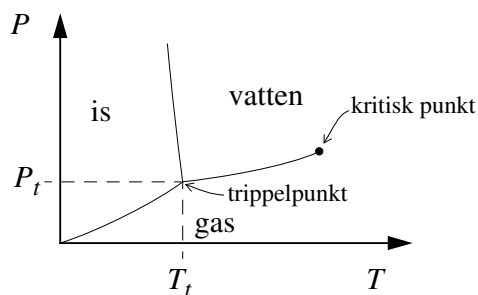
Fasjämvikt definieras av

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

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

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

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



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

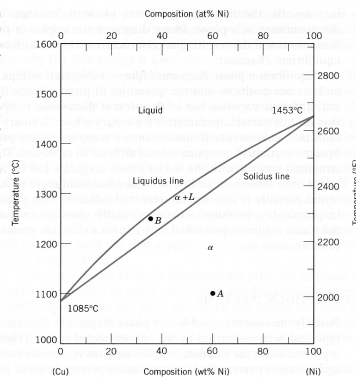
$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \quad (25)$$

där L är det latent värmets för en fasövergång.

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

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.

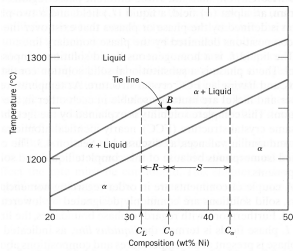


- Övre delen är en helt blandad vätska (L)
- Nedre delen är den så kallade α -fasen, där Cu och Ni är slumpmässigt blandade i en viss gitterstruktur. En dylik fas kallas **isomorf**.

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 α -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°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 α . 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.

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 α 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:

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 α

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

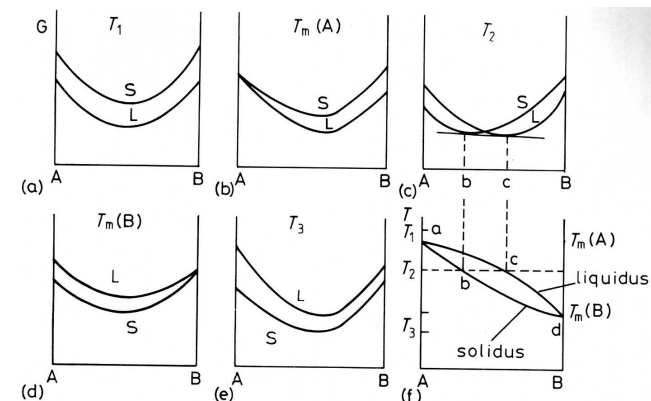


Fig. 1.29 The derivation of a simple phase diagram from the free energy curves for the liquid (L) and solid (S).

X.6. Idealgasernas statistiska mekanik

X.6.1. Den klassiska idealgasen

$$PV = Nk_B T \quad (32)$$

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

$$n(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{V} \frac{\sqrt{E}}{(k_B T)^{3/2}} e^{-E/k_B T} dE \quad (33)$$

Distributionens form (enligt hastigheterna):

Kanonisk fördelning

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

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

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

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

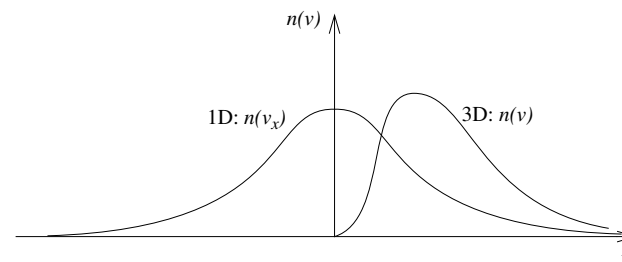
Makrokanonisk fördelning

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

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

Sambandet mellan den stora partitionsfunktionen och den stora potentialen:

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



Energien för partiklar i en idealgas:

$$E = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} N k_B T \quad (34)$$

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.

- 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:

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

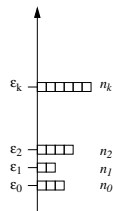
Maxwell-Boltzmann-fördelningsfunktionen:

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

Bose-Einstein-fördelningsfunktionen:

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

X.6.2. System med variabelt partikelantal



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

Tillståndsekvationen ges av

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

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

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:

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

X.9. Diverse relationer ovh 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:

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

X.8. Transportteori

Ficks lag:

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

Diffusionsekvationen:

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

Barometerformeln:

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

Van der Waals tillståndsekvation för gaser:

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