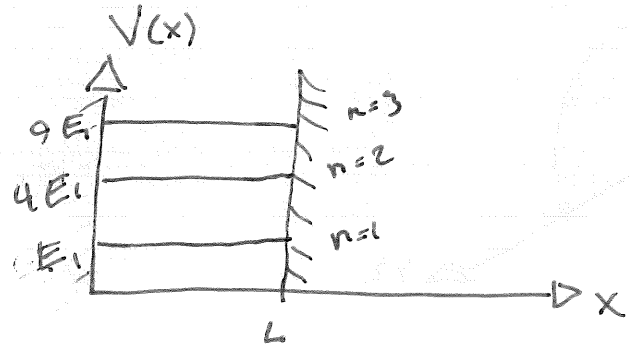
Föreläsning 4

Ideal gas : N partiklar, V volym & U energi

Beräkna antal tillstånd.

Tillståndstäthet i kvantmek (se s. 90 i kattboken)

1D-låda:



$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V\cdot\psi = E\psi}$$ Schrödingerekvationen.

Då $0 < x < L$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = E\psi \Rightarrow \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -k^2\psi, \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

RV: $\psi(0) = \psi(L) = 0 \Rightarrow \psi(x) = A\sin(kx)$

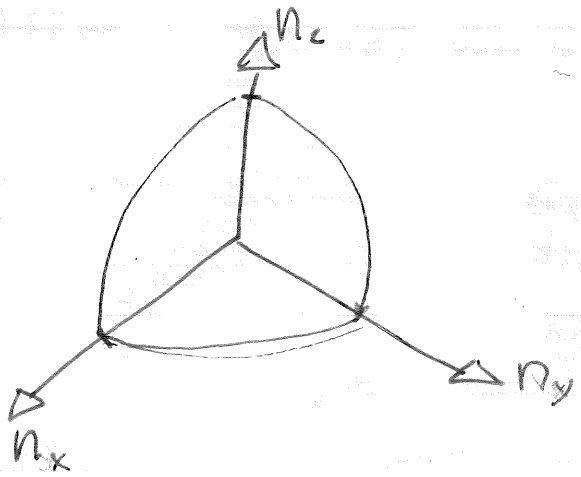
$$\psi(L) = A\sin(kL) = 0 \Rightarrow k_n = n\frac{\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3 \ldots$$

$$\Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(n\frac{\pi}{L}\right) = n^2 \cdot E_1, \quad E_1 = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2mL^2}$$

Tredimensionell Låda

$$E = E_1\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) = E_1 \cdot \bar{n}^2 \quad \left(\bar{n} = (n_x, n_y, n_z)\right)$$

Antal tillstånd med energi $< E$



Volymen av en sfär: $\frac{4}{3}\pi n_{max}^3 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \text{Antal tillstånd} = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi n_{max}^3 = \Gamma(E)$$

$$n_{max} = \sqrt{\frac{E}{E_1}}, \quad \Gamma(E) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{\lambda m L}{\hbar^2 \pi^2}\right)^{3/2} E^{3/2} =$$

$$= \frac{\pi}{2} \cdot \frac{2\sqrt{2}\, m^{3/2}}{\hbar^2 \cdot \pi^3} \cdot V \cdot E^{3/2} = \boxed{\frac{V}{6\pi^2\hbar^3}\left(2mE\right)^{3/2}}$$

Nu har vi <u>N partiklar</u> i lådan.

