

①

Bók: Thermal Physics

C. Kittel + H. Kroemer

Kenari: Viðar Guðmundsson

VR-III Viðar@hi.is

14 vikur $\leftrightarrow$ 15 spennandi kaflar

Sjáum til.....

Vefsíða: [hartree.raunvis.hi.is](http://hartree.raunvis.hi.is/~vidar/Nam/VIS/index.php)

/~vidar/Nam/VIS/index.php

Frágir höfundar

(Aðeins um bók)

Dæmatimar: Reiknihópar umræður
framsetning samanburður

Mikilvagi

Störsæir eiginleikar
efnis

varmaþjón, ljósi, ljóseiginl.
söglun, fasaþrengingar
fasar,

Safnæðisfræði

(fjöleindafræði)

(Varmafræði)

Sigild æðisfræði

Skammtafræði

Ratsegulfræði

Tökubgt mikilvagi

Stöðvöðugur

forsöguvergið.....

Uppbygging

③

* Tvínum saman varmafræði
og safnæðisfræði



* Einfaldar varmafræðina



* Varmafræðin nýttist oftur
í safnæðisfræðinni

sléppum sögulegri röð aðbúða

Skammtafræðin og
sagnæðisfræðin voru
með þýðingum æðisfræðin
á 20. öld

Aðeins Inngangur!

Heimspættlega mikilvæg:
örtunars, stöðvöðugur $\leftrightarrow$ smásett.

Inngangur af safnæðisfræði
samkvæmt skammtafræði

Fjöldi ástanda kerfis

④

Ástand eindar getur
verið margfalt:

Rafeind í H-atömi

á p-svigrúmi með

$m = -1, 0, +1$

sama orka
 E_{1p}

Sama gildir um
fjöleinda kerfi

Orkusig þeirra
geta verið margföld

Sigild eind, frjálst,
með hraða $\vec{v}$

sama orka
því
nús. stefnur

(Afhaga send um
rafeindar forslur
í atömun)

Ástand

I skammta kerfi

merkt með tilteknum
fjölda skammtatalna,
stryölum eða samfellslum

I siglðu kerfi

merkt með hræða og
stöðsetningu, $(\bar{x}, \bar{v})$,
fasarúm

Dæmi: Tvíunda kerfi

N spunar.

↑ ↑ ↓ ↑ ↓ *fastir*
1 2 3 4 N *spunar*

2^N ástönd

pvi hver spuni hefur
tvær stöður, tvö ástönd

fjölða kerfa má nálgast með
tvískaga- eða tvíunda kerfum

(5)

"Öll ástönd kerfisins má finna með margfölduninni

$$(\uparrow_1 + \downarrow_1) * (\uparrow_2 + \downarrow_2) = \uparrow_1 \uparrow_2 + \uparrow_1 \downarrow_2 + \downarrow_1 \uparrow_2 + \downarrow_1 \downarrow_2$$

ef stöðsetning skiptir ekki máli

$$= \uparrow\uparrow + 2\uparrow\downarrow + \downarrow\downarrow$$

og tvílitlum gefur

$$(x+y)^N = \sum_{t=0}^N \frac{N!}{(N-t)! t!} x^{N-t} y^t = \sum_{t=0}^N \binom{N}{t} x^{N-t} y^t$$

Gefum okkur að N sé jöfn tala og skilgreinum

$$N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2s \quad \text{sem fjölða stakra spuna}$$

(6)

skiptum um breytu

$$t \rightarrow \frac{1}{2}N - s$$

$$\rightarrow (x+y)^N = \sum_{s=-\frac{1}{2}N}^{\frac{1}{2}N} \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+s)!(\frac{1}{2}N-s)!} x^{\frac{1}{2}N+s} y^{\frac{1}{2}N-s}$$

skilgreinum

$$g(N, s) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+s)!(\frac{1}{2}N-s)!} = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!}$$

sem margfeldnifallid: fjöldi ástanda með s sem
fjölða stakra spuna

$$\rightarrow (\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{s=-\frac{1}{2}N}^{\frac{1}{2}N} g(N, s) \uparrow^{\frac{1}{2}N+s} \downarrow^{\frac{1}{2}N-s}$$

(7)

flest ástöndin eru

með $s=0$

t.d. fyrir $N=10$

2s	$g(10, 2s)$
10	1
8	10
6	45
4	120
2	210
0	252
-2	210
-4	120
-6	45
-8	10
-10	1

$$g(64, 0) = 1.8362 \cdot 10^{18}$$

(8)

Breidd margfeldisfall

Höfum áhuga á $N \sim 10^{20}$ eindum
Finnum nálgun fyrir

$$g(N, s) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N+s)! (\frac{1}{2}N-s)!} = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!}$$

Notum nálgun Stirlings fyrir $N \gg 1$

$$N! \simeq \sqrt{2\pi N} N^N \exp\left[-N + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^3} + \dots\right]$$

og fyrir $x \ll 1$

$$\ln(1+x) \simeq x - \frac{x^2}{2} + \dots$$

$$\rightarrow \ln N! \simeq \frac{1}{2} \ln(2\pi) + (N + \frac{1}{2}) \ln N - N$$

útlit á er í bók
A í bók

$$\ln g = \ln N! - \ln N_{\uparrow}! - \ln N_{\downarrow}! \quad (*)$$

$$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$$

$$\ln N! \simeq \frac{1}{2} \ln(2\pi) + (N + \frac{1}{2}) \ln N - N$$

$$\simeq \frac{1}{2} \ln(2\pi/N) + (N_{\uparrow} + N_{\downarrow} + \frac{1}{2}) \ln N - N_{\uparrow} - N_{\downarrow} + \frac{1}{2} \ln N$$

$$\simeq \frac{1}{2} \ln\left(\frac{2\pi}{N}\right) + (N_{\uparrow} + \frac{1}{2} + N_{\downarrow} + \frac{1}{2}) \ln N - (N_{\uparrow} + N_{\downarrow})$$

Notum i (*)

$$\ln g \simeq \frac{1}{2} \ln\left(\frac{1}{2\pi N}\right) - (N_{\uparrow} + \frac{1}{2}) \ln\left(\frac{N_{\uparrow}}{N}\right) - (N_{\downarrow} + \frac{1}{2}) \ln\left(\frac{N_{\downarrow}}{N}\right)$$

$$\ln\left(\frac{N_{\uparrow}}{N}\right) = \ln\left[\frac{\frac{1}{2}N+s}{N}\right] = \ln\left[\frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{2s}{N}\right)\right]$$

$$= -\ln 2 + \ln\left(1 + \frac{2s}{N}\right)$$

$$\simeq -\ln 2 + \left(\frac{2s}{N}\right) - \left(\frac{2s^2}{N^2}\right)$$

á sama hátt fæst

$$\ln\left(\frac{N_{\downarrow}}{N}\right) = \ln\left[\frac{\frac{1}{2}N-s}{N}\right] \simeq -\ln 2 - \left(\frac{2s}{N}\right) - \left(\frac{2s^2}{N^2}\right)$$

$$\rightarrow \ln g \simeq \frac{1}{2} \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right) + N \ln 2 - \frac{2s^2}{N}$$

þá

$$g(N, s) \simeq g(N, 0) \exp\left[-\frac{2s^2}{N}\right]$$

$$\text{og } g(N, 0) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N$$

sem er Gauss-dreifing

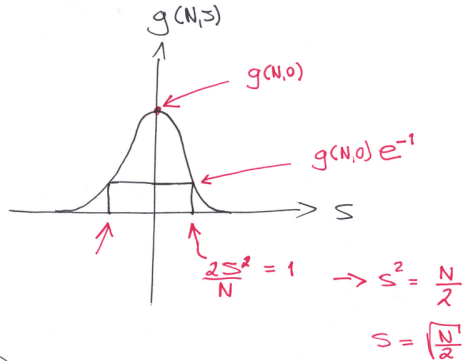
Heildarjöldin er réttur þur

$$\int_{-\infty}^{\infty} ds g(N, s) = 2^N$$

Manum líka að

$$g(N, 0) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N)! (\frac{1}{2}N)!}$$

nákvæmlega



Þá $\frac{s}{N} = \left(\frac{1}{2N}\right)$: Hlutfallsleg breidd
 $g(N, s)$

fyrir $N \approx 10^{22}$ fast

$$\frac{s}{N} \sim 10^{-11}$$

Mjög grönn dreifing fyrir

$$\frac{s}{N} \in \left[-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right]$$

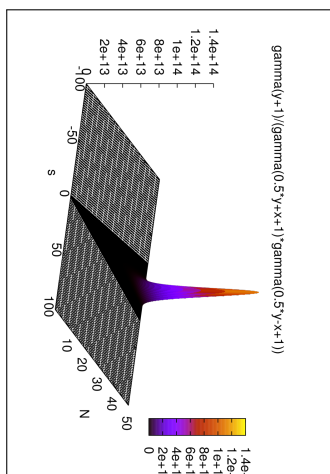
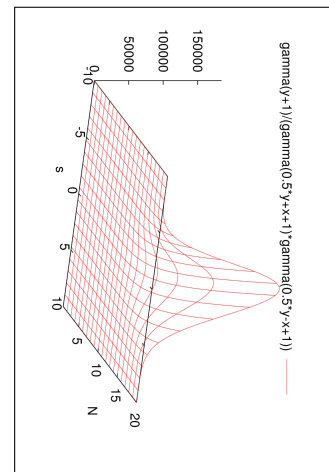
Atlugaseindir

(5)

Hér er ekkert tekið til
 um orku ástandanna

mesti fjöldi þeirra er
 fyrir $s=0$ og þar nærri

Ef öll ástöndin væru
 jafn líkleg væri lang
 líklegast að finna
 kerfið í ástandi með
 $s \approx 0$



Meðaltöl

líkindadreifing $P(s)$

$$\rightarrow \sum_s P(s) = 1 \text{ normun}$$

Meðaltal falls $f(s)$ er

$$\langle f \rangle = \sum_s f(s) P(s)$$

Fyrir margfeldnisfallið $g(N, s)$
 gæðir

$$\sum_s g(N, s) = 2^N \text{ heildar fjöldi ástanda}$$

Ef öll ástöndin eru
 jafn líkleg væri líkinda-
 dreifingin

$$P(s) = \frac{g(N, s)}{2^N}$$

og meðaltalið

$$\langle f \rangle = \sum_s f(s) P(N, s)$$

þú er t.d.

$$\begin{aligned} \langle s^2 \rangle &= \sum_s s^2 P(N, s) \\ &= \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} 2^N \int_{-\infty}^{\infty} ds s^2 e^{-\frac{2s^2}{N}} \end{aligned}$$

7

$$\langle s^2 \rangle = \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-x^2}$$

$$= \left(\frac{2}{\pi N} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{4} \right) = \frac{N}{4}$$

Þá $\langle (2s)^2 \rangle = \langle (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})^2 \rangle = N$

og $\sqrt{\langle (2s)^2 \rangle} = \sqrt{N}$ RMS gildi

$\mathcal{F} \equiv \frac{\sqrt{\langle (2s)^2 \rangle}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$ hlutfallslegt flökt

Verður hverfandi þegar N er mjög stórt

Orka

fyrir spinakerfi í ytra segulsviði gildir

$$U = -\vec{m} \cdot \vec{B}$$

$\vec{m}$ er segulvagi kerfisins
fyrir okkar övxlvertandi kerfi gildir

$$U = \sum_{i=1}^N U_i = -\vec{B} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{m}_i$$

$$= -2smB = -MB$$

Ef $M = 2sm$

fjöleinda orturöf með fast bzl milli stiga

$$\Delta E = U(s) - U(s+1)$$

$$= 2mB$$

Dæmi: Hreintönu sveifill

Einn sveifill hefur orturöf

$$\Sigma = n\omega \cdot s$$

s: skammtatala

$$s \in \{0, 1, 2, \dots, \infty\}$$

Öndunlega mörg ástönd,
en hvert er einfalt

$$g(1, s) = 1$$

N sveiflar, sama tíðni

Viljum finna á hve
marga vegu hlutar -
orkunni

$$\Sigma = \sum_{i=1}^N s_i \cdot n\omega = n\omega \Sigma$$

má skipta milli
sveiflanna

þar sem finna $g(N, n)$:
fjöldi möguleika til að
deila n skammtum milli
N-sveifla

fyrst $g(1, \cdot) = 1$

$$\rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} g(1, n) t^n = \sum_{n=0}^{\infty} t^n$$

stærðfræðilega $= (t^0 + t^1 + t^2 + t^3 + \dots)$

Vitum líka

$$\sum_{n=0}^{\infty} t^n = \frac{1}{1-t}$$

N sveiflar

$$\left(\sum_{s=0}^{\infty} t^s \right)^N = \left(\frac{1}{1-t} \right)^N = \sum_{n=0}^{\infty} g(N, n) t^n$$

fjöldi líða t^n í N-feldi
er fjöldi líða til að
mynda n sem summu
N jákvæðra (+) heiltalna
($N \geq 0$)

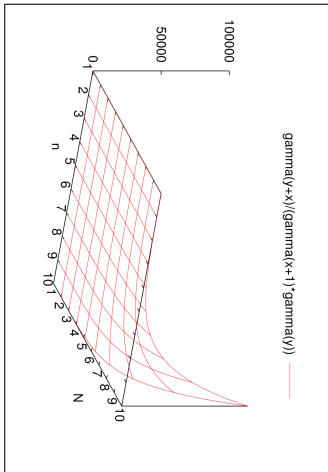
$$\rightarrow g(N, n) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \left(\frac{d}{dt} \right)^n \sum_{s=0}^{\infty} g(N, s) t^s$$

$$= \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \left(\frac{d}{dt} \right)^n (1-t)^{-N}$$

$$= \frac{1}{n!} N(N+1)(N+2) \dots (N+n-1)$$

$$= \frac{(N+n-1)!}{n! (N-1)!}$$

10



Öreica og hitastig

Lokad kerfi

Föst orka $SU/u \ll 1$
 Föstar eindafjöldi $SN/u \ll 1$

Grunnforsenda

"Öll smáa ástand
 sama störsöja lokada
 Kerfisins eru
 jafnlitleg

Litla kór safnið ① (micro canonical ensemble)

Lokad kerfi, öll g -ástandin
 eru jafn litleg

$$\rightarrow \text{litindi } P(s) = \frac{1}{g}$$

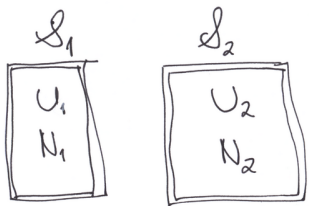
Hugsum okkur safngæms kerfa
 kvært í einu ástandi af g

Litla kór safnið öll með sömu
störsöju eiginleikana
 meðaltal kórmeðaltal

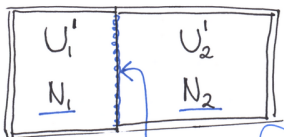
$$\langle x \rangle = \sum_s x(s) P(s) \\ = \sum_s x(s) \frac{1}{g}$$

Litlegasta samstípan

Tvö lokad kerfi



.... tengd saman
 í $S = S_1 + S_2$



hitaleicni

Engin skipti á lundum hér
 föst orka í S

fyrir spuna kerfið, vaxi N_1 og N_2 fæstar
 en S_1 og S_2 geta breyst við tengingu

$$U(S) = U_1(S_1) + U_2(S_2) = -2mB(S_1 + S_2) \\ = -2mBS$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

fyrir S er margfeldnifallið

$$g(N, S) = \sum_{S_1} g_1(N_1, S_1) g_2(N_2, S - S_1)$$

$$\text{Ef } N_1 < N_2 \rightarrow S_1 \in [-\frac{N_1}{2}, \frac{N_1}{2}]$$

Samstípan er margi allra
 ástanda með tiltekinn
 S_1 og S_2

Heildarfjöldi ástanda í einni
 samstípan er

$$g_1(N_1, S_1) g_2(N_2, S_2) \\ = g_1(N_1, S_1) g_2(N_2, S - S_1)$$

Samstípanin sem getur hæstar
 gildið á $g_1 g_2$ er nefnd
litlegasta samstípanin

Hún föst fyrir $S_1 = \hat{S}_1$
 og $\hat{S}_2 = S - \hat{S}_1$

fyrir stórt kerfi verður $g_1 g_2$
 mjög skarpt fall fyrir S_1

Störsair eiginleikar kerfis eru
 vel ákvæðadir út frá
 eiginleikum litlegustu
 samstípaninni

