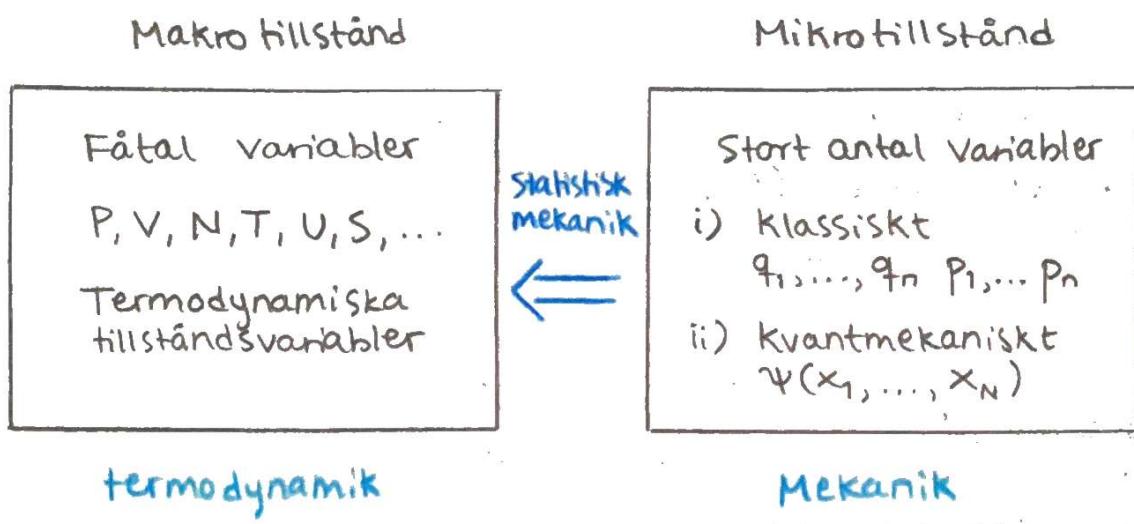


Föreläsning 1

Termodynamik och statistisk mekanik



- Enkla och grundläggande antaganden
- Generella och kraftfulla metoder
- Många tillämpningsområden

Tillämpningsområden :

- Förbränningsmotorn
- Bränsleceller
- Kyllskåp
- Ferromagnetism
- Kemisk jämvikt
- O_2 transport / Co förgiftning

Examination

- två inlämningsuppg (10 p)
- Obligatorisk labb
- Tenta (26 p)

3 : 17-24
4 : 25-30
5 : 31-36

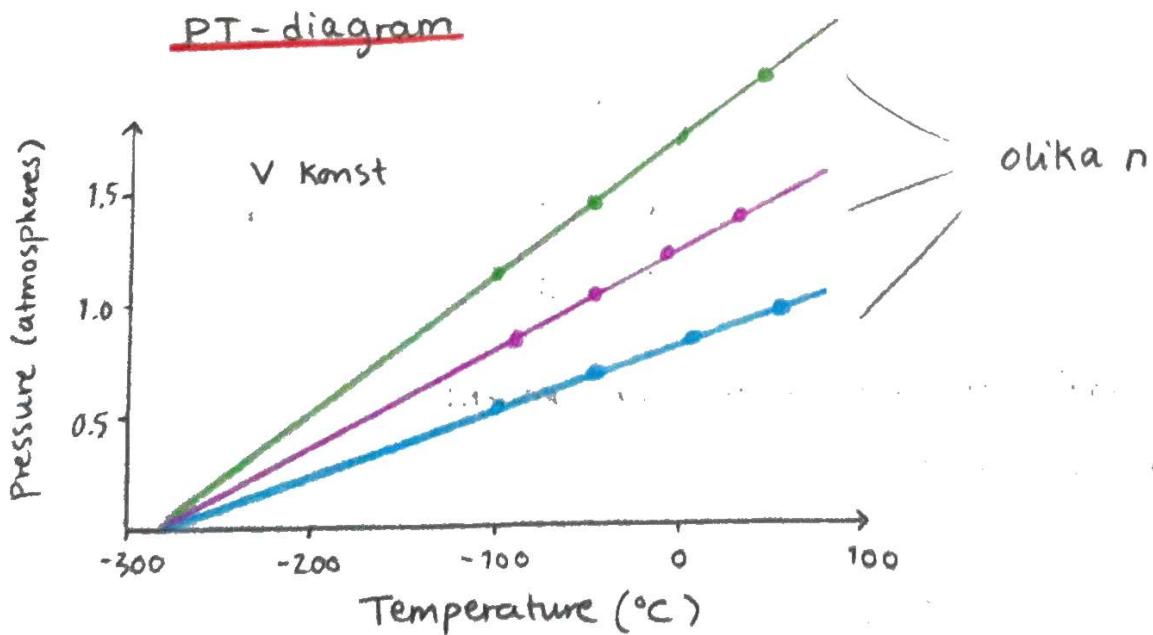
Dagens schema

1. Några grundläggande definitioner
2. Temperatur (0:te huvudsatsen)
3. Ideala gaslagen
4. Temperatur och kinetisk energi
5. Energi, varme och arbete (1:sta huvudsatsen)
6. Kompressivt arbete (P, V)

Några frågor

1. Vad är tillståndsvariabler?
2. Vad är skillnaden mellan isolerat, öppet, slutet system?
3. Vad är jämvikt?
4. Vad är en kvasistatisk process?

PT-diagram



Några definitioner

Def: Ett termodynamiskt system är en till omgivningen avgränsad makroskopisk enhet.

Beroende på avgränsningen talar vi om öliga fall.

I) ISOlerat system

utbyter varken massa eller energi

II) Slutet system

utbyter ej massa, men energi

III) Öppet system

utbyter massa och energi

Vi beskriver systemet med makroskopiska tillståndsvariabler.

Dessa kan vara T (temperatur)

P (tryck)

V (volym)

N (antal enheter)

Def: Jamvikt är ett tillstånd då varje del av systemet har samma egenskaper (T, P, ρ)

Vi talar om olika typer av jamvikt:

- termisk (energi)
- mekanisk (volym)
- kemisk (partiklar - molekyler)

För system i jämvikt finns en tillståndsekvation

$$F(P, V, T) = 0$$

Def: En process är en händelse som tar systemet från ett tillstånd till ett annat

Processerna kan göras på olika sätt

- Isoterm (konst T)
- Isobar (konst P)
- Isokor (konst V)
- Adiabatisk (ingen varmeöverföring)

Def: En process är kvaristatisk om den förläper genom jämviktstillstånd

Def: En process är reversibel om den är omvandbar.
Om det finns dissipativa effekter är processen irreversibel

TEMPERATUR

Alla "känner av" temperatur. Vi talar om att kroppar är varma och kalla. Svårt att säga direkt vad temperatur är
utan formalism \Rightarrow

"Temperatur är ett mått på förmågan för ett system att spontant utbyta energi med sin omgivning"

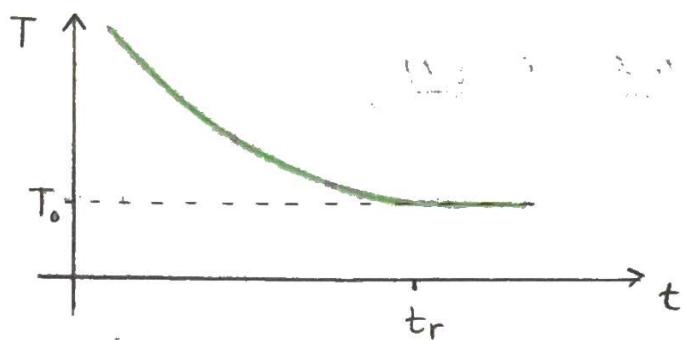
Om två system är i termisk kontakt så anger systemet med högre temperatur energi till systemet med lägre temp.



$$Q, \text{varme } T_1 > T_2$$

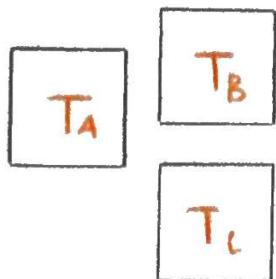
TVÅ SYSTEM AR I TERMISK JÄMVIKT OM DE HAR SAMMA TEMPERATUR

Def: Relaxationstid är den tid det tar för jämvikt att uppnås



Termodynamiken är byggd runt fyra postulat - humdsatser:

0:te Om A är i termisk jämvikt med B och C,
så är B i termisk jämvikt med C



$$\left. \begin{array}{l} T_A = T_B \\ T_A = T_C \end{array} \right\} \quad T_B = T_C$$

Vi mäter temperatur med olika skalar

- Celsius °C (baserad på vatten)
- Kelvin K (absolut skala)

Absoluta nollpunkten: $0\text{K} = -273^\circ\text{C}$

Om P mäts mot T för konst V ser man att det finns en nollpkt. $P \rightarrow 0$ då $T \rightarrow \text{abs noll}$

Kom ihåg: Det är K som används
(olika relationer)

IDEALA GASLAGEN

Vi har sett att det finns en linjär relation mellan P och T för gaser.

För gaser där atomer/molekyler ej växelverkar, och den egna volymen är liten i förhållande till systemets volym är ideala gaslagen en god approximation

$$PV = nRT$$

Substansmängd
(antal mol)

gaskonstanten
8.31 J/molK

1 mol är N_A enheter

$$N_A : \text{Avogadros tal} = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ enheter/mol}$$

Ideala gaslagen för N antal enheter:

$$PV = \frac{N}{N_A} RT = N \frac{R}{N_A} T = N k_B T$$

Boltzmanns konstant
 $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
 $= 8.6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$

Från ideala gaslagen:

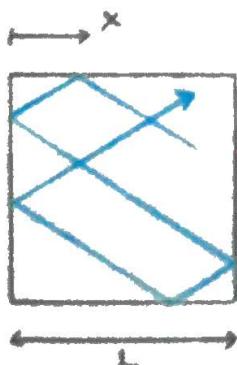
1 mol av en gas vid samma tryck och temperatur

upptar samma Volym

Vad är temperatur?

genom att betrakta ideala gaslagen mikroskopiskt
 kan ej komma närmare

Betrakta N enheter i en Volym. Atomer kolliderar med väggarna. Detta ger ett tryck. Vad är trycket?



$$P = \frac{F_x}{A} \stackrel{N\!I\!I}{=} - \frac{F_{x, \text{atom}}}{A} \stackrel{N\!I\!I}{=} - \frac{m \frac{\Delta v_x}{\Delta t}}{A}$$

Låt tiden vara tiden mellan två kollisioner,
 dvs tiden för atomen att färdas $2L$

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x} \quad V = AL$$

Vad är ändring i hastighet? $\Delta v_x = v_{\text{final}} - v_{\text{initial}} = -v_x - v_x = -2v_x$

$$P = - \frac{m \left(\frac{-2v_x}{2L/v_x} \right)}{A} = \frac{mv_x^2}{V}$$

Alla N atomer kolliderar så vi skriver:

$$PV = Nm \overline{v_x^2}$$

Medelvärde för
alla atomer

Jämför med idealgaslagen

$$PV = Nk_B T = Nm \overline{v_x^2}$$

$$k_B T = m \overline{v_x^2}$$

$$\frac{1}{2} k_B T = \underbrace{\frac{1}{2} m \overline{v_x^2}}$$

Kinetisk energi

Vi ser att temperatur är ett mätt på den kinetiska energin i systemet. k_B är omvandlingsfaktor

I exemplet behandlade vi en dimension.

För tre dimensioner är kinetiska energin:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{3}{2} k_B T$$

Vad är hastigheten för en molekyl i rummet?

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{k_B T}{30m_p}} = \sqrt{\frac{10^{-23} \cdot 300}{30 \cdot 10^{-27}}} = 10^{5/2} \text{ m/s} \\ = 300 \text{ m/s}$$

EKVIPARTITIONSTEOREMET

Vi har sett att $E_{km} = \frac{1}{2} K_B T$.

Detta är ett fall av ekipartitionsteoremet:

Variabel frihetsgrad med kvadratiskt beroende på koordinat eller hastighet har medelenergi:

$$\frac{1}{2} K_B T$$

Det gäller för:

$$\frac{1}{2} m v_x^2 \quad (\text{hastighet})$$

$$\frac{1}{2} I \omega_x^2 \quad (\text{vinkelhastighet})$$

$$\frac{1}{2} k x^2 \quad (\text{position})$$

Om vi har ett system med f - frihetsgrader ges energin av:

$$U = N f \frac{1}{2} K_B T$$

└ antal frihetsgrader per enhet
└ antal enheter i systemet

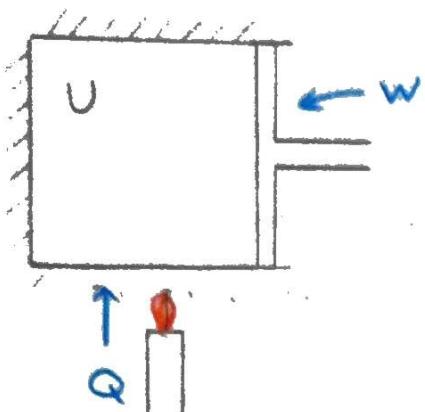
For monoatomisk gas: $f = 3$

For diatomisk molekyl: $f = 3 + 2 + 2 = 7$

└ rotation
└ translation
└ vibration

ENERGI, VÄRME & ARBETE

Vi betraktar ett system



U: systemets energi

w: Arbete utfört på
systemet

Q: Värmeutbyte med
Systemet

Vi har energikonservering. Det är första hundradsatsen

$$1\text{sta} \quad \Delta U = w + Q \quad (\text{slutet system})$$

$$\Delta U = 0 \quad (\text{isolerat system})$$

Värme: spontan (oordnad) form av energiöverföring som beror på temperaturskillnader mellan system och omgivning

Arbete: ordnad form av energiöverföring som beror på att ytterre faktorer P, V, ändrar systemets energi

Värme och arbete betecknar energiutbyte.

De är knutna till en process där systemets tillstånd ändras

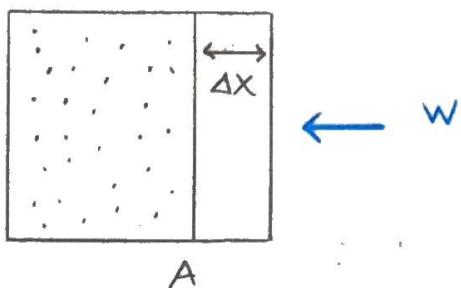
$W > 0$ om arbete utförs på systemet

$W < 0$ om arbete utförs av systemet

KOMPRESSJONSARBETE

Vi betraktar ett system med Volym V och tryck P .

Vi utför en kvaristatisk process där volymen minskar.



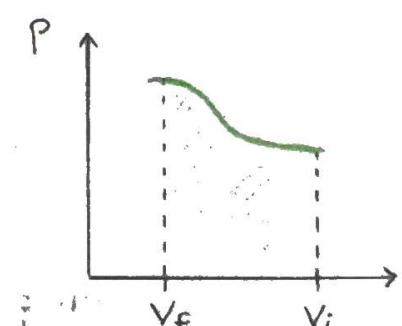
$$W = F\Delta x = PA\Delta x$$

$$W = -P\Delta V$$

Om volymen för systemet minskar utövers arbete på systemet. Arbete är positivt. Energi tillförs

Allmänt kan vi skriva:

$$W = - \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} P(V) dV \quad (\text{kvaristatiskt})$$



För en ideal gas: $P = \frac{Nk_B T}{V}$ och alltså

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{Nk_B T}{V} dV$$

Beroende på processens karaktär har vi olika fall

I) Isoterm

II) Adiabatisk

I) Arbete vid isoterm (ideal gas)

$$W = -Nk_B T \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = -Nk_B T \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = Nk_B T \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

Vad händer med varmen under processen?

$$H1: \Delta U = Q + W$$

$$Q = \Delta U - W = \Delta\left(Nf \frac{1}{2} k_B T\right) - W = -W$$

$\Delta T = 0, \text{ isoterm}$

Arbetet som utförs på systemet blir varme

II) Arbete vid adiabatisk process

För att kunna beräkna w behöver vi $P(V)$.

Vid adiabatisk process gäller $Q=0$

$$H1: \Delta U = Q + W = W = -PdV$$

Energin för systemet är:

$$U = Nf \frac{1}{2} k_B T$$

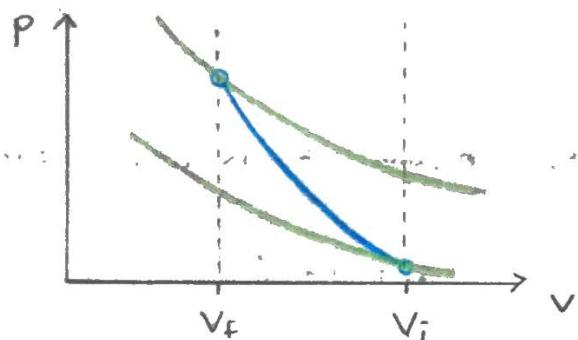
$$dU = Nf \frac{1}{2} k_B dT$$

$$\therefore dU = -PdV = -\frac{Nk_B T}{V} dV$$

Vi har således:

$$Nf \frac{1}{2} k_B dT = - \frac{NK_B T}{V} dV$$

$$\frac{f}{2} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$



Om volymen minskar
så ökar temperaturen

Vi integrerar:

$$\frac{f}{2} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\frac{f}{2} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)$$

$$\left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{f/2} = \frac{V_i}{V_f}$$

$$V_f T_f^{f/2} = V_i T_i^{f/2}$$

For en adiabatisk process

$$V T^{f/2} = \text{konst.}$$

$$V^\gamma P = \text{konst.}$$

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

adiabatisk
höoefficient

$$P = \frac{\text{konstant}}{V^\gamma}$$

Har här vi ett uttryck som kan
användas för att bestämma arbetet.

Föreläsning 2

KORT KVANTMEKANIK

I termodynamik är vi intresserade av flödet av energi mellan system. Vi måste därför veta hur energi (termisk) kan lagras i olika system.

För atomer, molekyler och fasta kroppar styrs detta av kvantmekanik.

PARTIKEL - VÄG: DUALITET

Grundläggande i kvantfysik är dualiteten mellan partikel och väg. Ljus och elektroner uppträder både väg- och partikel egenskaper.

Ljus kommer i kvanta där energin för en ljuspartikel (foton) ges av:

$$E = h \nu \quad \text{— frekvens}$$

└ plancks konst $6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

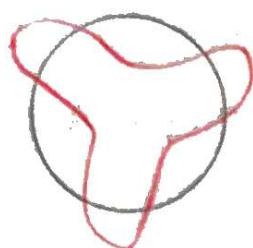
Till elektroner (och annan massa) associeras en väg:

$$\lambda p = h$$

└ rörelsemängd
Väglängd

Materievägen kallas de-Broglie-väglängd efter de Broglie som postulerade relationen.

de Broglie menade att våglängden skulle matcha omkretsen i Bohrs atommodell



Eftersom det måste matcha finns endast vissa tillstånd

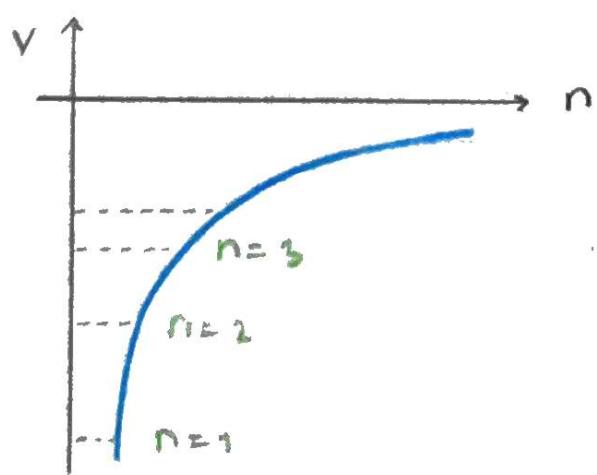
VÄTEATOMEN

Möjliga energier för en väteatom ges enligt Bohrs atommodell (och modern kvantfysik) av:

$$E_n = -13,6 \frac{1}{n^2} \text{ eV}$$

└ kvanttal, $n=1,2,\dots$

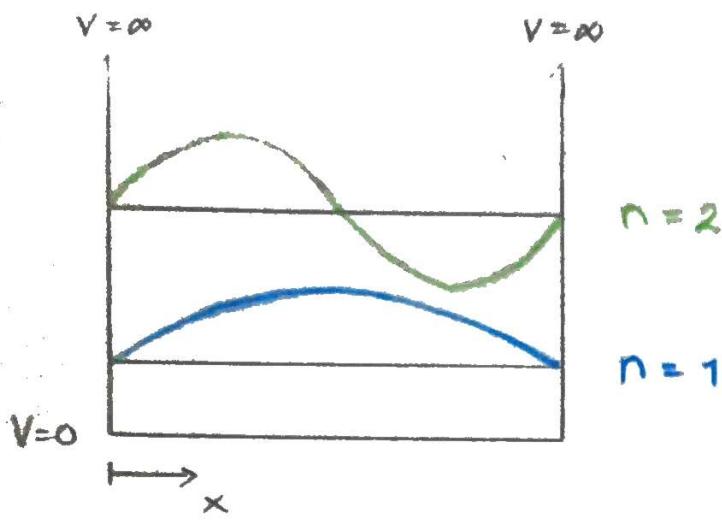
Vi har en Coulomb potential



En atom innebar att vi stängt in en elektron i en potential

Hur potentialen ser ut bestämmer kvantiseringen.
Som modeller för andra system kan vi ha andra potentialer.

LÅD POTENTIAL



Om vi har ett system med konst (noll) potential har systemet endast kinetisk energi:

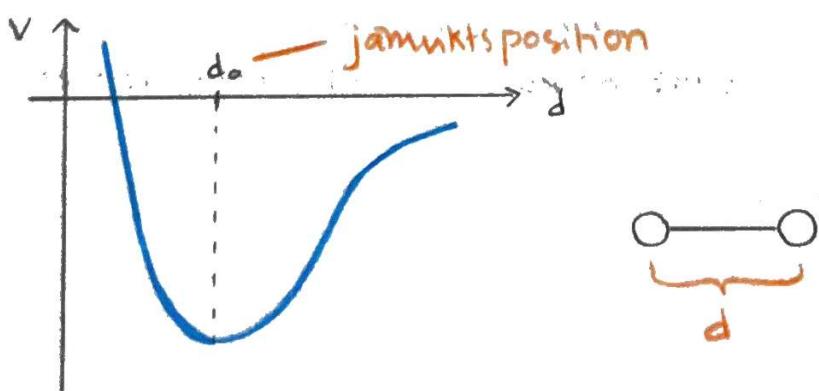
$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}$$

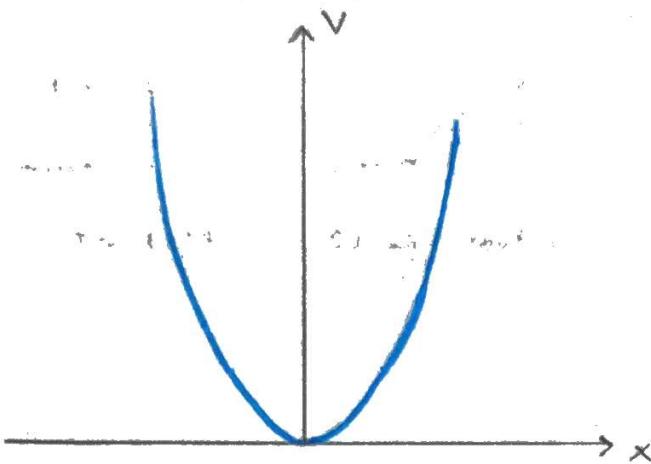
Lådpotentialen är en bra approximation för system med fria elektroner (konjugerade kolväten, ädelmetaller etc)

HARMONISK OSCILLATOR

Den harmoniska potentialen är en bra approximation för molekyl vibrationer



Den harmoniska potentielen är:



$$V(x) = \frac{1}{2} K_s x^2$$

kratt konstant

Energierna ges av: $E_n = (\frac{1}{2} + n) \hbar \nu$

Vi ser att det finns vibrationsenergi även då $n=0$.

Det är nollpunktsvibration

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_s}{m}}$$

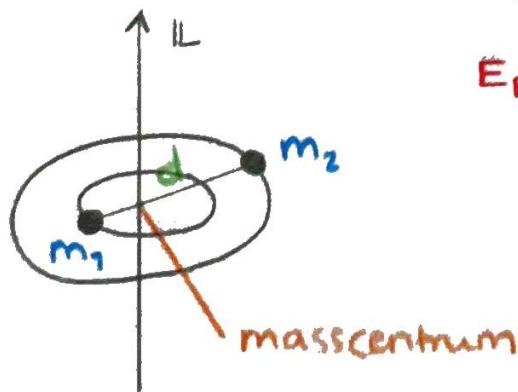
$n=0, 1, 2, \dots$

massa, reducerad
för diatom

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \nu$$

MOLEKYLVIBRATIONER

På samma sätt som elektroniska och vibrationsenergier är rotationsenergin kvantiserad.



$$E_{\text{Rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

lägningsmoment

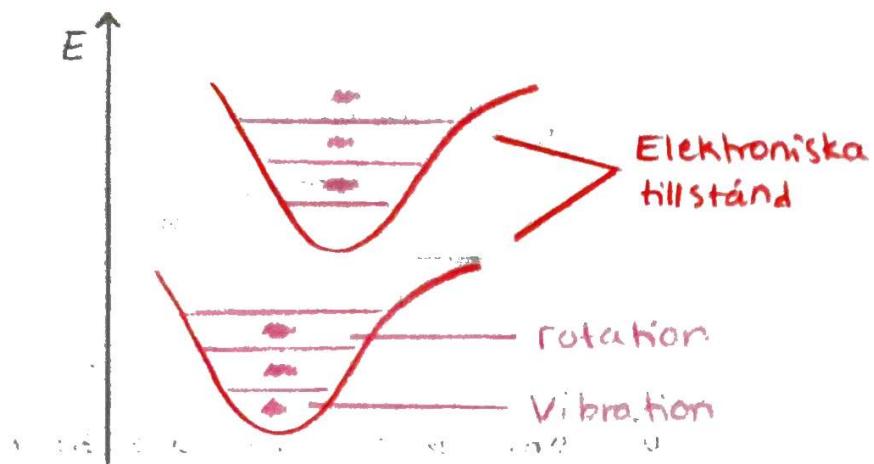
$$I = \mu d^2$$

reducerad massa $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Det är viktigt att känna till energiskalorna för molekyler:

- Elektroniska övergångar ~ 1 eV
- vibrationer ~ 0,1 - eV
- rotationer ~ 0,01 eV

För en molekyl:



Vi kommunikerar med atomer och molekyler genom elektromagnetisk strålning. Olika områden i spektrumet exciterar elektroniska övergångar, vibrationer och rotationer

- Elektroniska - synliga området
- vibrationer - IR
- rotationer - M-vägor

VÄRMEKAPACITET

Temperaturen för ett system höjs om varme tillförs.
 Hur mycket temperaturen höjs med en viss mängd varme
 bestäms av materialets (systemets) värmekapacitet.