3D $\Rightarrow$ 3N frihetsgrader $\hat{=}$ 3N kvanttal

svarar mot

Varje partikel K_i har kvanttal $\underset{\vec{n}_k}{(n_{kx}, n_{ky}, n_{kz})}$

Energin för partikel K_i: $\boxed{E_k = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot \vec{n}_k}$

Totala energin $U = \sum_{k=1}^{N} E_k$

Antal tillstånd med energi $< U$, $\Gamma(U)$

En k-dim sfär med radien R

har volymen: $V_R = \frac{\pi^{k/2}}{(k/2)!} R^k$ (om k är jämnt)

$k = 3N$ ger:

$$\Gamma(U) = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \cdot \left(\frac{2mL^2}{\hbar^2 \pi^2} U \right)^{3N/2} \cdot \frac{1}{2^N} = \boxed{f(N) \cdot V^N \cdot U^{3N/2}}$$

Antal tillstånd i intervallet $[U-\Delta U, U]$

$$\Gamma(U) - \Gamma(U-\Delta U) = f(N)\cdot V^N\left(U^{3N/2} - (U-\Delta U)^{3N/2}\right) =$$

$$= f(N)\cdot V^N \cdot U^{3N/2}\left(1 - \underbrace{\left[1 - \frac{\Delta U}{U}\right]^{3N/2}}_{=0 \text{ då } N \sim 10^{24}}\right) =$$

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

Div med $N!$ pga <u>pauliprincipen.</u>

$$\Omega(U) = \frac{1}{N!}\cdot f(N)\cdot V^N \cdot U^{3N/2} = \boxed{F(N)\cdot V^N \cdot U^{3N/2}}$$

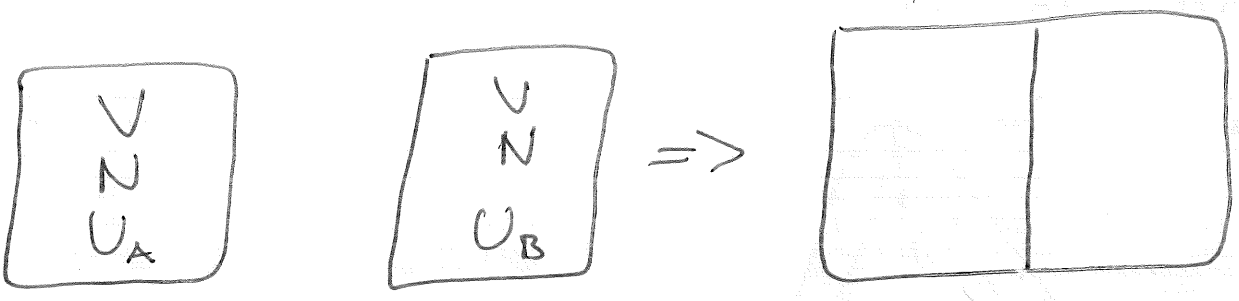
antal tillstånd

$$S = k\cdot \ln\Omega = \boxed{k\cdot \ln\left(F(N)\cdot V^N \cdot U^{3N/2}\right)}$$

Entropi

~~S~~

Sätt ihop två system med samma volym, $V_A = V_B = V$ och samma antal partiklar: $N_A = N_B = N$, men med olika inre energier U_A & U_B.



Antal tillstånd i resp. system:

$$\Omega_A = F(N) \cdot \frac{V^N}{N!} \cdot \left(\frac{U_A}{N}\right)^{3N/2} = C' \cdot U_A^{3N/2}$$

$$\Omega_B = C' \cdot U_B^{3N/2}$$

$$U_{tot} = U_A + U_B = \text{konstant.}$$

Hur fördelar sig energin U_{tot} mellan A och B då de sätts samman?

Totala antalet tillstånd

$$\Omega_{tot} = \Omega_A \cdot \Omega_B = \Omega_A(U_A) \cdot \Omega_B(U_B = U_{tot} - U_A) =$$

