

Termodynamiska föreläsning 5.

5-1

Multiplicitet hos en ideal gas

Antag N atomer i volymen V med energi U .

Vad är multipliciteten $\Omega =$ antal möjliga tillstånd?

Klassisk fysik: Kontinuerligt många.

Alla värden på $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ inom volymen V och alla värden på $\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N$ som uppfyller $\frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \dots + \frac{p_N^2}{2m} = U$ (*)

Kvantmekaniskt: Ett ändligt antal tillstånd om V är ändlig.

$\Omega =$ antal linjärt oberoende vågfunktioner med egenenergin U .

Så kvantmekaniken är nödvändig för att få ett vetligt svar!

Resultatet är:

$$\Omega = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} (\sqrt{2mU})^{3N-1}$$

Korrektion för att inte räkna en atom två gånger

Linjärt med volymen för varje partikel

Arean av den hypersfär i \vec{p} -rummet som uppfyller (*)

$h =$ Plancks konst. (Jfr $\Delta p \Delta x \geq h$)
En faktor för varje frihetsgrad

5-2

(Boken försöker "härlada" formeln men det är knappast en härladning, snarare ett troliggörande.)

$$\Omega \approx \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N}$$

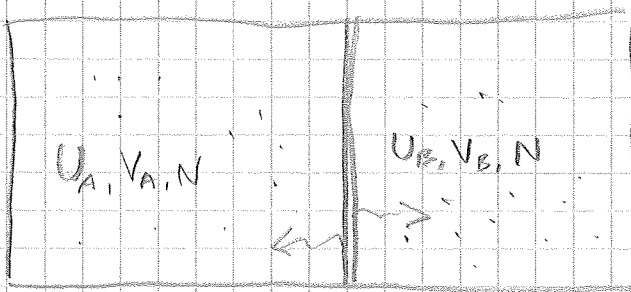
Det viktiga är hur Ω beror av energin U och volymen V så vi skriver

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

$$\text{där } f(N) = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{h^{3N}} \frac{(2m)^{3N/2}}{(3N/2)!}$$

Mult. för
ideal gas
(enatomig)

TVå växelverkande ideala gaser



N atomer i varje gas.

Väggen antas släppa igenom energi.

Total multiplicitet för detta system

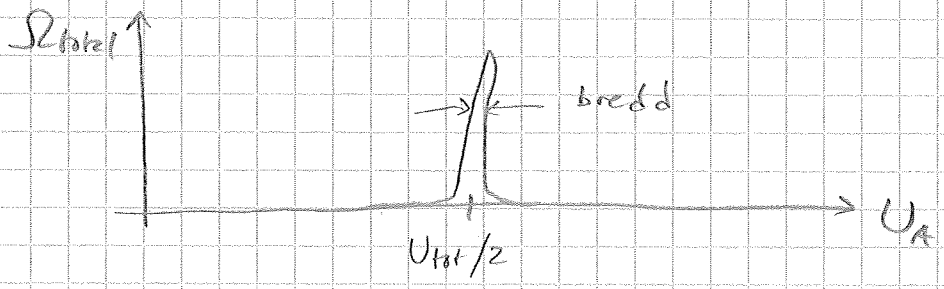
$$\Omega_{\text{total}} = \Omega_A \Omega_B = (f(N))^2 (V_A V_B)^N (U_A U_B)^{3N/2}$$

$$\left[\text{Jfr två Einstein-kristaller } \Omega = \left(\frac{\Omega}{N}\right)^{2N} (g_A g_B)^N \right]$$

Låt $U_{tot} = U_A + U_B$

$$\Omega_{total} = (f(N))^2 (V_A V_B)^N (U_A (U_{tot} - U_A))^{3N/2}$$

Precis som med Einsteinsmodellen för vi



$$\text{Toppens bredd} = \frac{U_{tot}}{\sqrt{3N/2}}$$

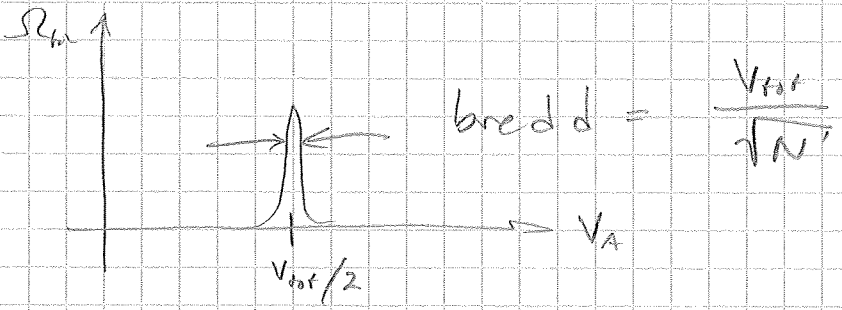
extremt smal om $N \geq 10^{23}$

Låt nu väggen vara rörlig och

$$V_{tot} = V_A + V_B$$

så att

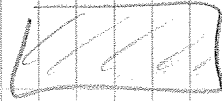
$$\Omega_{total} = (f(N))^2 (V_A (V_{tot} - V_A))^N (U_A (U_{tot} - U_A))^{3N/2}$$



får på samma sätt.

