Inngangur að varma- og safneðlisfræði

1

Vefsíða: https://notendur.hi.is/vidar/Nam/VIS/index.html

Bók: Concepts in Thermal Physics
S.J. Blundell og K.M Blundell, Oxford uni. press

Gróf áætlun á vefsíðu

Samtímis $\boxed{\text{Aflfræði}} \longleftrightarrow \boxed{\text{Skammtafræði}}$

$\boxed{\text{Varma- og safneðlisfræði}}$

2

Byrjum með stór sígild söfn einda, sameinda, ...

Fjöllum um víxlverkandi kerfi:

→ Varma- og eindageymar í tengslum við „lítil kerfi", jafnvægi

Stórsæ kerfi með $\sim N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ eindir .....

Varmafræðilegt markgildi

Stærð vex → flökt minnkar → notum varmfræðilegar mælistærðir t.d. → þrýsting P ......

3

berum saman við þekkt reynslulögmál, eins og t.d. fyrir kjörgas $\boxed{pV = Nk_BT}$

Engin víxlverkun atóma, með hverfandi stærð

Lesa sjálf um varma (kafla 2), en munum eftir varmarýmd fyrir gas t.d.

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$

stærðir

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p$$

4

Varmafræði tengir varmafræðilegar mælistærðir saman í stórsæju kerfi

Munum sjá að safneðlisfræðin mun leyfa okkur að reikna stærðirnar beint með tölfræðilegum aðferðum út frá undirliggjandi smásæjum einingum kerfisins

Notum einfalda líkindafræði, meðaltöl

$$\sum_i P_i = 1 \qquad \int P(x)\,dx = 1$$

$$\langle x\rangle = \sum_i x_i P_i \qquad \langle x\rangle = \int dx\, x P(x)$$

$$\langle f(x)\rangle = \sum_i f(x_i) P_i \qquad \langle f(x)\rangle = \int dx\, f(x) P(x)$$

(5)

og staðalfrávik

$$\sigma_x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$$

Ef óháðar breytur $\langle uv \rangle = \langle u \rangle \langle v \rangle$

Tvíliðadreifing kemur oft fyrir

Tilraun með tveimur niðurstöðum (óháðum)

A með líkindum p

B —||— $1-p$

Líkindadreifing n-tilrauna er þá fyrir k-summu A

$$P(n,k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}$$

allar mögulegar umraðanir

(6)

vegna tvíliðasetningarinnar

$$(x+y)^n = \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} x^k y^{n-k}$$

$$\begin{cases} x = p \\ y = 1-p \\ x+y = 1 \end{cases}$$

fæst að

$$\sum_{k=1}^{n} P(n,k) = 1$$

óháðar tilraunir

$$\rightarrow \begin{cases} \langle k \rangle = np \\ \sigma_k^2 = \langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2 = np(1-p) \end{cases}$$

→ hlutfallslegt staðalfrávik minnkar með vaxandi n

$$\frac{\sigma_k}{\langle k \rangle} = \sqrt{\frac{(1-p)}{np}} \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(7)

Hitastig og vogi Boltzmanns (safneðlisfræði)

Tvö stórsæ kerfi snertast → varmi flæðir frá því heitara til þess kaldara, nema orku sé til kostað

Ef enginn varmi flæðir eru þau í varmajafnvægi

⟷ við sama hitastig

$\boxed{\text{Thermalization} \longleftrightarrow \;?}$

0.-lögmálið

> Tvö kerfi, sitthvort í varmajafnvægi við það þriðja eru einnig í varmajafnvægi

(8)

Stór- og smásæ ástönd

Dæmi: Kassi með 100 peningum

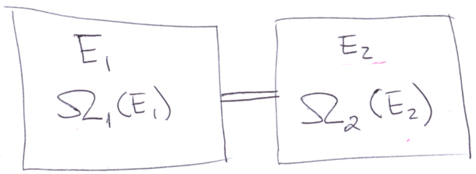
Stórsæ ástönd				Smásæ ástönd
⋮				
1:	50 kr.	50 ♙	⟷	$\binom{100}{50} \sim 10^{29}$
2:	53 kr	47 ♙	⟷	$\binom{100}{53} \sim 8 \cdot 10^{28}$
3:	90 kr	10 ♙	⟷	$\binom{100}{90} \sim 2 \cdot 10^{13}$
4:	100 kr	0 ♙	⟷	$\binom{100}{100} = 1$

ekki öll jafn líkleg — öll jafn líkleg

> Stórsætt ástand með flest smásæ ástönd er líklegast

9

Tvö kerfi sem leyfa varmaflutning milli sín



$E = E_1 + E_2$

* Heildarkerfið er með $\Omega_1(E_1)\cdot\Omega_2(E_2)$ smásæ ástönd, öll jafn líkleg
* Kerfið skiptir stöðugt um smásætt ástand
* Á nógu löngum tíma ferðast kerfið um allt smásæja ástandarúmið og eyðir jafnlöngum tíma á hverju þeirra

Ergotic hypothesis

10

Líklegasta stórsæja ástandið hefur flest smásæ ástönd

$$\frac{d}{dE_1}\left\{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)\right\} = 0$$

E_1 og E_2 eru háðar breytur því $E = E_1 + E_2$ fasti

$$\Omega_2(E_2)\frac{d\Omega_1(E_1)}{dE_1} + \Omega_1(E_1)\frac{d\Omega_2(E_2)}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1} = 0$$

$$dE_1 = -dE_2 \longrightarrow \frac{dE_2}{dE_1} = -1$$

$$\frac{1}{\Omega_1}\frac{d\Omega_1}{dE_1} - \frac{1}{\Omega_2}\frac{d\Omega_2}{dE_2} = 0$$

Jafngildir því að

$$\frac{d\ln\Omega_1}{dE_1} = \frac{d\ln\Omega_2}{dE_2}$$

Stærð einungis háð breytum í 1 er jöfn samsvarandi stærð í 2

11

Líklegasta stórsæja ástandið leiðir til þess að frekari orka flæðir ekki milli 1 og 2 þau eru í jafnvægi og stigreiningin á hitastigi

$$\boxed{\frac{1}{k_BT} = \frac{d\ln\Omega}{dE}}$$

tölfræðileg stigr.

fellur að stigreiningunni frá varmafræði

Höfum $T_1 = T_2 = T$ $\qquad \frac{1}{k_BT} = \beta$

$k_B = 1.3807\cdot 10^{-23}$ J/K

Við höfum ekki fjallað enn um óreiðu S

$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{NV} = \frac{1}{T}$, en Planck notaði niðurstöðurnar hér til að skrifa

$$\boxed{S = k_B\ln\Omega}$$

$k_B = 8.617\cdot 10^{-5}\ \frac{eV}{K}$

Ekkert S_0 ....

1

Söfn (Gibbs)

Hugsum okkur söfn smásærra ástanda, sem kerfi í stórsæju ástandi getur verið í

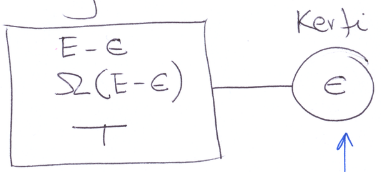
1 Litla kórsafnið, öll við sömu orku

2 Kórsafnið, orkan breytileg
Ákveður T

3 Stóra kórsafnið, orka og eindafjöldi breytileg
Ákveður T, og efnamættið μ

Athugum Kórsafnið (þá höfum við T)

Geymir ← hér varmageymir



Gerum ráð fyrir smáu kerfi. Fyrir hvert orkugildi ϵ er aðeins eitt smásætt ástand $\to \Omega = 1$

Líkindin fyrir kerfi með orku ϵ eru

$$P(\epsilon) \sim \Omega(E-\epsilon)\cdot 1 \qquad \epsilon \ll E$$

$$\to \ln\Omega(E-\epsilon) = \ln\Omega(E) - \frac{d\ln\Omega(E)}{dE}\cdot\epsilon + \dots$$

Taylorliðun

notum $\frac{1}{k_BT} = \frac{d\ln\Omega}{dE}$

$$\to \ln\Omega(E-\epsilon) = \ln\Omega(E) - \frac{\epsilon}{k_BT} + \dots$$

$$\to \Omega(E-\epsilon) = \Omega(E)\,e^{-\frac{\epsilon}{k_BT}}$$

hitastig geymis

Líkindi þess að orka kerfisins sé ϵ eru

$$\boxed{P(\epsilon) \sim e^{-\frac{\epsilon}{k_BT}}}$$

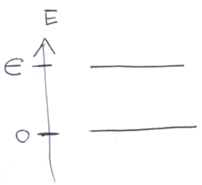
ræðst af hlutfalli $\frac{\epsilon}{k_BT}$

Sígild Boltzmann dreifing eða kórdreifing

$$P(E_r) = \frac{e^{-\frac{E_r}{k_BT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_BT}}}$$

líkindi þess að kerfið sé í smásæja ástandinu r

Dæmi: Tvístiga kerfi



Hver er meðal orka kerfisins?
Meðal sætni ástandanna

$$P(0) = \frac{1}{1+e^{-\beta\epsilon}}, \qquad P(\epsilon) = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}$$

Tökum eftir að $P(0) \geq P(\epsilon)$

þegar $T \to \infty \to P(0) = P(\epsilon) = \frac{1}{2}$

$$\langle E\rangle = \sum_i E_i P(E_i) = \frac{\epsilon\, e^{-\beta\epsilon}}{1+e^{-\beta\epsilon}}$$

$T \to 0 \Rightarrow \beta\epsilon \gg 1 \Rightarrow \langle E\rangle \to 0$

Lægra ástandið setið

$T \to \infty \Rightarrow \beta\epsilon \ll 1 \Rightarrow \langle E\rangle \to \frac{\epsilon}{2}$

Jöfn sætni
viðsnúningur
verður aldrei í
jafnvægi

Efnahvarf með þröskuld 0,5 eV

Líkindi þess eru $\exp\left\{-\frac{E_{act}}{k_BT}\right\}$

Skoðum herbergishita, $T = 300\,K$
og athugum hvað gerist ef það
er við $\Delta T = 10\,K$

Athugum því hlutfallið

$$\frac{\exp\left\{-\frac{E_{act}}{k_BT}\right\}}{\exp\left\{-\frac{E_{act}}{k_B(T+\Delta T)}\right\}} = \exp\left\{-\frac{E_{act}}{k_B}\left(\frac{1}{T+\Delta T} - \frac{1}{T}\right)\right\}$$

$$= \exp\left\{+\frac{E_{act}}{k_BT}\left(\frac{\Delta T}{T+\Delta T}\right)\right\}$$

$$= \exp\left\{ \frac{0{,}5\,\mathrm{eV}}{8.617\cdot 10^{-5}\,\frac{\mathrm{eV}}{K}\;300K}\;\frac{10K}{310K} \right\} \sim 1{,}87$$

smá hökkun á T skiptir máli

Hvernig notum við Boltzmanndreifinguna

Stökkvum aðeins í 20. kafla þó svo okkur skorti þekking á varmafræðilegum stærðum

Fáum þannig ástæðu til að kynna okkur betur varmafræði og sjáum afl safneðlisfræðinnar

Kórsumman

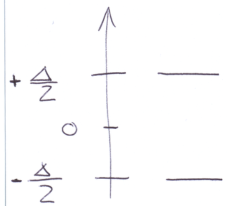
(einnar eindar framsetn)

$$\boxed{Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha}}$$

Allar varmafræðilegar upplýsingar eru faldar í henni

Nokkur kerfi

Tvístiga kerfið



$$\boxed{Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = e^{\frac{\beta\Delta}{2}} + e^{-\frac{\beta\Delta}{2}} = 2\cosh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)}$$

Hreintóna sveifill

$E_\alpha = \hbar\omega(\alpha + \frac{1}{2})$ fyrir $\alpha = 0, 1, 2, \dots$

$$Z = \sum_{\alpha=0}^{\infty} e^{\beta E_\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \exp\left\{-\beta\hbar\omega(\alpha+\tfrac{1}{2})\right\}$$

$$= e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{\alpha=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^\alpha$$

$$= \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

N-stiga kerfi

Orkurófið er $0, \hbar\omega, 2\hbar\omega, \dots (N-1)\hbar\omega$

(afskorinn hreintóna sveifill hliðraður um $\frac{1}{2}\hbar\omega$)

$$Z = \sum_\alpha e^{-\beta E_\alpha} = \sum_{\alpha=0}^{N-1} e^{-\beta\hbar\omega\alpha} = \frac{1 - e^{-N\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Snúður

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad \text{margfeldni } 2J+1$$

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left\{-\frac{\beta\hbar^2 J(J+1)}{2I}\right\}$$

Hvernig finnum við innri orkuna? (10)

$$U = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Körsumman Z

og $\boxed{\sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{dZ}{d\beta}}$

$$\rightarrow \boxed{U = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d\ln Z}{d\beta}}$$

Óreiðan S (11)

Leiðum síðar út jöfnu Gibbs fyrir S

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

með líkindunum $P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$ → $\sum_i P_i = 1$

$$\rightarrow \ln P_i = -\beta E_i - \ln Z$$

$$\rightarrow S = k_B \sum_i P_i(\beta E_i + \ln Z) = k_B(\beta U + \ln Z)$$

$$\rightarrow \boxed{S = k_B(\beta U + \ln Z) = \frac{U}{T} + k_B \ln Z}$$

Helmholtz fallið F (12)

$$\boxed{\begin{aligned} F &= U - TS = -k_B T \ln Z \\ \text{eða} \quad Z &= e^{-\beta F} \end{aligned}}$$

Varmafræði

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k_B \ln Z + k_B T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

Síðan má nota $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ eða $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

$$\rightarrow \boxed{C_V = k_B T\left\{2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2}\right)_V\right\}}$$

Þrýstingur (13)

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = k_B T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$$

Vermi H

$$H = U + pV = k_B T\left\{T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T\right\}$$

Fall Gibbs

$$G = F + pV = k_B T\left\{-\ln Z + V\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T\right\}$$

Skoðum dæmi áður en við dýfum okkur í varmafræðina til að skilja meðalstærðir hennar og tilgang þeirra

Tvístiga kerfi

(1)

E: $\Delta/2$, 0, $-\Delta/2$

Körsumma $\quad Z = 2\cosh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)$

Innri orkan

$$U = -\frac{d}{d\beta}(\ln Z) = -\frac{2\frac{\Delta}{2}\sinh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)}{2\cosh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)}$$

$$= \boxed{-\frac{\Delta}{2}\tanh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)}$$

Varmarýmd

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = k_B\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)^2\frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)}$$

$$= \boxed{k_B\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)^2 \operatorname{sech}\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)}$$

(2)

Helmholtz fallið

$$F = -k_B T\ln Z = -k_B T\ln\left\{2\cosh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)\right\}$$

og óreiðan

$$S = \frac{U-F}{T} = -\frac{\Delta}{2T}\tanh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right) + k_B\ln\left\{2\cosh\left(\frac{\beta\Delta}{2}\right)\right\}$$

Hreintóna sveifill

$$Z = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$U = -\frac{d}{d\beta}\ln Z = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$= \boxed{\hbar\omega\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right\}}$$

(3)

$$\rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \boxed{k_B(\beta\hbar\omega)^2\frac{e^{\beta\hbar\omega}}{\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right)^2}}$$

Ef $\beta\hbar\omega \ll 1$ þ.e. $T \rightarrow \infty$

$$\left(e^{\beta\hbar\omega}-1\right) = \left(1+\beta\hbar\omega+\cdots-1\right) \approx \beta\hbar\omega$$ aðfelluform

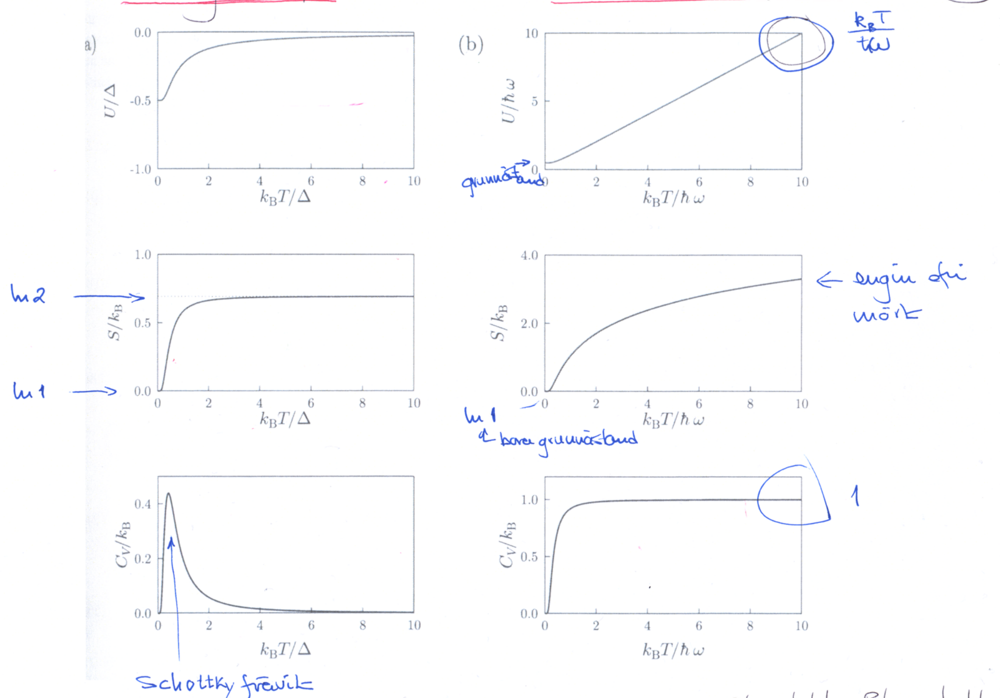
$$\rightarrow \boxed{\lim_{T\to\infty} C_V = k_B} \quad \text{og} \quad \boxed{U \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \approx k_B T}$$

$$F = -k_B T\ln Z = \boxed{\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T\ln\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)}$$

$$S = \frac{U-F}{T} = \boxed{k_B\left\{\frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} - \ln\left(1-e^{-\beta\hbar\omega}\right)\right\}}$$

(4)

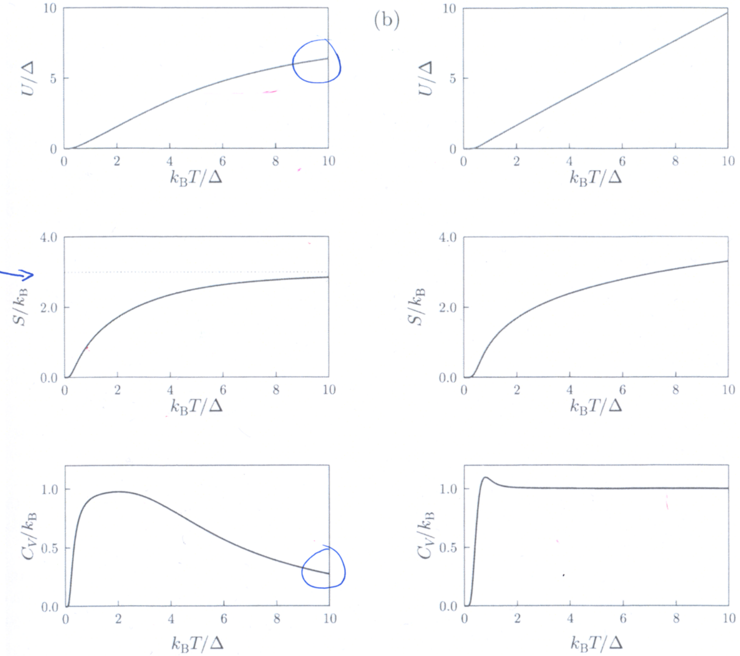
Tvístiga kerfi $\qquad$ Hreintóna sveifill



Blundell + Blundell

2D-stiga kerfi — tvíatómasameind-snúningar

efri ódfella



Blundell + Blundell

Tví atóma sameindin - snúningar

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta\Delta J(J+1)}$$

fyrir hátt T, lítið $\beta\Delta$ má nálga

$$\simeq \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\beta\Delta J(J+1)} dJ$$

$$= \int_0^{\infty} dJ \left\{ \frac{d}{dJ} e^{-\beta\Delta J(J+1)} \right\} \left(-\frac{1}{\beta\Delta}\right)$$

$$= -\left\{ \frac{1}{\beta\Delta} e^{-\beta\Delta J(J+1)} \Big|_0^{\infty} \right\} = \frac{1}{\beta\Delta}$$

og tí

$$\boxed{U = -\frac{d}{d\beta}\ln Z = \frac{1}{\beta} = k_B T}$$

$$\rightarrow \boxed{C_V = k_B}$$

fyrir hátt T

Roknirnar eru vel samleiknar og hógt at summera tølulega

Grunn hugmyndin

Nota kórsummuna

$$\boxed{Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha}}$$

Reikna ástandsføllini (functions of state)

↓

t.d.

U, F

S, p, H, G

C_V ......

Bera saman $k_B T$ og „Δ"

Ef $k_B T << \Delta_1$ man kerfið sitja í grunnástandinum

Ef $k_B T >> \Delta_n$ fyri øll n tá eru øll ástøndini við jafna sæti

Ef $N \to \infty$ og $k_B T >> \Delta_n$ tá vex $\langle E \rangle \sim T$

Óháðir pættir í orkurófi

Til dømis svingingar og tilringingar fyri tví atóma sameindina

$$E_{..nJ} = E_{..} + \hbar\omega(n+\tfrac{1}{2}) + \Delta J(J+1)$$

Tá er kórsumman

$$Z = \sum_{..} \sum_n \sum_J \exp\{-\beta E_{..} - \beta\hbar\omega(n+\tfrac{1}{2}) - \beta\Delta J(J+1)\}$$

$$= \sum_{..} e^{-\beta E_{..}} \sum_n \exp\{-\beta\hbar\omega(n+\tfrac{1}{2})\} \sum_J \exp\{-\beta\Delta J(J+1)\}$$

$$= \boxed{Z_{..} \cdot Z_n \cdot Z_J}$$

margfeldi kórsummanna fyri hvønn part

Meðseglun

(9)

$\frac{1}{2}$-tölu spuni í ytra segulsviði

$|\uparrow\rangle$ með orku $+\mu_B B$

$|\downarrow\rangle$ —||— $-\mu_B B$

Spuni samsíða eða andsamsíða $\bar{B} = B\hat{z}$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$, $E = -\bar{m}\cdot\bar{B}$

Fyrir rafeind með hleðslu $-e$ er $\uparrow$ andsamsíða segulvæginu $\bar{m}$.

$$Z_1 = \exp\{\beta\mu_B B\} + \exp\{-\beta\mu_B B\} = 2\cosh(\beta\mu_B B)$$

Hugsum okkur N óháða spuna

spunarnir víxlverkast ekki hér

$$\rightarrow Z_N = Z_1^N$$

(10)

Greinilega er ástandið $\cdots\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow\cdots$ ekki líklegt þó orkulega hagkvæmt

Væntanlega eru mjög mörg ástönd með heildarspuna ~ 0

$$F = U - TS$$

vaxandi vægi með vaxandi T

skiptir miklu máli þegar T er lítið

$$F = -k_B T \ln Z_N = -N k_B T \ln\{2\cosh(\beta\mu_B B)\}$$

$$m = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T = N\mu_B \tanh(\beta\mu_B B)$$

(11)

Seglun $\quad M = \frac{m}{V} = \frac{N\mu_B}{V}\tanh(\beta\mu_B B)$

Viðtak fyrir lítið segulsvið þegar $\beta\mu_B B \ll 1$ og $\tanh x \approx x$ fæst

$$M \simeq \frac{N\mu_B}{V}\beta\mu_B B = \mu_B\left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$$

$\boxed{\bar{B} = \mu_0(\bar{H} + \bar{M})}$, og fyrir veika meðseglun $(M \simeq \chi H)$, $\chi \ll 1$

$$\rightarrow B \simeq \mu_0(1+\chi)H \simeq \mu_0\frac{1+\chi}{\chi}M \simeq \frac{\mu_0 M}{\chi}$$

$$\chi \simeq \frac{N}{V}\frac{\mu_0\mu_B^2}{k_B T}$$

Lögmál Curie

$$\chi \sim \frac{1}{T}$$

(12)

Ef $\quad M \simeq \mu_B\left(\frac{N}{V}\right)\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)$

$$\rightarrow m = VM \simeq \mu_B N\frac{\mu_B B}{k_B T} = \mu_B N \mu_B \beta B$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{m}{\mu_B N} = \beta\mu_B B}$$