Meðaltöl yfir litlegustu
 samstípanir eru nefnd
varnagjafvægis meðaltöl

↑
 notuð í stórum kórmeðaltölum
 fyrir stórsa kerfi

Varmafræðilegt jafnvægi
Tví lölu kerfi tengd
saman um hita leiðandi
vegg (Stórsta Kerfi)

$$U = U_1 + U_2$$

$$g(N, U) = \sum_{U_i} g_1(N_1, U_i) g_2(N_2, U - U_i)$$

Stórsta löðvinnu lýsir eiginleikum
kerfisins í varmajafnvægi

$$dg = \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} g_2 du_1 + g_1 \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} du_2 = 0$$

$$du_1 + du_2 = 0$$

deilum með $g_1 g_2$ og
notum $du_2 = -du_1$

$$\frac{1}{g_1} \left(\frac{\partial g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{g_2} \left(\frac{\partial g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

↓

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \ln g_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

Skilgreinum öreða

$$\nabla(N, U) = \ln g(N, U)$$

$$\left(\frac{\partial \nabla_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \nabla_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

4

Varmajafnvægi

$$\left(\frac{\partial \nabla_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} = \left(\frac{\partial \nabla_2}{\partial U_2} \right)_{N_2}$$

↓

$$T_1 = T_2$$

Skilgreining á hitastigi

Náttúrulegur hitastigi

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial \nabla}{\partial U} \right)_N$$

en með $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Joules}}{\text{Kelvin}}$
Boltzmann fastanum

fast

$$\frac{1}{T} = k_B \left(\frac{\partial \nabla}{\partial U} \right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N$$

þar sem $\tau = k_B T$

$[\tau] \sim \text{orka}$ (viðt orka)

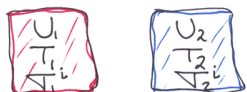
og $S = k_B \nabla$ varmafræðilega
öreða
þar sem ∇ er öreða

$[\nabla] \sim 1$

viðtölus skilgreining á
öreða

5

Öreða



$$T_1 > T_2$$

$$\left\{ \begin{array}{c} U_1 - \Delta U \\ T_1 \\ N_1 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{c} U_2 + \Delta U \\ T_2 \\ N_2 \end{array} \right\}$$

Heiðar breyting öreðu

$$\Delta \nabla = \left(\frac{\partial \nabla_1}{\partial U_1} \right)_{N_1} (-\Delta U) + \left(\frac{\partial \nabla_2}{\partial U_2} \right)_{N_2} (\Delta U)$$

$$= \left\{ -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right\} \Delta U > 0$$

$$\text{Ef } T_1 > T_2$$

Jafnvægis ástandi (samstípanni)
kefur hest $g \rightarrow$ hest ∇

∇ vex þegar orka (varmi)
streymir frá heita til
kalda kerfisins

6

Vaxandi öreða

Tví kerfi í varmasvæðingu

$$U = U_1 + U_2$$

$$g(U) = \sum_{U_i} g_1(U_i) g_2(U - U_i)$$

Einn lövur í summunni, setjum

$$g_1(U_{10}) g_2(U - U_{10}) \quad (\text{þe } U_{10})$$

er fyrir kerfinu stæð eftir
svæðingu (eignu orka flust)

Síðan batast margir jafnvægir
líður við

$$\rightarrow g \text{ vex}$$

Í reum

$$(g_1 g_2)_{\max} = g_1(\hat{U}_1) g_2(U - \hat{U}_1)$$

$$\gg g_1(U_{10}) g_2(U - U_{10})$$

$$\nabla^f \approx \ln(g_1 g_2)_{\max}$$

$$\gg \nabla^i = \ln(g_1 g_2)_0$$

7

Tvö spuna kerfi

í varmatengslum

fúnt aður fyrir
stórt kerfi

$$g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s-s_1) = g_1(0) g_2(0) \exp \left\{ -\frac{2s_1^2}{N_1} - \frac{2(s-s_1)^2}{N_2} \right\}$$

útgildi

$$\frac{\partial}{\partial s_1} \{ \ln(g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s-s_1)) \} = -\frac{4s_1}{N_1} + \frac{4(s-s_1)}{N_2} = 0$$

$$\frac{\partial^2}{\partial s_1^2} \{ \dots \} = -4 \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right) < 0$$

→ útgildi er max-gildi þegar

$$\frac{s_1}{N_1} = \frac{s-s_1}{N_2} = \frac{s_2}{N_2}$$

þegar hlutfellslegur
spunamismunur
kerfanna er jafn

8

Hvæða áhrif kefur lítill þá vilt

$$s_1 = \hat{s}_1 + \delta \quad \text{og} \quad s_2 = \hat{s}_2 - \delta$$

geta litlegu skipanina

síu bls. 38 í bók

$$g_1(N_1, \hat{s}_1 + \delta) g_2(N_2, \hat{s}_2 - \delta) = (g_1 g_2)_{\max} \exp \left(-\frac{2\delta^2}{N_1} - \frac{2\delta^2}{N_2} \right)$$

$$\text{Ef } N_1 = N_2 = 10^{22} \quad \text{og} \quad \delta = 10^{12} \rightarrow \frac{\delta}{N_1} \approx 10^{-10}$$

þá fast $2\delta^2/N_1 = 200$ og

$$\exp(\dots) = e^{-400} = 10^{-174}$$

→ Hverfandi lítur fyrir flókkki upp á 10 miljörðastakluta

$$\delta/N_1 \sim 10^{-10}$$

9

verulegt flókt fúnt aðeins í smáum kerfum,

þ.s. $N \sim 10$ í smáum kerfi í tengslum við stórt kerfi

Orða

opid eða lokad

Kerfi

Alt sem við
fjölum um

Hvernig væri ljáa spunum kerfum?

→ Demu

10

Lögmál varmafræðimer

0. Lögmálið

3 Kerfi, ef s_1 er
í jafnvægi við s_3
og s_2 er í jafnvægi
við s_3 þá eru líta
 s_1 og s_2 í jafnvægi

$$\text{Ef } T_1 = T_3$$

$$\text{og } T_2 = T_3$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2$$

1. Lögmálið

Varmi er orka, orka er
varðveitt

Þetta sefjum við fram sáðar
sem jöfnu

1

2. Lögmálið

Tvö lokuð kerfi ekki tengd.

Ef þau eru tengd á einhvern hátt gæðir að öreidan eykst

$$S^i = \underbrace{S_1^i + S_2^i}_{\text{upphafsöreida}} \leq \underbrace{S^f}_{\text{lota}}$$

Til einn mægar útgáfu ef þessu lögmáli, með mjög misvissuandi útlit.

3. Lögmálið

Þegar $T \rightarrow 0$ stefnir öreidan á fast gildi

fyrir mörg kerfi er lögta öreidan þ. $T \rightarrow 0$ mjög lítil, $S \sim 0$

unkuntákning er gler

Lögmál varmafræðine voru sett fram áður en samvæðisfræði var fundin, og áður en smásjár ástæður voru þekktar

Reynsla lögmál, byggð á tilraunum, eins og all aðisfræði

Stöðum betur ortu, varma og öreidu og tengsl þína

Við könnum varmaþæði með þessum lögmálinum og votum

$$S = k_B \ln g$$

til að reikna S.

Stöðum fleiri söfn heldur en smá kórakjart

Beitum á kerfi sem við viljum stjórna

Heppibægt að hafa $\nabla \sim \ln g$

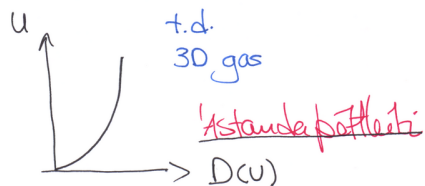
①

$S = S_1 + S_2$
fyrir tvö óháð kerfi

②

Ekki viðkvæm fyrir flóktri
eða óvækvæmni í ortu U

$D(U)$ er fjöldi ástanda á ortu eimingu í kringum U



$$g(U) = D(U)SU$$

er fjöldi ástanda á bilinu $[U, U+SU]$

$$\begin{aligned} \nabla(U) &= \ln\{D(U)SU\} \\ &= \ln D(U) + \ln(SU) \end{aligned}$$

Ef heildarortu $U \sim NA$ og t.d. $g \sim 2^N$

$$\rightarrow D(U) \approx \frac{2^N}{NA}$$

$$\begin{aligned} \nabla(U) &= \ln D(U) + \ln(SU) \\ &= N \ln 2 - \ln(NA) + \ln(SU) \end{aligned}$$

$$\text{Ef } N = 10^{20}, \quad \Delta = 10^{-14} \text{ erg} \sim 6.2 \text{ meV}, \quad SU = 10^{-1} \text{ erg}$$

$$\rightarrow \nabla(U) = 0.69 \cdot 10^{20} - 13.86 - 2.3$$

↑
stíplir öllu
↑
hverfandi

Er allt í lagi með vidd og eimingu hér?

Hugsað til

Lokað kerfi með
stöðsatt ástand
(N, S), $\mathcal{Q}$ (U, N)
.....

Reikna fjölda smær-
sarra ástanda g

Reikna överdu

$$\nabla(N, U) = \ln\{g(N, U)\}$$

tengja við hitastig

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_N$$

til þess að finna $U(T)$

Síðan má finna ýmsa
eiginleika kerfisins

Höfum líka komað áhugi
varma tengsla tveggja lokaðra
kerfa

Viljum breyta sjónviki okkar

Viljum tilgreina hitastig
kerfis í uppkafi

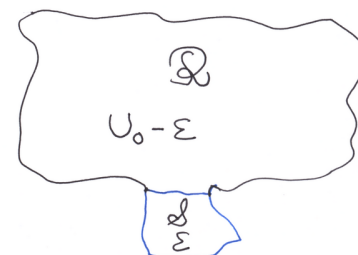
Og reikna eiginleika kerfisins $\mathcal{S}$
sem fall af hitastigi

til þess að kerfi hafi vel stílgreint
hitastig þá þæð að vera í
varmasambandi við mjög stórt
kerfi, varma geymi (reservoir)

$\mathcal{Q}$

Hugsum lokad kerfi

$$\mathcal{Q} + \mathcal{S}$$



Heildarorka U_0

Hugsum okkur að kerfið
sé í skammtaástandinu
s með orku Σ_s

þá er $g_{\mathcal{Q}+\mathcal{S}} = g_{\mathcal{Q}} \times 1 = g_{\mathcal{Q}}$

Hlutfall líkinda fyrir Σ_1 og Σ_2
er þá

$$\begin{aligned} \frac{P(\Sigma_1)}{P(\Sigma_2)} &= \frac{g_{\mathcal{Q}}(U_0 - \Sigma_1)}{g_{\mathcal{Q}}(U_0 - \Sigma_2)} = \frac{\exp\{\ln[g_{\mathcal{Q}}(U_0 - \Sigma_1)]\}}{\exp\{\ln[g_{\mathcal{Q}}(U_0 - \Sigma_2)]\}} \\ &= \frac{\exp\{\nabla_{\mathcal{Q}}(U_0 - \Sigma_1)\}}{\exp\{\nabla_{\mathcal{Q}}(U_0 - \Sigma_2)\}} = \exp\{\nabla_{\mathcal{Q}}(U_0 - \Sigma_1) - \nabla_{\mathcal{Q}}(U_0 - \Sigma_2)\} \end{aligned}$$

Nú er varma geymirin $\mathcal{Q}$

stór

$$\rightarrow \Sigma_1, \Sigma_2 \ll U_0$$

Taylor nálgun

$$\begin{aligned} \rightarrow \nabla(U_0 - \Sigma_i) &\simeq \nabla(U_0) - \Sigma_i \left(\frac{\partial \nabla}{\partial U}\right)_{U, N} + \dots \\ &= \nabla(U_0) - \frac{\Sigma_i}{T} + \dots \end{aligned}$$

$$\rightarrow \frac{P(\Sigma_1)}{P(\Sigma_2)} \simeq \exp\left\{-\frac{(\Sigma_1 - \Sigma_2)}{T}\right\}$$

stóðull aða hlutfall
Boltzmanns

Notum til að byggja upp einfaldari aðferðafræði

Skilgreinum kórsummuuna

$$Z(\tau) = \sum_s \exp\left\{-\frac{\Sigma_s}{\tau}\right\}$$

(Partition function) yfir öll skammta ástand kertsins s.

Þá eru líkindin fyrir einu gefnu skammta ástandi s

$$P(\Sigma_s) = \frac{\exp\left(-\frac{\Sigma_s}{\tau}\right)}{Z}$$

og eins og á að vera

$$\sum_s P(\Sigma_s) = 1$$

→ mun nýta öttur nýjig vel til þess að finna stígn-leita kerfi

Medal orka kertsins

$$\begin{aligned} U = \langle \Sigma \rangle &= \sum_s \Sigma_s P(\Sigma_s) \\ &= \frac{\sum_s \Sigma_s \exp\left(-\frac{\Sigma_s}{\tau}\right)}{Z} \\ &= \tau^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tau} \right) \end{aligned}$$

varmetadulget medal tal
satu medal tal
U á við 8 kór, ekki 8+8

Dæmi: Tveggja stiga kerfi

Ein eind með tveim orku stig, (á spuni) í tengslum við varma geymi

$$\begin{array}{c} E \\ \uparrow \\ \Sigma \\ \downarrow \\ 0 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \begin{aligned} Z &= \exp\left(-\frac{0}{\tau}\right) + \exp\left(-\frac{\Sigma}{\tau}\right) \\ &= 1 + e^{-\Sigma/\tau} \end{aligned}$$

$$U = \langle \Sigma \rangle = \frac{\Sigma e^{-\Sigma/\tau}}{1 + e^{-\Sigma/\tau}} = \frac{\Sigma \cdot e^{-\Sigma/\tau}}{1 + e^{-\Sigma/\tau}}$$

fyrir spuna kerfið hefði t.d. $\Sigma_1 = -\frac{1}{2}\Sigma$, $\Sigma_2 = +\frac{1}{2}\Sigma$

Þá fæst

$$Z = \exp\left(\frac{\Sigma}{2\tau}\right) + \exp\left(-\frac{\Sigma}{2\tau}\right) = 2 \cosh\left(\frac{\Sigma}{2\tau}\right)$$

$$\text{og } \langle \Sigma \rangle = \frac{\left(-\frac{\Sigma}{2}\right) e^{\frac{\Sigma}{2\tau}} + \left(\frac{\Sigma}{2}\right) e^{-\frac{\Sigma}{2\tau}}}{2 \cosh\left(\frac{\Sigma}{2\tau}\right)} = -\Sigma \frac{\sinh\left(\frac{\Sigma}{2\tau}\right)}{2 \cosh\left(\frac{\Sigma}{2\tau}\right)}$$

$$= -\frac{\Sigma}{2} \tanh\left(\frac{\Sigma}{2\tau}\right)$$

sem er sama niðurstaða og áður nema hún liggur aðilega $\frac{\Sigma}{2}$ nær (sjá mynd af fyrri niðurst.) (ábls. 9)

Áttugum varma rýmd

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

stamma stígn i kerfinu en hár V...