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \text{J/K}$$

└ **värmekapacitet**

Per massenhet talar vi om specifik värmekapacitet

$$c = \frac{C}{m} \quad \text{J/kg K}$$

Ämne	c (J/kgK)	
Li	3570	Det krävs mer energi att höja
Na	1230	1 kg Li med 1 K än vad det
K	757	krävs att höja 1 kg Cu med 1 K
Cu	385	
H_2O	4190	

Vi analyserar värmekapaciteten

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U - W}{\Delta T} \quad \begin{matrix} \text{utfört arbete} \\ \text{vid konst } V \text{ eller } P \end{matrix}$$

Två fall:

$$C_V = \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_V \quad \text{konst } V$$

$$C_P = \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_P \quad \text{konst } P$$

$$C_V = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U - W}{\Delta T} = \frac{\Delta U - (-PdV)}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_P = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U - W}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{PdV}{\Delta T} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P}_{\text{Energi som ändras temp}} + \underbrace{P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{\text{Energi som utfor arbete}}$$

VÄRMEKAPACITET FÖR IDEAL GAS

Energin för gasen ges av:

$$U = Nf \frac{1}{2} k_B T$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = Nf \frac{1}{2} k_B$$

Spelar ingen roll om P eller V är fixt.

Värmekapacitet för en ideal gas:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = Nf \frac{1}{2} k_B$$

Det spelar roll hur många frihetsgrader gasen har

$$\text{Monoatomisk gas: } C_V = \frac{3}{2} N k_B$$

C_V beror även på k_B vilket är rimligt eftersom k_B är konstanten som oversätter mellan energi och temperatur

För att få C_P använder vi idealgaslagen:

$$PV = Nk_B T$$

$$V = N k_B \frac{T}{P}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{N k_B}{P}$$

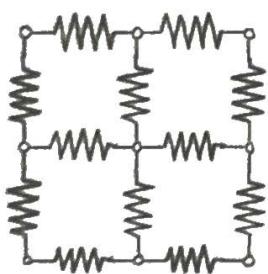
Beror ej på P

$$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + N k_B$$

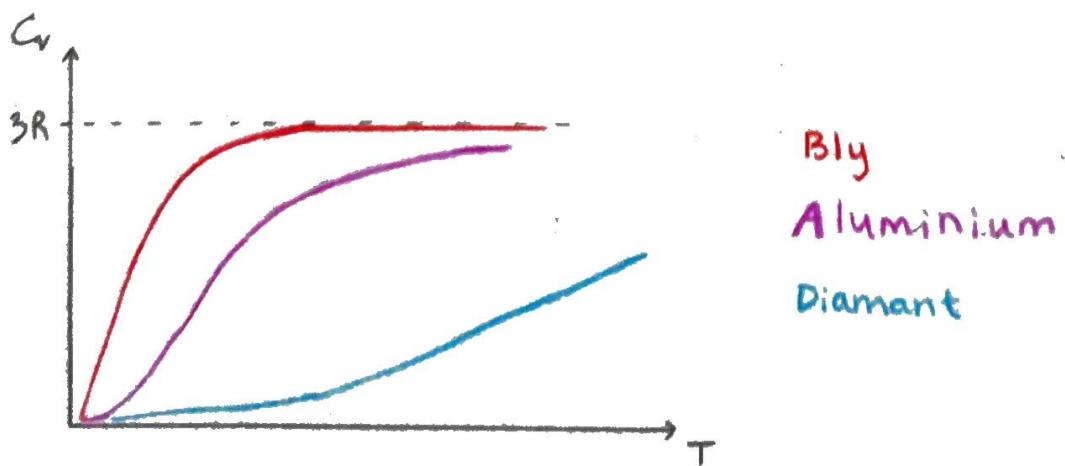
C_V beror på temperaturen.

Temperaturberoendet kommer från att olika frihetsgrader exciteras vid olika temperaturer

För fasta material går C_V mot $\frac{f}{2} N k_B$ eller $3N k_B$ eller $3R$ per mol.



En atom i ett gitter har
6 frihetsgrader.
3 kinetisk energi och 3
potentiell energi.



Trenden i C_v för de olika materialen ges av den karakteristiska frekvensen:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{m}} \quad \begin{array}{l} \text{— kraft konstant} \\ \text{massa} \end{array}$$

$$C: z=6 \quad m \approx 12$$

$$Al: z=13 \quad m \approx 27$$

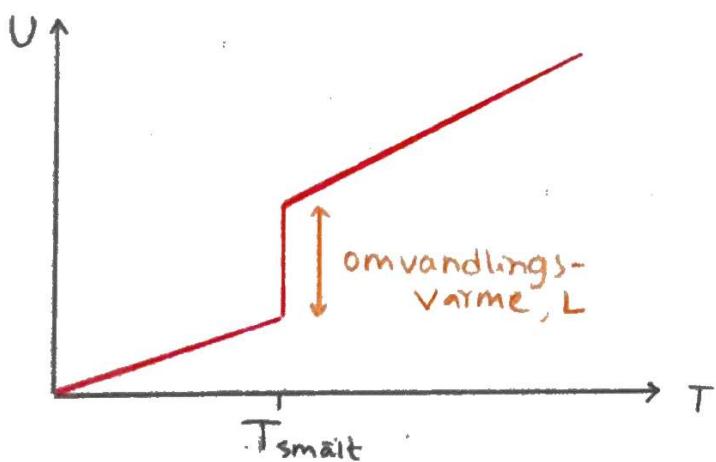
$$Pb: z=82 \quad m \approx 207$$

OMVANDLINGSVÄRME

Vi har sett att $\dot{Q} = C \dot{T}$

Det finns dock tillfällen då varme adderas till ett system utan att temperaturen ändras.

Fasomvandlingar är sådana exempel.



Vid fasomvandling är varmekapaciteten oändlig

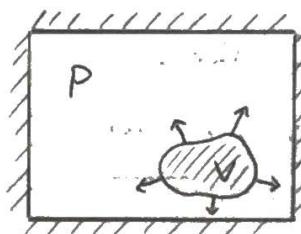
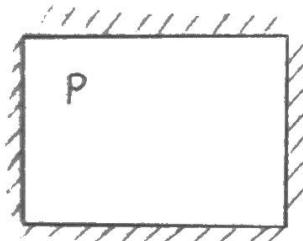
$$L(\text{is} \rightarrow \text{vatten}) = 0.33 \text{ kJ/g}$$

$$L(\text{vatten} \rightarrow \text{ånga}) = 2.26 \text{ kJ/g}$$

Energin att varma vatten från 0 till 100°C är
0.42 kJ/g

ENTALPI

Def: Entalpi är energin som krävs för att skapa ett system i en omgivning



Entalpi betecknas H : $H = U + PV$

L Arbeta som krävs
för att skapa Systemet

Entalpi finns tabellerade för
Standardtiltstånd

Standard stater : 1 bar 10^5 Pa
 25°C 298 K

Vi ser att C_p är enkelt relaterat till H .

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Föreläsning 3

VÄRMEKAPACITET

Värmekapaciteten är en materialkonstant (egenskap) som bestämmer hur mycket varme som behöver tillföras för att höja materialets temperatur.

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Beroende på hur temperaturhöjningen görs har vi:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad \text{konst volym}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \quad \text{konst tryck}$$

For en ideal gas har vi:

$$E_v = N f \frac{1}{2} k_B \quad \text{beror på antal frihetsgrader}$$

$$C_p = C_v + N k_B$$

MIKRO- OCH MAKROTILLSTÅND

De termodynamiska system som vi behandlar beskrivs av tillståndsvariabler: P, V, N, T

på atomar nivå motsvarar dessa specifika arrangemang av atomens position och hastighet

Mikrotillstånd

$$q_1, q_2, \dots, q_N$$
$$p_1, p_2, \dots, p_N$$

Makrotillstånd

$$P, V, U,$$
$$N, T, S$$



Vi söker relationer mellan makrotillståndets tillståndsvariabler och mikrotillstånden.

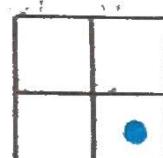
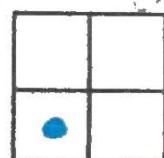
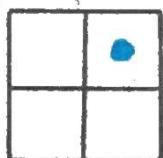
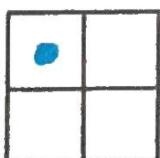
Kom ihåg att antalet partiklar i de termodynamiska systemen är stort ; $N \sim 10^{23}$

Vi börjar med att beräkna antalet mikrotillstånd för ett givet makrotillstånd.

ATOMER PÅ YTA MED FYRA POSITIONER

Ex. Hur många mikrotillstånd finns för varje makrotillstånd?

Betrakta makrotillståndet en absorberad atom



Makrotillståndet är en atom på ytan

Antalet mikrotillstånd är fyra

Antalet mikrotillstånd för ett givet makrotillstånd kallas multiplicitet, Ω

$$\Omega(X)$$

$$X = \{N, V, U, P\}$$

I exemplet ges multipliciteten av

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

└ antal atomer
└ antal positioner

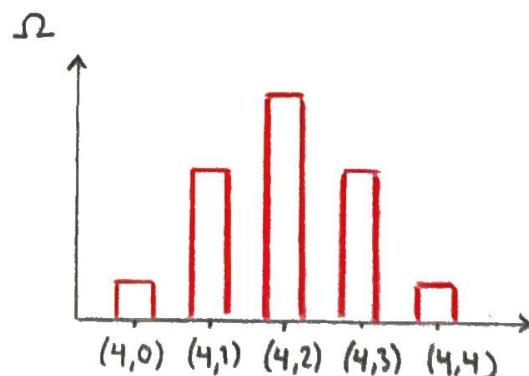
$$\Omega(4,0) = \frac{4!}{4! 0!} = 1$$

$$\Omega(4,1) = \frac{4!}{3! 1!} = 4$$

$$\Omega(4,2) = \frac{4!}{2! 2!} = 6$$

$$\Omega(4,3) = \frac{4!}{1! 3!} = 4$$

$$\Omega(4,4) = \frac{4!}{0! 4!} = 1$$



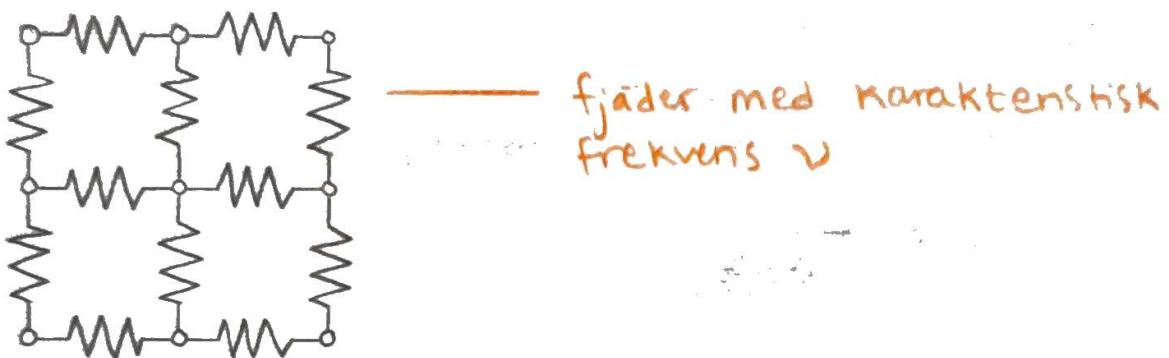
Om sannolikheten för varje mikrotillstånd är samma, så är fallet med två absorberade atomer det makrotillstånd som har högst sannolikhet.

Det finns mycket information i $\Omega(x)$.

Vi vet mycket om systemet om vi känner till $\Omega(x)$

Vi ska använda Ω för att definiera entropi S och temperatur T

Ω FÖR EINSTEINSOLIDEN



För Einstein soliden antar vi N obero harmoniska oscillatorer (= $3N$ partiklar)

För varje oscillator gäller: $U' = \left(\frac{1}{2} + n\right) h\nu$

└ Kvanttal

För system med q kvanta distribuerade på N fjädrar:

$$U = \underbrace{\frac{1}{2} N h\nu}_{\text{Nollptk}} + q h\nu$$

Nollptk
Vibration

$\sqcup_1, \sqcup_2, \sqcup_3, \dots, \sqcup_n$

• • • | • • | • | ... | • • • — pkt är kvanta

Ω för systemet är antalet sätt att välja q pkt

bland $(N-1) + q$ symboler

$\begin{cases} \text{Längd} & \text{antal kvanta (pkt)} \\ \text{antal streck} & \end{cases}$

$$\begin{aligned}\Omega(N, q) &= \binom{N-1+q}{q} = \frac{(N-1+q)!}{(N-1+q-q)! \cdot q!} \approx \\ &\approx \frac{(N+q)!}{N! \cdot q!}\end{aligned}$$

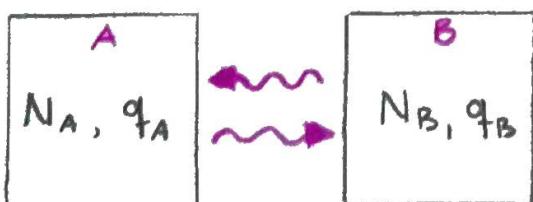
$\begin{cases} \text{N Start} \\ \text{Längd} \end{cases}$

TVÅ KOPPLADE EINSTEINSOLIDER

Vi studerar nu två kopplade einstein solider, för att introducera

- Entropi - S
- Temperatur - T

Vi har två einstein solider som kan utbyta energi.



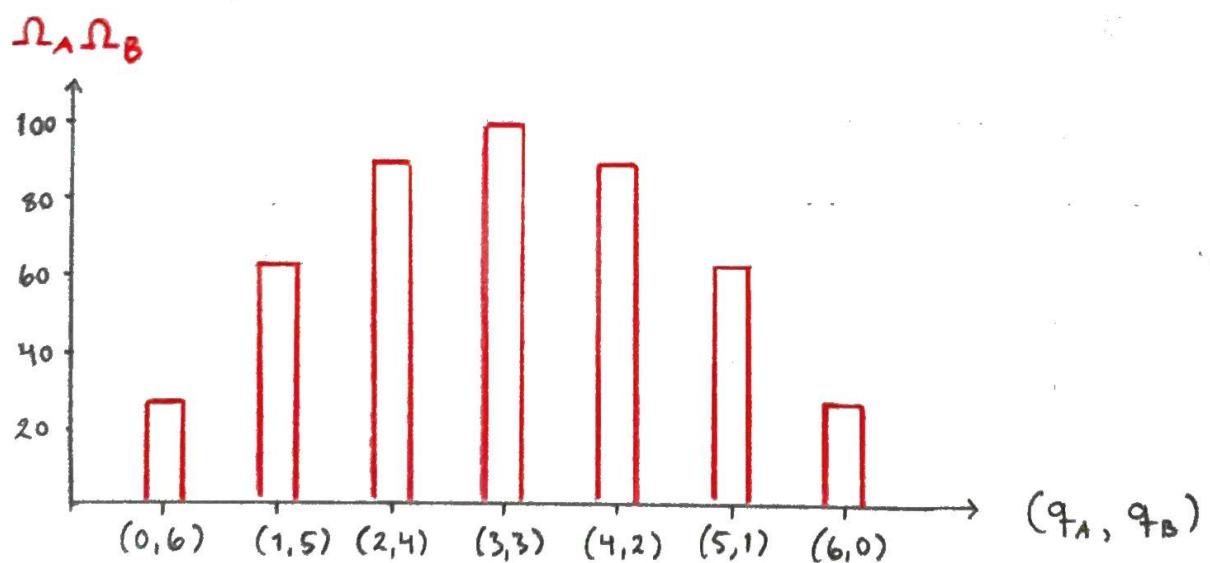
Vi antar att systemen är svagt kopplade,
 vilket betyder att varje system har snabbt utbyte
 av energi internt i fröhållande till externt mellan
 systemen.

Antag att vi har 3 oscillatorer i varje solid och totalt
 6 kvanta q

q_A	q_B	Ω_A	Ω_B	$\Omega_A \Omega_B$
0	6	1	28	28
1	5	3	21	63
2	4	6	15	90
3	3	10	10	100

Reminder:

$$\Omega = \binom{N-1+q}{q}$$



Fordelning med lika många kvanta i varje solid har
 flest antal tillstånd

Ett grundläggande antagande är att varje mikrotillstånd är lika sannolikt.

⇒ Det makrotillstånd med flest mikrotillstånd är det mest sannolika makrotillståndet.

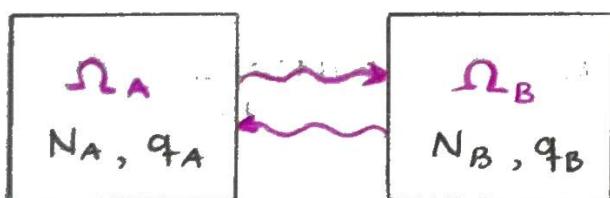
Vid jämna fördelning av kvanta mellan A och B slutar nettoutbytet av energi.

Detta indikerar, vad termisk jämlikhet handlar om.

För stora system har endast ett fåtal av alla mikrotillstånd stor sannolikhet.

ENTROPI

För de två soliderna i termisk kontakt:



Totala antalet kvanta: $q = q_A + q_B$

Totala antalet tillstånd: $\Omega = \Omega_A + \Omega_B$

Infor x så att: $q_A = \frac{1}{2}q + x$ avvikelse från
jämna fördelning
 $q_B = \frac{1}{2}q - x$

Skriv Ω som en fkt av x för att sedan förenkla.

$$\Omega(x) = \Omega_A(q_A) \Omega_B(q_B)$$

$$\frac{d\Omega(x)}{dx} = \frac{d\Omega_A}{dx} \Omega_B + \frac{d\Omega_B}{dx} \Omega_A$$

Vid jämvikt gäller:

$$\frac{d\Omega(x)}{dx} = 0 \Rightarrow \frac{d\Omega_A}{dx} \Omega_B = -\Omega_A \frac{d\Omega_B}{dx}$$

$$\left[\begin{array}{l} x = q_A - \frac{1}{2}q ; \quad \frac{dx}{dq_A} = 1 \\ x = \frac{1}{2}q - q_B ; \quad \frac{dx}{dq_B} = -1 \end{array} \right]$$

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

$$\frac{1}{\Omega_A} \frac{d\Omega_A}{dq_A} = \frac{1}{\Omega_B} \frac{d\Omega_B}{dq_B}$$

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

$$\underbrace{\frac{d}{dq_A} (\underbrace{k_B \ln \Omega_A}_{S_A})}_{(*)} = \underbrace{\frac{d}{dq_B} (\underbrace{k_B \ln \Omega_B}_{S_B})}_{(*)}$$

Vi inför S för entropi;

Det är ett mätt på antalet tillgängliga tillstånd

$$S_A = k_B \ln \Omega_A \quad J/K$$

$$S_B = k_B \ln \Omega_B$$

Vi ser att jämvikten (*) kan uttryckas i en entropiförändring map totala energin

$$U_A = \frac{1}{2} N_A h\nu + q_A h\nu$$

$$q_A = \frac{1}{h\nu} U_A - \frac{1}{2} N_A$$

$$\frac{dq_A}{dU_A} = \frac{1}{h\nu}$$

$$\frac{d}{dU_A} S_A = \frac{d}{dU_B} S_B$$

Jämvikt råder då entropiförändringen map energi är samma för de två systemen.

Vi känner till att termisk jämvikt råder då temperaturerna i A och B är lika

TEMPERATUR

Temperatur definieras som :

$$\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}$$

└ Konst volym och
antal partiklar

Termisk jämvikt : $T_A = T_B$

Termodynamikens andra huvudsats:

H II: Ett system har störst sannolikhet att befinna sig i ett makrotillstånd med flest mikrotillstånd.

Entropi i ett isolerat system ökar tills jämvikt erhållits

$$dS \geq 0 \quad (\text{isolerat system})$$

RELATION MELLAN S OCH C_V

Vi har definitionen av T:

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU}$$
$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{Q + W}{T} = \frac{Q}{T} \quad J/K$$

$dV = 0$

Vi har definitionen av C_V

$$C_V = \frac{Q}{dT} \quad J/K$$

En tydlig relation. C_V talar om hur varme kan tas upp i systemet.

Vi kan skriva:

$$dS = C_V \frac{dT}{T}$$

C_V talar om hur mycket entropin ändras vid given temperatur.

Om temperaturen ändras:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT$$

Om vi mäter från abs nollpunkt:

$$\Delta S = S_f - S(0) = \int_0^{T_f} \frac{C_V}{T} dT \quad (**)$$

Termodynamikens tredje huvudsats:

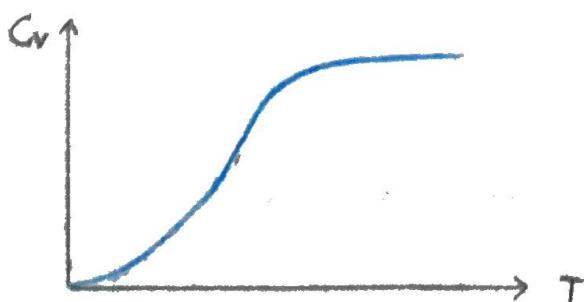
$$H III : S(0) = 0$$

"Entropin för en perfekt kristall
 $\rightarrow 0$ då abs temp $\rightarrow 0$ "

Vid $T=0$ finns endast ett tillstånd

För att $(**)$ ska gälla måste:

$$C_V \rightarrow 0 \quad \text{då} \quad T \rightarrow 0$$



C_v FOR EINSTEIN SOLID

Proceduren är:

- I) Bestäm $\Omega(N, V, U)$
- II) Bestäm S
- III) Koppla U och T genom S
- IV) Differentiera U med T

I) Multiplicitet.

Från tidigare har vi:

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

II) Entropi.

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \{ \ln(q+N)! - \ln N! - \ln q! \}$$

$N \gg 1, q \gg 1 \Rightarrow$ Stirling approximation

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\begin{aligned} S &= k_B \{ (q+N) \ln(q+N) - (q+N) - N \ln N + N - q \ln q + q \} \\ &= k_B \{ (q+N) \ln(q+N) - N \ln N - q \ln q \} \end{aligned}$$

III) Koppla till T:

Energin ges av: $U = \underbrace{\frac{1}{2} h\nu}_{\text{Nolipkt}} + qh\nu \Rightarrow q = \frac{1}{h\nu} U - \frac{1}{2} N$

$$\frac{dq}{dU} = \frac{1}{h\nu}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)_N \left(\frac{\partial q}{\partial U} \right) = \frac{1}{h\nu} \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)_N$$

$$\frac{\partial S}{\partial q} = k_B \{ \ln(q+N) + 1 - \ln q - 1 \} = k_B \ln \left(\frac{q+N}{q} \right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{hv} \ln \left(\frac{q+N}{q} \right)$$

$$\frac{hv}{k_B T} = \ln \left(\frac{q+N}{q} \right).$$

$$e^{\frac{hv}{k_B T}} = \frac{q+N}{q} = 1 + \frac{N}{q}$$

$$q = \frac{N}{e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1}$$

Relation mellan
kvanta och temp

Energin:

$$U = N \frac{1}{2} hv + \frac{Nhv}{e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1}$$

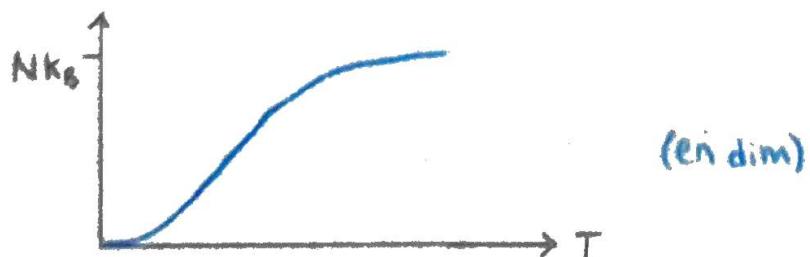
IV) Differentiera U med T

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = N k_B \left(\frac{hv}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{hv}{k_B T}}}{(e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1)^2}$$

Vi betraktar gränsen $T \rightarrow \infty$, $k_B T \gg hv$

$$C_v = N k_B \left(\frac{hv}{k_B T} \right)^2 \frac{1 + \frac{hv}{k_B T}}{\left(1 + \frac{hv}{k_B T} - 1 \right)^2} \approx N k_B$$

Detta stämmer med tidigare då vi antog att alla frihetsgrader var aktiva (en dim)



$C_V \rightarrow 0$ då $T \rightarrow 0$ stämmer med H III

Dock är inte beroendet helt rätt eftersom vi antar oberoende oscillatorer.

I tre dim : $C_V = 3Nk_B$

Vi har tre obesriktningar q_x, q_y, q_z

Föreläsning 4

C_v FÖR EN MONOATOMISK GAS

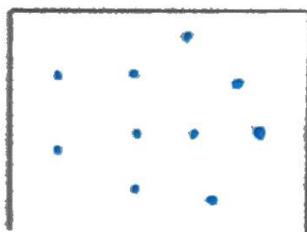
Vi ska följa samma procedur som för Einstein-soliden.

Första steget är att beräkna S.

Hur många mikrotillstånd kan associeras med ett makrotillstånd?

