

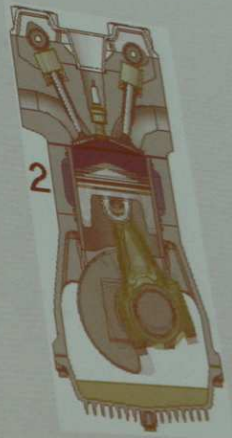
**2007-09-03**

**Termodynamik och statistisk fysik**  $\langle \text{fig1 } a, b, c, d \rangle$

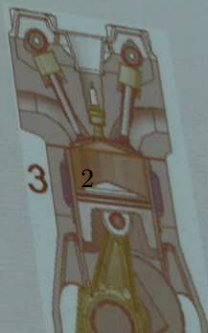
# Termodynamik och statistisk fysik



# Termodynamik och statistisk fysik



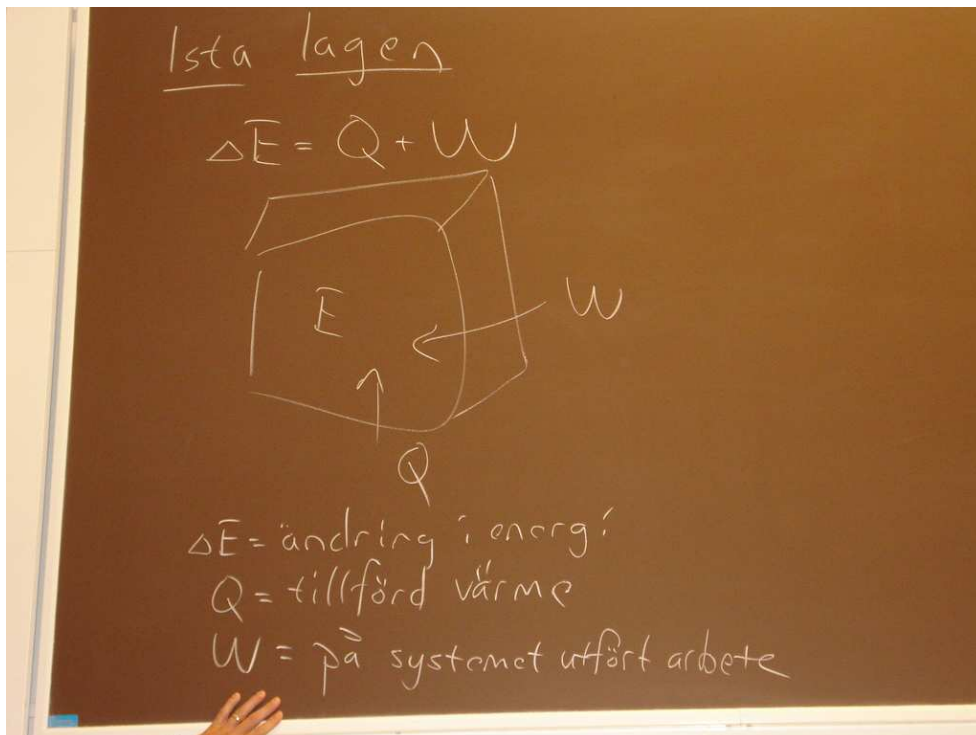
# Termodynamik och statistisk fysik



**Första lagen**

$$\Delta E = Q + W: \begin{cases} \Delta E & = \text{ändring i energi} \\ Q & = \text{tillförd värme} \\ W & = \text{på systemet utfört arbete} \end{cases}$$

<fig2>



Figur 2.

Infinitesimalt:

