

Sammanfattning av Gunnar Ohléns bok *Statistisk Termodynamik*.

## 1 Entropi

### 1.1 Inledning

Entropi införs med relationen:

$$S = k \cdot \ln(\Omega) \quad (1)$$

Entropi har enheten J/K, samma som  $k$  som är Boltzmanns konstant.  $\Omega$  är antalet tillstånd och kan beskrivas som:

$$\Omega(V, N) = K \cdot V^N \quad (2)$$

Där  $K$  är en konstant,  $V$  är volymen och  $N$  antalet partiklar.  
Med ekvation 1 och 2 får vi:

$$S = k \cdot \ln(K \cdot V^N) = k(\ln(K) + N \cdot \ln(V)) \quad (3)$$

(Vid väldigt stora  $N$  måste vi korrigera för antalet permutationer, likadana partikelfördelningar, det gör man enligt:

$$\Omega(V, N) = K \cdot \frac{V^N}{N!}$$
$$S = k(N \cdot \ln V - \ln N! + \ln K)$$

).

### 1.2 Fri expansion

$$\Delta S = k(N \cdot \ln(V_f) - N \cdot \ln(V_i)) = Nk \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0 \quad (4)$$

Vid en *irreversibel process*, som är icke-omvändbar, så **ökar entropin**.

### 1.3 Blandning av två gaser

Om man tittar på två ideala gaser så växelverkar de inte, vilket innebär att man kan räkna på gaserna var för sig.

Den **totala entropiökningen** blir alltså summan av de två entropiökningarna likt ekvation 4.

## 2 Entropi och temperatur

Med en kvantmekanisk syn på naturen inför vi: **Multiplicitet**,  $\Omega$ , som beskriver antalet kvantmekaniska mikrotillstånd i ett system.

**Alla mikrotillstånd i ett system är lika sannolika.**

Sannolikheten blir alltså  $P = \frac{1}{\Omega}$ .

För en ideal gas gäller, enligt kvantmekaniken, att:

$$\Omega(U, V, N) = F(N)V^N U^{\frac{3N}{2}} \quad (5)$$

För att beräkna den totala **multipliciteten** i ett sammanslaget system så finns det ju för varje tillstånd i A  $\Omega_B$  olika kombinationer. När system slagits samman så är de isolerade, därav kan vi även beräkna den inre energin.

$$\Omega_{total} = \Omega_A \cdot \Omega_B \quad (6)$$

$$U_{total} = U_A + U_B \quad (7)$$

Genom att med ekvation 5 beräkna energiberoendet av multipliciteten får vi:

$$U_B = U_{total} - U_A \quad (8)$$

$$\Omega_{total} = \Omega_A(U_A) \cdot \Omega_B(U - U_A) \quad (9)$$

$$\Omega_{total} = K \cdot U_A^{3N/2} \cdot \left(1 - \frac{U_A}{U}\right)^{3N/2} \quad (10)$$

där  $K$  är en konstant som hanterar volym- och partikelberoendet.

Plottar man ovanstående funktion så ser man att **multipliciteten** har ett maximum då  $U_A = \frac{U_{total}}{2}$ , då **entropin** är en monotont växande funktion beroende av multipliciteten kan vi formulera:

**För ett isolerat system i jämvikt har entropin maximum.**

Med ekvation 6 kan vi dra slutsatsen att:

$$S_{total} = k \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = S_A + S_B \quad (11)$$

Vi har då visat att **entropin** är en **additiv och extensiv storhet**.

## 2.1 Temperatur

Genom att utföra samma substitution som i ekvation 8 får vi:

$$S_{total} = S_A(U_A) + S_B(U_{total} - U_A) \quad (12)$$

Då entropin har **maximum** måste  $\frac{\delta S_{total}}{\delta U_A} = 0$ , vilket ger:

$$0 = \frac{\delta S_A}{\delta U_A} + \frac{\delta S_B}{\delta U_A} = \frac{\delta S_A}{\delta U_A} + \frac{\delta S_B}{\delta U_B} \cdot \frac{\delta U_B}{\delta U_A}$$
$$U_A + U_B = \text{konstant} \Rightarrow -1 = \frac{\delta U_A}{\delta U_B}$$
$$0 = \frac{\delta S_A}{\delta U_A} - \frac{\delta S_B}{\delta U_B}$$

Vi vet nu att denna differential är lika vid jämvikt.

