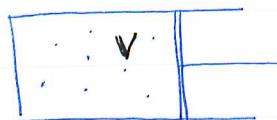


ENERGIBEGREPETtemperaturbegreppet

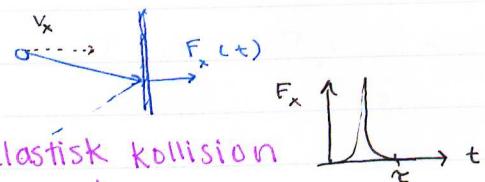
- Temperatur är ett mått på förmågan att spontant avge energi till omgivningen
- Om två system är i termisk kontakt, kommer det med högre temperatur avge energi till det med lägre temperatur. Vid termisk jämvikt gäller att temperaturerna är lika

Tryck [mekanisk storhet]

(idealgas)



$$P = \frac{F}{A}$$



elastisk kollision

↳ hastighet innan  
och efter kolla  
stör

Rörelseekv.

$$-F_x = m \dot{v}_x$$

krafen på partikeln, NII

$$-F_x(t) = m \frac{dv_x}{dt}$$

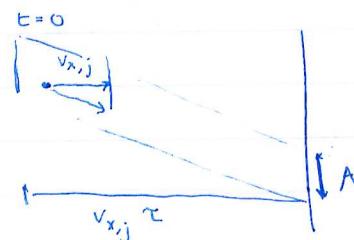
$$-\int_0^{\tau} F_x(t) dt = \int_0^{\tau} m dv_x$$

$$-\bar{F}_x \tau = m (-v_x - v_x)$$

hastighet vid  $\tau$ hastighet vid  $t=0$ 

titta på alla  
molekyler s göra  
ett medelvärdet  
→ statistisk  
mekanik

$$\bar{F}_x \tau = 2mv_x$$

Partiklarna har olika hastighet,  $v_x \rightarrow v_{x,j}$  $N_j$  = antal partiklar med hastighet  $\pm v_{x,j}$  i volymen VTotala antalet partiklar:  $N = \sum_j N_j$ Antal partiklar med hastighet  $\pm v_{x,j}$  som kolliderar under tiden  $\tau$  per areaenhet A

altså antal partiklar är rätt hög  
som kolliderar under tiden  $\tau$   
per area A

$$\frac{1}{2} \frac{N_j}{V} \cdot v_{x,j} \pi A$$

endast hälften går  
åt rätt håll

Dessa ger upphov till trycket:  $P_j = \frac{1}{2} N_j \frac{v_{x,j} \pi A}{V} \cdot \frac{2 m v_{x,j}}{\pi A}$

$$= \boxed{\frac{m}{V} N_j v_{x,j}^2} \quad \text{detta ska summeras}$$

Totala trycket blir

$$P = \sum_j P_j = \sum_j \frac{m}{V} N_j v_{x,j}^2 = \frac{m}{V} N \underbrace{\sum_j v_{x,j}^2 N_j}_{\text{medelvärde}} = \frac{m}{V} N \overline{v_x^2}$$

### Idealgaslagen

$$PV = nRT$$

↑ antal mol

eller

$$PV = NkT$$

↑ antal partiklar

Avogadros tal

$$n = \frac{N}{N_A} \Rightarrow PV = \frac{NRT}{N_A}$$

"K/J/K"

Vi kan få samband mellan energi och temperatur

$$m \frac{N}{V} \overline{v_x^2} = \frac{NkT}{V}$$

$$\frac{m \overline{v_x^2}}{2} = \frac{kT}{2}$$

Kinetisk (translation) för N partiklar  $E_{kin} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} = N \frac{m}{2} (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2})$

$$= N \frac{3}{2} m \overline{v_x^2} = N \frac{3}{2} kT$$

### Ekvipartitionsteorem, Likafördelningslagen

För ett (klassiskt) system vid temp. T gäller

att medelvärdet av varje (oberoende) kvadratisk term i uttrycket för energi är lika med  $\frac{kT}{2}$

som ovan: det finns 3

kvadratiska termer och  
varje kvadratisk term

"har" ungefär  $\frac{kT}{2}$  som  
energi  $\Rightarrow 3 \frac{kT}{2}$

n - substansmängd i mol

R - gaskonstant  $8,3145 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

M - molmassa g/mol

$$M = \frac{m}{n}$$

## Uttryck på energi

1. Fri partikel i en låda

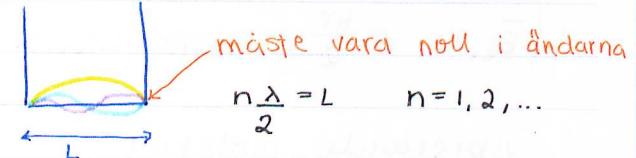
Klassisk beskrivning:  $E_{cl} = \frac{P^2}{2m} = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$

**kinetisk energi**

Kvantmekanisk beskrivning: de Broglie relationen

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

vagnatur  $\uparrow$  partikelnatur  $\downarrow$



$\Rightarrow \lambda_n = \frac{2L}{n}$  tillåtna väglängder. Alltså kommer endast vissa moment vara tillåtna!

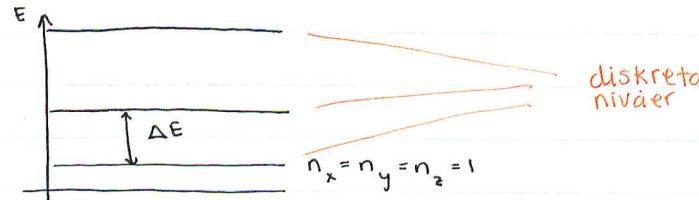
$$\Rightarrow P_n = \frac{h}{2L} n$$

$$\Rightarrow E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{1}{2m} \cdot \left( \frac{h}{2L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2]$$

ex. då kvantmek gör det enklare - kan räkna tillstånd

Är kvantmekanik viktigt?

Står mer i Appendix



Termisk energi  $kT \sim 25 \text{ meV}$

Rumstemp:  $T = 300 \text{ K}$

## ENERGIBEGREPPT forts.

Fri partikel i en låda :  
väljer verkar ej  
med någon  
potentiale

$$E_{cl} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

klariskt uttryck

$$n_x, n_y, n_z \in \{1, 2, \dots\}$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{2L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2]$$

kvantmekaniskt  
diskret

$$\bar{E}_{cl} = 3 \frac{kT}{2}$$

ekvipartitionsteoremet

## vibrerande molekyl

$$E_{cl} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{k_s q^2}{2}, \quad \bar{E}_{cl} = \frac{2kT}{2}$$

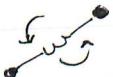
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) hf \quad n=0, 1, 2, \dots$$

energi för harmonisk  
oscillator

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{\mu}} \sim \text{massa}$$

$$hf = \hbar \omega$$

## roterande molekyl



$$E_{cl} = \frac{1}{2I} [J_x^2 + J_y^2], \quad \bar{E}_{cl} = \frac{2kT}{2}$$

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad j=0, 1, 2, \dots \quad g_j = 2j+1$$

3 olika egenvektorer  
som har ett samma  
egenvärde  $E_j$

degenerationsgrad  
"antal sätt den kan  
ha en energi på"  
rotera på  $g_j$  olika sätt  
med samma energi

typisk energi för en partikel i jämvikt vid 300K :

$$kT \approx 25 \text{ meV}$$

$$\Delta E = k\theta_{trans}$$

$$\Delta E \xrightarrow{k} \xleftarrow{\theta_{trans}} \xleftarrow{T}$$

$$\Delta E \xrightarrow{k} \xleftarrow{T} \xleftarrow{300 \text{ K}}$$

$$\theta_{trans} < T \quad \text{tätare}$$

$$\theta_{trans} > T$$

oftast jämför  
vi detta för att  
se om en mole-  
kul t.ex vibrerar  
osv.

## ENERGIKONSERVERING

kallas första huvudsatsen i termodynamik



} ifr. 2:a huvudsatsen:  $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$   
 isolerat system:  $\Delta S \geq 0$

entropi KAN  
skapas från  
intet i jmf.  
med energi.

$Q = w$  har endast betydelse vid värmeöverföring

värme - spontan ('ordnad') form av energiöverföring,  
orsakad av att systemet och omgirningen  
har olika temperaturer.

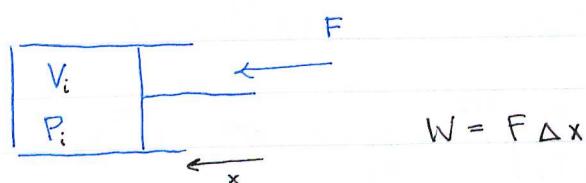
|| Q - icke reversibelt  
|| W - reversibelt

om vi tex. trycker till kullen långsamt kallas det kvasistatiskt.  
jämvikt hinner infinna sig.

arbete - "ordnad" form av energiöverföring, orsakad av  
att de externa parametrarna som bestämmer  
energinivåernas lägen ändras

Värme och arbete är enbart förknippade med processer

## TRYCK-VOLYM ARBETE

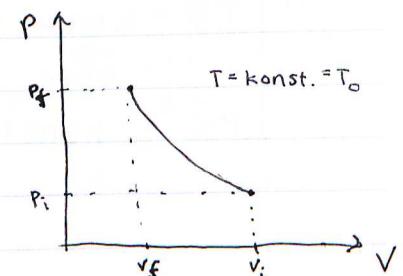


kvasistatisk process - varje mellantillstånd dr ett  
jämviktstillstånd

$$W = -P dV$$

↑ volymen minskar, dvs. tecken

$$P = \frac{NkT_0}{V}$$



totala arbetet

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

Kommentar:  $dW = -PdV$  skrivs ej ty W är ej en exakt differential. Vissa skriver då:  $\delta W$ . Finns aldrig en viss arbetsmängd i ett material

idealgas

$$PV = NkT, \quad U = Nf \frac{KT}{2}$$

en-atomig gas (300 K)  $f \approx 3$

tvåatomig gas (300 K)  $f \approx 5$

ej  $\Rightarrow$  ty ingen vibration

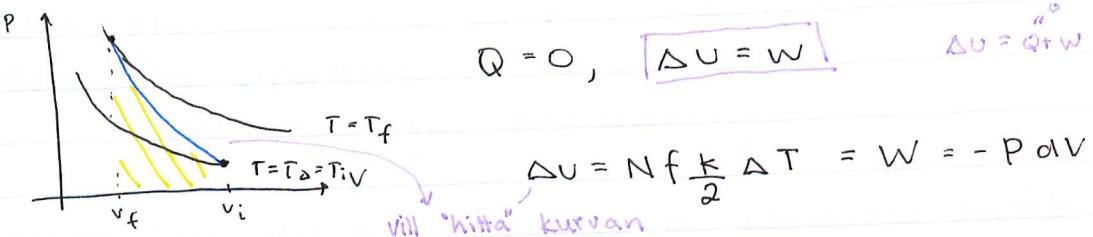
$\approx 3+2$

$$W_{i \rightarrow f} = - \int_i^f P(V) dV$$

$$= - \int_{V_i}^{V_f} \frac{NkT_0}{V} dV = - NkT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = NkT_0 \ln \frac{V_i}{V_f}$$

Samma

detta är en isoterm process,  $dT = 0$ . En adiabatisk process har istället  $Q = 0$ . Vi häller den värmesolerad



$$Q = 0, \quad \Delta U = W$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta U = Nf \frac{k}{2} \Delta T = W = -P dV$$

$$\Rightarrow Nf \frac{k}{2} dT = -P dV$$

$$Nf \frac{k}{2} dT = - \frac{NkT}{V} dV$$

m.h.a. idealgaslagen

$$\frac{f}{2} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V} \Rightarrow \left( \frac{T_f}{T_i} \right)^{f/2} = \frac{V_i}{V_f} \Leftrightarrow T_f^{f/2} V_f = T_i^{f/2} V_i$$

$\therefore T^{f/2} V = \text{konst. längs kurvan}$   
eller

$$P V^r = \text{konst. där } r = \frac{f+2}{f}$$

## ENTALPI

$$H \equiv U + PV$$

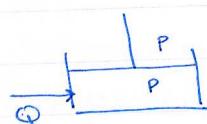
Lämplig stortet att använda för processer då  $\Delta P = 0$ .

i)  $\Delta V = 0$



$$Q = \Delta U \text{ om } \Delta V = 0$$

ii)



$$\Delta P = 0$$

$$Q = \Delta U + P \Delta V$$

men om  $\Delta P = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U + P \Delta V$

$$\Rightarrow Q = \Delta H \text{ om } \Delta P = 0$$

reaktionsvärme

## VÄRMEKAPACITET C

$$Q \equiv C \Delta T$$

Denna definition beror på hur processen sker

$$C_v = \frac{Q}{\Delta T} \text{ om } \Delta V = 0$$

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T} \text{ om } \Delta P = 0$$

$\Rightarrow$  Betrakta  $U = U(T, V)$

volumen V hålls alltså konstant

$$C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

på samma sätt

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P ; \quad H = H(T, P)$$

trycket P hålls konstant

idealgas,  $U = N f \frac{kT}{2}$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = N f \frac{k}{2}$$

$$H \equiv U + PV = N f \frac{kT}{2} + (NkT) = \left( \frac{f}{2} + 1 \right) N k T , \Rightarrow C_p = \frac{dH}{dT} = \left( \frac{f}{2} + 1 \right) N k$$

idealガス法則

$$\Rightarrow C_p - C_v = N k$$

$$C_p = C_v + N k = C_v + n R$$

## Fasta ämnen



Klassiska gränsen

$$C = N \cdot 3 \cdot \frac{2}{N \text{ atomer}} \cdot \frac{k}{2} = 3 N k$$

vibrerar på  
3 olika sätt (riktn.)

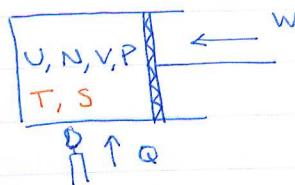
potentiell = kin. energi

Per mol:  $C = 3nR \Rightarrow C = 3R$

vibrerande molekyl har  $\frac{3kT}{2}$

fjäderkonstant hög  
⇒ temp. hög för att  
kunna nå den klassiska  
gränsen!

## ENTROPIBEGREPPET

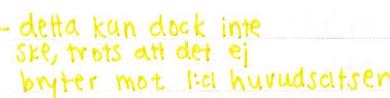
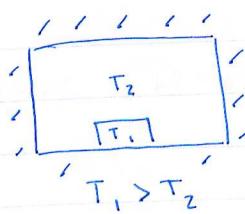


1:a huvudsatsen (energikonservering)

$$\Delta U = Q + W$$

isolerat

$$\Delta U = 0$$



ökar lika mkt som minskar  
p.g.a energikonservering

detta kan dock inte ske, trots att det ej  
bryter mot 1:a huvudsatsen

2:a huvudsatsen

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

isolerat

$$\Delta S \geq 0$$

ökar alltså!  
⇒ samma temp. har  
mer energi än det med  
olika temp.

Multiplicitet  $\Omega(X) =$  antalet tillgängliga mikrotillstånd  
givet att systemet befinner sig i makrotillstånd  $X = \{N, V, U\}$

räkna tillstånd  
⇒ diskret ⇒ kvant-  
mekanik bra!

Modellsystemet:

N st harmoniska oscillatorer som är identiska



ekvidistanta nivåer

$$U = q hf$$

$$\Omega(N, q)$$

$$\Omega(N=3, q=0) = 1$$

$$\Omega(N=3, q=1) = 3$$

$$\Omega(N=3, q=2) = 6$$

$$\Omega(N=3, q=3) = 10$$

$\Omega(N, q)$ ?



