

Sammanfattning av Gunnar Ohléns bok *Statistisk Termodynamik*.

1 Jämviktsvillkor

Om vi har ett stort system som består av ett litet system i kontakt med en värmereservoar. Storheter för det lilla systemet får inget index, värmereservoaren får R. Vi betraktar det stora systemet som **isolerat** och därför har det **jämviktsvillkoret** att **entropin har maximum**.

När det närmar sig jämvikt så sker det en entropiändring så att den totala entropin når sitt max. Förändring i entropin ges av:

$$dS_{total} = dS + dS_R$$

$$dS_R = \frac{1}{T_R} dU_R = \frac{1}{T} dU_R = -\frac{1}{T} dU$$

Eftersom att temperaturen vid jämvikt är samma i reservoar och det lilla systemet samt i ett isolerat system med två kroppar så måste energi som lämnar en kropp komma till den andra.

Den totala entropin ges nu av:

$$dS_{total} = dS + dS_R = dS - \frac{1}{T} dU = -\frac{1}{T} (dU - T dS)$$
$$F = U - TS$$

$$dF = d(U - TS) \quad \Leftrightarrow \quad dS_{total} = -\frac{1}{T} dF$$

Det sista ledet kan vi göra med antagandet att temperaturen är konstant. Slutsatsen är att när det totala systemets **entropi ökar** så **minskar den fria energin** i det **lilla systemet**. Detta förhållande påverkas inte av reservoaren - den sätter endast temperaturen.

För ett **litet system** i **kontakt** med en värmereservoar karakteriseras **jämvikt** av att den **fria energin** har **minimum**.

1.1 Ytterlighetsfall

Vid **låg temperatur** blir $F \approx U$, vilket innebär att **minimering** av den **fria energin** är samma sak som att **minimera** den **inre energin**.

Vid **höga temperaturer** så $F \approx -TS$ - alltså innebär en minimering av den fria energin en maximering av entropin, ordningen.

Hur kan man den fria energin för att beräkna jämvikter? Vi ska studera magnetism!

2 Paramagnetism

2.1 Atomärt spinn

Elektroner har en kvantmekaniks egenskap som kallas **spinn**. Det karakteriseras av ett kvanttal $m_s = \pm \frac{1}{2}$, detta spinn kopplas till ett **magnetiskt moment**: μ . Detta ska **inte** förväxlas med kemisk potential - även om det har samma beteckning!

Spinnet kan bara anta två värden, detta gör att den magnetiska potentialen kan generera magnetiska egenskaper parallellt med eller motsatt riktat till det magnetfält den befinner sig i. Detta gör att elektronen får två stycken energitillstånd när den befinner sig i ett magnetfält:

$$E = \pm \mu B$$

Där \mathbf{B} betecknar magnetfältets styrka.

2.2 Modell av magnetiskt ämne

Om vi studerar ett magnetiskt ämne där varje atom får två spinntillstånd och, till att börja med, påverkar atomerna inte varandra. Med N atomer där $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$, och de med spinn upp har negativt magnetiskt moment $-\mu$ och de med spinn ner har positivt, μ , så får vi den inre energin av:

$$U = N_{\uparrow}(-\mu B) + N_{\downarrow}(\mu B) = \mu B(N_{\downarrow} - N_{\uparrow})$$
$$\begin{cases} n = N_{\uparrow} \\ N_{\downarrow} = N - n \end{cases} \Leftrightarrow U = \mu B(N - 2n)$$

Om vi sätter $T = 0$ så minimeras energin och $n = N$, då blir $U = U_{min} = -\mu BN$. För att beräkna jämviktsläge vid andra temperaturer används tidigare diskuterade argument att minimera den **fria energin**.

För att beräkna entropin används ett sätt att ställa upp antalet möjliga tillstånd som atomerna kan ställa in sig på, detta ges av:

$$\Omega(n, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$S = k \cdot \ln(\Omega) = k \cdot \ln\left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right)$$

Där \mathbf{n} beskriver atomer med ett givet tillstånd och N det totala antalet **atomer**. När dessa variabler är väldigt stora kan man använda sig av Stirlings formel för att förenkla uttrycket:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \ln(N!) - \ln(n!) - \ln((N-n)!) \approx \\ &\approx N \cdot \ln(N) - N - (n \cdot \ln(n) - n) - ((N-n) \cdot \ln(N-n) - (N-n)) = \\ &= N \cdot \ln(N) - n \cdot \ln(n) - (N-n) \cdot \ln(N-n) \end{aligned}$$

Insättes detta i den **fria energin** får vi:

$$F = U - TS = \mu B(N - 2n) - kT(N \cdot \ln(N) - n \cdot \ln(n) - (N - n) \cdot \ln(N - n))$$

För att bestämma ett minimum av **F** så deriverar vi med hänseende på **n**, utan att veta att vi kan det...

$$\frac{\delta F}{\delta n} = -2\mu B - kT(-\ln(n) + \ln(N - n))$$

$$0 = -2\mu B - kT(-\ln(n) + \ln(N - n))$$

$$e^{\frac{2\mu B}{kT}} = e^{\ln(\frac{n}{N-n})}$$

$$e^{\frac{2\mu B}{kT}} = \frac{n}{N-n}$$

$$N \cdot e^{\frac{2\mu B}{kT}} = n + n \cdot e^{\frac{2\mu B}{kT}}$$

$$\mathbf{n} = \mathbf{N} \cdot \frac{e^{\frac{2\mu B}{kT}}}{1 + e^{\frac{2\mu B}{kT}}}$$

T → **0**

Då går täljare och nämnare mot ∞ och **n** = **N**. Det innebär att alla atomer befinner sig i sitt lägsta tillstånd.