Om vi tittar på det s.k. *differentialsambandet*:  $dU = TdS - PdV + \mu dN$ , låter  $N$  och  $V$  vara konstanta och sätter in detta i vårt differentialsamband från ovan: (lite påhittad härledning :O )

$$\left(\frac{\delta S}{\delta U}\right)_{V,N} = \left(\frac{\delta S}{T\delta S - P(0) + \mu(0)}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (13)$$

Genom att definiera **temperatur** på detta sätt så får vi också, den tidigare visade, egenskapen att temperaturen är samma för ett system i jämvikt.

Då vi sätter  $N$  och  $V$  konstanta så vet vi att  $\Delta U = Q$ , det ger oss ett samband mellan **entropiökning** och **värmetillförsel**:

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

För en process kan vi då sätta:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v dT}{T}$$

Där det sista steget kommer från definitionen  $C_v = \frac{Q}{T}$ .

## 2.2 Vad är temperatur?

Temperaturen är ett mått på en kropps **benägenhet att avge värme**.

## 2.3 Övrigt

På samma sätt som temperaturen har vi två liknande uttryck som är användbara, ett för tryck och ett för *kemisk potential*:

$$P = T \cdot \left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_{U,N}$$
$$\mu = -T \cdot \left(\frac{\delta S}{\delta N}\right)_{U,V}$$

### 3 Termodynamikens differentialuttryck

Genom att använda våra nya uttryck för temperatur, tryck och kemisk potential och betraktar entropin som en funktion av energi, volym och antalet partiklar kan man ställa upp:

$$\begin{aligned}dS &= \left(\frac{\delta S}{\delta U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\delta S}{\delta N}\right)_{U,V} dN \\dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \Leftrightarrow \\&\Leftrightarrow dU = TdS - PdV + \mu dN\end{aligned}$$

Där det sista uttrycket känns igen som det *fundamentala termodynamiska differentialuttrycket*.

#### 3.1 Den fria energin - F

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

Detta visar att även den fria energins variationer kan uttryckas i T, V och N. Genom att studera den sista funktionen kan vi också avläsa:

$$\begin{aligned}S &= -\left(\frac{\delta F}{\delta T}\right)_{V,N} \\P &= -\left(\frac{\delta F}{\delta V}\right)_{T,N} \\ \mu &= \left(\frac{\delta F}{\delta N}\right)_{V,T}\end{aligned}$$

Med lite Flerdimensionell analys i huvudet vet vi att en blandad derivator är lika. Detta kan ge oss:

#### 3.2 Maxwellrelationer

Ovanstående uttryck ger oss:

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

Genom att gå via de partiella derivatorerna kan vi visa ett samband mellan den svårmätta storheten  $\left(\frac{\delta S}{\delta V}\right)_{T,N}$  och  $\left(\frac{\delta P}{\delta T}\right)_{V,N}$ , som kan mätas genom att hålla konstant mängd och volym och mäta trycket när temperaturen stiger.

## 4 Entropi och värme

M.h.a. termodynamikens fundamentalrelation får vi:

$$dQ = TdS \quad \Leftrightarrow \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

Utifrån detta kan vi dra slutsatsen att vid en adiabatisk process, där  $dQ = 0$ , så är  $dS = 0$  och entropin är **konstant**. En sådan process kallas **isentropisk**.

Genom att studera termodynamikens fundamentalrelation kan vi se att den sista termen,  $\mu dN$ , beror på  $N$  (antalet partiklar). Det innebär att om man tillför en partikel till systemet så ökar dess energi med  $\mu$ .

## 5 Reversibla och irreversibla processer

**Reversibel process** innebär att processen kan vändas och *gå samma väg tillbaka*. T.ex. vid en **isoterm expansion av en ideal gas** är gasen i jämvikt vid varje tidpunkt och detta är därav en reversibel process. Då temperaturen hålls konstant i processen så måste det ske ett värmeutbyte med omgivningen. Det gör att den totala entropiändringen = 0.

För en **irreversibel process** så är det inte en följd av jämviktstillstånd. Vid t.ex. **fri expansion av en ideal gas** så beräknas ändringen i entropi med insättning av start- och slutvärden. Om man jämför en reversibel och en irreversibel process så kommer det i systemet att ske samma entropiändring om man har samma start och slutvärden. Men för den irreversibla processen så transporteras inte värme till omgivningen. Detta gör att den totala entropiändringen  $> 0$ .

## 6 Tillägg

### 6.1 Intensiva storheter

har samma värde i alla delar av ett system som är i jämvikt. T.ex. **tryck** och **temperatur**. De är inte additiva.

### 6.2 Extensiva storheter

De är proportionella mot systemets storlek, t.ex. **massa**, **entropi** och **inre energi**. Kvoten mellan två extensiva är en intensiv.