$\dots | \dots | \dots | \dots | \dots | \dots$

$q$  st kvanta

$$\begin{aligned}\Omega(N, q) &= \text{antal sätt att välja } q \text{ punkter bland } q+N-1 \text{ symboler} = \\ &= \frac{(q+N-1)(q+N-2)\dots N}{q!} \\ &= \frac{(q+N-1)!}{q!(N-1)!}\end{aligned}$$

Antag  $q, N \gg 1$ , Stirlings formel:  $\ln N! = N \ln N - N$ ,  $N \gg 1$

Vi har

$$\Omega(N, q) = \frac{(q+N)!}{q! N!} \frac{N}{q+N}$$

$$\begin{aligned}\ln \Omega &= (q+N) \ln(q+N) - (q+N) + \ln N - \\ &\quad - q \ln q + q - N \ln N + N - \ln(q+N) \\ &\approx \ln \left( \frac{q+N}{q} \right)^q + \ln \left( \frac{q+N}{N} \right)^N\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Omega(q, N) = \left( \frac{q+N}{q} \right)^q \left( \frac{q+N}{N} \right)^N$$

TVÅ system i termisk kontakt

värme kan  
förlas



$$q_A + q_B = q , \quad \Omega_{tot} = \Omega_A \cdot \Omega_B$$

## GRUNDLÄGGANDE

För ett isolerat system i termisk jämvikt gäller att alla tillgängliga tillstånd är lika sannolika.

Boltzmanns definition av entropi:  $S \equiv k \ln \Omega$

mikroskopisk  
entropi

## TEMPERATURBEGREPPT

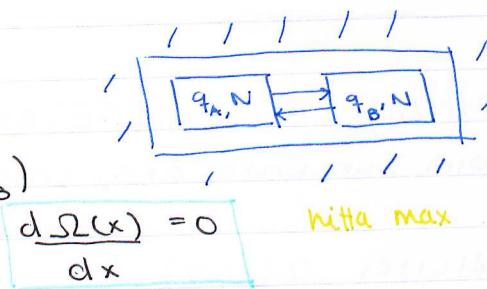
$$q_A + q_B = \text{konst.} = q$$

$$q_A = \frac{q}{2} + x$$

$$q_B = \frac{q}{2} - x$$

$$\text{Vi har: } \Omega(x) = \Omega_A(q_A) \Omega_B(q_B)$$

Termisk jämvikt bestäms av



$$\frac{d\Omega(x)}{dx} = 0$$

hitta max

$$\frac{d\Omega_A(q_A)}{dx} \Omega_B(q_B) + \Omega_A(q_A) \frac{d\Omega_B(q_B)}{dx} = 0$$

$$\frac{1}{\Omega_A(q_A)} \frac{d\Omega_A(q_A)}{dq_A} = - \frac{1}{\Omega_B(q_B)} \frac{d\Omega_B(q_B)}{dq_B}$$

$$k \frac{d}{dq_A} \ln \Omega_A = k \frac{d}{dq_B} \ln \Omega_B$$

$$\frac{d}{dU_A} S(U_A) = \frac{d}{dU_B} S_B(U_B)$$

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

$U_A = q_A hf$   
→ spelar ej roll om det är mfp.

$U_A$  eller  $q_A$

$N$  varierar - diffusiv kontakt

$N$  st harmoniska oscillatorer

$$\Omega(N, q) = \left( \frac{q+N}{q} \right)^q \left( \frac{q+N}{N} \right)^N$$

$$S = k \ln \Omega = k \left[ q \ln(q+N) - q \ln q + N \ln(q+N) - N \ln N \right]$$

$$U = U_0 + q hf = N hf + q hf$$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \frac{k}{hf} \ln \frac{q+N}{q} \quad \Rightarrow \quad q = \frac{N}{e^{hf/kT} - 1}$$

$$\Rightarrow U(T) = N \left[ \frac{hf}{2} + \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1} \right]$$

$$C_v(T) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left( \frac{hf}{kT} \right)^2 \frac{e^{hf/kT}}{(e^{hf/kT} - 1)^2}$$

Höga temperaturer:  $kT \gg hf$

$$C_V(T) \longrightarrow Nk \left( \frac{hf}{kT} \right)^2 \frac{1}{\left( \frac{hf}{kT} \right)^2} = Nk$$

11/9

## TERMODYNAMISKA IDENTITETEN

Entropin kan bara öka, inte minskas

möjliga mikroställst

Multiplicitet  $\Omega(U, V)$

Boltzmanns definition av entropi

$$S(U, V) = k \ln \Omega(U, V)$$

ökat mikroställst  
ökad entropi

Temperatur

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S(U, V)}{\partial U} \right)_V$$

## MEKANISK (OCH TERMISK) KONTAKT

$U_A$	$U_B$
$V_A$	$V_B$

jämvt dä  
trycket är lika

$$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S(U, V)}{\partial V} \right)_U$$

## TERMODYNAMISKA IDENTITETEN

$S = S(U, V)$  tillståndsfunktion, beror på  $U \circ V$

$$\Rightarrow dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

eller

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

gäller alla slags system

Identiteten

eller

$$dU = T dS - P dV$$

jmf.  $dU = Q + W$

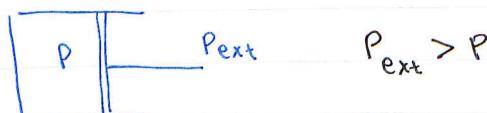
## TRYCK-VOLYM ARBETE

Kvasistatisk process (idealiserad, "vändligt långsam")

$$W = -PdV$$

Icke-kvasistatisk process

i) hastig kompression



Vi har för tillfört arbete

$$W = +P_{ext} |dV| > P |dV|$$

$$\Rightarrow W = -P_{ext} dV > -P dV$$

$\therefore W > -P dV$  behövs mer arbete när vi gör det snabbt  
i jmf. med  $W = -PdV$

ii) fri eller snabb expansion



$$\begin{cases} P_{ext} = 0 & \text{fri expansion} \\ P_{ext} < P & \text{snabb expansion} \end{cases}$$

snabb expansion:

$$\text{uträttat arbete } W_{ut} = P_{ext} dV < P dV$$

$$-W_{ut} = W > -PdV$$

fri expansion:

$$\text{uträttat arbete } W_{ut} = 0 \times PdV$$

$$W > -PdV$$

Vi har

$$dU = Q + W$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$\Rightarrow Q + W = TdS - PdV$$

## Kvasistatiska processer

$$W = -PdV \Rightarrow Q = TdS$$

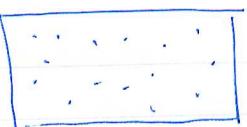
## Icke-kvasistatiska processer

$$W > -PdV$$

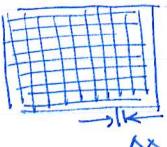
$$\Rightarrow Q < TdS$$

$$\therefore dS \geq \frac{Q}{T}$$

## KLASSISK ENATOMIG IDEALGAS



$\Omega(N, V, U) = ?$   
partiklar har energin  $U$



antal mikrotillstånd  
multiplicitet

### 1-partikel

$(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$  position  $\hat{s}$  rörelsemängd (hastighet)

$0 < x < L, 0 < y < L, 0 < z < L$  begränsat den till volymen  $V = L^3$

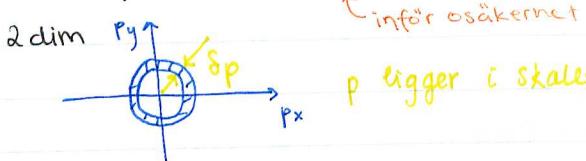
$$\frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} = U$$

läget  $\Omega = \frac{V}{(\Delta x)^3}$  antal tillstånd för partikelnas läge, vår placering

en liten lösning räknas som ett tillstånd. Alltså, i vilken läge

ligger vår partikel

$$2mU < p^2 < 2m(U + \delta U)$$



inför osäkerhet

p ligger i skalet radie  $\sqrt{2mU}$

$$U = \frac{p^2}{2m}$$

$$\delta U = \frac{p}{m} \delta p$$

för 3dim ligger den istället i ett sfäriskt skal

### Rörelsemängden

$$\Omega = \frac{W_d}{(\Delta p_x)^3}$$

volum av sf. skal  
antal sätt att placera ut p i skalet

$W_d$  = volymen av ett tunnt sfäriskt skal i d dimensioner med  
höcklek  $\delta p$ .

$$W_d = 4\pi p^2 \delta p = 4\pi p^2 \frac{m}{p} \delta U$$

area  
p-rummet  
p ist för

$$\Omega_{\text{tot}}(1, V, U) = \frac{V}{(\Delta x)^3} \cdot \frac{W_3}{(\Delta p_x)^3}$$

finns det en minsta volym

$$\Delta x \Delta p_x = h$$

Heisenbergs

$$\Omega(1, V, U) = \frac{V 4\pi p^2}{h^3} \cdot \frac{m}{p} \text{ SU}$$

2-partiklar

$$\Omega(2, V, U) = \frac{1}{2!} \frac{V^2 W_6}{h^6}$$

sannolikhet: spelar ingen roll vilken ordning vi placerar ut partiklarna i!

N-partiklar

$$\Omega(N, V, U) = \frac{1}{N!} \frac{V^N W_{3N}}{h^{3N}}$$

antal nöter >> antal partiklar - klassiska gränsen  
autså gör vi ett litet fel men  
eftersom vi har få partiklar  
kan felet försummas  
(försämrar att en plats är upptagen)

Arean av en sfär i d dimensioner

$$A_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} r^{d-1}$$

$$W_{3N} = \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} p^{3N-1} \left( \frac{m}{p} \delta U \right)$$

$$\Omega(N, V, U) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \sqrt{2mU}^{3N} \cdot \frac{3N}{2} \frac{\delta U}{U}$$

$$\frac{k \Omega}{k} = N \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m U}{h^2} - \frac{3}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{5}{2} \right] + \ln \dots \frac{\delta U}{U}$$

$$s = k \ln \Omega$$

$\downarrow$   
 $N$  är stor, typ  
 $10^{23}$  hänger alltså  
på stort  $N!$

$\downarrow$   
Spelar ingen roll  
vilken flocklek  
i detta läge..  
möste vara ändlig  
flocklek,  $U \neq 0$

Temperatur:

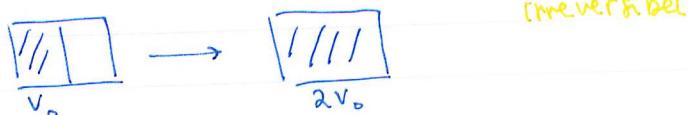
$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = kN \frac{3}{2} \frac{1}{U} \Rightarrow U = \frac{3}{2} N k T \quad \text{det vi sagt från början}$$

Tryck:

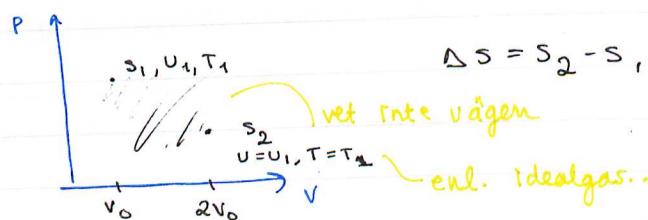
$$\frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = kN \frac{1}{V} \Rightarrow PV = NkT$$

härlett rädeala gaslagen.

## EXPANSION



idealgas  $PV = NkT$ ,  $U = \frac{3}{2} NkT$

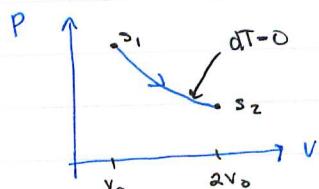


mikroskopisk modell

$$S_2 = kN [\ln 2V_0 \dots]$$

$$S_1 = kN [\ln V_0 \dots]$$

$$S_2 - S_1 = kN \ln 2$$



sällan vi har ett uttryck dock...  
kan vi skapa en tänkt väg?



isoterm: låter långsamt gå ut  $\Rightarrow$  tar hand om arbetet. Samtidigt tillförs värme irreversibel,  $\Delta S = 0$   
 $\uparrow$  för att komponera

$$W = - \int_{V_0}^{2V_0} P dV = - \int_{V_0}^{2V_0} \frac{NkT_A}{V} dV = -NkT_A \ln 2$$

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_1} = Nk \ln 2$$

beror inte på vägen utan på funktionen tillståndet av processen. Gäller ej för  $W \neq Q$

det enda vi kan räkna på är med liknestecken i 2 huvudsatser

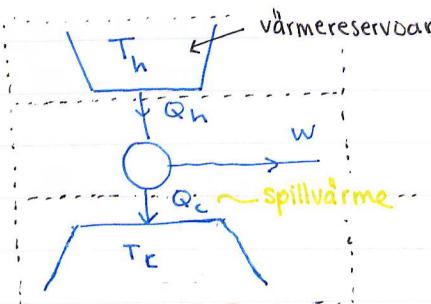
$$dS \geq \frac{Q}{T_1} \Rightarrow dS = \frac{Q}{T} \text{, dvs kvasistatiska processer}$$

$\Rightarrow$  för den behövs inte explicit formeln för S.

## VÄRMEMOTORER OCH KYLSKÅP

1:a huvudsatsen  $dU = Q + W$ 2:a huvudsatsen  $dS \geq \frac{Q}{T}$ Isolerat  $dU = 0, dS \geq 0$ 

## VÄRMEMOTOR



med 1:a huvudsatsen

$$Q_h = Q_c + W$$

med 2:a huvudsatsen

$$\Delta S_h = -\frac{Q_h}{T_h}$$

entropin minskar i värme-reservoaren

$$\Delta S_c = \frac{Q_c}{T_c}$$

befinner sig i samma

tillstånd idag som imorg-  
on. Lagrar ingen energi

$$\Rightarrow \Delta S_{tot} = -\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} + 0 \geq 0$$

irreversibel process  
detta är ett isolerat system gällande värme.

verkningsgrad

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

$$2:a \text{ huvudsatsen ger } -\frac{Q_b}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} \geq 0$$

$$\frac{Q_c}{T_c} \geq \frac{Q_h}{T_h}$$

$$\frac{Q_c}{Q_h} \geq \frac{T_c}{T_h}$$

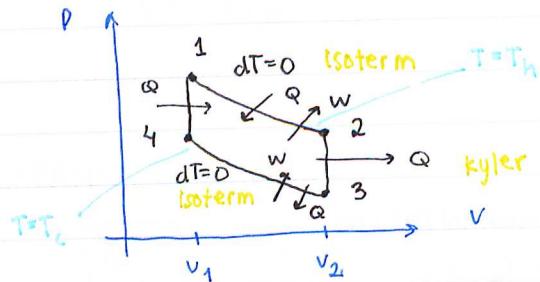
$$1:a \text{ huvudsatsen ger } \epsilon = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

$$\Rightarrow \epsilon_c \leq 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

carnot-verkningsgrad vid likhet. Alltså maximala

## STIRLINGMOTORN

figur = steg för steg, se pp, ping pong



kommer ej vara lika effektiv som Carnotcykeln. För en sådan behövs två isotermer och två adiabater, vilket vi ej har här.

## ARBETSMEDIUM

i) gas (idealgas)

$$PV = NKT \quad (\text{alt. } PV = nRT)$$

$$U = U(T); \quad U = \frac{f}{2} NKT \quad \begin{aligned} &\text{där } f=3 \text{ för enatomig gas} \\ &f=5 \text{ för tvåatomig gas} \end{aligned}$$

ISOTERM:  $PV = \text{konst.}$

ADIABATISK:  $PV^\gamma = \text{konst.}$

ii) vätska

använd tabellerade värden

mer på  
fredag...