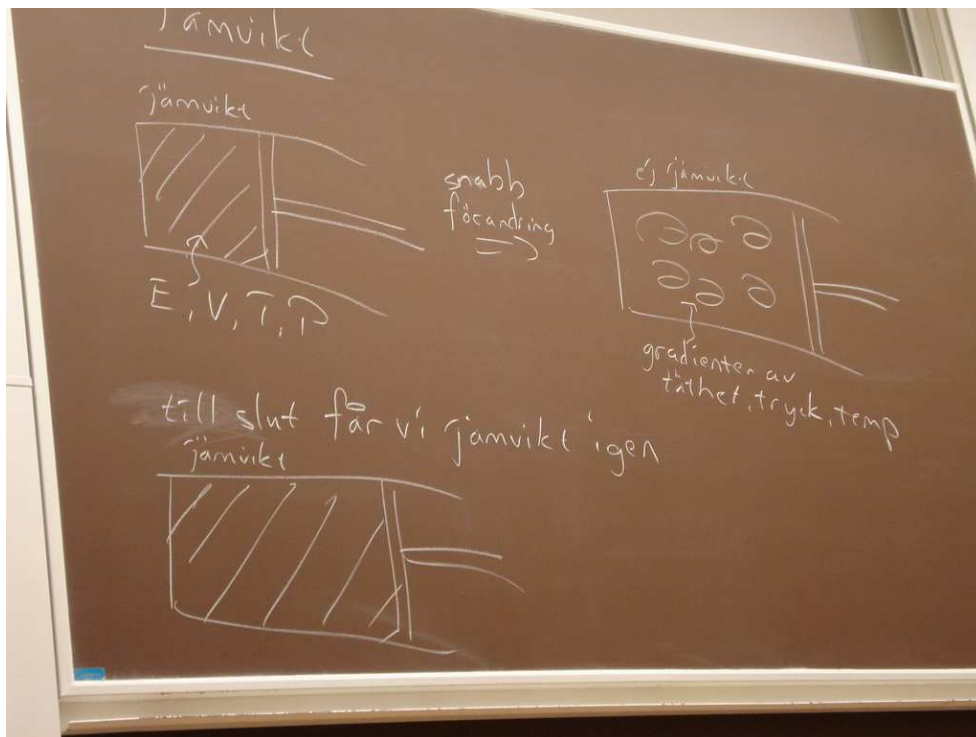
$$dE = \delta Q + \delta W$$

Energi är en *tillståndsvariabel* (liksom  $V, T, P, \dots$ ).

Ett system har en given energi —  $dE$  är en exakt differential.

Arbete och värme är inte någon egenskap hos systemet  $\delta Q, \delta W$  är “inexakta differentialer”.

**Jämvikt** (fig3a).



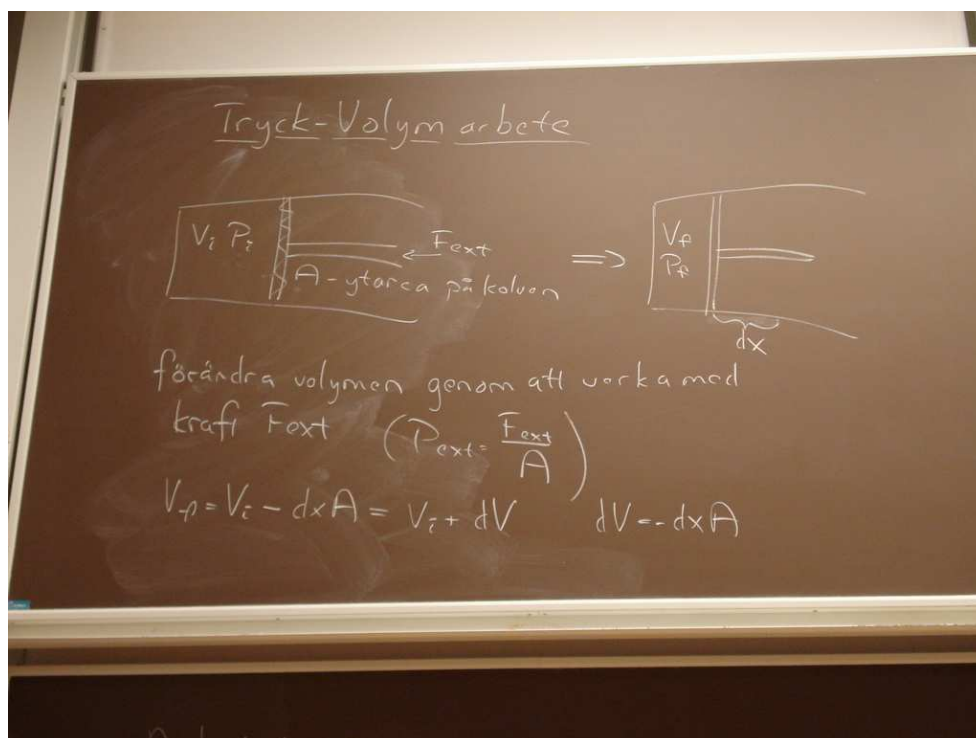
Figur 3.

till slut får vi jämvikt igen (fig3b).

**Jämvikt:** Inga förändringar sker av makroskopiska storheter.

I jämvikt kan systemet specificeras av ett fåtal tillståndsvariabler.

**Tryck-volym-arbete** (fig4).



Figur 4.

Förändra volymen genom att verka med kraften  $F_{ext}$  ( $P_{ext} = \frac{F_{ext}}{A}$ ).

$$V_f = V_i - dx A = V_i + dV \quad (dV = -dx A)$$

Arbetet på systemet

$$\delta W = F_{ext} dx = P_{ext} A dx = -P_{ext} dV$$

Om man har jämvikt under hela processen (då krävs  $P_{ext} = P$ : gasens tryck):

$$\delta W = -P dV \quad (\text{jämvikt})$$

Om vi inte har jämvikt har vi två fall:

$$1. P_{ext} > P \Rightarrow dV < 0$$

$$2. P_{ext} < P \Rightarrow dV > 0$$

1:

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

$$\delta W > -P dV$$

2:

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

$$\delta W > -P dV$$

För tryck-volym-arbete gäller  $\delta W \geq -P dV$ , med likhet om processen är *kvastatisk* (om systemet är i jämvikt under hela processen).

