

2007-09-10

### Kanonisk fördelning

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

### Termodynamiska identiteten

Identitet för energiförändringen hos ett system i jämvikt vid temperatur  $T$ .

Energi:

$$E = \sum_r E_r P_r \quad \text{där} \quad P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}$$

$$dE = \sum_r (dP_r E_r + P_r dE_r)$$

$dP_r$ : förändring av sannolikhetsfördelningen, dvs besättning av tillstånd  $\Leftrightarrow$  entropiförändring.

$dE_r$ : förändring av energin hos energinivåerna  $\Leftrightarrow$  arbete.

**Tryck:** i ett givet mikrotillstånd  $r$  med energi  $E_r$  definierar vi trycket  $\wp_r$  genom

$$dE_r = \underbrace{-\wp_r dV}_{\text{arbete}}, \quad \wp_r = -\frac{dE_r}{dV}$$

Makroskopiskt tryck:

$$P = \sum_r P_r \wp_r = \sum_r P_r \left( -\frac{dE_r}{dV} \right) \Rightarrow \sum_r P_r dE_r = -P dV$$

**Entropi:**

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r$$

$$dS = -k \sum_r \left( dP_r \ln P_r + P_r \underbrace{d \ln P_r}_{\frac{1}{P_r} dP_r} \right) =$$

$$= -k \sum_r dP_r \ln P_r + dP_r = \left[ \sum_r dP_r = 0 \text{ ty } \sum_r P_r = 1 \right] =$$

$$= -k \sum_r dP_r \ln P_r = [\ln P_r = -\ln Z - \beta E_r] =$$

$$= k \ln Z \underbrace{\sum_r dP_r}_{=0} + \beta k \sum_r E_r dP_r = \frac{1}{T} \sum_r E_r dP_r$$

$$\sum_r E_r dP_r = T dS$$

Termodynamiska identiteten:

$$dE = T dS - P dV$$

Jämför med första lagen:  $dE = \delta Q + \delta W$ .

$$T dS - P dV = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q = T dS - \underbrace{(\delta W + P dV)}_{\geq 0}$$

Arbete:  $\delta W \geq -P dV$ .

$$\delta Q \leq T dS$$

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

Om kvasistatiskt:  $\delta W = -P dV$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ kallas också } \textit{reversibelt}.$$

Reversibel: ingen total entropiökning. (fig1)



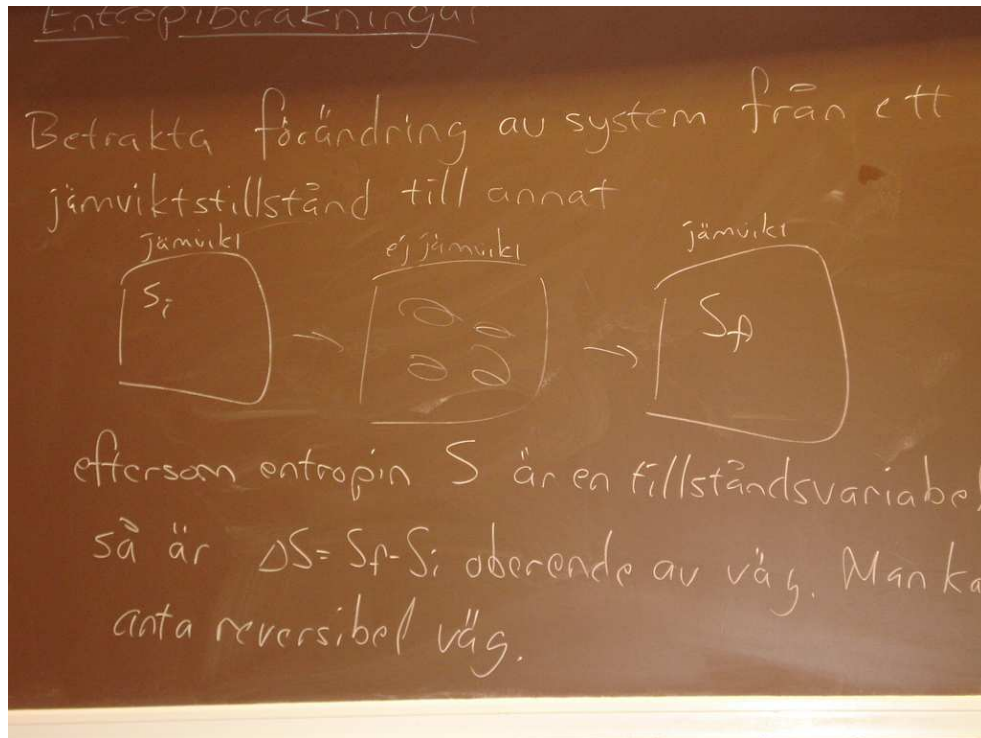
Figur 1.