þar sem Lögmál Curie er í lagi

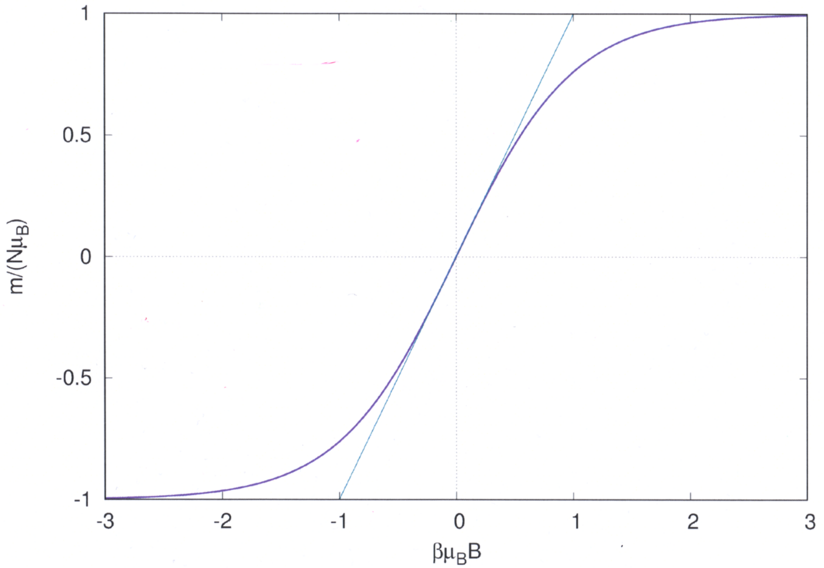
annars

$$\boxed{\frac{m}{\mu_B N} = \tanh(\beta\mu_B B)}$$

teiknum

Engin seglun (eða segulvægi) án ytra sviðs B

(13)



(1)

Dreifing Maxwells og Boltzmanns

Gerum ráð fyrir mjög smáum atómum (kerfi), sem rekast ekki á en eru í varmajafnvægi við öll hin atómin (geymir) í ílátinu

Engin víxlverkun atóma
→ aðeins hreyfiorka

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left\{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right\}$$

Hraðadreifing: Hlutfall atóma eða sameinda með hraða milli v_x og $v_x + dv_x$ er $g(v_x)dv_x$

Boltzmann →

$$\boxed{g(v_x) \sim \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right\}}$$

(2)

Stöðlum dreifinguna

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right\} = \sqrt{\frac{\pi}{m/(2k_BT)}} = \sqrt{\frac{2\pi k_BT}{m}}$$

$$\rightarrow \boxed{g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}\exp\left\{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right\}}$$

báðar áttir

Reynum meðaltöl

$$\langle v_x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x\, v_x\, g(v_x) = 0 \qquad \text{(oddstætt fall)}$$

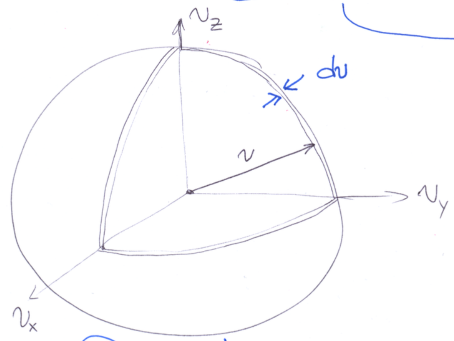
$$\langle |v_x|\rangle = 2\int_{0}^{\infty} dv_x\, v_x\, g(v_x) = \sqrt{\frac{2k_BT}{\pi m}}$$

(3)

$$\langle v_x^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x\, v_x^2\, g(v_x) = \frac{k_BT}{m}$$

Meðal ferð sameindanna (speed)

Á bilinu $v \to v + dv$ rúmmál $4\pi v^2 \cdot dv$



Hraðarúmið

→ Ferðardreifing

$$\boxed{f(v)dv \sim v^2 dv\, e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}}$$

Stöðlum $$\int_0^\infty dv\, v^2 \exp\left\{-\frac{mv^2}{2k_BT}\right\} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{m/(2k_BT)^3}}$$

$$\boxed{f(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2k_BT}\right)^{3/2} v^2 dv \exp\left\{-\frac{mv^2}{2k_BT}\right\}}$$

Maxwell-Boltzmann dreifing hraða

Meðaltöl

$$\langle v\rangle = \int_0^\infty dv\, v f(v) = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$$

$$\langle v^2\rangle = \int_0^\infty dv\, v^2 f(v) = \frac{3k_BT}{m}$$

Samræmi

Áður sást $\langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle = \frac{3k_BT}{m}$

sem fellur saman við $\langle v^2\rangle = \frac{3k_BT}{m}$

Tökum líka eftir að

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$$

Meðalorkan

$$\langle E_{KE}\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}k_BT$$

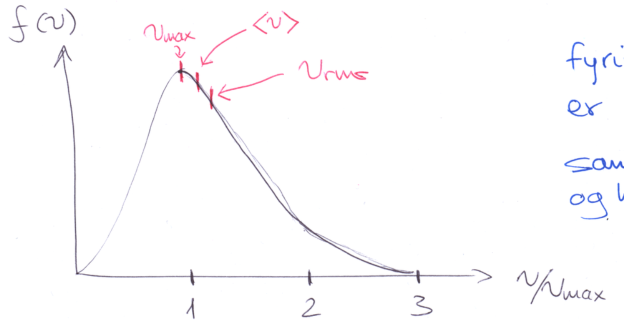
finnum síðar á annan hátt

Hágildi f(v)

Finnum með $\frac{df}{dv} = 0 \rightarrow v_{max} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$

Því fæst $v_{max} < \langle v\rangle < v_{rms}$

$$\left\{ \sqrt{2} < \sqrt{\frac{8}{\pi}} < \sqrt{3} \right\}$$



fyrir N_2 við $T = 300K$ er $v_{rms} \approx 500$ m/s

sama stærðargráða og hljóðhraðinn

Þrýstingur

Þrýstingur p rúmmáls gas V með N sameindum er háður hitastigi T í gegnum ástandsjöfnu

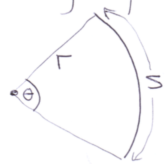
$$p = f(T, V, N)$$

Viljum skilja hér hvernig við getum leitt líkum að jöfnunni fyrir kjörgas

$$pV = Nk_BT$$

Rúmhorn

Fyrir venjulegt horn $\theta = \frac{S}{r}$



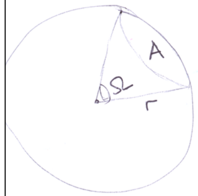
Heill hringur $2\pi = \frac{2\pi r}{r}$

2

Til er rúmhorn

$$\Omega = \frac{A}{r^2} \quad \rightarrow \quad \text{stærsta rúmhornið er} \quad 4\pi = \frac{4\pi r^2}{r^2}$$

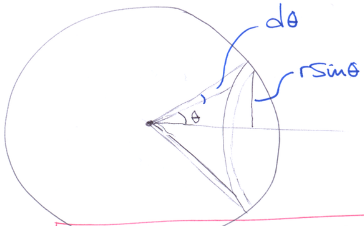
A_{max}



Fjöldi sameinda í vissa átt á vissri ferð

Hluti sameinda sem ferðast í $d\Omega$ er $\frac{d\Omega}{4\pi}$

rúmhornið milli θ og $\theta + d\theta$



$$d\Omega = \frac{2\pi \cdot r\sin\theta \cdot r d\theta}{r^2} = 2\pi \sin\theta d\theta$$

ferðadreif.

$$\rightarrow \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{2}\sin\theta \cdot d\theta$$

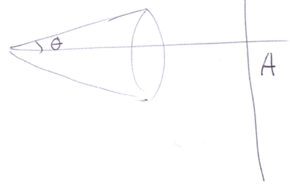
$\frac{N}{V}$

→ þéttleiki sameinda með $v \in [v, v+dv]$ og $\theta \in [\theta, \theta + d\theta]$ $\quad n f(v) dv \frac{1}{2} \sin\theta d\theta$

3

Hugsum okkur rúmhornið mælt um normalvigur veggs

Veggur rúmmálið sem hittir þvert á vegginn



$$A v dt \cdot \cos\theta$$

→ fjöldi sameinda sem hittir á vegginn á dt

$$A v dt \cos\theta \, n f(v) dv \frac{1}{2}\sin\theta d\theta$$

→ fjöldi sameinda sem skellur á einingarfleti veggsins á tímaeiningu

$$\boxed{v \cos\theta \, n f(v) dv \frac{1}{2} \sin\theta d\theta}$$

4

Reiknum þrýsting á vegg íláts

Sérhver sameind sem skellur á vegginn verður fyrir skriðþungabreytingu, þvert á hann

atlægi

$$2mv\cos\theta$$

$$\rightarrow p = \int_0^\infty dv \int_0^{\pi/2} d\theta \left(\underbrace{v\cos\theta \cdot n f(v) \frac{1}{2}\sin\theta}\right)(2mv\cos\theta)$$

fjöldi sameinda sem skellur á flatareiningu og tímaeiningu undir horni θ með ferð v

$\frac{1}{3}$

$$= mn \int_0^\infty dv \, v^2 f(v) \int_0^{\pi/2} d\theta \cos^2\theta \sin\theta = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$$

5

$N = nV$

fjöldi sameinda

þéttleiki -||-

rúmmál kerfis

$$\rightarrow pV = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle$$

Áður fékkst $\langle v^2 \rangle = \frac{3k_BT}{m}$

$$\rightarrow \boxed{pV = N k_B T}$$

ástandsjafna kjörgass

Jafngilt

$$p = \frac{N}{V} k_B T = n k_B T$$

fjöldi móla

fjöldi sameinda í móli

eða

$$pV = N k_B T = (n_m N_A) k_B T$$

$$= n_m (N_A k_B) T = n_m R T$$

$R = 8.314 \frac{J}{Km}$

$\boxed{pV = Nk_BT}$ p er óháður massa sameinda! (6)

Tengsl þrýstings og hreyfiorku

Ein sameind með ferð v
hefur hreyfiorku

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

heildar hreyfiorka á einingarrúmmál

$$u = n\int_0^\infty dv\, \frac{1}{2}mv^2 f(v) = \frac{1}{2}nm\langle v^2\rangle$$

áður fékkst $p = \frac{1}{3}nm\langle v^2\rangle$

$$\longrightarrow \boxed{p = \frac{2}{3}u}$$

Lögmál Daltons (7)

Blanda gasa í varmajafnvægi

þéttleiki gass i

$$p = nk_BT = \left\{\sum_i n_i\right\}k_BT$$

Hlutþrýstingur gass i

$$= \sum_i n_i k_BT = \sum_i p_i$$

Útsveim sameinda (Effusion)

Leki úr íláti um smátt gat

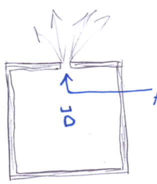
Lítill leki sem breytir ekki jafnvægisástandi gassins

hraðinn er $\sim \frac{1}{\sqrt{m}}$

Stærð gatsins verður að vera miklu smærri en meðalfjarlægðin λ milli árekstra

Flæði (8)

$$\text{flæði sameinda} = \frac{\text{fjöldi sameinda}}{\text{flötur} \times \text{tími}} = \Phi$$



notum því: fjöldi sameinda á einingar flöt og tíma, stefnu og ferð

$$v\cos\theta\, n f(v)\,dv\, \frac{1}{2}\sin\theta\, d\theta$$

$$\Phi = \int_0^\infty dv \int_0^{\pi/2} d\theta\, v\cos\theta \cdot n f(v)\, \frac{1}{2}\sin\theta$$

$$= \frac{n}{2}\int_0^\infty dv\, v f(v) \overbrace{\int_0^{\pi/2} d\theta \cos\theta \sin\theta}^{1/2} = \frac{1}{4}n\langle v\rangle$$

$$\longrightarrow \boxed{\Phi = \frac{1}{4}n\langle v\rangle}$$

(9)

notum $p = nk_BT \longrightarrow n = \frac{p}{k_BT}$

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$$

$$\longrightarrow \boxed{\Phi = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_BT}}}$$

eins og lögmál Grahams segir fyrir (reynslulögmál)

fjöldi sameinda sem sleppur á einingartíma er útsveimshraðinn (effusion rate)

$$\Phi A = \frac{pA}{\sqrt{2\pi m k_BT}}$$

Ef $D \ll \lambda$ þá verður engin (thermalization, varmajöfnun) við gatið → líklegra að sameindir með háan hraða sleppi

Útstreymi, $D \ll \lambda$, → ekki dreifing Maxwells-Boltzmanns fyrir sameindirnar sem streyma út

líkindi þess að sameind hitti á gatið

$$\sim v\cos\theta \, n f(v)\,dv \, \tfrac{1}{2}\sin\theta \, d\theta$$

$$\sim v f(v)$$

ekki jafnmiklar líkur fyrir öll gildi á v

→ útstreymið leiðir til ferðardreifingar

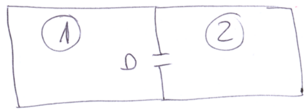
$$\sim v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$$

fyrir gas í jafnvægi er meðalorkan (hreyfiorkan)

$$\tfrac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \tfrac{3}{2}k_BT$$

en í útstreymi

$$\boxed{\langle E_k\rangle = \tfrac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \tfrac{1}{2}m\frac{\int_0^\infty dv\, v^2 v^3 e^{-\frac{mv^2}{k_BT}}}{\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{k_BT}}} = \tfrac{1}{2}m\left(\frac{2k_BT}{m}\right)\frac{\int_0^\infty du\, u^2 e^{-u}}{\int_0^\infty du\, u e^{-u}} = 2k_BT}$$



Ef $D \gg \lambda$ → jafnvægi $p_1 = p_2$

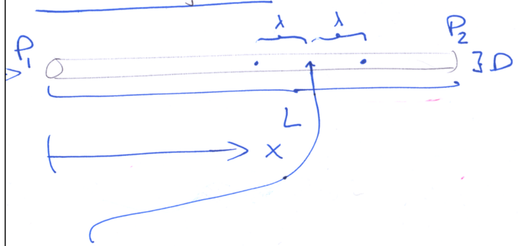
Ef $D \ll \lambda$ → jafnvægi þegar $\Phi_1 = \Phi_2$

En

$$\Phi = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_BT}} \longrightarrow \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}}$$

Knudsen hrifin

Knudsen flæði



Langt rör með lágum þrýstingi (flestir árekstrar við pípuvegg)

→ $\lambda \gg D$

Notum $\Phi = \frac{1}{4}n\langle v\rangle$

frá síðasta árekstri

að næsta árekstri (, en D?)

$$\Phi \simeq \frac{\langle v\rangle}{4}\{n(x-D) - n(x+D)\}$$

$$p = \tfrac{1}{3}nm\langle v^2\rangle$$

$$\Phi(x) \simeq \frac{3}{4m}\frac{\langle v\rangle}{\langle v^2\rangle}\underbrace{\{p(x-D) - p(x+D)\}}_{\simeq -2D\frac{dp}{dx}}$$

Φ verður að vera fast eftir pípunni (samfella) í stöðugu ástandi

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p_2 - p_1}{L}$$

→ Massaflæðið $\dot{M} = m\Phi A = m\Phi\frac{\pi D^2}{4}$

því fast að

$$\dot{M} \simeq \frac{3}{8}\underbrace{\frac{\langle v\rangle}{\langle v^2\rangle}}_{\frac{8}{3\pi\langle v\rangle}}\pi D^3\frac{p_1 - p_2}{L}$$

$$\rightarrow \dot{M} \simeq \frac{D^3}{\langle v\rangle}\frac{p_1 - p_2}{L} = D^3\sqrt{\frac{\pi m}{8k_BT}}\,\frac{p_1 - p_2}{L}$$

1

Meðal fjarlægð milli árekstra

V_{rms} fyrir O_2 og N_2 ~ 500 m/s við $T = 300K$

Árekstrar ⟷ skammtafyrirbæri

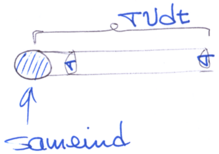
Sígild nálgun fyrir þunnt kjörgas

* fáir árekstrar sameinda
* Eftir árekstur er hraðinn slembistærð
* Engin víxlverkun sameinda → árekstrar um stórt horn algengastir

* þversnið, meðalfjarlægð milli árekstra, og tími

2

Árekstrarþversnið σ. Ef sameindir eru innan $\sigma V dt$



þá verður árekstur á dt

líkindi áreksturs ~ $n\sigma V dt$ (þéttleiki gass)

$P(t)$: líkindi þess að sameind hafi ekki orðið fyrir árekstri á bilinu $[0,t]$

$$P(t+dt) = P(t) + \frac{dP}{dt}dt + \cdots \quad \text{Taylor liðun}$$

Einnig er ljóst

$$P(t+dt) = P(t)\underbrace{\{1 - n\sigma V dt\}}_{\text{líkindi að ekki verði árekstur á tímanum } dt}$$

$$\frac{dP}{dt} = -n\sigma V P \rightarrow \boxed{\frac{1}{P}\frac{dP}{dt} = -n\sigma V}$$

3

Enginn árekstur klukkan $t=0$ → $P(0) = 1$

þá fæst lausn

$$P(t) = \exp\{-n\sigma V t\}$$

Enginn árekstur til klukkan t, en síðan árekstur á dt

$$e^{-n\sigma V t} n\sigma V dt$$

er þegar staðlað því

$$\int_0^\infty dt\, e^{-n\sigma V t} n\sigma V = 1$$

Meðal tími milli árekstra

$$\tau = \int_0^\infty dt\, t\, e^{-n\sigma V t} n\sigma V = \frac{1}{n\sigma V}$$

4

því fæst $\boxed{\tau = \frac{1}{n\sigma V}}$

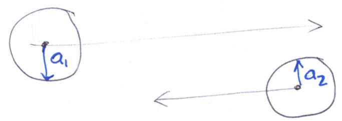
Árekstrarþversnið

Gerum ráð fyrir hörðum kúlum með geisla a

Hugsum okkur tvær kúlur með geisla a_1 og a_2

þær rekast á ef fjarlægð þeirra $b < a_1 + a_2$

árekstrarþversnið $\sigma = \pi(a_1+a_2)^2$



Ef $a_1 = a_2$ ⟶ $\sigma = \pi d^2$, $d = 2a$

Meðal fjarlægð milli árekstra

$$\lambda = \langle v\rangle \tau = \frac{\langle v\rangle}{n\sigma v}$$

En hvaða $\langle v\rangle$?

þurfum innbyrðis hraða $\quad \bar{v}_r = \bar{v}_1 - \bar{v}_2$

$$v_r^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2\bar{v}_1\cdot\bar{v}_2$$

$$\langle v_r^2\rangle = \langle v_1^2\rangle + \langle v_2^2\rangle = 2\langle v^2\rangle$$

þurfum $\langle v_r\rangle$, en höfum $\langle v_r^2\rangle$

Notum $\quad \langle v_r\rangle \simeq \sqrt{\langle v_r^2\rangle} \approx \sqrt{2}\langle v\rangle \quad \longrightarrow \quad \boxed{\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma}}$

5

Eða notum $\quad p = nk_BT$

$$\longrightarrow \lambda = \frac{k_BT}{\sqrt{2}\, p\sigma}$$

þess vegna þunnt gas

N_2 við $T = 300K$, $\quad p \approx 10^5\,\text{Pa}$, $\quad \pi d^2 \approx 4.3\cdot 10^{-19}\,\text{m}^2$

$$n = \frac{p}{k_BT} \sim 2\cdot 10^{25}\,\text{m}^{-3}$$

$$\longrightarrow \lambda = 6.8\cdot 10^{-8}\,\text{m}$$

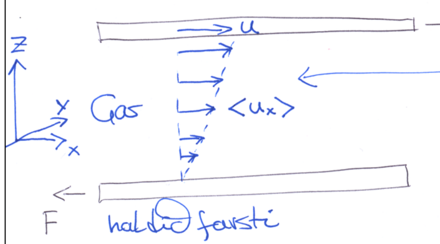
stutt – langt ?

6

Flutningseiginleikar gasa

Flutningur er alltaf ójafnvægi
Skoðum sístætt ástand (steady state)

* Seigja (skriðþungi)
* Varmaleiðni (varmi)
* Sveimi (eindir)



setur upp hraðastigul $\quad \frac{d\langle u_x\rangle}{dz}$

Þinurinn τ_{xz} lýsir sker- eða skúfspennunni

$$\tau_{xz} = \eta \frac{d\langle u_x\rangle}{dz}$$

Seigjan

1

Eining η er Pa·s $\left(\frac{N}{m^2}s\right)$, vídd $[\eta] \sim \frac{ML}{TL^2}T = \frac{M}{L}$ 2

skriðþungaflæði $\quad \Pi_z = -\eta \frac{\partial\langle u_x\rangle}{\partial z}$
á móti stiglinum

fjöldi sameinda sem stefna á einingarflöt/s

$$v\cos\theta \cdot n f(v)dv\, \tfrac{1}{2}\sin\theta \cdot d\theta$$

með stefnu θ miðað frá z-ás. Þær hafa ferðast
$\lambda\cos\theta$ samsíða z-ás frá síðasta árekstri
Á þeirri leið hefur $\langle u_x\rangle$ aukist um

$$\frac{\partial\langle u_x\rangle}{\partial z}\lambda\cos\theta$$

og sameind á leið upp dregur úr skriðþunganum
sem nemur

$$-m\left(\frac{\partial\langle u_x\rangle}{\partial z}\right)\lambda\cos\theta$$

3

því er heildar stríðþunga flutningurinn (p_x) um flöt þvert á z-ás

$$\Pi_z = \int_0^\infty dv \int_0^\pi d\theta \; v\cos\theta \, n f(v) \frac{1}{2}\sin\theta \, m\left(-\frac{\partial\langle u_x\rangle}{\partial z}\right)\lambda\cos\theta$$

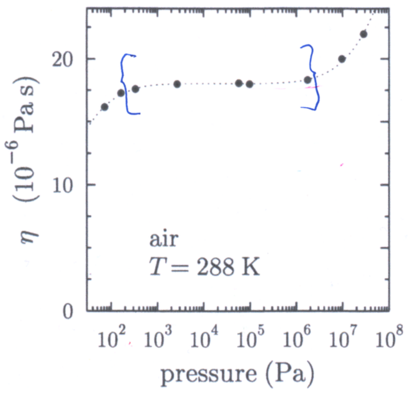
$$= \frac{1}{2} n m\lambda \int_0^\infty dv\, v f(v)\left(-\frac{\partial\langle u_x\rangle}{\partial z}\right)\int_0^\pi d\theta \cos^2\theta\sin\theta$$

$$= -\frac{1}{3} n m \lambda \langle v\rangle\left(\frac{\partial\langle u_x\rangle}{\partial z}\right)$$

$$\Pi_z = -\eta \frac{\partial\langle u_x\rangle}{\partial z}$$

$$\to \boxed{\eta = \frac{1}{3} n m\lambda\langle v\rangle}$$

4



Blundell og Blundell

$\lambda \approx \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma} \sim \frac{1}{n}$

$\to$ η er óháð n

og við fast T er η því óháð p

$\{p = n k_B T\}$

Ef η er óháð n þá er η aðeins háð T í gegnum $\langle v\rangle$

$\to \eta \sim \sqrt{T}$

$\boxed{\eta \text{ vex með } T}$ öfugt við flesta vökva

5

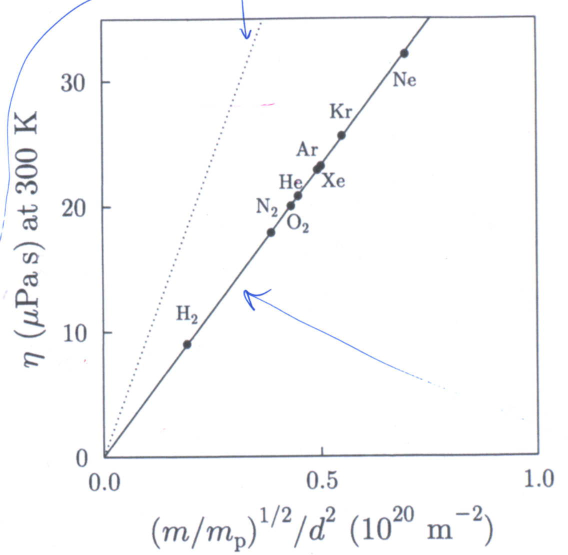
$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma}$

$\sigma = \pi d^2$

$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$

$$\boxed{\eta = \frac{2}{3\pi d^2}\sqrt{\frac{mk_BT}{\pi}}}$$

$\eta \sim \frac{\sqrt{m}}{d^2}$



þurfum að uppfylla $L \gg \lambda \gg d$

$\eta = \frac{1}{3} n m\lambda\langle v\rangle$

ekki alveg réttur

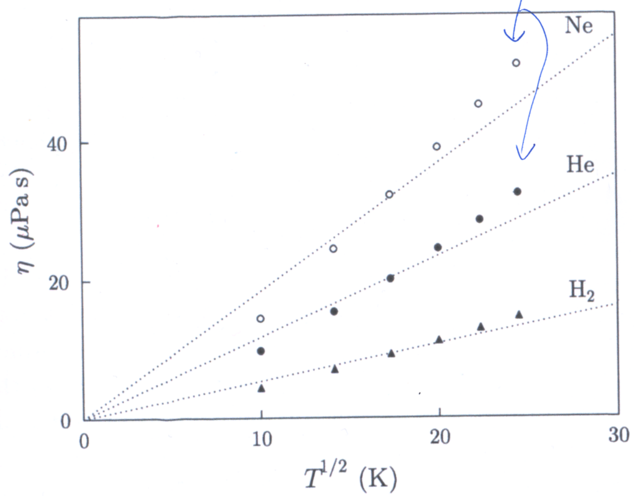
Ferðaheitingin er mismunandi milli bróðalaga .....