Ideal process, i princip oändligt långsam.

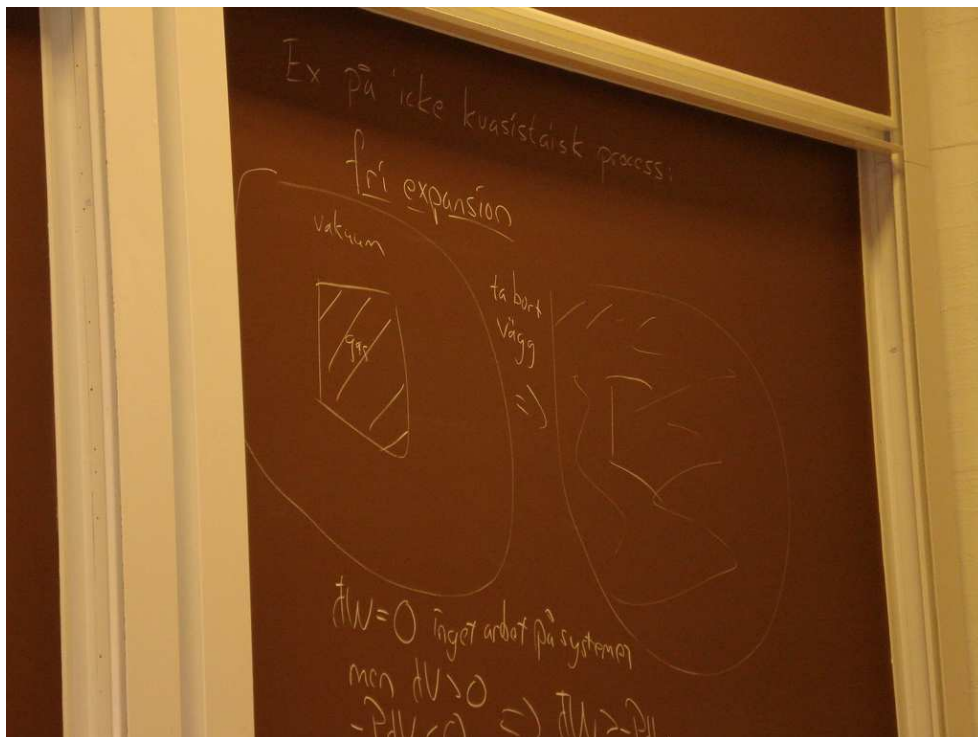
Men ofta god approximation.

$$\delta W \geq -P dV$$

$dV < 0$ : arbete på systemet ( $\delta W > 0$ ).  $\delta W > \delta W_{q.s.}$  ("quasistatic"). Mer arbete om ej kvasistatisk.

$dV > 0$ : arbete ur systemet ( $\delta W < 0$ ).  $|\delta W| < |\delta W_{q.s.}|$ . Dvs mindre arbete ut om ej kvasistatiskt.

Exempel på icke kvasistatisk process: fri expansion (fig 5).  $\delta W = 0$ : inget arbete på systemet. Men  $dV > 0$ ,  $-PdV < 0 \implies \delta W > -PdV$ .



Figur 5.

**Ideala gaslagen:**

$$PV = \nu RT, \quad \begin{cases} \nu = \text{antal mol} \\ R = \text{gaskonstanten} \end{cases}$$

eller

$$PV = NkT, \quad \begin{cases} N = \text{antal molekyler} \\ k = \text{Boltzmanns konstant} \end{cases}$$

$$R = N_A k, \quad N_A = \text{Avogadros tal} \approx 6 \cdot 10^{23}$$

Detta är en empirisk lag i termodynamiken, men kan härledas med hjälp av statistisk fysik.

Joules lag för en ideal gas:  $E = E(T)$ : energi beror bara på temperaturen. Gäller när man kan försumma växelverkan mellan molekylerna i gasen.

---

**Första lagen för kvasistatisk förändring:**

$$dE = \delta Q - P dV$$

**Värmekapaciteter**

Konstant volym:

$$C_V \equiv \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V : dT = \frac{\delta Q}{C_V} \Big|_V$$

Konstant tryck:

$$C_P \equiv \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

Från första lagen:

$$C_V = \left( \frac{dE + P dV}{dT} \right)_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V$$

$$C_P = \left( \frac{dE}{dT} \right)_P + P \left( \frac{dV}{dT} \right)_P$$

För ideal gas:  $E = E(T)$ :

$$\Rightarrow \left( \frac{dE}{dT} \right)_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_P = C_V$$

$$C_P = C_V + P \left( \frac{dV}{dT} \right)_P = \left[ V = \frac{RT}{P} \right] = C_V + R$$