Gasen har Volym V och antal partiklar N

Energin är U



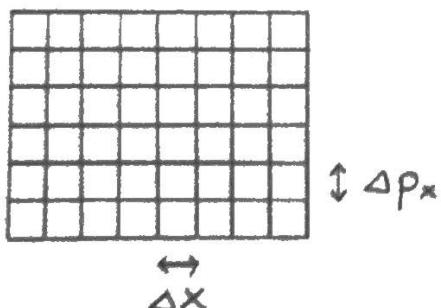
Vad är multipliciteten
 $\Omega(N, V, U)$?

Vi betraktar 1 partikel

partikeln har koordinat (x, y, z) och rm (p_x, p_y, p_z)

For att beräkna antalet mikrotillstånd diskretiseras vi fasrummet.

1 dim



Varje box är
ett tillstånd

För rumskoordinaterna har vi en Volym och antalet tillstånd ges av

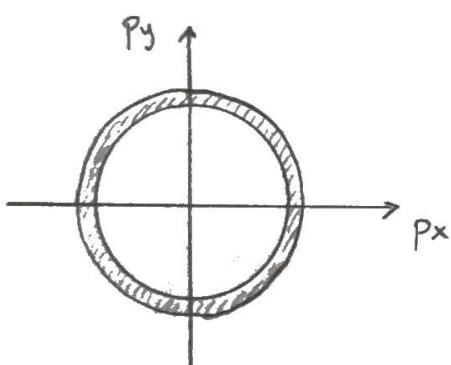
$$\Omega_V = \frac{V}{\Delta x^3}$$

För rörelsemängden är den relaterad till energin

$$U = \frac{1}{2m} P^2 = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$$

$$\frac{dU}{dp} = \frac{P}{m} ; dU = \frac{P}{m} dp$$

Diskretiseras så Δp är ett skål. Två dimensioner



$$2mU < p^2 < 2m(U + dU)$$

Antalet tillstånd ges av

$$\Omega_p = \frac{W_3}{(\Delta p_x)^3} \text{ Volymen av skälet}$$

$$W_3 = 4\pi p^2 dp = 4\pi p^2 \frac{m}{P} dU$$

Totala antalet tillstånd:

$$\Omega = \Omega_V \Omega_p = \frac{V W_3}{(\Delta x \Delta p)^3} = \frac{V w_3}{h^3}$$

$\square \Delta x \Delta p = h$ Planck's Konstant

För två skiljbara partiklar:

$$\Omega(2, V, U) = \frac{V^2 w_2}{h^{5/2}} \leftarrow 2,3 \text{ dimensioner}$$

oskiljbara partiklar: $\Omega(2, V, U) = \frac{V^2 w_2}{2! h^{5/2}}$

För N oskilda partiklar:

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

Vi behöver W_{3N} .

Arean av en sfär i d dimensioner:

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

$$\Rightarrow W_{3N} = \frac{2\pi^{3N/2}}{(\frac{3N}{2}-1)!} P^{3N-1} \frac{m}{P} dU$$

Summan av kvadraterna
av varje partikels rörelse-
mängdskomponent ska vara
konstant. (fix U)

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

Använd: $\frac{P^{3N-1}}{P} = \frac{P^{3N}}{P^2} = \frac{\sqrt{2mU}^{3N}}{2mU}$,

$$\frac{1}{(\frac{3N}{2}-1)!} = \frac{\frac{3N}{2}/2}{(\frac{3N}{2})!}$$

Nu kan vi beräkna entropin

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega(N, V, U) = [\text{stirrings formel}] = \\ &= k_B N \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right\} + \dots \left(\frac{dU}{U} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \ln \left(\frac{1}{N!} V^N \frac{1}{(\frac{3N}{2})!} \left(\frac{\pi 2mU}{h^2} \right)^{3N/2} \frac{3N}{2} \frac{dU}{U} \right) \\
 &= -\ln N! + \ln V^N - \ln (\frac{3N}{2})! + \ln \left(\frac{\pi 2mU}{h^2} \right)^{3N/2} + \ln \left(\frac{3N}{2} \frac{dU}{U} \right) \\
 &= -N \ln N + N + N \ln V - \frac{3}{2}N \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + N \ln \left(\frac{\pi 2mU}{h^2} \right)^{3/2} + \dots \\
 &= N \left(\ln \frac{1}{N} + \ln V + \ln \left(\frac{2}{3N} \right)^{3/2} + \ln \left(\frac{\pi 2mU}{h^2} \right)^{3/2} + 1 + \frac{3}{2} \right) + \dots \\
 &= N \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right\} + \ln \left(\frac{3N}{2} \frac{dU}{U} \right) - ???
 \end{aligned}$$

Detta är Sackur-Tetraodes ekvation som beskriver absoluta entropin för en monoatomisk gas.

Relation mellan T och U erhålls genom:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = k_B N \frac{3}{2} \frac{1}{U}$$

$$S = k_B N \{ \ln U^{3/2} + \ln \phi \}$$

$$U = N \frac{3}{2} k_B T$$

Detta var precis vad vi hade enligt ^{ekvi}energi-partitionsteoremet.

Vi får även C_V

$$C_V = \frac{dU}{dT} = N \frac{3}{2} k_B$$

MEKANISK OCH DIFFUSIV JÄMVIKT

Fram till nu har vi diskuterat termisk jämvikt.

Nästa steg är mekanisk och diffusiv jämvikt, dvs hur tryck och partikelutbyte påverkar system

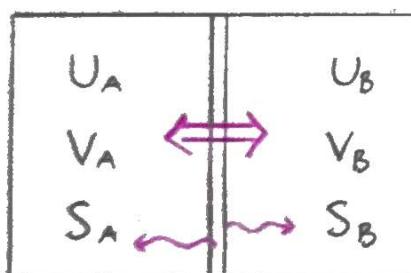
Vi kommer att härleda den termodynamiska identiteten:

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

kemisk potential
 olika typer av atomer

MEKANISK JÄMVIKT

Vi betraktar ett system



Kan utbyta
Volym & energi

Vad gäller för trycken? Vid jämvikt har S_{tot} ett maximum:

$$\frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial U_A} = 0 \quad \frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial V_A} = 0 = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

vid jämvikt: $\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A}\right)_{U,N} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B}\right)_{U,N}$

$\frac{\partial S}{\partial V}$ har enhet $\frac{J}{Km^3} = \frac{Nm}{Km^3} = \frac{Pa}{K}$

Detta gör att vi kan anta en relation:

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

└ GS och DV har alltid samma tecken
dvs P är pos. tv

└ Systemet är i termisk jämvikt

Är det korrekt?

Betrakta den monoatomiska gasen:

$$\Omega = f(N) V^N U^{3N/2}$$

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \{ \ln f(N) + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln U \}$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = k_B \frac{N}{V}$$

$$P = T k_B \frac{N}{V} \quad \Rightarrow$$

$$PV = N k_B T$$

Detta är härledningen av idealgaslagen givet entropin genom Sackur-Tetrodes ekvation

TERMODYNAMISK IDENTITET (1)

$$\Delta S = (\Delta S)_1 + (\Delta S)_2 = \left(\frac{\Delta S}{\Delta U} \right)_V \Delta U + \left(\frac{\Delta S}{\Delta V} \right)_U \Delta V$$

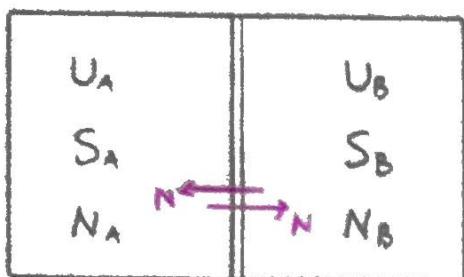
$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

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

$$dU = T dS - P dV ; \text{Identitet som utlämnas HI}$$

DIFFUSIV JÄMVIKT

Betraktar ett system



T

Vi antar termisk jämvikt:

vid juv max entropi

$$\left(\frac{\partial S_{TOT}}{\partial U_A}\right)_{N_A, V_A} = 0$$

För utbyte av partiklar:

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_{TOT}}{\partial N_A} &= \frac{\partial S_A}{\partial N_A} + \frac{\partial S_B}{\partial N_A} \\ &= \frac{\partial S_A}{\partial N_A} - \frac{\partial S_B}{\partial N_B}\end{aligned}$$

▀ jämvikt

$$\Rightarrow \frac{\partial S_A}{\partial N_A} = \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \quad \Rightarrow \quad -T \frac{\partial S_A}{\partial N_A} = -T \frac{\partial S_B}{\partial N_B}$$

Definierar kemisk potential μ :

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

Vid jämvikt :

$$\boxed{\mu_A = \mu_B}$$

TERMODYNAMISK IDENTITET

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

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

$$dU = TdS - PdV + \underbrace{\mu dN}_{\text{Kemiskt arbete}}$$

FÖRELÄSNING 5

VÄRME- OCH KYL MASKINER

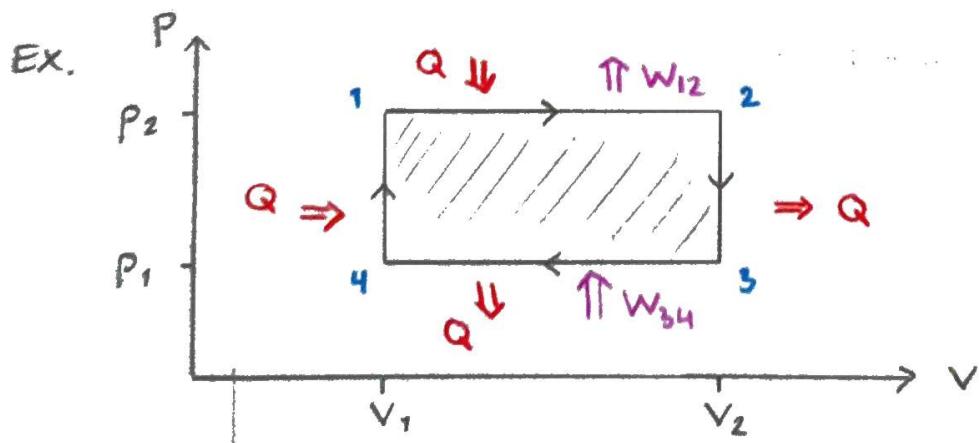
Värme- och kylmaskiner bygger på kretsprocesser där varme transporteras från ett system till ett annat.

Kretsprocesserna är cykliska

I kretsprocesserna följer systemet idealt olika reversibla (kvasistatiska) processer:

- i) ISOKOR (konst V)
- ii) ISOBAR (konst P)
- iii) ISOTERM (konst T)
- iv) ADIABATISK (inget varmeutbyte)

Vi representerar ofta processerna i PV-diagram



$$\text{ISOBAR: } 1 \rightarrow 2 \\ 3 \rightarrow 4$$

$$\text{ISOKOR: } 2 \rightarrow 3 \\ 4 \rightarrow 1$$

Arbetet som utförs är den inneslutna arean

$$W_{12} = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$W_{34} = -P_1(V_1 - V_2) = P_1(V_2 - V_1)$$

??

$$W_{23} = W_{34} = 0$$

$$W = -(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$$

Arbetet är negativt \Rightarrow arbete har utförts på omgivningen

I analyser av kretsprocesser använder vi: H1 och H2.
(Termodynamikens första och andra huvudsats)

- $dU = Q + w = Q - PdV$

- $dS \geq 0$ (isolerat system)

Vi ser allmänt vad som gäller för de olika typerna av processer:

i) Isokor process

$$\Delta V = 0 \Rightarrow w = 0$$

$$Q = C_V(T_f - T_i)$$

ii) Isobar process

$$\Delta P = 0 \Rightarrow w = -PdV = -P(V_f - V_i)$$

$$Q = C_P(T_f - T_i)$$

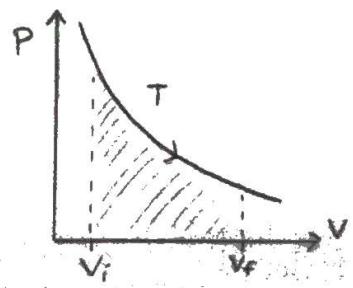
iii) Isoterm process

Ideal gas: $PV = nRT$

$$U = \frac{f}{2}nRT$$

Isoterm: $PV = \text{konst}$

$$\Delta T = 0 \Rightarrow dU = 0$$



$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p(v) dv = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Expansion av gasen $\Rightarrow w < 0$ gas utför arb. på omgivning

Kompression av gasen $\Rightarrow w > 0$ omgivning utför arb på gas

Från HI: $Q = -w$

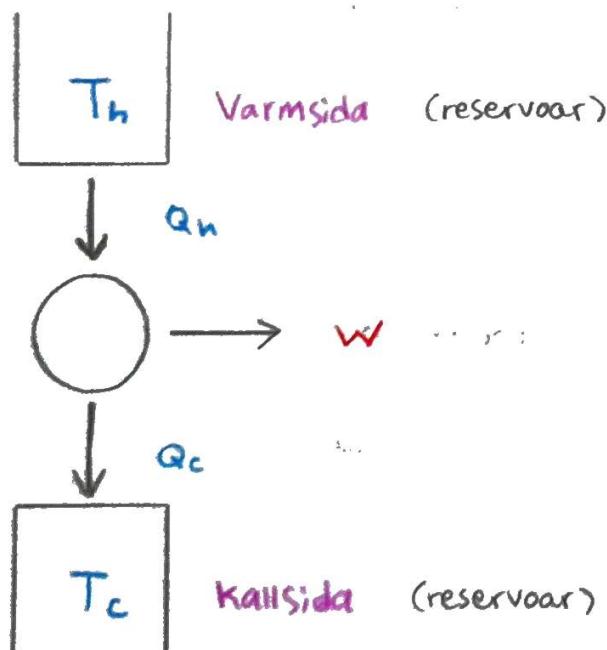
iv) Adiabatisk process

$$Q=0, VT^{f/2} = \text{konst}$$

Expansion $\Rightarrow T_f < T_i$ avkyllning $w < 0$ V ökar

Kompression $\Rightarrow T_f > T_i$ Uppvärmning $w > 0$ V minskar

VÄRMEMOTOR



Med reservoar menas en omgivning som är så stor att temp inte ändras när varme tas ut eller tillförs

arbetet vi extra hämtar

Verkningsgraden ges av: $e = \frac{|W|}{Q_h}$ varme som tillförs

Energin är konserverad : $Q_h = Q_c + IWI$

$$IWI = Q_h - Q_c$$

Verkningsgraden :

$$\epsilon = \frac{|IWI|}{Q_h} = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{Q_c}{Q_h}$$

Verkningsgrad = 1
då $Q_c = 0$

Vad händer med entropin?

$$S_h = \frac{Q_h}{T_h} \quad S_c = \frac{Q_c}{T_c}$$

För isolerat system gäller $\Delta S \geq 0$

$$S_c \geq S_h \quad \frac{Q_c}{T_c} \geq \frac{Q_h}{T_h} \quad \frac{Q_c}{Q_h} \geq \frac{T_c}{T_h}$$

Med detta kan vi skriva

$$\epsilon \leq 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Så stor tempskillnad
som möjligt

Varmemotorer arbetar med ett medium som absorberar och avger varme medan arbete utförs

Arbete utförs genom att mediet expanderar

Arbetsmediet kan vara gas och/eller vätska

CARNOT PROCESS

Teoretiskt Största Verkningsgraden givet T_h och T_c

Konceptuellt viktig process.

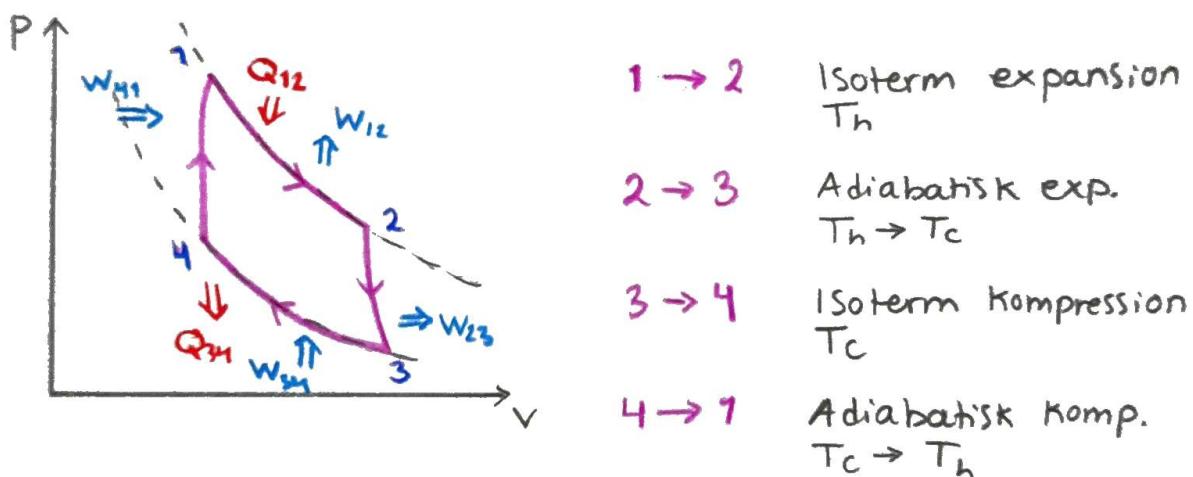
Princip: ① Överför (och avför) Q till arbetsmediet med så låg entropiproduktion som möjligt

$$T_g = T_h \quad T_g \leq T_h \text{ varmetöde till } T_g$$

$$T_g = T_c \quad T_g \geq T_c$$

Gasen har samma temp som kalla och varma
Sidan \Rightarrow ② Isoterm expansion och kompression

② Andra temperaturen av gasen adiabatiskt
dvs. $Q = 0$



De isoterna processerna

$$W_{12} = -nRT_h \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

$$Q_{12} = -W_{12}$$

$$W_{34} = -nRT_c \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) = nRT_c \ln\left(\frac{V_3}{V_1}\right)$$

$$Q_{34} = -W_{34}$$

De adiabatiska processerna

$$V_2 T_h^{f/2} = V_3 T_c^{f/2}$$

$$V_4 T_c^{f/2} = V_1 T_h^{f/2}$$

$$\Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

Verkningsgraden :

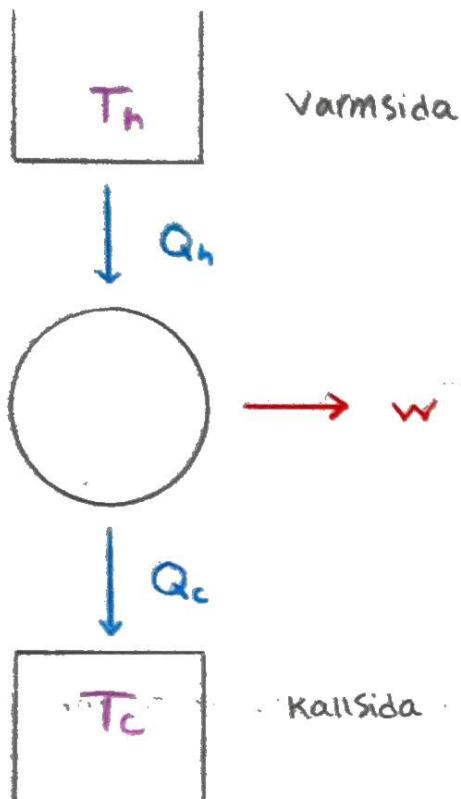
$$\begin{aligned} e &= 1 - \frac{|Q_{cl}|}{|Q_{hl}|} = 1 - \frac{|Q_{34}|}{|Q_{12}|} \\ &= 1 - \frac{n R T_c \ln(V_3/V_4)}{n R T_h \ln(V_2/V_1)} \end{aligned}$$

bästa möjliga : $e = 1 - \frac{T_c}{T_h}$

FÖRELÄSNING 6

VÄRMEMOTOR

Första gången analyserade vi Värmemotorn



Från varme utvinns arbete

Verkningsgrad:

$$\epsilon = \frac{|w|}{Q_h} \quad \begin{matrix} \text{arbete vi} \\ \text{utvinner} \end{matrix}$$

$|Q_c|$ varme som tillförs

Genom H I och H II :

$$\epsilon \leq 1 - \frac{T_h}{T_c}$$

CARNOT PROCESSEN

Värmemotorer arbetar med ett medium som expanderas och komprimeras.

Carnot processen är viktig då den ger största ϵ givet T_h och T_c

princip:

- I överför och avför Q till arbetsmediet med så låg entropi produktion som möjligt

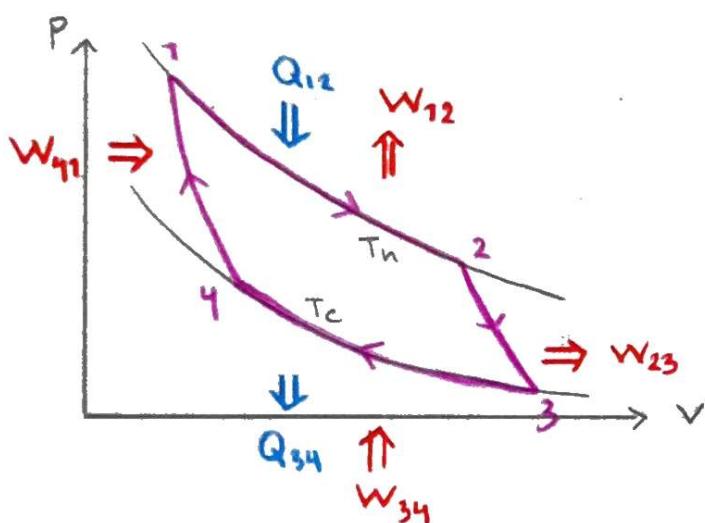
$$T_g = T_h$$

$$T_g = T_c$$

T_g : temp på arbetsmediet

Gasen har samma temperatur som varma och kalla sidan
 ⇒ Isoterm expansion och kompression

- II Andra T_g adiabatiskt, dvs $Q=0$



- 1 → 2 Isoterm expansion
- 2 → 3 Adiabatisk expansion
- 3 → 4 Isoterm Kompression
- 4 → 1 Adiabatisk Kompression

De isotermna processerna:

$$W_{12} = -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} ; \quad W_{12} < 0 \quad \text{arb på omgivning}$$

$$W_{34} = -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} ; \quad W_{34} > 0 \quad \text{arb på gasen}$$

$$Q_{12} = -W_{12} \quad Q_{34} = -W_{34}$$

De adiabatiska processerna:

$$\left. \begin{aligned} V_2 T_h^{f/2} &= V_3 T_c^{f/2} \\ V_4 T_c^{f/2} &= V_1 T_h^{f/2} \end{aligned} \right\} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad \text{Har också } W_{23} + W_{41} = 0$$

Verkningsgraden ges av: $e = \frac{|w|}{Q_h} = \frac{|Q_{ad}-Q_{el}|}{|Q_{ad}|} = 1 - \frac{Q_{el}}{Q_h}$

$$e = 1 - \frac{nRT_c \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)}{nRT_h \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Detta är även den teoretiskt största verkningsgraden

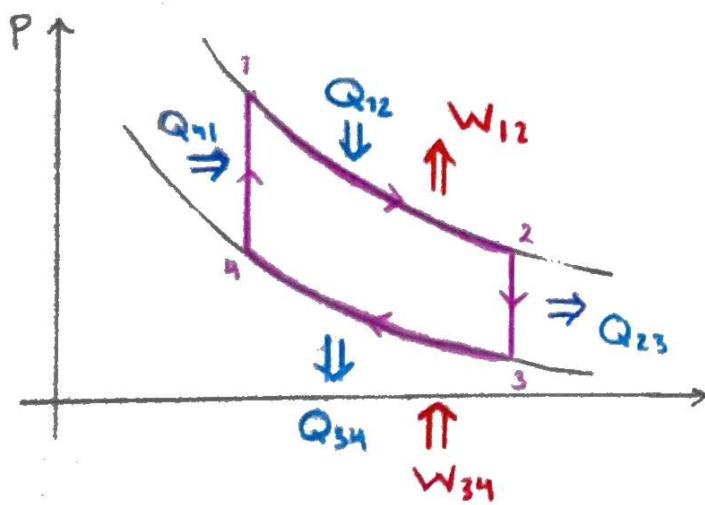
Nettoarbetet i Carnotcykeln är:

$$W_{netto} = |W_{12}| - |W_{34}|$$

arbete som tillförs
 arbete som extraheras

STIRLING MOTORN

I jämförelse med Carnot processen ersätts de adiabatiska processerna med två isokorer



Isotermna processerna:

$$W_{12} = -nRT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Isotermna processerna:

$$W_{34} = -nRT_c \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = nRT_c \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

$$Q_{12} = -W_{12}$$

$$Q_{34} = -W_{34}$$

$Q > 0$
Värme tillförs

$Q < 0$
Värme lämnas

$$Q_{13} = C_v(T_c - T_h)$$

$$Q_{41} = C_v(T_h - T_c)$$

$$e = 1 - \frac{Q_{ut}}{Q_{in}} = 1 - \frac{|Q_{23}| + |Q_{34}|}{|Q_{in}| + |Q_{12}|}$$

Om varme kan lagras så är $|Q_{23}| = |Q_{41}|$

Då behöver inget utbyte ske med omgivningen

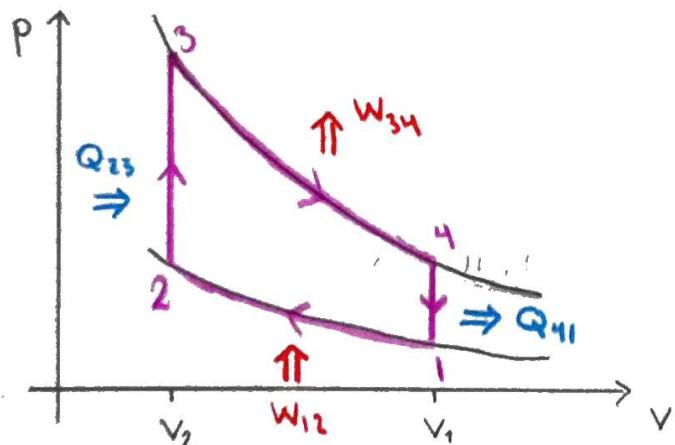
Då gäller: $e = 1 - \frac{|Q_{34}|}{|Q_{12}|} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$

Vilket är samma som för Carnotcykeln

OTTO CYKELN

I forbränningsmotorn finns ingen kall och varm sida.