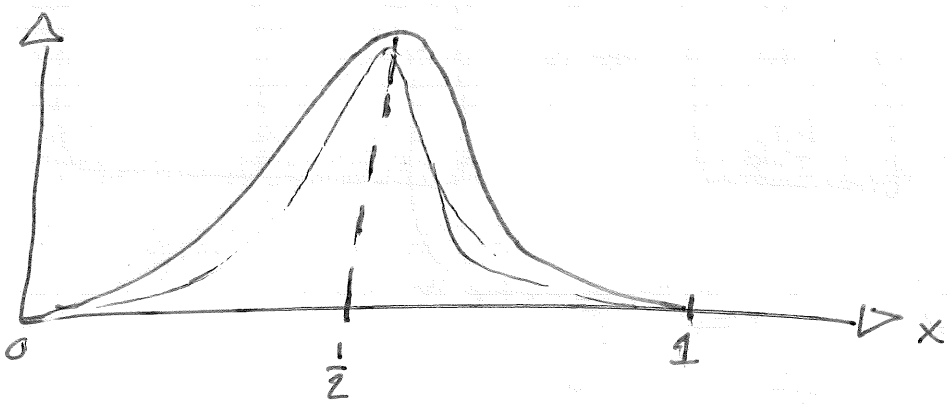
$$C' \, U^{3N/2} (U_{tot} - U_A)$$

Dim lös energi: $x = \dfrac{U_A}{U_{tot}}$, $x \in [0, 1]$

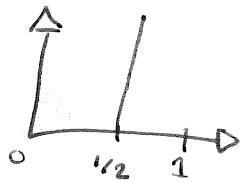
$$\Omega_{tot} = C^2 \cdot U_{tot}^{3N/2} \cdot x^{3N/2} \left(U_{tot} - U_{tot} \cdot x\right)^{3N/2} =$$

$$= C \cdot x^{3N/2} (1-x)^{3N/2} = C\left(x(1-x)\right)^{3N/2}$$

MAXIMA DÅ $x = \frac{1}{2}$



För $N \sim 10^{24}$ blir det ett streck.



Alla tillstånd lika sannolika

=> systemet antar energifördelning som svarar mot $\Omega_{tot\,max}$, dvs $U_A = U_B$.

Sannolikheten för en avvikelse är ytterst liten.

Systemet är i jämvikt då Ω_{tot} har max

dvs. då $\frac{\delta S_{tot}}{\delta U_A} = 0$.

Entropin har max för ett isolerat system i jämvikt.

$$S_{tot} = k \cdot \ln(\Omega_{tot}) = k \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) =$$

$$= k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S_A + S_B =$$

$$= S_A(U_A) + S_B(U_B = U_{tot} - U_A)$$

$$\frac{\delta S_{tot}}{\delta U_A} = \frac{\delta S_A}{\delta U_A} + \frac{\delta S_B}{\delta U_A} = \frac{\delta S_A}{\delta U_A} + \frac{\delta S_B}{\delta U_B} \cdot \frac{\delta U_B}{\delta U_A} =$$

$$= \frac{\delta S_A}{\delta U_A} - \frac{\delta S_B}{\delta U_B} = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{\delta S_A}{\delta U_A} = \frac{\delta S_B}{\delta U_B}} \boxed{\text{jäm-vikt!}}$$

<u>DEFINITION</u> (temperatur)

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\delta S}{\delta U}\right)_{V,N}$$, dvs jämvikt då

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \Leftrightarrow T_A = T_B$$

Vi håller volym V och #part N konst,

och tillför värmemängd dQ

(inget arbete då $V = \text{konst} \Rightarrow \Delta W = 0$)

$\Rightarrow dU = dQ$

Entropin ändras då med dS enligt

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dQ} \Leftrightarrow \boxed{dS = \frac{dQ}{T}}$$

Entropiändringen är lika med värmetillförseln delat på temperaturen

<u>För irreversibla processer</u>

$dS > \frac{dQ}{T}$, dvs allmänt: $dS \geq \frac{dQ}{T}$

Clausius olikhet

Det gäller således

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V \, dT}{T} = C_V \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

Exempel

Två kroppar A & B m. T_A, T_B, $T_A > T_B$

Värmen (värmet) Δq överför fr. A → B

och temp blir samma, dvs entropin

ökar med

$$\Delta S_{total} = \frac{-\Delta q}{T_A} + \frac{\Delta q}{T_B} = \Delta q \frac{T_A - T_B}{T_A T_B} > 0$$