Reitt bráðum lorum við að einnig má fá

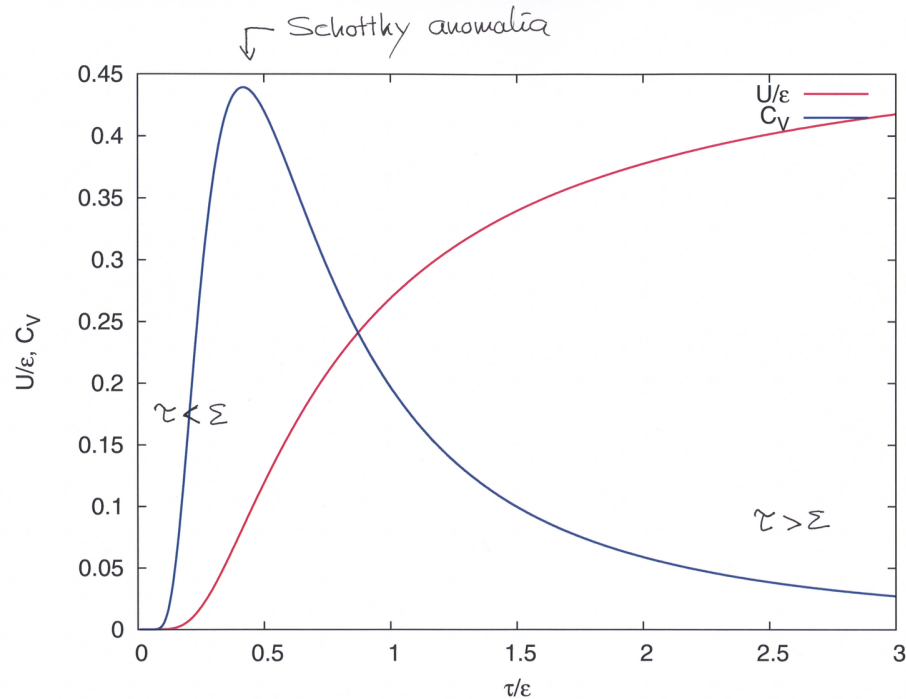
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_V \rightarrow C_V = \left(\frac{\Sigma}{\tau} \right)^2 \frac{e^{\Sigma/\tau}}{\{e^{\Sigma/\tau} + 1\}^2}$$

p. $\tau \gg \Sigma$

$$C_V \approx \left(\frac{\Sigma}{2\tau} \right)^2$$

p. $\tau \ll \Sigma$

$$C_V \approx \left(\frac{\Sigma}{\tau} \right)^2 e^{-\frac{\Sigma}{\tau}}$$



9



$$\lim_{\tau/\epsilon \rightarrow \infty} \left(\frac{U}{\epsilon} \right) = 0.5$$

Engin inversion

Kerfið tekur illa við varma þ. $\tau \gg \epsilon$

Varmagnindin hefur hámark réttandi $\tau \sim 0.5\epsilon$

Varmagnindin er hverfandi þ. $\tau \ll \epsilon$

10

Jafngang hvörf og ferli
(Reversible process)

Jafngengt ferli er þ.a.
Kerfið sé ævinkla
við jafnvægisástand

Ferli með $\Delta T = 0$,
jafn öreicu ferli eru
dæmi um jafngeng ferli

Þrýstingur

Kerfi í stamntástandinu s
með orku $\Sigma_s(V)$
(þess saman við ögu í brúnni)

Ytra kraftur minnkar rúmmálið
 $V \rightarrow V - \Delta V$ högt þ.a. kerfið
sé áfram í sama ástandi

(Munum að varminn getur flust til
sæ frá kerfinu)

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

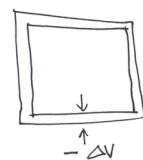
1

Vinnan framkvæmd á
Kerfinu af ytri kraftinum
er

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

$$= - \left(\frac{d\Sigma_s}{dV} \right) \Delta V$$

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



↳ vinna við
samþjöppunina er

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

$$= p_s \Delta V$$

$$p_s = - \frac{d\Sigma_s}{dV}$$

móðal tal yfir safnið
getur þá

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

því $U = \langle \Sigma \rangle$ og
↑ var haldið fastri
í ferlinu

2

fréttari fjölmur fyrir þrýsting

g og T eru í kerfinu
okkar hér aðeins hvar
 U og V

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

ókast

← jafngætt ferli

Veljum dU og dV þ.a. $dT = 0$

þau verða hvar, við tökum þessa
hvar hvar með SU og SV

$$0 = \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V (SU)_T + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U (SV)_T$$

$$\rightarrow 0 = \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{SU}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

$$\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

minnum líta

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

$-P$

$$\rightarrow P = T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

(3)

Við höfum þá

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

$$= \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

Það varmafræðilegu aljöfnuna
(identity)

$$TdT = dU + PdV$$

vegybga skrifad sem

$$dU = TdT - PdV$$

$$dU = Tds - PdV$$

Mörking

Fyrir jafngætt ferli

eykst orka kerfisins
um dU vegna varma
 Tds , (Tds), sem þá
berst það vegna vinnu
 $-PdV$ sem er framkvæmd
á þá

Varðveita okkur

(4)

Frjálsa orka Helmholtz

er

$$F \equiv U - TS$$

F tekur laggildi fyrir S
varmatengt við S ef
 V er fasti

↳ F mun stækka við minnstu
hvar frá jafngættastandinu

Útgæði

fast T og V

$$\rightarrow dF = dU - TdT$$

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

$$\rightarrow dU = TdT$$

$$\rightarrow dF = 0$$

sja bók fyrir laggildið

Almennt

$$dF = dU - TdT - TdT$$

notum varmafræðilegu aljöfnuna

$$dU = TdT - PdV$$

$$dF = -TdT - PdV$$

(5)

og þess vegna

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

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

minnum að $F = U - TS$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T$$

Orku þrýstingur
ráðandi í föstu
epli

Orku þrýstingur
ráðandi í gasi

Eini þóttinum sem einföld af-
fræði leggur til

Að reikna F frá Z

$$F = U - TS$$

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

$$-T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T} = U$$

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

↳ þá minnum að

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

(6)

$$F = -\tau \ln Z$$

Nú gildir að

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

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial V}\right)_\tau = \left(\frac{\partial P}{\partial \tau}\right)_V$$

Mörg fleiri tengsl, þau eru á engan hátt angljós

Maxwell tengsl

Maxwell tengsl

Höfðun séð

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

Nú æfðar þóði, reikna $Z \rightarrow F$, flestar málstofur má skila funa þá F

Kjörgas

Óvirkilegt gas
í rúmmáli $V = L^3$

Eitt atóm í kassa
(fjölguum séður)

Lgst með jöfnum
Schrödingers

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi = E \psi$$

Sístæð ástand

Veljum kassann í fyrsta tæringi
kartísta kúta kerfisins

$$[0, L_x] \times [0, L_y] \times [0, L_z], \quad L_i = L$$

Krefjumst jöfnu Schrödingers

$$\psi(x, y, z) = 0 \quad \text{á jaðrum}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

Athugum lausn á forminu

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z)$$

Ínsetning í jöfnu Schrödingers
getur þá

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} \psi = -\frac{2ME}{\hbar^2} \psi$$

$$YZ X'' + XZ Y'' + XY Z'' + \frac{2ME}{\hbar^2} XYZ = 0$$

Það

$$\frac{X''}{X} + \frac{Y''}{Y} + \frac{Z''}{Z} + \frac{2ME}{\hbar^2} = 0$$

gildir fyrir öll $(x, y, z) \rightarrow$ hljóta að vera fastar

$$X'' + k_x^2 X = 0$$

$$Y'' + k_y^2 Y = 0$$

$$Z'' + k_z^2 Z = 0$$

setjum

$$\rightarrow -k_x^2 - k_y^2 - k_z^2 + \frac{2ME}{\hbar^2} = 0$$

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

lausn $X'' + k_x^2 X = 0$ sem uppfyllir $X(0), X(L) = 0$

er $\sin(k_x x)$ og $k_x = \frac{n_x \pi}{L}$ þar þá er

$$\sin(k_x L) = \sin(n_x \pi) = 0$$

$$\text{ef } n_x = 0, 1, 2, \dots$$

en $n_x = 0$ getur ekki komið til lausn $\rightarrow n_x = (1, 2, 3, \dots)$

lausn er þá

$$\psi(x, y, z) = A \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)$$

A er normunarfasti og eigin gildið

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

skammtatölur ástandsins

Körsumman fyrir eitt atóm er

$$Z_1 = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp\left\{-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right\}$$

Gerum ráð fyrir stóru kerfi ($\frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \ll \tau$) með þétt róf

$$\begin{aligned} \rightarrow Z_1 &= \int_0^\infty dn_x dn_y dn_z \exp\left[-\alpha^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right] \\ &= \left\{ \int_0^\infty dn_x \exp(-\alpha^2 n_x^2) \right\}^3 = \left(\frac{1}{\alpha}\right)^3 \left\{ \int_0^\infty dx e^{-x^2} \right\}^3 \\ &= \frac{\pi^{3/2}}{8\alpha^3} = \frac{V}{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m\tau}\right)^{3/2}} = n_Q V = \frac{n_Q}{n} \end{aligned}$$

$n = \frac{1}{V}$

Medal orkan

$$U = \frac{\sum_n \epsilon_n e^{-\frac{\epsilon_n}{\tau}}}{Z_1} = \tau^2 \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \tau} \right)$$

Við höfum

$$Z_1 = \frac{V}{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m\tau}\right)^{3/2}} \rightarrow \ln Z_1 = +\frac{3}{2} \ln \tau + \text{öðr óháðir } \tau$$

$$\rightarrow U = \tau^2 \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \tau} \right) = \frac{3}{2} \tau = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{ef } \tau = k_B T$$

Hvers vegna sést eitt atóm, lítil þéttleiki með $\frac{n}{n_Q} \ll 1$?

$$n_Q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \text{ verður lítil þegar } \tau \rightarrow 0$$

Fjöleindafræði!

$$n = \frac{1}{V} \text{ þéttleiki atöma}$$

$$n_Q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \text{ skammta þéttleikinn}$$

Numur þess við notuðum skammta fræði hér, en eitt atóm

→ lítil þéttleiki

Ef $\frac{n}{n_Q} \ll 1$ þá er gasið sigilt

er þéttleikinn þegar eitt atóm er á tæming með de Broglie bylgjulengd

Kjörgas er skilgreint sem gas óvirkvæðandi sigilda atöma með sigildan þéttleika

Medal orkan

$$U = \frac{\sum_n \epsilon_n e^{-\frac{\epsilon_n}{\tau}}}{Z_1} = \tau^2 \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \tau} \right)$$

Við höfum

$$Z_1 = \frac{V}{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m\tau}\right)^{3/2}} \rightarrow \ln Z_1 = +\frac{3}{2} \ln \tau + \text{öðr óháðir } \tau$$

$$\rightarrow U = \tau^2 \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \tau} \right) = \frac{3}{2} \tau = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{ef } \tau = k_B T$$

Hvers vegna sést eitt atóm, lítil þéttleiki með $\frac{n}{n_Q} \ll 1$?

$$n_Q = \left(\frac{m\tau}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \text{ verður lítil þegar } \tau \rightarrow 0$$

Fjöleindafræði!

N atóm gass

Ef við þekklum atömin í sundur

$$Z_N = Z_1(1) \cdot Z_1(2) \cdot \dots \cdot Z_1(N)$$

þú kórsumman inniheldur allar mögulegar uppáðanir

Fjöleinda skammtafræði

→ öll atóm einnar gastegundar eru eins!

þú koma fyrir margar uppáðanir sem eru endurtekning

Seinnu munum við nota niðurstöður fjöleindafræði til að leita út eiginleika skammtagasa

G. Kallf

8

þangæ til notum við fyrir kjörgas ($n \ll n_0$)

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} (n_0 V)^N$$

of tölur endurtekiðar tekur út!

Kjörgas:

$$U = \tau^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \tau} \right) = \frac{3}{2} N \tau = \frac{3}{2} N k_B T$$

9

Frylsa af Helmholtz

$$F = -\tau \ln Z_N$$

$$= -\tau \ln Z_1^N + \tau \ln N!$$

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

og þrýstingurinn

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_\tau = -P$$

$$\rightarrow P = \tau N / V$$

það

$$PV = \tau N$$

$$n_0 = \left(\frac{M \tau}{2 \pi h^2} \right)^{3/2}$$

ástand jafna Kjörgas

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

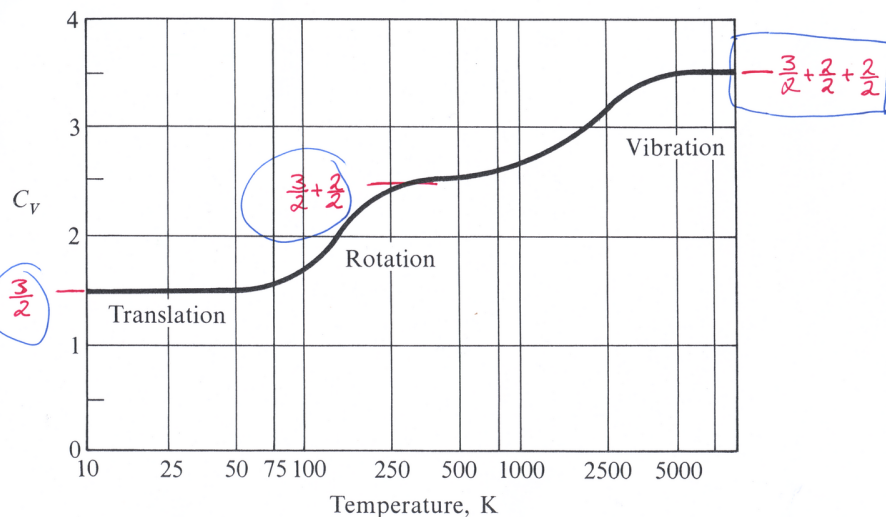
$$= N \left[\ln \left(\frac{n_0}{n} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

Sackur-Tetrode, Kjörgas

Jafnskipting orku
Equipartition

tviatoma sameind Kjörgas H_2

10



Hver frísgráða getur $\frac{1}{2}$

Dreifing Plancks

Sáum að við þurfum að bera við $N!$ -lið í kórsummu Z_N fyrir fjöl atoma gasið

eins eindir

Kjörgas

Överlvertandi atóm á sígilda stíksvæðinu (classical regime)

$$\frac{n}{n_0} \ll 1, \quad n_0 = \left(\frac{M \tau}{2 \pi h^2} \right)^{3/2}$$

Síðar kemur lýsing með samhverfueigin betrum fjöleunda bylgju fallsins

(fermi, Bös-eindir $\leftrightarrow$ spuni)

þar sem ekki þarf að bera við þessum $N!$ -lið

Áður stöðum við Planck-dreifing sem á við Bös-eindir (spuni 0,1,... þar sem ekki verður "þétting")

Góð lýsing fyrir ljóseindir í "hdi" og hljóðeindir í kristalli

Standardi rafsgulbylgjum í hafi, eða sveiflum í kristallagrind má lýsa með hreintona sveifli (HO)

Sveifluhættur (mode) með tíðni $\omega = 2\pi f$ hefur stammsíðna áhrif

$$\Sigma_s = s \cdot \hbar \omega$$

(við sleppum 0-punkts áhrifum) $\frac{1}{2} \hbar \omega$.

Nú erum við að lýsa fjöleinda kerfi:

s : fjöldi ljós- eða ljóðeinda í sveifluhætti $\hbar \omega$, eða hætti (mode) $\hbar \omega$

Körsumman er

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{s \hbar \omega}{T}\right) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{T}\right)}$$

og þú lítur á fyrir s - ljós- eða ljóðeindum

$$P(s) = \frac{\exp\left(-\frac{s \hbar \omega}{T}\right)}{Z}$$

Meðal fjöldi ljóseinda er

$$\langle s \rangle = \sum_{s=0}^{\infty} s P(s) = Z^{-1} \sum_{s=0}^{\infty} s e^{-\frac{s \hbar \omega}{T}}$$

athugum að með $y = \frac{\hbar \omega}{T}$

$$\sum_{s=0}^{\infty} s e^{-sy} = -\frac{d}{dy} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-sy}$$

$$= -\frac{d}{dy} \left[\frac{1}{1 - e^{-y}} \right] \text{ summed up} = \frac{e^{-y}}{(1 - e^{-y})^2}$$

$$\rightarrow \langle s \rangle = \frac{e^{-y}}{1 - e^{-y}}$$

þ.e.

$$\langle s \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{T}} - 1}$$

Meðal fjöldi ljóseinda í hætti $\hbar \omega$ í hafi

Drifing Plancks

Geislu

Meðal orkan í hafi er

$$\langle \Sigma \rangle = \langle s \rangle \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{T}} - 1}$$

fyrir siggð kerfi, þ.e.