$$dS_1 = -\frac{\delta Q}{T}, \quad dS_2 = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS_{\text{tot}} = dS_1 + dS_2 = 0.$$

### Entropiberäkningar

Betrakta förändring av ett system från ett jämviktstillstånd till ett annat (fig2).



Figur 2.

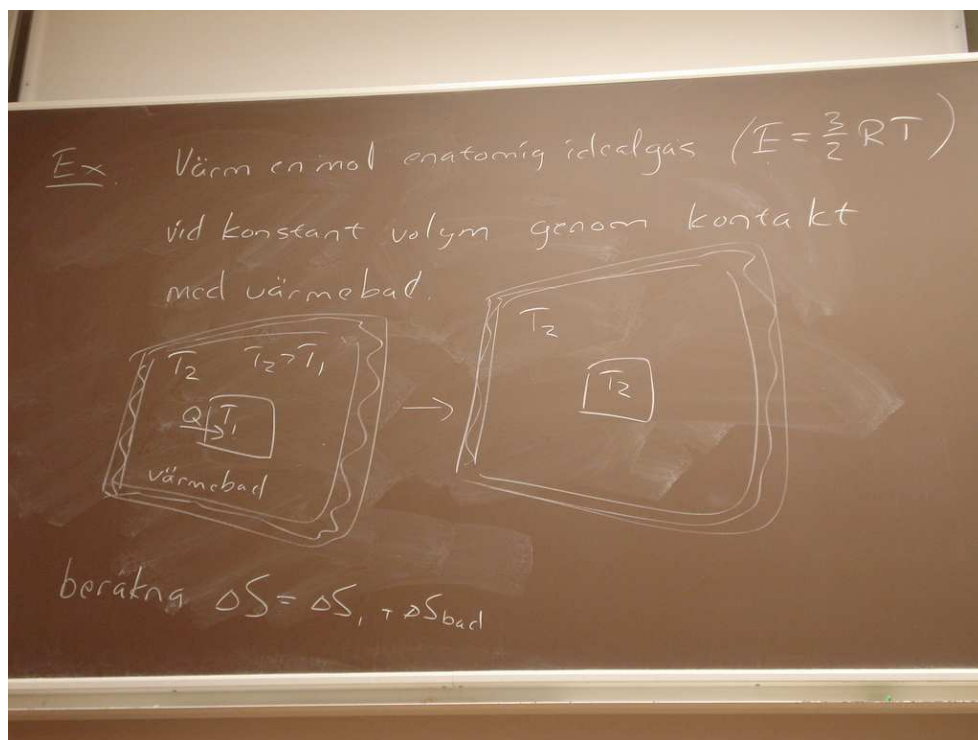
Eftersom entropin  $S$  är en tillståndsvariabel så är  $\Delta S = S_f - S_i$  oberoende av väg. Man kan därför anta reversibel väg. Använd då  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ .

Om till exempel  $V_f = V_i$  använd  $\delta Q = C_V dT$ . Om  $P_f = P_i$  använd  $\delta Q = C_P dT$ .

