Söfn (Gibbs)

Geymir: $E-\epsilon$, $\Omega(E-\epsilon)$, T — Kerfi: ϵ

Hugsum okkur safn smásærra ástanda, sem kerfi í stórsæja ástandi getur verið í

1. Litla kerfasafnið, öll við sömu orku

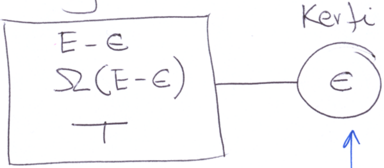
2. Kerfasafnið, orkan breytileg
   Ákveður T

3. Stóra kerfasafnið, orka og eindafjöldi breytileg
   Ákveður T, og efnamættið μ

Athugum Kórsafnið (þá höfum við T)

hér varmageymir

Geymir



Gerum ráð fyrir <u>smáu kerfi</u>. Fyrir hvert orkugildi ϵ er aðeins <u>eitt smásætt</u> ástand $\rightarrow \Omega = 1$

Líkindin fyrir kerfi með orku ϵ eru

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

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

Taylorliðun

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

$$\to \ln \Omega(E-\epsilon) = \ln \Omega(E) - \frac{\epsilon}{k_B T} + \cdots$$

$$\to \Omega(E-\epsilon) = \Omega(E) e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$$

hitastig geymis

Líkindi þess að orka kerfisins sé ϵ er

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

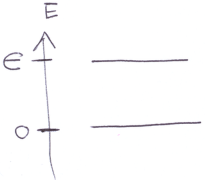
ræðst af hlutfalli $\frac{\epsilon}{k_B T}$

Sígild Boltzmann dreifing eða kördreifing

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

líkindi þess að kerfið sé í smásæja ástandinu r

Dæmi: Tvístiga kerfi



Hver er meðal orka kerfisins?

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

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

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

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

Lægra ástandið setið

Jöfn setni
Viðsnúningur
verður aldrei í
jafnvægi

Efnahvarf með þröskuld 0,5 eV

líkindi þess em $\exp\left\{-\frac{E_{act}}{k_B T}\right\}$

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

Athugum þá hlutfallið

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

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

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

smá hökkun á T skiptir máli

Hvernig notum við Boltzmanndreifinguna

Stökkum aðeins í 20. Kafla þó svo okkur skorti þekking á varmafræðilegum stærðum

Fáum þannig áttaða til að kynna okkur betur varmafræði og sjáum afl safnfræðisfræðinnar

Kórsumman

(einnar eindar fansetu)

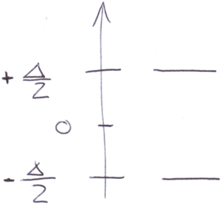
$$\boxed{Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha}}$$

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

$$E_\alpha = \hbar\omega\left(\alpha + \tfrac{1}{2}\right) \quad \text{fyrir} \quad \alpha = 0, 1, 2, \ldots$$

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

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

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

N-stiga kerfi

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

(afstæðir hreintónasveifill 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?

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

Kórsumman 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

Leiðum síðar út jöfnu Gibbs fyrir S

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

með líkindunum

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

munum $\sum_i P_i = 1$

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

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

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

Helmholtz fallið F

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

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

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

þrýstingur

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

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 mælistærðir hennar og tilgang þeirra