Varmen kommer från förbränning.



- 1 → 2 Adiabatisk kompression
- 2 → 3 Tändning
- 3 → 4 Adiabatisk expansion
- 4 → 1 Avgaser lämnar

ENTALPI

För att analysera processer som sker vid konstant tryck
inför vi entalpi.

Kom ihåg varmekapaciteten:

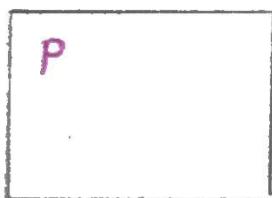
$$C_v = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

$$C_p = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p}_{\text{Energi som ändrar } T} + P \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\text{Energi som uttar arbete}}$$

Infor entalpi:

$$H = U + PV \quad \text{— arbete för att skapa systemet}$$

Detta är energin som krävs för att skapa ett system i en omgivning med konstant tryck



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

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}(U + PV)_p$$

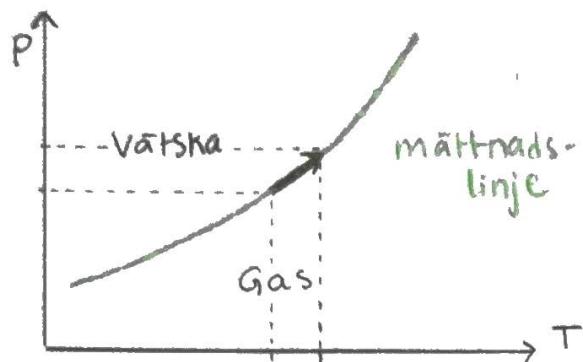
Entalpier finns tabellerade för standard tillstånd

FASDIAGRAM

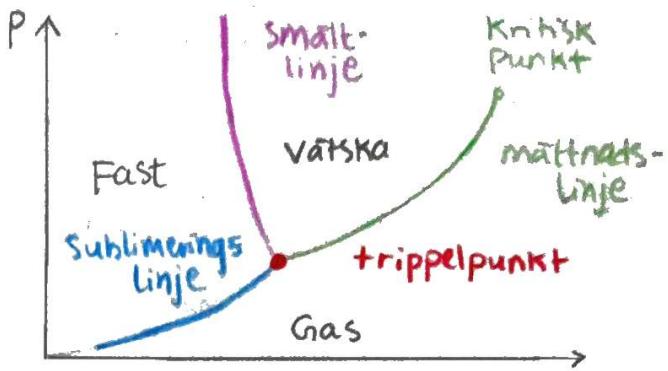
Vi har behandlat fall av varmemotorer som arbetar med mediet i en fas - gasfas.

Vi har exempel där mediet ändrar fas mellan vätska och gas.

Vi representerar olika faser i fasdiagram.



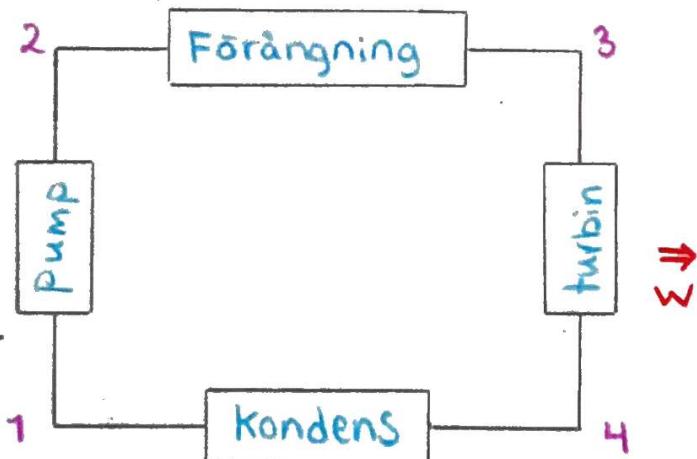
omvandling Vätska-gas



Aven fast inkluderad

RANKIN CYKEL

Med entalpi och fasövergångar kan vi studera ångmaskinen

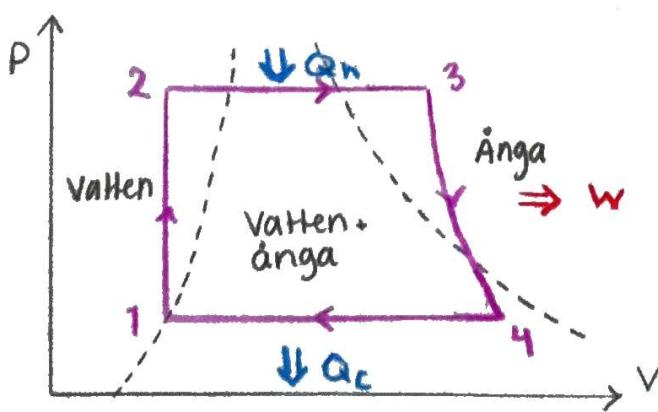


$1 \rightarrow 2$ pumpa vatten till högt tryck

$2 \rightarrow 3$ Varm vatten vid konst tryck

$3 \rightarrow 4$ Expandera änga adiabatiskt

$4 \rightarrow 1$ Kondensera änga



i ett PV-diagram.

Verkningsgrad:

$$\epsilon = 1 - \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{H_4 - H_1}{H_3 - H_2} \approx 1 - \frac{H_4 - H_1}{H_3 - H_1}$$

|
positiva tal

PV termen
för vätskor

$$\begin{array}{ll} \text{Antag } P_1 = 0.023 \text{ bar} & T_1 = 20^\circ\text{C} \\ P_3 = 300 \text{ bar} & T_3 = 600^\circ\text{C} \end{array}$$

Tittar i tabell: $H_1 = 84 \text{ kJ/kg}$ $(20^\circ\text{C}, 0.023 \text{ bar})$

Vatten $H_3 = 3444 \text{ kJ/kg}$ $(600^\circ\text{C}, 300 \text{ bar})$
 $S_3 = 6.233 \text{ kJ/kgK}$

Vad är H_4 ?

Måste veta hur mycket ånga och vätska vi har.

3 → 4 : Adiabatiskt: $S_4 = S_3$

Vid 20°C har vi: Svatten = 0.297 kJ/kgK
 Ånga = 8.607 kJ/kgK

Antag att vi har $x\%$ vatten:

$$x \cdot 0.297 + (1-x) \cdot 8.607 = 6.233$$

$$\Rightarrow x = 0.29$$

⇒ Vi har: $\left. \begin{array}{l} \cdot 29\% \text{ vatten} \\ \cdot 71\% \text{ ånga} \end{array} \right\} \text{vid 4}$

$$H_4 = 84x + 2538(1-x) = 1824$$

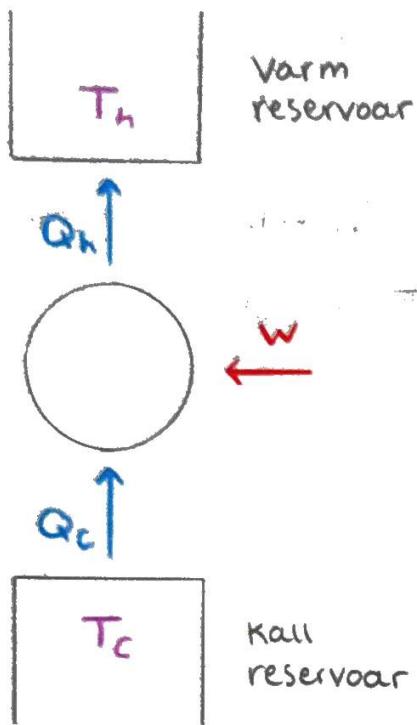
$$\epsilon = 1 - \frac{H_4 - H_1}{H_3 - H_1} = 1 - \frac{1824 - 84}{3444 - 84} = 0.482$$

Mellan streckade
strecken beror
temperatur direkt
på tryck.
Samma tryck ≈
Samma temperatur
på av väldigt liten
för vätskor

Verkningsgraden är 48%.

Jämför Carnot cykeln: $\epsilon_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{293}{873} = 66\%$

KYLSKÅP



I ett kylnskåp vill vi ta varme från kalla sidan och dumpa på den varma sidan.

Vi gör detta genom att tillföra arbete.

Godhetstal :

$$\beta = \frac{Q_c}{W} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} = \frac{1}{Q_h/Q_c - 1}$$

Entropiförändring:

$$\Delta S = \frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_c}{T_c} \geq 0$$

$$\Rightarrow \beta \leq \frac{1}{T_h/T_c - 1}$$

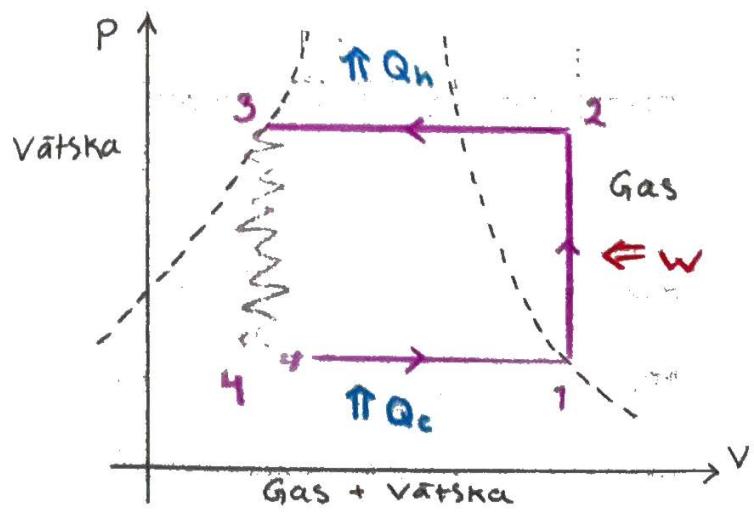
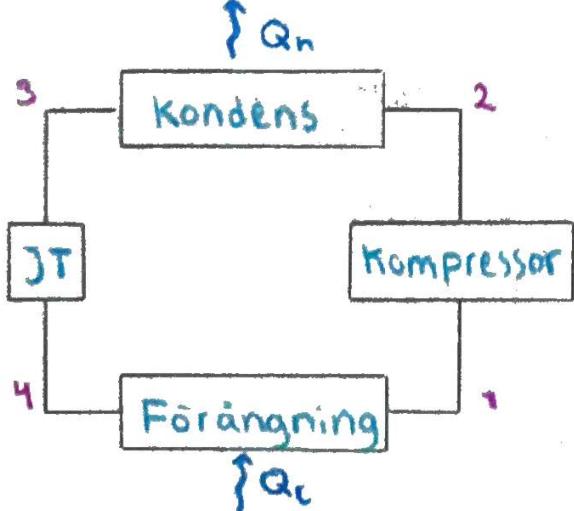
Störst β om
 T_h & T_c lika

Ex. $T_h = 20^\circ\text{C}$, $T_c = -20^\circ\text{C}$

$$\beta \leq \frac{1}{293/253 - 1} = 6.3$$

Kylskåp realiseras som kretsprocesser där arbete tillförs.

Ett riktigt kylskåp fungerar som en omvänt Rankinecykel.



Vätskan måste ha låg ktpunkt

$F_3C_2FH_2$ är en molekyl (freon?)

$$\beta = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} = \frac{H_1 - H_4}{(H_2 - H_3) - (H_1 - H_4)} = \frac{H_1 - H_{41}}{H_2 - H_1}$$

posiktva tal

$$H_3 = H_4$$

Processerna:

1 → 2 Adiabatisk kompression (P och T ökar)

2 → 3 Gasen kondenseras; Värme avges

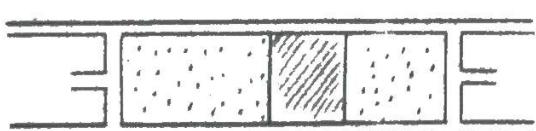
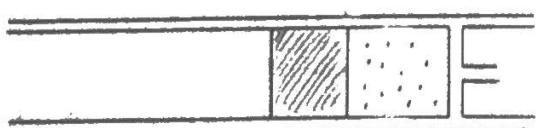
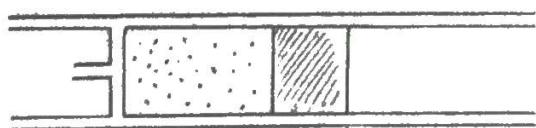
3 → 4 Vätskan kyls i Joule-Thomson process $Q = 0$

4 → 1 Förångning genom att varme tillförs

JOULE - THOMSON PROCESSEN

En process för att kyla gas

Gasen pressas genom en porös struktur



$$HI : dU = Q + W = 0 + w_i + w_f$$

$$V_f - V_i = \underbrace{P_i V_i}_{\text{arbete uttörs på gasen}} - \underbrace{P_f V_f}_{\text{arbete uttörs på omgivning}}$$

$$U_f + P_f V_f = U_i + P_i V_i$$

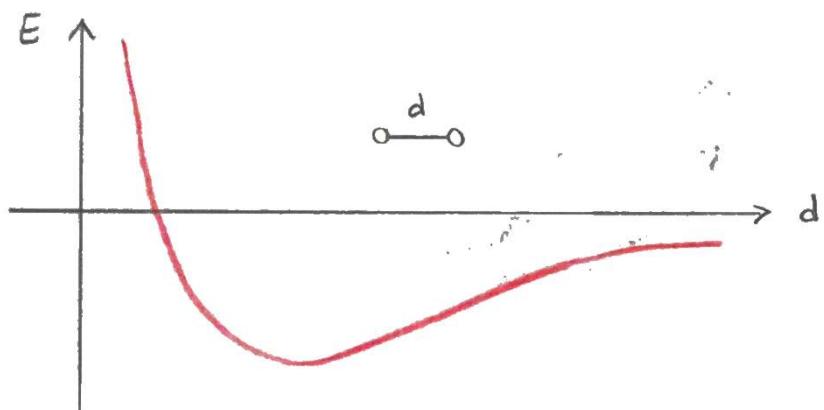
$$H_f = H_i$$

For ideal gas gäller:

$$H = U + PV = \frac{f}{2} N k_b T + N k_b T = \frac{f+2}{2} N k_b T$$

Konstant H betyder att T inte ändras

For en ideal gas växelverkar molekylerna



$$\text{Entalpin: } H = U_{\text{pot}} + U_{\text{kin}} + PV$$

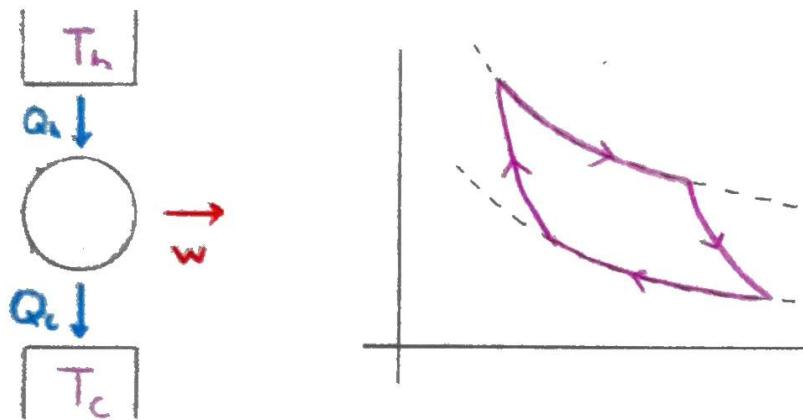
Vid expansion ökar U_{pot} (mindre negativ), vilket gör att U_{kin} minskar i samma grad

FÖRELÄSNING 7

KEMISK TERMODYNAMIK

Första gången studerade vi kretsprocessen där vi omvandlade varme till arbete.

Vi ritade schematiskt varmemotorn



Dessa processer lämnar motorn i samma tillstånd före och efter arbetet utvunnits.

I PV-diagrammet kommer vi tillbaka till samma punkt.

Det finns processer där systemet ändrar tillstånd när vi utvinner arbete.

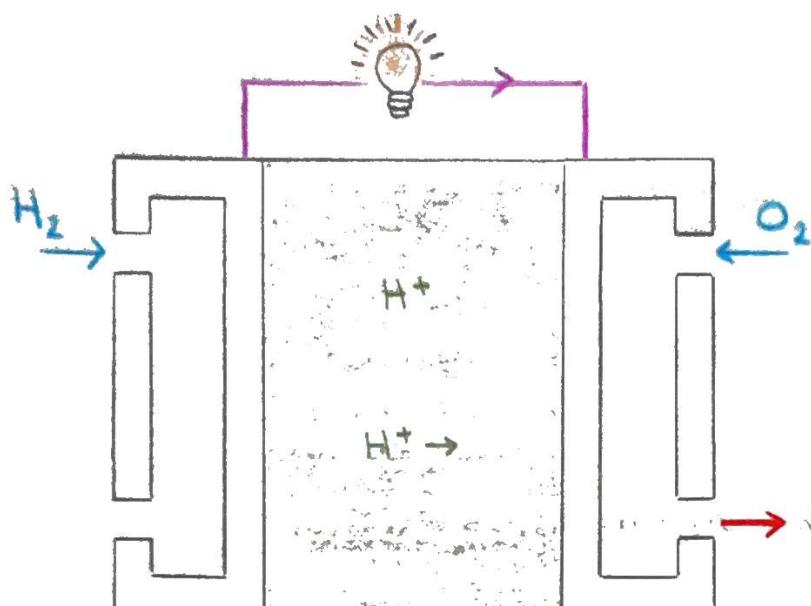
Kemiska reaktioner är exempel.

Det är inte energin som är konstant utan temp och tryck

Bränslecellen är ett exempel

I en PEM bränslecell utvinns elektriskt arbete genom att H_2 och O_2 reagerar





Elektriskt arbete
Som erhålls genom
kemisk reaktion

Process:

- H_2 sönder delas till $2H$
- H delas upp i H^+ och e^-
- H^+ diffunderar genom ett membran
 e^- går i yttre krets där energi kan användas

Hur mycket energi kan utvinnas?

Utveckla metoder för att

- I) Analysera kemiskt arbete
- II) Analysera relativ stabilitet mellan olika faser

Infor termodynamiska potentialer:

- a) Helmholtz fria energi $F \equiv U - TS$
- b) Gibbs fria energi $G \equiv H - TS = U + PV - TS$

Potentialerna betecknas som "fria" energier eftersom det är energin som kan användas till arbete

Vi kommer se

- Systemets jämvikt utgörs av minimum av fria energin (i isolerat system karakteriseras jämvikt av max i entropi)
- Relation mellan Gibbs fria energi och kemisk potential

HELMHOLTZ FRIA ENERGI

$$F = U - TS$$

F är energin som krävs för att skapa ett system i en reservoar med konst temperatur T

På samma sätt är det energin som kan erhållas om systemet forsvinner

Systemet skapas med multiplicitet $\Omega = 1$, dvs värmes vid skapandet behöver inte betalas.

Samtidigt tar vi ut systemet i ett tillstånd;
varmen går till reservoaren

GIBBS FRIA ENERGI

Om ett system skapas i en omgivning med konst P och T är energin

$$G = U + PV - TS$$

Systemet har en viss volym som det behövs arbete för att skapa

För förändringar i de fria energierna gäller:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = Q + W - T\Delta S$$

om processen sker utan att entropi skapas.
gäller $Q = T\Delta S$

$$\Delta F = W \quad \text{ingen entropi produktion, } T \text{ konst}$$

om ny entropi skapas $T\Delta S > Q$

$$\Delta F \leq W \quad \text{entropi skapas, } T \text{ konst}$$

För omgivning med konst T och P:

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

om entropi skapas
 \Rightarrow

$$\Delta G \leq W + P\Delta V = W_{\text{nonpv}} - P\Delta V + P\Delta V$$

$$\Delta G \leq W_{\text{nonpv}} \quad T, P \text{ konst}$$

W_{nonpv}
arbete som inte kommer
från expansion.
tex elektriskt arbete

NÅGRA EXEMPEL

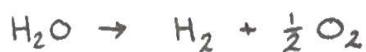
Entalpier och entropier är tabellerade för standard tillstånd.

Tar några exempel med H_2O , H_2 och O_2

	H kJ/mol	S J/mol K
$H_2(g)$	0	131
$O_2(g)$	0	203
$H_2O(l)$	-286	70

25°C 1 bar

1) Elektrolys av vatten



Hur mycket arbete krävs för att bilda H_2 och O_2 ?

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

Vad är arbetet på omgivningen?

$$P \Delta V = nRT = 8.31 (1+0.5) \cdot 298$$

$$= 4 \text{ kJ per mol } H_2O$$

Arbetet är likt; förhållande till ΔU

$$\begin{aligned} \Delta G &= (H_f - H_i) - T(S_f - S_i) = \\ &= (0+0 - (-286)) - 298 (131 + \frac{1}{2} 203 - 70) \\ &= 237 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Arbetet som krävs är 237 kJ/mol

L elekt. skt

2) Bränslecellen



Om vi har tillgång till H_2 , hur mycket arbete kan utvinnas?
Hur ändras ΔG ?

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

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

$$T\Delta S = (70 - \frac{1}{2}208 - 131) \cdot 298 = -48 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = -286 - (-48) = -237 \text{ kJ/mol}$$

Det tillgängliga arbetet är:

$$W_{\text{max}} \leq -\Delta G = 237 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Effektiviteten: } \frac{|\Delta G|}{|\Delta H|} = \frac{237}{286} = 83\%$$

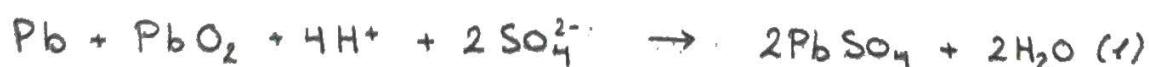
i realiteten har man inte full effektivitet pga problem med massöverföring och långsamma reaktioner

Vilken spänning har bränslecellen?

Vi har två e^- per reaktion

$$\frac{237 \text{ kJ/mol}}{2 \text{ Na}^+/\text{mol}} = 1.23 \text{ eV}$$

3) Batteri



$$\begin{aligned}\Delta G &= 2 \cdot (-813) + 2 \cdot (-237) - \{0 - 217 - 4 \cdot 0 - 2 \cdot 744\} \\ &= -395 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\Delta H = 2(-920) + 2(-286) - \{0 - 277 + 0 - 909\} = -316 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Rightarrow T\Delta S = \Delta H - \Delta G = -316 - (-395) = 78 \text{ kJ/mol}$$

!

När batteriet används går varme från omgivningen till batteriet.

Vid laddning går varme från batteriet till omgivningen, det blir varmt

	$\Delta H \text{ kJ}$	$\Delta G \text{ kJ}$	$S \text{ J/K}$
Pb	0	0	64.81
PbO_2	-277.4	-217.33	68.6
H^+	0	0	0
SO_4^{2-}	-909.27	-744.53	20.1
PbSO_4	-920.0	-813.0	148.5
$\text{H}_2\text{O(l)}$	-241.82	-228.57	114.71
$\text{H}_2\text{O(l)}$	-285.83	-237.13	69.91
			298 K 1 bar 1 mol

TERMODYNAMISKA IDENTITETER

Nu ska F och G relateras till de tidigare tillståndsvariablerna

Sedan tidigare: $dU = TdS - PdV + \mu dN$

- For Helmholtz fria energi:

$$F = U - TS$$

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = (TdS - PdV + \mu dN) - TdS - SdT \\ &= -SdT - PdV + \mu dN \end{aligned}$$

Från denna identitet ser vi:

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

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

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

- For Gibbs fria energi

$$G = U + PV - TS$$

$$\begin{aligned} dG &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= -SdT + VdP + \mu dN \end{aligned}$$

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

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

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

Summerar genom att notera att det finns olika mått på energi som vi använder vid olika tillfällen

I) $(\Delta S)_{U,V,N} \geq 0$

Det är entropiökning
som driver processer

II) $(\Delta F)_{T,V,N} \leq 0$

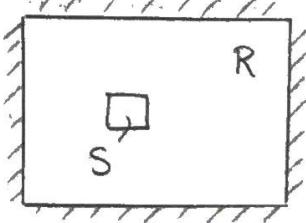
III) $(\Delta G)_{T,P,N} \leq 0$

FRI ENERGI OCH JÄMVIKT

For ett isolerat system: $\Delta S \geq 0$

Ändringen i entropi driver förändringen

Hur är det i ett system i kontakt med en reservoar?



$$dS_{\text{total}} = dS + dS_R$$

entrop reservoar
 entrop systemet

Använd termodynamiska identiteten för reservoarer:

$$dS_R = \frac{1}{T_R} dU_R + \frac{P}{T_R} dV_R - \frac{\mu}{T_R} dN_R$$

antag $dV_R = dN_R = 0$ (bara energiutbyte)

$$dS_R = \frac{1}{T_R} dU_R \quad T = T_R, dU = -dU_R$$

$$dS_{\text{total}} = dS + \frac{1}{T_R} dU_R = dS - \frac{1}{T} dU = -\frac{1}{T} (dU - TdS)$$

$dS_{\text{tot}} = -\frac{1}{T} dF$

ökning av totala entropin innebar minskning av F

om vi låter volymen ändras vid konst tryck:

$$\begin{aligned} dS_{\text{tot}} &= dS + \frac{1}{T_R} dU_R + \frac{P}{T_R} dV_R \quad dN_R = 0 \\ &= dS - \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV = -\frac{1}{T} (dU + PdV - TdS) \end{aligned}$$

$dS_{\text{tot}} = -\frac{1}{T} dG$

ökning av totala entropin innebar att Gibbs fria energi ska minimeras

EXENSIVA OCH INTENSIVA VARIABLER

Vi har många termodynamiska variabler som beskriver system
 $U, V, N, S, T, P, M, F, G$

Dessa kan delas in i två typer

Extensiva : Ändras med storlek på systemet
 U, V, N, S, F, G

Intensiva : Oberoende av storlek på systemet
 T, P, M, ρ

Termodynamiska identiteten :

$$dU = T dS - P dV - \mu dN$$

↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑
 E I E I E I E I E

Bra sätt att analysera sina relationer :

$$\rho = \frac{P}{V} = \frac{\partial U}{\partial V}$$

KEMISK POTENTIAL

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

T och P intensiva, G och N extensiva,
 μ intensiv

→ G måste vara proportionell mot N

$$G = N\mu$$

μ : Gibbs fria energi per partikel

Vi analyserar den kemiska potentialen för ideal gas

$$\mu = \frac{1}{N} G$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial P} = \left[\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} \quad PV = Nk_B T \right] = \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P}$$

Integrera båda sidor från P_0 till P

$$\mu(T, P) - \mu(T, P_0) = k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

$$\mu(T, P) = \mu(T, P_0) + k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

tar ofta $P_0 = 1 \text{ atm}$
(standardtryck)

FÖRELÄSNING 8

TERMODYNAMISKA POTENTIALEN

Helmholtz fria energi : $F = U - TS$

Gibbs fria energi : $G = U + PV - TS$

De fria energierna har minimum vid jämvikt

$$(\Delta F)_{V,T,N} \leq 0 \quad (\Delta G)_{P,T,N} \leq 0$$

Genom analys av intensiva och extensiva variabler såg vi:

$$\mu = \frac{1}{N} G \quad \text{Kemisk potential} = \text{Gibbs fria energi per partiklar}$$

FASOMVANDLING I ENKOMPONENTSYSTEMET

Material kan befinner sig i olika faser.