## STIRLINGCYKLEN

$$\underline{1 \rightarrow 2 \text{ isoterm}} \quad T = T_h \quad W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = - \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

på systemet  
utfört arbete  
då vi går från 1 → 2

ideala  
gaslagen

tar ut arbete

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \quad \text{för idealgas gäller detta}$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

tillför varme

2 → 3 isokor konstant volym

$$W_{2 \rightarrow 3} = 0$$

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta U = \frac{f}{2} nR (T_c - T_h) = -\frac{f}{2} nR (T_h - T_c)$$

kyler

### 3 → 4 isotherm

$$W_{3 \rightarrow 4} = nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_{3 \rightarrow 4} = -nRT_c \ln \frac{V_2}{V_1}$$

tillför arbete

kyler

### 4 → 1 isokor

$$W_{4 \rightarrow 1} = 0$$

$$Q_{4 \rightarrow 1} = \frac{f}{2} nR (T_h - T_c)$$

tillför värme

Tillfört värme

$$Q_{in} = nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{f}{2} nR (T_h - T_c)$$

Utfört nettoarbete

$$W_{net} = -(W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1})$$

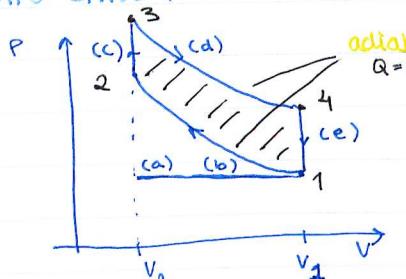
eller

$$W_{net} = |W_{1 \rightarrow 2}| - |W_{3 \rightarrow 4}|$$

det som  
får ut

det som  
måste tillsättas

### OTTO-CYKLEN



Se figur på  
näringen

2 isokor ≈ 2 adiabater

1 → 2 isentrop - konstant entropi, kvasistatisk adiabatisk

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV = \left\{ PV^\gamma = P_2 V_2^\gamma \right\} =$$

$$P = P_2 \left( \frac{V_2}{V} \right)^\gamma$$

$$= - \int_{V_1}^{V_2} P_2 \left( \frac{V_2}{V} \right)^\gamma dV = \frac{P_2 V_2^\gamma}{\gamma - 1} \left( V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right)$$

$$Q_{1 \rightarrow 2} = 0$$

värmeisolerad

KOMIHÄG:

idealgas

isoterm:  $PV = \text{konst.}$

isentrop:  $PV^\gamma = \text{konst.}$

kan använda idealgaslagen för att  
byta ut  $P$  om  
jag vill

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\gamma = \frac{f}{f+2}$$

2 → 3 isokor

$$W_{2 \rightarrow 3} = 0$$

volym konstant

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \frac{f}{2} nR (T_3 - T_2)$$

Tillfört värme

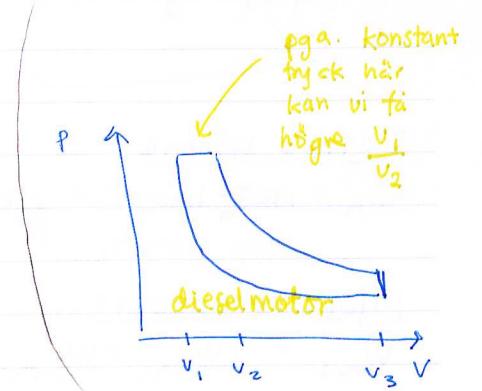
$$Q_{in} = Q_{2 \rightarrow 3} = \frac{f}{2} nR (T_3 - T_2)$$

Utfört nettoarbete

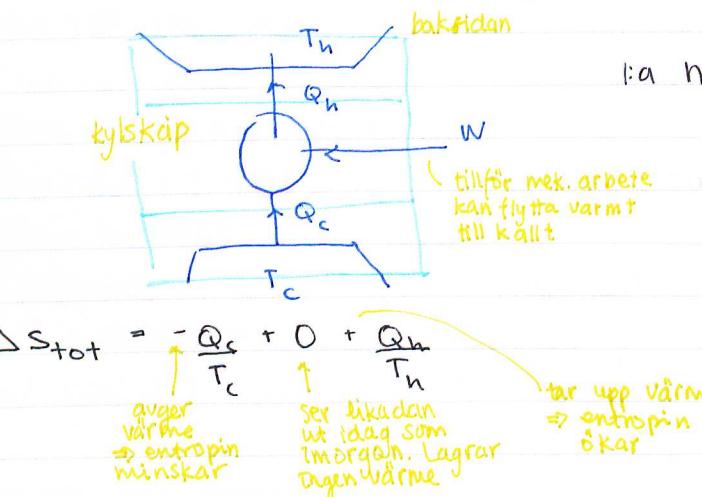
$$W_{net} = - [W_{1 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 4}] = |W_{1 \rightarrow 2}| - |W_{3 \rightarrow 4}|$$

$$e = \frac{W_{net}}{Q_{in}} = 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1-\gamma}$$

kompressionsförhållande



## VÄRMEMOTORER OCH KYLSKÅP forts.



$$1:a \text{ huvudsatsen: } Q_c = Q_h - W$$

$$2:a \text{ huvudsatsen: } \Delta S_{tot} \geq 0$$

Kokpunkt i kylskåp  
möste vara mindre  
än önskad temp.  
lägre tryck ger lägre  
kokpunkt.

verkningskoefficient

$$\beta = \frac{Q_c}{W} \Rightarrow \beta \leq \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

vill ha så stor  
som möjligt

ideal process:  $\beta_c = \frac{T_c}{T_h - T_c}$

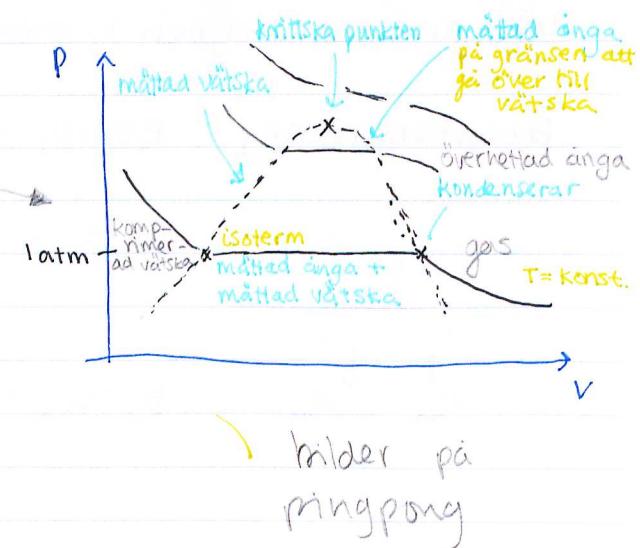
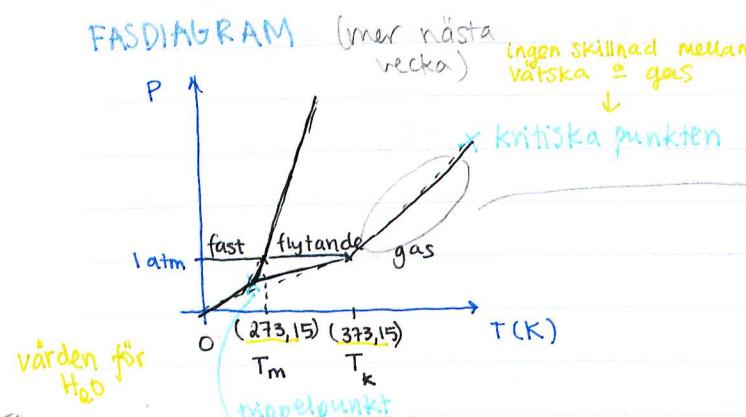
Carnot

För värmepump:  $\beta' = \frac{Q_h}{W} \Rightarrow \beta' \leq \frac{T_h}{T_h - T_c}$

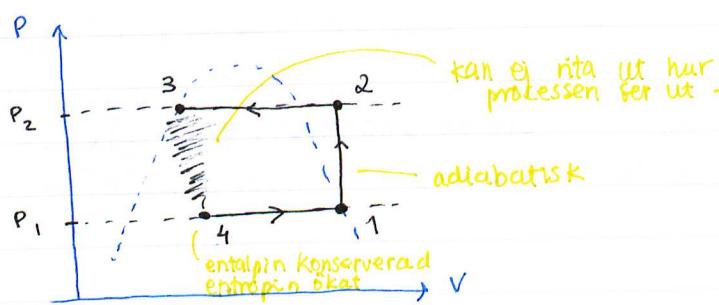
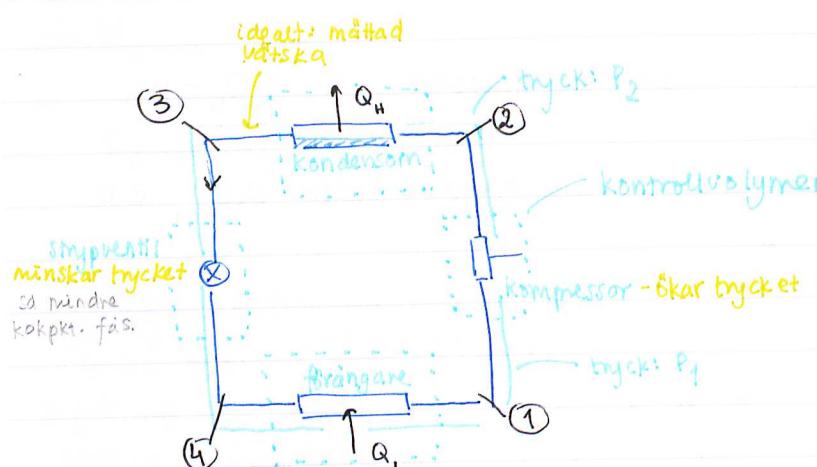
mma

Om vi inte skulle ha så stora reservoarer att temp. ändringar kan  
försämras så fas entropin genom integrering och värmet  
 $Q$  kan fås:  $Q = C(T) dT$  beror på behållarens storlek  
 $\Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{Q}{T} dT = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T)}{T} dT$  finns ej i tabell men  $C = \frac{\sum}{m}$  finns!

## FASDIAGRAM



## KOMPRESSORKYLSKÅP



1 → 2 tryck ökar för att kokpkt. ska öka

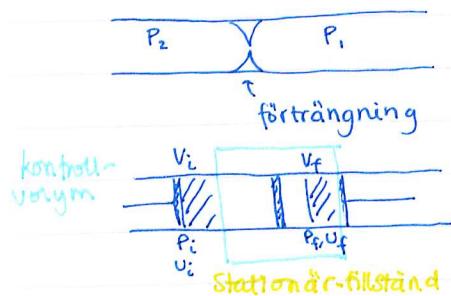
2 → 3 kondenseras samt avger

$Q_H$  värmeflöde till reservoar ty  
det kommer vara högre temp. i kondensatoren än reservoaren

3 → 4 tryck minskar så kokpkt. minskar

4 → 1 förändring sker. Kommer vara lägre temp. i  
det vi har att gå på där att entalpin är bevarad. förändringen  
är reservoaren så  
värmeflöde tas upp  
av förändringen,  $Q_L$ .

## JOULE - THOMPSON PROCESS

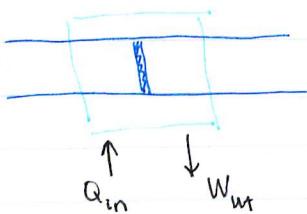


$$P_2 > P_1$$

Egentligen vätska/gas som knuffar / knuffas undan och inga kolvar!

Tillfört arbete då volymen  $V_i$  strömmar in =  $P_i V_i$ . Tillförd energi =  $U_i$   
Utfört arbete då volymen  $V_f$  strömmar ut =  $P_f V_f$ . Bortförd energi =  $U_f$

$$\text{Energi konservering: } P_i V_i + U_i = P_f V_f + U_f \Rightarrow H_i = H_f$$



$$H_i + Q_{in} = H_f + W_{ut}$$

inte hela arbetet utan bara det intressanta

Tillbaka till grafen på föreg. sida.

$$W_c = H_2 - H_1 \quad (\text{entalpin ökar från } 1 \rightarrow 2)$$

(kompressorarbetet)

$$Q_H = H_2 - H_3 \quad (\text{varmet som förs bort})$$

$$H_3 = H_4 \quad (\text{bevarad entalpi})$$

$$Q_L = H_1 - H_4 \quad (\text{tillför varme: högre temp. i } 1 \text{ i jmf. med } 4)$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{Q_L}{W_c} = \frac{H_1 - H_4}{H_2 - H_1} = \frac{H_1 - H_3}{H_2 - H_1}$$

studera ett kylskåp med lägt tryck: 1,0 bar  
högt tryck: 10,0 bar

g kokpunkt

-26,4°C

39,4°C

med hjälp av tabell:

kylskåpet fungerar ej  
utanför dessa temperaturer

①  $P_1 = 1,0 \text{ bar, mättad gas}$   
 $H_1 = 231 \text{ kJ, } S_1 = 0,94 \text{ kJ/K}$

② adiabatisk  $\Rightarrow Q = 0$

kvasistatisk  $\Rightarrow$  reversibel

$$\Rightarrow \Delta S = 0 \Rightarrow S_2 = S_1$$

$P_2 = 10,0 \text{ bar, överhettad änga}$

interpolering ger  $T_2 \approx 49,2^\circ\text{C} \Rightarrow H_2 = 291,1 \text{ kJ}$

③  $P_2 = 10,0 \text{ bar, mättad vätska}$   
 $H_3 = 105 \text{ kJ}$

$$\Rightarrow \beta = \frac{H_1 - H_3}{H_2 - H_1} = 2,6 \quad (1 \text{ W i kompressor } \Rightarrow \text{kan flytta } 2,6 \text{ W})$$

tjänar  $\sim 3$  gr. mer än element.

punkten 4:

$$H_4 = H_3, \quad H_4 = x H_{\text{gas}} + (1-x) H_{\text{liquid}} \Rightarrow x = 0,41$$

41% mättad änga

59% mättad vätska

## TERMODYNAMISKA POTENTIALER

- jämvikt bestäms av minimum av motsvarande termodynamiska potential
- tillgängligt arbete ges av minskningen av motsvarande termodynamiska potential

i) system i termisk kontakt med en reservoar ( $R$ ) med temperaturen  $T$

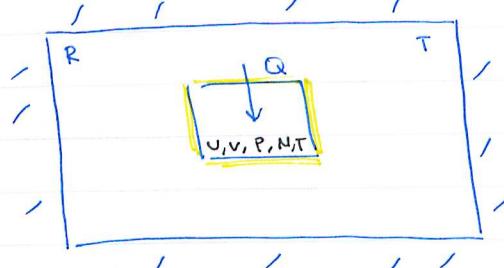


$$\Delta S = S(2) - S(1)$$

$$\Delta T = T(2) - T(1)$$

system har temperaturen  $T$  i begynnelsen och i slutet

$$T(1) = T(2) = T$$



$$\because \Delta T = 0, \Delta V = 0, \Delta N = 0$$

(inga partiklar åker ut & in)

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S_R = -\frac{Q}{T} \\ \Delta U = Q \end{array} \right.$$

$$\Delta S_R$$

enligt 2:a huvudsatsen

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{tot}} = -\frac{Q}{T} + \Delta S = -\frac{1}{T}(\Delta U - T\Delta S) \geq 0$$

(\*) dvs.

$$\Delta U - T\Delta S \leq 0$$

"minimeringsvilkor"

egentligen den energi som man kan utnyttja

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T = \Delta U - T\Delta S$$

Inför Helmholtz fria energi

$$F = U - TS$$

dvs.