$T \gg \hbar \omega$ fast

$$\langle \Sigma \rangle \approx T$$



Teningshol, málunar

Hólið getur haft óendanlega marga hætti

Furðast sem lausu á bylgjujöfnunni

$$E_x = E_{x0} \sin(\omega t) \cos\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)$$

$$E_y = E_{y0} \sin(\omega t) \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)$$

$$E_z = E_{z0} \sin(\omega t) \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right)$$

Styrkur rafsviðs, vigrsviðs
þ.e. $\hat{n} \cdot \vec{E} = 0 \rightarrow \hat{n} \parallel \vec{E}$
þ.e. $\hat{n} \cdot \vec{E} = 0$
við veggja hokins

Engar hleðslur inni í hafi $\rightarrow \nabla \cdot \vec{E} = 0$

$$\rightarrow \vec{E}_0 \cdot \vec{n} = 0 \quad (n_x, n_y, n_z)$$

innsetning í bylgjujöfnuna

$$C^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} E_i = \frac{\partial^2}{\partial t^2} E_i$$

$$\rightarrow C^2 \pi^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \omega^2 L^2$$

Stiggreinum $n = \sqrt{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$

$$\rightarrow \omega_n = \frac{n \pi C}{L}$$

Þú er heitdar meðal orka ljóseindanna í hafi

$$U = \sum_n \langle \Sigma_n \rangle = \sum_n \frac{\hbar \omega_n}{e^{\frac{\hbar \omega_n}{T}} - 1}$$

athugum 2 stökunarskrefur

$$= \frac{1}{8} \cdot 2 \cdot \int_0^{\infty} 4\pi n^2 dn \frac{\hbar \omega_n}{e^{\frac{\hbar \omega_n}{T}} - 1}$$

$$= \frac{\pi^2 \hbar C}{L} \int_0^{\infty} dn \frac{n^3}{e^{\frac{\hbar C n}{L T}} - 1}$$

$$= \frac{\pi^2 \hbar C}{L} \left(\frac{L T}{\hbar C} \right)^4 \int_0^{\infty} dx \frac{x^3}{e^x - 1}$$

þ.e. $\frac{\hbar C n}{L T} = x$

$$\frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 C^3} T^4$$

$V = L^3$ Stefan-Boltzmann

þú (GR: 3.411.1)

$$\int_0^\infty \frac{x^{\nu-1}}{e^{hx} - 1} dx = \frac{1}{h^\nu} \Gamma(\nu) \zeta(\nu)$$

með $\operatorname{Re} \mu > 0, \operatorname{Re} \nu > 1$

og hér $\nu = 4, \mu = 1$

$$\Gamma(4) = 6 = 3!$$

$$\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \quad \text{Riemann Zeta fallið}$$

Summan til að finna $\frac{U}{V}$ var yfi ölla hötti „n“.

Oft er heppilegra að breyta hönni í summu yfi orku eða tíðni

$$\omega_n = \frac{n\pi c}{L}$$

notum $n = \frac{\omega L}{\pi c}, \quad dn = \frac{L}{\pi c} d\omega$

$$U = \frac{\pi^2 \hbar c}{L} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$$

$$= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$$

$$= \int_0^\infty d\omega U_\omega$$

með $U_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$ röf þéttleiki

(6)

Stefan-Boltzmann

$$\frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} T^4$$

þú má finna öreðu varma geislunar.

Aðgöngur:

$$\tau d\tau = dU + p dV$$

föst rúmmál

$$\rightarrow d\tau = \frac{dU}{\tau}$$

$$\rightarrow \nabla(\tau) = \left(\frac{4\pi^2 V}{45} \right) \left(\frac{\tau}{\hbar c} \right)^3 + 0$$

→ ferli með fastri öreðu $V \tau^3 = \text{fasti}$ (1)

Orku flóðis þéttleiki varma-geislunar er

$$J_U = \nabla_B T^4$$

$$\nabla_B = \frac{\pi^2 \hbar^4}{60 \hbar^3 c^2}$$

(frá svartleiki)

flóði orku frá flatu

öskufni, skilgreining á svartleiki

Geislun og Isog

Hlutur er svartur ef hann drektur í sig öllu orku geisla

→ gat á holi er svart ef inngeislun kemst ekki aftur út.

J_U frá svartum flatu við τ er sama og það geislæð frá gati í svartleiki

Ekki svartur hlutur við τ sigur í sig a-hlutfall geislunar sem bendir á honum

$$a = \frac{\text{isog ekki svart hlutur}}{\text{isog svart hlutur}}$$

$$e = \frac{\text{geislun ekki svart hlutur}}{\text{geislun svart hlutur}}$$

Regla Kirchhoff =

$$a = e \quad (a\omega) = e(\omega)$$

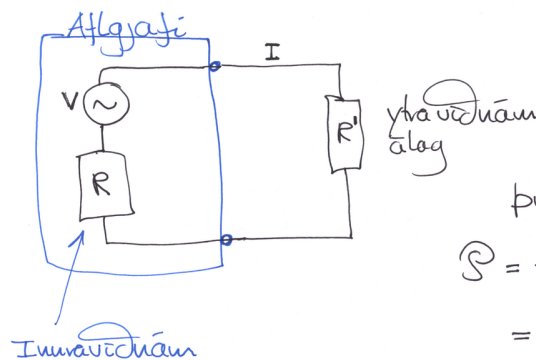
(Annars væri ekki jafnvægi)

↳ fullkominn spegil geistar ekki

(2)

Rafsvið

Rafrás með aflgjafa, innviðunni og ytra



Strömmur

$$I = \frac{V}{R + R'}$$

þú er með aflstíð í álaginu R'

$$P = \langle I^2 \rangle R'$$

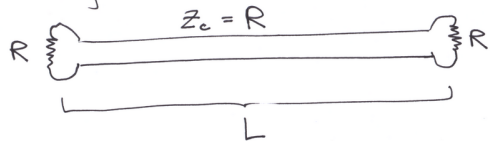
$$= \frac{\langle V^2 \rangle R'}{(R' + R)^2}$$

sem hámarkar afltapid í R' þegar $R' = R$

samstilling = matching

(3)

flutningslína



Samstilling $\rightarrow$ ekkert endurkast við álags, eða enda viðnám

Einnitt Kerfi, 2n ljóseinda höttir (tvar öttir) með tíðni

$$\omega_n = 2\pi f_n = \frac{2\pi c'}{L}$$

$\rightarrow$ á tíðnibílunni

$$\delta f = \frac{c'}{L}$$

eru tveir höttir

Hver höttur er með orku

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}$$

Sigild rás $\rightarrow \hbar\omega \ll T$
þá er markgildið T

Á tíðnibílunni Δf er fjöldi katta

$$\frac{\Delta f}{\delta f}$$

og orkan í þeim er því

$$2\tau \frac{\Delta f}{\delta f} = 2\tau \frac{\Delta f}{c'} L$$

Aflið um álags viðnám er því $\tau \Delta f$
á öðrum endanum

(4)

$$\rightarrow \mathcal{P} = \langle I^2 \rangle R = \tau \Delta f$$

en í samstillingu

$$I = \frac{V}{R+R}$$

$$\rightarrow 2IR = V$$

$$\rightarrow \langle I^2 \rangle R = \tau \Delta f$$

$$4 \langle I^2 \rangle R^2 = 4R \tau \Delta f$$

$$\rightarrow \langle V^2 \rangle = 4R \tau \Delta f$$

Samræming á bili Δf gefur hitastig kerfisins

Hljóðeindir

Líkan Debyes

* Sveiflur atoma í kristallsgrind eru skammtæðar

* 3N - Sveifluhöttir (endambga mogn)

Ekki til sveifluhöttir með fimmstruktur en gráðin byfir

* Gæmum ræð fyrir hljóðhræða v

* Lýst sem kreintöna bylgjum

* 3-skautanir, vígursvið 1 langs + 2 þvers

(5)

Meðal fjöldi hljóðeinda í sveifluhötti með ω

$$\langle s(\omega) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}$$

unnið á sama hátt og fyrir ljóseindirnar

$$\sum_n (\dots) = \frac{3}{8} \int 4\pi n^2 dn (\dots)$$

en núna

$$\frac{3}{8} \int_0^{n_{\max}} 4\pi n^2 dn = 3N$$

Seðjum $n_D = n_{\max}$

$$\frac{3}{8} \frac{4\pi}{3} n_D^3 = \frac{1}{2} \pi n_D^3 = 3N$$

$$\rightarrow n_D = \left(\frac{6N}{\pi} \right)^{1/3}$$

Orka hljóðeindanna er

$$U = \sum \langle \epsilon_n \rangle = \sum \langle s_n \rangle \hbar\omega_n$$

$$= \sum_{n=1}^{n_D} \frac{\hbar\omega_n}{e^{\frac{\hbar\omega_n}{T}} - 1}$$

(6)

það

$$U = \frac{3\pi}{2} \int_0^{n_D} dn n^2 \frac{\hbar\omega_n}{e^{\frac{\hbar\omega_n}{T}} - 1}$$

og eins og áður

$$U = \left(\frac{3\pi^2 \hbar v}{2L} \right) \left(\frac{\tau L}{\pi \hbar v} \right)^4 \int_0^{x_D} \frac{dx x^3}{e^x - 1} \quad x = \frac{\pi \hbar v n}{L \tau}$$

og

$$x_D = \frac{\pi \hbar v n_D}{L \tau} = \hbar v \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \frac{1}{\tau} = \frac{k_B \theta}{\tau} = \frac{\theta}{T}$$

með hitastig Debyes

$$\theta = \left(\frac{\hbar v}{k_B} \right) \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$$

(7)

$$T \ll \Theta$$

Nölgum heitir ∞

$$\int_0^{\infty} \frac{dx x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$\rightarrow U(T) \approx \frac{3\pi^4 N \tau^4}{5(k_B \theta)^3} = \frac{3\pi^4 N k_B T^4}{5\theta^3}$$

$$\rightarrow C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{12\pi^4 N}{5} \left(\frac{T}{K_B \theta} \right)^3$$

8

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{12\pi^4 N k_B}{5} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3$$

Varmerýndin vex sem
 T^3 fyrir lág hitastig

↑
signifika bōseinda,
hyōōsinda

Rafelndir eru ferniendi
og þor hafa öðra hegðun

passi T3 hegen

säst i flöten

föstum efnum sem
eru ekki með frjalsar
ræfandi

Frå vikt i matlarm vid
myögt lågt kintastig

passar niur stödur em
hæðar við kelfisins!

Kittel og Krøner

108

Chapter 4: Thermal Radiation and Planck Distribution

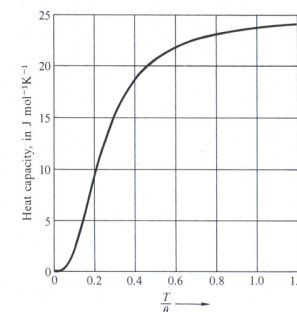


Figure 4.11 Heat capacity C_V of a solid, according to the Debye approximation. The vertical scale is in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. The horizontal scale is the temperature normalized to the Debye temperature θ . The region of the T^3 law is below 0.1θ . The asymptotic value at high values of T/θ is $24.943 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

10

Kittel og Krömer

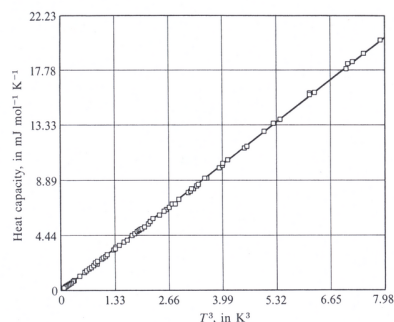


Figure 4.10 Low temperature heat capacity of solid argon, plotted against T^3 to show the excellent agreement with the Debye T^3 law. The value of θ from these data is 92 K. Courtesy of L. Finegold and N. E. Phillips.

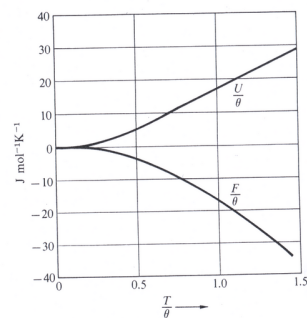


Figure 4.12 Energy U and free energy $F \equiv U - \tau\sigma$ of a solid, according to the Debye theory. The Debye temperature of the solid is θ .



Kittel og Krømer

Table 4.1 Debye temperature θ_0 in K

Table 11. Decay temperatures by element																	
Li 344	Be 1440																
Na 158	Mg 400																
K 91	Ca 230	Sc 360	Ti 420	V 380	Cr 630	Mn 410	Fe 470	Co 445	Ni 450	Cu 343	Zn 327	Ga 320	Ge 374	As 282	Se 90	Br 7	Kr 75
Rb 56	Sr 147	Y 280	Zr 291	Nb 275	Mo 450	Tc	Ru 600	Rh 480	Pd 274	Ag 225	Cd 209	In 108	Sn 200	Sb 211	Te 153	I 5	Xe 6
Cs 38	Ba 110	La _f 142	Hf 252	Ta 240	W 400	Re 430	Os 500	Ir 420	Pt 240	Au 165	Hg 71.9	Tl 78.5	Pb 105	Bi 119	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd 200	Tb	Dy 210	Ho	Er	Tm	Yb 120	Lu 210		
		Th 163	Pa	U 207	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

NOTE: The subscript zero on the θ denotes the low temperature limit of the experimental values

Number of Phonon Modes

Efnamætti og Líkindi Gibbs

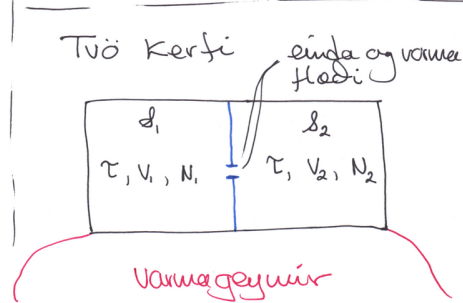
Ætluum að tengja tvö kerfi þ.a. bæði varmi og eindir geti flust milli þeirra

Varmatengt kerfi voru í jafnvægi þegar líta stígr þeirra var jafnt.

Við munum finna að eindaflæði milli kerfanna kemst í jafnvægi þegar efnamætti þeirra verður jafnt

Verjumka er efnamættið fundið með notkun á margfeldinu Lagrange þegar hámark öreidunnar er fundið

Hér verður notað einfaldari aðferð



①

Jafnvægi mest núna fyrir heildar kerfið $S_1 + S_2$ þegar

$$F = F_1 + F_2 = U_1 + U_2 - T(T_1 + T_2)$$

takur lágmark með

$$N = N_1 + N_2 = \text{fasti}, \quad SN = 0$$

$$\rightarrow SN_1 = -SN_2$$

$$dF = \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1}\right)_{T,V_1} dN_1 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2}\right)_{T,V_2} dN_2 = 0$$

$$= \left\{ \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1}\right)_{T,V_1} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2}\right)_{T,V_2} \right\} dN_1 = 0$$

þá er jafnvægisstýringin

$$\mu_1 = \mu_2$$

Eindir flæða frá hærri til lægri efnamættis

②

$$\rightarrow \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1}\right)_{T,V_1} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2}\right)_{T,V_2}$$

í jafnvægi

Skilgreinum efnamætti

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

Orka og eindafjöldi í S_1 og S_2 flökkir

Í bók á síðum 120-121 er sýnt að efnamætti kjörgass sé

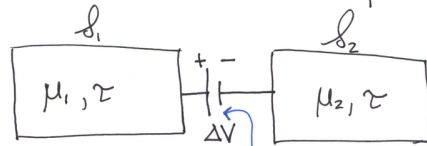
$$\mu = T \ln\left(\frac{n}{n_0}\right)$$

Efnamætti kjörgassins er þú meikvætt þ.s. það er skilgreint á klassiska stíkasvæðinu

$$n \ll n_0$$

Innvi- og heildar efnamætti

Jákvætt hlæðnar eindir $q > 0$



Ekki eindatenging

Gæmum rætt fyrir $\mu_2 > \mu_1$ án rafhlöðu

$$\rightarrow \Delta\mu_i = \mu_2 - \mu_1$$

Nú lyftum við stöðuorku hvernar eindar í S_1 með rafhlöðunni um

$$q\Delta V = q(V_2 - V_1) = \Delta\mu_i$$

og setjum jafnt

③

Við höfum breytt stöðuorku eindanna í S_1 og efnamætti þeirra þ.a.

$$\mu_2^f = \mu_1^f$$

Efnamætti er jafngilt stöðuorku

Hér hefum við eins geta fjallad um öhlæðnar eindir í þyngdarætti

Fyrir S_1 er

$$\mu = \mu_{\text{tot}} = \mu_{\text{ext}} + \mu_{\text{int}}$$

→ ytra (geti verið raf-, segul-, þyngdar....) ↑ innvi

fyrir rafkerfið er μ_{tot} oft kallað rafefnamætti

④

ðemi loftþýpur úr kjörgasi

Láreitt Lög við fast hitastig

Lögin (undirkerfin skiptast ávarma og einðum)

Myg gróft lítan!