Vi ska studera fasomvandlingar och börjar med att analysera vilka krav som finns för att olika faser ska vara i jämvikt.

JÄMVIKT MELLAN FASER

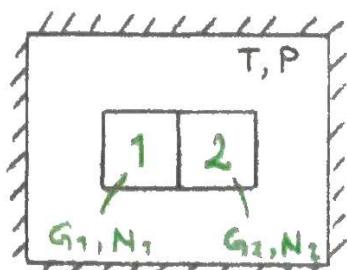
Betrakta ett system med två faser: 1 och 2

Vad är villkor för jämvikt?

$$G = U + PV - TS \quad \text{jämvikt då } G \text{ har minimum}$$

De två gaserna har n_1 och n_2 mol i varje fas

$$\text{Gibbs fria energi per mol är } g_1: \quad G_1 = n_1 g_1 \quad G_2 = n_2 g_2$$



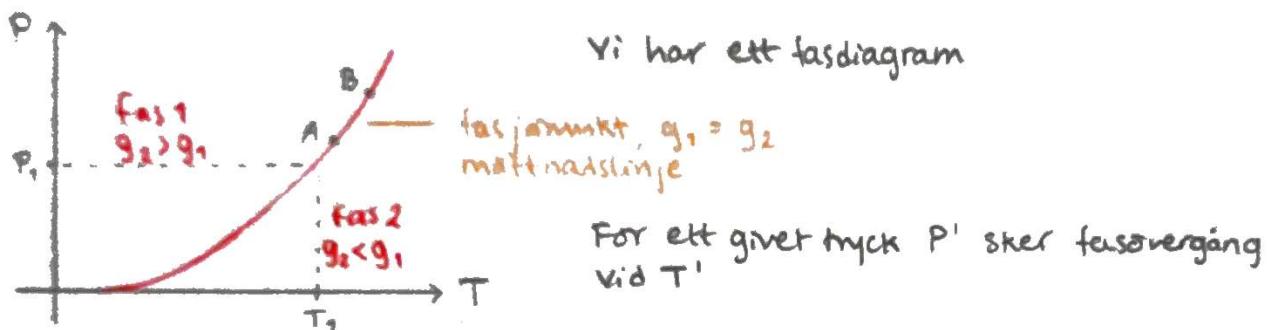
$$G_{\text{tot}} = G_1 + G_2 = n_1 g_1 + n_2 g_2 = n_1 g_1 + (n - n_1) g_2$$

Totala antalet mol är konstant: $n = n_1 + n_2$

Har jämvikt då $\frac{dG_{\text{tot}}}{dn_1} = 0 = g_1 - g_2$

Vid jämvikt råder således $g_1 = g_2$

Vid jämvikt kan n_1 och n_2 vara vad som helst, så länge $n = n_1 + n_2$



Vad karakteriseras fasjämlikten?

vid A: $g_1(P, T) = g_2(P, T)$

B: $g_1(P+dP, T+dT) = g_2(P+dP, T+dT)$

Differens mellan (B) och (A)

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial g_2}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dg_1 = dg_2$$

Termodynamisk identitet: $dg = -SdT + VdP + \mu dN$ ($dN=0$)

$$dg = -SdT + VdP \quad \text{per mol}$$

För jämkten kan vi skriva:

$$-S_1 dT + V_1 dP = -S_2 dT + V_2 dP$$

$$\frac{(S_2 - S_1) dT}{dS} = \frac{(V_2 - V_1) dP}{dV}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dS}{dV}$$

per mol

Lutningen är relaterad till ändring av entropi per volym

Både S och V är extensiva variabler

⇒ Kan multiplicera längge med godtyckligt antal mol

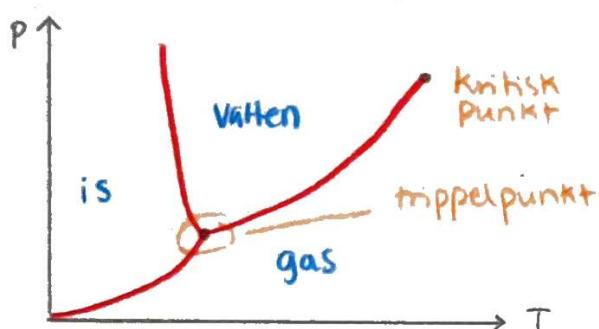
$$\frac{dP}{dT} = \frac{dS}{dV} \quad (\text{ej per mol})$$

Vi har att: $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{L}{T}$ — omvandlingsvarme

Detta ger Clausius - Clapeyron relationen:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T dV}$$

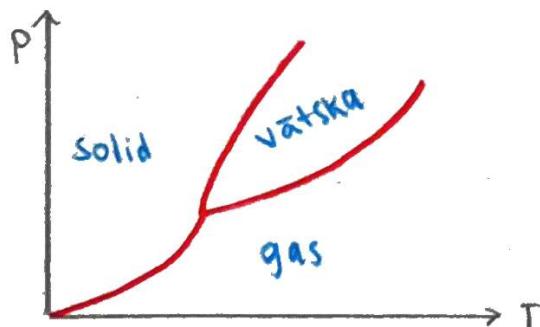
Vi studerar fasdiagrammet för vatten:



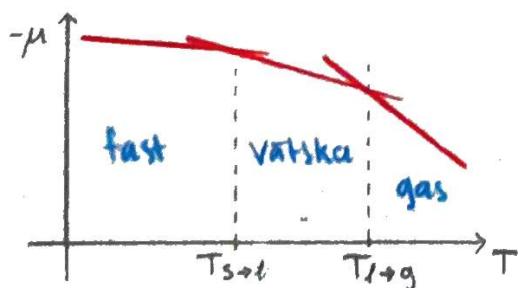
Vatten är speciellt med en negativ lutning på fasjämviktslinjen mellan is och vatten (fast & vätska)

Neg lutning betyder (från clausius-Clapeyron) att dV är neg:
Volym minskar när is smälter

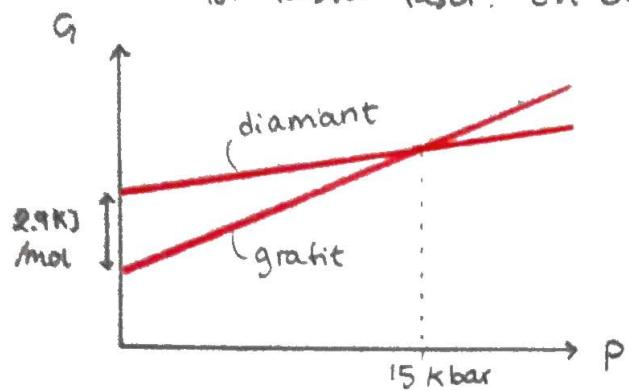
För de flesta ämnen har vi istället:



Vilken fas som är stabil bestäms av G . Vi har $\mu = \frac{1}{N} G$



Vi använder analys av G för att förstå fasomvandlingar även för fasta faser. Ett exempel är kol.



$$\text{Vi har att: } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V$$

Eftersom $V_{\text{grafit}} > V_{\text{diamant}}$ är lutningen större för grafit än diamant

Vilket tryck behövs för fasovergången grafitt \rightarrow diamant?

$$dG = V dP \quad (\text{konst } T, N)$$

$$G = V(P - P_0) + G(P_0)$$

vid övergång:

$$V_g(P - P_0) + G_{ig}(P_0) = V_d(P - P_0) + G_d(P_0)$$

$$P(V_g - V_d) + \Delta G(P_0) = P_0(V_g - V_d)$$

$$\Rightarrow P = P_0 + \frac{\Delta G}{V_g - V_d}$$

$$V_g = 5.31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \quad V_d = 3.42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \quad \Delta G = 2.9 \text{ kJ/mol}$$

$$P = \frac{2900}{1.89 \cdot 10^{-6}} + 10^5 = 1.534 \cdot 10^9 = 15 \text{ kbar}$$

VAN DER WAALS-MODELL

Vi analyserar fasovergångar mer i detalj genom att analysera tillståndsekvationen för en van der waals gas/vätska.

$$\text{Ideala gaslagen: } PV = N k_B T$$

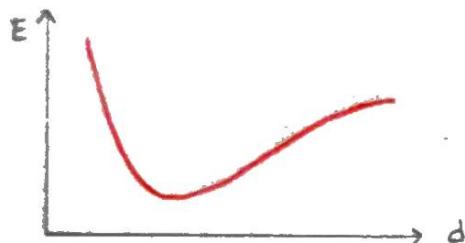
Det är en förenkling som vi nu ska förbättra för att kunna studera fasövergångar

Första steget är att lägga märke till att V inte kan gå till noll för ett riktigt ämne - molekyler har en utsträckning.

$$P(V-Nb) = Nk_B T$$

b är parameter $\approx 5 \text{ \AA}^3$

Nästa steg är att notera att det finns en attraktion mellan molekyler



parameter $\approx 2.5 \text{ \AA}^3$

Den potentiella energin för en partikel: $U_{\text{pot}} = -a \frac{N}{V}$ beror på densiteten

For hela systemet: $U_{\text{pot}} = -a \frac{N^2}{V} \cdot N$

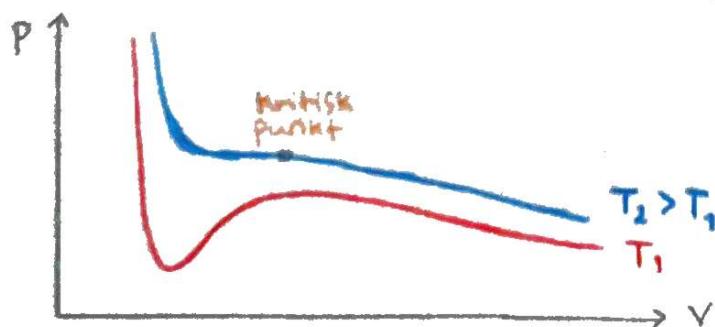
Vi har den termodynamiska identiteten $dU = TdS - pdV$ $dS = 0$
 $\Rightarrow P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

Tryck relaterat till attraktiva potensialen:

$$P_{\text{attr}} = -\frac{dU_{\text{pot}}}{dV} = -a \frac{N^2}{V^2}$$

For trycket totalt:

$$P = \frac{Nk_B T}{(V-Nb)} - a \frac{N^2}{V^2}$$



Det finns en kritisk punkt.
Vid denna gäller:

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$$

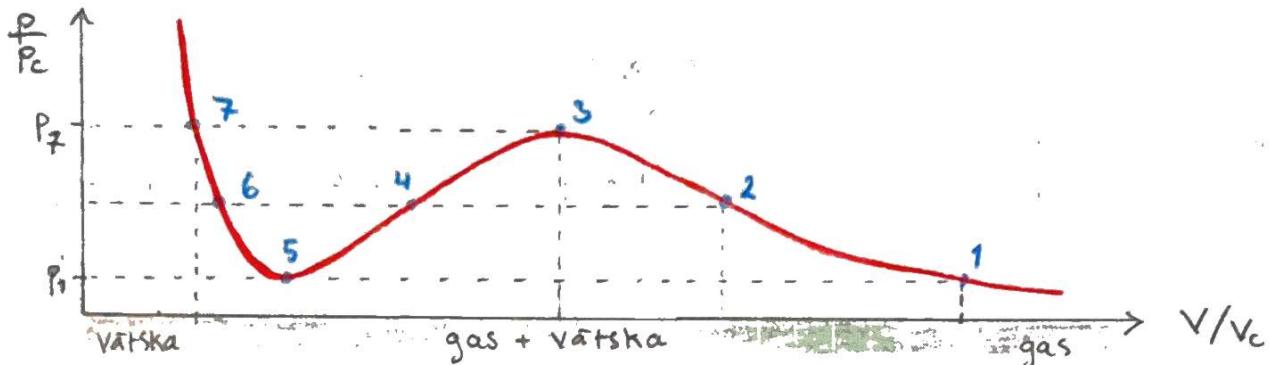
Man kan utnytta P_c, V_c, T_c i a och b

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_c = 3Nb \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}$$

i enheter av P_c , V_c , $k_B T_c$ har vi:

$$(P_r + \frac{3}{V_r^2}) (V_r - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3} T_r$$

Rita denna



För $P < P_c$ finns bara en volym.

Vi kan ändra V utan stor förändring i P

Detta är en gas.

För $P > P_c$ finns bara en volym

Liten förändring i V ger stor förändring i P

Detta är en vätska.

I området mellan P_1 och P_7 kan vi ha olika volymer för samma tryck.

Det indikerar att vi har en blandning.

Vilken fas är stabil vid vilka betingelser? För det behövs G .

Termodynamiska identiteten: $dG = -SdT + VdP + \mu dN$
 $\frac{\partial}{\partial T} = 0 \quad \frac{\partial}{\partial N} = 0$
 $dG = VdP$

$$\text{Dividera med } dV: \quad \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T,N} = V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad P = \frac{Nk_B T}{V-Nb} - a^2 \frac{N^2}{V^2}$$

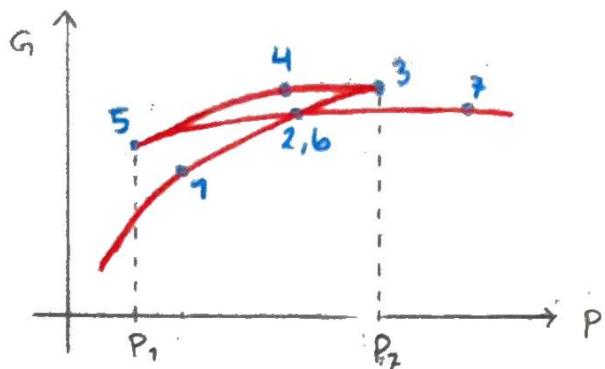
$$\Rightarrow V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = - \frac{NK_B T}{(V-Nb)^2} \cdot V + 2a \frac{N^2}{V^2}$$

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

Konst

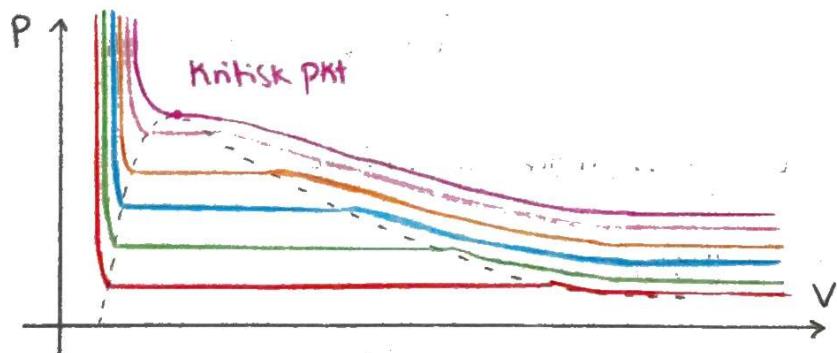
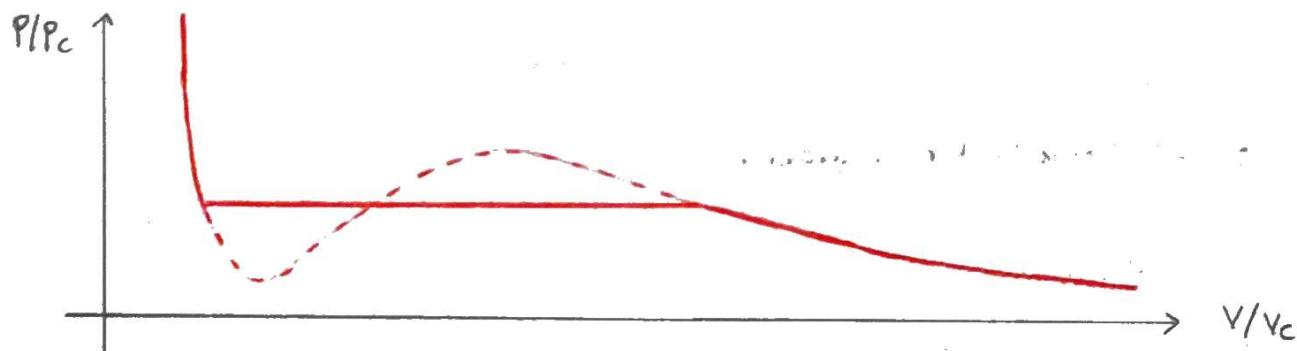
$$G(T, N, V) = -Nk_B T \ln(V - Nb) + \frac{Nk_B T \cdot Nb}{V - Nb} - 2a \frac{N^2}{V} + C(T)$$

Nu har vi $P(V)$ och $G(V)$. Rita $G(P)$

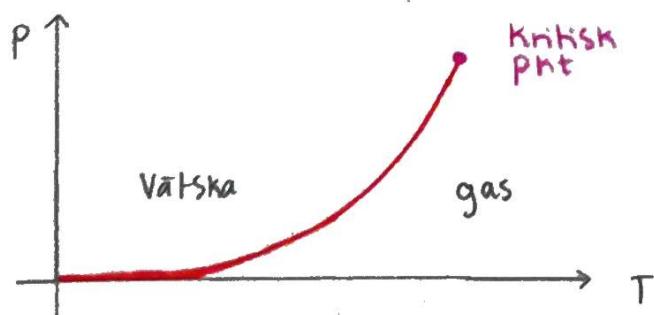


Vi ser att 3, 4, 5 är metastabila tillstånd

Systemet går direkt från 2 till 6



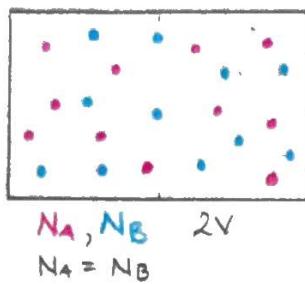
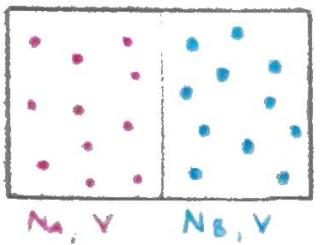
olika färger: olika T



FÖRELÄSNING 9

ENTROPI VID BLANDNING

För att förstå fasomvandlingar för flerkomponentsystem behöver vi analysera hur entropi påverkas vid blandning



Hur ändras entropin när väggen som separerar volymerna tas bort?

Från Sackur-Tetrode ekvationen har vi entropin för ideal gas:

$$S = N k_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m u}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

För enkelhets skull, antag monoatomisk gas ($U = \frac{3}{2} N k_B T$):

$$\begin{aligned} S &= N k_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\} \\ &= N k_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \frac{1}{\lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad \text{termisk} \\ &\quad \text{Väglängd} \end{aligned}$$

Entropidifferensen mellan blandat och oblandat för A:

$$\begin{aligned} \Delta S_A &= N_A k_B \left\{ \ln \left[\frac{2V}{N_A \lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} - N_A k_B \left\{ \ln \left[\frac{V}{N_A \lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} \\ &= N_A k_B \ln 2 \end{aligned}$$

pss: $\Delta S_B = N_B k_B \ln 2$

Om $N_A = N_B = N$: $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 2N k_B \ln 2$

Vi kallar detta blandningsentropin: $\Delta S_{mix} = 2N k_B \ln 2$

Lägg merke till att detta gäller om A och B är olika molekyler.

Om A och B är samma molekyl får vi:

$$\Delta S = S_f - S_i = 2Nk_B \left\{ \ln \left[\frac{2x}{2N} \frac{1}{x!} \right] + \frac{5}{2} \right\} - 2Nk_B \left\{ \ln \left(\frac{x}{N} \frac{1}{x!} \right) + \frac{5}{2} \right\} = 0$$

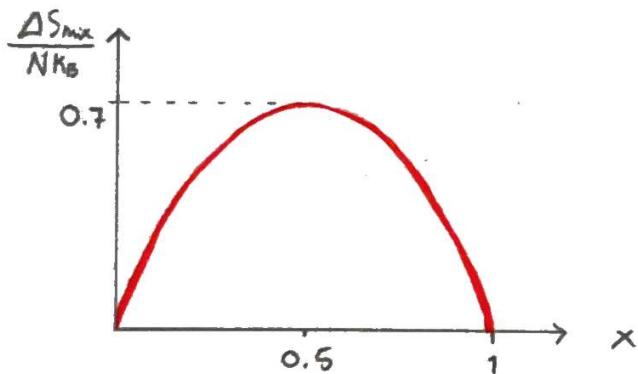
Entropin ändras inte om A och B är samma

For en blandning mellan A och B, där x är andelen B molekyler gäller: $\Delta S_{mix} = -Nk_B \{ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \}$

$$\text{Längd av kurvan} = \text{totalt antal enheter. } x = \frac{N_B}{N_A + N_B} = \frac{N_B}{N}$$

For fallet $x = 1/2$:

$$\Delta S_{mix} = -Nk_B \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right\} = Nk_B \ln 2$$



Derivatan \propto vid $x=0, x=1$

Det finns alltid en stark drivkraft för föroreningar i system

Även om det inte är entalpiskt fördelaktigt finns en stark entropisk drivkraft.

FASOMVANDELNINGAR I BLANDNINGAR

Vi betraktar ett system med A och B.

Blandningens stabilitet bestäms av Gibbs fria energi: $G = U + PV - TS$

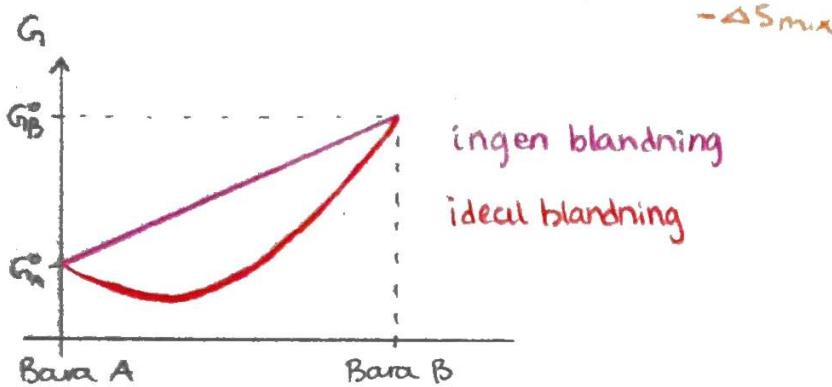
Vid blandning påverkas de tre termerna, men vi koncentrerar oss på entropibidraget eftersom det är stort ...

Låt G_A° och G_B° vara Gibbs fria energier för de oblandade systemen

Totala Gibbs fria energier: $G = (1-x) G_A^\circ + x G_B^\circ$
 x andel B-molekyler

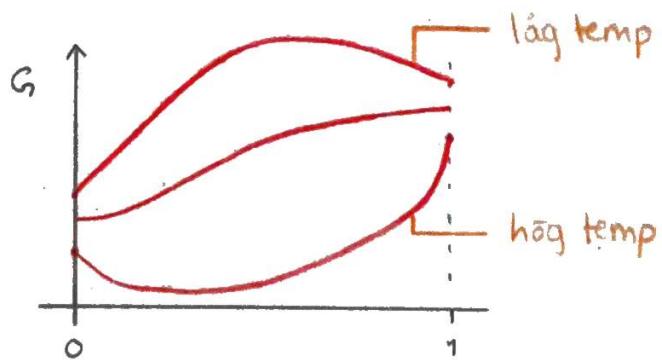
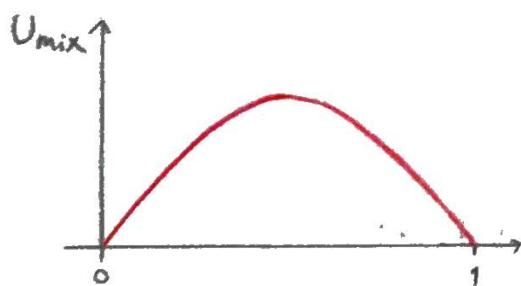
Om vi antar att systemen är ideala erhålls vid blandning:

$$G = (1-x) G_A^\circ + x G_B^\circ + \underbrace{RT \cdot \{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)\}}_{-\Delta S_{\text{mix}}} \quad \text{per mol}$$



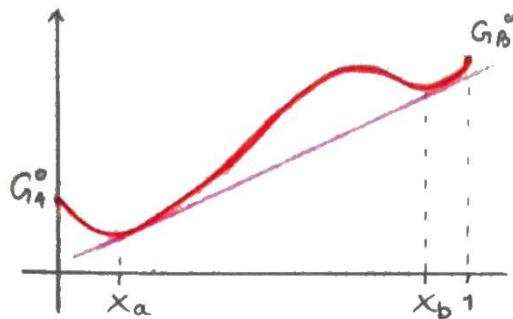
Vi behandlade idealt system, men i realiteten växelverkar molekylerna om det finns en attraktiv ??? som är starkare än A och B var för sig, förstärks blandningen

Om attraktionen är repulsiv blir det mer komplicerat.