$$\Delta F \leq 0 \quad \text{då } \Delta T = 0, \Delta V = 0, \Delta N = 0$$

$$\Delta U - T\Delta S \leq 0$$

$\Delta U \downarrow$   
OK för entropin  
och minskningen  
är okar

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = Q - P\Delta V - T\Delta S \quad \{ T\Delta S \geq Q \}$$

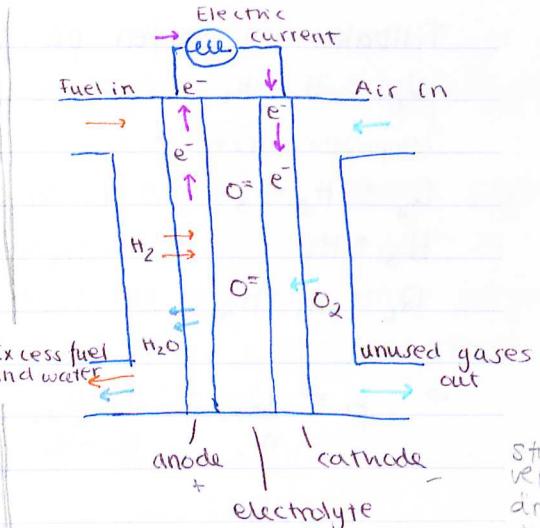
ta h-satsen

ty  $\Delta V = 0$

2:a h-satsen

$$\Rightarrow \Delta F \leq Q - Q \Leftrightarrow \Delta F \leq 0$$

eller (\*)

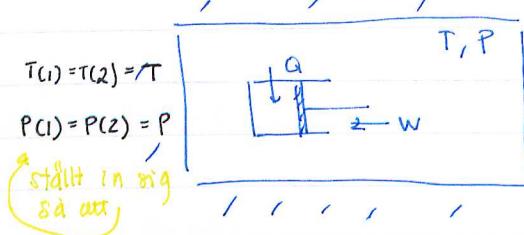


"Hur fungerar en bränslecell"

större verkn.grad  
än ottomotorn  
ty. ottomotorn  
måste sätta upp i  
högre tempa

i) Jämför helt isolerat system  $\Delta S \geq 0$  då  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta V = 0$ ,  $\Delta N = 0$

ii) System i termisk och mekanisk kontakt med en omgivning med temp.  $T$  och tryck  $P$ .



$$\Delta S_R = -\frac{Q}{T}$$

$$W = P \Delta V_R = -P \Delta V$$

$$\Delta U = Q + W \quad \text{Fr omgivn. för systemet}$$

$$\Delta S_{tot} = -\frac{Q}{T} + \Delta S = -\frac{1}{T} (Q - T \Delta S)$$

$$= -\frac{1}{T} (\Delta U - W - T \Delta S) = -\frac{1}{T} (\Delta U + P \Delta V - T \Delta S) \geq 0$$

$$\therefore \boxed{\Delta U + P \Delta V - T \Delta S \leq 0}$$

Inför Gibbs fria energi

$$G = U - TS + PV$$

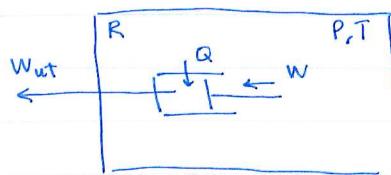
dvs.

$$\boxed{\Delta G \leq 0} \quad \text{då } \Delta T = 0, \Delta P = 0, \Delta N = 0$$

$$\Delta G = \Delta U - T \Delta S - S \Delta T + P \Delta V + V \Delta P = \Delta U - T \Delta S + P \Delta V$$

= 0 i detta fall

### TILLGÄNGLIGT ARBETE



$$\begin{aligned} \text{vi har } & \left\{ \begin{array}{l} \Delta S_R = -\frac{Q}{T} \\ W = -P \Delta V \\ \Delta U = Q + W - W_{ut} \end{array} \right. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{tot} = -\frac{Q}{T} + \Delta S = -\frac{1}{T} (Q - T \Delta S) = -\frac{1}{T} (\Delta U - W + W_{ut} - T \Delta S) =$$

$$= -\frac{1}{T} (\Delta U + P \Delta V - T \Delta S + W_{ut}) = -\frac{1}{T} (\Delta G + W_{ut}) \geq 0$$

$$\Delta G + W_{\text{ut}} \leq 0$$

$$W_{\text{ut}} \leq -\Delta G$$

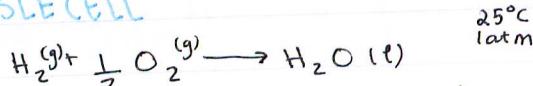
då  $\Delta T = 0, \Delta P = 0, \Delta N = 0$

och

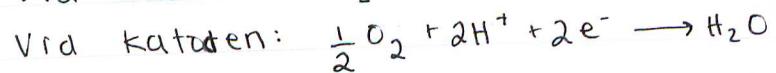
$$W_{\text{ut}}^{\text{max}} = -\Delta G$$

$$G = U - TS + PV = H - TS$$

### BRÄNSLECELL



25°C  
1atm



### KURIDSA

centralet problem: använda  
soljus för att sprätta  $H_2O$   
 $\Rightarrow H_2 + O_2$  så att man  
kan göra det omvänta

vad är ändringen i Gibbs funktion för denna  
reaktion?

	H [kJ/mol]	S [J/kmol·K]	25°C
$H_2(g)$	0	131	1 bar = 1 atm
$O_2(g)$	0	205	
$H_2O(l)$	-286	70	

$$\Rightarrow \Delta H = -286 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta S = 70 - 131 - \frac{1}{2} \cdot 205 = -163 \text{ J/kmol·K}$$

$$\Delta G = -237 \text{ kJ/kmol}$$

maximata arbetet vi kan ta ut

Tillgängligt arbete

$$W_{\text{ut}} \leq -\Delta G = 237 \text{ kJ/kmol}$$

Tillfört varme

$$Q = -\Delta H = 286 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Rightarrow \text{verkningsgrad } e = \frac{237}{286} = 83\% \quad \text{effektivare än ottomotorn!}$$

Cellspänning. Arbete per elektron :  $\frac{W_{\text{ut}}^{\max}}{2N_A} = 1,97 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,23 \text{ eV}$   
 $\Rightarrow$  cellspänning,  $\phi = 1,23 \text{ V}$

för ej exakt detta  
ty tappar lite under  
processen

## ALLMÄNNA TERMODYNAMISKA RELATIONER

Utgångspunkt

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Vi studerar system med konstantt antal partiklar

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \Leftrightarrow dU = T dS - P dV \quad (*)$$

Naturliga oberoende variabler

$$U = U(S, V)$$

Vi har:

$$F = U - TS, \quad dF = dU - T dS - S dT$$

med (\*) får vi:

$$dF = T dS - P dV - T dS - S dT \Rightarrow dF = -S dT - P dV$$

Betrakta  $F = F(T, V)$

$$\Rightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\therefore S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{och} \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Maxwell relationer

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Vi vill nu byta oberoende variabler (göra en Legendre transformation)  
 från  $(S, V) \rightarrow (T, V)$   $\Rightarrow U = U(T, V)$   
 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$  från detta

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

insätt i  $dU = T dS - P dV$  ger

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right] dV$$

$$T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV\right] - P dV$$

Vi har att

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Och Maxwell relationen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

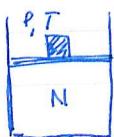
$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV$$

på samma sätt kan  
 $dS, dH$ , annat  $dS$  fås

Idealgas :  $PV = NkT$

$$[ ] = T \cdot \frac{Nk}{V} \cdot P = 0 \dots ?$$

## FASOMVANDLINGARNA I ENKOMPONENTSYSTEM



Jämviktsvillkor  $\Delta G \leq 0$  då  $\Delta T, \Delta P, \Delta N$  är noll

$$\begin{aligned} G &= U - TS + PV \\ &= H - TS \end{aligned}$$

Termodynamiska identiteten för ett enkompONENTsystem

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

$$\Rightarrow dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$= TdS - PdV + \mu dN - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$= - SdT + VdP + \mu dN$$

$$\Rightarrow S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N}$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N}$$

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P}$$

(\*)

Studera  $G = G(T, P, N)$ , gör systemet  $\alpha$  ggr större

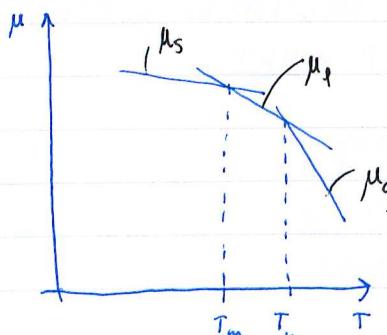
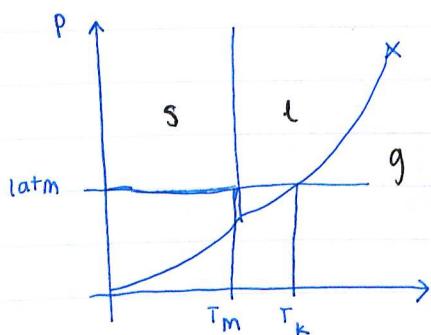
$$\alpha G(T, P, N) = G(T, P, \alpha N)$$

Derivera  $\mu$  av  $\alpha$

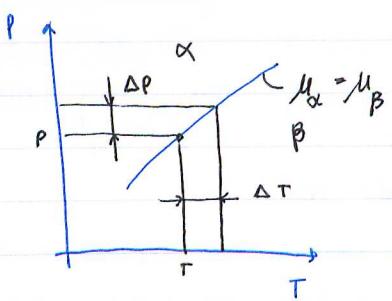
$$G(T, P, N) = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P} \cdot N = \mu \cdot N \quad (*)$$

$$\Rightarrow dG = \mu dN + N d\mu = - SdT + VdP + \mu dN$$

$$d\mu = - \frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP = - SdT + VdP \quad (*)$$



## CLAUSIUS-CLAPEYRONS EKV.



koexistenskurva, jämvikt mellan  $\alpha \rightleftharpoons \beta$   
 $\mu_\alpha = \mu_\beta$

$$\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P) \quad \text{kemiiska potentialen är eika}$$

$$\mu_\alpha(T + \Delta T, P + \Delta P) = \mu_\beta(T + \Delta T, P + \Delta P)$$

$$\Rightarrow \mu_\alpha(T + \Delta T, P + \Delta P) = \mu_\alpha(T, P) + \left( \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right)_P \Delta T + \left( \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P} \right)_T \Delta P + \dots$$

(\*)  $\rightarrow = \mu_\alpha(T, P) - S_\alpha \Delta T + V_\alpha \Delta P + \dots$

$$\Rightarrow -S_\alpha dT + V_\alpha dP = -S_\beta dT + V_\beta dP$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha}$$

Men  $L_{\alpha, \beta} = T(S_\beta - S_\alpha)$  där  $L$  är omvandlingsentalpin (värmet)

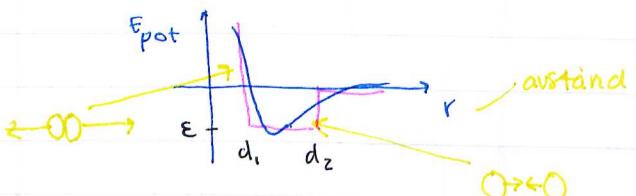
$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{L_{\alpha, \beta}}{T \Delta V}$$

det som måste tillföras  
 diamant i vanliga förhållanden är  
 inte termodynamiskt stabila så det  
 borde sönderfalla till grafit, men  
 detta är oftast riktigt i om.  
 diamantstruktur.

## VAN DER WAALS TILLSTÅNDSEKVATION

Idealgas  $P = \frac{NkT}{V}$

partiklar utvecklar ej  
 finns ingen potentiell energi  
 - men det stämmer ju ej riktigt ...



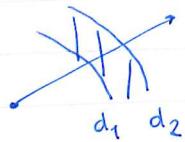
Repulsiva delen

$$V \rightarrow V - Nb$$

$$\Rightarrow P = \frac{NkT}{V - Nb}, \quad b \sim \frac{4\pi}{3} d_1^3$$

Kan inte trycka ihop  
 det mer än Nb

## Attraktiva delen



antal partiklar i ett skål  $d_1 < d < d_2$   
 $\sim \frac{N}{V} \left[ \frac{4\pi}{3} d_2^3 - \frac{4\pi}{3} d_1^3 \right] \sim \frac{N}{V} \frac{4\pi}{3} d^2 \Delta d \sim \frac{N}{V} \frac{4\pi}{3} d^3 \sim \frac{N}{V} d^3$

totala potentiella energin:  $\frac{1}{2} N \left( -\epsilon d^3 \frac{N}{V} \right) \sim -\frac{aN^2}{V}$ ,  $a \sim \epsilon d^3$

denna ger bidrag till trycket  $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

$$\Rightarrow P = -\left(\frac{\partial E_{pot}}{\partial V}\right) = -\frac{\partial}{\partial V} \left( -\frac{aN^2}{V} \right) = \frac{aN^2}{V^2}$$

$$\Rightarrow P = \frac{NkT}{V-Nb} \longrightarrow P = \frac{NkT}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

repulsiv      attraktiv

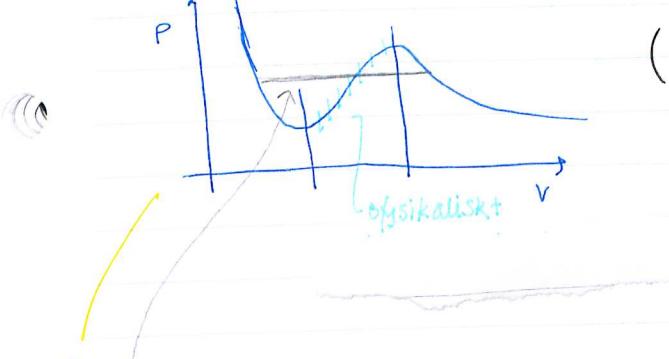
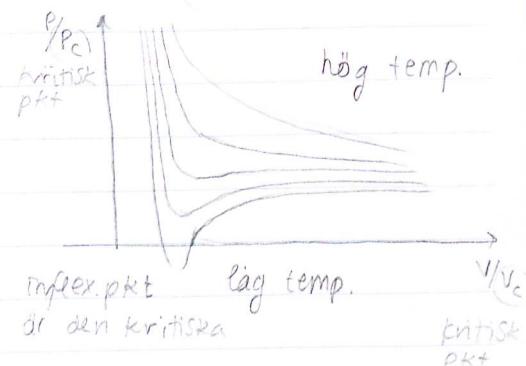
Van der Waals tillståndsetv.  
löösning

eller

$$V^3 - \frac{NkT}{P} V^2 + \left( \frac{aN^2}{P} - Nb \right) V - \frac{aN^3 b}{P} = 0$$

dimensionslös form

$$P = \frac{8t}{30-1} - \frac{3}{V^2}$$



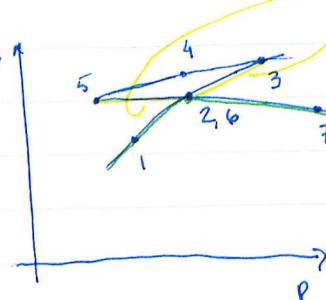
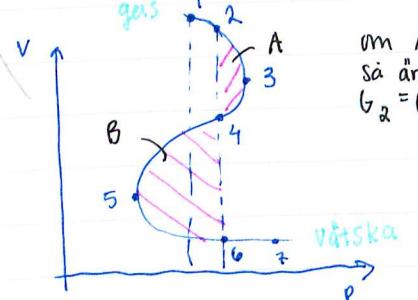
Kan vi minimera G?