6

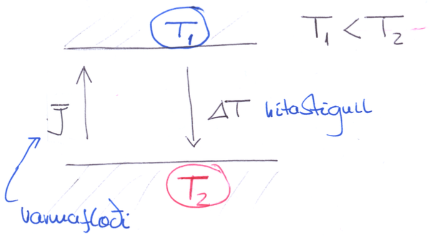
$\eta \sim \sqrt{T}$

$\sigma = \pi d^2$ er ekki alveg rétt

σ er T-háð, virðist minnka með hækkandi T $\to$ η vex aðeins meira en $\sqrt{T}$



Varmaleiðni



$$\boxed{\vec{J} = -\kappa \vec{\nabla} T}$$

Lögmál Fouriers

varmaleiðni

Getum við leitt út stuðulinn κ?

Sameindir ferðast $\lambda\cos\theta$ samsíða z-ás frá síðasta árekstri

Hver þeirra breytir varmaorkunni um

$$C_{sameind}\cdot\Delta T = C_{sameind}\frac{\partial T}{\partial z}\lambda\cos\theta$$

$$\to J_z = \int_0^\infty dv \int_0^\pi d\theta \left(-C_{sameind}\frac{\partial T}{\partial z}\lambda\cos\theta\right) v\cos\theta\, n f(v)\frac{1}{2}\sin\theta$$

mínustákn um

$$= -\frac{1}{2} n C_{sameind}\lambda\int_0^\infty dv\, v f(v)\frac{\partial T}{\partial z}\int_0^\pi d\theta\cos^2\theta\sin\theta$$

$$= -\frac{1}{3} n C_{sameind}\lambda\langle v\rangle\frac{\partial T}{\partial z}$$

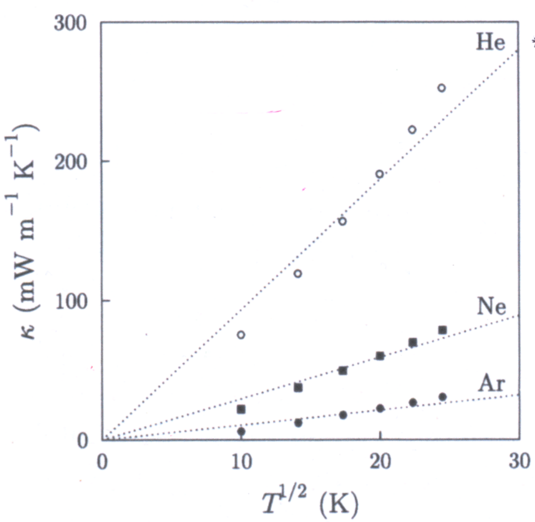
$$\to \boxed{\kappa = \frac{1}{3} C_V \lambda\langle v\rangle}$$

$C_V = n C_{sameind}$

* κ er óháð p: $\lambda \simeq \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma} \sim \frac{1}{n}$

því er κ óháð n

$\to$ óháð p fyrir T = fasti



* $\kappa \sim \sqrt{T}$

κ er óháð n

$\to$ T kemur aðeins frá $\langle v\rangle \sim \sqrt{T}$

sama frávik fyrir hátt T og hjá η vegna þess að σ virðist ekki alveg óháð T

Notum $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma}$, $\sigma = \pi d^2$

$$\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$$

$$\to \boxed{\kappa = \frac{2}{3\pi d^2} C_{sameind}\sqrt{\frac{k_BT}{\pi m}}} \quad (*)$$

$L \gg \lambda \gg d$

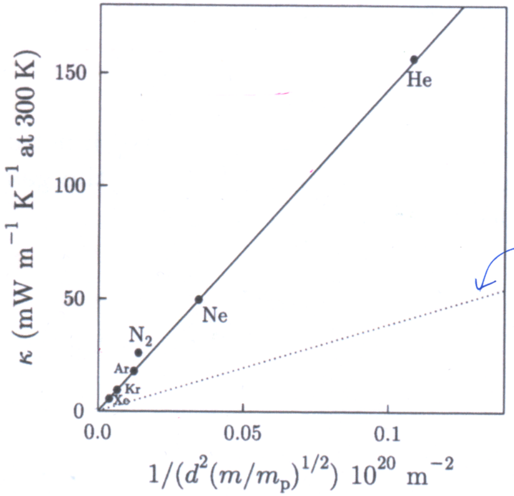
aftur sést að $\kappa \sim \frac{1}{\sqrt{m}\, d^2}$

Líkindi κ og η leiða til

$$\boxed{\kappa = C_V \eta}$$

en okkar einföldu útleiðslur fyrir κ og η halda ekki mjög vel

(11)



samkvæmt (*)

(12)

Sveim einda

Lögmál Ficks

$$\boxed{\bar{\Phi} = -D\bar{\nabla} n^*}$$

n^*: fjöldi merktra sameinda á rúmmál

(þar sveima um þar ómerktu)

Fjöldi einda er varðveittur

$$\longrightarrow \underbrace{\oint_S \bar{\Phi}\cdot d\bar{s}}_{\text{flæði um lokað yfirborð út úr } V} = \underbrace{-\frac{\partial}{\partial t}\int_V n^* dV}_{\text{tímabreyting á heildar einda fjölda innan } V}$$

(13)

Div-setningin gefur

$$\oint_S \bar{\Phi}\cdot d\bar{s} = \int_V dV\, \bar{\nabla}\cdot\bar{\Phi}$$

hugsum okkur fast rúmmál V

$$\longrightarrow \int_V dV\left\{\bar{\nabla}\cdot\bar{\Phi} + \frac{\partial}{\partial t}n^*\right\} = 0$$

notum Fick

$\bar{\Phi} = -D\bar{\nabla} n^*$

$$\int_V dV\left\{-D\bar{\nabla}\cdot\bar{\nabla} n^* + \frac{\partial}{\partial t}n^*\right\} = 0$$

$$\boxed{\frac{\partial n^*}{\partial t} - D\nabla^2 n^* = 0}$$

(14)

Getum leitt út

$$D = \frac{1}{3}\lambda\langle v\rangle$$

* $D \sim \frac{1}{p}$: $\lambda \sim \frac{1}{n}$ $\longrightarrow$ $D \sim \frac{1}{n}$

  fyrir fast $T \rightarrow D \sim \frac{1}{p}$

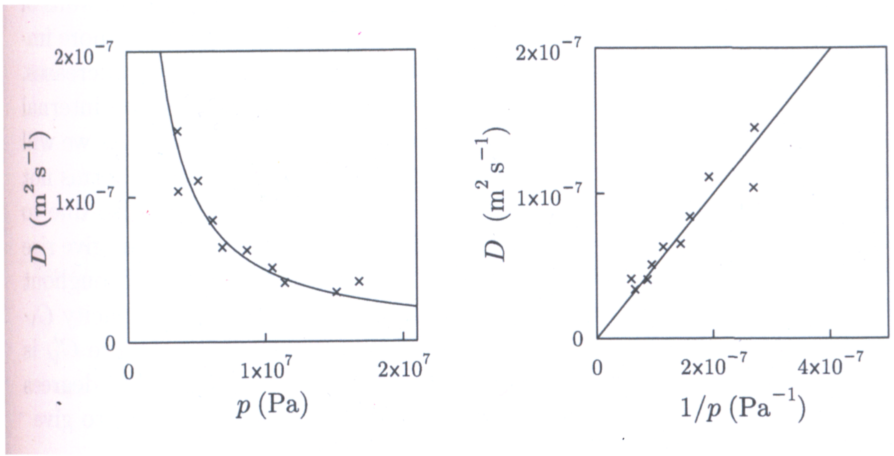
* $D \sim T^{3/2}$: $p = nk_BT$, $\langle v\rangle \sim \sqrt{T}$

  $\longrightarrow$ $D \sim T^{3/2}$ fyrir fastan p

* $D\rho = \eta$: líkindi jafna fyrir D og η

  $\rho = nm$

(15)



(1)

Orka – varmafræði – 1. lögmálið

$\boxed{\text{Kerfi í jafnvægi} \longleftrightarrow \text{ástandsföll -breytur}}$

breytast ekki í tíma, en ákvarðar sögu kerfisins

t.d. V, p, T, U

Ekki ástandsbreytur eru t.d.

heildar vinnan á kerfið, W

heildar varmi settur í það, Q..

Ástandsfall $f(\bar{x})$, $\bar{x} = (x_1, x_2, x_3 \dots)$

Hugsum okkur breytingu $\bar{x}_i \longrightarrow \bar{x}_f$

(2)

þá er $\Delta f = \int_{\bar{x}_i}^{\bar{x}_f} df = f(\bar{x}_f) - f(\bar{x}_i)$

aðeins háð $\bar{x}_i$ og $\bar{x}_f$, ekki leið

↳ df er nákvæm afleiða

Ástandsbreytur tengjast alltaf nákvæmum afleiðum

Breytur sem ekki eru ástandsbreytur, eins og W og Q, er ekki hægt að tákna með nákvæmri afleiðu

Til að komast úr stöðuga ástandinu (i) í (f) er hægt að velja mismunandi W og Q. Upplýsingar um (i) og (f) segja ekkert um W og Q, eða leiðina....

(3)

Fyrsta lögmál varmafræðinnar

Orka er varðveitt, varmi og vinna eru orka

Innri orkan U er ástandsbreyta með fast gildi fyrir hvert jafnvægis ástand (stórsætt)

U má breyta með mismunandi hlutfalli varma og vinnu

$$\Delta U = \underbrace{\Delta Q}_{\text{varminn inn í kerfið}} + \underbrace{\Delta W}_{\text{vinnan framkvæmd á kerfinu}}$$

Í varmaeinangruðu kerfi væri $\Delta Q = 0$

$\longrightarrow \Delta U = \Delta W$

Á afleiðu formi er orkuvarðveislan

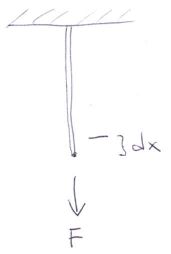
„ónákvæmar" afleiður

$$\boxed{dU = đQ + đW}$$

nákvæm afleiða

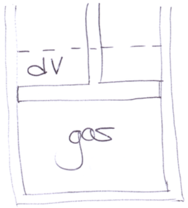
Dæmi um vinnu

(4)



Teygt á vír

$$\text{đ}W = F\,dx$$



Bulla í strokki

$$\text{đ}W = -p\,dV$$

vinna á gasið jákvæð þ. $dV < 0$

Í báðum kerfum eru jöfnurnar aðeins réttar fyrir mjög varkárlega gerða hreyfingu

þar lýsa aðeins jafnvægum (reversible) ferlum. (Ekki höggbylgjum, togum, viðnámi....)

Varmarýmd

(5)

Lýsum kerfi þar sem $U = U(T,V)$

$$\to\ dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

og 1. lögmálið

$$dU = \text{đ}Q + \text{đ}W = \text{đ}Q - p\,dV$$

$$\to\ \text{đ}Q = dU + p\,dV$$

og

$$\text{đ}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p\,dV$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\} dV$$

sem gildir fyrir hvaða breytingu á T og V sem er en viljum kanna hvaða varma þarf að bæta við til að breyta T undir einhverjum skorðum

(6)

t.d.

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \quad \text{fast rúmmál}$$

$$\to\ C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

eða

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \quad \text{fastan þrýsting}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\to\ C_p - C_V = \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Munum eftir

$$c_V = \frac{C_V}{M}$$

$$c_p = \frac{C_p}{M}$$

Dæmi, varmarýmd einsatóma kjörgass

(7)

Innri orkan er aðeins vegna hreyfiorku

$$U = \frac{3}{2}RT \quad \text{á mól} \qquad R = N_A k_B$$

Fyrir 1 mól kjörgass er ástandsjafnan

$$pV = RT \longrightarrow V = \frac{RT}{p} \to \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

$$U = U(T) \to \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$C_p - C_V = \left\{\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{0} + p\right\}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R$$

$U = \frac{3}{2}RT$

$$\hookrightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R$$

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R$$

á mól

Almennt er

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= C_V\, dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Aðeins fyrir kjörgas $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

og því $dU = C_V dT$

Skilgreinum $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ Óvermis stikinn

fyrir ein atóma kjörgasið

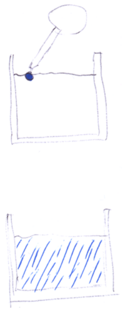
$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} = \frac{5}{3}$$

Jafngengni (reversibility)

Samkvæmt safneðlisfræði

tengist aðeins fjölda smásærra ástanda í stórsæju ástandi

t.d.



dropi af lit út í vatn

upphafs ástand

Loka ástand

mikið fleiri smásæ ástönd en

Loka ástandið er stórsæja ástandið með flest smásæju ástöndin

smásæju ástöndin eru öll jafn líkleg

undirliggjandi smásæ ferli eru jafngeng

sígild varmafræði grípur til óreiðunnar (sjáum síðar)

en safneðlisfræðin tengir hana beint við fjölda ástanda

$$S = k_B \ln \Omega$$

Hugsum okkur hægt viðnámslaust ferli í mjög smáum skrefum milli tveggja jafnvægisástanda (um jafnvægisástand)

quasistatic

Jafnhitaþensla kjörgass (isothermal)

$\hookrightarrow \Delta T = 0$

varmi getur flætt um strokkveggina

Fyrir kjörgas gildir

$$dU = C_V dT$$

$\rightarrow \Delta U = 0$

fyrir jafnhitaferli

$\rightarrow dU = đQ + đW = 0$

Þ.a. $đW = -đQ$

→ vinna gassins á umhverfið er jöfn varmanum sem það tekur upp

③

Notum fyrir jafngengt ferli

$pV = n_m RT$

$$đW = -p\,dV$$

Þá er varminn sem kerfið tekur við vegna rúmmálsbreytingar

$$\Delta Q = \int đQ = -\int đW$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n_m R T}{V}\,dV = n_m RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

útþensla $V_2 > V_1 \rightarrow \Delta Q > 0$

U er óbreytt, en V eykst $\rightarrow$ u lækkar

$p = \frac{2}{3} u \rightarrow$ p lækkar

④

Án varmaflutnings – jafngengt – óvermið

$$đQ = 0$$

$$dU = đQ + đW \rightarrow dU = đW$$

Kjörgas $\quad dU = C_V\,dT$, notum $đW = -p\,dV$

$\rightarrow$ fyrir 1 mól af kjörgasi

$$C_V\,dT = -p\,dV = -\frac{RT}{V}\,dV$$

$$\rightarrow C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -\frac{R}{C_V} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

⑤

$$C_p = C_V + R \rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V}$$

$$\rightarrow -\frac{R}{C_V} = 1 - \gamma$$

$$\rightarrow \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (1-\gamma) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$$

eða $\frac{T_2}{V_2^{1-\gamma}} = \frac{T_1}{V_1^{1-\gamma}} \rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{fasti}$

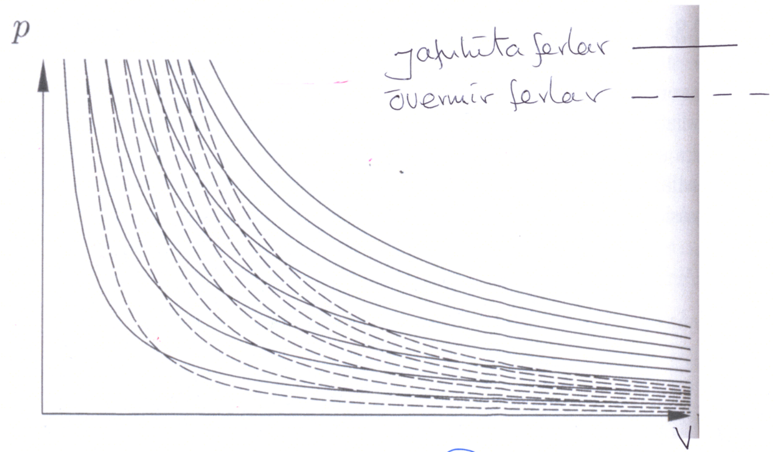
notum $pV \sim T \rightarrow$

$$\boxed{pV^{\gamma} = \text{fasti}}$$

eða

$$\boxed{p^{1-\gamma} T^{\gamma} = \text{fasti}}$$

⑥



Í hverjum punkti er afleiðan hærri fyrir óvermnu ferlana

7

Lofthjúpurinn

Hugsum okkur lagskiptan lofthjúp

$\rho = nm$: massaþéttleiki (massi sameindar)

z

$dp = -n\,dz \cdot mg = -\rho g\,dz$ vökvastöðujafnan

$p = nk_BT$, $\rho = nm$ $\rightarrow$ $\rho = \frac{mp}{k_BT}$

$\rightarrow \frac{dp}{dz} = -\frac{mgp}{k_BT} \rightarrow T\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{k_B}dz$

Ef $T =$ fasti þá fæst lausnin

$$n(z) = n(0)\exp\left\{-\frac{mgz}{k_BT}\right\}$$

fyrir jafnhita lofthjúp $\leftarrow$ vitum að $T =$ fasti er fjarri mælingum

8

Óverminn lofthjúpur, (betri nálgun)

þá ætti að gilda $p^{1-\gamma}T^{\gamma} =$ fasti $\rightarrow (1-\gamma)\frac{dp}{p} + \gamma\frac{dT}{T} = 0$

notum í

$T\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{k_B}dz \rightarrow \underbrace{\frac{dT}{dz} = -\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)\frac{mg}{k_B}}_{T \text{ minnkar línulega með hæð}}$

$\frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{R}{C_p}$

$R = N_A k_B$

$M_{mólar} = N_A m$

$$\underbrace{\frac{dT}{dz} = -\frac{M_{mólar}\, g}{C_p}}$$

óvermin lækkun á hita ~ 9.7 K/km fyrir þurrt loft

þumalputtaregla 1C á 100m $\rightarrow$ er nær 6-7 K/km hvar?

9

Annað lögmál varmafræðinnar og varmavélar

Annað lögmálið spratt upp úr lýsingum á varmavélum. Er það til í nokkrum myndum. Þekktastar eru

Clausius

Ekkert ferli er mögulegt sem aðeins flytur varma frá kaldari til heitari hlutar

Kelvin

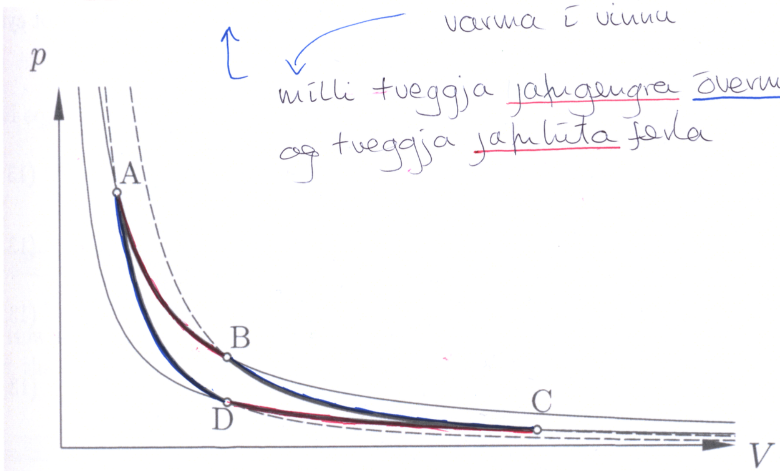
Ekkert ferli er mögulegt sem breytir varma algerlega í vinnu

Sjáum hvernig þessar staðhæfingar tengjast

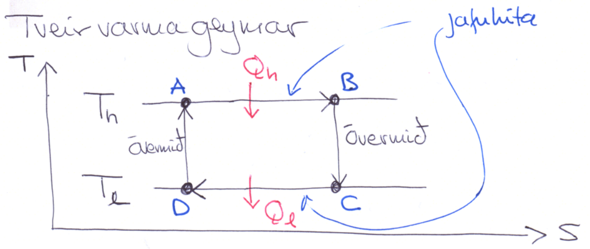
10

Vél Carnots

Lotubundið ferli, sem breytir varma í vinnu milli tveggja jafngengra óvermina ferla og tveggja jafnhita ferla



Tveir varmageymar



Lotubundið ferli $\rightarrow \Delta U = 0$ í lotu

$\rightarrow W = Q_h - Q_l$

A → B: sömu aðferð: $\Delta Q = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

→ hér $Q_h = RT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$ (1)

B → C: sömu aðferð: $TV^{\gamma-1} = \text{fasti}$

→ hér $\left(\frac{T_h}{T_\ell}\right) = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1}$ (2)

og því

$V_D < V_C$

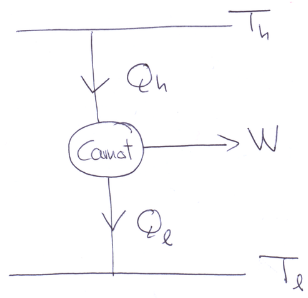
C → D: $Q_\ell = -RT_\ell \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$ (3)

D → A: $\left(\frac{T_\ell}{T_h}\right) = \left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{\gamma-1}$ (4)

Jöfnur (2) og (4) → $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$

(1) og (3) → $\frac{Q_h}{Q_\ell} = -\frac{RT_h \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{RT_\ell \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}$

$$\boxed{\frac{Q_h}{Q_\ell} = \frac{T_h}{T_\ell}}$$



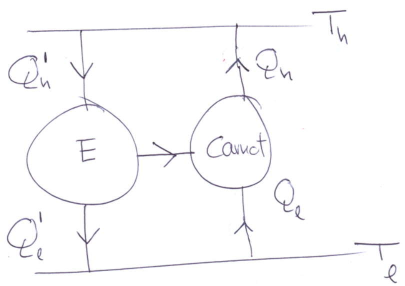
nýtni $\eta = \frac{W}{Q_h} < 1$, þ.s. $W = Q_h - Q_\ell$

$$\eta_{carnot} = \frac{Q_h - Q_\ell}{Q_h} = \frac{1 - \frac{Q_\ell}{Q_h}}{1} = 1 - \frac{Q_\ell}{Q_h} = 1 - \frac{T_\ell}{T_h}$$

Setning Carnots

Af öllum varmavélum sem vinna með tvo hitageyma er vél Carnots nýtnust

Sönnun: Tökum vél E, sem er nýtnari og tengjum við vél Carnots. Vél Carnots er jafngeng látum vél E snúa henni



Gerum ráð fyrir að $\eta_E > \eta_{carnot}$

→ $\frac{W}{Q'_h} > \frac{W}{Q_h}$

→ $Q_h > Q'_h$

Fyrsta lögmálið → $W = Q'_h - Q'_\ell = Q_h - Q_\ell$

→ $\underbrace{Q_h - Q'_h}_{>0} = Q_\ell - Q'_\ell$

→ $Q_\ell - Q'_\ell > 0$, en

$Q_h - Q'_h$: varmaorkan inn í geymi T_h

$Q_\ell - Q'_\ell$: varmaorkan út úr geymi T_ℓ

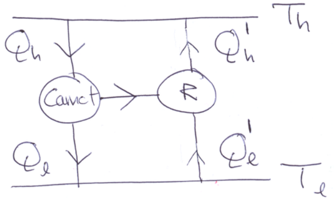
→ heildarvélin flytur varma frá T_ℓ yfir í T_h

Ekki hægt vegna Clausius

↳ $\boxed{\text{E er ekki til}}$

Aukasetning

Allar jafngengar vélar milli tveggja varmageyma eru jafn nýtnar



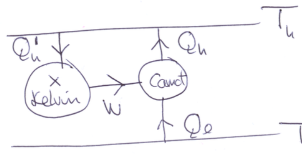
Gerum ráð fyrir að $\eta_R \le \eta_{carnot}$ samkvæmt setningu Carnots

→ dælir varma frá T_e í T_h á móti setningu Clausiusar

$$\rightarrow \eta_R = \eta_{carnot} = \frac{T_h - T_e}{T_h}$$

Jafngildi setninga Clausiusar og Carnots

Ef vél gengur á móti Kelvin



1. lögmálið: $Q_h' = W$

$$Q_h = W + Q_e$$

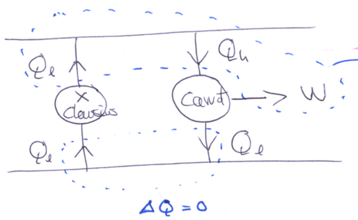
varminn yfir í T_h er

$$Q_h - Q_h' = Q_e$$

→ heildarverkunin er að færa Q_e frá T_e yfir í T_h ← mótsögn við Clausius

→ vél á móti Kelvin er ekki til

Vél á móti Clausius



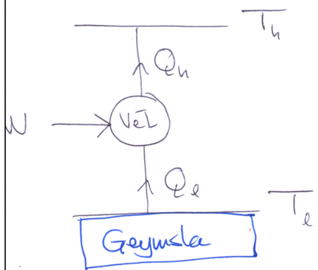
1. lögmálið: $Q_h - Q_e = W$

→ eina verkun vélarinnar er að breyta varma í vinnu

Gengur á móti Kelvin

Ísskápur

$$\eta = \frac{Q_e}{W}$$

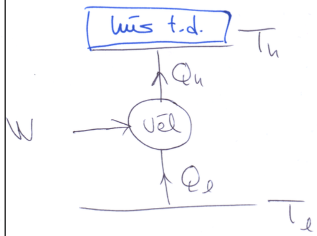


fyrir Carnot ísskáp

$$\eta_{carnot} = \frac{T_e}{T_h - T_e}$$

Getur gefið nýtni yfir 100%

Varmadæla



$$\eta = \frac{Q_h}{W}$$

$$Q_h > W \rightarrow \eta > 1$$

1

Setning Clausiusar

Fyrir vél Carnots fékkst

$$\frac{Q_h}{Q_\ell} = \frac{T_h}{T_\ell}$$

Allar jafngengar vélar milli T_h og T_ℓ eru með nýtnina η_{carnot}.