T → **stort**

Då går uttrycket mot $n = N \frac{1}{1+1} = \frac{N}{2}$. Det innebär att **lika många** pekar upp som ner - totalt kaos, maximerad oordning, maximal entropi.

Genom att använda uttrycket för **n** kan vi uttrycka en kropps **magnetisering**:

$$M = -\mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = -\mu(N - 2n)$$

$$M = -\mu N \frac{1 - e^{\frac{2\mu B}{kT}}}{1 + e^{\frac{2\mu B}{kT}}}$$

Med en approximation för små x där $e^x \approx 1 + x$ får vi vid stora värden på **T** att:

$$M \approx -\mu N \frac{1 - (1 + \frac{2\mu B}{kT})}{1 + (1 + \frac{2\mu B}{kT})} = \mu N \frac{\frac{2\mu B}{kT}}{2 + \frac{2\mu B}{kT}} \approx N \frac{2\mu^2 B}{2kT} = N \frac{\mu^2 B}{kT}$$

Detta är **Curies lag**, som gäller för stora **T**.

3 Ferromagnetism

Ferromagneter kan, till skillnad från paramagneter, fungera som en permanentmagnet, den är alltså magnetiserad även då det inte finns ett yttre magnetfält. För att få denna effekt måste **atomernas spinn** påverka varandra.

Varje atom påverkas av ett magnetfält skapat av omgivande atomer, den påverkas mest av de närmaste atomerna. Med approximationen att det inre magnetfältet, B_{inre} , är homogent och proportionellt mot magnetiseringen får vi:

$$B_{inre} = K \cdot M = -K\mu \cdot (N - 2n)$$

$$U = \mu B_{inre} \cdot (N - 2n) = -K\mu(N - 2n)^2$$

Där konstanten K byts ut för att även hantera μ , för att minimera systemets energi kan $n = N$ eller $n = 0$. För temperaturer skilda från 0 måste den **fria energin minimeras**.

$$F = U - TS = -K(N - 2n)^2 - kT(N \cdot \ln(N) - n \cdot \ln(n) - (N - n) \cdot \ln(N - n))$$

$$\frac{\delta F}{\delta n} = 4K(N - 2n) - kT \cdot \ln\left(\frac{N - n}{n}\right)$$

$$\frac{\delta F}{\delta n} = 0 \Rightarrow \frac{4K(N - 2n)}{kT} = \ln\left(\frac{N - n}{n}\right)$$

Vid $n = \frac{N}{2}$ så har vi en lösning som fungerar för alla temperaturer, då pekar lika många atomer i båda möjliga riktningar och magnetiseringen är 0. Övriga lösningar beror på temperaturen men då kommer det finnas ett överskott av spinn på något håll - kroppen kommer vara en **permanentmagnet**. Denna magnetisering sker **spontan** då spinnen *känner* att det är mer lönsamt att ha gemensam spinnriktning.

Ferromagneter har en tydlig **fasövergång** vilket innebär att magnetiseringen plötsligt kan försvinna när temperaturen ändras - specifikt försvinner den vid en temperatur som kallas för **Curietemperaturen**. I en ferromagnet påverkas atomerna mer kollektivt av varandra än vad de gör i en paramagnet, detta innebär att förändringar i magnetism sker mer drastiskt för ferromagneter. Vid **Curietemperaturen** kan atomerna inte *stå emot* entropins förmåga att skapa oordning.

4 Bränslecell

En bränslecell är ett sätt att omvandla kemisk energi till elektrisk energi. För att beräkna arbetet som en bränslecell avger får man titta på cellen vid konstant tryck, P_0 , och konstant temperatur, T_0 . Här blir **Gibbs fria energi** användbar:

$$G = U - TS + PV$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP = dU - TdS + PdV$$

$$\Delta G = \Delta U - T_0\Delta S + P_0\Delta V$$

Med första huvudsatsen vet vi att $\Delta U = Q + W = Q - P_0\Delta V + W_{el}$ och enligt andra huvudsatsen är $Q - T\Delta S \leq 0$.

Kvar i uttrycket får vi:

$$\begin{aligned}\Delta G &= Q - P_0\Delta V + W_{el} - T_0\Delta S + P_0\Delta V = (Q - T_0\Delta S) + W_{el} \leq W_{el} \\ &\Rightarrow \Delta G \leq W_{el} \Rightarrow -\mathbf{W}_{el} \leq -\Delta G\end{aligned}$$