**Värmebad**  $T_i = T_f = T_0$  (ingen temperaturförändring).

$$\Delta S_{\text{bad}} = \frac{Q}{T_0}$$

**Exempel:** Värm en mol enatomig ideal gas ( $E = \frac{3}{2} R T$ ) vid konstant volym genom kontakt med värmebad. (fig3)



Figur 3.

Beräkna  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_{\text{bad}}$ .

$$\delta W = 0, \text{ ty } dV = 0. \Rightarrow \delta Q = dE = \frac{3}{2} R dT.$$

$$\Delta S_{\text{gas}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{3 R dT}{2T} = \frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} > 0$$

$$\Delta S_{\text{bad}} = -\frac{Q}{T_2}$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \delta Q = \int_{T_1}^{T_2} \frac{3}{2} R dT = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S_{\text{bad}} = -\frac{3}{2} R \frac{T_2 - T_1}{T_2} < 0$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \frac{3}{2} R \left( \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2} - 1 \right) \geq 0$$

= 0 om  $T_1 = T_2$ .

### Termodynamikens tredje lag

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

Entropin är noll vid  $T = 0$ . System med ett antal tillstånd  $r$ , där lägsta energitillståndet  $r = 0$  är unikt.

$$E_0 < E_1 \leq E_2 \leq E_3$$

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}$$

$$T \rightarrow 0: \beta = \frac{1}{kT} \rightarrow \infty$$

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} + \dots =$$

$$= e^{-\beta E_0} \left( 1 + e^{-\beta(E_1 - E_0)} + e^{-\beta(E_2 - E_0)} + \dots \right) \rightarrow e^{-\beta E_0}$$

$$P_0 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_0} \rightarrow 1 \text{ då } T \rightarrow 0$$

$$P_1 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1} \rightarrow e^{-\beta(E_1 - E_0)} \rightarrow 0$$

Endast grundtillståndet besatt vid  $T = 0$ .

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r \rightarrow 0 \text{ ty } P_0 = 1 \text{ och } P_i = 0 \text{ för } i > 0.$$

(jfr  $S = k \ln \Omega$ ).

Innebär att värmekapaciteten måste gå mot noll då  $T \rightarrow 0$  (antag konstant volym):

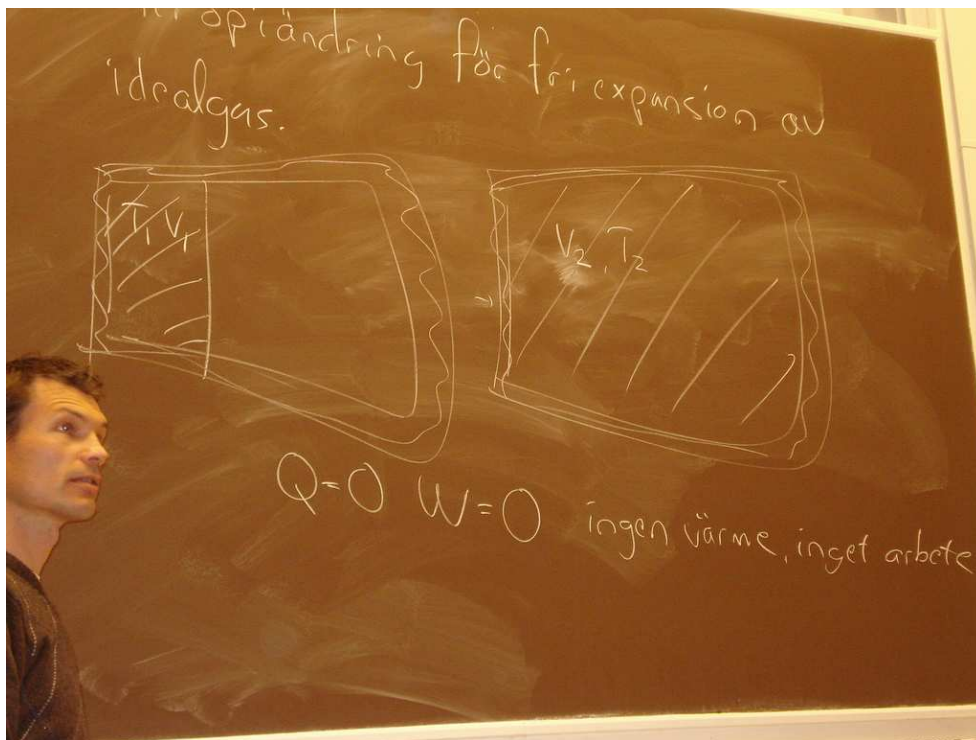
$$S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