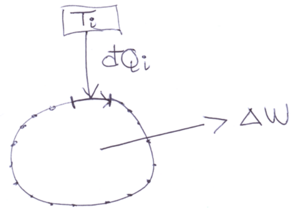
Ef ΔQ_{rev} er varminn sem vélin tekur á hverjum tíma þá er

$$\sum_{lota} \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \underbrace{\frac{Q_h}{T_h} - \frac{Q_\ell}{T_\ell}}_{=0} = 0$$

Eða fyrir lotu Carnots

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

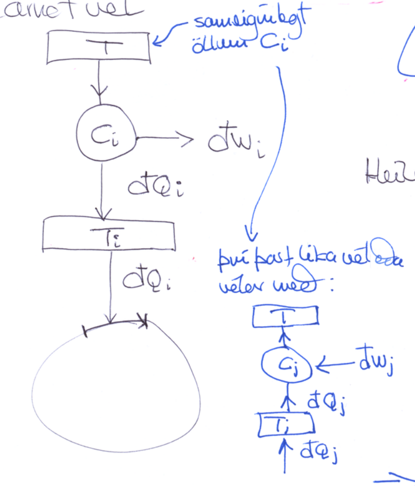
Skoðum almenna vél, jafngenga eða ekki



$$\Delta W = \sum_{lota} dQ_i$$

2

Breytum þ.a. varminn komi inn um jafngenga Carnot vél



$$\underbrace{\frac{dQ_i}{T_i}}_{\text{varmi í } T_i} = \frac{\overbrace{dQ_i + dW_i}^{\text{varmi úr } T}}{T}$$

$$\to dW_i = dQ_i\left(\frac{T}{T_i} - 1\right)$$

Heildarvinnan út úr einni lotu

$$= \Delta W + \sum_{lota} dW_i \le 0$$

Annars brjótum við 2. lögmál í framsetn. Kelvin

$$= \sum_{lota}\left\{dQ_i + dQ_i\left(\frac{T}{T_i} - 1\right)\right\} \le 0$$

$$\to T \sum_{lota} \frac{dQ_i}{T_i} \le 0$$

Eða þ.s. $T > 0$

$$\oint \frac{dQ}{T} \le 0$$

3

Setning Clausius er því

> Fyrir lotubundið ferli gildir
> $$\oint \frac{dQ}{T} \le 0,$$
> og jafnaðarmerkið gildir fyrir jafngengt ferli

Ójafnan er fyrir almennt lotubundið ferli jafngengt eða eingengt

Verður notað til að skilgreina óreiðu (entropy) í varmafræði

4

Samkvæmt Clausius

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

$$\Downarrow$$

$\int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$ er óháð slóð

$$\Downarrow$$

$\frac{dQ_{rev}}{T}$ er nákvæm afleiða og við köllum ástandsbreytuna S, skilgreinda með

$$\boxed{dS = \frac{dQ_{rev}}{T}}$$

Óreiða

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Óvermið ferli með $dQ_{rev} = 0$ breytir ekki óreiðu

Óvermið ferli (adiabatic) oft kallað jafnóreiðu ferli (isentropic)

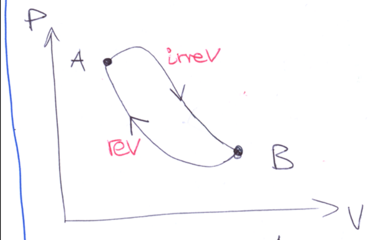
Eingeng ferli

(5)

Clausius sýndi að

$$\oint \frac{dQ}{T} \le 0$$

skoðum ferli



$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} \le 0$$

eða $\int_A^B \frac{dQ}{T} \le -\int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T}$

og $\int_A^B \frac{dQ}{T} \le \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$

óháð hversu nærri B er A

$$\to \quad ds = \frac{dQ_{rev}}{T} \ge \frac{dQ}{T}$$

= gildir aðeins fyrir jafngengt ferli

Einangrað kerfi

(6)

$\to \quad dQ = 0$

$\to \quad \boxed{ds \ge 0}$

Er í raun önnur útsetning á 2. lögmálinu.

Í lokuðu kerfi getur óreiðan aðeins vaxið eða staðið í stað (eingengt ferli)

Alheimurinn (er lokaður)
lögmálin $\to$
1. U = fasti
2. S vex

Skoðum

$t = 0$: T_S T_R

t = miklu seinna eru báðir hlutar við sama hitastig T_R

$\downarrow$

varminn frá R í S

$$\Delta Q = C(T_R - T_S)$$

Reiknum ΔS

(7)

varmi frá R

$$\Delta S_R = \int \frac{dQ}{T_R} = \frac{1}{T_R}\int dQ = -\frac{\Delta Q}{T_R} = \frac{C(T_S - T_R)}{T_R}$$

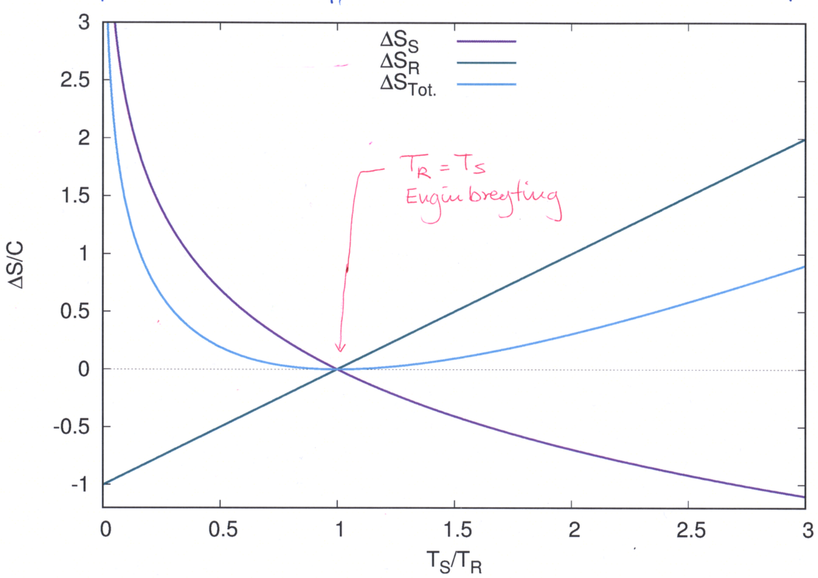
$$\Delta S_S = \int \frac{dQ}{T} = \int_{T_S}^{T_R} \frac{C\,dT}{T} = C\ln\left(\frac{T_R}{T_S}\right)$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_S + \Delta S_R = C\left\{\ln\left(\frac{T_R}{T_S}\right) + \frac{T_S}{T_R} - 1\right\}$$

Athugum á mynd

(8)

S hitnar | S kólnar



$$\Delta S_{tot} \ge 0$$

1. lögmálið endurritað

$$dU = đQ + đW$$

fyrir jafngengt ferli gildir

$$đQ = Tds$$

og

$$đW = -pdV$$

$$\to \quad dU = Tds - pdV$$

leitt út fyrir jafngeng ferli

En allar breytur hér eru ástandsbreytur óháðar slóð.

því gildir alltaf

$$\boxed{dU = Tds - pdV}$$

S og V eru náttúrulegar magnbundnar breytur

p og T eru ~~það~~ ekki

og
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

og því

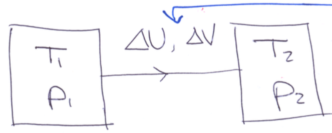
$$\boxed{T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}$$

Enn fremur

$$\frac{p}{T} = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

þar sem við notum
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

Dæmi   tvö kerfi við $T_1 p_1$ og $T_2 p_2$



leyfum færslu á ΔU og ΔV frá 1 -> 2

sýna að jafnvægi náist þegar $T_1 = T_2$ og $p_1 = p_2$

$$dU = Tds - pdV \quad \to \quad ds = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$$

$$\Delta S_1 = -\frac{\Delta U}{T_1} - \frac{\Delta V}{T_1} p_1$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta U}{T_2} + \frac{\Delta V}{T_2} p_2$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\Delta U + \left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1}\right)\Delta V$$

Óreiðan S fær hæstgildi þegar $\Delta S = 0$

þ.e. þegar $T_1 = T_2$ og $p_1 = p_2$

Joule útþensla gass

einangrað kerfi
$\Delta U = 0$

Kjörgas

$$p_i V_0 = RT_i \qquad \Delta U = 0 \quad \text{og} \quad U = U(T)$$

$$p_f (2V_0) = RT_f \qquad \to \quad \Delta T = 0, \ T_i = T_f$$

$$p_f = \frac{p_i}{2}$$

ferlið er ójafnvægis ferli
p og V ekki vel skilgreind í ferlinu,
en S er ástandsbreyta, notum
upphafs og loka ástönd

Reiknum ΔS fyrir jafnhita jafngengið ferli $p = \frac{RT}{V}$

$$dU = 0 \quad \to \quad \Delta S = \int_i^f dS = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{pdV}{T} = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{RdV}{V}$$

$$= R \ln 2$$

fyrir jafngengna jafnhita útþenslu

$$\Delta S_{gas} = R \ln 2$$
$$\Delta S_{surr} = -R \ln 2$$
$$\Delta S_{univ} = 0$$

verða að vera sama niðurstaðan fyrir kjörgas

Joule útþensla í einangruðu kerfi

$$\Delta S_{gas} = R \ln 2$$
$$\Delta S_{surr} = 0$$
$$\Delta S_{univ} = R \ln 2$$

Endurskoðun

Endurþjöppun jafngeng jafnhita þjöppun

$$\Delta W = -\int_{2V_0}^{V_0} p\,dV = -\int_{2V_0}^{V_0} \frac{RT}{V}\,dV = RT \ln 2 = T\Delta S_{gas}$$

mótsögn?

- Einangrað kerfi: $\Delta Q = 0$
- Engin vinna: $\Delta W = 0$
- $\Delta U = 0 \rightarrow \Delta T = 0$ fyrir kjörgas
- En þó $\Delta Q = 0$ þá gildir ekki $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = 0$

$dQ = TdS$ er aðeins rétt fyrir jafngeng ferli

fyrir ójafngeng ferli $dQ \leq TdS$

Tölfræðin að baki óreiðu

Vorum búin að koma 1. lögmálinu í búning

$$dU = TdS - pdV$$

$$\rightarrow \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \rightarrow \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

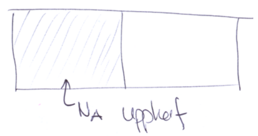
Áður notuðum við tölfræði til að skilgreina

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{d}{dE} \ln \Omega$$

því skrifum við (fyrir lítil kerfi fundið – útvíkkað seinna)

$$\rightarrow \quad \boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

Tengsl við Joule-þenslu



eftir útþenslu eru 2^{N_A} möguleikar til að setja sameindirnar í vinstri eða hægri hluta kerfisins

$$\longrightarrow \quad \Delta S = k_B \ln\left(2^{N_A}\right) = k_B N_A \ln 2 = R \ln 2$$

sama niðurstaða eins og með varmafræðinni

Óreiða blöndunar

Tvær gastegundir, 1 og 2

$$p = \frac{N}{V} k_B T$$

$\rightarrow$ fjöldi sameinda í 1: xN

— || — 2: $(1-x)N$

$$p = \frac{Nx}{Vx} k_B T = \frac{N(1-x)}{V(1-x)} k_B T$$

3

Hugsum okkur jafnlíta jafngenga blöndun
(Joule þenslu hvors gass inn í heildar rúmmálið V)

$$\Delta U = 0 \;\rightarrow\; T\,dS = p\,dV \;\rightarrow\; dS = \frac{p}{T}dV = Nk_B\frac{dV}{V}$$

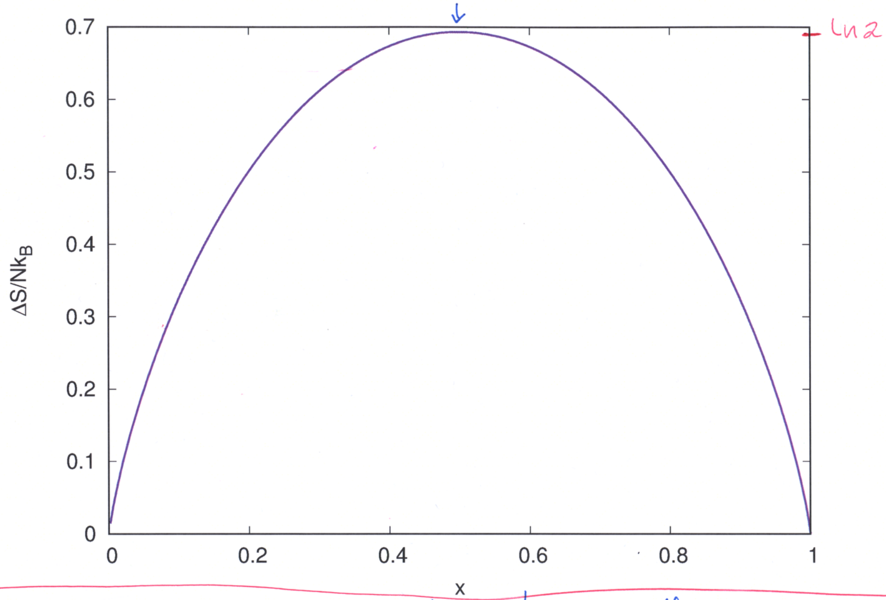
$$\rightarrow\; \Delta S = xNk_B\int_{xV}^{V}\frac{dV_1}{V_1} + (1-x)Nk_B\int_{(1-x)V}^{V}\frac{dV_2}{V_2}$$

$$= xNk_B\ln\left(\frac{V}{xV}\right) + (1-x)Nk_B\ln\left(\frac{V}{(1-x)V}\right)$$

$$= -Nk_B\left\{x\ln x + (1-x)\ln(1-x)\right\}$$

4

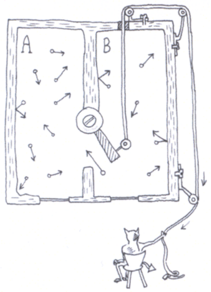
Joule þensla með $x=\frac{1}{2}$ leiddi til $\Delta S = Nk_B\ln 2$



En ef ① og ② eru sömu gastegundirnar ætti $\Delta S = 0$
Eigum eftir að fjalla um óaðgreinanleikann í skammtafræði

5

Púki Maxwells



Væri hægt að hugsa sér „púka" sem veldi sameindir yfir í annan helming kerfisins?

Fyrstu hugmyndir voru að hann framkvæmdi enga vinnu í pdV-samhengi, en gæti breytt óreiðu kerfis

Púkinn reiknar og geymir upplýsingar ← $\boxed{\text{kostar orku og óreiðu}}$

Rolf Landauer, „Irreversibility and heat generation in computing process", IBM Journal of Research and Development 5, 183, doi: 10.1147/rd.53.0183

6

Óreiða og líkindi

Hugsum kerfi með N-mismunandi jafn líkleg smásæ ástönd

Kerfið er með n_i smásæ ástönd í hverju stórsæju ástandi i

$$\rightarrow\; \sum_i n_i = N$$

Líkindi þess að kerfið sé í ástandi i er

$$P_i = \frac{n_i}{N}$$

Augljóslega gildir

$$\sum_i P_i = 1$$

Heildar óreiðan er

$$S_{tot} = k_B\ln N$$

7

$$S_{tot} = S + S_{micro}$$

vegna mögulegra smásærra ástanda í stórsæju ástöndunum

vegna mögulegra stórsærra ástanda Óreiðan sem við getum mælt þ.s. við þekkjum stórsæju ástöndin

sem við þekkjum ekki endilega og getum ekki mælt

$$S_{micro} = \langle S_i \rangle = \sum_i P_i S_i \qquad S_i = k_B \ln n_i$$

$$\boxed{S} = S_{tot} - S_{micro}$$

$\sum P_i = 1$

$$= k_B \left\{ \ln N - \sum_i P_i \ln n_i \right\} = k_B \sum_i P_i \left\{ \ln N - \ln n_i \right\}$$

$$= -k_B \sum_i P_i \ln\left(\frac{n_i}{N}\right) = \boxed{-k_B \sum_i P_i \ln P_i}$$

Gibbs

8

Dæmi

Ω - stórsæ ástönd með líkindi $P_i = \frac{1}{\Omega}$ (litla kórsafnið)

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = -k_B \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = -k_B \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right)$$

$$= k_B \ln \Omega$$

Max gildi S með skorðum $\sum P_i = 1$ og $\sum_i P_i E_i = U$

(kórsafnið)

Lagrange margfaldarar: Hámarka

$$\frac{S}{k_B} - \alpha \left\{ \sum_i P_i \right\} - \beta \left\{ \sum_i P_i E_i \right\}$$

$$\longrightarrow \frac{\partial}{\partial P_j} \left\{ -\sum_i \left(P_i \ln P_i - \alpha P_i - \beta P_i E_i \right) \right\} = 0$$

9

$$\longrightarrow -\ln P_j - 1 - \alpha - \beta E_j = 0$$

$$\longrightarrow P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{e^{1+\alpha}}$$

$$\longrightarrow = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z}$$

Boltzmanndreifing (Kórsafnið)

1

Varmamælti

1. lögmálið var endurritað sem

$$dU = TdS - pdV$$

$\longrightarrow U = U(S,V)$

Ef S og V er haldið föstu

$\longrightarrow dU = 0$

Einnig fékkst

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

$$p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Því gildir fyrir ferli í föstu rúmmáli V (isochoric)

$$dU = TdS$$

fyrir jafngengt ferli

$$dQ = TdS$$

$$\longrightarrow dU = đQ_{rev} = C_V dT$$

$$\longrightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

En hvernig getum við lýst kerfum með fast p?

Vermi (Enthalpy)

$$\boxed{H = U + pV}$$

Í raun eru mættin öll Legendre ummyndun á U t.þ.a. skipta um breytur

$$dH = \overbrace{Tds - pdV}^{dU} + pdV + Vdp$$

$$= Tds + Vdp$$

$$\rightarrow H = H(S, p)$$

fyrir jafnþrýsti ferli (isobaric) ②

$$dH = Tds$$

fyrir jafngengt ferli $Tds = đQ_{rev}$

$$dH = đQ_{rev} = C_p dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

fyrir jafngengt og jafnþrýsti ferli er H varminn tekinn upp í kerfið (þ.v. vermi)

Tilraunir í lofti í efnafræði eru jafnþrýsti tilraunir

Ef S og p eru bæði fastar fast $dH = 0$

$$dH = Tds + Vdp$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V$$

Bæði U og H líða fyrir að S er ekki einföld breyta til að stýra í tilraun

$\longrightarrow$

Mætti Helmholtz F ③

$$\boxed{F = U - TS}$$

$$dF = \overbrace{Tds - pdV}^{dU} - Tds - SdT$$

$$= -SdT - pdV$$

$$\longrightarrow F = F(T, V)$$

fyrir jafnhita ferli (isothermal)

$$dF = -pdV$$

$$\rightarrow \Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

$\Delta F > 0$: jafngeng vinna umhverfis á kerfið

$\Delta F < 0$: — " — kerfis á umhverfið

Sjáum bráðlega að F tákni max vinnu sem hægt er að fá úr kerfi við fast hitastig

$$dF = -SdT - pdV$$

þrí fast

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

ef V og T eru fastar fast $dF = 0$

Mætti Gibbs, G ④

$$\boxed{G = H - TS}$$

$$\rightarrow dG = \overbrace{TdS + Vdp}^{dH} - TdS - SdT$$

$$= -SdT + Vdp$$

$$\rightarrow G = G(T, p)$$

fyrir fast T og p fast $dG = 0$

G er varðveitt í jafn-hita og þrýstings ferlum

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

⑤

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T}\right)_V$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -T^2\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_p$$

eru Gibbs-Helmholtz-jöfnurnar, þægilegar fyrir efnafræði . . .

6

Skorður

Athugum kerfi með fast rúmmál V við fast T vegna tengsla við umhverfið

Ef $đQ$ kemur inn í kerfið breytist óreiða umhverfis

$$dS_0 = -\frac{đQ}{T}$$

og alheims — Kerfi

$$dS + dS_0 \geq 0$$

$$\rightarrow \quad dS - \frac{đQ}{T} \geq 0$$

eða

$$T\,dS \geq đQ$$

fyrsta lögmálið

$$dU = đQ + đW$$

$$T\,dS \geq dU - đW$$

umröðum

$$đW \geq dU - T\,dS$$

T er fast

$$\rightarrow dF = d(U - TS) = dU - T\,dS$$

$$đW \geq dF$$

7

Vinna á kerfinu eykur mátti Helmholtz eða frjálsu orku Helmholtz

Í jafngengu ferli

$$đW = dF$$

Dæmi: olía brennd

„Frjálsa orkan" er þá skilgreind í samræmi við skorður á kerfinu

Í föstu rúmmáli → olía og loft

→ Helmholtz F

Ef í opnu kerfi við fast p

→ Gibbs G

Skoðum almennar

Kerfi leyfir varmaflutning til og frá umhverfi og vinnu. Haldið við T_0 og p_0

fyrsta lögmálið

$$đQ = dU - đW - \underbrace{(-p_0\,dV)}_{\text{mekanísk vinna umhverfis}}$$

varmi inn í kerfið → óreiðubreyting þess

$$T_0\,dS \geq đQ$$

$$\rightarrow \quad đW \geq dU + p_0\,dV - T_0\,dS$$

8

Skilgreinum tiltæka orku

$$A = U + p_0 V - T_0 S$$

framsetning A mun breytast með skorðum á kerfinu

p_0 og T_0 eru fastar

$$\rightarrow dA = dU + p_0\,dV - T_0\,dS$$

og því fæst

$$đW \geq dA$$

Mekanískt einangrað kerfi

$$\rightarrow \boxed{dA \leq 0}$$

Jafnvægi næst með því að A lágmarkast

Flokkum skorður

V fast og $đQ = 0$

$$dU = 0$$

$$\rightarrow dA = -T_0\,dS$$

$$dA \leq 0 \rightarrow dS \geq 0$$

því þarf að hámarka S til að finna jafnvægisástandið

9

V og T fast

$$dA = dU - T_0\,dS \leq 0$$

$$dT = 0$$

$$dF = dU - T_0\,dS - S\,dT$$
$$= dU - T_0\,dS$$

$$\rightarrow dA = dF \leq 0$$

Verðum að lágmarka F til að finna jafnvægisástandið

p og T fast

$$dA = dU - T_0\,dS + p_0\,dV \leq 0$$

$$G = H - TS \quad (H = U + pV)$$

$$dG = dU + p_0\,dV + V\,dp - T_0\,dS - S\,dT$$
$$= dU - T_0\,dS + p_0\,dV$$

$$\rightarrow dA = dG \leq 0$$

Verðum að lágmarka G til að finna jafnvægisástandið

Algengt er að tilraunir í efnafræði séu við fastan þrýsting

$$\Delta H = \Delta Q$$

er varminn í jafngengu ferlinu sem bætt er í kerfið

$\Delta H < 0$: útvermið

$\Delta H > 0$: innvermið

Virkjunarorka getur flækt myndina. Getum þurft að skoða fleira en G hér.