Kjörgas

$$\rightarrow \mu = \underbrace{\tau \ln\left(\frac{n}{n_0}\right)}_{\text{innra}} + \underbrace{Mgh}_{\text{ytra}}$$

$$h_0 = \frac{\tau}{Mg}$$

John vogi $\rightarrow \mu = \text{fasti}$

$$\tau \ln\left(\frac{n(h)}{n_0}\right) + Mgh = \tau \ln\left(\frac{n(0)}{n_0}\right)$$

$$\rightarrow n(h) = n(0) e^{-\frac{Mgh}{\tau}}$$

$$\text{Kjörgas} \rightarrow pV = N\tau$$

$$\text{Þá } p = \left(\frac{N}{V}\right)\tau = n\tau$$

þú fast

$$p(h) = p(0) e^{-\frac{Mgh}{\tau}}$$

$$= p(0) e^{-\frac{h}{h_0}}$$

Kittel og Kroemer

126

Chapter 5: Chemical Potential and Gibbs Distribution

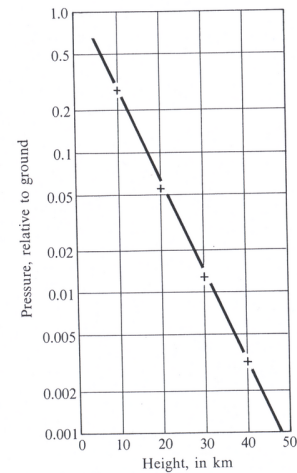


Figure 5.5 Decrease of atmospheric pressure with altitude. The crosses represent the average atmosphere as sampled on rocket flights. The connecting straight line has a slope corresponding to a temperature $T = 227$ K.

Efnamalti og öreidd

Höfum skilgreint efnamaltið

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

fyrir kerfi í varma og eindahengslum við geymi.

Leidum úr út

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

sambærilegt við

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial U}\right)_N$$

fyrir kerfi í varma- og eindahengslum

Öðrar breytur U, V, N

$$\rightarrow d\mathcal{T} = \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial U}\right)_N dU + \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial V}\right)_N dV + \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial N}\right)_N dN$$

Gerum ráð fyrir $dV = 0$

Gerum líka ráð fyrir að $d\mathcal{T} = 0$, mestum breytingar með þessu stýrði sem

$(\mathcal{T})_\tau$, $(U)_\tau$, and $(N)_\tau$

þá

$$(\mathcal{T})_\tau = \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial U}\right)_N (U)_\tau + \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial N}\right)_N (N)_\tau$$

$$\rightarrow \frac{(\mathcal{T})_\tau}{(N)_\tau} = \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial U}\right)_N \frac{(U)_\tau}{(N)_\tau} + \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial N}\right)_N$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial N}\right)_{\tau, V} = \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial U}\right)_N \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\tau, V} + \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial N}\right)_{U, V}$$

$$\rightarrow \tau \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial N}\right)_{\tau, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\tau, V} + \tau \left(\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial N}\right)_{U, V}$$

Við höfum

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

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

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

Við höfum fundið μ sem afleiða af $\mathcal{T}$ á F

Til að sýna er

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

þú mættu sama

	$T(U, V, N)$	$U(T, V, N)$	$F(T, V, N)$
T	$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{VN}$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{VN}$	T
P	$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{UN}$	$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{TN}$	$-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{TN}$
μ	$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{UV}$	$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{TV}$	$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{TV}$

þú er hægt að nota við algjöfuna varmafræðinnar

$$dT = \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{VN}}_{\frac{1}{T}} dU + \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{UN}}_{\frac{P}{T}} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{UV}}_{-\frac{\mu}{T}} dN$$

③

Svo hún verði

$$dT = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

þá

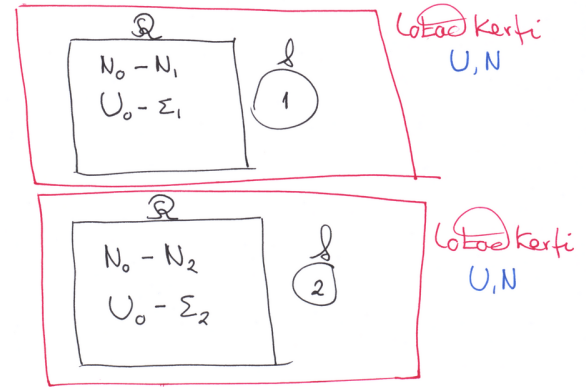
$$dU = T dT - P dV + \mu dN$$

④
Viljum nú gera það
fyrir kerfi í varma-
og einda tengslum
við geymi

Stóll Gibbs

Við höfum út áður
stóll Boltzmanns
fyrir líkindi tveggja
ástanda

$$\frac{P(\Sigma_1)}{P(\Sigma_2)} = \frac{e^{-\Sigma_1/T}}{e^{-\Sigma_2/T}}$$



S í einu stann ástandi
fjöldi ástanda í heildarkerfinu
 $g(Q + S) = g(Q) \times 1$

Líkúndin fyrir ástandi (N, Σ_s)
 $P(N, \Sigma_s) \propto g(N_0 - N, U_0 - \Sigma_s)$

$$\rightarrow \frac{P(N_1, \Sigma_1)}{P(N_2, \Sigma_2)} = \frac{g(N_0 - N_1, U_0 - \Sigma_1)}{g(N_0 - N_2, U_0 - \Sigma_2)}$$

Notum grunnjöfnuna

$$T = \ln g$$

$$\rightarrow g \exp(T)$$

til að fá

$$\frac{P(N_1, \Sigma_1)}{P(N_2, \Sigma_2)} = \frac{\exp\{T(N_0 - N_1, U_0 - \Sigma_1)\}}{\exp\{T(N_0 - N_2, U_0 - \Sigma_2)\}}$$

$$= \exp\{T(N_0 - N_1, U_0 - \Sigma_1) - T(N_0 - N_2, U_0 - \Sigma_2)\}$$

$$= e^{\Delta T}$$

Adun

$$T(N_0 - N, U_0 - \Sigma) = T(N_0, U_0)$$

$$- N \left(\frac{\partial T}{\partial N_0}\right)_{U_0}$$

$$- \Sigma \left(\frac{\partial T}{\partial U_0}\right)_{N_0} + \dots$$

$$\frac{1}{T}$$

⑤

$$\rightarrow \Delta T = \frac{(N_1 - N_2)\mu}{T} - \frac{(\Sigma_1 - \Sigma_2)}{T}$$

$$\rightarrow \frac{P(N_1, \Sigma_1)}{P(N_2, \Sigma_2)} = \exp\left\{\frac{(N_1 - N_2)\mu}{T} - \frac{(\Sigma_1 - \Sigma_2)}{T}\right\}$$

Stóll Gibbs (Stóra kördreifingun)

Stilgrænum stóra körsömmuna

$$Z(\mu, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{S(N)} \exp\left\{(N\mu - \Sigma_{S(N)}) \frac{1}{T}\right\}$$

$\Sigma_{S(N)}$: orka N -einda ástands kerfisins
bygnum með tömu kerfið $N=0$ í summuna

⑥

líkindi ~~þess~~ finna kerfið í ástandi (N, Σ_i)

er

$$P(N, \Sigma_i) = \frac{\exp\left\{\frac{(N\mu - \Sigma_i)}{\tau}\right\}}{\mathcal{Z}}$$

Real tal molistærðar þessa bræfku Σ er

$$\langle \Sigma \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\Sigma} \Sigma(N, \Sigma) P(N, \Sigma)$$

Fjöldi einda er

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\Sigma} N \exp\left\{\frac{(N\mu - \Sigma_i)}{\tau}\right\}}{\mathcal{Z}} = \frac{\tau}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} = \tau \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}$$

(7)

Oft er stílgrind „algilda virkun“ (alvirkun)
(absolute activity)

$$\lambda = e^{\frac{\mu}{\tau}}$$

og þá verður

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\Sigma} \lambda^N e^{-\frac{\Sigma_i}{\tau}}$$

og

$$\langle N \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \mathcal{Z}$$

Real ortan

$$U = \langle \Sigma \rangle = \sum_{N, \Sigma} \Sigma e^{\beta(N\mu - \Sigma_i)}$$

$$\text{p.s. } \beta = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{k_B T}$$

athugum því

$$\langle N\mu - \Sigma \rangle = \langle N \rangle \mu - U$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}$$

$$\rightarrow U = \left\{ \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right\} \ln \mathcal{Z}$$

(8)

Dæmi

Íbótar atóm í hálf fyllt band, rafgjafi (donor)
þrjú ástand

getur verið rafleidd
til kristallsins, allar ætur eru bundnar
 $\rightarrow$ bechnin er mjög τ -hátt.

númer	lýsing	N	Σ
1	Eigin rafleidd	0	0
2	Bundin rafleidd spinn $\uparrow$	1	$-\Delta \Sigma$
3	Bundin rafleidd spinn $\downarrow$	1	$-\Delta \Sigma$

valinn nollp.

Getur ekki
bundist fleiri
en eina rafleidd

(9)

$$\mathcal{Z} = 1 + 2e^{\frac{\mu + \Delta \Sigma}{\tau}}$$

líkindi jönnu

$$P_i = P(0,0) = \frac{1}{\mathcal{Z}} = \frac{1}{1 + 2e^{\frac{\mu + \Delta \Sigma}{\tau}}}$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} P_i = 0$$

ef $\mu + \Delta \Sigma > 0$

líkindi þess að rafgjafinn
sé ójónaður

$$P_0 = P(1\uparrow, -\Delta \Sigma) + P(1\downarrow, -\Delta \Sigma) = 1 - P(0,0)$$

samtíðigt stílgræiningu á líkindum

(10)

Kjörgas

Övirlitandi atóm eða sameindir með lágan þéttleita

Þekkjum eindir ver ekki í samur

$$\rightarrow |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N)|^2$$

$$= |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)|^2$$

Tveir möguleikar í 3-viddum sem uppfylla lágmarks kröfur eðlisfræðisrúms samhverfur og orsata tengsl

$$\Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots) = \pm \Psi(\dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_i \dots) \quad (1)$$

+ Böseindir með heiltölusprung
- Fermíeindir með hálftölusprung

fyrir övirlitandi eindir má setja fjöleinda bylgjufallið saman úr einnar eindar bylgjuföllum (svigrúmunum)

$$\Psi_{n_1, \dots, n_N}^F(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_{n_1}(\vec{r}_1) & \dots & \phi_{n_N}(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{n_1}(\vec{r}_N) & \dots & \phi_{n_N}(\vec{r}_N) \end{pmatrix}$$

(Slater ákæða)

$$\Psi_{n_1, \dots, n_N}^B(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \text{Norm} \sum_{\{p_m\}} \text{Perm} \left\{ \phi_{n_1}(\vec{r}_1) \dots \phi_{n_N}(\vec{r}_N) \right\} \quad \text{allur uppræðir (2)}$$

(Með vaxlverkun þarf að summa yfir allar Slater ákæður eða allar mögulegar uppræðir)

Við einföldum aðeins myndina

Böseindir: Öll svigrúmin (einnar eindar ástandin) geta verið settin af heiltölu fjölda einda $\{0, 1, 2, 3, \dots, N\}$

Fermíeindir: Hvert svigrúm ber aðeins 0 eða 1 eind $\{0, 1\}$
↑ einsetulögmál Paulis

Mædal tal setni viss svigrúms þarf ekki að vera heiltala

Töknum mædal tal setni svigrúms með $f(\epsilon, \tau, \mu)$

Stórkörsumman (Gibbs summan) er þá mismunandi fyrir Böse og Fermíeindir

→ mismunandi setni svigrúma $f(\epsilon, \tau, \mu)$

Ef $f \ll 1$ fyrir öll svigrúmin þá verða Böse og Fermíeindir „eins“ og við erum á sigldu stíkasvæðinu

↑ getur gerst að höft hitastig....

Fermídreifing

Eitt ástand (svigrúm) varma og eindatengt við geymi

$$Z(\mu, \tau) = \sum_N \sum_{\epsilon} \lambda^N e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}$$

$$= \underbrace{1}_{N=0} + \underbrace{\lambda e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}}_{N=1}$$

$$\lambda = e^{\frac{\mu}{\tau}}$$

með orku ϵ af setni aukers 0

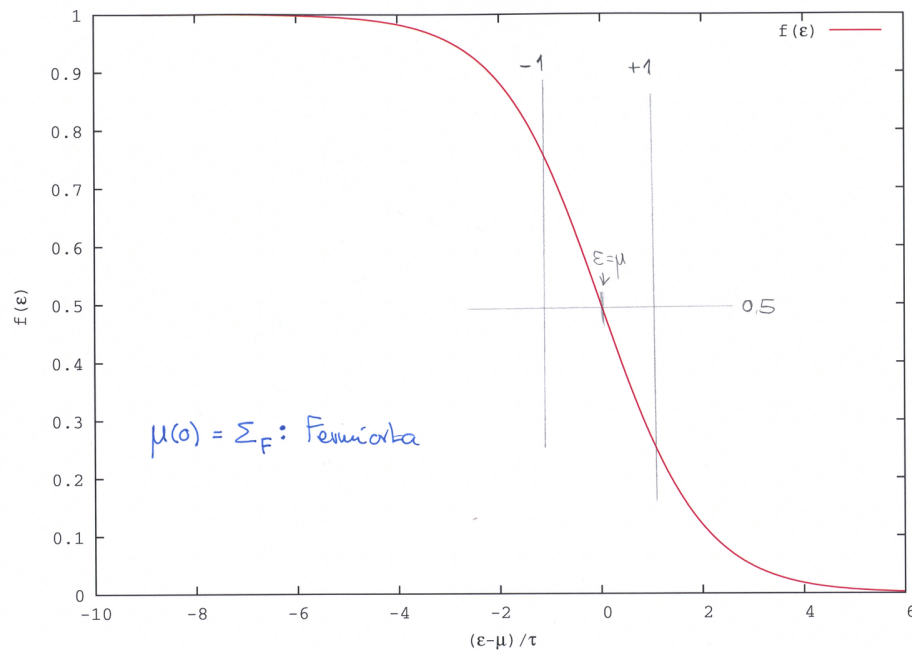
Mæla fjölda einda (mædal setni)

$$\langle N(\epsilon) \rangle = \frac{\lambda e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}}{1 + \lambda e^{-\frac{\epsilon}{\tau}}} = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\frac{\epsilon}{\tau}} + 1}$$

$$= f(\epsilon) \quad \text{mædal setni Fermídreifing}$$

það

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left\{\frac{(\epsilon - \mu)}{\tau}\right\} + 1}$$



⑤

Bose-dreifug

Eitt svigrúm með
hiltölu fjölda einda

Orkan er $N\varepsilon$

$$\begin{aligned} \rightarrow Z &= \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N e^{-\frac{N\varepsilon}{\tau}} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \left\{ \lambda e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}} \right\}^N \\ &= \frac{1}{1 - \lambda e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}}} \end{aligned}$$

ef $\lambda e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}} < 1$

$$\begin{aligned} f(\varepsilon) &= \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z \\ &= \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\frac{\varepsilon}{\tau}} - 1} \end{aligned}$$

$$\rightarrow f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\tau}} - 1}$$

Bose-dreifing

⑥

⑦

Sigilda stjlasvobla

þegar $f(\varepsilon) \ll 1$

þá þ. $\exp\left\{\frac{(\varepsilon - \mu)}{\tau}\right\} \gg 1$

$$\rightarrow f(\varepsilon) \approx \lambda e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}}$$

fyrir bæði Fermi-Dirac
og Bose-Einstein

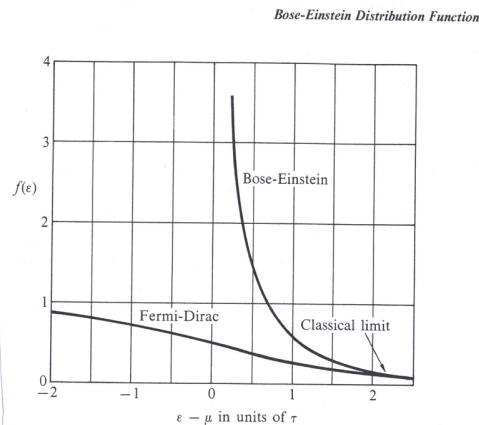


Figure 6.6 Comparison of Bose-Einstein and Fermi-Dirac distribution functions. The classical regime is attained for $(\varepsilon - \mu) \gg \tau$, where the two distributions become nearly identical. We shall see in Chapter 7 that in the degenerate regime at low temperature the chemical potential μ for a FD distribution is positive, and changes to negative at high temperature.