5-4

En behållare



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

Vad är mult. för tillståndet då alla
atomer är i vänstra halvan av behållaren?

→ håll U och N konstant, låt $V \rightarrow V/2$.

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{halva}} &= \Omega(U, V/2, N) = f(N) \left(\frac{V}{2}\right)^N U^{3N/2} \\ &= \Omega(U, V, N) \cdot 2^{-N}\end{aligned}$$

= extremt liten sannolikhet!

Boken: med 100 atomer $2^{-100} \approx 10^{-30}$

om du kollar en biljard gångar i sekunden
under universums livstid kan du få se
detta tillstånd.

Entropi

(5-5)

För Einsteinmodellen och ideal gas
verkar följande gälla: (2 huvudsatsen)

En starkt system i jämvikt återfinns i det
makrotillstånd som har störst multiplicitet
(k avvikelserna är för små för att mäta.)

Samlad erfarenhet - teori, experiment
och observationer - bekräftar att detta gäller
för alla makroskopiska system.

Från multipliciteten definierar vi entropin

$$S = k \ln \Omega$$

Ex. Einsteinmodell

$$\Omega = (eg/N)^N$$

$$S = k \ln[(eg/N)^N] = Nk \left[\ln\left(\frac{eg}{N}\right) + 1 \right]$$

Ibland kallar man S ett mått på oordning,
dock lite godtyckligt.

TVå system: $\Omega_{total} = \Omega_A \Omega_B$

$$\begin{aligned} S_{total} &= k \ln \Omega_{total} = k \ln(\Omega_A \Omega_B) \\ &= k (\ln \Omega_A + \ln \Omega_B) = \underline{S_A + S_B} \end{aligned}$$

Totala entropin är summan av delarnas entropi

5-6

$\ln x$ är en ökande funktion av x

\Rightarrow

Andra huvudsatsen:

Vid jämvikt är entropin maximal

eller

Entropin tenderar att öka.

Entropi för en ideal gas

$$\Omega = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (\sqrt{2mU})^{3N}$$

$$\ln \Omega = -\ln N! + N \ln \left(\frac{V}{h^3} \pi^{3/2} (2mU)^{3/2} \right) - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)!$$

Stirling

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$\ln \left(\frac{3N}{2} \right)! = \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}$$

sätt ihop

$$\ln \Omega = N \ln \left(V \left(\frac{2\pi mU}{h^2} \right)^{3/2} \right) - N \left(\ln N + \frac{3}{2} \ln \frac{3N}{2} \right) + N + \frac{3N}{2}$$

$$= N \ln \left(V \left(\frac{2\pi mU}{h^2} \right)^{3/2} \right) - N \left(\ln N + \ln \left(\frac{3N}{2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5N}{2}$$

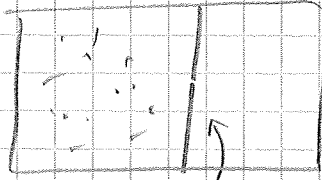
$$= N \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

$$= \ln f(N) - N \ln V - \frac{3N}{2} \ln U$$

Sackur-Tetrodes
ekvation

Ex. Fri expansion:

5-7



Gör ett hål

i väggen

(åf) gasen sippra ut.

$$W=0 \quad \text{och} \quad Q=0 \quad \text{så} \quad \Delta U=0$$

U oförändrad, N oförändrad

men volymen $V_i \rightarrow V_f$

och entropin

$$\Delta S = N(\ln V_f - \ln V_i) = N \ln \frac{V_f}{V_i}$$

har ökat.

Reversibla och irreversibla processer.

Def. Reversibel process: en process där

S inte ökar. Kan köras baklänges.

Irreversibel: S ökar - kan ej köras baklänges.

I praktiken är alla processer irreversibla

men kan vara reversibla till en god approximation.

Volymändring:

Kvasistatisk \Leftrightarrow reversibel.

[en R volymändring måste vara K.

en K volymändring behöver ej vara R.]

5-8

Schroeder sid 74:

"Andra huvudsatsen är ej fundamenta/4"

Vad menar Schroeder? Har han rätt?

Diskutera!

(Reduktionism)