(10)

Vensl Maxwells

'Ástandsbreyta eða fall $f(x,y)$

$$\rightarrow\ df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$F_x(x,y)dx + F_y(x,y)dy$ er nákvæm afleiða ef $\vec{F} = \vec{\nabla} f$

$$F_x = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad F_y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

þá gildir líka að $\vec{\nabla}\times\vec{F} = 0$

$$\rightarrow\ \hat{z}\left(\frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y}\right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial F_y}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial F_x}{\partial y}\right)_x$$

Beitum $\quad G = G(T,p)$

$$dG = -SdT + Vdp$$

og

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

því er

$$\begin{cases} S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \end{cases}$$

$$\boxed{-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

(11)

frekari vensl eru

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

? $\qquad$ Jafnþrýsti hitaþensla

leiða út <-> ekki leggja á minnið

Dæmi

Finna jöfnur fyrir $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$ og $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$ í breytum p, V og T

þó afleiðan sem skilgreini C_p sé tekin við fast p getur C_p verið fall af p

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

(12)

Reynum

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right)_T$$

$$= T\left(\frac{\partial}{\partial T}\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\text{Maxwell}}$$

eins fæst

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

fyrir kjörgas eru báðar stærðirnar 0, en þurfa ekki að vera það fyrir raungas

(1)

Tæknileg skref

① Skrifið varmafræðilegt mætti með viðeigandi breytum

② Notið vensl Maxwells til að umrita hlutafleiður yfir í þægilegar

③ Munið eftir

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

④ Munið eftir

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

og

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

⑤ Takið eftir varmarýmd

$$\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad \frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

⑥ Takið eftir „viðtaki"

$$\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{jafnþrýstiþensla}$$

$$\beta_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \quad \text{óvermin þensla}$$

(2)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$ jafnhita þjöppun

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$ óvermin þjöppun

---

Dæmi $\underbrace{S = S(T,V)}$ → sýna að $C_p - C_V = VT\frac{\beta_p^2}{\kappa_T}$

$$\rightarrow ds = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}_{\frac{C_p}{T}} = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{\frac{C_V}{T}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ Maxwell

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\rightarrow \underbrace{\frac{C_p}{T} - \frac{C_V}{T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}$$

$$C_p - C_V = \frac{T}{\kappa_T V}V^2\beta_p^2 = VT\frac{\beta_p^2}{\kappa_T}$$

(3)

Dæmi Óreiða eins móls kjörgass

Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$\underbrace{pV = RT}$, veljum $S = S(T,V)$

$$\rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$= \frac{C_V}{T}dT + \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}_{\frac{R}{V}} dV = \frac{C_V}{T}dT + \frac{R\,dV}{V}$$

fyrir kjörgas er C_V óháð T

$$\rightarrow S = C_V\int\frac{dT}{T} + R\int\frac{dV}{V}$$

$$= C_V \ln T + R\ln V + \text{fasti}$$

(4)

Finnum hlutfallið $\frac{\kappa_T}{\kappa_S}$

Samkvæmt skilgreiningu

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{-\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V}$$

$$= \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{C_p/T}{C_V/T} = \gamma$$

---

fyrir kjörgas

$pV \sim T \rightarrow \underbrace{\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}}$ eða $\frac{dp}{p} = -\frac{dV}{V}$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p}$$

(5)

fyrir óvermið ferli $p \sim V^{-\gamma} \rightarrow \frac{dp}{dV} = -\gamma\frac{p}{V}$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\gamma p}$$

$$\rightarrow \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{1}{p}\gamma p = \gamma$$

Þriðja lögmál varmafræðinnar

$$\boxed{S \rightarrow 0 \text{ þegar } T \rightarrow 0}$$

notað til að reikna ΔS

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \rightarrow S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T} dT\,\frac{C_p}{T}$$

6

Afleiðingar

$$C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right) \to 0\,, \qquad \beta_P \to 0$$

Kemur ekki heim og saman við kjörgas

Kjörgas er ekki til við lágt hitastig

Ekki er hægt að ná $T=0$ í endanlega mörgum skrefum

Víxlverkanir milli atóma og sameinda verða mikilvægar við lágt hitastig

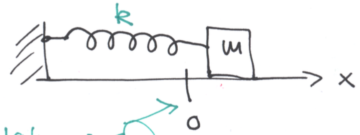
og samhverfueiginleikar þeirra . . . . .

1

Jafnskipting orku

Sígild safneðlisfræði við nógu hátt T þ.a. $k_BT \gg \hbar\omega$
þ.s. $\hbar\omega$ er bilið milli orkustig (strjálla vegna skammtafræði)

Skoðum t.d. massa í gormi



Jafnvægisstaða

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E_{kin} + E_{pot}$$

Hreintóna sveifill ef ekkert viðnám er og gormurinn skv. Lögmáli Hooks

Gerum ráð fyrir að m víxlverki við varmageymi með T (fast)
Hve mikil er meðal orkan á frelsisgráðu

Hér eru tvær slíkar, E_{kin} og E_{pot}

2

Athugum frelsisgráðu með

$$E = \alpha x^2$$

Sígilt kerfi -> Boltzmanns-dreifing. Líkindin á útslagi x eru

$$P(x) = \frac{e^{-\beta\alpha x^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\beta\alpha x^2}}\,, \qquad \beta = \frac{1}{k_BT}$$

og meðal orkan er því

$$\langle E\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, P(x)\, E(x) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\beta\alpha x^2}\alpha x^2}{\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\beta\alpha x^2}}$$

$$\langle E\rangle = \frac{\sqrt{\frac{\pi}{\alpha\beta}}}{2\sqrt{\frac{\pi}{\alpha\beta^3}}} = \frac{1}{2\beta}$$

$$= \frac{1}{2}k_BT$$

Meðal orka frelsisgráðu með fleygboginn orkuferil er $\frac{1}{2}k_BT$ óháð krappa fleygbogans, α hér

Vissulega þarf að gilda $k_BT \gg \hbar\omega$ þ.s. $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ eða $\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{2m}}$

3

Fyrir kerfi með n óháðar frelsisgráður með fleygboga orkuferla

$$E = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i x_i^2$$

$$\langle E\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \left(\sum_{i=1}^{n}\alpha_i x_i^2\right) \exp\left\{-\beta\sum_{j=1}^{n}\alpha_j x_j^2\right\}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n \exp\left\{-\beta\sum_{j=1}^{n}\alpha_j x_j^2\right\}}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx_i\, \alpha_i x_i^2 \exp\{-\beta\alpha_i x_i^2\}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx_i \exp\{-\beta\alpha_i x_i^2\}} = \sum_{i=1}^{n}\alpha_i\langle x_i^2\rangle$$

$$= \sum_{i=1}^{n}\frac{1}{2}k_BT = \frac{n}{2}k_BT$$

4

Jafndreifing orku

> Ef orka sígilds kerfis er summa n fleygboga sveiflu-hátta og kerfið er tengt varmageymi með T þá er meðalorka kerfisins $n \cdot \frac{1}{2} k_B T$

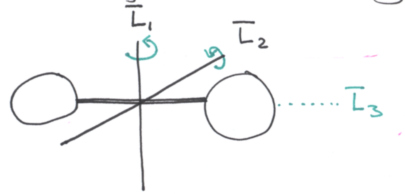
Við herbergishita er $k_B T \sim 25$ meV ákaflega lítil orka, en ef kerfið er nógu lítið (smár massi) þá geta sveiflurnar verið miklar (t.d. létt atóm í sameind)

Þrívítt einatóma gas (kjörgas)

$$E = \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2} m v_i^2 \quad \rightarrow \quad \langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

5

Snúningur tvíatóma gass



þrír höfuðásar

$$E = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 + \frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2} + \cancel{\frac{L_3^2}{2I_3}}$$

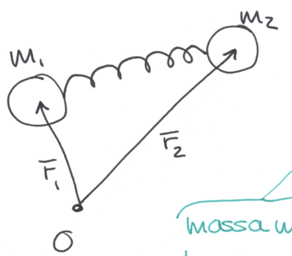
en $I_3 \ll I_1, I_2$ — hverfitregður

↳ er snúningur um I_3 ekki virkjaður fyrir venjulegt T

$$\langle E \rangle = 5 \cdot \frac{1}{2} k_B T = \frac{5}{2} k_B T$$

6

Titringshættir í tvíatóma gasi



$$E = \frac{1}{2} M (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \overbrace{\frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2}}^{\text{snúningur}}$$

$$+ \underbrace{\frac{1}{2} \mu (\dot{\vec{r}}_1 - \dot{\vec{r}}_2)^2} + \underbrace{\frac{1}{2} k \{ |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| - \ell_0 \}^2}_{\text{fjaðurorka}}$$

massamiðja hreyfiorka

jafnvægis. lengd

Innbyrðis hreyfiorka

$$\mu = \frac{m_1 m_1}{m_1 + m_2}$$

skertur massi

$$\rightarrow \langle E \rangle = 7 \cdot \frac{1}{2} k_B T = \frac{7}{2} k_B T$$

7

Því gildir að fyrir tvíatóma sígilt kjörgas

C_V á mól er $\frac{7}{2} R$ — ekki einungis gas

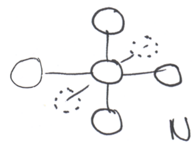
fyrir sígilt kjörgas með f-frelsisgráður

C_V á mól er $\frac{f}{2} R$

C_p á mól er $\left(\frac{f}{2} + 1\right) R$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{f}{2}+1\right) R}{\frac{f}{2} R} = 1 + \frac{2}{f}$$

Tenings kristallur



N-atóm

6 nágrannar hvert tengi — hvert tengi tengir 2 atóm → 3N tengi

hvert hefur hreyfiorku + fjaðurorku → 2f

$$\to \langle E\rangle = 3N\cdot \overset{f}{2}\cdot \tfrac{1}{2}k_BT = 3Nk_BT$$

$$C = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = 3Nk_B \qquad R = N_A k_B$$

→ fyrir eitt mól af kristalli $C = 3N_Ak_B = 3R$

Varnaglar

Sígilt kerfi: $k_BT \gg \hbar\omega$ þ.s. róf $\hbar\omega(n+\frac{1}{2})$

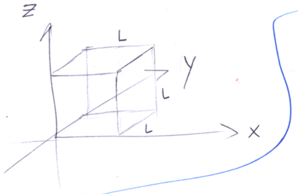
k_BT má samt ekki verða svo hátt að místæna sveiflur örvíst

Safneðlisfræði kjörgass

Þurfum að kanna ástönd kjörgass til að geta summað yfir þau í kórsummunni

Engin víxlverkun atómanna eða sameindanna

Hugsum tening $L\times L\times L$, harðir veggir



$$\psi(x,y,z) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2}\sin(k_xx)\sin(k_yy)\sin(k_zz)$$

$k_x\ k_y\ k_z$ eru stammtatölur sem ákvarða ástandið

Bylgjufallið er 0 á öllum jöðrunum

$\to \sin(k_iL)=0$, $i=x,y,z$

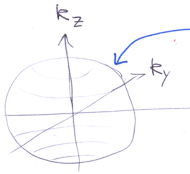
$\to k_i = \frac{n_i\pi}{L}$ $\quad n\in\mathbb{N}$

Orka ástandanna er

$$E(k_x,k_y,k_z) = E(n_x,n_y,n_z) = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2) = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

Þar sem $\hbar k_i$ má líta á sem skriðþunga

Óháðar eindir við lágt T munu sitja í lægstu ástöndunum í jafnvægi → mikilvægt að þekkja skriðþungarúmið (k_x,k_y,k_z)



hver kúluskel í skriðþungarúminu er við fasta orku því geisli hennar er $\sqrt{k_x^2+k_y^2+k_z^2}\sim k$

Því vaknar spurning: hve mörg ástönd eru á bilinu $(k, k+dk)$

$k_i = \frac{n_i\pi}{L}$ $\quad$ L er stórsæ stærð, fjöldi atóma er hár → punktar í skriðþungarúminu liggja mjög þétt

Þéttleikann má skoða í skriðþungarúminu m.t.t. k eða m.t.t. orku E (notum fyrst k)

Ástandsþéttleiki

$$g(k)dk = \frac{\text{rúmmál kúluskeljar á bili } (k,k+dk)}{\text{rúmmál um hvern } k\text{-punkt}} \qquad V = L^3$$

$$= \frac{\frac{1}{8}\times 4\pi k^2\,dk}{(\pi/L)^3} = \frac{Vk^2dk}{2\pi^2}$$

notum bara hér $n\in\mathbb{N}$, k_i eru jákvæð

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2) = \frac{\hbar^2k^2}{2m} = E(k)$$

Einnar eindar kórsumma

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\beta E(k)}\, g(k)\,dk$$

eigum eftir að raða mögulega sætum ástöndum, einsætum, ...

(12)

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-\beta \frac{\hbar^2 k^2}{2m}} \frac{V k^2 dk}{2\pi^2} = \frac{V}{\hbar^3}\left(\frac{m k_B T}{2\pi}\right)^{3/2} = V n_Q$$

þar sem n_Q er skammtaþéttleikinn $n_Q = \frac{1}{\hbar^3}\left(\frac{m k_B T}{2\pi}\right)^{3/2}$

því má skilgreina varmabylgjulengd

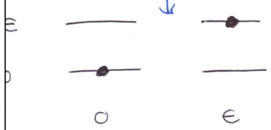
$$\lambda_{th} = n_Q^{-1/3} = \frac{\hbar}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

og því $\boxed{Z_1 = \frac{V}{\lambda_{th}^3}}$ í réttu hlutfalli við V og $\sim T^{3/2}$

(1)

Aðgreinanleiki

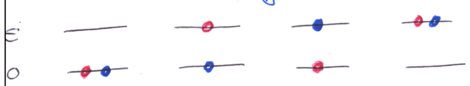
Byrjum með einfalt dæmi — tveir möguleikar



Eind í tvístiga kerfi

$\rightarrow Z_1 = e^0 + e^{-\beta\epsilon} = 1 + e^{-\beta\epsilon}$

Tvær eindir aðgreinanlegar — mögulegar umraðanir



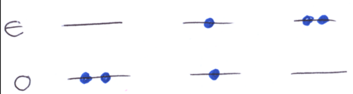
$Z_2 = e^0 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}$

$\rightarrow Z_2 = (Z_1)^2$

og áður notuðum við $Z_N = (Z_1)^N$

(2)

En tvær óaðgreinanlegar eindir?



$\rightarrow Z_2 = e^0 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon} \neq (Z_1)^2$

Ef allar eindirnar væru í mismunandi ástöndum þá værum við að of-telja um $N!$

$\rightarrow$ einföld nálgun $Z_N = \frac{(Z_1)^N}{N!}$

fyrir kjörgas verður þá fjöldi setjanlegra ástanda við T að vera miklu hærri en fjöldi einda, eða

$\boxed{n \ll n_Q}$ þéttleiki einda

(3)

Ef þetta heldur þá er

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3}\right)^N$$

Sjáum á næstu síðu að nálgunin er í lagi fyrir N_2 við herbergishita og hærri, en ekki fyrir rafeindir í málmi

$\boxed{n \ll n_Q}$

Sjáum síðar að þessi gös eru mjög ólík

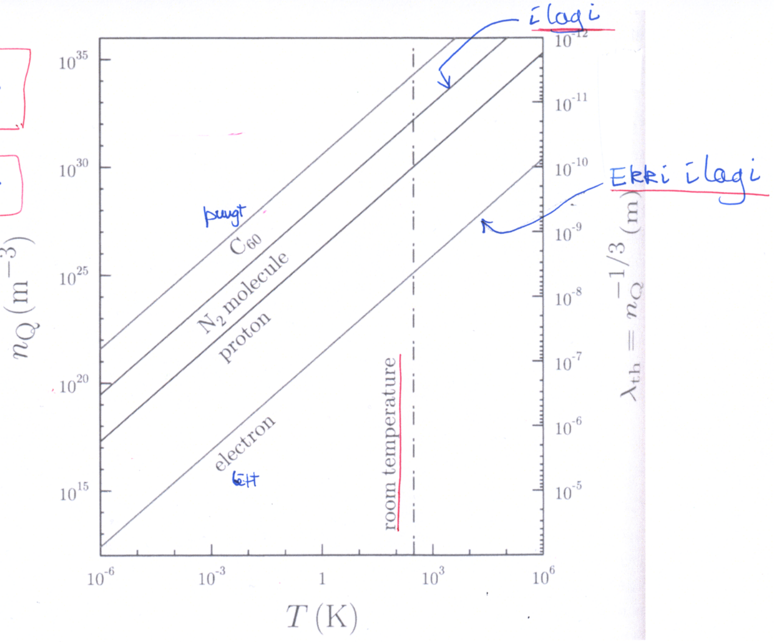
hlýgas : N_2

kulgas : e í málmum

$n_{N_2} \sim 10^{25}\ m^{-3}$

$n_e \sim 10^{29}\ m^{-3}$

↑ í málmi



Ástandsbreytur fyrir kjörgas

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3}\right)^N \sim \left\{V T^{3/2}\right\}^N \quad \leftarrow \lambda_{th} \sim T^{-1/2}$$

$$\rightarrow \ln Z_N = N \ln V + \underbrace{\frac{3N}{2}\ln T + \text{fasti}}_{\frac{3N}{2}\ln\left(\frac{1}{\beta}\right)}$$

$$\rightarrow U = -\frac{d \ln Z_N}{d\beta} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\rightarrow C_V = \frac{3}{2} N k_B \leftarrow \text{eins og áður sást}$$

$$F = -k_B T \ln Z_N = -k_B T\, N \ln V - \frac{3N}{2} k_B T \ln T - k_B T \cdot \text{fasti}$$

$$\rightarrow p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{N k_B T}{V} = n k_B T \quad \leftarrow \left\{\begin{array}{l}\text{ástandsjafna} \\ \text{kjörgass}\end{array}\right.$$

$$H = U + pV = \frac{5}{2} N k_B T$$

$$Z_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda_{th}^3}\right)^N \quad \text{og} \quad \ln N! \approx N \ln N - N$$

$$\rightarrow \ln Z_N \approx N \ln V - 3N \ln \lambda_{th} - N \ln N - N$$

$$= N \ln\left\{\frac{Ve}{N\lambda_{th}^3}\right\}$$

the number e, $\ln e = 1$

$$\rightarrow F = -N k_B T \ln\left\{\frac{Ve}{N\lambda_{th}^3}\right\} = N k_B T\left\{\ln(n\lambda_{th}^3) - 1\right\}$$

$$S = \frac{U-F}{T} = \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln\left\{\frac{Ve}{N\lambda_{th}^3}\right\}$$

$$= N k_B \ln\left\{\frac{Ne^{5/2}}{N\lambda_{th}^3}\right\} = N k_B\left\{\frac{5}{2} - \ln(n\lambda_{th}^3)\right\}$$

$$G = H - TS = \frac{5}{2} N k_B T - N k_B T \ln\left\{\frac{Ve^{5/2}}{N\lambda_{th}^3}\right\}$$

$$= N k_B T \ln\left\{n\lambda_{th}^3\right\}$$

1

Mótsögn Gibbs ⇔ óaðgreinanleiki

fyrir skammtakjörgas fékkst jafna Sackur-Tetrode

$$S = Nk_B\left\{\frac{5}{2} - \ln(n\lambda_{th}^3)\right\}$$

skoðum Joule þenslu

þéttleiki gassins helmingast

$$\Delta S = S_f - S_i = Nk_B\left\{-\ln\left(\frac{n}{2}\lambda_{th}^3\right) + \ln(n\lambda_{th}^3)\right\}$$

$$= Nk_B \ln 2$$

Rétt eins og áður, útþenslan er eingengt ferli

2

útþensla tveggja mismunandi gastegunda

$$\longrightarrow \Delta S = 2\{Nk_B \ln 2\}$$

en, sama gastegund

samkvæmt sígildri eðlisfræði hefði mátt búast við $\Delta S = 2\{Nk_B\ln 2\}$

óaðgreinanlegar sameindir → engin breyting

$$\longrightarrow \Delta S = 0$$

$\boxed{\text{óaðgreinanleiki}}$ ← skammtahugmynd

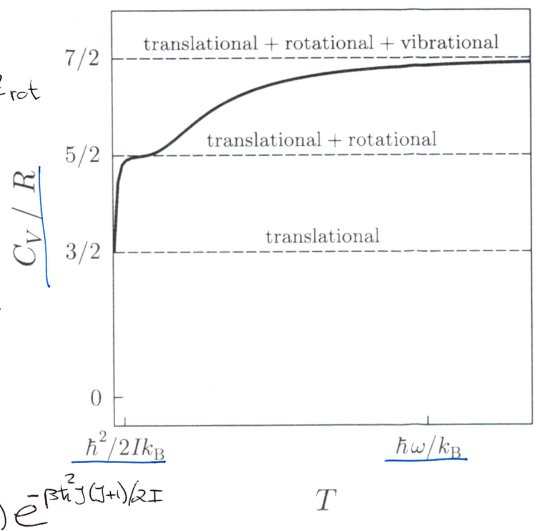
3

Varmarýmd tvíatóma gass

$$Z = Z_{trans} Z_{vib} Z_{rot}$$

$$Z_{trans} = \frac{V}{\lambda_{th}^3}$$

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$$



$$Z_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty}(2j+1)e^{-\beta\hbar^2 j(j+1)/2I}$$

$$U = -\frac{d\ln Z}{d\beta}$$

summa þáttanna trans, vib., rot.,
→ C_V er einnig summa þeirra

4

Efnamætti

þurfum að fjalla um kerfi með breytilegum fjölda eininda, t.d.

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

förum okkar frá kórsafninu yfir í stóra kórsafnið

Endurbætum 1. lögmálið

ef engin breyting á S og V

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

orkan breytist ef eind er bætt við, eða hún er tekin úr kerfinu

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

Efnamættið er mælikvarði á hve mikla orku þarf til að breyta eindafjölda

5

Endurbættum varmafræðilegu mættin

$$F = U - TS, \quad G = U + pV - TS$$

$$\rightarrow \quad dF = -p\,dV - S\,dT + \mu\,dN$$

$$dG = V\,dp - S\,dT + \mu\,dN$$

$$\rightarrow \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}, \qquad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T}$$

Merking μ

$$S = S(U,V,N)$$

S eykst eða stendur í stað í ferli

$$\rightarrow \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN$$

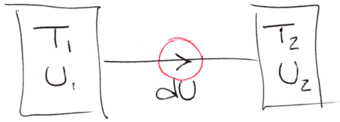
$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

$$\rightarrow \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{p\,dV}{T} - \frac{\mu\,dN}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} = \frac{p}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

6

Varmaleiðni milli kerfa



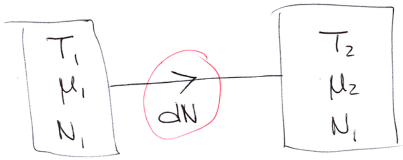
$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N,V} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{N,V} dU_2$$

$$= \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{N,V} (-dU) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right) dU$$

$$= \left\{-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right\} dU \geq 0$$

2. lögmálið

hér verður $T_1 \geq T_2$ og jafnvægi næst þegar $T_1 = T_2$



$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U,V} dN_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{U,V} dN_2$$

$$= \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1}\right)_{U,V} (-dN) + \left(\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right)_{U,V} dN$$

$$= \left\{\frac{\mu_1}{N_1} - \frac{\mu_2}{N_2}\right\} dN \geq 0$$

Ef $T_1 = T_2$ og $dN > 0$
$\rightarrow$ eindir flæða frá 1 yfir í 2 þegar $\mu_1 > \mu_2$
jafnvægi þegar $\mu_1 = \mu_2$

7

Efnamættið fyrir kjörgas

Höfum að

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$$

og áður að

$$F = N k_B T \left\{ \ln(n\lambda_{th}^3) - 1 \right\}$$

og

$$n = \frac{N}{V}$$

$$\rightarrow \quad \mu = k_B T \left\{ \ln(n\lambda_{th}^3) - 1 \right\} + N k_B T \frac{1}{N}$$

$$= k_B T \ln(n\lambda_{th}^3)$$

Áður fékkst fyrir kjörgasið

$$G = N k_B T \ln(n\lambda_{th}^3)$$

því fæst hér að

$$\mu = \frac{G}{N}$$

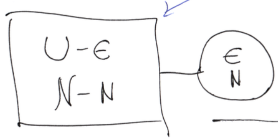
sjáum bráðlega að svo jafna hefur víðari skírskotun

8

Stóra Kórsumman

Hugsum okkur lítið kerfi sem er opið fyrir orku og agna flutningi

óreiða geymir $\quad U \gg \epsilon \quad \mathcal{N} \gg N$



$$S(U-\epsilon, \mathcal{N}-N) = S(U,\mathcal{N}) - \epsilon\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\mathcal{N},V} - N\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{N}}\right)_{U,V}$$

$$= S(U,\mathcal{N}) - \frac{\epsilon}{T} + \frac{N\mu}{T}$$

$$= S(U,\mathcal{N}) - \frac{1}{T}(\epsilon - \mu N)$$

$P(\epsilon,N)$ líkindi á stórsæju ástandi kerfis er í réttu hlutfalli við Ω, fjölda smásæja ástandi í stórsæja ástandinu

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$P(\epsilon,N) \sim \exp\left\{\frac{S(U-\epsilon,\mathcal{N}-N)}{k_B}\right\} \sim \exp\left\{\beta(\mu N - \epsilon)\right\}$$

9

Dreifing Gibbs fyrir stóra kórsafnið

$$\boxed{P_i = \frac{e^{\beta(\mu N_i - E_i)}}{\mathcal{Z}}}$$

með stóru kórsummunni

$$\boxed{\mathcal{Z} = \sum_i e^{\beta(\mu N_i - E_i)}}$$

Hægt er að sýna að

$$N = \sum_i N_i P_i = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}\right)_\beta$$

$$U = \sum_i E_i P_i = -\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_\mu + \mu N$$

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = \frac{U - \mu N + k_B T \ln \mathcal{Z}}{T}$$

Höfum kynnt

litla kórsafnið

Orkan U föst

$\Omega = e^{\beta T S}$

$S = k_B \ln \Omega$

kórsafnið

varmaskipti við geymi

$Z = e^{-\beta F}$

$F = -k_B T \ln Z$

stóra kórsafnið

varma og efnis skipti við geymi

$\mathcal{Z} = e^{-\beta \Phi_G}$ ← nýtt

10

Varmafræðilega mætti Gibbs

$$\boxed{\Phi_G = -k_B T \ln \mathcal{Z}}$$

höfðum áður

$$S = \frac{U - \mu N - k_B T \ln \mathcal{Z}}{T}$$

$$\to \quad -k_B T \ln \mathcal{Z} = U - TS - \mu N$$

$$\to \quad \boxed{\Phi_G = U - TS - \mu N = F - \mu N}$$

Afleiðan er

$$d\Phi_G = \underbrace{dF - \mu dN}_{} - N d\mu = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Berum saman við

$$d\Phi_G = \left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu}\right)_{T,V} d\mu$$

og sjáum að

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

$$p = -\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

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

11

finnum Φ_G fyrir kjörgas

Höfum

$$F = N k_B T \left\{ \ln(n \lambda_{th}^3) - 1 \right\}$$

og

$$\mu = k_B T \ln(n \lambda_{th}^3)$$

og ástandsjöfnuna

$$pV = N k_B T$$

$$\to \quad \Phi_G = F - \mu N = N k_B T \left\{ \ln(n\lambda_{th}^3) - 1 \right\} - N k_B T \ln(n \lambda_{th}^3) = -N k_B T$$

eða

$$\boxed{\Phi_G = -pV}$$

reynum

$$\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \underbrace{\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial N}\right)_{T,V}}_{-k_B T} \underbrace{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}}_{\frac{N}{k_B T}}$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N$$

eins og sást áður

12

$$\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,\Phi_G} = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{\underbrace{T,\Phi_G}}$$