$$\lim_{T_1 \rightarrow 0} S(T_2) - \underbrace{S(T_1)}_{\rightarrow 0 \text{ enl. lagen}} = \int_0^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

$$S(T_2) = \int_0^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$$

$C_V \rightarrow 0$  då  $T \rightarrow 0$  (linjärt eller snabbare), annars divergerar integralen (ofysikaliskt med oändlig entropi).

**Exempel:** Entropiändring för fri expansion av ideal gas. (fig4)

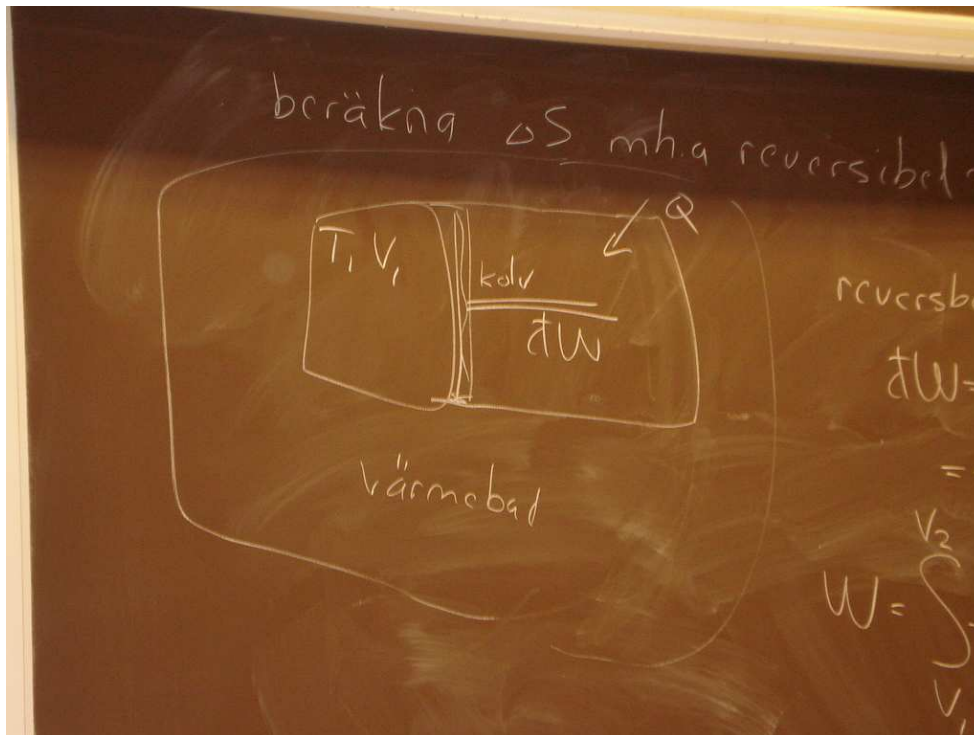


Figur 4.

$Q=0, W=0$ . Ingen värme, inget arbete.

$$dS \geq \frac{dQ}{T} = 0$$

Beräkna  $\Delta S$  med hjälp av reversibel process. (fig5)



Figur 5.

reversibelt = kvasistatiskt:  $\delta W = -P dV = [\text{ideal gas}] = -\frac{RT dV}{V}$ .

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{RT dV}{V} = \left[ \begin{array}{l} E = \text{konst} \\ \Rightarrow T = \text{konst} \end{array} \right] = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Nu kan vi använda

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$T = \text{konst} \Rightarrow$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{W}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_{\text{res}} = -\frac{Q}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\Delta S_{\text{tot}} = 0$ .