Vid låg temp domineras entalpin, vilket gör att A och B inte blandas
 Vid hög temp domineras entropi vilket driver blandning

Vid intermediära temperaturer kan vi ha:



Mellan x_a och x_b är det fördelatikt att inte blanda.

Systemet kan ha ett G som vid x_a eller x_b medför att systemet delar sönder

$x = [x_a, x_b]$, en del har blandningen vid x_a och en vid x_b

Det kallas **lösighetsgap** eller **blandbarhetsgap**

Om $x_a = 0.1$ och $x_b = 0.9$

Så har vi en blandning av A_gB och AB_g i området $x = [0.1, 0.9]$

Vid höga temperaturer minskar gapet:



Vi studerar hur ett fasdiagram kan skapas för A/B

Som exempel tar vi kondensering av luft

Luft: $N_2 : 79\%$ Kondenserar vid 77.4 K

$O_2 : 21\%$ Kondenserar vid 90.2 K

När kondenserar luft? Blandningen kondenserar vid 81.6 K

Denna vätska har 48% O_2

Det är inte bara O_2 eftersom blandningen stabiliseras av entropi

KEMISK JÄMVIKT

i kemiska reaktioner omvandlas några molekyler till andra

Vad är jämviktskombinationen av molekyler?

Jämvikten bestäms av Gibbs fria energi

Speciellt kan vi studera hur G ändras med antalet partiklar, dvs analysera den kemiska potentialen $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P,T}$

Vi jämvikt gäller: $dG = 0 = \sum_i \mu_i dN_i$

Ex. NH_3 syntes:



$$\text{jämviktsvilkoret är: } \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} = 2\mu_{NH_3}$$

$$\text{eller: } 2\mu_{NH_3} - \mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} = 0$$

Om vi antar att gaserna är ideala har vi ett uttryck för den kemiska potentialen relativt standardtryck:

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + k_B T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Vi skriver jämviktsvilkoret:

$$\mu_{N_2}^\circ + k_B T \ln\left(\frac{P_{N_2}}{P_0}\right) + 3\mu_{H_2}^\circ + 3k_B T \ln\left(\frac{P_{H_2}}{P_0}\right) = 2\mu_{NH_3}^\circ + 2k_B T \ln\left(\frac{P_{NH_3}}{P_0}\right)$$

$$k_B T \ln\left(\frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2 P_0^2}\right) = \underbrace{2\mu_{NH_3}^\circ - \mu_{N_2}^\circ - 3\mu_{H_2}^\circ}_{\Delta G^\circ}$$

$$\frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2 P_0^2} = e^{\Delta G^\circ / k_B T}$$

k , jämviktskonstanten

$$\frac{P_{NH_3}^2 P_0^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = e^{-\Delta G^\circ / k_B T}$$

Konventionen är att ha produkten i täljaren:

$$K = e^{-\Delta G^\circ / K_B T} \quad (*)$$

Vi ser att om P_{N_2} eller P_{H_2} ökar, så ökar även P_{NH_3} .

En faktor 2 i P_{N_2} och P_{H_2} ger en faktor 4 i P_{NH_3} .

⇒ Høgt tryck är bra för reaktionen

Notera att jammektskonstanten beror på hur reaktionen skrivs



Ex 5.84

En del N_2 och tredelar H_2 varms till $500^\circ C$

Hur stor del av av N-atomerna omvandlas till NH_3 ?

K vid $500^\circ C$ är $6.9 \cdot 10^{-5}$ och $P_{tot} = 400$ atm (sluttryck)

$$P_{tot} = P_{NH_3} + P_{H_2} + P_{N_2} = P_{NH_3} + 4P_{N_2} \quad (*)$$

$$K = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{P_{NH_3}^2}{27 P_{N_2}^4} \quad P_{NH_3} = P_{N_2}^2 \sqrt{27K} = 0.0432 P_{N_2}^2$$

Sätt in i *) :

$$0.0432 P_{N_2}^2 + 4P_{N_2} = 400 \text{ atm} \quad \Rightarrow \quad P_{N_2} = 60 \text{ atm}$$

Vi får trycket för NH_3 : $P_{NH_3} = 400 - 4 \cdot 60 = 160$ atm

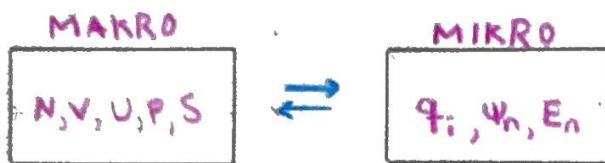
Andelen N som omvandlas till NH_3 :

$$\frac{P_{NH_3}}{P_{NH_3} + 2P_{N_2}} = \frac{160}{160 + 120} = \frac{16}{28} = \frac{4}{7}$$

FÖRELÄSNING 10

STATISTISK MEKANIK

Ett mål i statistisk mekanik är att beräkna makroskopiska egenskaper från systemets mikroskopiska - atomara egenskaper.



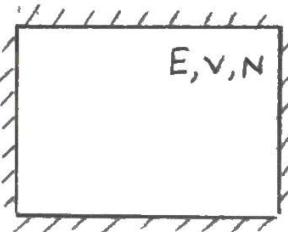
Vi ska nu göra detta för olika fall, eller ensamråder

- 1) Isolerat system Konst (N, V, E) Mikrokanonisk ensemble
- 2) Slutet system Konst (N, V, T) Kanonisk ensemble
- 3) Öppet system Konst (μ, V, T) Stor kanonisk ensemble

MIKROKANONISK ENSEMBLE

Har studerat detta fall tidigare.

Antag ett isolerat system med N, V, E



Sannolikheten att finna systemet i ett tillstånd ges av

$$P_i = \begin{cases} C & E < E_i < E + \delta E \\ 0 & \text{annars} \end{cases}$$

Vareje tillstånd som har en energi som korresponderar till systemets energi är lika sannolikt.

$$P_i = C = \frac{1}{\Omega(E, V, N)}$$

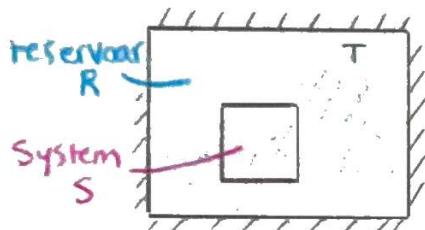
Detta gäller just om systemet är isolerat med konst E, N, V

Man kallar även ensemblen (N, V, E) -ensemblen

KANONISK ENSEMBLE

Vi betraktar ett system i kontakt med en reservoar med temp T

Systemet kan befinner sig i olika tillstånd som vi betecknar i



FRÅGA: Vad är sannolikheten att finna systemet i tillstånd i : p_i ?

System + reservoar utgör tillsammans ett isolerat system.

$$\begin{array}{l} \boxed{E_0 = E_i + E_R} \quad \text{Reservoars energi} \\ \text{Total energi} \qquad \quad \boxed{\text{Energi för systemets tillstånd } i} \end{array}$$

Reservoaren kan ha många tillstånd som motsvarar E_R

Vi skriver P_i som funktion av multipliciteten i reservoaren:

$$P_i = C \Omega_R(E_R) = C \Omega_R(E^0 - E_i)$$

$\boxed{\text{Normalisering som inte beror av } i}$

Vi har kravet $\sum_i P_i = 1$ Summa över alla möjliga tillstånd av S

Reservoaren är stor: $E_i \ll E^0$

Behandla $\ln \Omega_R$ -funktionen vid nära noll

$$\begin{aligned} \ln \Omega_R(E^0 - E_i) &= \ln \Omega_R(E_0) + \frac{\partial \ln \Omega_R(E^0)}{\partial E_R} (E^0 - E_i - E^0) + \dots \\ &= \ln \Omega_R(E_0) - \frac{\partial \ln \Omega_R(E^0)}{\partial E_R} E_i + \dots \end{aligned}$$

Taylorutve med
 $a = E_0$, $x = E^0 - E_i$

$$\text{Notera att } \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_i} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E'_i} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_R}{\partial E_i} = \frac{1}{k_B T}$$

Vi har således:

Konst N,V

Karakteristisk reservoaren

$$\ln \Omega_R(E^0 - E_i) = \ln \Omega_R(E^0) - \frac{E_i}{k_B T}$$

$$\text{Sannolikheten kan därför skrivas: } P_i = \underbrace{C \Omega_R(E^0)}_{\text{Konst}} e^{-E_i/k_B T}$$

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T}$$

Z bestäms från kravet på sannolikheterna

$$\sum P_i = 1 \Rightarrow Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T} = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Z kallas tillståndssumma

Z är antalet tillstånd viktat med deras sannolikhet

Sannolikheten är Boltzmannfaktorn:

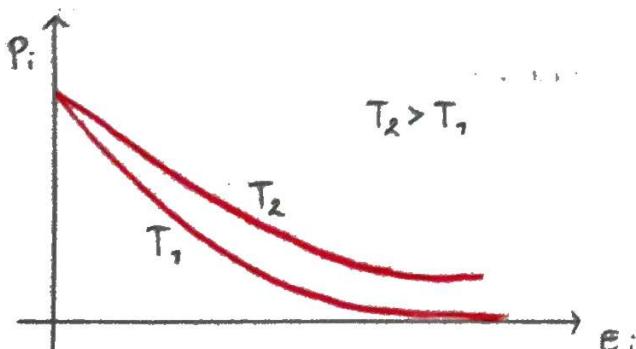
$$e^{-E_i/k_B T}$$

Z innehåller mycket information:

Systemets möjliga energier + antalet tillstånd

Systemet beskrivs helt av tillståndssumman

Vi hittar på Boltzmannfordelningen:

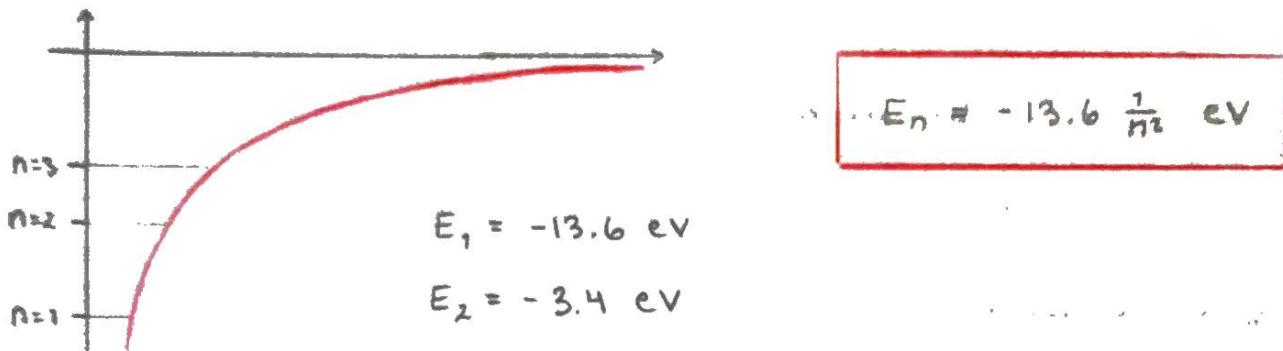


Sannolikheten att populera högre energier ökar med temp

Vid höga temp ($k_B T$) i förhållande till karaktärstisk energi är många tillstånd populerala

EXEMPEL EL/VIB/ROT EXCITATIONER

Är väteatomer (H) exciterade vid rumstemp? (elektronisk excitation)



Hur stor är sannolikheten för $n=2$ i förhållande till $n=1$?

$$\frac{P(n=2)}{P(n=1)} = \frac{\sum_{\text{interna}} P(n=2)}{P(n=1)} = \frac{4e^{-E_2/B}}{e^{-E_1/B}} = 4e^{-(E_2-E_1)/B}$$

$$= 4e^{-\Delta E/B} \approx 10^{-189}$$

$\Delta E = 10.2$ $T = 273 \text{ K}, K_B = 8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$

Vid Solens yta ($T = 5800 \text{ K}$): $\frac{P(n=2)}{P(n=1)} = 5.3 \cdot 10^{-9}$

Atomer och molekyler har vanligen excitationsenergier på några eV
Elektroniska excitationer vid rumstemp är ovanliga

För att studera vibrationsexcitationer betraktar vi N_2

Vibrationsenergierna ges av $E_n = (\frac{1}{2} + n) \hbar v$ $n=0, 1, \dots$

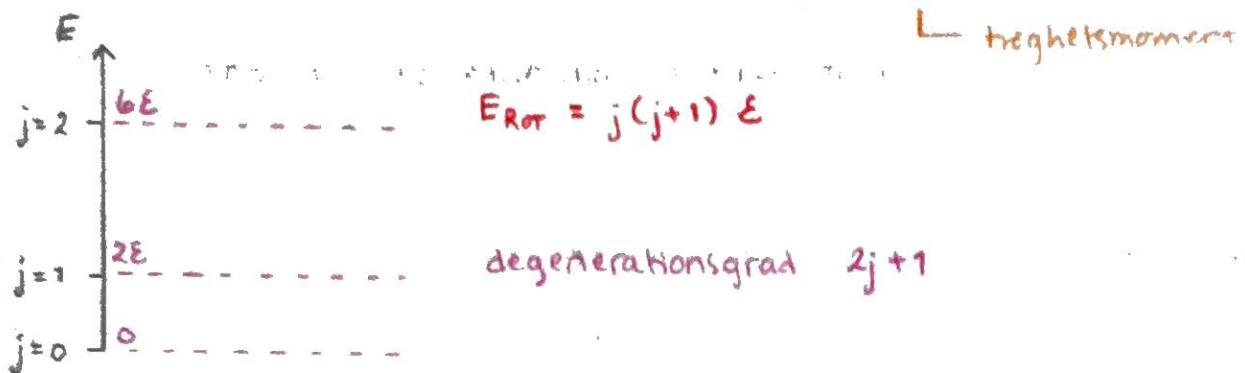
För N_2 är $v = 69 \cdot 10^{12} \text{ Hz} \Rightarrow \hbar v = 0.289 \text{ eV}$

Sannol. för en vibrationsexciterad molekyl:

$$\frac{P(n=1)}{P(n=0)} = e^{-(E_1-E_0)/B} = e^{-0.289/B} = 1.6 \cdot 10^5$$

Studera rotationsexcitation för N_2 :

$$\text{Rotationsenergi: } E_{\text{ROT}} = j(j+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad j=0,1,2, \dots$$



Sannolikhet för rotationsexcitation :

$$\frac{P(j=1)}{P(j=0)} = \frac{(2j+1) e^{-E(j=1)/kT}}{e^{-E(j=0)/kT}} = 3 e^{-\Delta E/kT} \quad \Delta E = \{(j+1)(j+2) - j(j+1)\} E \\ = 3 e^{-5 \cdot 10^{-4}/273 \cdot 8.62 \cdot 10^{-5}} \approx 3 \quad E = \frac{\hbar^2}{2I} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ för N}_2$$

Vi ser att molekyler är rotationsexciterade vid rumstemp

Det är vad vi antagit när vi satt antal frihetsgrader till 5 i beräkning av C_v vid normala temperaturer

MEDELVÄRDEN

Generellt för en egenskap x gäller: $\bar{x} = \sum x_i p_i = \frac{1}{Z} \sum x_i e^{-E_i/kT}$

Speciellt för energin har vi: $\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum E_i e^{-E_i/kT}$

Medelenergin för hela systemet ges av $U = N \bar{E}$

Z innehåller information om medelenergin: $\bar{E} = -\frac{1}{2} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$

Brynsas enligt: $Z = \sum e^{-E_i/kT} \quad \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum (-E_i) e^{-E_i/kT}$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{2} \sum (-E_i) e^{-E_i/kT} = \sum E_i \frac{e^{-E_i/kT}}{Z} = \sum E_i p_i = \bar{E}$$

EXEMPEL : PARAMAGNETISM

Vi betraktar ett system där varje partikel kan anta två tillstånd:
Spinn upp och Spinn ner

Partiklarna befinner sig i ett magnetfält

$$\mathbf{B} \uparrow$$

$$\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow$$

$$E = -\mu \cdot \mathbf{B}$$

För varje partikel har vi energin:

$$E(\uparrow) = -\mu B \quad E(\downarrow) = \mu B$$



μ : magnetiskt moment

$$\text{För varje partikel: } Z = \sum e^{-E_i B} = e^{\mu B \beta} + e^{-\mu B \beta} = 2 \cosh(\mu B \beta)$$

$$\text{Medelenergin: } \bar{E} = \sum E_i P_i = -\mu B (P(\uparrow) - P(\downarrow)) = -\mu B \tanh(\mu B \beta)$$

För system med N partiklar:

$$\left(\tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \right)$$

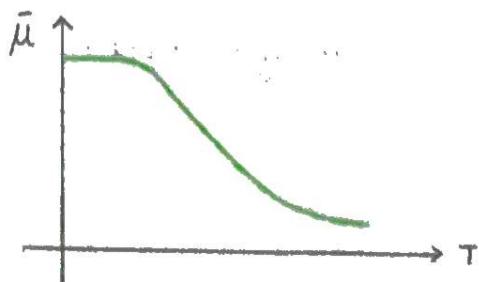
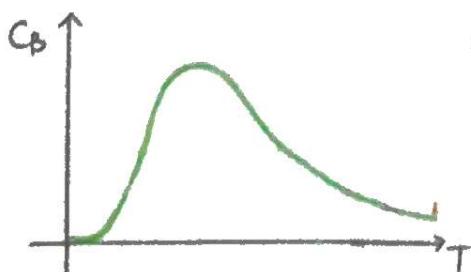
$$U = -N \mu B \tanh(\mu B \beta)$$

$$\text{Magnetisering per partikel: } \bar{\mu}_z = \sum \bar{\mu}_z P_i = \mu \tanh(\mu B \beta)$$

$$\text{Total magnetisering: } M = N \bar{\mu}_z = N \mu \tanh(\mu B \beta)$$

Vi kan beräkna varmekapaciteten:

$$\begin{aligned} C_B &= \frac{\partial U}{\partial T} = -N \mu B \left\{ 1 - \tanh^2(\mu B \beta) \right\} \left(-\frac{\mu B}{k_B T^2} \right) \\ &= N k_B \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \left\{ 1 - \tanh^2 \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right\} \end{aligned}$$



ROTATIONER I MOLEKYLER

Rotationsnivåerna i diatomiska molekyler ges av:

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

Degenerationsgraden ges av $2j+1$

Vi har ett rörelsemängdsmoment som kan peka i olika riktningar

$$j=1 : \begin{array}{c} \text{L} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{L} \end{array} \quad E_{\text{ROT}} = \frac{1}{2} \frac{|L|^2}{I}, |L|^2 = j(j+1) \hbar^2$$

degenerationsgrad $2j+1 = 3$

Tillståndssumman:

$$Z_{\text{ROT}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\varepsilon/k_B T}$$

└ degenerationstal

? irrot nukleär molekyler
(O, N₂)

Vid höga temp $k_B T \gg \varepsilon$ är det många tillstånd som bidrar till summan.

Ersätt med integral

$$Z_{\text{ROT}} = \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\varepsilon/k_B T} dj$$

$$\text{intor } x = j(j+1) \frac{\varepsilon}{k_B T}, dx = (2j+1) \frac{\varepsilon}{k_B T} dj$$

$$Z_{\text{ROT}} = \int_0^{\infty} e^{-x} \frac{k_B T}{\varepsilon} dx = \frac{k_B T}{\varepsilon} = \frac{1}{\beta \varepsilon}$$

$$\text{Medelenergin: } \bar{E}_{\text{ROT}} = -\frac{1}{2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -(\beta \varepsilon) \left(-\frac{1}{\beta^2 \varepsilon}\right) = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

$$\text{Varme kapaciteten: } C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k_B$$

Detta stämmer med ekipartitionsteoremet eftersom vi har $\frac{1}{2} k_B$ per frihetsgrad.

Diatomisk molekyl har två rotationsaxlar

For homonukleara molekyler är Z_{ROT} :

$$Z_{ROT} = \frac{K_B T}{2E} = \frac{1}{2EB}$$

den är hälften eftersom molekylen är identisk vid 180° rotation

Detta påverkar inte \bar{E} eller C_V .

Detta var högt T , räkneövningen gör lågt T

FÖRELÄSNING 17

EKIPARTITIONSTEOREMET

Vi har tidigare nämnt och använt ekipartitionsteoremet.

Varietetsgrad med kvadratiskt beroende på koordinat eller hastighet har en medelenergi på $\frac{1}{2}k_B T$

Det gäller $\frac{1}{2}mv^2$ (hastighet)

$\frac{1}{2}I\omega^2$ (vinkelhastighet)

$\frac{1}{2}kx^2$ (position)

Vi ska bevisa detta med hjälp av Boltzmannfordelning

Antag att energin ges av $E(q) = cq^2$ dvs kvadratiskt beroende

Teckna tillståndssumman $Z = \sum_q e^{-\beta E(q)} = \sum_q e^{-\beta cq^2}$

Antag att q är en kontinuerlig koordinat, så summan beskriver alla möjliga värden på q .

Diskretisera q :  $Z = \frac{1}{\Delta q} \sum_q e^{-\beta cq^2} \Delta q$

Ersätt med integral:

$$Z = \frac{1}{\Delta q} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta cq^2} dq = \frac{1}{\Delta q} \frac{1}{\sqrt{\beta c}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{1}{\Delta q} \sqrt{\frac{\pi}{\beta c}}$$

Beräkna medelenergin från $\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$

$$\bar{E} = -\Delta q \sqrt{\frac{\pi}{\beta c}} \frac{1}{\Delta q} \sqrt{\frac{\pi}{\beta c}} (-\frac{1}{2}) \frac{1}{\beta^2 h} = \frac{1}{2} \beta^3 = \frac{1}{2} k_B T$$

För att teoremet ska gälla måste tillstånd ligga tättare än $k_B T$

Man måste energiuttrycket vara av klassisk karaktär
- inte för mycket kvant.

Jmf Einstein'solen som beskrivs av klassiska gränser bara vid höga T

MAXWELLS HASTIGHETS DISTRIBUTION

Vi såg tidigt i kurserna att energin för en monoatomisk gas ges av

$$U = \frac{3}{2} k_B T$$

Det är just vad ekipartitionsteoremet säger.

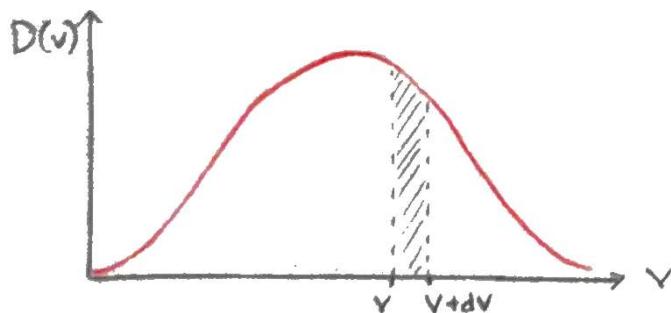
Samtidigt gäller $U = \frac{mv^2}{2}$

och medelhastigheten blir: $v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$

Men alla atomer har inte samma hastighet

Vad är hastighets- (fart) distributionen?

hastighet: v fart: $|v| = v$



Sannolikheten att en partikel har hastighet i intervallet $[v, v+dv]$:

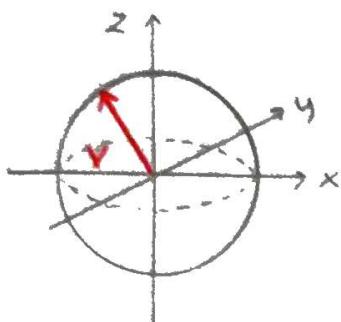
$$P(v, v+dv) = D(v)dv$$

Distributionen ges av antalet partiklar som har sannolikhet att ha en viss hastighet v , samt antalet vektorer som motsvarar farten v

$$D(v) = C \underbrace{e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T}} \cdot \underbrace{4\pi v^2}$$

Boltzmannsfaktor Antal vektorer som motsvarar fart v
= Degenerationsfaktor

Degenerationsfaktorn antar att vi håller separationen mellan olika vektorer lika.



Sannolikheten att partikeln har någon hastighet är 1

På så vis kan C bestämmas:

$$1 = \int_0^\infty D(v) dv = C \int_0^\infty 4\pi v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T} dv = C \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{(2k_B T)^3}{m}} v^{3/2}$$

$$\Rightarrow C = \left(\frac{m}{2k_B T \pi}\right)^{3/2}$$

Maxwells fartdistribution:

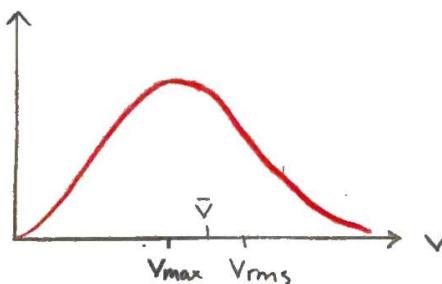
$$D(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/k_B T}$$

Med distributionen kan vi beräkna:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

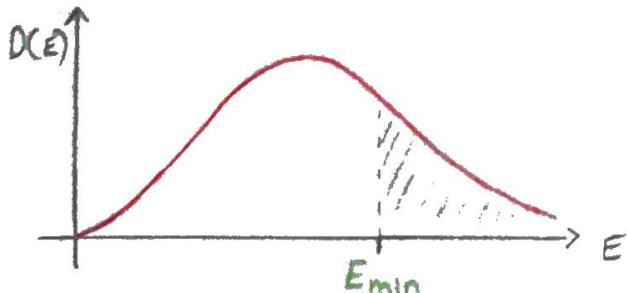


Vi kan även skriva distributionen i energi; givet att

$$E = \frac{1}{2}mv^2 ; \quad v = \sqrt{\frac{2E}{m}} ; \quad dv = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{m}} E^{-1/2} dE$$

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

med detta uttryck kan vi uppskatta hur många molekyler som har högre energi än något speciellt värde

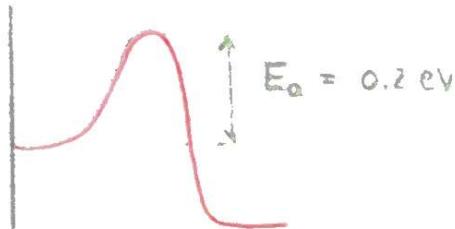


Detta är viktigt för att förstå reaktioner

Antag att vi har en O_2 molekyl och en Pt-yta

Det krävs 0.2 eV för att bryta O-O bindningen

Om gasen har temperaturen 500K, Hur många O_2 molekyler har en kinetisk energi för att överkomma barriären?



utför beräkning:

$$P(E \geq E_a) = \int_{E_a}^{\infty} D(E) dE = \int_{E_a}^{\infty} \frac{2\pi}{(\pi k_B T)^{3/2}} \sqrt{E} e^{-E/k_B T} dE$$
$$= \dots = \begin{array}{ll} 1.5 \cdot 10^{-3} & (T = 300K) \\ 2.6 \cdot 10^{-2} & (T = 500K) \\ 8.5 \cdot 10^{-2} & (T = 700K) \end{array}$$

Det är inte många som har högre energi än 0.2 eV

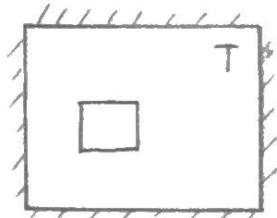
Men det sker många kollisioner!