I en enatomig gas

$$\Omega(U, V, N) = F(N) \cdot V^N \cdot U^{3N/2}$$

$$\Rightarrow S = k \ln \Omega = k \left[\ln(F(N)) + N \cdot \ln V + \frac{3N}{2} \ln U \right] =$$

På samma sätt som för temperatur

$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$ kan man visa att

trycket kan beräknas från

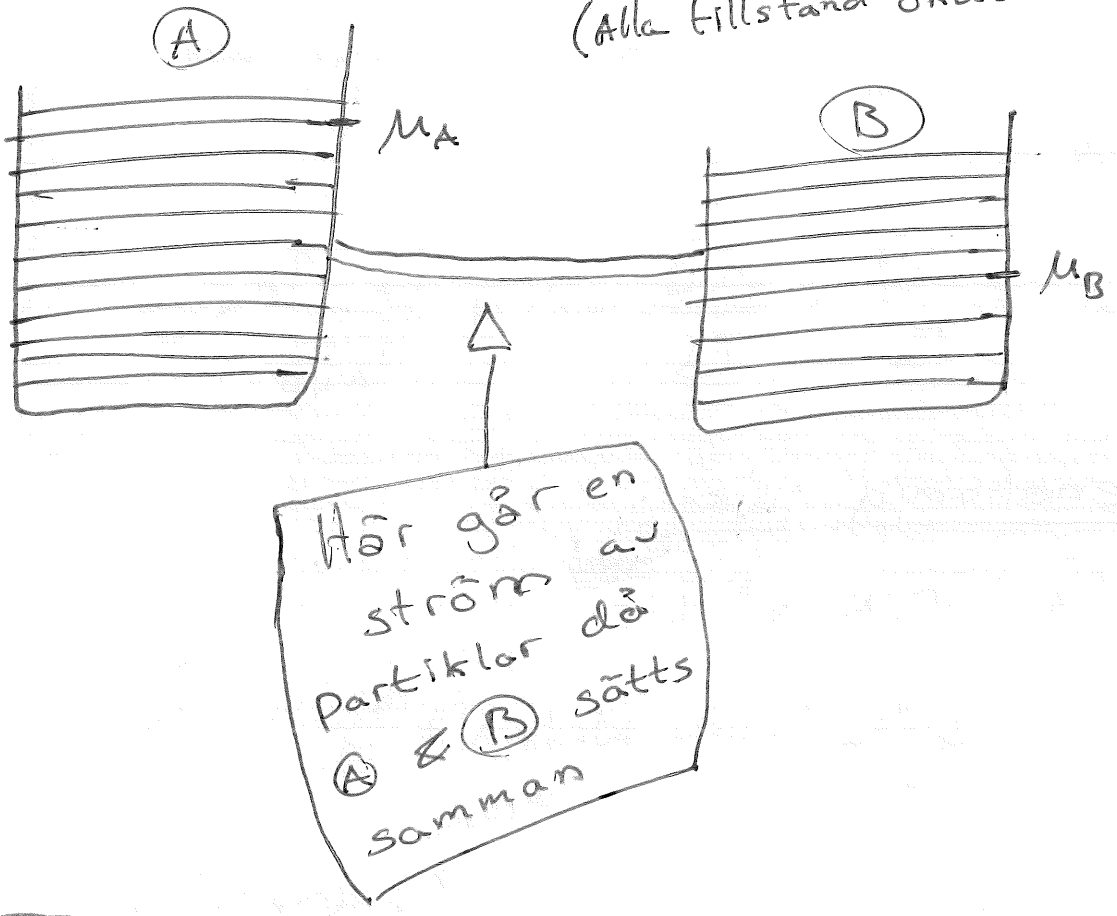
entropin enligt: $P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$

(två kroppar i jämvikt vid samma tryck)

Den sista relationen..

Kemiska potentialen μ (Ferminivån)

(Alla tillstånd under är fyllda)



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