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{så}$$

$$\int_1^2 dG = \int_1^2 V dP$$

längs en isoterm

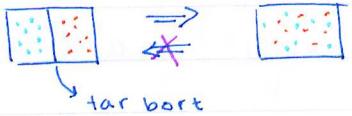
metastabila tillstånd



## BLANDNINGAR

Jämviktsvillkor:  $G$  minimum vid jämvikt

$$\Delta G \leq 0 \quad \text{då } dT=0, \quad dP=0, \quad dN=0$$



blandning: en irreversibel process  $\Rightarrow$  entropin ökar  
(kemisk potential:  $\mu_i^{\neq} = \mu_i^{\circ}$ ;  $N_i$ )

entropin ökar om dom där  
är olik, annars inte.  
Antingen är de identiska  
eller inte, inget mellanting!

## BLANDNINGSENTROPI

$$N_A = (1-x) N$$

$$N_B = x N$$

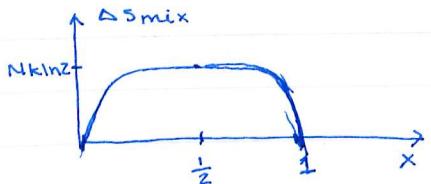
$$N = N_A + N_B$$



$$\text{Oblandat} \quad \Omega_i = 1 \quad \Rightarrow \quad S = k \ln \Omega_i = 0$$

$$\begin{aligned} \text{Blandat} \quad \Omega_f &= \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad \Rightarrow \quad S = k \ln \Omega_f = k \ln \frac{N!}{N_A! N_B!} = \{\text{Stirling}\} = \\ &= -k [N_A \ln N_A/N + N_B \ln N_B/N] \\ &= -NK [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{mix}} = S_f - S_i = -NK [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$$



## Blandningar

$$G = G^\circ + \Delta G_{\text{mix}}$$

och

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$$

i) ideal blandning

$$\Delta S_{\text{mix}} = -Nk[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$$

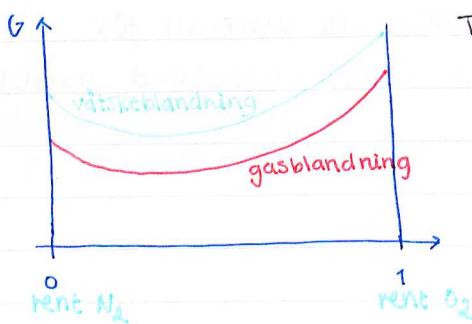
$$\Delta H_{\text{mix}} = 0$$

Luft: 80% N<sub>2</sub> 20% O<sub>2</sub>

$$T_k^{N_2} = 77,4 \text{ K} \quad T_k^{O_2} = 90,2 \text{ K}$$

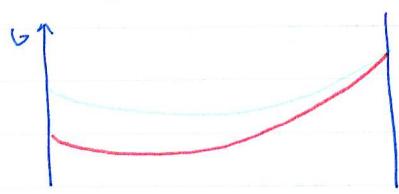
- vad är då T<sub>k</sub> för luft?

kondensering vid dessa temperaturer



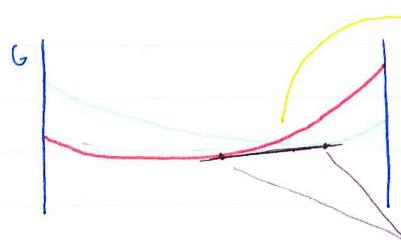
$$T > 90,2 \text{ K}$$

här har vi alltså gas eftersom G är lägst då.



$$T = 90,2 \text{ K}$$

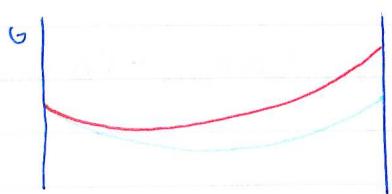
O<sub>2</sub> börjar kondensera



77,4 < T < 90,2 K  
kallas 2-fasområde

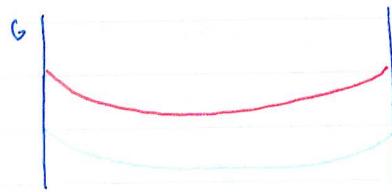
lägsta Gibbs fria energi  
får av en linj. komb. av  
dessa

tydligare nästa  
sida!



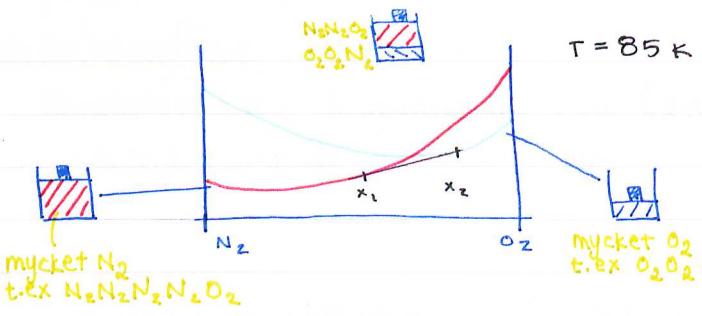
$$T = 77,4 \text{ K}$$

N<sub>2</sub> börjar kondensera

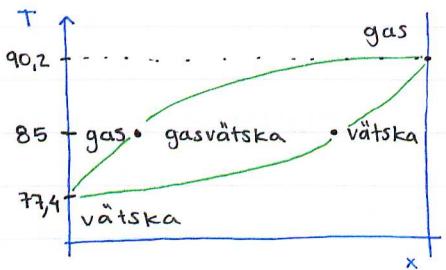


$$T < 77,4 \text{ K}$$

Luften har kondenserat  $\Leftrightarrow$  vi  
har fått vätska - lägst G



lägst Gibbs fria energi fås genom att tangera de lägsta punkterna på kurvan. Genom att linjärkombinera  $x_1 \approx x_2$  fås lägsta Gibbs fria energi.



För luft har vi alltså ett intervall för kondensering och ingen bestämd punkt.

boken s. 193-194

### ii) regulär blandning

$$\Delta S_{\text{mix}}$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = Ax(1-x)$$

Om  $A \leq 0 \Rightarrow$  systemet vill alltid blanda

Om  $A > 0 \Rightarrow$  systemet vill inte alltid blanda sig



$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$$

## KANONISK FÖRDELNING

### Repetition

#### Mikrokanonisk fördelning

$\Omega(U, V, N)$  = antalet tillgängliga tillstånd

$$P_s = \frac{1}{\Omega}$$

$$S = k \ln \Omega, \quad \Omega = e^{S/k}$$

$S(U, V, N)$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

under antagandet att  $s$  är ett tillgängligt tillstånd. Annars är sannolikheten 0

## KANONISK FÖRDELNING

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

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

$$F = kT \ln Z, \quad Z = e^{-F/kT}$$

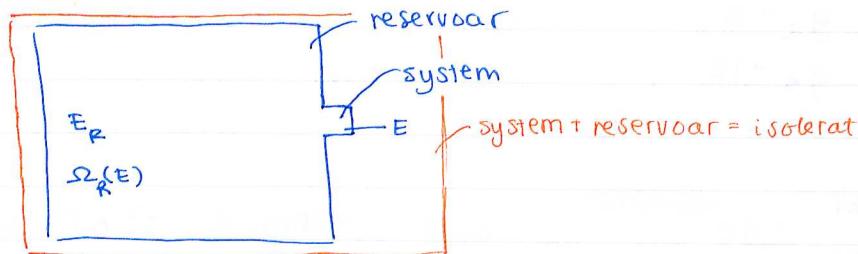
$F(T, V, N)$  se som fkn. av  $T, V \in N$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

tillståndssumma: summa över alla tillstånd. Tillgängliga eller ej.

vi ska härleda:  $P(s) = 1/Z e^{-\beta E(s)}$

Betrakta ett system (tillt euer stort) i termisk kontakt med ett mycket större system, en värmeservoar.



$$E_{tot} = E_R + E = \text{konst.} \rightarrow \text{energin bevarad}$$

Fråga: Vad är sannolikheten att finna systemet i ett mikrotillstånd  $s$ ?  $P(s)$

med Energin  $\Delta E(s)$

Omgivningen kan då befina sig i  $\Omega_R(E_{tot} - E)$  antal tillstånd

ett sätt för systemet att befina sig i ett bestämt tillstånd  $s$  med energin  $E(s)$ .

Svar:  $P(s) \propto 1 \cdot \Omega_R(E_{tot} - E)$  - antal tillstånd för omgivn.

$$= e^{\frac{s_R(E_{tot} - E(s))}{k}}$$

$$\Omega = e^{S/k}$$

utnyttja  $E(s) \ll E_{tot}$

$$S_R(E_{tot} - E(s)) = S_R(E_{tot}) - \frac{dS_R}{dE} E(s) + \dots = S_R(E_{tot}) - \frac{1}{T} E(s) + \dots = \\ = \text{konst.} - \frac{1}{T} E(s) + \dots$$

$$\Rightarrow P(s) \propto e^{-E(s)/kT}$$

Normering

$$\sum_{\text{alla } s} P(s) = 1 \Rightarrow P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT}$$

$$\text{där } Z = \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

sannolikheten att hitta ett system i ett tillstånd

Om det finns flera mikrotillstånd med samma energi, nivån är degenererad, kan man skriva

$$P_n = \frac{1}{Z} g_n e^{-E_n/kT}$$

för sannolikheten att finna systemet i energinivån  $n$  med degenerationsgrad  $g_n$

Ex, väteatomen

$$E_1 = -13,6 \text{ eV} \quad g_1 = 2 \quad (\text{spinn upp, spinn ner})$$

$$E_2 = -3,4 \text{ eV} \quad g_2 = 8 \quad (4 \text{ olika sätt, men också spinn upp } \Leftrightarrow \text{spinn ner})$$

$$E_3 = -1,5 \text{ eV} \quad g_3 = 18 \quad (9 \text{ olika sätt, spinn upp } \Leftrightarrow \text{spinn ner})$$

⋮

$$\frac{P_{n=2}}{P_{n=1}} = \frac{g_2 e^{-E_2/kT}}{g_1 e^{-E_1/kT}} = 4e^{-(E_2-E_1)/kT} \quad \text{med } T=5800 \text{ K} \Rightarrow kT = 0,5 \text{ eV}$$

$$\Rightarrow \frac{P_2}{P_1} = 5,6 \cdot 10^{-9}$$

### MEDELENERGIN

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

generellt

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

$$\text{Notera att: } \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_s [-E(s)] e^{-\beta E(s)} = -\bar{E}$$

dvs

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

### PARAMAGNETISM



$$\text{om } \uparrow \equiv \text{B-fältet också } \uparrow : E(s) = -\mu B$$

$$\text{om } \downarrow \quad \text{--- } \uparrow \quad : E(s) = \mu B$$

$$Z = e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B} = 2 \cosh(\beta \mu B)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\mu B \tanh(\beta \mu B)$$

$$M = N \mu \tanh(\beta \mu B) \quad \text{magnetisering}$$

$$kT \gg \mu B, \quad M \rightarrow N \mu^2 B / kT \quad \text{Curie's lag}$$

$$kT \ll \mu B, \quad M \rightarrow N \mu$$

### HARMONISK OSCILLATOR

$$i \boxed{i} i \dots$$

$$E(s) = \left(s + \frac{1}{2}\right) hf ; \quad s = 0, 1, 2, \dots$$

$$Z = \sum_s e^{-\beta E(s)} = e^{-\beta hf/2} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-s \beta hf} = e^{-\beta hf/2} \left[ 1 + e^{-\beta hf} + (e^{-\beta hf})^2 + (\dots)^3 + \dots \right] =$$

$$= \frac{e^{-\beta hf}}{1 - e^{-\beta hf}}$$

geometrisk summa

kom ihäg: om man räknar  
m. nivåer i hette  
man komma ihäg  
degenerationsstalet!

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{hf}{2} + \frac{hf}{e^{hf} - 1}$$

nollpunktsenergi

## SAMBAND MED TERMODYNAMIK

$$F = U - TS$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \quad \Rightarrow \quad F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$$

$$F - T\frac{\partial F}{\partial T} = U$$

$$\frac{F}{T^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{U}{T^2}$$

$$-\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right) = \frac{U}{T^2}$$

$$\text{och } U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\left[\frac{\partial \beta}{\partial T}\right]^{-1} \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \left\{ \beta = 1/kT \right\} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

dvs

$$-\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right) = k \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$-\frac{F}{T} = k \ln Z + C$$

$$\boxed{F = -kT \ln Z + CT} \quad (*)$$

utnyttja att

$$S \rightarrow k \ln g_0 \text{ då } T \rightarrow 0$$

tillståndssumman

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\beta E_n}$$

$$\text{Vi har: } S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \frac{1}{T} [kT \ln Z] + C$$

$$kT \ln Z = kT \ln \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\beta E_n} = kT \ln \left\{ g_0 e^{-\beta E_0} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_n}{g_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} \right] \right\} =$$

$$= kT \left[ \ln g_0 - \frac{E_0}{kT} + \ln \left[ 1 + \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{g_n}{g_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} \right) \right] \right] =$$

$$= kT \ln g_0 - E_0 + kT \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{g_n}{g_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} \right) \quad \Rightarrow \quad C = T \quad (*)$$

$\frac{\partial}{\partial T} \text{ ger } k \ln g_0$   
 $\text{då vi derivar } T \rightarrow 0$

## KANONISK FÖRDELNING, forts.

$$P_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s}, \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

omega,  $\Omega(N, q)$ , motsvaras  
av denna tillståndssumma

$$F = -kT \ln Z$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

| nötrokanonisk - isolerat system  
| där alla tillstånd är  
| lika sannolika (det  
| vi gjorde i början)

Nu titlar vi på ett  
system i jämvikt m. en  
reservoar. Där minsta  
energi är önskad →  
ej lika sannolikt för  
alla tillstånd

## SAMMANSATT SYSTEM

Antagande: icke-växelverkande

$$E = E_1 + E_2$$

(jfr. växelverkande  $E = E_1 + E_2 + E_{1,2}$ )

$$\Rightarrow Z = \sum_s e^{-\beta E(s)} = \sum_s e^{-\beta E_1(s)} e^{-\beta E_2(s)}$$

om dessutom särskiljbara

$$\Rightarrow Z = \sum_{s_1} \sum_{s_2} e^{-\beta E_1(s_1)} e^{-\beta E_2(s_2)} = Z_1 Z_2$$

om icke-särskiljbara

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{2} Z_1 Z_2$$

OBS! i detta fall

OBS! Inte helt rätt. Om  $s_1 = s_2$  ska vi inte  
dela med 2. Men om inte partikeltätheten  
är alltför "hög" kan vi försumma detta  
⇒ klassiska gränsen

klassiska gränsen. Utan  
sannolikhet att vi placerar  
lite, systemet måste vara  
glest. Antal partiklar måste  
vara mindre än antal  
tillstånd. Tänk rutnät.