Kjörgas

Gas övirlæskandi atóma
eða sameinda í sigilda
stjka rúmum

Höfðum leit út umal
söku í FD og BE-gasi
kjörgasid

$$\hookrightarrow f \ll 1$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{\tau}} \pm 1}$$

$\rightarrow e^{\frac{(\varepsilon - \mu)}{\tau}} \gg 1$

①

$$\rightarrow f(\varepsilon) \approx \lambda e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}}$$

Efnamætti

Heildarfjöldi einda

$$N = \langle N \rangle = \sum_{\varepsilon} f(\varepsilon)$$

$$\approx \lambda \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\tau}} = \lambda Z_1$$

$$= \lambda n_0 V$$

Körsumma fyrir
eitt atóm

p.s.

$$n_0 = \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

en $V = \frac{N}{n} \rightarrow \frac{N}{V} = n$ | Þetta má umrita sem

$\rightarrow \frac{N}{V} = n_0$

$\rightarrow \lambda = \frac{N}{V n_0} = \frac{n}{n_0}$
 $= e^{\frac{\mu}{\tau}}$

og þú

$\mu = \tau \ln\left(\frac{n}{n_0}\right)$

fyrir siglitt kjörgas

minnum líka að $\frac{n}{n_0} \ll 1$

$\mu = \tau \left\{ \ln N - \ln V - \frac{3}{2} \ln \tau + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right\}$

tú æð sjá hvaða áhrif einstatar breytur hafa á μ

Frjálshættan

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

$\rightarrow F(N, \tau, V) = \int_0^N dN' \mu(N', \tau, V)$

$= \tau \int_0^N dN' \left\{ \ln N' + \dots \right\}$

$= N\tau \left\{ \ln N - 1 - \ln V - \frac{3}{2} \ln \tau + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right\}$

það

$F = N\tau \left\{ \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) - 1 \right\}$

Þrýstingur

$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\tau, N} = \frac{N\tau}{V}$

(minnum að $n = \frac{N}{V} \in F$)

$\rightarrow PV = N\tau$

Orka

$F = U - \tau T$

$\rightarrow U = F + \tau T$

$U = F - \tau \left(\frac{\partial F}{\partial \tau} \right)_{V, N}$

$= -\tau^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{F}{\tau} \right)_{V, N}$

$= -\tau^2 \left\{ -\frac{3N}{2\tau} \right\}$

$\rightarrow U = \frac{3}{2} N\tau$

Orðiða

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

$\rightarrow T = N \left\{ \ln\left(\frac{n_0}{n}\right) + \frac{5}{2} \right\} > 0$

Varmarýmd

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

$= \tau \frac{\partial}{\partial \tau} \left\{ \frac{3}{2} N \ln \tau + \dots \right\}$

$= \frac{3N}{2}$

$\rightarrow C_V = \frac{3}{2} N$

Eins er of síst eftir

$C_P = \tau \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_P$

notum

$\tau dT = dU + PdV$

tú æð þá

$\tau \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial \tau} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_P$

U er aðeins háð τ

$C_P = C_V + N$

þú $P \left(\frac{\partial V}{\partial \tau} \right)_P = N$ eftir $V = \frac{N\tau}{P}$

fyrir kjörgas

$C_P = \frac{3}{2} N + N = \frac{5}{2} N$

Kjörgas með innri frjálshættum

Orka sameindar

$\Sigma = \Sigma_u + \Sigma_{int}$

innri frjálshættur,
svæðingur, fíknungur, ...

Kjörgas, siglitt stílasæði,
eitt stígrúm er nýjögsetið

$\rightarrow Z = 1 + \lambda e^{-\frac{\Sigma_u}{\tau}}$

hætti aðum (með þessari setni)
þá

Þakum að inni hreyfingum

$Z = 1 + \lambda \sum_{int} e^{-\frac{(\Sigma_u + \Sigma_{int})}{\tau}}$

$= 1 + \lambda e^{-\frac{\Sigma_u}{\tau}} \sum_{int} e^{-\frac{\Sigma_{int}}{\tau}}$

en minnum að

$\sum_{int} e^{-\frac{\Sigma_{int}}{\tau}} = Z_{int}$

Körsumma inni hreyfinga

$\rightarrow Z = 1 + \lambda Z_{int} e^{-\frac{\Sigma_u}{\tau}}$

Sæti n óháð inni fréttisgr.

$$f(\epsilon_n) = \frac{\lambda Z_{int} e^{-\frac{\epsilon_n}{\tau}}}{1 + \lambda Z_{int} e^{-\frac{\epsilon_n}{\tau}}} \approx \lambda Z_{int} e^{-\frac{\epsilon_n}{\tau}}$$

pú á sigilda stíla svæðinu er $f(\epsilon_n) \ll 1$

fyrir sameind fást pú

$$\lambda = \frac{n}{(n_e Z_{int})}$$

$$\mu = \tau \left\{ \ln\left(\frac{n}{n_e}\right) - \ln Z_{int} \right\}$$

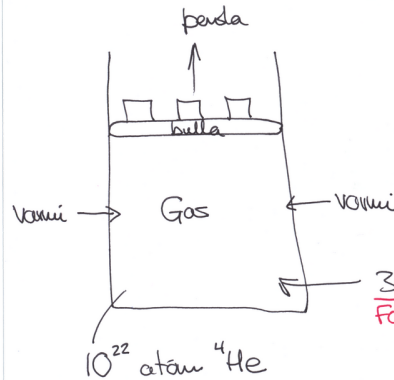
við F botist

$$F_{int} = -N\tau \ln Z_{int}$$

og við öreðuna botist

$$\nabla_{int} = -\left(\frac{\partial F_{int}}{\partial \tau}\right)_V$$

Jahngeng jafnita þenda



Breytum rúmmáli

$$10^3 \text{ cm}^3 \rightarrow 2 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$$

Hver er þrýstingurinn eftir þendu?

$$P = \frac{N\tau}{V}$$

$$\rightarrow P_f = \frac{1}{2} P_i$$

Breyting öreðu

$$\nabla = N \left\{ \ln\left(\frac{n_0}{n}\right) + \frac{5}{2} \right\}$$

$$\rightarrow \nabla(V) = N \ln V + \text{fasti}$$

$$\rightarrow \nabla_f - \nabla_i = N \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = N \ln 2$$

Öreðan vex pú stórra V býður fleiri ástönd

Jahngengt ferli

Ekki sama öreða!

En nógu hagt þ.a. fyrir hvert gæði á V sé p fætt og jafnt fyrir allt kerfið

$$pV = N\tau$$

He mikla vinnu framkvæmir gasið

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{N\tau}{V} dV$$

$$= N\tau \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = N\tau \ln 2$$

Vinnan framkvæmd á gasinu með ytri kraft á bulluna er

$$W_p = -W$$

Breyting orku U

$$U = \frac{3}{2} N\tau$$

Fasti hér, pú τ er fasti

Frjálsa orkan minnkar um
 $N\tau \ln 2$

Orkan í formi varma um
í gasið

$$Q + W_p = 0$$

pú U er fasti

$$\rightarrow Q = -W_p = W$$

Jahngengt jafnöræði
ferli

Einaangrad kerfi þrá varma geymi

$$Q = 0$$

adiabatic

Hvert er hitastigið eftir þendu

$$\nabla(\tau, V) = N \left\{ \ln \tau^{3/2} + \ln V + \text{fasti} \right\}$$

$$\Delta \nabla = 0$$

$$\rightarrow \ln \{ \tau^{3/2} V \} = \text{fasti}$$

$$\rightarrow \tau^{3/2} V = \text{fast:}$$

$$\text{þá } \tau_i^{3/2} V_i = \tau_f^{3/2} V_f$$

fyrir kjörgas

$$\text{notum } V = \frac{N\tau}{P}$$

$$\rightarrow \frac{\tau_i^{5/2}}{P_i} = \frac{\tau_f^{5/2}}{P_f}$$

$$\text{þá notum } \tau = \frac{PV}{N}$$

$$\rightarrow P_i^{3/2} V_i^{5/2} = P_f^{3/2} V_f^{5/2}$$

Almennt fast

$$\tau_i V_i^{\gamma-1} = \tau_f V_f^{\gamma-1}$$

$$\tau_i^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} P_i = \tau_f^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} P_f$$

$$P_i V_i^{\gamma} = P_f V_f^{\gamma}$$

$$\text{fyrir } \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$T_i = 300 \text{ K og } V_i/V_f = \frac{1}{2}$$

$$\rightarrow T_f = \left(\frac{1}{2}\right)^{2/3} (300 \text{ K}) = 189 \text{ K}$$

gasd hefur kölduð!

$$U_f - U_i = \frac{3}{2} N (\tau_f - \tau_i)$$

$$= -23 \text{ J}$$

Vinnan þann kvæmd af gasinu er 23 J sem er tekið úr gasinu

Engin varmaflutningur gasið kölduð



Kalivæðar

Snögg þenda út í tönn

$$W=0, Q=0$$

↑ valdið he

$$\Delta U = 0 \text{ sama hitastig}$$

(kjörgas $\leftrightarrow$ raungas)

$$\Delta T = T_f - T_i = N \ln 2$$

ekki jafngengt ferli

Fermi gas

$$n_Q = \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

skammta þéttleikinn

Í 3D-kerfinu er þéttleikinn oft ekki breytilegur (Rafeindir í málmu)

þá má koma kerfinu á skammta stíla svæði með

$$\tau < \tau_0 = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M} \right) n^{2/3}$$

Gas með $\tau \ll \tau_0$

nefnist kulgas (degenerate gas) og klýgas fyrir $\tau \gg \tau_0$

Fermi

Fermi gas er kulgas þegar

$$\tau \ll \Sigma_F$$

þá eru svigrúm neðan Σ_F næstum allveg full settir og ofan tönn.

Vid munum sjá að rafeinda gas í flestum málmu er kulgas við kerbergis hita

2D Rafeinda kerfi eru almennt með breytilegan þéttleika

Fermiendur í loftinu dvergum, ^3He og Kjarnefni eru kulgas við venjulegar aðstæður

Grunnæstand í 3D, rafeindir

$$\text{Tæningur } V = L^3$$

Fermiorkan Σ_F er orka efsta setna orka stigsins við $\tau=0$

$$\Sigma_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi N_F}{L} \right)^2$$

$$N = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} N_F^3$$

2 spinastæður

u_x, u_y, u_z jákvæðar heiltölur

$$n = \sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}$$

Heildarfjöldi rafeinda

$$N = \frac{\pi}{3} n_F^3$$

$$\rightarrow n_F = \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3}$$

$$\Sigma_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} = \tau_F$$

þéttleiki $\frac{N}{V}$

sambærilegt Fermi hitastig

Heildarorkan í grunnástandi

$$U_0 = 2 \sum_{n \leq n_F} \sum_n = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi \int_0^{n_F} dn n^2 \sum_n$$

$$= \frac{\pi^3}{2m} \left(\frac{\hbar}{L}\right)^2 \int_0^{n_F} dn n^4$$

$$= \frac{\pi^3}{10m} \left(\frac{\hbar^2}{L}\right) n_F^5 = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{\pi n_F}{L}\right)^2 N = \frac{3}{5} N \Sigma_F$$

$$\rightarrow \frac{U_0}{N} = \frac{3}{5} E_F$$

fyrir fast N eykst $\frac{U_0}{N}$ þegar
ræmmatöl minnkar

líkur út eins og fráhrindung
milli eindanna, þó hér
sé engin vaxluorkun

$$\Sigma_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2$$

(3)

Ástandaþéttleiki

Höfum reiknað meðaltöl

$$\langle X \rangle = \sum_n f(\Sigma_n, \tau, \mu) X_n$$

n : skammtatala svigræna

Við höfum stundum breytt
þessu í

$$\langle X \rangle = \int d\Sigma \mathcal{D}(\Sigma) f(\Sigma, \tau, \mu) X(\Sigma)$$

heildi yfir Σ í stað summunnar yfir n

$\rightarrow$ Ástandaþéttleiki
(þéttleiki svigræna)

Tökuðens

Þú fættist

$$\Sigma_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}$$

hagsum svigræna þótt (samfædd)
og skiptum

$$\Sigma = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N(\Sigma)}{V}\right)^{2/3}$$

til þess að finna

$$N(\Sigma) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \Sigma^{3/2}$$

$$\ln N = \frac{3}{2} \ln \Sigma + \text{fasti}$$

$$\rightarrow \frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \frac{d\Sigma}{\Sigma}$$

(4)

$dN = \frac{3N}{2\Sigma} d\Sigma$ er fjöldi svigræna með orku
milli Σ og $\Sigma + d\Sigma$

$$\rightarrow \mathcal{D}(\Sigma) \equiv \frac{dN}{d\Sigma} = \frac{3N(\Sigma)}{2\Sigma}$$

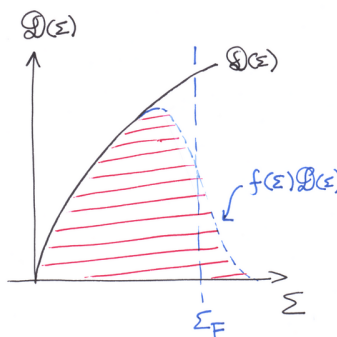
er þéttleiki svigræna

$$\frac{N(\Sigma)}{\Sigma} = \left(\frac{V}{3\pi^2}\right) \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\Sigma}$$

$$\rightarrow \mathcal{D}(\Sigma) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\Sigma}$$

$$N = \int_0^\infty d\Sigma \mathcal{D}(\Sigma) f(\Sigma, \tau, \mu)$$

$$U = \int_0^\infty d\Sigma \Sigma \mathcal{D}(\Sigma) f(\Sigma, \tau, \mu)$$



ALT hæð við
kerfisins
3D hér

(5)

Þæringund rafeinda

Sommarfeldið lifum oft undir.
Hér er reykendur einfaldur áæfing.

$$U(\tau) - U(0) = \Delta U$$

$$= \int_0^\infty d\Sigma \Sigma \mathcal{D}(\Sigma) f(\Sigma)$$

$$- \int_0^{\Sigma_F} d\Sigma \Sigma \mathcal{D}(\Sigma) \quad (*)$$

N er öðað τ

$$\rightarrow N = \int_0^{\Sigma_F} d\Sigma f(\Sigma) \mathcal{D}(\Sigma)$$

$$= \int_0^{\Sigma_F} d\Sigma \mathcal{D}(\Sigma)$$

Margfeldum með Σ_F og skiptum
heildunum í tvær

$$\left\{ \int_0^{\Sigma_F} + \int_{\Sigma_F}^\infty \right\} d\Sigma \Sigma_F f(\Sigma) \mathcal{D}(\Sigma) = \int_0^{\Sigma_F} d\Sigma \Sigma_F \mathcal{D}(\Sigma)$$

Notum með (*)

$$\Delta U = \int_{\Sigma_F}^\infty d\Sigma (\Sigma - \Sigma_F) f(\Sigma) \mathcal{D}(\Sigma) + \int_0^{\Sigma_F} d\Sigma (\Sigma_F - \Sigma) [1 - f(\Sigma)] \mathcal{D}(\Sigma)$$

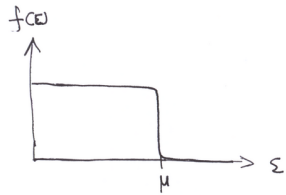
orka ástanda með
 $\Sigma > \Sigma_F$
fyllt: f

orka ástanda með
 $\Sigma < \Sigma_F$
töm: $(1-f)$

TIL ÖÐ Breyta orku í kerfinu getur sig þótt við
ástandum með $\Sigma > \Sigma_F$ eða tómt ástand með $\Sigma < \Sigma_F$

(1)

3D málmun er
 $\frac{\Sigma_F}{k_F} \sim 30 - 50 \cdot 10^3 \text{ K}$



Kulgas við hvarbergishita
 $\bar{I}^{**}$ er aðeins $f(\Sigma)$
 hafi τ , tökum þá lóði
 saman

$$C_{el} = \frac{dU}{d\tau} = \frac{dAU}{d\tau} = \int_0^\infty d\Sigma (\Sigma - \Sigma_F) \frac{df(\Sigma)}{d\tau} \mathcal{D}(\Sigma)$$

(2) Fyrir $\frac{\tau}{\Sigma_F} \ll 0.01$ er
 $\frac{df}{d\tau}$ aðeins sundabgt fyrir $\Sigma \sim \Sigma_F$
 $\rightarrow C_{el} \approx \mathcal{D}(\Sigma_F) \int_0^\infty d\Sigma (\Sigma - \Sigma_F) \frac{df(\Sigma)}{d\tau}$

fyrir $\tau \sim 0$ $\mu \approx \Sigma_F$

$$\frac{df}{d\tau} \approx \frac{\Sigma - \Sigma_F}{\tau^2} \frac{e^{\frac{\Sigma - \Sigma_F}{\tau}}}{\left\{ e^{\frac{\Sigma - \Sigma_F}{\tau}} + 1 \right\}^2}$$

braglskipti

$$x = \frac{\Sigma - \Sigma_F}{\tau}$$

(3) $C_{el} = \tau \mathcal{D}(\Sigma_F) \int_{-\frac{\Sigma_F}{\tau}}^\infty dx \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} \approx \tau \mathcal{D}(\Sigma_F) \int_{-\infty}^\infty \frac{dx x^2 e^x}{(e^x + 1)^2}$

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} \mathcal{D}(\Sigma_F) \tau$$

Aður sást að

$$\mathcal{D}(\Sigma_F) = \frac{3N}{2\Sigma_F} = \frac{3N}{2\tau_F}$$

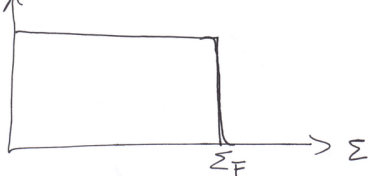
varmarýmd rafenda (kulgas) er
 hverfandi við lágt hitastig og
 vex línulega með vaxandi τ

Mánu að fyrir $\tau \ll \tau_F$ er gasið kulgas

- ||- $\tau \gg \tau_F$ - ||- hlygas

Þessi línulega vöxtur C_{el}
 finnst aðeins við
 lágt hitastig, ofar
 tekur grúndin við með
 hljóðseinum og T^3
 vexti

Hér þéttleiki bechnirafenda
 $\bar{I}$ málmun $\rightarrow \tau_F \gg \tau_{room}$
 Rafenda kerfið er kulgas
 $f(\Sigma)$



(4) Aðeins rafendur nærri
 Σ_F geta tekið þátt í lagorku
 áreksrum vegna ökreiminda
 eða annars rafenda

fyrir rafendur með $\Sigma < \Sigma_F$ eru
 ekki til lokaástand fyrir
 áreksrum $\rightarrow$ gerist ekki

Líkan frjálsra rafenda verður
 þú mjög vel fyrir bechnirafendi
 í málni !!

