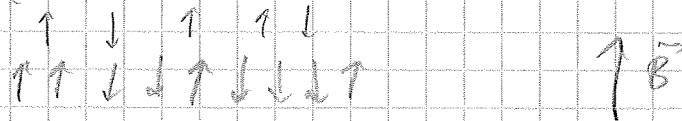


Termodynamik, förel 7

7-1

3-3 Paramagnetism

Minns från kap. 2: Förenklad modell av paramagnetiskt material = en samling magnetiska dipoler (≈ atomerna i kristallen)



Mål: Gå från mikroskopiska till makroskopiska variabler, teckna en tillståndslev. ↓

Antag kvantiserade spin $S = 1/2$
så att bara två tillstånd finns, ↑ ↓

Yttre magnetfält \vec{B} i spinners riktning

Varje dipol har magnetiskt moment μ

Energi för spin upp ↑ $-\mu B$
ned ↓ $+\mu B$

Total energi för systemet ($N = N_\uparrow + N_\downarrow$)

$$U = \mu B N_\downarrow - \mu B N_\uparrow = \mu B (N - 2N_\uparrow)$$

Från elektromagnetism: magnetiseringen = totala dipolmomentet

$$M = \mu(N_\uparrow - N_\downarrow) = -\frac{U}{B}$$

Kan detta relateras till temperaturen?

Minns multipliciteten $\Omega(N_\uparrow) = \binom{N}{N_\uparrow} = \frac{N!}{N_\uparrow! N_\downarrow!}$ (2.7)

Da är entropin

$$S/k = \ln N! - \ln N_\uparrow! - \ln[(N - N_\uparrow)!]$$

{Stirling}

$$= N \ln N - N - N_\uparrow \ln N_\uparrow + N_\uparrow - (N - N_\uparrow) \ln (N - N_\uparrow) + (N - N_\uparrow)$$

7-2

$$S/k = N \ln N - N_f \ln N_f - (N - N_f) \ln (N - N_f)$$

Från detta får temperaturen

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}_{N, B}$$

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

Beräkna termerna

$$U = \mu B (N - 2N_f) \Leftrightarrow N_f = \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\mu B} \right) \quad (*)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial N_f}{\partial U} = -\frac{1}{2\mu B}$$

och

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial N_f} &= k \left[-\ln N_f - \cancel{\frac{N_f}{N_f}} + \ln (N - N_f) + \cancel{\frac{N - N_f}{N - N_f}} \right] \\ &= k \left(\ln (N - N_f) - \ln N_f \right) \\ &= -k \ln \left(\frac{N_f}{N - N_f} \right) \end{aligned}$$

Då har vi

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\mu B} \ln \left(\frac{N_f}{N - N_f} \right) \quad (+)$$

→ sid 4

Målet är att skriva allt i termer av makroskopiska variabler som N, T, S, B

(*) i (+) ger

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\mu B} \ln \left(\frac{\frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\mu B} \right)}{N - \frac{1}{2} N + \frac{1}{2} \frac{U}{\mu B}} \right) = \frac{k}{\mu B} \ln \left(\frac{N - \frac{U}{\mu B}}{N + \frac{U}{\mu B}} \right)$$

Lös ut U

7-3

$$e^{\frac{2\mu B}{kT}} = \frac{N - U/\mu B}{N + U/\mu B}$$

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

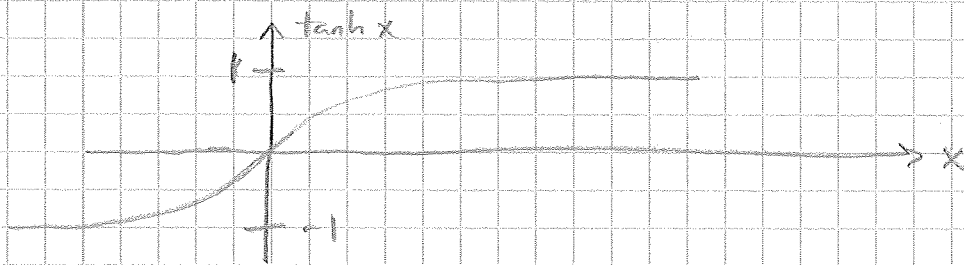
$$U(1 + e^{\frac{2\mu B}{kT}}) = N\mu B(1 - e^{\frac{2\mu B}{kT}})$$