Icke-växelverkande, särskiljbara partiklar

$$Z = Z_1 Z_2 \dots Z_N$$

Icke-växelverkande, icke-särskiljbara partiklar (klassiska gränsen)

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (*)$$

## KLASSISK IDEAL GAS

$$E_1 = E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} + E_{el}$$

translation    rotation    vibration    exciteret

$$= E_{tr} + E_{int}$$

Inre frihetsgrader

$$\Rightarrow Z_1 = Z_{tr} \cdot Z_{int}$$

### Translationsrörelsen

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{2L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2]$$

$$Z_{tr} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta E_{n_x n_y n_z}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} n_x^2} \left( \sum_{n_y} \dots \right) \left( \sum_{n_z} \dots \right)$$

Ligger väldigt tätt  $\Rightarrow$  gå över till

$$\rightarrow \int_0^{\infty} dn_x e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2m} (2L)^2 n_x^2} \int_0^{\infty} dn_y \dots \int_0^{\infty} dn_z = \sqrt{\frac{2\pi m k T}{\hbar^2}} L (\dots) (\dots) =$$

$$= \frac{V}{V_Q} L^3 \quad ; \quad V_Q = \left( \frac{\hbar^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} \text{ kvantvolym}$$

### X-ray / frihetsgraderna

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{V}{V_Q} Z_{int}$$

$$\therefore Z_{tot} = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{V_Q} Z_{int} \right)^N \quad (*)$$

### ENATOMIG KLASSISK IDEAL GAS

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{V_Q} \right)^N$$

$$F = -kT \ln Z = -kT \left[ N - N \ln N + N \ln V - N \ln V_Q \right] = -NkT \left[ \ln \left( \frac{V}{N V_Q} \right) + 1 \right]$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk \left[ \ln \frac{V}{NV_0} + \frac{5}{2} \right] \quad \text{jfr. ekv. (2,40) } \approx (2,49)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \quad \text{ideala gaslagen!}$$

$$U = F + TS = \frac{3}{2} NkT$$

## KLASSISK STATISTISK FYSIK

En-atomig gaspartikel

$$Z \rightarrow \int_0^\infty d n_x e^{-\beta/2m (h/2L)^2 n_x^2} \int \dots \int \dots = \left\{ p_x = \frac{h}{2L} n_x \right\} =$$

$$= \int_0^\infty \frac{2L}{h} d p_x e^{-\beta/2m p_x^2} \int \dots \int \dots = \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{V}{h^3} d p_x d p_y d p_z e^{-\beta/2m p^2} =$$

$$= \int \frac{d\Gamma d\Gamma}{h^3} e^{-\frac{(p^2/2m)/kT}{}} \quad \text{Kinetisk energi}$$

## N KLASSISKA IDENTISKA PARTIKLAR

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int \frac{d\Gamma_N d\Gamma_N}{h^{3N}} e^{-\beta H(r_N, p_N)}$$

$$H(r_N, p_N) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V(w_1, \dots, w_N)$$

Hamiltonfkn.

## EKVIPARTITIONSTEOREMET

Antag

$$H(r_N, p_N) = \alpha x^2 + H'$$

där x är antingen en läges eller rörelsemängds-koordinat och H' är oberoende av x

$$\Rightarrow \overline{dx^2} = \frac{1}{N!} \int \frac{d\Gamma_N d\Gamma_N}{h^{3N}} \underbrace{\alpha x^2 e^{-\beta(\alpha x^2 + H')}}_{\frac{1}{N!} \int d\Gamma_N d\Gamma_N h^{3N} e^{-\beta(\alpha x^2 + H')}} = \dots = \frac{KI}{2}$$

det vi räknar medelvärdet av

$\int dx \alpha x^2 e^{-\beta ax^2}$   
 $\int dx e^{-\beta ax^2}$

## MAXWELLS HASTIGHETS(FART) FÖRDELNING

Hastighet:  $v$

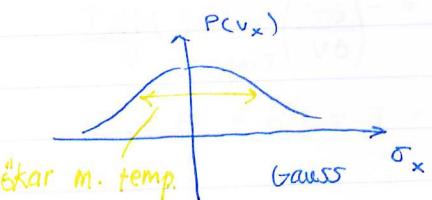
Fart:  $v = |v|$

Hastighetsfördelning

$$P(v) \propto e^{-\frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT}$$

$$P([v_x, v_x + dv_x]) \propto e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$$

$$P([v, v + dv]) \propto 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$



Åkar m. temp.



om vi tittar på partiklar i ett skal m. tjocklek dv

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

fördelning av hastighetsvektorer

För bestämning av t.ex. mest sannolika farten ( $= |v|$ ) behövs hastighetsfördelning. Alla vektorer  $v$  med en längd inom intervallet  $[v, v + dv]$  befinner sig i hastighetsrummet i ett sfäriskt skal med mantelarea  $4\pi v^2$  och tjockleken  $dv$ . Antal hastighetsvektorer som motsvarar farten  $v$

$$\Rightarrow 4\pi v^2 dv$$

⇒ Fartens fördelningsfunktion (Maxwells hastighets(fart)fördeln.)

$$D(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$

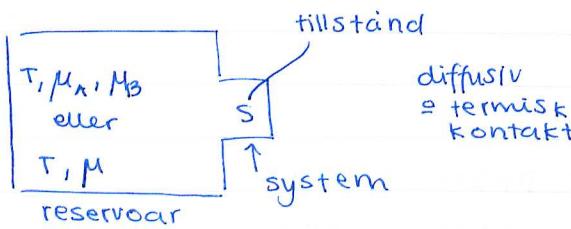
## STOR KANONISK FÖRDELNING, FERMIONER OCH BOSONER

Rep. Kanonisk fördelning

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT}, \quad Z = \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

## STOR KANONISK FÖRDELNING

System med given volym i kontakt med en reservoar med temperaturen  $T$  och kemiska potentialen  $\mu$ .



$\mu$  hög i reservoar  
 $\Rightarrow$  trycker in  
partiklar i  
systemet

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT}$$

$$Z = \sum_s e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT}$$

summa över Gibbs-faktorer

Kom ihåg: I  $Z$   
hade vi summering  
av Boltzmann-  
faktorer

Vid flera olika typer av partiklar

$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-[E(s) - \mu_A N_A(s) - \mu_B N_B(s)]/kT}$$

Litet exempel med kolmonoxidförgiftning

Reservoar: lungorna

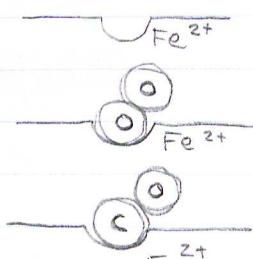
$$T = 310\text{ K}, \quad \mu_{O_2} = -0,6\text{ eV} \quad (P_{O_2} = 15\text{ atm}), \quad \mu_{CO} = -0,72\text{ eV}$$

$$\therefore P_{CO} = \frac{1}{100} P_{O_2}$$

$$\text{Tom plats } E=0, \quad N_{O_2}=0 \\ e^{-(E-\mu_N)/kT} = 1$$

$$\text{Ockuperat av } O_2 \quad E = -0,7 \text{ eV}, \quad N_{O_2} = 1 \\ e^{0,1 \text{ eV}/kT} \approx 40$$

$$\Rightarrow P(O_2) = \frac{40}{1+40} = 98\%$$



$$\text{Ockuperat av } CO? \quad E = -0,85 \text{ eV} \quad N_{CO} = 1 \\ e^{0,13 \text{ eV}/kT} \approx 120$$

$$\Rightarrow P(CO) = \frac{40}{1+40+120} = 25\% \\ = Z$$

alltså behövs inte mkt  
CO för att sannolikheten  
för upptag av O2 ska minskas.

Rep: icke-växelverkande partiklar (idealgas)

i, särskiljbara partiklar -  $Z = z_1 z_2 z_3 \dots z_N$

ii, icke-särskiljbara partiklar -  $Z = \frac{1}{N!} z_1^N$

(litet fel,  
klassiska gränsen)

Tillståndssumman (utan mre frihetsgrader)

$$Z_1 = Z_{\text{tr}} = \frac{V}{V_Q} ; \quad V_Q = \left( \frac{\hbar^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}$$

## KVANTSTATISTIK

System där två eller flera partiklar har en ej försämlig sannolikhet att befina sig i samma enpartikel tillstånd

växelverkar ej  $\Rightarrow$  kan placera ut  $\Rightarrow$  därför vi kan få t.ex. koherenta laserar

Bosoner ingen begränsning av antalet partiklar i ett enpartikel tillstånd. Ex fotoner, fononer, gluonar,  ${}^4\text{He}$ ,  ${}^{87}\text{Rb}$ .

Har heltaligt spinn, 0, 1, 2, 3, ...

Fermioner högst 1 partikel i ett enpartikel tillstånd. Ex elektroner, protoner, neutroner,  ${}^3\text{He}$ .

Har spinn  $1/2, 3/2, 5/2$  osv...

Klassiska gränsen,  $M \gg N$  - antal partiklar

$Z_1 = \sum_s e^{-E(s)/kT} \approx$  antal tillgängliga tillstånd

$\Rightarrow$  kan säga att  $Z \gg N$

$$\frac{V}{V_Q} \gg N$$

$$\left( \frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg (V_Q)^{1/3}$$

medeldistans  $\ell \gg l_Q = \frac{\hbar}{(2\pi mkT)^{1/2}}$

"termisk de Broglie  
väglängd"

$$\lambda = \frac{\hbar}{P}, \quad \frac{P^2}{2m} \sim kT$$

$$\lambda \sim \frac{\hbar}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

## KVANTGAS

- i, hög täthet, neutronstjärna
- ii, låga temperaturer, ex flytande He
- iii) lätta partiklar, ex elektroner i en metall

$$\frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

jfr. luft där  $\ell \sim 3\text{ nm}$ ,  $\ell_Q \sim 0,02\text{ nm}$

## KVANTMEKANISKA FÖRDELNINGSFUNKTIONER

Enpartikeltillstånd

<u>antal partiklar</u>	<u>energin</u>
0	0
1	$\epsilon$
2	$2\epsilon$
:	:
$n$	$n\epsilon$

i, Fermioner  $n = 0, 1$

$$Z = 1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$$

antingen besatt eller inte besatt

Medelbesättningen:

$$\begin{aligned} \bar{n}_{FD} &= 0 \cdot P(n=0) + 1 \cdot P(n=1) = \frac{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)}} - \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \end{aligned}$$

Fermi-Dirac fördelning

ii, Bosoner  $n = 0, 1, 2, \dots$

$$Z = 1 + e^{-\beta(\epsilon-\mu)} + e^{-2\beta(\epsilon-\mu)} + e^{-3\beta(\epsilon-\mu)} + \dots + e^{-n\beta(\epsilon-\mu)} =$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}$$

villkor:  $e^{-\beta(\epsilon-\mu)} < 1$

$$-\beta(\epsilon-\mu) < 0$$

$$\epsilon - \mu > 0$$

$$\therefore \mu < \epsilon \quad \forall \epsilon$$

Medelbesättningen av ett enpartikeltillstånd:

$$\bar{n}_{BE} = \sum_{n=0}^{\infty} n P(n) = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\beta(\epsilon-\mu)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}$$

Boose-Einstein fördelning

FERMIGAS

Ett system av icke-växelverkande fermioner

Rep.  $\bar{n}_{FD}(\varepsilon_s)$  = medelantalet partiklar i ett enpartikel-tillstånd med energin  $\varepsilon_s$ .

i) fermioner

Fermi - Dirac fördelningen

$$\bar{n}_{FD}(\varepsilon_s) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} + 1}$$

$$0 \leq \bar{n}_{FD}(\varepsilon_s) \leq 1$$

ii) bosoner

Bose - Einstein fördelningen

$$\bar{n}_{BE}(\varepsilon_s) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1}$$

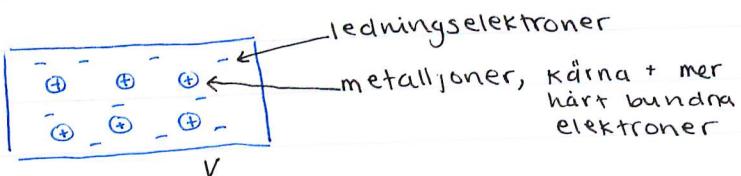
$$0 \leq \bar{n}_{BE}(\varepsilon_s)$$

tika i den klassiska gränsen

Beskrivning

$\ell \gg \ell_Q$ ,  $\ell$  = medelavstånd mellan partiklar  
 klassisk  $\ell_Q = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}$  termisk de Broglie våglängd

$\ell \lesssim \ell_Q$  kvantmek.

LEDNINGSELEKTRONER I EN METALLDrude 1900

Klassisk gas av elektroner

$$C_v^{ce} = \left( \frac{3}{2} kT \right)' \text{ per elektron, men experimentellt} \quad \begin{cases} C_v^{\text{exp}} \sim \frac{1}{100} C_v^{ce} \\ C_v^{\text{exp}} \propto T \end{cases}$$

Kommer tilla på  
elektroner men det  
kommer gälla för  
alla fermioner.

### Klassisk beskrivning?

Elektroner vid  $T=300\text{K}$

$$l_Q = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \sim 4,3\text{ nm}$$

$$l = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \sim 0,2\text{ nm}$$

nej, ty  $l \ll l_Q$

jfr. luft:  $l \sim 3\text{ nm}$

$l_Q \sim 0,02\text{ nm}$  klassisk!

vid rumstemp kan  
vi uträkna ena anna  
"klassisk beräkning"  
→ vi måste behandla  
dem kvantmekaniskt

### Antagande:

i, icke-växelverkande elektroner

ii, elektronerna rör sig i potentialen

∅ ∅ ∅, men vi säger att den  
rör sig i en potential

Fria elektroner, explicit växelverkan  
med ionerna försummas

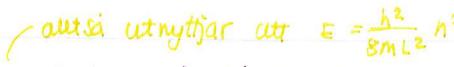
använd "partikel i en låda"  
modellen

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2$$

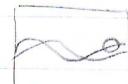
↓  
vi vet  $E_S$

### Modell

N, T

  
autså utnyttjar att  $E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2$   
N fria icke-växelverkande fermioner i en  
volym V med temperaturen T

μ, T

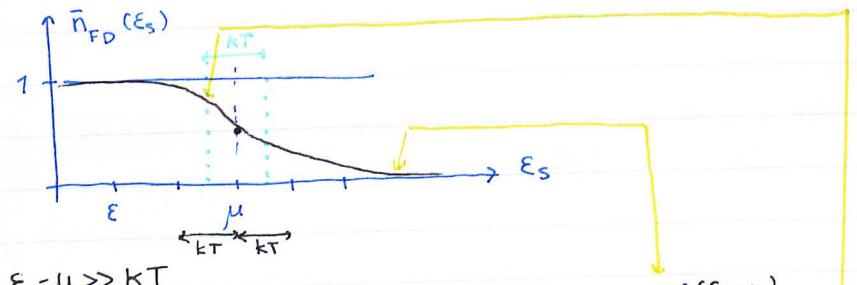


Innan titlade vi på en orbital som vårt  
system → betraktade resten som referens  
→ vi fick  $\bar{n}_{FD}$

$$\sum_s \bar{n}_{FD}(\varepsilon_s) = N = \sum_s \frac{1}{e^{B(\varepsilon_s - \mu)} + 1}$$

kan lösa ut  $\mu$ . Det  $\mu$ :et är det  
som krävs för ~~medelbesättningen~~ medelbesättningen

## Fermi - Dirac fördelningen

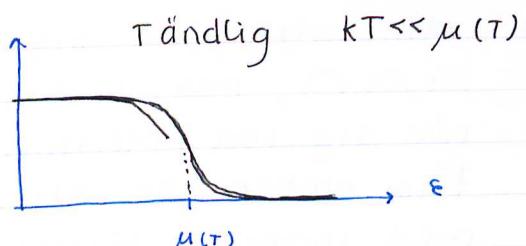
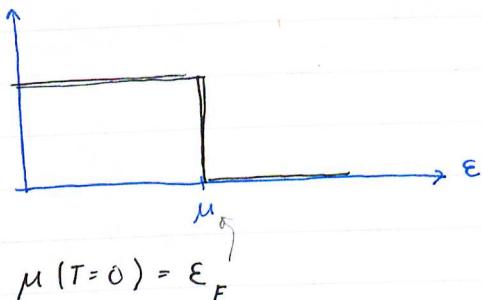


hur besättningen  
ser ut.