Fermi vökvu

Hér þéttleiki $\rightarrow U_{kin} \gg U_{interaction}$

andstótt klassískum hegningdum

(5) Þéttleiki fermi enda kerfa segir til um Σ_F, τ_F

		$T_F [K]$
^3He vökvu		0.3
Málmur	rafendi	$5 \cdot 10^4$
Hluturbergur	rafendi	$3 \cdot 10^9$
Kjarni	kjarnandi	$3 \cdot 10^{11} \rightarrow 27 \text{ MeV}$
Nifteindastjarna	Nift	$3 \cdot 10^{12}$

Bose-eindir

Bose-einda þetting, "He-vökvi, Atömgjöldur fyrir þungu atóm, örveindir, skautveindir,

fyrir þaðan vísst hitastig T_c sest sefjast stórsar hluti eindanna allar í grunnástandið

"Öll önnur ástönd eru aðeins settar af litlum hluta miku minni en hitastigið gafi til kynna

→ þetta er stórsatt skammta fyrirbæri, með ýmsa skriftu sýgnir, ofurflæði, ekki lagt að skúla, kríflar,

(6)

Efnaeigleiki fyrir $\tau \sim 0$

N övirlæðandi bóseindir

lagsta örta ástandið $\Sigma = 0$
(svigrúm)

$$f(\Sigma, \tau) = \frac{1}{e^{\frac{\Sigma - \mu}{\tau}} - 1}$$

setu lagsta stigsins

$$f(0, \tau) = \frac{1}{e^{-\frac{\mu}{\tau}} - 1}$$

fyrir $\tau \rightarrow 0$

búumst við við

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} f(0, \tau) = N$$

$$\approx \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{e^{-\frac{\mu}{\tau}} - 1}$$

$$\approx \frac{1}{1 - \frac{\mu}{\tau} + \dots - 1} \approx -\frac{\tau}{\mu}$$

$$\rightarrow N = -\frac{\tau}{\mu}, \mu = -\frac{\tau}{N}$$

$$\lambda = e^{\frac{\mu}{\tau}} \approx 1 - \frac{1}{N}$$

$$f(\Sigma_i, \tau) = \frac{1}{e^{\frac{\Sigma_i - \mu}{\tau}} - 1}$$

setu $0 \leq f(\Sigma_i, \tau)$

$$\rightarrow e^{\frac{\Sigma_i - \mu}{\tau}} > 1$$

$$\rightarrow \frac{\Sigma_i - \mu}{\tau} > 0$$

$$\rightarrow \Sigma_i > \mu$$

fyrir öll svigrúm Σ_i

Efnaeigleiki í bóseinda-kerfi er alltaf lagra en grunnástandið

Setu samfall af τ

frylsarveindir spuni 0, 3D

$$\mathcal{D}(\Sigma) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\Sigma}$$

$$N = \sum_n f_n = N_0(\tau) + N_e(\tau)$$

↑
í grunnástandið
 $\Sigma = 0$

↑
öll önnur
ástönd,
örvudástönd

$$= N_0(\tau) + \int_0^\infty d\Sigma \mathcal{D}(\Sigma) f(\Sigma, \tau)$$

$\mathcal{D}(0) = 0$, talur einungis örvudástönd

(8)

N_0 : fjöldi einda í þétta

N_e : normal fosi,

$$N_0(\tau) = \frac{1}{\lambda^{-1} - 1}$$

$$N_e(\tau) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty d\Sigma \frac{\sqrt{\Sigma}}{\lambda e^{\frac{\Sigma}{\tau}} - 1}$$

$$= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2} \tau^{3/2} \int_0^\infty \frac{dx \sqrt{x}}{\lambda e^x - 1}$$

hvernig $N_e(\tau)$ er háð τ fyrir
lág hitastig

(9)

við lág hitastig er

$$\lambda = 1 - \frac{1}{N} \sim 1$$

(stílyrðið er að $N_0 \gg 1$
en ekki $N_e \ll N$)

setjum $N \sim 1$

$$\rightarrow N_e = \frac{1.306V}{4} \left(\frac{2M}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$= 2.612 n_0 V$$

$$\frac{N_e}{N} = 2.612 \frac{n_0}{n}$$

Einstein hitastig fyrir þéttingu

τ_E er hitastigið þegar

$$N_e(\tau_E) = N$$

fyrir $\tau > \tau_E$ er sáttu
grunnástandið lvarfandi

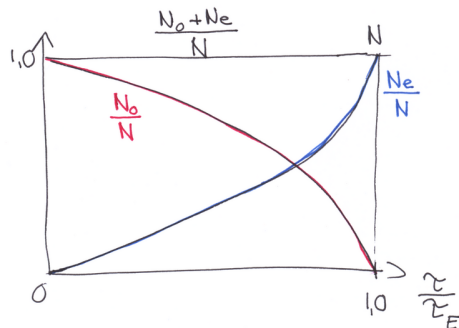
fyrir $\tau < \tau_E$ er sáttu
grunnástandið venuleg

$$\tau_E = \frac{2\pi\hbar^2}{M} \left(\frac{N}{2.612V} \right)^{2/3}$$

þetta náta sama sem (10)

$$\frac{N_e}{N} \approx \left(\frac{\tau}{\tau_E} \right)^{3/2}$$

$$N_0 = N - N_e = N \left\{ 1 - \left(\frac{\tau}{\tau_E} \right)^{3/2} \right\}$$



Helín

$$\tau_E = \frac{2\pi\hbar^2}{M} \left(\frac{n}{2.612} \right)^{2/3}$$

það

$$T_E [K] = \left(\frac{115}{V_M^{2/3} M} \right)$$

V_M : molar rúmmál
 cm^3/mol

M : molar mass

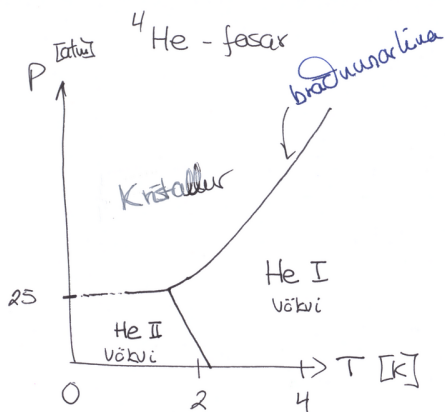
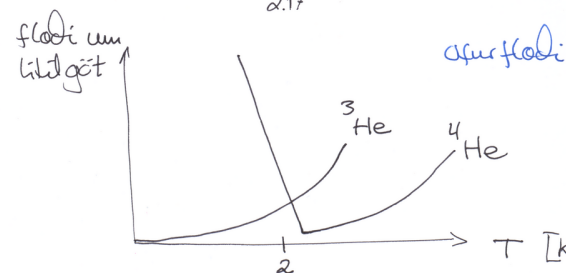
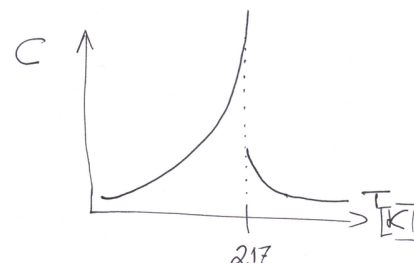
fyrir ^4He vökva ($T < 4.2\text{K}$)

$$V_M = 27.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

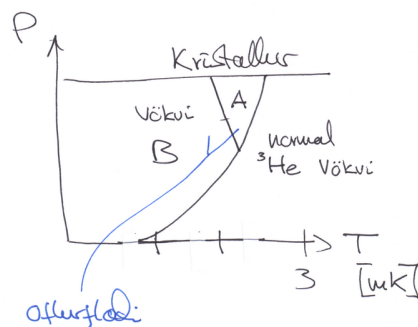
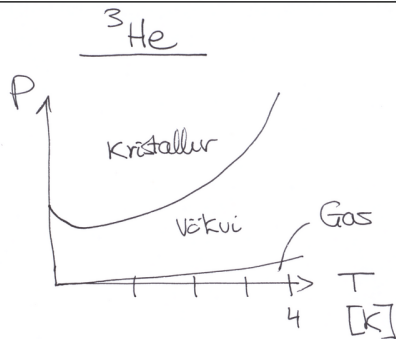
$$M = 4$$

$$\rightarrow T_E = 3.1 \text{ K}$$

^4He sýnir fasabreytingu við 2.17K



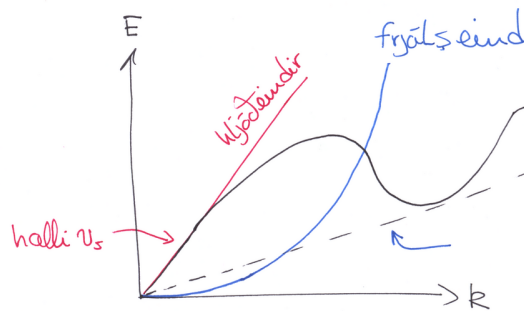
Ofurflóði er vegna
væxlverkunar milli
atóma + þéttinguna
í grunnástandið N_0



Ofurflóði, sýnder eindir

$$\text{Hljóðeind } \epsilon_k = \hbar v_s k$$

Það er verk væxlverkunar
milli ^4He atóma



Lágorku örvanir í ^4He -vökva
eru hljóðbylgjur - hljóðeindir

Sýnder eindir - quasi-particles

matt aturóf

v_s : kúla með minni hraða í
 ^4He vökva getur ekki
valdið hljóðeindum

getur ekki losnað við
örkusína
afurflóði

hljóðendurver eru logti
örvunarhættir kerfisins

lög orka sýndar eindir

sem verða til vegna vixlverkna
atómanna

Takid sérstaklega eflir að örvanir
eru ekki forsta slökra atóma, heldur
höphreyfing þeirra

Samskonar sýndareindir sem
höphreyfingar verða til í fastum
kerfum og ræða eiginleikum
þeirra. Þar eru þó sem við
málum.

Höphreyfingarver,
örvanir eru ekki
úkvæm lýsing og
þar fæ þú endanlegan
úftíma

Varmi og Vinna

Byrjum með jafngeng
ferli

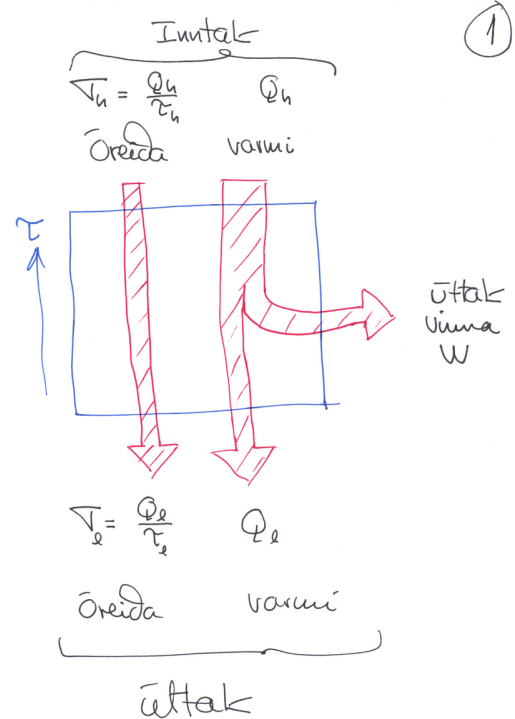
$$\Delta T = 0 \text{ fyrir hvarðar} \\ \text{kerfið}$$

Síðar stöðum við ferli
sem eru ekki jafngeng

Orkuvarðveisla

$$dU = dW + dQ$$

$$dQ = \tau dT$$



d : ekki eiginleg oflæða.
Breyting á stærð, getur
verið hald (við í stöðu
rúminu) (ferlinu)

Ekki tengt við mális-
föll

dQ : varminn inn í kerfið

dW : Vinna á kerfinu

$$dW = dU - dQ \\ = dU - \tau dT$$

Varmavelar

Verka milli hás og lágs
hitastigs, T_h og T_c

Varmaflóði inn í vélina
við $T_h \rightarrow$ Öreða inn
í vélina $T_h = \frac{Q_h}{\tau_h}$

Vinna má breyta algerlega í
varma, en varma er ekki
hugt að breyta algerlega
í vinnu

Ef bara varmi flóðir inn
verður vélin sinkuð tíman
með T_h og flóðið stoppar

þurfum að taka flóði varma
út líka, kólning

$$\rightarrow \text{Öreða út } T_c = \frac{Q_c}{\tau_c}$$



Orka tapast alltaf í
kólningu, sem verður
að vera

Ef ferlið er jafngengt

$$T_c = T_h$$

$$\rightarrow \frac{Q_c}{\tau_c} = \frac{Q_h}{\tau_h}$$

$$\rightarrow Q_c = \left(\frac{\tau_c}{\tau_h} \right) Q_h$$

jafngengt ferli

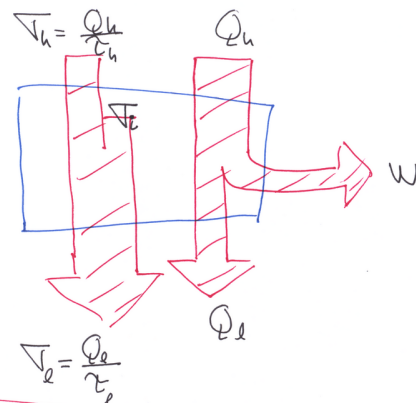
$$\rightarrow W = Q_h - Q_c \\ = \left\{ 1 - \frac{\tau_c}{\tau_h} \right\} Q_h$$

$$W = \frac{T_h - T_l}{T_h} Q_h$$

Hlutfall vinnu og varma inn í vélina er hlutfall Carnot's

$$\eta_c = \left(\frac{W}{Q_h} \right)_{\text{rev}} = \frac{T_h - T_l}{T_h} = \frac{T_h - T_l}{T_h}$$

Hæsta mögulega nýtni þú fært er jafngengt



Í raun-varmavél myndast alltaf einhver innvið öreka T_i þú fært er ekki algerlega jafngengt

(4)

$$T_l \geq T_h$$

þú sem fært út frá Carnot vél

vinnu sem Carnot vél gæti gefið

$$Q_l \geq Q_h \frac{T_l}{T_h}$$

$$W = Q_h - Q_l \leq \frac{T_h - T_l}{T_h} Q_h = \eta_c Q_h$$

$$\rightarrow \eta = \frac{W}{Q_h} \leq \left(1 - \frac{T_l}{T_h} \right) = \eta_c$$

nýtni Carnot vélar

'Aðrar vinnu nýtni'

* Beint varmatap

* Hitamunur vegna flóðs hita viðvarð

* Næringur

* Gas þenda og þjappun ekki jafngengt

vinnu raun varma vél

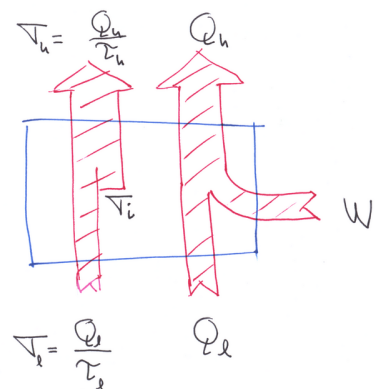
varmi frá raun varma vél

(6)

Jafngeng ferli.....?