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

$$U = -N\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$

Till slut fås magnetiseringen

$$M = -\frac{U}{B} = N\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$$



* Om $B=0 \Rightarrow M=0$ såklart

* Om $B>0 \Rightarrow M>0$ större
en andel av spinnarna pekar upp

* Om $B>0$ och $T \rightarrow \infty \Rightarrow M \rightarrow 0$

termiska fluktuationer dödar magnetismen

* Om $B>0$ och $T \rightarrow 0 \Rightarrow M \rightarrow N\mu$

Grundtillstånd: alla dipoler pekar upp

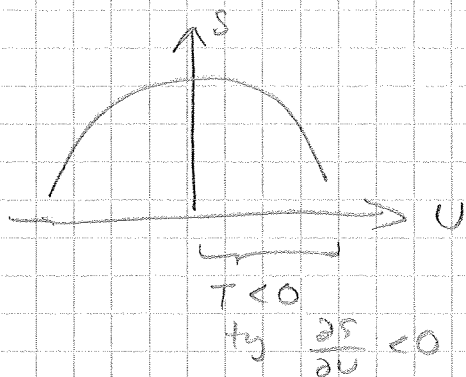
7-4 obs från (†)

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\mu B} \ln\left(\frac{N_{\uparrow}}{N - N_{\uparrow}}\right) = \frac{k}{2\mu B} \ln\left(\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}}\right)$$

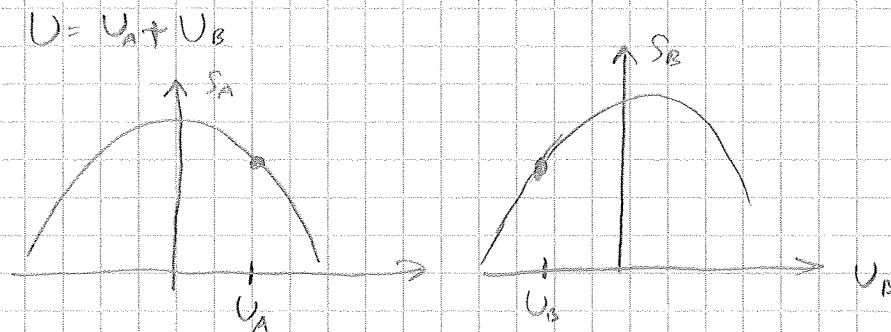
$\ln x < 0$ om $x < 1$
 > 0 om $x > 1$

Alltså är temperaturen negativ om $N_{\uparrow} < N_{\downarrow}$

Vad betyder det?



Betrakta ett system med $T < 0$ som är i termisk kontakt med ett annat system med $T > 0$



Om U_A minskar så ökar U_B (tyg $U_A + U_B = \text{konst bevarad}$)
och både S_A och S_B ökar

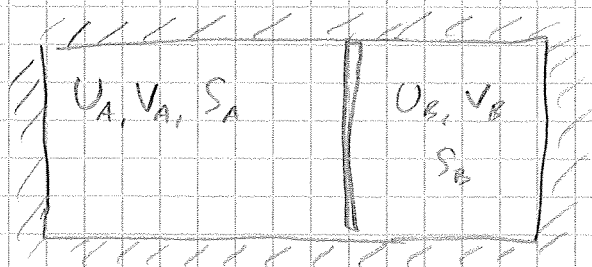
Om $T < 0$ så avger systemet energi till varje annat system som har $T > 0$

"Negativ T är högre än positiv T "

(Anns experiment)

Mekaniskt jämvikt och tryckHittills: System där volymen inte ändrasNu: Vad händer om V får variera fritt?

Två gaver A och B med flyttbar vägg

 $V = V_A + V_B$ konstant när V_B ändras $S = S_A + S_B$ skall vara maximal som funn av V_A

$$\Rightarrow \frac{\partial (S_A + S_B)}{\partial V_A} = 0 = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_A}$$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V_A} = -\frac{\partial}{\partial V_B} \right\} \Rightarrow 0 = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

$$\therefore \left[\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right] \quad \text{Vid mekaniskt jämvikt.}$$

Mekaniskt jämvikt: väggen flyttar sig ej

 \Rightarrow trycket lika på bägge sidor. \therefore Hur är P relaterat till $\frac{\partial S}{\partial V}$?