läg energi - fyllda  
hög energi - ofyllda

$$\mu - \epsilon \gg kT \Rightarrow -\beta(\epsilon - \mu) \gg 1 \Rightarrow \bar{n}_{FD}(\epsilon_s) = \frac{1}{e^{-\beta(\epsilon - \mu)} + 1}$$

T=0:



$$N = \sum_s \bar{n}_{FD}(\epsilon_s)$$

$$U = \sum_s \epsilon_s \bar{n}_{FD}(\epsilon_s)$$

Kommer ligga tätare  
e tätare, kan gå över  
till integral

summa över energierna

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2$$

## Tillståndstäthet

$$\sum_s F(\epsilon_s) \longrightarrow \int_0^\infty g(\epsilon) d\epsilon F(\epsilon) \quad (*)$$

någon fördeln.fkn.  
energi

när en gas är så kall att alla tillstånd under  $\epsilon_F$  är ockuperade och alla tillstånd över  $\epsilon_F$  är lediga så sägs gasen vara degenererad. OBS att detta inte har något med den degenerationsgrad vi pratat om innan att göra där degeneration var att flera tillstånd kunde ha samma energi

Betrakta fallet

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

med  $\delta$  frihetsgrader,  $\delta=2$  för elektroner

spinn upp  $\otimes$  spinn ner

pga.  $\delta=2$

$$\sum_s F(\varepsilon_s) = 2 \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} F(\varepsilon_{n_x, n_y, n_z})$$

$$\rightarrow 2 \int_0^{\infty} dn_x \int_0^{\infty} dn_y \int_0^{\infty} dn_z F(\varepsilon) = \left\{ \varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2, n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right\} =$$

$$= 2 \frac{1}{8} \int_{-\infty}^{\infty} dn_x \int_{-\infty}^{\infty} dn_y \int_{-\infty}^{\infty} dn_z F(\varepsilon_n) = 2 \frac{1}{8} 4\pi \int_0^{\infty} n^2 dn F(\varepsilon_n) =$$

sfäriska koord.

$$= \left\{ \begin{array}{l} d\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 2n dn \\ \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2\right)^{3/2} 2n^2 dn \end{array} \right\} = 4\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V \int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon F(\varepsilon)$$

jämför detta med (\*) för att finna  $g(\varepsilon)$

$$\therefore g(\varepsilon) = 8\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V \sqrt{\varepsilon}$$

Fallet  $T=0$

Kemiskt potential

$$N = \sum_s \bar{n}_{FD}(\varepsilon_s) \xrightarrow{=} \int_0^{\infty} g(\varepsilon) d\varepsilon \bar{n}_{FD}(\varepsilon) = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad \stackrel{T=0}{=} \Rightarrow \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

tilståndstätthet

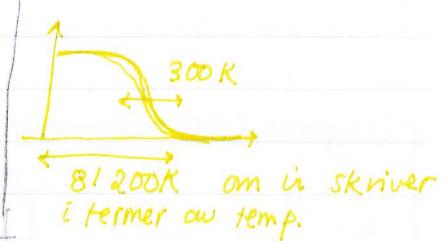
$\mu$ :s värde då  $T=0$   
 $\mu(T=0) = \varepsilon_F$

För ledningselektroner  $\varepsilon_F = kT_F$

$$\Rightarrow T_F = 81200 \text{ K}$$

fermienrgi med  $\varepsilon_F$  ovan

fermitemperatur  
 den temp som en gas måste ha för att  $\varepsilon_F = kT$



Ser ut ungefärligty  $81200 \gg 300$

Totala energin

$$U = \sum_s \varepsilon_s \bar{n}_{FD}(\varepsilon_s)$$

$$\xrightarrow{T=0} \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon \varepsilon = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

$$\frac{U_{qm}(T=0)}{U_{cl}(T)} = \frac{2}{5} \frac{T_F}{T}$$

Trycket

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

För Cu:  $P = 4 \cdot 10^5$  atm

rör sig med hög hastighet  $\Rightarrow$  högt tryck  
finns inga tillstånd för de med hög  
hast. ty det är redan påfullt så mkt som  
möjligt i de lägre nivåerna med lågna energier

vid högare temp. blir kurvan mjukare kring  
 $\mu$ , detta område bidrar till  $C_v$



Ex. på Fermigaser

System

metall

flytande He

atomkärnan

ut dvärgstjärna

neutronstjärna

partikel

elektron

atom

nukleon

elektron

neutron

$T_F$ [K]	över denna temp. $\Rightarrow$ kan göra klassisk behandling
$\sim 5 \cdot 10^4$ K	
$\sim 0,3$ K	
$\sim 3 \cdot 10^6$ K	
$\sim 3 \cdot 10^9$ K	
$\sim 3 \cdot 10^{12}$ K	

Dagens:

$$N = \sum_S \bar{n}_{FD}(E_S) = \int_0^\infty g(E) dE \bar{n}_{FD}(E) = \{T=0\} = \int_0^{E_F} g(E) dE$$

$$U = \sum_S E_S \bar{n}_{FD}(E_S) = \int_0^\infty E g(E) dE = \{T=0\} = \int_0^{E_F} E g(E) dE$$

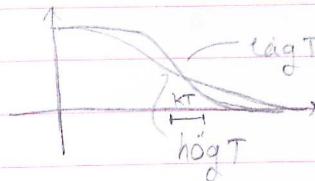
## FERMIGAS forts.

System av icke-växelverkande fermioner.

Enpartikeltillstånd  $\epsilon_s$

i) Fermi-Dirac fördelning

$$\bar{n}_{FD}(\epsilon_s) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1}$$



Kemisk potential

$$N = \sum_s \bar{n}_{FD}(\epsilon_s)$$

$\mu$  måste ha ett särskilt värde att detta uppfyllas

$$\epsilon_F = \mu(T=0); \quad \epsilon_F = kT_F$$

Degenererad Fermigas  $T \ll T_F$

kan i princip ersättas med en stegfkn. gör ett litet fel MEN! vid beräkning av  $C_V$  kan man ej göra denna approx.

ii) Enpartikeltillstånd

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2]$$

$$(KX/KX) U = \sum_s \epsilon_s \bar{n}_{FD}(\epsilon_s) \rightarrow \int_0^\infty g(\epsilon) d\epsilon \epsilon \bar{n}_{FD}(\epsilon)$$

med  $\epsilon$  enligt  
ovan fäst

$$g(\epsilon) = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} V \sqrt{\epsilon}, \quad k=2 \text{ för elektroner}$$

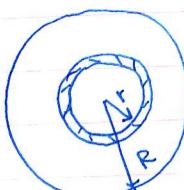
$$\text{vid stegfkn. 3D: } U = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

## STABILITET AV DVÄRGSTJÄRNOR

Vit dvärgstjärna - slöcknad sol. Kan anta att den är helt joniserad - nukleoner, elektroner.

$$\text{Gravitation: } U_{\text{grav.}} = -G \frac{m_1 m_2}{r}$$

Antag homogen sfär med radien  $R$  och totala massan  $M$  och masstätheten  $\rho$ ;  $\frac{4\pi}{3} R^3 \rho = M$



$$\text{Sfären: } m = \frac{4\pi}{3} \rho r^3$$

$$\text{Skal: } dm = 4\pi r^2 dr \rho$$

$$\text{avstånd: } r$$

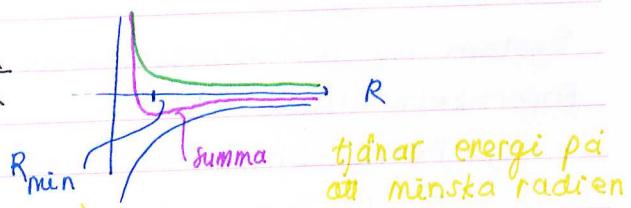
Ersätter sfären med all massa i mittet

$\Rightarrow$  gravitationsenergi:

$$dU_{\text{grav.}} = -G \frac{\frac{4\pi}{3} \rho r^3 \cdot 4\pi r^2 \rho dr}{r}$$

## Totala gravitationsenergin

$$U_{\text{grav.}} = \int_0^R dU_{\text{grav.}} = -\frac{3}{5} \frac{GM^2}{R} = -\frac{a}{R}$$



tjänar energi på  
att minska radien

## DEGENERERERAD FERMIGAS (elektronerna)

$$U_{\text{el}} = \frac{3}{5} N \epsilon_F = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \frac{b}{R^2}$$

$$\text{Summa av } U_{\text{grav.}} = U_{\text{el}} \Rightarrow R_{\min} = \frac{2b}{a}$$

Med  $M = M_\odot$

$$R_{\min} = 7200 \text{ km} \quad (\approx \text{jordens radie})$$

$$S = 1,3 \cdot 10^9 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1,3 \text{ ton/cm}^3$$

trycker ihop  $\Rightarrow$  energinivåerna ökar upp

$\Rightarrow$  högre energi hos elektronerna högst upp  $\Rightarrow$  måste behandla relativistiskt,  $E=pc \Rightarrow U_{\text{el}} \sim 1/R \Rightarrow$

ingen  $R_{\min}$  fas  $\Rightarrow$  neutronstjärna, ibland svart håll(?)

vår sol har egen massa  $\Rightarrow$  slutar i en dvärgstjärna

med  $R_{\min}$

MICROBRUS

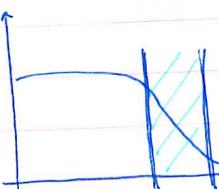
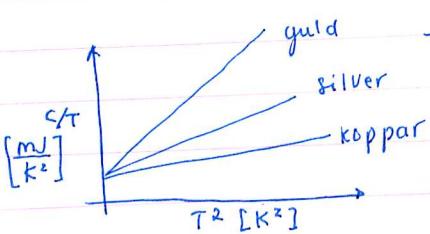
Experimentellt

$$C_v^{\text{exp}} \sim \frac{1}{100} C_v^{\text{ct}}, \quad C_v^{\text{ct}} = \frac{3}{2} k \text{ per elektron}$$

$$C_v^{\text{exp}} \sim T$$

$$C_v = aT^3 + bT$$

$$\frac{C_v}{T} = b + aT^2$$

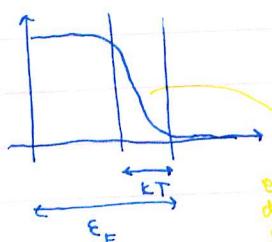


kurvan i detta område "har"  
fler elektroner som kan röra sig.  
Fig. Detta område bidrar till förändring i  
 $C_v$  då  $T$  ökar

(\*) excitation kan ske helt enkelt,  
till vänster om detta område vara ju  
alla tillstånd upptagna  $\Rightarrow$  elektron  
kan ej exciteras till ett tillstånd  
med högre energi

## VÄRMEKAPACITET

$$T \ll T_F$$



Antal elektroner som kan exciteras  
 $\sim N \frac{kT}{\epsilon_F}$ . Deras energi ökar med  $\sim kT$

elektroner inom  
detta område kan  
exciteras

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F + \alpha N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F} \quad \text{och } \frac{kT}{\epsilon_F} \text{ ökar m. } kT$$

$$\Rightarrow C_V \propto T \quad \text{vid derivering av } U \text{ m.a.p. } T$$

Nägot noggrannare...

$$U = \int_0^{\infty} g(\epsilon) d\epsilon \quad \bar{n}_{FD}(\epsilon)$$

Sommerfeldutveckling

$$\int_0^{\infty} d\epsilon \phi(\epsilon) \bar{n}_{FD}(\epsilon) =$$

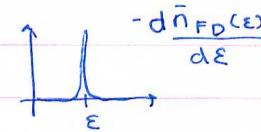
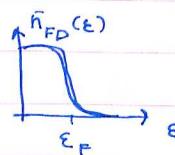
$$= \left[ \phi(\epsilon) \bar{n}_{FD}(\epsilon) \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} d\epsilon \phi' \left( \frac{d\bar{n}_{FD}}{d\epsilon} \right) =$$

$$= \int_0^{\infty} d\epsilon \phi(\epsilon) \left( - \frac{d\bar{n}_{FD}(\epsilon)}{d\epsilon} \right) = \left\{ \text{utveckling kring } \epsilon = \mu \quad \phi(\mu) + \frac{(kT)^2}{2!} \frac{\pi^2}{3} \phi^{(2)}(\mu) + \dots \right\} =$$

$$= \frac{3}{5} N \epsilon_F \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$

S. 284 i boken

$$N = \int g(\epsilon) d\epsilon \bar{n}_{FD}(\epsilon) \Rightarrow \mu(T)$$



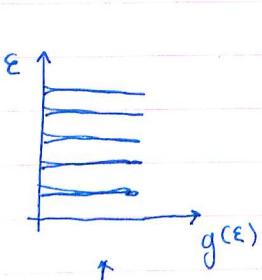
Två approximationer som vi har gjort

i, icke-växelverkande fermioner

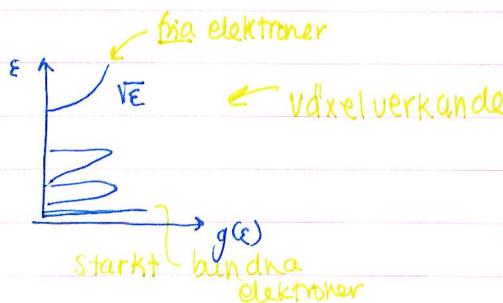
$$\text{ii, } \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \quad \xrightarrow{?} \quad \boxed{1}$$

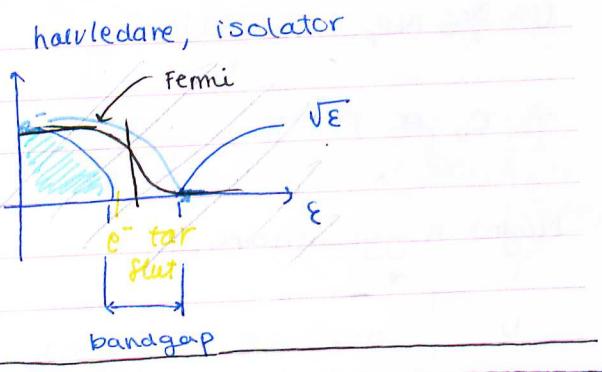
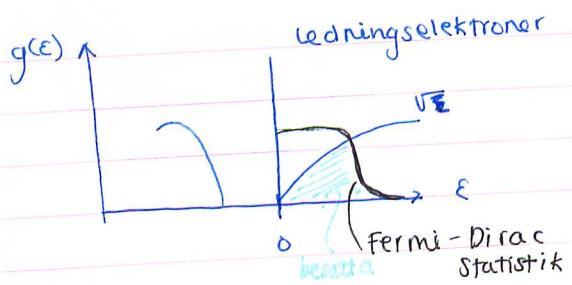
fria elektroner, ionerna ger enbart upphov till en konstant positiv bakgrund

$$\Rightarrow E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

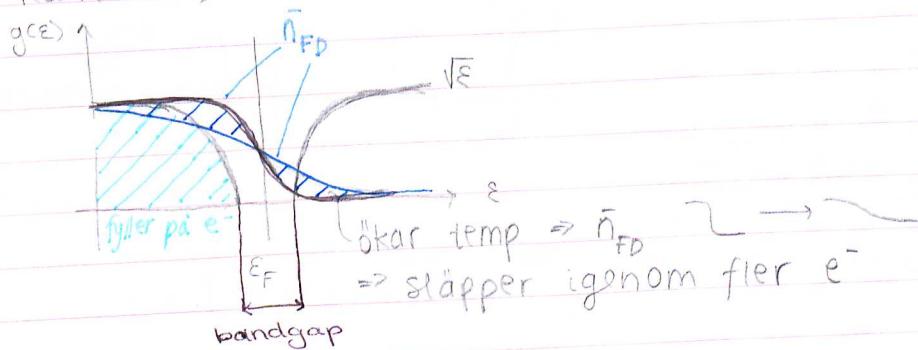


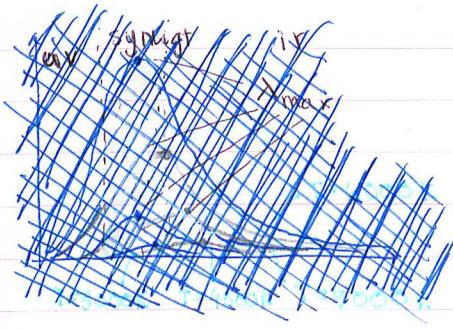
N atomer som ej  
växelverkar





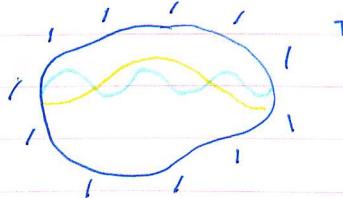
halvledare, isolator





## FOTONGAS

### Svartkroppsstrålning



Betrakta en svängningsmod med frekvensen  $f$ . Studera energin i denna mod. Planck postulerade

$$E_f = nhf, \quad n=0,1,2,\dots$$

Planck 1901,  $h = 6,55 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  (6,626)

