

## 2007-09-24

### Repetition

- Första lagen:  $\Delta E = Q + W$ ,  $dE = \delta Q + \delta W$ .
- Mikrotillstånd och makrotillstånd:  $P_r$ : sannolikhet för ett mikrotillstånd  $r$ .
- Entropi:  $S = -k \sum_r P_r \ln P_r$ .
- Mikrokanonisk fördelning: för slutet system i jämvikt är alla tillgängliga tillstånd lika sannolika, dvs  $P_r = 1/\Omega$  där  $\Omega$  är antalet tillstånd.  $\Rightarrow S = k \ln \Omega$ .
- Andra lagen:  $\Delta S \geq 0$  för ett slutet system.  $S$  är maximal i jämvikt.
- Kanonisk fördelning: för ett system vid temperatur  $T$ :

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

EXEMPEL: Två-nivå-system, mikroskopisk frihetsgrad som kan ha energi  $\varepsilon$  eller  $-\varepsilon$ . (T.ex. spinn för en lokaliserad elektron.) Omgivningen verkar som ett värmebad vid temperaturen  $T$ . Två möjliga tillstånd,  $r \in \{1; 2\}$  med  $E_1 = \varepsilon$  och  $E_2 = -\varepsilon$ :

$$P_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}, \quad Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta\varepsilon} + e^{\beta\varepsilon} = 2 \cosh \beta\varepsilon$$

Medelenergi:

$$\bar{E} = \sum_r E_r P_r = \frac{1}{Z} (\varepsilon e^{-\beta\varepsilon} - \varepsilon e^{\beta\varepsilon}) = \frac{-2\varepsilon \sinh \beta\varepsilon}{Z} = -\varepsilon \tanh \beta\varepsilon$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\varepsilon \frac{\sinh \beta\varepsilon}{\cosh \beta\varepsilon} = -\varepsilon \tanh \beta\varepsilon$$

### Termodynamiska identiteten.

$$dE = T dS - P dV$$

### Tryck-volym-arbete:

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

(likhet om processen är kvasistatisk)

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

(likhet om kvasistatiskt / reversibelt).

EXEMPEL. En gastub med 1 mol luft vid 0°C hålls i ett rum vid 20°C. Hur mycket har entropin ökat när jämvikt uppnåtts?  $\Delta S$  beror inte på väg:

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q}{T} = \left[ \text{vid konstant volym} \right] \delta Q = C_V dT = C_V \ln \frac{T_1}{T_0}$$

(vi har antagit  $C_V = \text{konstant}$ ).

Omgivningen (reservoaren):  $\Delta S_{\text{res}} = -Q/T =$

$$= \left[ Q = \int_{T_0}^{T_1} C_V dT = C_V(T_1 - T_0) \right] = -C_V \frac{T_1 - T_0}{T_1}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{res}} = C_V \left( \ln \frac{T_1}{T_0} - 1 + \frac{T_0}{T_1} \right) \geq 0$$

**Tillgänglighet:** i omgivning med tryck  $P_0$  och temperatur  $T_0$  sker förändringar så att tillgängligheten minskar.  $\Delta A \leq 0$  där  $A = E + P_0 V - T_0 S$ .

Helmholtz' fria energi  $F = E - TS$ .

Givet  $\Delta V = 0, \Delta T = 0, T = T_0$ , då gäller  $\Delta F \leq 0$ .

**Gibbs fria energi:**  $G = E + PV - TS$ .

Om  $\Delta P = 0, \Delta T = 0, P = P_0, T = T_0$ . Då gäller  $\Delta G \leq 0$ ,  $G$  minimum i jämvikt.