Dimensionsanalys: $\left[\frac{\partial S}{\partial V} \right] = \frac{\text{energi/temperatur}}{\text{volym}}$

$$[P] = \frac{\text{kraft}}{\text{area}} = \frac{\text{energi}}{\text{volym}}$$

7-6

Gissningsvis:

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} \quad \text{då blir dimensionerna rätt}$$

Koll: Stämmer det för enatomig ideal gas?

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

$$S = k \ln f(N) + Nk \ln V + \frac{3Nk}{2} \ln U$$

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

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

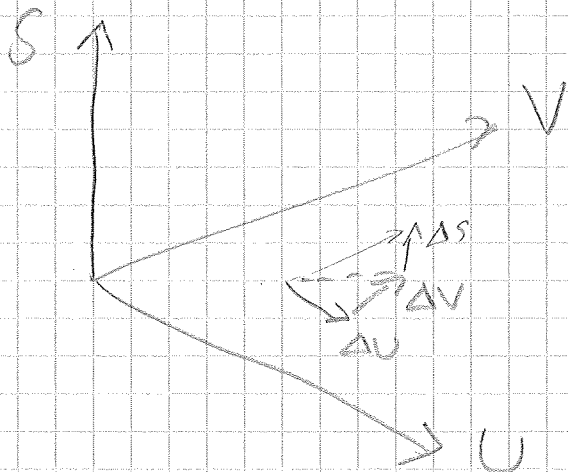
$$\Rightarrow \boxed{PV = NkT} \quad \text{stämmer!}$$

Den termodynamiska identiteten

Tag ett system och ändra både energi och volym med ΔU resp. ΔV . Låt N vara konstant.

Ändringen i entropi

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \Delta U + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \Delta V$$



med infinitesimaler

7-7

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$
$$= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$\Rightarrow \boxed{dU = T dS - P dV}$$

den termodynamiska identiteten.

håller för alla system om N ej ändras
helt generell (och B i förekommande fall)

Måns: $dU = Q + W$ finns det fler samband?

Om - kvasistatisk process

- inget annat arbete än volymändring görs
- N ändras ej (eller B i förekommande fall)

da vet vi att $W = -P dV$

$$\Rightarrow \boxed{Q = T dS \quad (\text{kvastatisk})}$$

Konsekvens:

Kvastatisk + adiabatisk = isentropisk.

Nu kan vi analysera processer som ej
sker vid konstant volym!

7-8

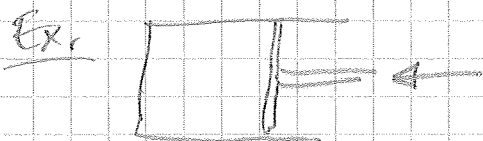
Ex. En process vid konstant tryck
där T ändras

Enl. def så är $C_p = \frac{Q}{dT}$

Kvasistatiska $dS = \frac{Q}{T} = \frac{C_p}{T} dT$
↑ ↑
kvasi def

$\therefore \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$ (kvasistatisk, konst tryck)

Men: alla processer är inte kvasistatiska.



Vid tillräckligt hårt tryck inträffar en kompression av pistongen

är $W > -PdV$

men $dU = Q + W$
 $= TdS - PdV$ } gäller alltid

$\therefore Q < TdS \Rightarrow dS > \frac{Q}{T}$ i detta ex.

"Vi har skapat extra entropi"

Ex. 3.28 Luft initialt vid 300K & 1atm

tillförs värme till volymen fördubblas Vad är ΔS ?

Lösning: Luft \approx ideal gas. Alltså $V \rightarrow 2V \Rightarrow T \rightarrow 2T$

$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$ $T_i = 300K$ $T_f = 600K$ $C_p = 29.38 \text{ J/K}$
för O_2

$\therefore \Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} = 29.38 \cdot \ln 2 \text{ J/K} =$