Einstein: fotoelektriska effekten

$n$  = antalet fotoner i svängningsmoden  
med frekvens  $f$

fotonens energi:  $hf$

Fotonen är en boson ( $s=1$ )

$$\bar{n}_{BE} = \frac{1}{e^{(hf-\mu)/kT}-1}$$

Antalet fotoner ej konserverat  $\Rightarrow \mu=0$

$$\Rightarrow \bar{n}_{Pe} = \frac{1}{e^{hf/kT}-1}$$

Planck's fördelningsfunktion

$$\text{wavy line} \quad \frac{\lambda}{2}m=L, \quad m=1,2,\dots$$

de Broglie relationen:  $p=\frac{h}{\lambda}$

Icke-relativistiskt

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}$$

Relativistiskt

$$\epsilon = pc$$

fotonen rör sig relativistiskt

$$\Rightarrow g_\epsilon(\epsilon) = \frac{8\pi}{(ch)^3} V \epsilon^2$$

i energi-nummer

r - inre frihetsgrader  
 $\sigma = 2$  för photonen

## PLANCK'S STRÄLNINGSLAG

$$U = \sum_s \epsilon_s \bar{n}_{pc}(\epsilon_s)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \int_0^\infty g_\epsilon(\epsilon) d\epsilon \in \bar{n}_{pc}(\epsilon) &= \frac{8\pi}{(ch)^3} V \int_0^\infty \epsilon^3 \frac{1}{e^{\epsilon/kT}-1} d\epsilon = \{ \epsilon = hf \} = \\ &= \frac{8\pi}{(ch)^3} V \int_0^\infty h^3 f^5 \frac{hdf}{e^{hf}-1} = V \int_0^\infty \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{e^{hf}-1} df \\ &\quad = V \int_0^\infty u(f; T) df \quad u(f; T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{e^{hf}-1} \end{aligned}$$

den spektrala energitätheten

Totala energin per volymsenhet

$$u(T) = \frac{U}{V} = \int_0^\infty u(f; T) df = aT^4 \quad \text{starkt temp. beroende!}$$
$$a = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{(hc)^3} = 7,57 \cdot 10^{-16} (\text{J/m}^3) \text{K}^{-4}$$

## Wiens förskjutningslag

$$\frac{du(f; T)}{df} = 0$$

$$hf_{\max} = 2,82 kT$$

$$\begin{aligned} u(T) &= \int_0^\infty \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{e^{hf/kT}-1} df = \{ f = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow df = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda \} = \\ &= 8\pi h \int_0^\infty \frac{c(1/\lambda)^5}{e^{hc/\lambda kT}-1} d\lambda = \boxed{\int_0^\infty u(\lambda; T) d\lambda} \end{aligned}$$

maxvärde - Wiens förskjutningslag

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{4,97} \frac{hc}{kT}$$

Bakgrundsstrålning

$$T = 2,725 \text{ K}$$

$$hf_{\max} = 2,82 \text{ kT} \Rightarrow f_{\max} = 162 \text{ GHz}$$

$$hc = 4,97 \text{ kT} \lambda_{\max} \Rightarrow \lambda_{\max} = 0,11 \text{ cm}$$

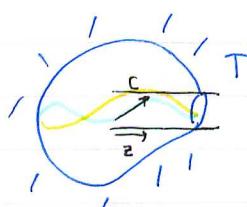
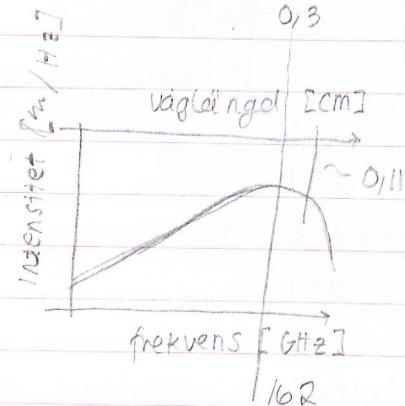
$$f = c/\lambda \Rightarrow \lambda_{\max} = \frac{c}{f_{\max}} = \frac{3 \cdot 10^8}{100 \cdot 10^9} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 0,3 \text{ cm}$$

Rädd med Wiens på formen  $hf_{\max} = 2,82 \text{ kT}$  men ej

$\lambda_{\max} = \frac{1}{4,97} \frac{hc}{kT}$ , varför? Y-axeln i diagrammet är angivet per Hz

$df = \frac{c}{\lambda} d\lambda$  frekvensintervall. Kurvan hadde sett

annorlunda ut om vi använt ett väglängdsintervall ty intervallet heter sig olika då vi sveper.



STEFAN BOLTZMANNS LAG

$J = \text{utstrålad energi per tids och areaenhets}$

$$\Rightarrow J = \frac{c}{4} \sigma T^4 = \sigma T^4 \quad \sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

utstrålad effekt

ABSORPTION, REFLEKTION, EMISSIVITET

Reflektionskoefficient

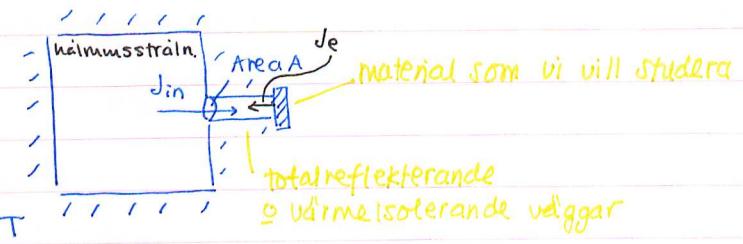
$r = \text{andel som direkt reflekteras}$

Absorptionskoefficient

$a = \text{andel som absorberas}$

$$\Rightarrow r + a = 1$$

Emissivitet:  $e$



$$J_{in} = \sigma T^4$$

i) perfekt svartkropp

$$a=1$$

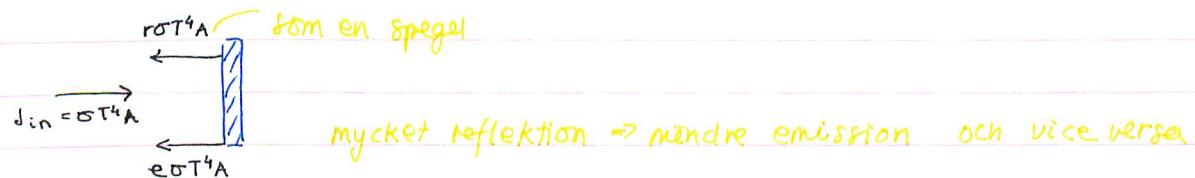
$$r=0$$

Beteckna utstrålad (emitterad) effekt från svartkroppen

$$\text{med } J_e = e \sigma T^4 A. \text{ Men } J_{in} = J_e \Rightarrow e=1=a$$

ii) kropp som reflekterar

$$a=1-r$$



$$\sigma T^4 A = r \sigma T^4 A + e \sigma T^4 A, \quad 1 = r + e \Rightarrow a = e$$

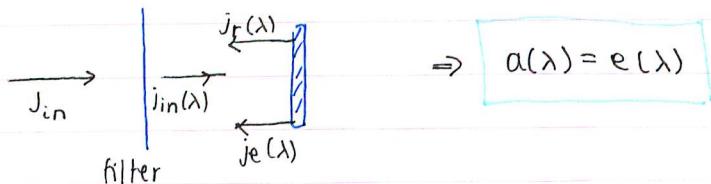
En kropp som absorberar strålning effektivt, emitterar också effektivt, vice versa.

Kirchoffs lag

Ex)

	$e$	$T$
polerat Au	0,02	200 - 600 °C
kimrök (kolpulver)	0,96	20 - 400 °C

iii) Sätt in ett väglängdsfilter



absorberar bra inom viss väglängd  
 $\Rightarrow$  emitterar bra inom samma väglängd

## FOTONGAS forts. BOSEGAS

Stefan Boltzmanns lag

$$J = \sigma T^4$$

Jordens värmebalans

i) svartkroppsstrålning

utsträlad effekt från solen

$$P_S = 4\pi R_S^2 \sigma T_S^4$$

del som faller mot jorden

$$P_{in} = \frac{\pi R_J^2}{4\pi R_{SJ}^2} P_S$$

utsträlad effekt från jorden

$$P_J = 4\pi R_J^2 \sigma T_J^4$$

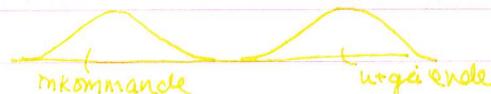
Effektbalans,  $P_{in} = P_{out}$ 

$$\Rightarrow T_J = \left( \frac{R_S}{2R_{SJ}} \right)^{1/2} T_S = 280 \text{ K} = 7^\circ\text{C}$$

jfr.  $T_J^{\text{exp}} = 288 \text{ K} = 15^\circ\text{C}$ 

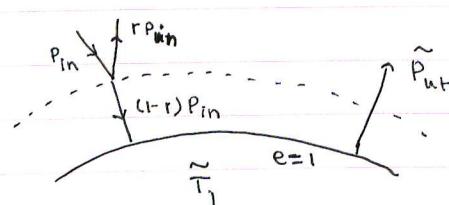
$$\begin{cases} R_{SJ} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ m} \\ R_S = 7 \cdot 10^8 \text{ m} \\ R_J = 6,4 \cdot 10^6 \text{ m} \\ T_S = 5800 \text{ K} \end{cases}$$

Inkommande = utgående strålning ligger på olika väglängdsområden. Överlappar knappt.

ii) Direktreflektion

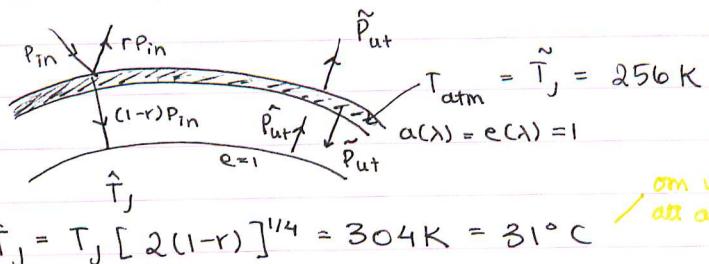
Jorden är inte en perfekt svartkroppsstrålare

tar hänsyn till direktreflektion



$$\tilde{T}_J = (1-r)^{1/4} T_J = 256 \text{ K} = -17^\circ\text{C}$$

men vi har växthuseffekten  $\Rightarrow$  aut strålar inte ut igen

iii, VdXthuseffekten

$$\tilde{T}_j = T_j [2(1-r)]^{1/4} = 304\text{ K} = 31^\circ\text{C}$$

/ om vi tar hänyn till atmosfären & seger att utvärderas fas denne temp. ute högt...

Repetition kvantgas

## Kvantmekaniska fördelningsfunktioner

$$\bar{n}_{FD}(\epsilon_s) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} + 1}$$

$$\bar{n}_{BE}(\epsilon_s) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1}, \quad \mu < \epsilon_s \quad \forall \epsilon_s$$

Bose-Einstein kond. uppstår då den divergerar. Då  $\mu \rightarrow \epsilon_s$  underifrån.  
 $\Sigma \rightarrow \int$  ej självklar då

Medelvärdet:  $U = \sum_s \epsilon_s \bar{n}(\epsilon_s) \xrightarrow{?} \int_0^\infty g(\epsilon) \epsilon \bar{n}(\epsilon) d\epsilon$

## Tillståndstätheter (partikel i läda)

## - icke-relativistiska partiklar

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}, \quad g(\epsilon) = 8\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} V \sqrt{\epsilon}$$

## - relativistiska partiklar

$$\epsilon = pc, \quad g(\epsilon) = \delta \frac{4\pi}{(ch)^3} V \epsilon^2$$

$\eta$  = sannolikheten för båda i samma tillst.

Sannolikheten för båda i olika tillstånd

Två partiklar  $A \neq B$

Två partiklar  $A = A$

Bosoner & fermioner

$$Q = C_V \Delta T \text{ da } \Delta V = 0 \text{ & typ olika}$$

$$Q = C_p \Delta T \text{ da } \Delta P = 0 \text{ & } \text{--- för uncesser}$$

Alltid för idealgas

$$dU = C_V(T) dT$$

$$dT = C_p(T) dT$$

Generellt

$$dU = C_V(T, V) dT + C_V dV$$

$$dH = C_p(T, P) dT + C_p dP$$

## BOSE-EINSTEIN KONDENSATION

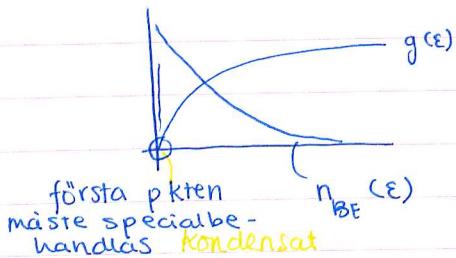
man har ett makroskopiskt antal bosoner i grundtilståndet.

Förutsågs av Einstein 1924. Experimentellt verifierat 1995. Nobelpris är 2001.

$\Rightarrow$  gas  $10^4$   $^{87}_{37}$ Rb atomer kylda till 100nK (laseryklyning) i en volym av  $10^{-15} \text{ m}^3$ . Fängar i ett magnetfält  $\Rightarrow$  väldigt koherent. Slår av magnetfältet  $\Rightarrow$  rusar ut, tar en bild  $\Rightarrow$  hastighetsfördelning.

$$l \approx l_A \\ \uparrow \quad \uparrow \\ \text{start}$$

$$U = \sum_s \varepsilon_s \bar{n}_{BE}(\varepsilon_s) \longrightarrow \int g(\varepsilon) d\varepsilon \cdot \varepsilon \cdot \bar{n}_{BE}(\varepsilon)$$



$$\Rightarrow \underline{\varepsilon_0 n_{BE}(\varepsilon_0)} + \int_{\varepsilon_0}^{\infty} g(\varepsilon) d\varepsilon \cdot \varepsilon \cdot n_{BE}(\varepsilon)$$

plöckat ut första punkten

För  $T > T_c$ , väsentligen alla  $i \varepsilon_s > \varepsilon_0$

För  $T < T_c$ , väsentligen alla  $i \varepsilon = \varepsilon_0$

kondensationen sker längst innan  $\mu = 0$

givns funktion är minimal vid jämvaikt