RELATION MELLAN Z och F

Vi betraktar ett system i kontakt med varmebad

Hur forthåller sig Helmholtz fria energi till Z?

Detta är viktigt eftersom F bestämmer flera tillståndsvariabler



$$\text{Sedan tidigare har vi: } F = U - TS \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S$$

Vi har en diftikvation för $F(T)$

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

$$\text{in för } \tilde{F} = -k_B T \ln z \quad \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}\right)_{V,N} = -k_B \ln z - k_B T \frac{\partial \ln z}{\partial T}$$

$$\text{Betrakta andra termen: } \frac{\partial \ln z}{\partial T} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{-1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{k_B T^2} \bar{E} = \frac{U}{k_B T^2}$$
$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}} \quad \boxed{\bar{E} = -\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \beta}}$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\tilde{F}}{T} - \frac{k_B T U}{k_B T^2} = \frac{\tilde{F} - U}{T}$$

Det verkar som $F = \tilde{F}$ men det kan skilja på en konstant

$$F(0) = -k_B T \ln z(0) = -k_B T \ln \{ e^{-U_0/k_B T} \} = -k_B T \left(\frac{-U_0}{k_B T} \right) = U_0$$

L systemet är ett grund tillstånd
ett tillstånd vid $T=0$

Det är samma som för F

Sammanfattning: $F = -k_B T \ln z$ $z = e^{-F/k_B T}$

Sedan tidigare: $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$ $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$

Med relationen mellan F och Z ser vi att alla termodynamiska egenskaper kan beräknas om vi känner Z

TILLSTÅNDSSUMMA FÖR FLERA FRIHETSGRADER

For partiklar som inte växelverkar ges Z_{TOT} av (två partiklar)

$$Z_{TOT} = \sum_i e^{-\beta(E_i^1 + E_i^2)} = \sum_i e^{-\beta E_i^1} e^{-\beta E_i^2}$$

Om partiklarna är särskiljbara kan summan delas upp

$$Z_{TOT} = \sum_i \sum_j e^{-\beta E_i^1} e^{-\beta E_j^2} = z_1 z_2$$

Om partiklarna inte kan särskiljas: $Z_{TOT} = \frac{1}{2} z_1 z_2$

Generellt N partiklar:

Särskiljbara: $Z_{TOT} = z_1 z_2 \dots z_N$

ej oko ??

Ej särskiljbara: $Z_{TOT} = \frac{1}{N!} z_1^N$

ej oko alla partiklar har samma z

De olika partiklarna representerar olika frihetsgrader

Vi kan för en partikel (molekyl) ha oberoende frihetsgrader:

$$Z_{TOT} = Z_{TRANS} \cdot Z_{ROT} \cdot Z_{VIB} \cdot Z_{EL}$$

IDEAL GAS IGEN

Nu studerar vi den idealas gasen igen med den nya formalismen

Vad är entropin?

Vi hade Sackur-Tetrode ekvationen.

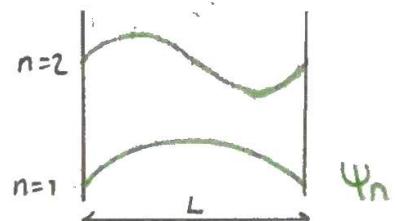
Där gjorde vi approximationer och införde godtyckligt en uppdelning av rummet med h

Nu gör vi fullständig beskrivning

Kvantmekaniskt ges energierna av: $E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}$

Det är energinivåerna i 1D för partikel i låda

$$\text{Tillståndssumman: } Z_{1D} = \sum_n e^{-E_n/k_B T} = \sum_n e^{-\hbar^2 n^2 / 8mL^2 k_B T}$$



Ersätt summa med integral (tillstånden ligger tätt)

$$Z_{1D} = \frac{1}{\Delta n} \int_0^\infty e^{-\hbar^2 n^2 / 8mL^2 k_B T} dn = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{8mL^2 k_B T}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \underbrace{\sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2}}}_{V_{th}} \cdot L = \frac{L}{V_{th}}$$

$V_{th} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ Termisk Väglängd

För tre dimensioner:

$$Z_{\text{TRANS}} = \frac{V}{V_{th}} ; V_{th} = \frac{\hbar^3}{\sqrt{2\pi m k_B T^3}}$$

$$\text{För } N \text{ partiklar: } Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{V_{th}} \right)^N \quad (\text{translation})$$

$$\ln Z = N(\ln V - \ln N - \ln V_{th} + 1) \dots \text{Shirling. } \ln N! \approx N \ln N$$

Nu använder vi Styrkan i formalismen:

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

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\frac{U}{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (-\ln V_{th}) = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln V_{th} = \frac{1}{V_{th}} \frac{\partial}{\partial \beta} V_{th} = \frac{\sqrt{2\pi m k_B T^3}}{\hbar^3} \cdot \frac{3}{2} \beta^{1/2} \cdot \frac{V^3}{\sqrt{2\pi m^3}}$$

$U = \frac{3}{2} N k_B T$

För varmekapacitet: $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$

$C_V = \frac{3}{2} N k_B$

För trycket: $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$

Helmholtz fria energi: $F = -k_B T \ln z = -N k_B T \{ \ln V - \ln N - \ln V_{th} + 1 \}$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{N k_B T}{V} \Rightarrow PV = N k_B T$$

Ideala gaslagen!

Entropin ges av: $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(-N k_B \{ \ln V - \ln N - \ln V_{th} + 1 \} + N k_B T \frac{1}{V_{th}} \frac{\partial V_{th}}{\partial T}\right)$
 $= N k_B \{ \ln V - \ln N - \ln V_{th} + 1 \} + N k_B \frac{3}{2}$
 $= N k_B \left\{ \ln \frac{V}{N} \frac{1}{V_{th}} + \frac{5}{2} \right\}$

$$S = N k_B \left\{ \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right\}$$

Sackur-Tetrode!

Om vi har inre frihetsgrader kommer det en term till:

$$S = S_{ST} - \left(\frac{\partial F_{int}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Föreläsning 12

STOR KANONISK ENSEMBLE

Vi betraktar ett system som kan utbyta både energi och partiklar med omgivningen.

Systemet är i kontakt med en reservoar som har temperatur T

(vid jämvikt har både system och reservoar temp T)

Reservoaren har energi E_R, N_R

Systemet befinner sig i ett tillstånd, med energi E_i och antal partiklar N_i

Totala Systemet $S+R$ är isolerat : $E^{\circ} = E_R + E_i$
 $N^{\circ} = N_R + N_i$

Reservoaren kan ha flera tillstånd för varje E_i, N_i

$$P_i = C \Omega_R(E_R, N_R) = C \Omega_R(E^{\circ} - E_i, N^{\circ} - N_i)$$

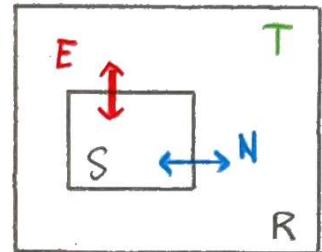
Systemet är litet i förhållande till reservoaren : $E_i \ll E_R, N_i \ll N_R$

Betrakta $\ln \Omega_R(E^{\circ} - E_i, N^{\circ} - N_i)$ och taylorutveckla

$$\begin{aligned} \ln \Omega_R(E^{\circ} - E_i, N^{\circ} - N_i) &= \ln \Omega_R(E^{\circ}, N^{\circ}) + \left(\frac{\partial}{\partial E_R} \ln \Omega_R(-E_i) \right)_{N_R, V} + \left(\frac{\partial}{\partial N_R} \ln \Omega_R(-N_i) \right)_{E_R, V} \\ &= \ln \Omega_R(E^{\circ}, N^{\circ}) - \frac{E_i}{k_B T} + \frac{\mu N_i}{k_B T} \end{aligned}$$

Har använt $\frac{\partial \ln \Omega_R}{\partial E_R} = \frac{1}{k_B T}, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S_R}{\partial E_R} \right)_{V, N} \quad S_R = k_B \ln \Omega_R \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S_R}{\partial N_R} \right)_{E, V}$

Sannolikheten : $P_i = C \Omega_R(E^{\circ}, N^{\circ}) e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$



$$C\Omega_R(E^0, N^0) = \frac{1}{2} \Rightarrow P_i = \frac{1}{Z} e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$$

$$\text{Tillståndssumman erhålls ur kvarnet } \sum_i P_i = 1 \Rightarrow Z = \sum_i e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$$

Gibbsfaktorn: $e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$

$$\text{System med två partikelslag (A \& B): } P(E_i, N_A^i, N_B^i) = \frac{1}{Z} e^{-(E_i - \mu_A N_A^i - \mu_B N_B^i)/k_B T}$$

EXEMPEL: SYRETRANSPORT OCH CO-FÖRGIFTNING

Vi studerar syretransporten i blodet, och möjligheten till CO-forgiftning.

O_2 binder i lungorna till en Fe^{2+} -jon

Det sker vid ett visst tryck.

När Hemoglobin transportereras ut i blodet sjunker trycket och O_2 desorberar (den kemiska potentialen sjunker)

$$\text{Vi har sedan tidigare: } \mu(T, P) = \mu^0(T) + k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

█ Kemisk pot. █ Standardtryck
Fe²⁺ E₀ = 0 Fe²⁺ E₁ = -0.7 eV T = 310 K
 | | | | P = 0.2 atm.

Vid inbindningen till hemoglobin har vi två tillstånd:



$$T = 310 \text{ K}$$

$$P = 0.2 \text{ atm.}$$

Tillståndssumman:

$$Z = 1 + e^{-(E_1 - \mu)/k_B T}$$

Vad är μ ? Förra gången hade vi:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \quad F = -k_B T \ln Z \quad Z = Z_{\text{trans}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vir}} Z_{\text{el}} \approx Z_{\text{trans}} Z_{\text{rot}}$$

$$F = -k_B T \ln Z_{\text{trans}} Z_{\text{rot}}$$

För N partiklar : (ideal gas) $F = -Nk_B T \{ \ln V - \ln N - \ln v_{th} + 1 + \ln Z_{rot} \}$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \left\{ \ln \frac{V}{N} \cdot \frac{1}{v_{th}} + \ln Z_{rot} + 1 \right\} + Nk_B T \frac{1}{N}$$

Ideala gaslagen: $\frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P}$

$$= -k_B T \left\{ \ln \frac{V}{N v_{th}} + \ln Z_{rot} \right\}$$

termiska väglängden: $v_{th} = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \right)^3$

$$\Rightarrow \mu = \underbrace{-k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{P} \frac{1}{v_{th}} \right)}_{-0.47 \text{ eV}} - \underbrace{k_B T \ln Z_{rot}}_{-0.13 \text{ eV}} = -0.6 \text{ eV}$$

Tillståndssumman: $Z = 1 + e^{-(E_1 - \mu)/k_B T} = 44$

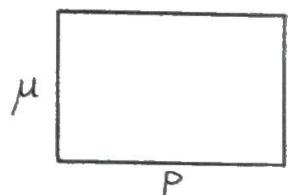
$$P(0) = \frac{e^0}{44} = 2\% \quad P(1) = \frac{e^{0.1/k_B T}}{44} = 98\%$$

När hemoglobin lämnar lungorna sjunker trycket

Vid vilket tryck är det lika sannolikt att ha ett tomt Fe^{2+} -säte som är ett med O_2 adsorberat?

Det gäller då $-(E_1 - \mu) = 0 \Rightarrow \mu = E_1 = -0.7 \text{ eV}$

$\mu = -0.7 \text{ eV}$ då $P = 4 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$



Även andra molekyler kan adsorbera på Fe^{2+} , exempelvis CO

Då har vi tre tillstånd:



Tillståndssumman: $Z = 1 + e^{-(E_0 - \mu_{\text{O}_2})/k_B T} + e^{-(E_2 - \mu_{\text{CO}})/k_B T} = 175$

Tryck: $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm} \quad P_{\text{CO}} = 0.002 \text{ atm}$

$$\text{Kemisk pot.} \quad \mu_{\text{O}_2} = -0.47 - 0.13 = -0.6 \text{ eV}$$

$$\mu_{\text{CO}} = \underbrace{-0.59}_{\text{transi}} - \underbrace{0.13}_{\text{rot}} = -0.72 \text{ eV}$$

Sannolikheterna:

\square	$P(0) = \frac{1}{Z} = \frac{1}{175} = 0.6\%$
O_2	$P(1) = 43/175 = 25\%$
CO	$P(2) = (175-1-43)/175 = 75\%$

Eftersom CO binder starkare till Fe^{2+} än O_2 kommer CO blockera syretransporten

DE OLIKA ENSEMBLERNA

I) Mikrokanoniska (N, V, E) $P_i = \frac{1}{\Omega(N, V, E)}$

II) Kanonisk ensembler (N, V, T) $P_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/k_B T} ; Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$

III) Stor kanonisk ensemble (μ, N, T) $P_i = \frac{1}{Z} e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$
 $Z = \sum_i e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T}$

KVANTSTATISTIK

Vi använder stor kanonisk ensemble för att beskriva kvantmekaniska system. För kvant-system finns krav på vilka enpartikeltilstånd som får ockuperas. Kvantsystem är system med hög densitet, så partiklarna är nära (jmt e^- i atom)

Vi har olika typer av partiklar:

i) Fermioner (tex elektroner)

Partiklar med halvtaliga spinn. Elektroner har $s=1/2$

Fermioner kan inte ockupera samma enpartikeltilstånd

Pauli-principen säger att varje e^- har en unik uppsättning kvanttal.

ii) Bosoner (tex fotoner)

Partiklar med heltaliga spinn. Fotoner har $S=1$

Finns inga restriktioner på hur många bosoner som får ockupera ett tillstånd.

FERMI-DIRAC STATISTIK

Fermi-Dirac statistik gäller för elektroner

Vi betraktar ett tillstånd som kan vara ockuperat med n elektroner

$$p(n) = \frac{1}{Z} e^{-(E_n - \mu n)/k_B T}$$

$E_i = \frac{E_i}{n}$: enpartikelenergi

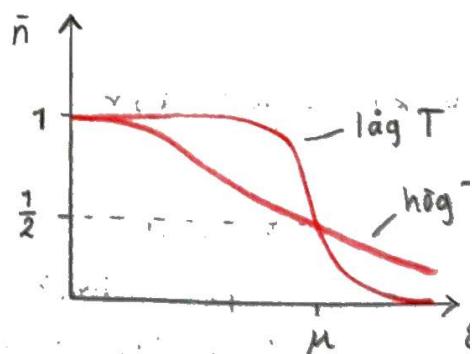
Med Pauli principen har vi $n=0$ eller $n=1$

$$\text{Tillståndsfunktionen: } Z = e^0 + e^{-(E-\mu)/k_B T}$$

Medelantal partiklar i tillståndet (ockupationen):

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^1 n p(n) = 0 + \frac{e^{-(E-\mu)/k_B T}}{1 + e^{-(E-\mu)/k_B T}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\bar{n} = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1}}$$



BOSE EINSTEIN STATISTIK

$$\text{For stor kanonisk ensemble: } p(n) = \frac{1}{Z} e^{-(E_n - \mu n)/k_B T}$$

n kan ta alla heltalsvärden

$$Z = 1 + e^{-(\epsilon - \mu)/k_B T} + e^{-2(\epsilon - \mu)/k_B T} + \dots$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{1 - e^{-(\epsilon - \mu)/k_B T}}$$

Eftersom $e^{-(\epsilon - \mu)/k_B T}$ måste vara begränsad måste gälla: $\epsilon - \mu > 0$

Vad är medelantalet partiklar? $\bar{n} = \sum_n n p(n)$

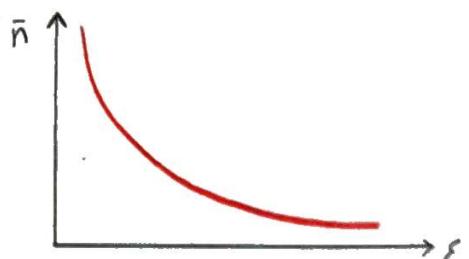
$$\text{låt } (\epsilon - \mu)/k_B T = x$$

$$\bar{n} = \sum_n n \frac{e^{-nx}}{Z} = -\frac{1}{Z} \sum \frac{\partial}{\partial x} e^{-nx} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial x} \underbrace{\sum_n e^{-nx}}_Z =$$

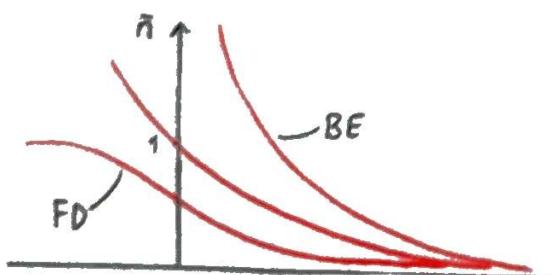
$$\boxed{\bar{n} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial x} Z}$$

$$\bar{n} = -\frac{1}{\frac{1}{1-e^x}} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{1-e^x} \right) = -(1-e^x) \frac{-e^x}{(1-e^x)^2} = \frac{e^x}{1-e^x} = \frac{1}{e^x-1}$$

Bose Einstein ockupationen är $\bar{n} = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} - 1}$



Vi kan jämföra distributionerna:



liko när $\frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \gg 1$

Boltzmann-fördelningen: $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\epsilon_i/k_B T}$

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\text{Boltz}} &= N p_i = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_i/k_B T} = e^{\ln \frac{N}{Z}} e^{-\epsilon_i/k_B T} \\ &= e^{-(\epsilon_i - \mu)/k_B T} \end{aligned}$$

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{N}{Z} \right) \Rightarrow \ln \frac{N}{Z} = \frac{\mu}{k_B T}$$

Antag N oskiljbara partiklar.

Tillståndssumma: $Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \{ N \ln z_1 - \ln N! \} = -k_B T N \{ \ln z_1 - \ln N + 1 \} = -k_B T N \{ \ln \frac{z_1}{N} + 1 \}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \{ \ln \frac{z_1}{N} + 1 \} - N k_B T \frac{\partial}{\partial N} (-\ln N) = -k_B T \ln \frac{z_1}{N}$$

$$\Rightarrow \mu = -k_B T \ln \frac{z_1}{N}$$

$$\text{Låt } \varepsilon \rightarrow 0 \Rightarrow -\mu \gg k_B T \Rightarrow k_B T \ln \frac{z_1}{N} \gg k_B T \Rightarrow \frac{z_1}{N} \gg 1$$
$$\Rightarrow z_1 \gg N$$

Tillståndssumman $\gg N$: Taylorr ränt om samma tillstånd

Föreläsning 13

FRI-ELEKTRON-MODELL FÖR METALLER

Metallers egenskaper bestäms av delokaliserade elektroner.

Delokaliserade: de rör sig över flera atomer

För metaller kan vi ha S, P eller d-elektroner

Alkalimetaller har S-e⁻, Al? Ga har S- och P-e⁻

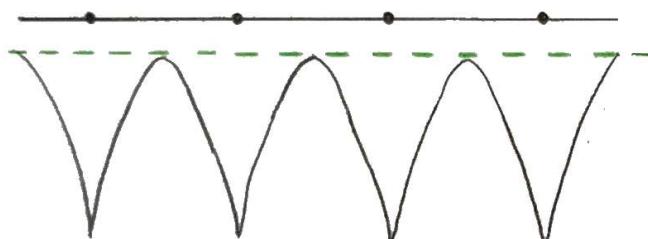
Övergångsmetallerna har S, P, D-e⁻

Vi studerar K och Cu:

Fasta material: atomer sitter i gitter

Varje kärna ger en Coulombpotential i vilken elektronerna sitter

1-D:



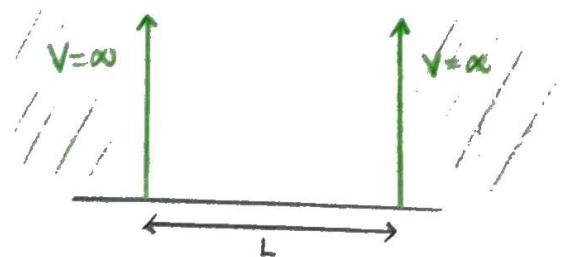
Effektiv potential

Kärnans Coulomb potential

Eftersom det sitter många elektroner i varje gitterpunkt blir den effektiva potentialen för valenselektronerna mjuk

För K är valenselektronen 4S. För Cu är den också 4S¹ (med fyllt d-skål 3d¹⁰)

Den mjuka potentialen kan beskrivas som partikel i låda



$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2} \quad n=1, 2, \dots$$

L: makroskopisk dimension

Elektroner följer kvantstatik eftersom de överlappar

De beskrivs av vågfunktioner som upptar samma utrymme

$$L_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \approx 4.3 \text{ nm}$$

$$m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \quad h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

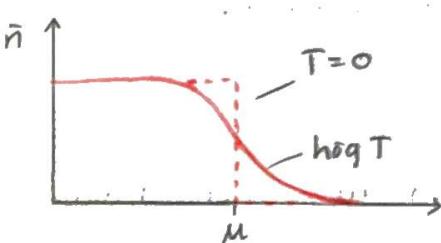
L_{th} är mycket större än avståndet mellan atomer i ett gitter.

Cu-Cu avstånd är 0.25 nm

Ekvationerna följer Fermi-Dirac fördelning: $\bar{n}_{FD} = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1}$

$\bar{n} = 1$ så länge vi är under μ ,

Därefter går det snabbt till 0



Vad är sannolikheten att ha exciterade elektroner?

Exempel 7.11

$$P(\epsilon) = \frac{1}{Z} e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1}$$

$$P(\epsilon = \mu - 1 \text{ eV}) \approx 1$$

$$P(\epsilon = \mu - 0.01 \text{ eV}) = 0.59 \quad P(\epsilon = \mu) = 0.5 \quad P(\epsilon = \mu + 0.01 \text{ eV}) = 0.41$$

$$P(\epsilon = \mu + 1 \text{ eV}) \approx 0$$

Det är bara i ett snävt område som vi har annan ockupation än 0 och 1. Området bestäms av temperaturen.

$$\text{Vid } 20^\circ\text{C: } k_B T \approx \frac{1}{40} \text{ eV}$$

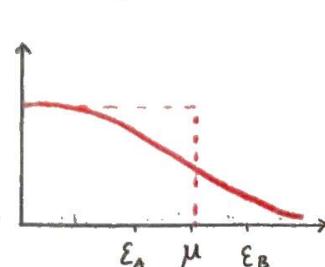
Det finns en symmetri.

Antal som är ockuperade över $\epsilon = \mu$ motsvarar de som är oockuperade $\epsilon < \mu$.

Symmetrin är generell. Vi betraktar två energier:

$$\epsilon_A = \mu - x, \quad \epsilon_B = \mu + x$$

$$P_{occ}(\epsilon_B) = \frac{1}{e^{(\epsilon_B-\mu)/k_B T} + 1} = \frac{1}{e^x + 1}$$



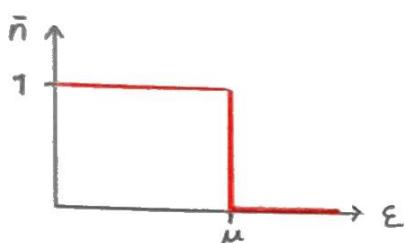
$$P_{\text{occ}}(\varepsilon_A) = 1 - \frac{1}{e^{(\varepsilon_A - \mu)/k_B T} + 1} = 1 - \frac{1}{e^{-x} + 1} = \frac{e^{-x} + 1 - 1}{e^{-x} + 1} = \frac{1}{e^x + 1}$$

Vi ser att: $P_{\text{occ}}(\mu - x) = P_{\text{occ}}(\mu + x)$

ELEKTRONGAS

Vid rimliga temperaturer är $k_B T$ litet och vi kan sätta $T=0$

Det gör att vi har en enkel fördelning



Detta kallas degenererad elektrongas

För detta fall: $E_F \equiv \mu(T=0)$

Fermienergin är energin för den minst bundna elektronen

Det är energin som erhålls då en e^- adderas till systemet

Det är energiändring per partikel

Termodynamiska identiteten: $dU = TdS - PdV + \mu dN$

$$T=0 \text{ och } dV=0 \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Vilket värde har E_F ?