$\Phi_G = -N k_B T$

$\to$ fast T og N

notum $N = nV$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = k_B T \left\{ \frac{\partial \ln(N \lambda_{th}^3 / V)}{\partial V} \right\}_{T,N} = -\frac{k_B T}{V}$$

$$\to \quad \left(\frac{\partial \Phi_G}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\frac{N k_B T}{V} = -p$$

Efnamættið sem mætti Gibbs á eind

(1)

Sáum að fyrir kjörgas gildir

$$\mu = \frac{G}{N}$$

Sýnum að jafnan sé almenn:

Þegar kerfi er stækkað búum við við að allar magnstærðir breytast skalist á sama hátt.

$$U \to \lambda U, \quad S \to \lambda S$$

$$V \to \lambda V, \quad N \to \lambda N$$

$$\to \lambda S(U,V,N) = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)$$

$$\to S = \frac{\partial S}{\partial(\lambda U)}\frac{\partial(\lambda U)}{\partial \lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda V)}\frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \frac{\partial S}{\partial(\lambda N)}\frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda}$$

notum

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,U} = \frac{p}{T}$$

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

og setjum $\lambda = 1$

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T}$$

$$\to \underbrace{U - TS + pV}_{G} = \mu N$$

(2)

$$\to \boxed{G = \mu N}$$

Því gildir almennt að efnamættið er G á eind

Á sama hátt sést ut. andi

$$\Phi_G = F - \mu N$$

$$F = U - TS$$

og

$$U - TS + pV = \mu N$$

að almennt gildir að

$$\boxed{\Phi_G = -pV}$$

ekki aðeins fyrir kjörgas eins og áður var sýnt

Fleiri en ein eindategund

útvíkkun

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

N_i: eindafjöldi tegundar i

$$dF = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dN_i$$

og fyrir fast p og T

$$\boxed{dG = \sum_i \mu_i dN_i}$$

(3)

T.d. ein tegund einda í kassa (t.d. ljóseindir)

fast T og V, eindir ekki varðveittar

Kerfið „velur" N þ.a. F sé lágmarkað

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = 0$$

en

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = 0$$

Berum saman við

$$e^- + e^+ \leftrightarrow \gamma + \gamma$$

Gerum ráð fyrir að kerfið sé í kassa með

N_-: rafeindir

N_+: jáeindir

$$eN = eN_+ - eN_-$$

er hleðslan í kerfinu, sem er varðveitt

Lágmörkum F m.t.t. N_- (má alveg eins vera N_+)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_-}\right)_{V,T,N} = 0$$

$$\to \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N_-}\right)_{V,T,N_+}}_{\mu_-} + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial N_+}\right)_{V,T,N_-}}_{\mu_+} \underbrace{\frac{dN_+}{dN_-}}_{-1} = 0$$

N_+ og N_- eru háðar breytur

$$\to \mu_+ + \mu_- = 0$$

(4)

Efnaferli

Skoðum fyrir kjörgas

$$\mu = k_B T \ln(n \lambda_{th}^3)$$

$$p = n k_B T$$

$$\to \mu = k_B T \ln\left(\frac{\lambda_{th}^3 p}{k_B T}\right)$$

Höldum T við staðalaðstæður, en leyfum p að víkja frá $p^\ominus$

merktar með $\ominus$

$$\mu(p) = k_B T \ln\left(\frac{\lambda_{th}^3 p^\ominus}{k_B T} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)$$

$$= k_B T \ln\left(\frac{\lambda_{th}^3 p^\ominus}{k_B T}\right) + k_B T \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$$

$$= \mu^\ominus + k_B T \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$$

eða

$$\mu(p) = \mu^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$$

ef við notum G og μ á mól

efnaferli

$$A \leftrightarrow B$$

jafnvægisfastinn K

$$\boxed{K = \frac{p_B}{p_A}}$$

hlutþrýstingur A og B

ef $K \ll 1$ verður aðallega A eftir

ef $K \gg 1$ verður aðallega B eftir

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B$$

varðveisla $\to$ $dN_A = -dN_B$

$$\to dG = (-\mu_A + \mu_B)\,dN_B$$
$$= (\mu_B - \mu_A)\,dN_B$$

Ef ferlið er fyrir gös fast

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT\ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right)$$

Ef $\Delta_r G < 0$: A $\to$ B

$\Delta_r G > 0$: A $\leftarrow$ B

Jafnvægi þegar $\Delta_r G = 0$

$\to$ jafnvægi

$$0 = \Delta_r G^\ominus + RT\ln\underbrace{\left(\frac{p_B}{p_A}\right)}_{K}$$

$$\to \ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}$$

Jafnvægisfastinn tengist mun efnamættanna mólanna við staðal aðstæður

Fylgjum þáttum í ferlinu

$$\sum_{j=1}^{p} (-\nu_j) A_j \to \sum_{j=p+1}^{p+q} (+\nu_j) A_j$$

eða

$$0 \to \sum_{j=1}^{p+q} \nu_j A_j$$

Dæmi

$$N_2 + 3H_2 \to 2NH_3$$

$$\nu_1 = -1,\ \nu_2 = -3,\ \nu_3 = 2$$

---

fast T og p $\to$ Gibbs fallið lágmarkast

$$\sum_{j=1}^{p+q} \mu_j dN_j = 0$$

$$\downarrow$$

$$\sum_{j=1}^{p+q} \mu_j \nu_j = 0$$

$$-\mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} + 2\mu_{NH_3} = 0$$

útvíkkum jafnvægisfastann

$$K = \prod_{j=1}^{p+q} \left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right)^{\nu_j}$$

$$K = \frac{(p_{NH_3}/p^\ominus)^2}{(p_{N_2}/p^\ominus)(p_{H_2}/p^\ominus)^3} = \frac{p_{NH_3}^2 (p^\ominus)^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

jafnvægi fæst þegar

$$\sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \left\{ \mu_j^\ominus + RT\ln\left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right)\right\} = 0$$

$\Delta_r G^\ominus$

$$\to \Delta_r G^\ominus + RT\sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \ln\left(\frac{p_j}{p^\ominus}\right) = 0$$

og því

$$\Delta_r G^\ominus + RT\ln K = 0$$

eða

$$\boxed{\ln(K) = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}}$$

$$\downarrow$$

$$\frac{d\ln(K)}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^\ominus}{T}\right)}{dT}$$

og þ.s.

$$H = -T^2\left\{\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right\}_p$$

$$\to \frac{d\ln(K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

ef $\Delta_r H^\ominus < 0$, exothermic útverminn

$\to$ K $\downarrow$ þ. T $\uparrow$

efnahvarfið gengur skemur

ef $\Delta_r H^\ominus > 0$, endothermic innverminn

$\to$ K $\uparrow$ þ. T $\uparrow$

efnahvarfið gengur lengra

$$\frac{d\ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

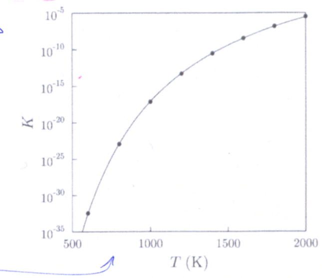
van't Hoff jafna

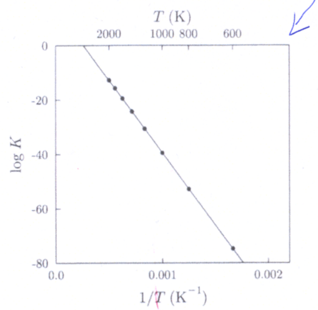
Dæmi

$$H_2 \to H\cdot + H\cdot$$

$K << 1$

jafnvægið er að mestu H_2 við lágt hitastig





$$\frac{d\ln(K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$$

$$\downarrow$$

ln(K) v.s. 1/T gefur beina línu

$$\downarrow$$

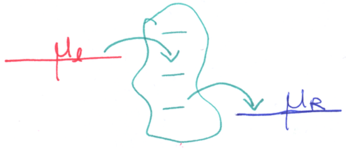
$\Delta H^\ominus \simeq 440$ kJ/mol

$$\frac{440\ \text{kJ/mol}}{eN_A} \approx 4{,}5\ \text{eV}$$

tengiorka $\Delta H^\ominus$ (bond enthalpy)

'Óreiðukraftar

flutningur vegna milli tveggja geyma um kerfi



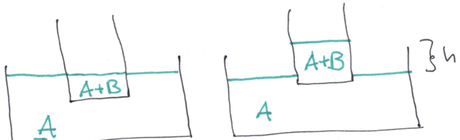
Þ.e. $\mu_L > \mu_R$ er best útskýrður sem flutningur vegna krafts sem verður til þegar kerfið leitast við að hámarka óreiðu sína

→ óreiðukraftur

Vakið hafa hugmyndir um það að þyngdarkraftinn gæti verið vegna óreiðubreytinga í upplýsingum um staðsetningu hluta

E. Verlinde, arXiv: 1001.0785

En osmósa er vegna annars óreiðukrafts



leysir A getur flætt inn í innra ílátið um hálfgegndræpa himnu, sameind B kemst ekki út úr innra ílátinu

'Osmósu þrýstingurinn

$$\Pi = \rho_{sol.}\, g h$$

(9)

---

sams konar fyrirbæri

blóðvökvi ⇔ blóðfrumur

flæði upp í tré . . . . . .

skoðum dæmi

leysir A með leyst efni B

Efnamætti gas (hreint gas) A

$$\mu_A^{(g)*} = \mu_A^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{p_A^*}{p^{\ominus}}\right)$$

í jafnvægi við vökvann

$$\mu_A^{(l)*} = \mu_A^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{p_A^*}{p^{\ominus}}\right)$$

mólhlutfall A er x_A

Blöndum B í vökvann

→ mólhlutfall $x_A < 1$

Gasið A er enn í jafnvægi við vökvann A, en gasið fær annan hlutþrýsting p_A

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{(g)} = \mu_A^{\ominus} + RT\ln\left(\frac{p_A}{p^{\ominus}}\right)$$

$$\mu_A^{(l)} = \mu_A^{(l)*} + RT\ln\left(\frac{p_A}{p_A^*}\right)$$

fyrir p_A og p_A^* gildir lögmál Raoults $p_A = x_A p_A^*$

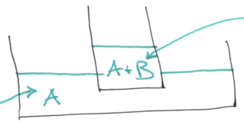
$$\rightarrow \mu_A^{(g)} = \mu_A^{(l)} = \mu_A^{(l)*} + RT\ln x_A$$

$x_A < 1 \rightarrow \mu_A^{(l)} < \mu_A^{(l)*}$

(10)

---

fyrir veikar lausnir



Jafnvægi

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(p+\Pi)$$

$$\rightarrow \mu_A^*(p) = \mu_A^*(p+\Pi) + RT\ln x_A$$

Munum að

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\rightarrow \mu_A^*(p+\Pi) \simeq \mu_A^*(p) + \int_p^{p+\Pi} dp\, V_A$$

Taylor, því $G = \mu N$

Þ.e. V_A er hlutrúmmál (mólar) leysisins A, gerum ráð fyrir að það sé fasti

$$\rightarrow \mu_A^*(p) = \mu_A^*(p) + \Pi V_A + RT\ln x_A$$

$$\rightarrow \Pi V_A = -RT\ln x_A$$

veik lausn

$x_A + x_B = 1$ og ef $x_B << 1$ þá er $-\ln x_A \approx x_B$

$$\rightarrow \Pi V_A = RT x_B$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \text{og} \quad V \simeq n_A V_A, \quad n_B << n_A$$

$$\rightarrow \boxed{\Pi V = n_B RT}$$

kjörlausn

(11)

Skoðum nú raungas (kafli 26)

Byrjum á van der Waals-gasi

leiðir til þéttingar gass í vökva

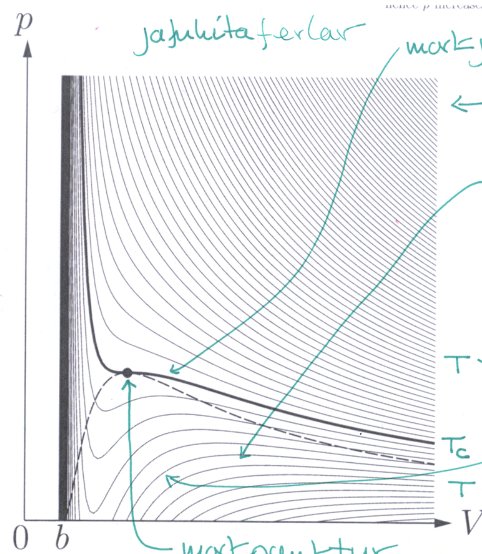
Veikur aðdráttar-kraftur milli sameinda

Endanleg stærð sameinda

$$\left\{p + \frac{a}{V_m^2}\right\}(V_m - b) = RT$$

'Ástandsjafna

$$V_m = \frac{V}{n_{mól}}$$



jafnhitaferlar

markjafnhitaferill

$\leftarrow \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0$

Innan ---- eru gas og vökvi í jafnvægi

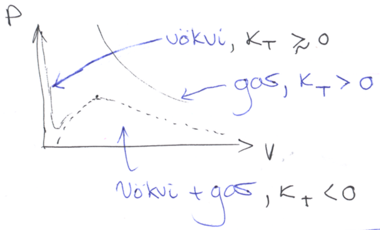
$\kappa_T < 0$ óstöðugleiki gagnvart þjöppun

markpunktur

(12)

1

.... Raungas



$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

veikur aðdráttar-kraftur

van der Waals

$$\left\{p + \frac{a}{V_m^2}\right\}(V_m - b) = RT$$

Kemur vegna stærðar sameinda, hard core fráhrinding

Eitt af mörgum „phenomenological" líkönum

finnum markpunktinn, þ.s. beygjuskil verða

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$(*)\quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$(**)\quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

$$\longrightarrow \frac{3(V-b)}{V} = 2$$

$$\hookrightarrow V_c = 3b$$

2

notum í (**)

$$\hookrightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

Innsetning í ástandsjöfnuna gefur þá

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

og ennfremur

$$\frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0{,}375$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$$

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \to \infty$$

í þeim punkti

Lögmál samsvarandi ástanda

Gös sem lýst er með ástandsjöfnu van der Waals hafa mism. fasarit þ.s. a og b eru breytilegir fastar

En ef notaðar eru skertar eða skalaðar breytur

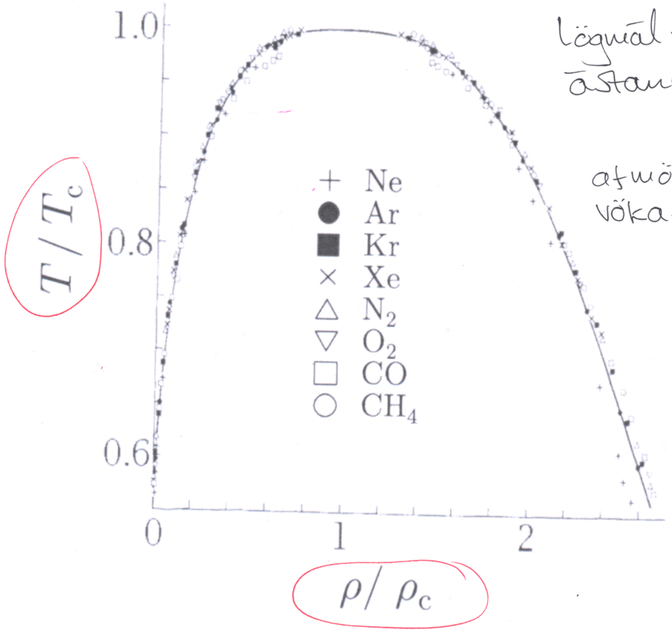
$$\tilde{p} = \frac{p}{p_c}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_c}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_c}$$

verða fasaritin öll samstæð enda verður ástandsjafnan

$$\left\{\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right\} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V}-1}$$

a og b eru horfin!

3

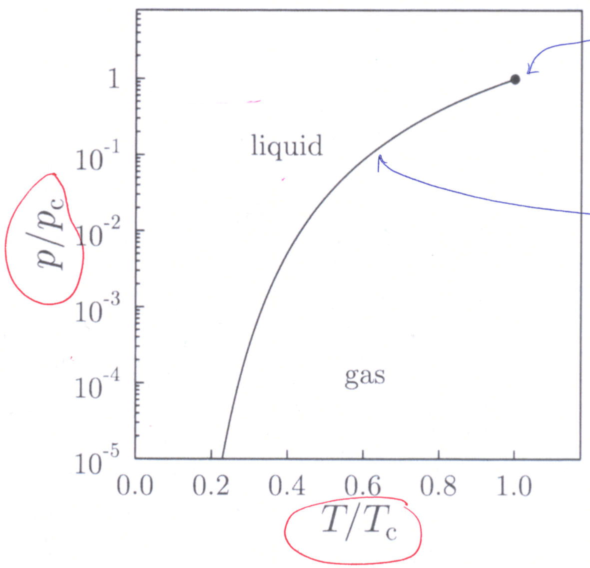


Lögmál samsvarandi ástanda

afmörkun vökva-gas samlífis

Blundell og Blundell

4



endar í T_c

afmörkun vökva-gass samlífis

Ef $p > p_c$ og $T > T_c$ eru engin skörp mörk til milli fasanna tveggja!

Skammtadreifingar

Aðferðafræðin fyrir skammta kjörgasið var aðeins í lagi fyrir þunn gös (sætin mögulegra ástanda er strjál).

→ hlýtur að bregðast fyrir <u>lágt T</u>

↑ erfitt að meta
bregst t.d. fyrir rafeindir
í málmum við herbergishita

Föllum frá þessari kröfu og leiðum út "skammtadreifingar" sem gilda fyrir öll T

<u>Fjöleindakerfi</u> ⟷ <u>Samhverfa ástanda</u>, <u>óaðgreinanlegar eindir</u>

Fyrir hreintóna sveifilinn höfið þið séð Hilbert rúm einnar einda ástanda

$\{|n\rangle\}$, $H_0|n\rangle = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})|n\rangle$, $\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle$, $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle$

$[\hat{a},\hat{a}^\dagger] = 1$, $H_0 = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger\hat{a}+\frac{1}{2})$

---

fyrir óvíxlverkandi eindir útbúum við Fock-rúm með ástandsvigrum

$$|n_1, n_2, n_3, n_4, \ldots\rangle$$

Á þá virka sviðsvirkjar

$$\hat{\Psi}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} \hat{a}_i\,\phi_i(\vec{r})$$

og í 3D uppfylla þeir

$$\left[\hat{\Psi}(\vec{r}), \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}')\right]_{\mp} = \delta(\vec{r}-\vec{r}')$$

með + fyrir fermieindir
og − fyrir bóseindir

$\boxed{\text{Í ljós kemur að fyrir Fermieindir eru } n_i = 0 \text{ eða } 1}$

$\boxed{\text{og fyrir bóseindir } n_i = 0, 1, 2, \ldots\ldots}$

Fyrir fermieindir fæst t.d.

$$\hat{a}_s|\ldots n_s \ldots\rangle = \begin{cases} (-1)^{S_s}\sqrt{n_s}\,|\ldots n_s-1\ldots\rangle & \text{ef } n_s = 1 \\ 0 & \text{annars} \end{cases}$$

$$S_s = \sum_{i=1}^{s-1} n_i$$

$$\hat{a}_s^\dagger|\ldots n_s \ldots\rangle = \begin{cases} (-1)^{S_s}\sqrt{n_s+1}\,|\ldots n_s+1\ldots\rangle & \text{ef } n_s = 0 \\ 0 & \text{annars} \end{cases}$$

vegna mismunandi samhverfu ástandanna, skipta sam- eða andhverfu

---

Notum stóru kórsummuna

Eindafjöldann má festa eftir á

n_i eindir í ástandi i með orku E_i

Viss uppsetning væri þá

$$\left\{e^{\beta(\mu-E_1)}\right\}^{n_1} \times \left\{e^{\beta(\mu-E_2)}\right\}^{n_2} \times \ldots$$

$$= \prod_i e^{n_i\beta(\mu-E_i)}$$

Til að búa til $\mathcal{Z}$ þurfum við að summa yfir allar mögulegar uppraðanir $\{n_i\}$

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n_i\}}\prod_i \exp\{n_i\beta(\mu-E_i)\}$$

fyrir <u>Fermieindir</u> $\{n_i\} = \{0,1\}$ <u>óháð</u> i

fyrir <u>bóseindir</u> $\{n_i\} = \{0,1,2,\ldots\}$ <u>óháð</u> i

$$\mathcal{Z} = \prod_i \sum_{\{n_i\}} \exp\{n_i\beta(\mu-E_i)\}$$

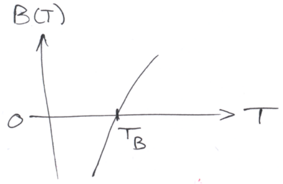
<u>Fermieindir</u>

$$\mathcal{Z} = \prod_i\left\{1+\exp(\beta[\mu-E_i])\right\}$$

$$\rightarrow \ln\mathcal{Z} = \sum_i \ln\left\{1+e^{\beta(\mu-E_i)}\right\}$$

Virial-liðun, eftir-liðun

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \ldots\ldots$$



$$B(T_B) = 0$$

hitastig Boyles því þá gildir lögmál hans $p \sim \frac{1}{V}$

Ef paravíxlverkunin er $U_{P.E.} = \sum_{i\neq j}\frac{1}{2}\,U(|\vec{r}_i-\vec{r}_j|)$

má finna að

$$B(T) = \frac{N}{2}\int d^3\vec{r}\left\{1-e^{-\beta U(r)}\right\}$$

Kerfisbundnar flóknar aðferðir hafa verið notaðar til að reikna hærri liði í liðuninni, enda mjög mikilvægir í líkangerð

Bóseindir

$$\mathcal{Z} = \prod_i \left\{ 1 + e^{\beta(\mu - E_i)} + e^{2\beta(\mu-E_i)} + \cdots \right\}$$

$$= \prod_i \left\{ \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - E_i)}} \right\}$$

$$\rightarrow \ln \mathcal{Z} = - \sum_i \ln \left\{ 1 - e^{\beta(\mu - E_i)} \right\}$$

Þetta má taka saman sem

$$\ln \mathcal{Z} = \pm \sum_i \ln \left\{ 1 \pm e^{\beta(\mu - E_i)} \right\}$$

$+$: fermíeindir

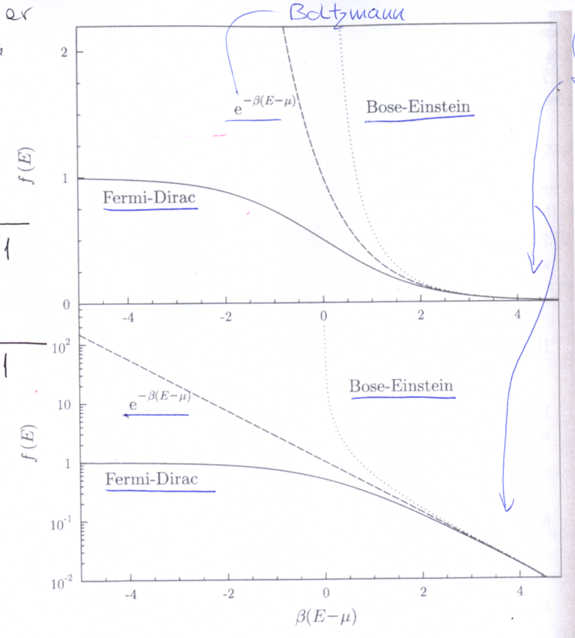
$-$: bóseindir

$$\rightarrow \boxed{\langle n_i \rangle = -\frac{1}{\beta} \left\{ \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial E_i} \right\} = \frac{e^{\beta(\mu - E_i)}}{1 \pm e^{\beta(\mu - E_i)}} = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} \pm 1}}$$

Fyrir stór kerfi er heppilegt að nota dreifingarnar

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$$

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} - 1}$$



þegar $\beta(E-\mu) \gg 1$ falla dreifingarnar saman

$\beta\mu$ er þá lítið

$\rightarrow$ T hátt og þéttleiki einda lítill

fyrir bóseindir er $E = \mu$ sérstakur punktur $\rightarrow$ μ er alltaf [illegible] fyrir neðan orkuróf bóseindakerfis

Gös og vökvar óvíxlverkandi skammtaeinda

Munum sjá að samhverfa og skiptaþættir hafa mikil áhrif við háan þéttleika

Spuni s $\rightarrow$ $2s+1$ margfeldni (án ytra segulsviðs)

$$\mathcal{Z} = \prod_k \mathcal{Z}_k^{2s+1}, \quad \mathcal{Z}_k = \left\{ 1 \pm e^{-\beta(E_k - \mu)} \right\}^{\pm 1}$$

fermí...

bós...

