Jafngeng hvörf og ferli

(Reversible process)

$\boxed{\text{Jafngengt ferli er þ.a. kerfið sé ávallt við jafnvægisástand}}$

$\boxed{\text{ferli með } \Delta T = 0, \text{ jafnóreiðu ferli eru dæmi um jafngeng ferli}}$

Þrýstingur

Kerfi í skammtaástandinu s með orku $E_s(V)$

(bera saman við ögn í brunni)

Ytri kraftur minnkar rúmmálið

$V \to V - \Delta V$ hægt þ.a. kerfið sé áfram í sama ástandi

(Munum að varmi getur flust til eða frá kerfinu)

$$E_s(V - \Delta V) = E_s(V) - \left(\frac{dE_s}{dV}\right)\Delta V + \dots$$

Vinnan framkvæmd á kerfinu af ytri kraftinum er

$$U(V-\Delta V) - U(V) = \Delta U$$

$$= -\left(\frac{d\mathcal{E}_s}{dV}\right)\Delta V$$

$$p_s = -\frac{d\mathcal{E}_s}{dV}$$

meðaltal yfir safnið getur þá

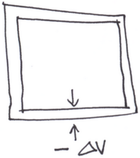
$$\boxed{p = \langle p_s \rangle = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}$$

því $U = \langle \mathcal{E} \rangle$ og T var haldið föstu í ferlinu

---

$$A(\Delta x + \Delta y + \Delta z) = \Delta V$$

↳ vinnan við samþjöppunina er



$$\Delta U = p_s A(\Delta x + \Delta y + \Delta z)$$

$$= p_s \Delta V$$

Frekari jöfnur fyrir þrýsting

g og σ eru í kerfinu okkar hér aðeins háðar U og V

$$\rightarrow d\sigma(U,V) = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U dV$$

óháð

jafnóreiðu ferli

Veljum dU og dV þ.a. $d\sigma = 0$

þau verða háð, við táknum þessa háðu hluti með δU og δV

$$0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V (\delta U)_\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U (\delta V)_\sigma$$

$$\rightarrow 0 = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V \frac{(\delta U)_\sigma}{(\delta V)_\sigma} + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U$$

$$\frac{(\delta U)_\sigma}{(\delta V)_\sigma} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma$$

munum líka

$$\frac{1}{\tau} \equiv \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V$$

$$\rightarrow \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma}_{-p} = -\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U$$

$$\rightarrow p = \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U$$

Við höfum því

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U dV$$

$$= \frac{1}{\tau} dU + \frac{p}{\tau} dV$$

eða varmafræðilegu aljöfnuna (identity)

$$\boxed{\tau d\sigma = dU + pdV}$$

venjulega skrifað sem

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= \tau d\sigma - pdV \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned}}$$

Merking

Fyrir jafngengt ferli eykst orka kerfisins um dU vegna varma $\tau d\sigma$, (Tds), sem því berst eða vegna vinnu $-pdV$ sem er framkvæmd á því

Varðveisla orkunnar

Frjálsa orka Helmholtz

er

$$\boxed{F \equiv U - \tau\sigma}$$

F tekur lággildi fyrir ð varmatengt við Rv ef V er fasti

↳ F mun stökka við minnstu hnikun frá jafnvægisástandinu

útgildi

fast τ og V

$$\rightarrow dF = dU - \tau d\sigma$$

En $\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V$

$$\rightarrow dU = \tau d\sigma$$

$$\rightarrow dF = 0$$

sjá bók fyrir lággildið

Almennt

$$dF = dU - \tau d\sigma - \sigma d\tau$$

notum varmafræðilegu afljöfnuna

$$dU = \tau d\sigma - p dV$$

$$\rightarrow dF = -\sigma d\tau - p dV$$

og þessvegna

$$\boxed{\begin{aligned}\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V &= -\sigma \\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\tau &= -p\end{aligned}}$$

munum að $F = U - \tau\sigma$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\tau + \tau\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\tau$$

Orku þrýstingur ráðandi í föstu efni

Óreiðu þrýstingur ráðandi í gasi

Eini liðurinn sem einföld aflfræði leggur til

Að reikna F frá Z

$$F = U - \tau\sigma$$

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V$$

$$-\tau^2 \frac{\partial\left(\frac{F}{\tau}\right)}{\partial \tau} = U$$

$$\rightarrow \frac{F}{\tau} = -\ln Z$$

því munum að

$$U = \frac{\sum \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/\tau}}{Z} = \tau^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \tau}$$

$$\boxed{F = -\tau \ln Z}$$

Nú að þrautroði, reikna $Z \to F$, flestar mælistærðir má síðan finna frá F

Maxwell tengsl

Höfðum séð

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V = -\sigma, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\tau = -p$$

Nú gildir að

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \tau} = \frac{\partial^2 F}{\partial \tau \partial V}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_\tau = \left(\frac{\partial p}{\partial \tau}\right)_V}$$

Mörg fleiri tengsl, þau eru á engan hátt augljós

Maxwell tengsl