För att beräkna E_F behöver vi energinivåerna

För energinivåerna har vi partikel i låda

$$1D: E(n) = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2 \quad (n=1,2,\dots)$$

$$3D: E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2 \quad n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$$



E_F är energin för sista e^- i systemet

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n_{\max}^2$$

Varje uppsättning kvanttal (n_x, n_y, n_z) representerar två tillstånd eftersom vi har ett spinn-kvanttal: $S_z = \pm \frac{1}{2}$

Vi relaterar n_{\max} till antalet elektroner i systemet

n_x, n_y, n_z ligger i en kvadrant

n_{\max} är stort, varför vi kan skriva:

$$\underbrace{N}_{\text{antalet elektroner}} = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \underbrace{V_{FS}}_{\substack{\text{en} \\ \text{kvadrant}}} = \frac{1}{4} \frac{4\pi}{3} n_{\max}^3 = \frac{\pi}{3} n_{\max}^3$$

$$\Rightarrow n_{\max} = \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3}$$

$$V = L^3$$

$$\text{Detta ger Fermienergin} \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{8mL^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3} \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

Vad är storleksordningen på ϵ_F ?

$$h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad m = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \quad N = 1 \text{ (per Valenselektron)} \quad V = (3 \cdot 10^{-10})^3 \text{ m}^3$$

$$\epsilon_F = \frac{50 \cdot 10^{-68}}{10 \cdot 10^{-30}} \left(\frac{1}{10 \cdot 10^{-30}} \right)^{2/3} \approx 10^{-18} \text{ J} \approx 6 \text{ eV}$$

Vi ser att ϵ_F beror på $\frac{N}{V}$

Stor Volym per elektron ger låg ϵ_F

Betrakta K, Cu:

$$\text{K: } V(1 \text{ mol}) = 45 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad \Rightarrow \quad \epsilon_F = 2.03 \text{ eV}$$

$$\text{Cu: } V(1 \text{ mol}) = 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad \Rightarrow \quad \epsilon_F = 7.0 \text{ eV}$$

Jmf atomradie: K=2.8 Å, Cu=1.6 Å

Vi har ϵ_F , Vad är energin för hela Systemet?

För U behöver vi integrera över kvadranten i Fermistaren

$$U = 2 \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} E(n_x, n_y, n_z) \approx 2 \int_0^{n_{\max}} dn \int_0^{\pi/2} d\phi \int_0^{\pi/2} E(n) n^2 \sin\theta d\theta \\ = \pi \int_0^{n_{\max}} E(n) n^2 dn = \frac{\pi h^2}{8mL^2} \int_0^{n_{\max}} n^4 dn = \frac{\pi h^2}{8mL^2} \frac{1}{5} n_{\max}^5$$

Vi har sedan tidigare: $E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$, $N = \frac{\pi}{3} n_{\max}^3$

$$\Rightarrow U = \frac{3}{5} N E_F$$

Med energin kan vi beräkna trycket relaterat till de elektroniska tillstånden

Termodynamiska identiteten: $dU = TdS - PdV + \mu dN \Rightarrow P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{3}{5} N E_F \right\} = -\frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{3}{5} N \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3} \right\} = \frac{2}{3} \frac{1}{V} U = \frac{2U}{3V}$$

För att kunna jämföra med experiment studerar vi bulkmodulen:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)$$

$$B = -V \left\{ -\frac{2}{3} \frac{U}{V^2} - \frac{2}{3} \frac{1}{V} \frac{2}{3} \frac{U}{V} \right\} = \frac{10U}{9V}$$

Sätter in värden för K och Cu:

$$B(K) = 3 \text{ GPa} \quad (3.2 \text{ GPa exp}) \qquad B(Cu) = 63 \text{ GPa} \quad (123 \text{ GPa exp})$$

Bulkmodulen återspeglar Pauliprincipen

Det är svårt att pressa ihop metall eftersom vi ökar den elektroniska kinetiska energin.

TILLSTÄNDSTÄTHET

Energin ges av: $U = \pi \int_0^{n_{\max}} \epsilon(n) n^2 dn$

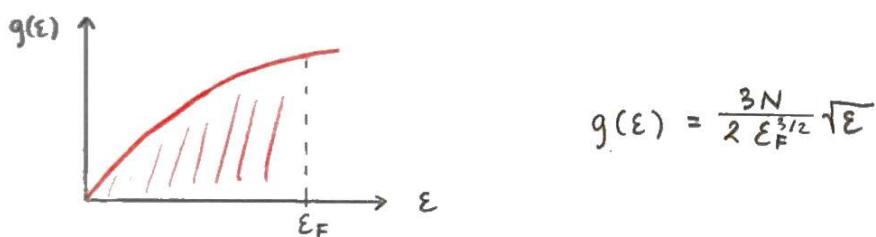
Andra variabel till energi istället för n :

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n^2 \quad n = \sqrt{\frac{8mL^2}{\hbar^2}} \sqrt{\epsilon} \quad dn = \sqrt{\frac{8mL^2}{\hbar^2}} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} d\epsilon$$

$$\Rightarrow U = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon \left\{ \frac{\pi}{2} \left(\frac{8mL^2}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \right\} d\epsilon$$

tillståndstäthet, $g(\epsilon)$

$g(\epsilon)$ är antal enpartikeltillstånd per energi



Vi kan relatera tillståndstäthet och antal e^- : $\therefore N = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon \quad (T=0)$

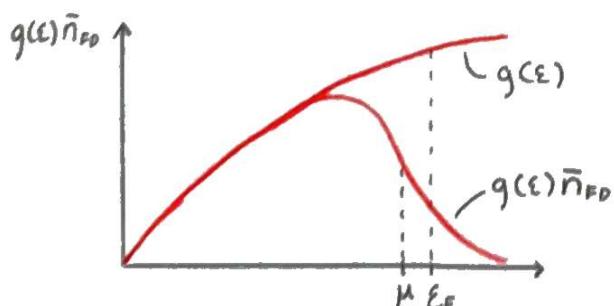
Med $g(\epsilon)$ kan vi beskriva system där $T \neq 0$

Vi multiplicerar med \bar{n}_{FD}

$$N = \int_0^{\infty} g(\epsilon) \bar{n}_{FD} d\epsilon = \int_0^{\infty} g(\epsilon) \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} d\epsilon$$

På samma sätt med totala energin:

$$U = \int_0^{\infty} \epsilon g(\epsilon) \bar{n}_{FD} d\epsilon = \int_0^{\infty} \epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} d\epsilon$$



μ minskar då T ökar

$$\mu(T \neq 0) < \epsilon_F$$

För att konservera N

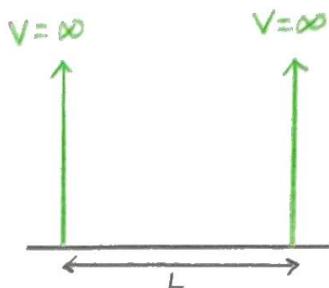
Föreläsning 14

ELEKTRON GAS

Vi diskuterade elektronerna som en gas

Approximation:

- I) Elektronerna växelverkar inte
- II) Elektronerna rör sig i en effektiv lädpotential



Att ersätta kärnor och inre elektroner med en effektiv potential

Kallas ibland jellium approximationen

Energierna för elektronerna ges av: $E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

For ett system som inte är exciterat är energin för den minst bundna e⁻

$$E_F = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

Vi ser att energin beror på densiteten,

For e⁻ i atomer har vi energier ~ eV

For neutroner och protoner i atomkärnor ~ 10 MeV

$$L(\text{atom}) \sim 10^{-10} \text{ m} \quad L(\text{proton}) \sim 10^{-15} \text{ m} \quad m(\text{elektron}) \sim 10^{-31} \text{ kg} \quad m(\text{proton}) \sim 10^{-27} \text{ kg}$$

E_F: Fermienergi

Till Fermienergin associeras en temperatur $E_F = k_B T_F$

For metaller: $E_F \approx 5 \text{ eV}$ $T_F \approx 10^5 \text{ K}$

Totala energin för systemet vid T=0: $U = \frac{3}{5} N E_F$

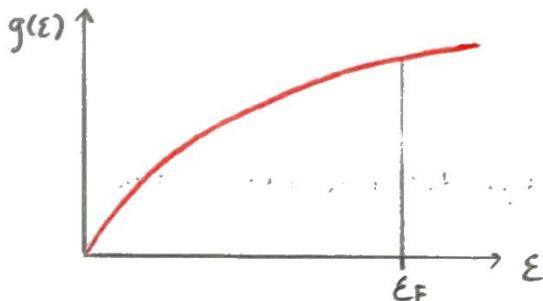
Totala energin ges av: $U = \pi \sum_{n=0}^{n_{\max}} E(n) n^2 dn$

$$I energi istället: E = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad n = \left(\frac{8mL^2}{h^2}\right)^{1/2} \sqrt{\epsilon} \quad dn = \left(\frac{8mL^2}{h^2}\right)^{1/2} \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} d\epsilon$$

$$\Rightarrow U = \int_0^{E_F} \epsilon \left\{ \frac{\pi}{2} \left(\frac{8mL^2}{h^2}\right)^{1/2} \sqrt{\epsilon} \right\} d\epsilon$$

$$\text{Tillståndstäthet: } g(\epsilon) = \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \sqrt{\epsilon} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{8mL^2}{h^2}\right)^{3/2} \sqrt{\epsilon}$$

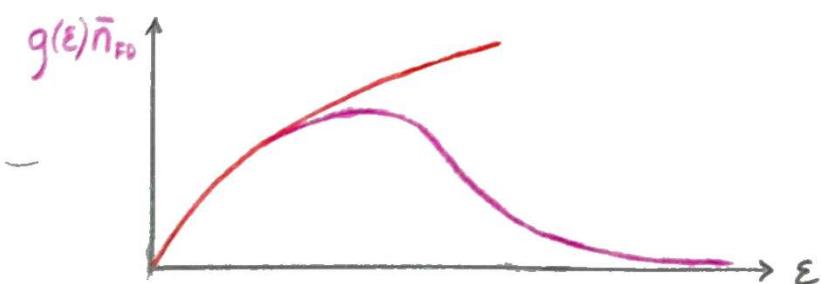
$g(\epsilon)$: antal enpartikeltillstånd per energi



$$\text{Antalet elektroner vid } T=0: N = \int_0^{E_F} g(\epsilon) d\epsilon$$

$$\text{Antalet elektroner vid } T \neq 0: N = \int_0^{\infty} g(\epsilon) \bar{n}_{FD} d\epsilon = \int_0^{\infty} g(\epsilon) \frac{d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1}$$

$$\text{Energin vid } T \neq 0: U = \int_0^{\infty} \epsilon g(\epsilon) \frac{d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1}$$



μ minskar så att sannolikheten att vara ockuperad är 0.5 vid μ

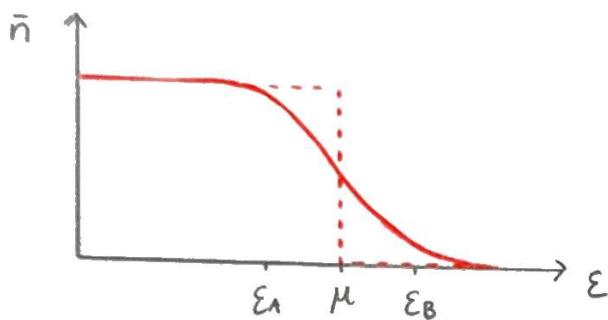
$$\mu(T) \neq E_F \text{ om } T \neq 0$$

ELEKTRONISK VÄRMEKAPACITET

Vi studerar fallet då $K_B T \ll E_F$, vilket gäller vid normala temperaturer

Värmekapaciteten: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$

Hur ändras energin med temperaturen?



Vid $T=0$ exciteras elektroner från $\epsilon < \mu$ till energier $\epsilon > \mu$

Det finns en symmetri mellan oockuperade tillstånd för $\epsilon < \mu$ och ockuperade $\epsilon > \mu$

$$\epsilon_A = \mu - x \quad \epsilon_B = \mu + x \quad \therefore P(\text{oock}, \epsilon_A) = P(\text{ock}, \epsilon_B)$$

Vi använder detta för att beräkna energin vid $T \neq 0$

$$U = U_0 + U_1 + U_2$$

energi vid $T=0$ Energi för att excitera $\epsilon_A \rightarrow \mu$ Energi för att excitera $\mu \rightarrow \epsilon_B$

Symmetrin: $U_1 = U_2$

Beräkna U_2 : $U_2 = \int_{\mu}^{\infty} (\epsilon - \mu) g(\epsilon) \bar{n}(\epsilon) d\epsilon$

Relatera energin till μ . Låt $\mu = 0$

Antag att $g(\epsilon)$ är konstant vid Fermienergin

$$\begin{aligned}
 U_2 &= g(\varepsilon_F) \int_0^\infty \varepsilon \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon = g(\varepsilon_F) \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/\beta} + 1} d\varepsilon = g(\varepsilon_F) \frac{1}{\beta^2} \int_0^\infty \frac{x}{e^{x+1}} dx \\
 &= g(\varepsilon_F) \frac{1}{\beta^2} \frac{\pi^2}{12} = \left(\frac{3N}{2\varepsilon_F} \right) (k_B T)^2 \left(\frac{\pi^2}{12} \right) \\
 &= \frac{N}{8\varepsilon_F} \pi^2 (k_B T)^2
 \end{aligned}$$

$$U = U_0 + 2U_2 = U_0 + \frac{N}{4\varepsilon_F} \pi^2 (k_B T)^2$$

$$\text{Totala energin: } U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F + \frac{N}{4\varepsilon_F} \pi^2 (k_B T)^2$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{N \pi^2}{2\varepsilon_F} k_B^2 T = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F}$$

$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}$

Vi ser att C_V (elektron)

I) Skalar linjärt med T

II) är liten eftersom T_F är stor:

Hur förhåller sig C_V (elektron) till vibrationsmedierade C_V ?

I klassiska gransen har vi $C_V(\text{vibr}) = 3k_B N$

$$\frac{C_V(\text{elektron})}{C_V(\text{vibr})} = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} \frac{1}{3k_B N} = \frac{\pi^2 T}{6T_F}$$

$$\text{För Cu: } \varepsilon_F = 7 \text{ eV} \quad T_F = 8 \cdot 10^4 \text{ K} \quad , \quad \frac{C_V(\text{elektron})}{C_V(\text{vibr})} = 6 \cdot 10^{-3} \quad (\text{vid } 300 \text{ K})$$

$$C_V(\text{elektron}) = 6 \cdot 10^{-3} 3R \approx 0.15 \text{ J/K}$$

$$C_V(\text{vibr}) = 3R \approx 25 \text{ J/K}$$

Man kan beräkna att $C_V(\text{vibr}) \propto T^3$ vid låga temperaturer (Debye-modell)

$$C_V \propto \gamma T + \alpha T^3$$

Stämmer bra med experiment

$$\frac{C_V}{T} \propto \gamma + \alpha T^2$$

$$\hookrightarrow \frac{\pi^2 N k_B}{2} \frac{1}{T_F} \approx 0.51 \text{ mJ/K}^2 \text{ (Cu)}$$

VÄRMESTRÅLNING

Värmestrålning är elektromagnetisk strålning som genereras av kroppars temperatur.

Material är elektriska laddningar och när dessa accelererar genereras elektromagnetisk strålning

SVARTKROPPSSTRÅLNING

Svart kropp: ideal kropp som inte reflekterar strålning

kroppen absorberar och emitterar strålning

Absorptions- och reflektionskoeficient: $a + r = 1$

För svartkropp: $r = 0$

Samtidigt: $a = \varepsilon$ (emissionskoeficient)

För svartkropp: $\varepsilon = 1$

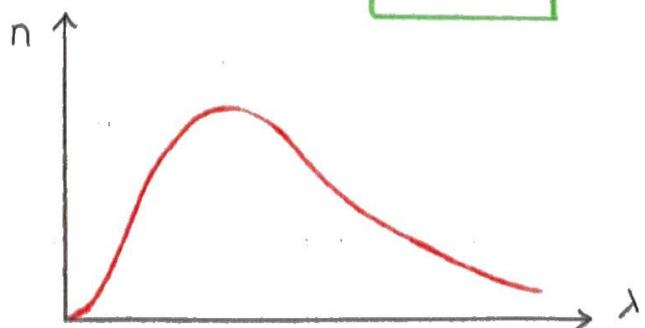
En svartkropp är ett objekt vars strålning bara beror på temperaturen

Ett sätt att tänka sig en svartkropp som strålar är en kanitet där fotonerna kommer ut genom ett litet hål

Om energin som funktion av våglängd mäts för en svartkropp

Den beror av temperaturen

Hur förklarar vi det?



PLANCKS STRÅLNINGSLAG

Fotoner är bosoner

$$\text{For en oscillator har vi: } \bar{n}_{BE} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} - 1}$$

Antalet fotoner är inte konserverat

Det leder till att $\mu(\text{foton}) = 0$

$$\text{Plancks fördelning: } \bar{n}_P = \frac{1}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1}$$

Vilka energier har vi?

Betrakta EM i en kantet med längd L

Vägekv har lösningar då

$$1D: \left(\frac{n_x \pi}{L}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Rightarrow \lambda = \frac{2L}{n_x} \text{ heltal}$$

$$3D: \left\{ \left(\frac{n_x \pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L}\right)^2 \right\} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Rightarrow \lambda = \frac{2L}{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}} = \frac{2L}{n}$$

$$\text{Energin är kvantiserad: } \varepsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \frac{hc}{2L} n$$

$$\text{Summerar energin: } U = 2 \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \varepsilon \underbrace{\frac{1}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1}}_{\bar{n}_P}$$

två polarisations-
riktningar

Summorna ersätts med integration över en oktant:

$$U = 2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} dn d\theta d\phi n^2 \sin\theta \frac{hc n}{2L} \frac{1}{e^{hc n/2L k_B T} - 1}$$

$$= 2 \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} \left(\frac{2L}{hc}\right)^2 \varepsilon^2 \cdot \varepsilon \frac{1}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} \left(\frac{2L}{hc}\right) d\varepsilon = 8\pi L^3 \left(\frac{1}{hc}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3}{e^{-\varepsilon/k_B T} - 1} d\varepsilon$$

$$\text{Energitäthet: } \frac{U}{V} = \int_0^{\infty} \frac{8\pi}{(hc)^3} \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/k_B T} - 1} d\varepsilon$$

Energitäthet per enhets-
foton energi $d\varepsilon/\varepsilon$

$$dU(v) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{v^3}{e^{hv/k_B T} - 1} dv \quad E = hv$$

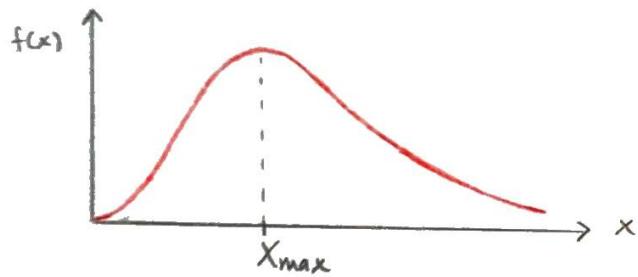
Vid låga frekvenser kan vi Taylorutveckla

$$dU(v) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{v^3}{1 - \frac{hv}{k_B T} - 1} dv = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{v^3 k_B T}{hv} dv$$

$$dU(v) = \frac{8\pi}{c^3} v^2 k_B T dv \quad \text{Rayleigh-jeans strålningsslag}$$

$$\text{For godtycklig } v \text{ kan vi skriva i } \lambda: \quad dU(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1} d\lambda \quad v = \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{plotta } f(x) = \frac{x^3}{e^x - 1} \quad x = \frac{hv}{k_B T} = \frac{E}{k_B T}$$



$$\text{Kurvan har maximum: } f'(x) = 0 \Rightarrow x_{\max} = 2.82$$

$$\text{Wiens förskjutningslag: } \Rightarrow E_{\max} = 2.82 \text{ } k_B T$$

max förskjuts då T ökar

Föreläsning 15

SVARTKROPPSSTRÅLNING

Svartkropp - ideal gas som bara absorberar och emitterar strålning

Totala energin från en svartkropp:

$$U = 2 \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \epsilon \frac{1}{e^{\epsilon/k_B T} - 1}$$

$\bar{n}_{BE} = \frac{1}{e^{hv/k_B T} - 1}$ men för folioner: $\mu = 0$

Planck fördelning, \bar{n}_P

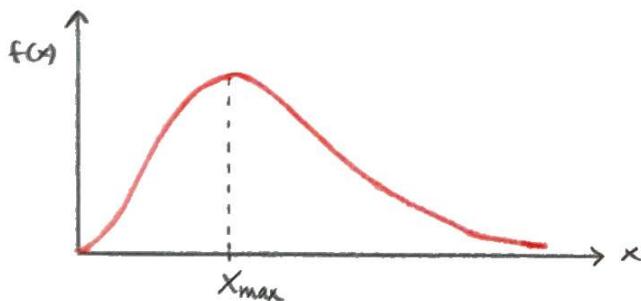
Energitäthet:

$$\frac{U}{V} = \int_0^{\infty} \underbrace{\frac{8\pi}{(4c)^3} \frac{\epsilon^3}{e^{\epsilon/k_B T} - 1}}_{\text{Energitäthet per enhetsfotonenergi, } du(\epsilon)} d\epsilon$$

Vi skriver $du(\epsilon)$ som funktion av v :

$$du(v) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{v^3}{e^{hv/k_B T} - 1} dv$$

Låt $x = \frac{hv}{k_B T} = \frac{\epsilon}{k_B T}$, rita $f(x) = \frac{x^3}{e^x - 1}$



$$x_{\max} = 2.82$$

$$\epsilon_{\max} = 2.82 k_B T$$

Detta är Wiens föskjutningslag.

Med ökande temperatur föskjuts max i spektralkurvan mot högre frekvenser (kortare våglängder)

Totala energin som strålar från en svartkropp:

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi}{(4c)^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^3}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} d\epsilon = \frac{8\pi^5}{15} \frac{(k_B T)^4}{(hc)^3}$$

Den totala energin strålar som $\propto T^4$

Med energitätheten kan man beräkna utstrålad energi per tids och area-enhet

$$J = \sigma T^4$$

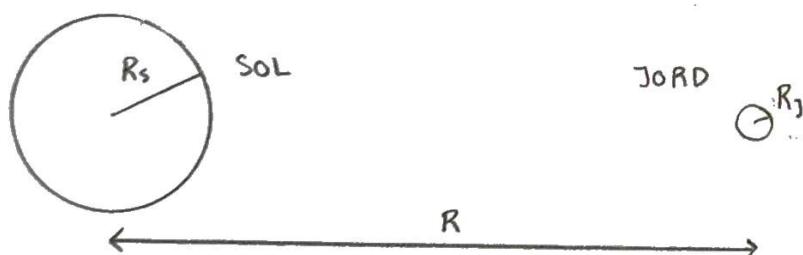
$[\text{W/m}^2]$ $\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{K}^4$

Utstrålad effekt för en area A ges av: $P = \epsilon \sigma A T^4$

För en svartkropp: $\epsilon = 1$

För svartkropp gäller även $\alpha + \tau = 1$, $\alpha = 1$, $\tau = 0$

JORDENS VÄRMEBALANS



$$R = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ m}$$

$$R_s = 7 \cdot 10^8 \text{ m}$$

$$R_j = 6.4 \cdot 10^6 \text{ m}$$

Från solen får jorden 1370 W/m^2 .

Vilken effekt har solen?

Arean som bestrålas med 1370 W/m^2 är $4\pi R^2$

$$L = 4\pi R^2 \cdot 1370 = 4\pi (1.5 \cdot 10^{11}) \cdot 1370 = 3.9 \cdot 10^{26} \text{ W}$$

Vad är solens temperatur?

Använd Stefan-Boltzmanns lag $J = \sigma T^4$

$$P = \epsilon \sigma A T^4 \approx \sigma 4\pi R_s^2 T^4 , P = L_{\text{sun}} \quad \Rightarrow \quad T = \left(\frac{L_{\text{sun}}}{\sigma 4\pi R_s^2} \right)^{1/4} = \left(\frac{3.9 \cdot 10^{26}}{5.67 \cdot 10^{-8} \cdot 4\pi \cdot 49 \cdot 10^{16}} \right)^{1/4} = 5800 \text{ K}$$

Enligt Wiens förskjutningslag: $E_{\text{max}} = 2.82 \text{ K}_B T = 1.41 \text{ eV}$
motsvarar 880 nm

Vad är jordens temperatur?

Den instrålade energin ska vara samma som den utstrålade
- jorden är i jämvikt

$$P_{\text{in}} = 1370 \cdot \{\text{Area jordskiva}\} = 1370 \pi R_j^2$$

$$P_{\text{out}} = \{\text{Area jord}\} \sigma T^4 = 4\pi R_j^2 \sigma T^4$$

$$P_{\text{in}} = P_{\text{out}}$$

$$1370 \pi R_j^2 = 4\pi R_j^2 \sigma T^4$$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{1370}{4\sigma} \right)^{1/4} = 279 \text{ K}$$

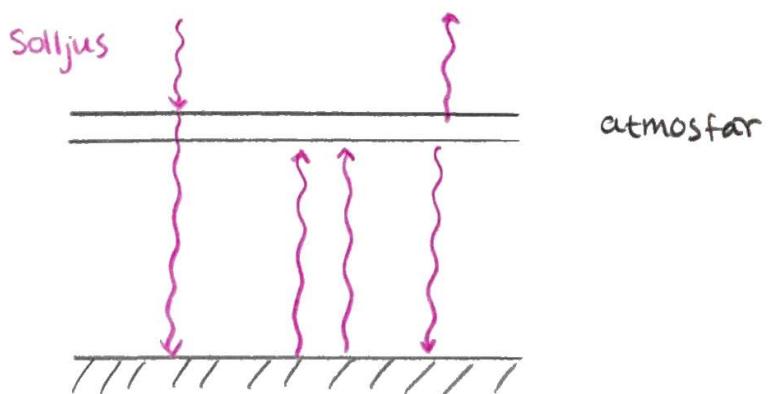
Detta är nära det mätta värdet på 288 K

Jorden är inte en ideal svartkropp, $\epsilon \neq 1$

Dessutom emitteras inte allt ljus -

En del av den emitterade strålningen reflekteras tillbaka

(Detta är växthuseffekten)



Om vi tar hänsyn till att 30% av den infallande strålningen reflekteras:

$$T = \left(\frac{0.7 \cdot 1370}{4 \cdot 5.67 \cdot 10^{-8}} \right)^{1/4} = 255 \text{ K}$$

Om vi antar att emissiviteten är 0.5 :

$$T = \left(\frac{0.7 \cdot 1370}{4 \cdot 5.67 \cdot 10^{-8} \cdot 0.5} \right)^{1/4} = 303 \text{ K}$$

Detta är för högt, men modellen är enkel