Finnum

$$\Phi_G = -k_B T \ln \mathcal{Z}$$

$$= \mp k_B T (2s+1) \sum_k \ln \left\{ 1 \pm e^{-\beta(E_k - \mu)} \right\}$$

$$= \mp k_B T \int_0^\infty dE\, g(E) \ln \left\{ 1 \pm e^{-\beta(E-\mu)} \right\}$$

Þar sem $g(E)$ er ástandaþéttleikinn í orku:

$$g(k)dk = (2s+1) \times \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{(2s+1) V k^2 dk}{2\pi^2}, \quad V = L^3$$

og þar sem $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \leftrightarrow dE = \frac{\hbar^2 k}{m} dk$

$$\rightarrow \frac{m}{\hbar^2} k\, dE = k\, dk$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} \frac{2m}{\hbar^2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}\, dE = k^2 dk$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}\, dE = k^2 dk$$

skrifum við

$$g(E)dE = (2s+1) \frac{V}{(2\pi)^2} \sqrt{E}\, dE \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

því fæst

$$\Phi_G = \mp k_B T \frac{(2s+1)V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty dE \sqrt{E} \ln \left\{ 1 \pm e^{-\beta(E-\mu)} \right\}$$

og hlutheildin leiðir til

$$\boxed{\Phi_G = -\frac{2}{3}\frac{(2S+1)V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dE\,\frac{E^{3/2}}{e^{\beta(E-\mu)}\pm 1}}$$

Eins má nálgast N og U beint með

$$n_k = k_BT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\mathcal{Z}_k = \frac{1}{e^{\beta(E_k-\mu)}\pm 1}$$ setni ástands k

og

$$N = \sum_k n_k = \int_0^\infty dE\,\frac{g(E)}{e^{\beta(E-\mu)}\pm 1}$$

$$U = \sum_k n_k E_k = \int_0^\infty dE\,\frac{g(E)\,E}{e^{\beta(E-\mu)}\pm 1}$$

Skilgreinum $\boxed{z = e^{\beta\mu}}$ fugacity

Þá fæst í 3D

$$N = \left[\frac{(2S+1)V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\right]\int_0^\infty \frac{dE\sqrt{E}}{z^{-1}e^{\beta E}\pm 1}$$

$$U = \left[\frac{(2S+1)V}{(2\pi)^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\right]\int_0^\infty \frac{dE\,E^{3/2}}{z^{-1}e^{\beta E}\pm 1}$$

Notum skilgreiningu á fjöllogra

$$\int_0^\infty \frac{dE\,E^{n-1}}{z^{-1}e^{\beta E}\pm 1} = (k_BT)^n\underbrace{\Gamma(n)}_{\text{Gamma fallið}}\left\{\mp \mathrm{Li}_n(\mp z)\right\}$$

Þá fæst

$$N = \frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3}\left\{\mp\mathrm{Li}_{3/2}(\mp z)\right\}, \qquad \lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_BT}} = n_Q^{-1/3}$$

$$U = \frac{3}{2}k_BT\frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3}\left\{\mp\mathrm{Li}_{5/2}(\mp z)\right\} = \frac{3}{2}Nk_BT\,\frac{\mathrm{Li}_{5/2}(\mp z)}{\mathrm{Li}_{3/2}(\mp z)}$$

og

$$\Phi_G = -\frac{2}{3}U$$

Því sést í kjörgas markgildinu

þegar $z = e^{\beta\mu} \ll 1$

þ.e. $\frac{N}{V}\lambda_{th}^3 \ll 1$

að $\mathrm{Li}_n(z) \simeq z$, $z \ll 1$

$$N \simeq \frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3}z$$ ← lítill þéttleiki

$$U \simeq \frac{3}{2}Nk_BT$$

$$\Phi_G \simeq -Nk_BT, \qquad (\Phi_G = -pV)$$

Fermigas

Skoðum fermigas fyrst við $T=0$, óvíxlverkandi → $E_{kin} \gg E_{pot}$

sjáum síðar að það er nytsöm, en gróf nálgun fyrir rafeindagas í málmi!

Fermieindir við $T=0$ í jafnvægi $(2S+1)$-setja öll ástönd upp að

$$E_F = \mu(T=0)$$ ← fermi orkan

$$\mu(T=0) = \frac{\partial E}{\partial N} \longrightarrow \mu(T=0) = E(N) - E(N-1) = E_F$$

$\beta \to \infty$

$$\hookrightarrow n_k = \frac{1}{e^{\beta(E_k-\mu)}+1} = \Theta(\mu - E_k) = \Theta(E_F - E_k)$$ ← Heaviside þrepafallið

(12)

$$N = \int_0^{k_F} d^3k\, g(k)$$

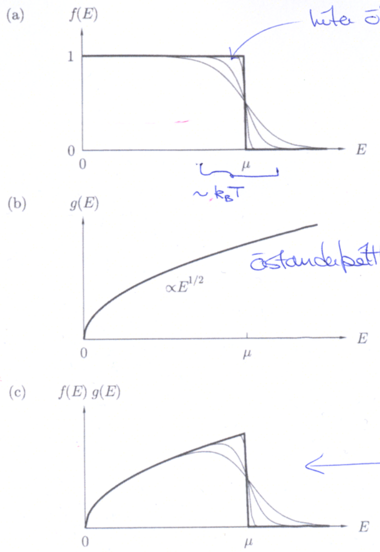
$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$N = \frac{(2s+1)V}{2\pi^2}\frac{k_F^3}{3}$$

ef $n = \frac{N}{V}$

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2 n}{2s+1}\right)^{1/3}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2 n}{2s+1}\right)^{2/3}$$



Rafeindir í málmi sem kulgas (degenerate)

$E_F \sim 2-7$ eV

$\hookrightarrow T_F = \frac{E_F}{k_B}$ jafngildir $\sim 10^4$ K

(13)

Athugum rafeindir í málmi

Einsleitt rafeinda kerfi, skilgreinum meðal geisla á rafeind

$$n = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_0^3}$$ þéttleiki rafeinda

stöðlum með geisla Bohr $a_0 = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{me^2} \approx 0{,}529\cdot 10^{-10}$ m

stærð vetnisatóms

Fyrir málma gildir að

$$r_s = \frac{r_0}{a_0} \qquad 2 \le r_s \le 5.5$$

$$\langle E_{kin}\rangle = \frac{3}{5}E_F = \frac{2.21}{r_s^2}\ \text{Rydberg}$$

$\langle E_{coul,bein}\rangle \sim 0$ ← jákvæður bakgrunnur hleðsla, jónir í kristalli

$$\langle E_{coul,exchange}\rangle = -\frac{0.916}{r_s}\ \text{Rydberg}$$

$\langle E_{kin}\rangle$ vex hraðar með hækkandi n en $\langle E_{coul}\rangle$

(14)

fyrir $r_s \ll 1$ er hægt að horfa framhjá $\langle E_{pot}\rangle$
hár þéttleiki

fyrir $r_s \gg 1$ fara víxlverkanir að skipta máli og verða ráðandi
lágur þéttleiki

↓

Kristöllun rafeinda í hálfleiðurum við lágt T og hátt B $r_s \gtrsim 35$

og á yfirborði He-vökva

(1)

Lághitanálgun fyrir Fermieindagas

Munum sjá að hún gildir fyrir $k_BT \ll E_F$ (t.d. í málmum)

Reiknum heildið

$$I = \int_0^\infty dE\, \phi(E) f(E)$$

sem veldisröð í k_BT.

Byrjum með fallið

$$\Psi(E) = \int_0^E dE'\, \phi(E')$$

$$\frac{d\Psi(E)}{dE} = \phi(E)$$

Notum nú að

$$I = \int_0^\infty dE\, \frac{d\Psi}{dE} f(E)$$

$$= \left[\Psi(E) f(E)\right]_0^\infty - \int_0^\infty dE\, \Psi(E)\frac{df}{dE}$$

Hlutheildun

stofnheildis verður miklu minni

Setjum $x = \frac{E-\mu}{k_BT}$, þá fæst

$$\frac{df}{dE} = -\frac{1}{k_BT}\frac{e^x}{(e^x+1)^2}$$

Liðum $\Psi(E)$ sem

$$\Psi(E) = \sum_{s=0}^{\infty}\frac{x^s}{s!}\left(\frac{d^s\Psi}{dx^s}\right)_{x=0}$$

og setjum saman

$$I = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!}\left(\frac{d^s\phi}{dx^s}\right)_{x=0} \int_{-\mu/k_BT}^{\infty} \frac{dx\, x^s e^x}{(e^x+1)^2}$$

notum

$$\frac{1}{(1+z)^2} = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m (m+1) z^m$$

Ef $k_BT << E_F$ þá $-\mu/k_BT \longrightarrow -\infty$, og

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx\, x^s e^x}{(e^x+1)^2} = 2\int_0^{\infty} \frac{dx\, x^s e^x}{(e^x+1)^2} =$$

$\frac{e^x}{(e^x+1)^2}$ er jafnstætt fall

fyrir jöfn s

$$2\int_0^{\infty} \frac{dx\, x^s e^{-x}}{(e^{-x}+1)^2} = 2\int_0^{\infty} dx\, x^s e^{-x}\left\{1 - 2(e^{-x}) + 3(e^{-x})^2 - 4(e^{-x})^3 + \cdots\right\}$$

$$= 2\int_0^{\infty} dx\, x^2 e^{-x} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m (m+1) e^{-mx}$$

$$= 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} n \int_0^{\infty} dx\, x^s e^{-nx}$$

skiptum $n = m+1$

$$\longrightarrow 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \int_0^{\infty} d(nx)\,(nx)^s e^{-nx}\,\frac{1}{n^s}$$

Riemann z-fallið

$$= 2(s!)\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^s} = 2(s!)(1-2^{1-s})\zeta(s)$$

fyrir jöfn s

því fæst

$$I = \sum_{s=0,2,4,\ldots} 2\left(\frac{d^s\phi}{dx^s}\right)_{x=0}(1-2^{1-s})\zeta(s)$$

$x = 0$

$$= \phi(0) + \frac{\pi^2}{6}\phi''(0) + \frac{7\pi^4}{360}\phi''''(0) + \cdots$$

$$= \int_0^{\mu} dE\,\phi(E) + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\left(\frac{d\phi}{dE}\right)_{E=\mu} + \frac{7\pi^4}{360}(k_BT)^4\left(\frac{d^3\phi}{dE^3}\right)_{E=\mu} + \cdots$$

Sommerfeld jafnan

veljum $s = \frac{1}{2}$ og finnum

$$N = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} dE\,\sqrt{E}\,f(E)$$

þ.a. hér er $\phi(E) = \sqrt{E}$

$$\left(\phi'(E)\right)_{E=\mu} = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{\mu}}$$

$$\int_0^{\mu} dE\,\sqrt{E} = \frac{2}{3}\mu^{3/2}$$

$$N = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left\{\frac{2}{3}\mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2\,\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{\mu}} + \cdots\right\}$$

$$= \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\mu^{3/2}\left\{1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu}\right)^2 + \cdots\right\}$$

Túlkum sem

$$N(T) = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}(\mu(T))^{3/2}\left\{1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu(T)}\right)^2 + \cdots\right\}$$

og

$$N(0) = \frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}(\mu(0))^{3/2}$$

$$\longrightarrow \frac{N(T)}{N(0)} = 1 = \left(\frac{\mu(T)}{\mu(0)}\right)^{3/2}\left\{1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu(T)}\right)^2 + \cdots\right\}$$

fjöldi eindar varðveittur, t.d. rafeinda

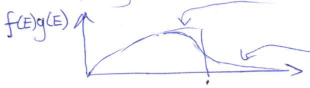
$$\longrightarrow \mu(T) \simeq \mu(0)\left\{1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu(T)}\right)^2 + \cdots\right\}^{-2/3}$$

$$\simeq \mu(0)\left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu(0)}\right)^2 + \cdots\right\}$$

Gildir vel fyrir venjulega málma við herbergishita því $k_BT << \mu(0)$

$\mu(T) < \mu(0)$

vegna þess að $N(T) = N(0)$ og ástönd með $E > \mu$ bætast við og fórni með $E < \mu$ dregast frá



Reiknum U(T) og $C_V(T)$ með nálgun Sommerfeld

$$U(T) = \frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty dE\, E^{3/2} f(E)\,, \qquad \int_0^\mu dE\, E^{3/2} = \frac{5}{2}\mu^{5/2}$$

$$= \frac{V}{5\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)\left(\mu(T)\right)^{5/2}\left\{1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{k_BT}{\mu(T)}\right)^2 + \cdots\right\}$$

$$= \frac{3}{5}\overbrace{N(T)}^{N}\mu(T)\left\{1 + \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_BT}{\mu(T)}\right)^2 + \cdots\right\}$$

$$\approx \frac{3}{5} N\,\mu(0)\left\{1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_BT}{\mu(0)}\right)^2 + \cdots\right\}$$

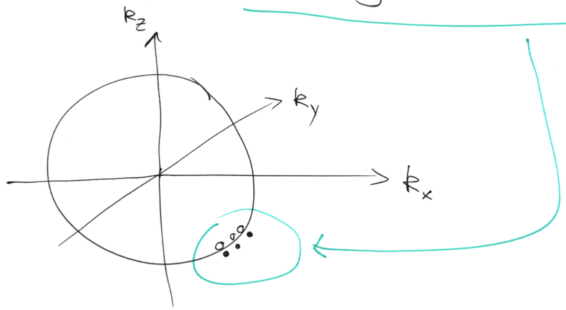
$$\rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk_B\left(\frac{\pi^2 k_BT}{3\mu(0)}\right) + \cdots$$

← línulegt í T

Fermi yfirborð

Fermi yfirborðið í k-rúminu (nykurrúminu) er yfirborðið með orku jafna E_F eða $\mu(0)$

Í málmum eru einu ástöndin sem geta breytt sætum sínum nærri þessu yfirborði því $k_BT \ll \mu(0)$



Rafeindakerfið er því mjög stíft í málmum og öll ferli tengd k_BT gerast aðeins um Fermi-yfirborðið

Leiðni, örvanir ......

Bósgas

Fyrir bósgasið höfum við

$$N = \frac{(2s+1)V}{\lambda_{th}^3}\,Li_{3/2}(z)$$

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT\,\frac{Li_{5/2}(z)}{Li_{3/2}(z)}$$

Ef $\mu = 0 \rightarrow z = 1$

og $Li_n(1) = \zeta(n)$

$$N = \frac{(2s+1)V}{\lambda_{th}^3}\underbrace{\zeta(\tfrac{3}{2})}_{2{,}612}$$

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT\underbrace{\frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})}}_{0{,}513}$$

Skoðum bósgas með

$$E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

(ekki ljóseindir)

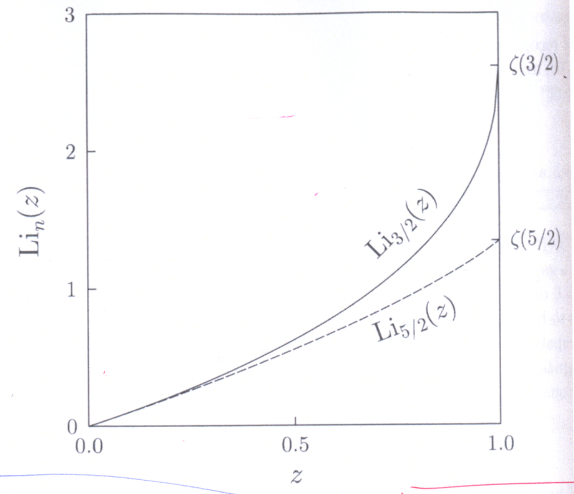
Lægsta orkan er 0

$\rightarrow \mu < 0$

$0 < z < 1\,, \qquad z = e^{\beta\mu}$

$$\frac{n\lambda_{th}^3}{2s+1} = Li_{3/2}(z)$$

$$n = \frac{N}{V}\;;\quad \lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_BT}}$$



hægri hliðin er takmörkuð!

$$\frac{n\lambda_{th}^3}{2s+1} = Li_{3/2}(z)$$

$0 < z < 1$

$\mu < 0$

vinstri hliðin er ótakmörkuð n getur vaxið, eða λ_{th} þegar $T \rightarrow 0$

3

Vandinn birtist þegar við breytum summu yfir í heildi og vorum með $g(E) \sim \sqrt{E}$

Lægsta ástandið með $k=0$ eða $E=0$ gæti orðið mikið setið, en við erum búin að loka fyrir það.

Þetta fer að gerast við markhitastigið

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\left(\frac{n}{2.612\,(2S+1)}\right)^{2/3}$$

↑ þegar vinstri hliðin í jöfnunni fyrir N verður stærri en max-gildi hægri hliðarinnar

Lausn

Setjum $N = N_0 + N_1$

þar sem N_0 er setni grunnástandsins

$$N_0 = \frac{1}{z^{-1}-1} = \frac{1}{e^{-\beta\mu}-1}$$

með $E=0$, og N_1 er setni allra hinna ástandanna

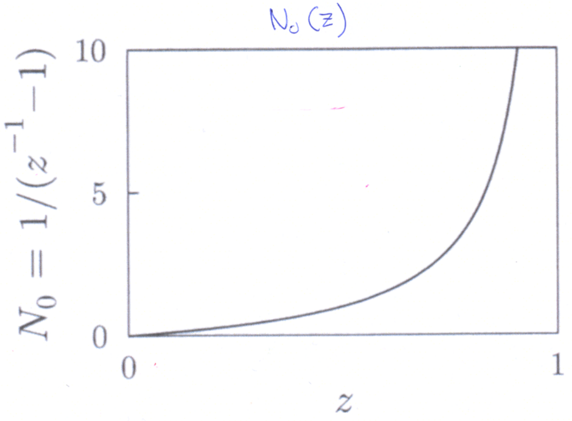
$$N_1 = \frac{(2S+1)V}{\lambda_{th}^3}\, Li_{3/2}(z)$$

Fyrir $T > T_c$, $z < 1$

og N_0 eindir í grunnástandinu þ.a.

$$N_0 << N = N_1$$

4



hvaða n sem getur komist í ÖLL ástönd með $\mu = 0$, $z = 1$

í önnur ástönd því við búumst við $N_0 << N = N_1$ og sleppum N_0

Fyrir $T = T_c^+$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2S+1)\,Li_{3/2}(1)}{[\lambda_{th}(T_c)]^3} = \frac{(2S+1)\,\zeta(\frac{3}{2})}{[\lambda_{th}(T_c)]^3}$$

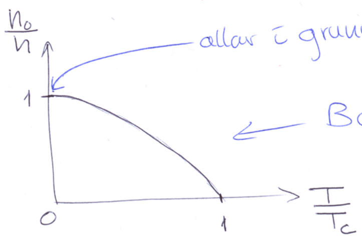
5

Fyrir $T < T_c$ er $z \sim 1$ og við gerum ráð fyrir að $z=1$

$$\rightarrow n_1 = \frac{N_1}{V} = \frac{(2S+1)\,\zeta(\frac{3}{2})}{[\lambda_{th}(T)]^3}$$

og afgangur eindanna verður að vera í grunnástandinu

$$\frac{n_0}{n} = \frac{n-n_1}{n} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$



allar í grunnástandinu

Bose-Einstein þétting

þétting í ástandarúminu í grunnástandið

6

Samanburður á

$$\frac{N}{V} = \frac{(2S+1)\,Li_{3/2}(z)}{\lambda_{th}^3}$$

og

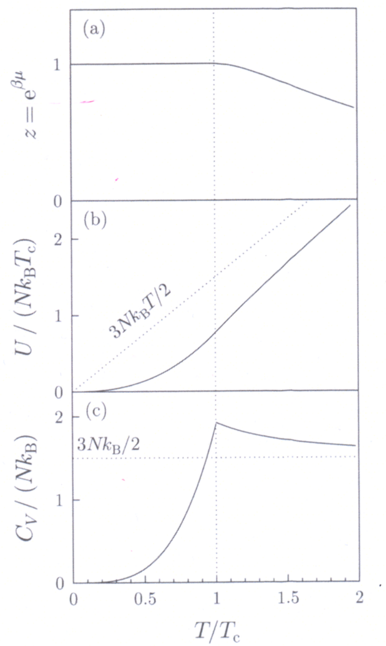
$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2S+1)\,\zeta(\frac{3}{2})}{[\lambda_{th}(T_c)]^3}$$

leiðir til

$$\frac{T}{T_c} = \left[\frac{\zeta(\frac{3}{2})}{Li_{3/2}(z)}\right]^{2/3}$$

↓

tölulega gefur z



$T \leq T_c$

$$U = \frac{3}{2} N_1 k_B T \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})}$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})}\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}$$

$$\approx 0{,}77\, N k_B T_c \left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2}$$

$T > T_c$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \frac{Li_{5/2}(z)}{Li_{3/2}(z)}$$

(7)

^4He upphaflega $\to$ ofurflæði $T_c = 3.1\,K$

en víxlverkun er ekki hverfandi . . . .

Alkali-málm atóm $T_c = 10^{-8} - 10^{-6}\,K$

$10^4 - 10^6$ atóm . . . . . .

Cooper pör í ofurleiðara . . . . . .

BCS – líkanið

Háhita ofurleiðarar . . . .

---

stórsæ skammtahrif

(8)

Hljóðeindir

Sveiflur atóma í kristallagrind

Óháðir sveifluhættir $\leftrightarrow$ nálgum sem hreintóna sveifla

Skoðum fyrst tvö einföld líkön

Líkan Einsteins

3N sveifluhættir, allir með tíðni ω_E, óháðir . . . .

$$Z = \prod_{k=1}^{3N} Z_k \quad \to \ln Z = \sum_{k=1}^{3N} \ln Z_k$$

$$Z_k = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\hbar\omega_E\beta} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega_E\beta}}{1-e^{-\hbar\omega_E\beta}}$$

(9)

Allir hættirnir eru eins, með tíðni ω_E

$$\to Z = (Z_k)^{3N} \quad \to \ln Z = 3N\left\{-\tfrac{1}{2}\hbar\omega_E\beta - \ln\left(1-e^{-\hbar\omega_E\beta}\right)\right\}$$

og því

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta}\right) = 3N\left\{\frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E e^{-\hbar\omega_E\beta}}{1-e^{-\hbar\omega_E\beta}}\right\}$$

$$= 3N\left\{\frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{1-e^{-\hbar\omega_E\beta}}\right\}$$

setjum $\hbar\omega_E = k_B\Theta_E$ hita stig

$$\to U = 3R\Theta_E\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_E/T}-1}\right\}$$ fyrir mól efnis

(10)

Almennum varmarýmd

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = 3R\Theta_E \frac{-1}{(e^{\frac{\Theta_E}{T}}-1)^2} e^{\frac{\Theta_E}{T}}\left\{-\frac{\Theta_E}{T^2}\right\}$$

$$= \frac{3Rx^2e^x}{(e^x-1)^2} \quad \text{ef} \quad x = \frac{\Theta_E}{T}$$

þ. $T \to 0$, $x \to \infty$ $\Rightarrow$ $C \to 3Rx^2e^{-x}$

þ. $T \to \infty$, $x \to 0$ $\Rightarrow$ $C \to 3R$ Dulong-Petit reglan

Allir sveifluhættir virkir við hátt T

Stefnir hratt á 0 þ. $T \to 0$

Líkan Debye

(11)

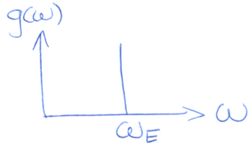
Ólíklegt að allir sveifluhættir hafi sömu tíðni, en gætum búist við

$$\int g(\omega)d\omega = 3N$$

ástandaþéttleiki sveifluhátta

fyrir líkan Einsteins fæst

$$g_{Einst.}(\omega) = 3N\delta(\omega-\omega_E)$$



Debye gerði ráð fyrir hljóðbylgjum

$$\omega = v_s q$$

hljóðhraði í efninu

bylgjuvigur

þá fæst

$$g(q)dq = \frac{4\pi q^2 dq}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}\times 3$$

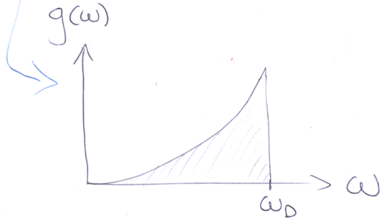
skautanir bylgju tvær þvert á q, og ein langs

(12)

$$q = \frac{\omega}{v_s} \rightsquigarrow g(\omega)d\omega = \frac{3V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 v_s}$$

þurfum því max tíðni ω_D þ.a.

$$\int_0^{\omega_D} d\omega\, g(\omega) = 3N \quad \to \omega_D = \left(\frac{6N\pi^2 v_s^3}{V}\right)^{1/3}$$



$$g(\omega)d\omega = \frac{9N\omega^2 d\omega}{\omega_D^3}$$

skilgreinum $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$

þegar $T >> \Theta_D$ eru allir sveifluhættir virkir í kristallinum

Varmarýmd Debye-kristalls

(1)

$$\ln Z = \int_0^{\omega_D} d\omega\, g(\omega)\ln\left[\frac{e^{-\frac{1}{2}\hbar\omega\beta}}{1-e^{-\hbar\omega\beta}}\right]$$

$$= -\int_0^{\omega_D} d\omega\, g(\omega)\frac{\hbar\omega\beta}{2} - \int_0^{\omega_D} d\omega\, g(\omega)\ln\left(1-e^{-\hbar\omega\beta}\right)$$

$$= -\frac{9}{8}N\hbar\omega_D\beta - \frac{9N}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D} d\omega\,\omega^2\ln\left\{1-e^{-\hbar\omega\beta}\right\}$$

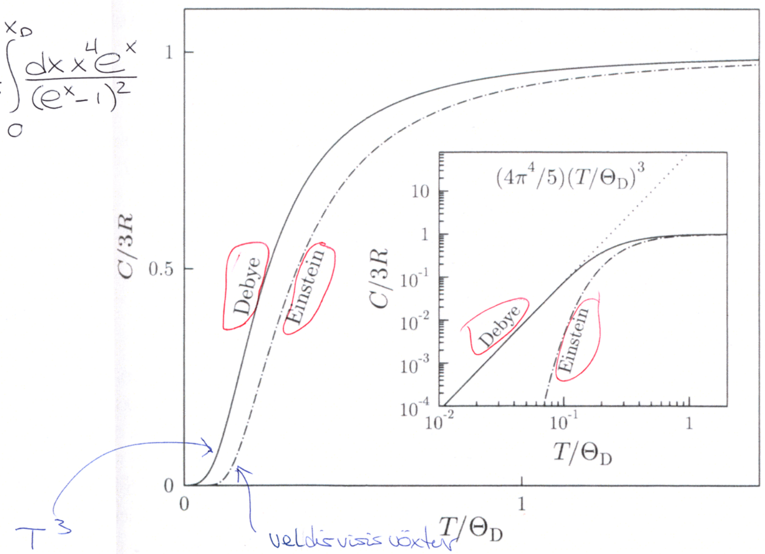
$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{9}{8}N\hbar\omega_D + \frac{9N\hbar}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}\frac{d\omega\,\omega^3}{(e^{\hbar\omega\beta}-1)}$$

(2)

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3}\int_0^{\omega_D}\frac{d\omega(-\omega^3)}{(e^{\hbar\omega\beta}-1)^2}e^{\hbar\omega\beta}\left(-\frac{\hbar\omega}{k_BT^2}\right)$$

Setjum $x = \hbar\beta\omega$, $x_D = \hbar\beta\omega_D$

$$C = \frac{9R}{x_D^3}\int_0^{x_D}\frac{dx\,x^4e^x}{(e^x-1)^2}$$



Skoðum aðfellur

$T \to \infty$, $x \to 0 \Rightarrow e^x - 1 \to x$

$$C \to \frac{9R}{x_D^3}\int_0^{x_D} \frac{x^4}{x^2}\,dx = 3R$$

Dulong-Petit, eins og fyrir líkan Einsteins

$T \to 0$, $x \to \infty \Rightarrow e^x >> 1$

$$C \to \frac{9R}{x_D^3}\int_0^{\infty} \frac{dx\, x^4 e^x}{(e^x-1)^2} = \frac{9R}{x_D^3}\, 4\zeta(4)\Gamma(4)$$

$$= \frac{9R}{x_D^3}\, 4\,\frac{\pi^4}{90}\, 6 = \frac{12R\pi^4}{5x_D^3}$$

$$= 3R \cdot \frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3$$

Vex eins og T^3

Hljóðeinda tvístrun

Athugum einatóma línulega keðju

hreyfijafna

$$m\ddot{u}_n = K(u_{n+1}-u_n) - K(u_n - u_{n-1}) = K(u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1})$$

Reyna lausn $u_n = \exp\{i(qna - \omega t)\}$

$$\to \quad -m\omega^2 = K\left(e^{iqa} - 2 + e^{-iqa}\right) = 2K(1-\cos(qa))$$

$$\to \quad \omega^2 = \frac{4K}{m}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)$$

tvístursamband

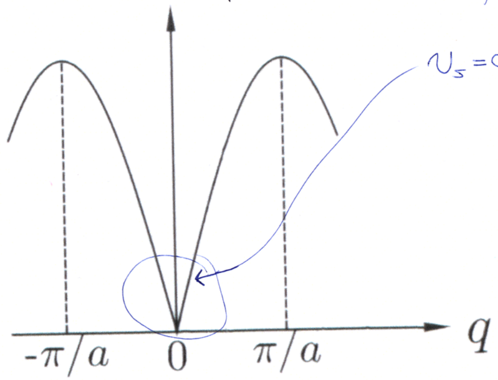
eða $\quad \omega = \sqrt{\frac{4K}{m}}\left|\sin\left(\frac{qa}{2}\right)\right|$

langbylgjumálgun, $qa \to 0$

tvísturróf

$$\omega = \sqrt{\frac{4K}{m}}\left|\sin\left(\frac{qa}{2}\right)\right|$$

$v_s = a\sqrt{\frac{K}{m}}$



Langbylgjumálgunin fellur að líkani Debyes

3D - Tvísturróf

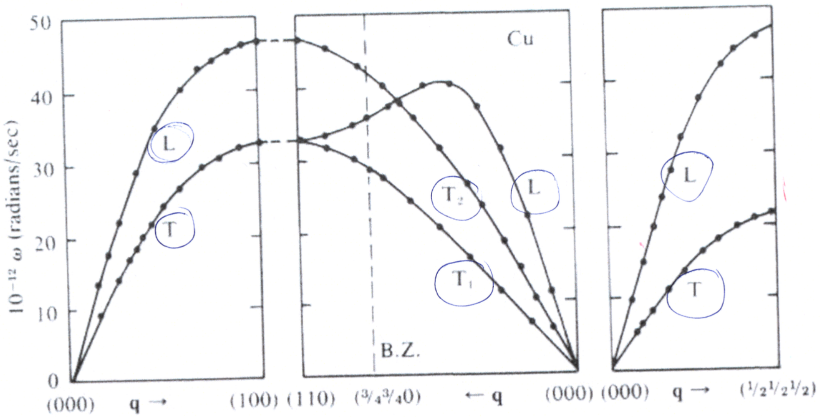
L: Langbylgjur

T: Þverbylgjur

Efni	Θ_D(K)
Ne	63
Na	150
NaCl	321
Al	394
Si	625
C	1860

↑ demantur

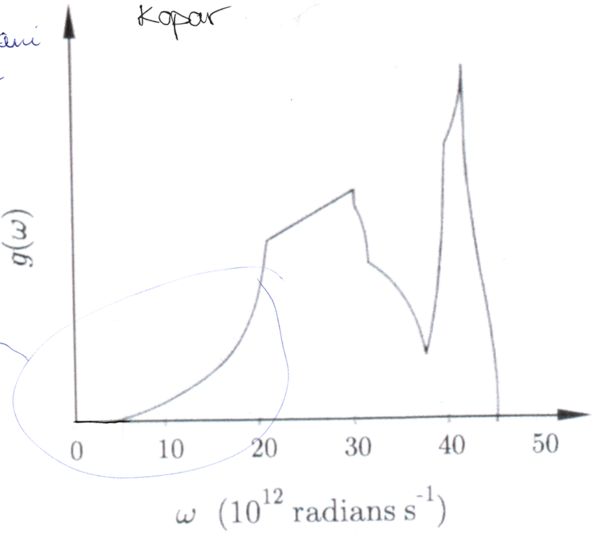
Hljóðeindir í kopar



Orkulægstu sveifluhættirnir eru með línulegt tvístur

7

Samkvæmt líkani Debye fyrir lága orku

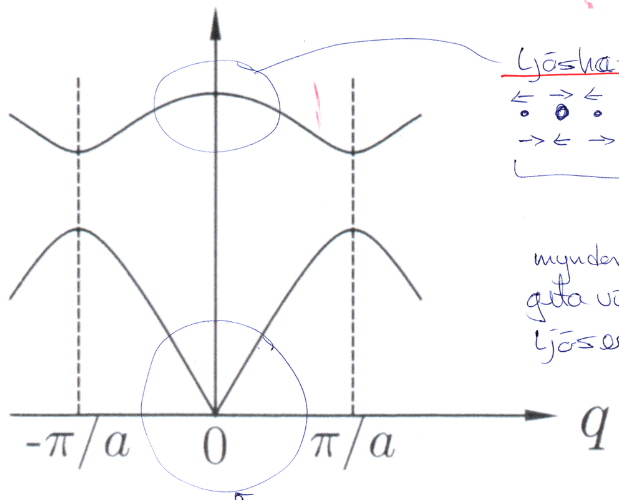


Ástanda þéttleikinn er hæstur þar sem tvístur rófið er með flata kafla

$$g(E) \sim \frac{1}{\left(\frac{\partial E}{\partial q}\right)}$$

8

Tvístur fyrir tvíatóma keðju



Ljóshættir

jónir í andfasa

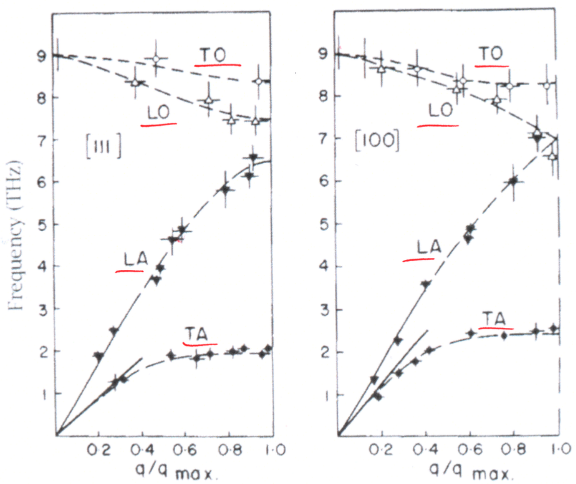
mynda rafstvískaut, sem geta víxlverkað við ljóseindir <-> Ljóshættir

Hljóðhættir

nánast samfasa

9

Ge - kristallur



Ljóshættirnir geta verið þver eða langsbylgjur

10

Hljóðeindir

Mjög mikilvægar t.a. skilja uppbygginguna og eiginleika efnis

Varmaleiðni

Geta leitt til ofurleiðni

Tengjast ljósvirkni . . .

.
.
.
.
.

Ljóseindir – Ljóseindagas

Ljóseindir með orku $\hbar\omega$ og skriðþunga $\hbar k$ þ.s.

$$\frac{\omega}{k} = 2\pi\nu \cdot \frac{\lambda}{2\pi} = \nu\lambda = c$$

Í tómarúmi

Hitageislun með orku k_BT

Mið innrautt: 3–8 μm, 37–100 THz, 155–413 meV, 966–362 K

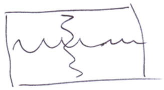
Langbylgju innrautt: 8–15 μm, 20–37 THz, 83–155 meV, 362–193 K

Fjar innrautt: 15–1000 μm, 0,3–20 THz, 1,2–83 meV, 193–3 K

Örbylgjur — millimetra bylgjur —

Varmafræði hálf-sígildra ljóseinda

Ljóseindahol



umhverfi heldur því við T

n ljóseindir

→ orkuþéttleiki

$$u = \frac{U}{V} = n\hbar\omega$$

↑ meðalorka ljóseinda

Hreyfifræði einda með massa m Ex. 6.3 Sýnir að ef

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \to u = \frac{1}{2}nm\langle v^2\rangle \to p = \frac{2}{3}u \quad \left(p = \frac{1}{3}nm\langle v^2\rangle\right)$$

hér notum við $E = \hbar\omega$, $v = c$, setjum $mc^2 \to \hbar\omega$

$$\to p = \frac{u}{3}$$ fyrir ljóseindir

Hreyfifræði gefur einnig

$$\Phi = \frac{nc}{4}$$ flæði ljóseinda sem falla á vegg hols — einingarflöt

→ aflið á einingarflöt hols

$$F = \hbar\omega\Phi = \frac{uc}{4}$$

Viljum finna hvernig orkuflæði tengist T

lögmál Stefan-Boltzmanns

1. Lögmálið

$$dU = TdS - pdV \to \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Maxwell

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

orkuþéttleiki

$\left(p = \frac{u}{3}\right)$

$$\to u = \frac{1}{3}T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V - \frac{u}{3}$$

eða

$$4u = T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V \to 4\frac{dT}{T} = \frac{du}{u}$$

heildum

$$\to u = AT^4$$

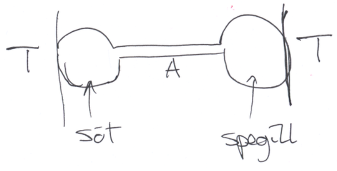
þar sem A er heildunarfasti með einingar $\frac{J}{K^4 m^3}$, en við getum ekki ákvarðað hann hér (kemur seinna)

$$\to F = \frac{1}{4}uc = \left(\frac{1}{4}Ac\right)T^4 = \sigma T^4$$

Lögmál Stefan-Boltzmanns, upprunalega var σ úr tilraunum

Við höfum orkuþéttleikann u, en viljum vita hvernig hann deilist á rófið

Tvö hol með mismunandi innri yfirborð



Jafnvægi → u er allstaðar eins óháð lögun, stærð og efni

$$u = \int u_\lambda \, d\lambda$$

Jafnvel síu í punkti A breytir engu um jafnvægið

$$\to u_\lambda^{sót}(T) = u_\lambda^{spegill}(T)$$

Lögmál Kirchhoffs

α_λ : ísogs hlutfall geislunar með λ

e_λ : geislunar hlutfall geislunar með λ

yfirborðs afl ísog á einingar flöt

$$\left\{\tfrac{1}{4}u_\lambda d\lambda\cdot c\right\}\alpha_\lambda$$

aflið geislað

$$e_\lambda d\lambda$$

í jafnvægi verður að gilda

$$\left\{\tfrac{1}{4}u_\lambda d\lambda\cdot c\right\}\alpha_\lambda = e_\lambda d\lambda$$

$$\boxed{\frac{e_\lambda}{\alpha_\lambda} = \frac{c}{4}u_\lambda}$$

sem er lögmál Kirchhoffs

hlutur með mikið ísog í λ er líka með mikla geislun þar

$$\boxed{\text{Kjör svarthlutur er með } \alpha_\lambda = 1 \text{ fyrir öll } \lambda}$$

svarthlutur er hol með veggi sem um gildir að $\alpha_\lambda = 1$ svarthluturinn hefur lítið gat sem hægt er að mæla um

Jörð - sól Mat á hitastigi

Sólin geislar afli

$$\sigma T_{sól}^4\cdot 4\pi R_{sól}^2 = L$$

ljósafl L

Ljósafl á jörð

$$L\left(\frac{\pi R_{jörð}^2}{4\pi D^2}\right)$$

fjarlægð milli sólar og jarðar

Ef jörðin hagar sér sem svarthlutur

→ geislað ljósafl

$$4\pi R_{jörð}^2\cdot\sigma T_{jörð}^4$$

jafnvægi

$$L\left(\frac{\pi R_{jörð}^2}{4\pi D^2}\right) = 4\pi R_{jörð}^2\cdot\sigma T_{jörð}^4$$

$$\rightarrow \frac{T_{jörð}}{T_{sól}} = \sqrt{\frac{R_{sól}}{2D}}$$

$R_{sól} = 7\cdot 10^8$ m, $D = 1.5\cdot 10^{11}$ m

$T_{sól} = 5800$ K

$\rightarrow T_{jörð} = 280$ K

fyrir svarthlutar geislun

Afl geislað á einingarflöt $F = \frac{1}{4}uc = \sigma T^4$

orku þéttni geislunar $u = \left(\frac{4\sigma}{c}\right)T^4$

þrýstingur á veggi hols $p = \frac{u}{3} = \frac{4\sigma T^4}{3c}$

fyrir geisla ljóss í einni stefnu → því fæst

Rúmmetri geislans hefur skriðþunga

$n\hbar k = n\frac{\hbar\omega}{c}$ sem yfir borðið

tekur við á tíma $\frac{1\,m}{c}$

$$\rightarrow p = n\frac{\hbar\omega}{c}\Big/\left(\frac{1}{c}\right) = n\hbar\omega = u$$

er með orku $n\hbar\omega$

$$\rightarrow F = uc$$

$$F = uc = \sigma T^4$$

$$u = \left(\frac{\sigma}{c}\right)T^4$$

$$p = u = \frac{\sigma T^4}{c}$$

safneðlisfræði ljóseindagass

$\omega = ck$ ← tvíslunarsamband

$$g(k)dk = \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}\cdot 2$$

mögulegar skautunarstefnur

$$V = L^3$$

$$\rightarrow g(k)dk = \frac{Vk^2dk}{\pi^2}$$

$$g(\omega) = g(k)\frac{dk}{d\omega} = \frac{g(k)}{c}$$

$$g(\omega)d\omega = \frac{V\omega^2d\omega}{\pi^2c^3}$$

Hamiltonvirki kerfisins er virki hreintóna sveifils

$$H = \tfrac{1}{2}\epsilon_0E^2 + \frac{1}{2\mu_0}B^2$$

$$\rightarrow U = \int_0^\infty d\omega\, g(\omega)\hbar\omega\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right\}$$

þessi liður hækkast → ∞

Orka tómarúmsins

Endurstillum og setjum 0 !

$$U = \int_0^\infty d\omega\,\frac{g(\omega)\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

$$= \frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\int_0^\infty\frac{\omega^3d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}$$

9

Setjum $x = \hbar\beta\omega$

$$U = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\left(\frac{1}{\hbar\beta}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \left(\frac{V\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3}\right) T^4$$

$$u = \frac{U}{V} = AT^4$$

$$\to A = \frac{4\sigma}{c} = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3}, \qquad \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 c^2 \hbar^3} = 5.67\cdot 10^{-8}\,\frac{W}{m^2 K^4}$$

$$u = \frac{U}{V} = \int u_\omega\, d\omega$$

$$u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}, \qquad u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

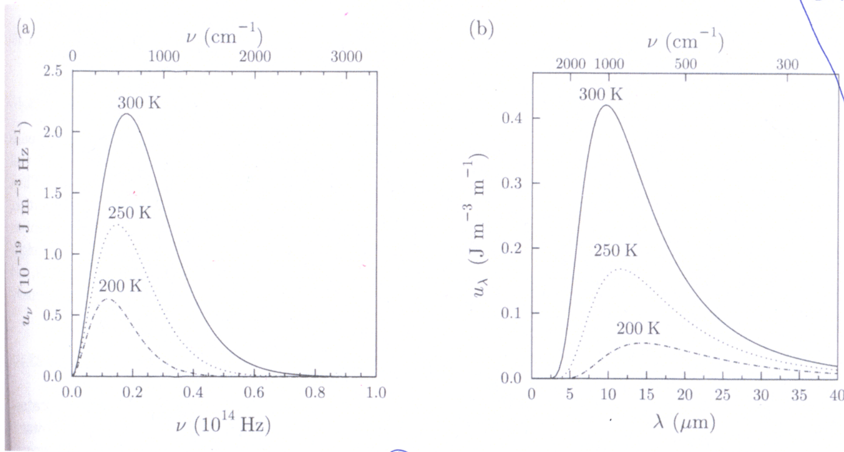
$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1}$$

10

þegar $\frac{h\nu}{k_B T} \ll 1 \to e^{\beta h\nu} \simeq 1 + \frac{h\nu}{k_B T}$

$$u_\nu \to \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3}, \qquad u_\lambda \to \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4}$$

Sígilda ljós-eindagasið ekkert $\hbar$



Rayleigh-Jeans lögmálið sem ekki segir til um hátíðnihegðun

$u = \int_0^\infty d\lambda\, u_\lambda \to \infty$ ef þessi nálgun er notuð

11

Geislunarljómi (radiance)

flæði geislunar á rúmhorn á tíðni einingu

$$B_\nu(T) = \frac{c}{4\pi} u_\nu(T) = \frac{2h}{c^2}\frac{\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

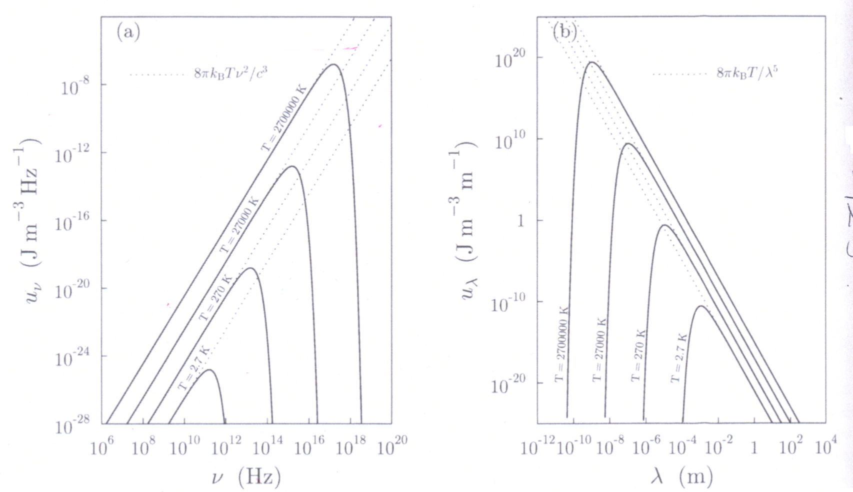
eining $\frac{W}{m^2\, Hz\, (sr)}$

og samskonar

$$B_\lambda(T) = \frac{c}{4\pi} u_\lambda(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5}\frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1}$$

eining $\frac{W}{m^2\, m\, (sr)}$

12



$$\frac{h\nu}{k_B T} = 2.8$$

$$\frac{hc}{\lambda k_B T} = 4.9\ldots$$

Lögmál Wien

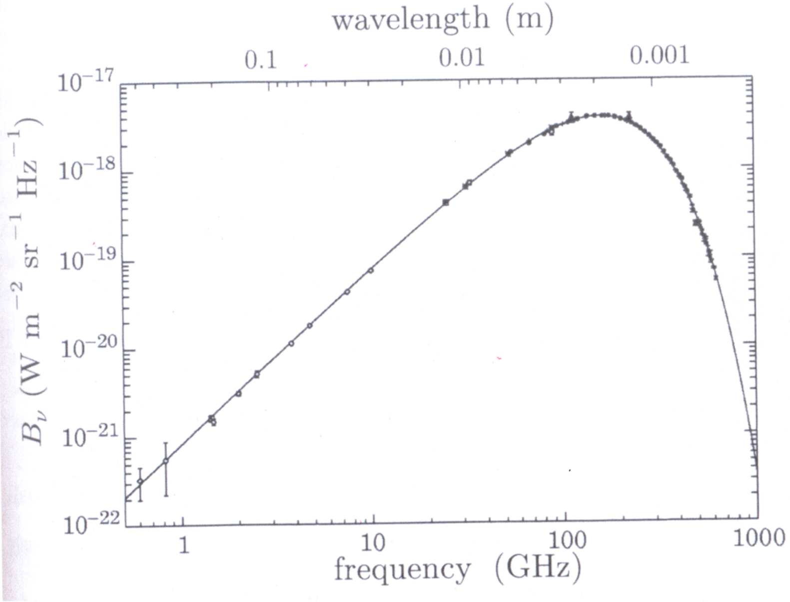
~~eða~~ $\frac{du_\lambda}{d\lambda} = 0$

$\to \frac{\beta hc}{\lambda_{max}} = $ fasti

$\lambda_{max} T = $ fasti

$c = \nu\lambda$
$\nu = c/\lambda$
$d\nu = -\frac{c}{\lambda^2}d\lambda$

Örbylgjukliðurinn



A og B - stuðlar Einsteins

Skoðum tvístiga kerfi í geislunarsviði . . . . . .

Hvaða færslur eru mögulegar?

a) 2 — $N_2 A_{21}$ ↓ — 1 Sjálfgeislun

c) Örvuð geislun: 2 — $N_2 B_{21} u_\omega$ ↓ — 1

b) 2 — ↑ $N_1 B_{12} u_\omega$ — 1 Ísog

upphaflega voru einungis b) og c) þekkt ⟺ sígilt rafsegulsvið

en Einstein sá að a) verður að vera til staðar t.a. þekkt jafnvægi náist ⟺ ástæða til fyrir skammtað rafsegulsvið

a) sjálfgeislun

háð fjölda örvaðra atóma

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2$$

↳ $N_2(t) = N_2(0)e^{-t/\tau}$ meðal ævi ástands

$$\boxed{\tau = \frac{1}{A_{21}}}$$

þarf meira til, venjulegan truflanareikning . . . . .

skammta flökt tómarúms

b) ísog → háð u_ω og N_1

c) örvuð geislun → háð N_2 og u_ω

stöðugt ástand

$$\underbrace{N_2B_{21}u_\omega + N_2A_{21}}_{\downarrow} = \underbrace{N_1B_{12}u_\omega}_{\uparrow}$$

$$\to u_\omega = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{N_1B_{12}}{N_2B_{21}} - 1}$$

Ef kerfið er í varmafræðilegu jafnvægi gildir dreifing Boltzmanns

margfeldni ástand

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1}e^{-\beta\hbar\omega}$$

$$\to u_\omega = \frac{\frac{A_{21}}{B_{21}}}{\left(\frac{g_1B_{12}}{g_2B_{21}}\right)e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Berum saman við dreifingu ljóseinda

$$\frac{B_{21}}{B_{12}} = \frac{g_1}{g_2} \qquad A_{21} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3}B_{21}$$