Kalívélar

Væðuinn varma vél



Nýtni er mæld sem

$$\gamma = \frac{Q_l}{W}$$

varminn sem dælt er úr kalínum

$$W = Q_h - Q_l = \frac{T_h - T_l}{T_l} Q_l$$

$$\gamma_c = \left(\frac{Q_l}{W} \right)_{\text{rev}} = \frac{T_h}{T_h - T_l} = \frac{T_h}{T_h - T_l}$$

nýtni Carnot kalívélar

Atgangur að þess varma vél gældir

$$\eta = \frac{W}{Q_h} \leq 1$$

en γ gælt ferli gældi > 1

Raumkalir

$$T_h \geq T_l$$

þú fært úr

$$Q_h \geq \frac{T_h}{T_l} Q_l$$

$$W = Q_h - Q_l \geq \left(\frac{T_h}{T_l} - 1 \right) Q_l$$

$$= \frac{T_h - T_l}{T_l} Q_l = \frac{Q_l}{\gamma_c}$$

$$\rightarrow \gamma = \frac{Q_l}{W} \leq \gamma_c$$

Raumkalir þarf meiri vinnu en Carnot kalir

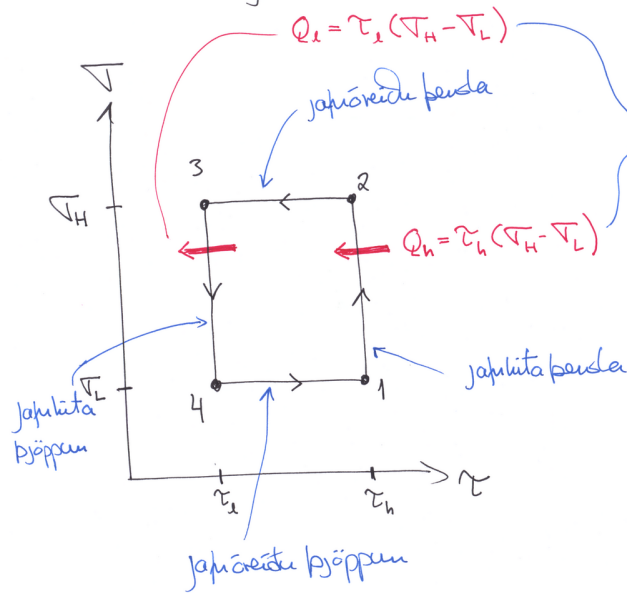
Varmadætur þurfa

minni vinnu til að flytja varma, heldur en bein hiten myndi kosta

$$E\text{f } T_h - T_l \ll T_h$$

(7)

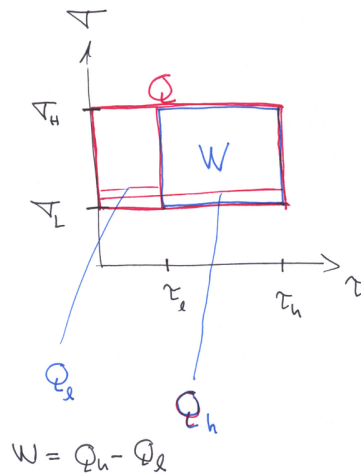
Carnot-kringurinn



Jafngengt ferli

$$\oint dU = 0$$

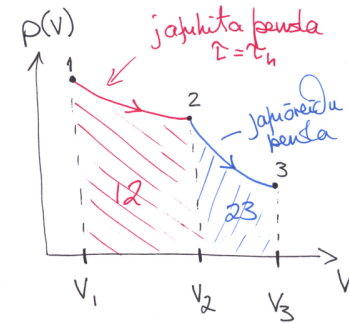
$$W = (\tau_h - \tau_l)(T_H - T_L)$$



Dæmi: Carnot-kringur fyrir kjörgas

1-2 Gasid þenst við jafnt hitastig þú varmi Q_h flæðir inn í það. Vinna þess á bellu er

$$Q_h = W_{12} = \int p dV = N \tau_h \int \frac{dV}{V} = N \tau_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{kjörgas}$$

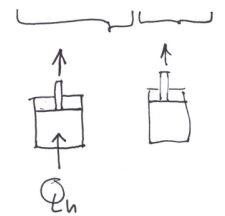


2-3 Aftengt Q_h , jafnþéttu þenda kjörgas

$$\tau_l V_3^{2/3} = \tau_h V_2^{2/3} \rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{\tau_h}{\tau_l}\right)^{3/2}$$

Vinna á bellu

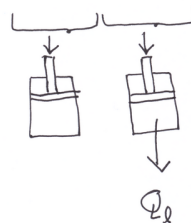
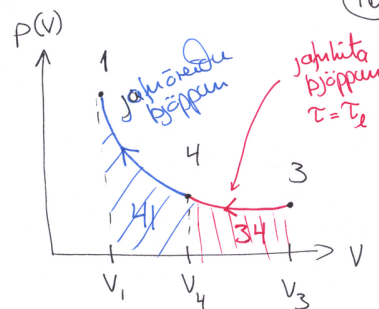
$$W_{23} = U(\tau_h) - U(\tau_l) = \frac{3}{2} N (\tau_h - \tau_l)$$



3-4 Tengt við Q_l , varmi flæðir út, þjökkun

Vinna til að þjappa

$$W_{34} = N \tau_l \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) = Q_l$$



4-1 Jafnþéttu þjökkun, Aftengt Q_l

$$\frac{V_4}{V_1} = \left(\frac{\tau_h}{\tau_l}\right)^{3/2} = \frac{V_3}{V_2}$$

Vinna á gas

$$W_{41} = \frac{3}{2} N (\tau_h - \tau_l)$$

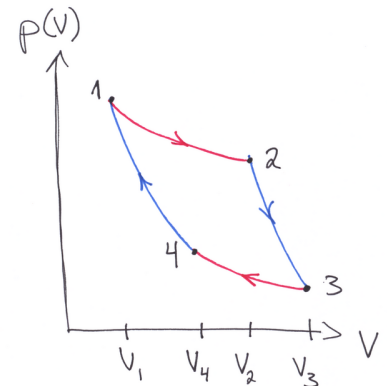
Heildarvinna á belluna

$$W = W_{12} + W_{23} - W_{34} - W_{41} = W_{12} - W_{34} = N (\tau_h - \tau_l) \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$Q_h = W_{12} = N \tau_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\rightarrow \frac{W}{Q_h} = \frac{\tau_h - \tau_l}{\tau_h} = \eta_c$$

eins og verður að vera

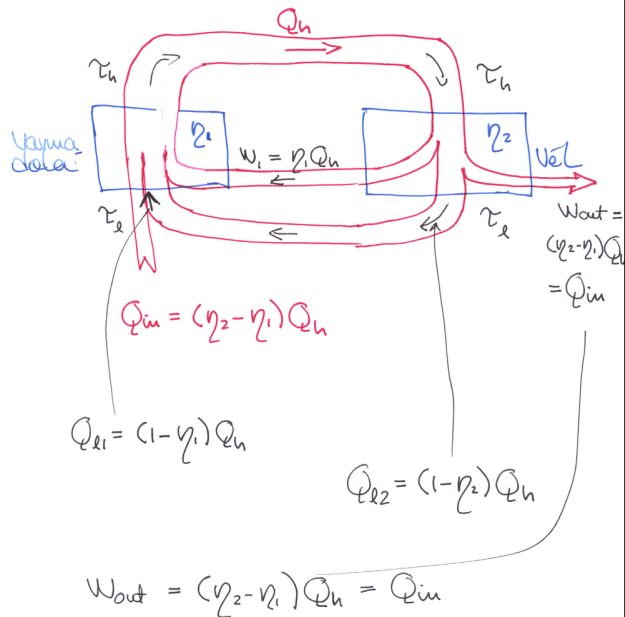


Annae Lögnvald

Ekkert fæli getur
tekið varma úr einum
geymi og breytt hann
öllum í vinnu

"Öll þinggangur ferli milli
sömu τ_n og τ_e hafa
sömu nýtni

Annars befordrar vi förlä
som gengi till eilifdar



haciendo

Athugum Carnot hring
i p-V-steffanni

- * Velen framkvæmir Vinna W
- * Varni Q er tekinn í þerlið

Eftir einu hring er
velin aftur í sama
östandi, ekkert
hefur breyst

Ekki eru töl föll $Q(\tau, V)$ og $W(\tau, V)$
p.a. þegar kerfið fer frá
 $(\tau_a, V_a) \rightarrow (\tau_b, V_b)$

pā sé

$$Q_{ab} = Q(\tau_b, V_b) - Q(\tau_a, V_a)$$

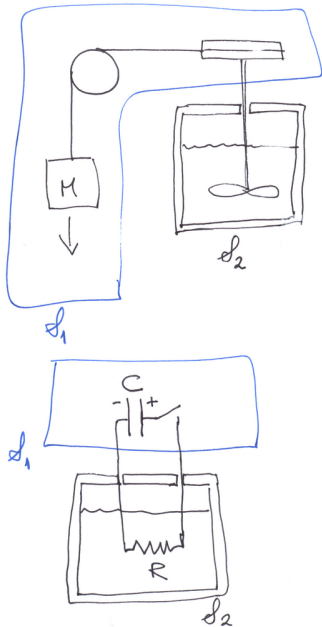
$$W_{ab} = W(T_b, V_b) - W(T_a, V_a)$$

Ef þau væntil þá veru þau 0
þeir einn hring $\leftrightarrow$ mótögn

Qab og Wab eru hafið lítið

Q og W er alle signifikante Kertjens
 $\rightarrow dQ$ og dW Wag Q er ekki
 milli

'Denderkræftvima



S_1 er algerlega metaníst eða rafkerfi
 $\rightarrow$ leggja til vinnu án óvæðra aukþunga

Loka östand δ_2 er það sama og ef orkuinni hefi verið búið við sem varma

$$dN_2 = \frac{dU_2}{\tau}$$

er nū ōneida → Öenderkroftuma
ekki jafngengt ferdi

Almanca gildir

$$dW_{\text{irrev}} > dW_{\text{rev}}$$

$$dU = \cancel{\delta W_{\text{irrev}}} + \cancel{\delta Q_{\text{irrev}}} = \delta W_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}}$$

$$\rightarrow dQ_{\text{irrev}} < dQ_{\text{rev}}$$

fyrir ferli með sama upphafsástand
og sama loka ástand

Eins er breinn vörum flutningur milli misheftra kerfa er ekki jafngengt ferli $r_1 > r_2$

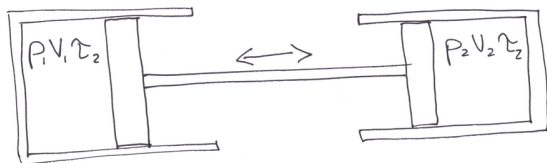


$$\left. \begin{aligned} du_1 &= dq_1 = \tau_1 d\tau_1 \\ du_2 &= dq_2 = \tau_2 d\tau_2 \end{aligned} \right\} dq_1 + dq_2 = 0$$

Ný Öreidda

$$\begin{aligned} dT_{irr} &= (dT_1 + dT_2) = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dQ_1 \\ &= \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} dQ_1 > 0 \end{aligned}$$

Orkuskiptingar milli kerfa getur verið jafngengt ef
æðins vinna er flutt, engum varmi



hitastigir þarft
ekki að vera
þó sama

(5)

Varmi og vinna við fast T þá p

Jafnhita vinna, jafngengt ferli

$$dW = dU - dQ$$

en jafngengt $\rightarrow dQ = TdT = d(TT)$
í jafnhita ferli

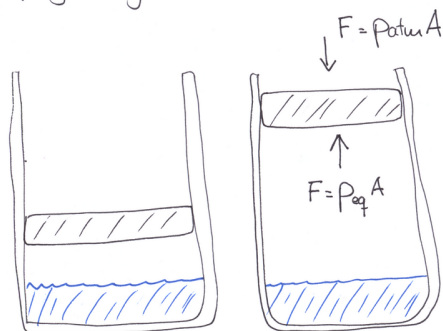
$$\begin{aligned} \rightarrow dW &= dU - dQ \\ &= dU - d(TT) \\ &= d(U - TT) \\ &= dF \end{aligned}$$

Í slíku ferli er fjálsa
eða Helmholtz þegilegni
æðnota en U

Sjálfbærta tekur með
vinnu sem fer í
varmaflutning

Jafnþrýsting varmi og vinna

T.d. vökvi sjáur undir
þrýstingi loftslús



Ef rúmmálið breytist um dV
þá er vinnan á kerfið
 $dW = -pdV = -d(pV)$

Ef $dW > 0$

þá er dW vinna umhverfis-
ins á kerfinu (fjálsa)

Ef $dW < 0$

þá er dW vinna á
umhverfið ekki útbægt
í annað



Virk vinna

$$\begin{aligned} dW' &= dW + d(pV) \\ &= dU + d(pV) - dQ \\ &= d(U + pV) - dQ \end{aligned}$$

(2)

þar sem við höfum
skilgreint

$$H = U + pV$$

Enthalpy þá varmi

H hefur samehlutverk
í jafnþrýstings ferli
og U í jafnrúmmáls
ferli

Jafnþrýstings ferli

eru sérlega mikilvæg í tveimur
útgáfum

* ferli með virka vinnu = 0

$$\rightarrow dQ = dH$$

t.d. súða vökva í opnu ílát

* ferli með $dT = 0, dp = 0$

$$\rightarrow dQ = TdT = d(TT)$$

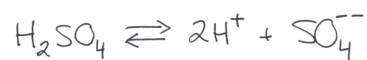
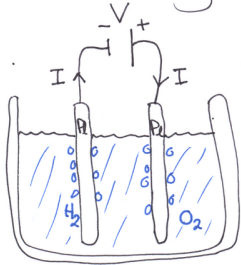
$$\begin{aligned} dW' &= dW + d(pV) \\ &= dF + d(pV) \\ &= dG \end{aligned}$$

(3)

G: frjálsta orka Gibbs

Virka vinnan framkvæmd
í jafngengu ferli við
jafnt hitastig og jafnan
þrýsting er ΔG f. kerfið

Efnaræfall og efnagreining

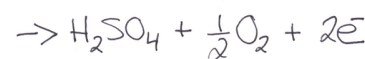
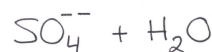


Gervist alltaf þ. sýran er bryst
upp í vatni

Stráumur $\rightarrow \text{H}^+$ fara
að neikvæða stautinu og



SO_4^{--} fer að jákvæða stautinu



Rafeindir fara hrúgum og í hól



Hvæmæ orka hér?

Virka vinnan til að
Kjúfa 1 mól af vatni

$$W' = \Delta G = G(\text{H}_2\text{O}) - G(\text{H}_2) - \frac{1}{2}G(\text{O}_2)$$

$$\Delta G = -237 \text{ kJ} \text{ við kerbergishita}$$

Það tekur tímann t við spennu V_0

$$\rightarrow W' = \underbrace{(I \cdot t)}_Q \cdot V_0$$

tvær rafeindir á eitt H_2O

$$Q = -2N_A e \approx -1,93 \cdot 10^5 \text{ Coul.}$$

Minusta spennu fyrir
ferlið er

$$V_0 = \frac{W'}{Q}$$

$$= \frac{-\Delta G}{2N_A e} \sim 1,229 \text{ V}$$

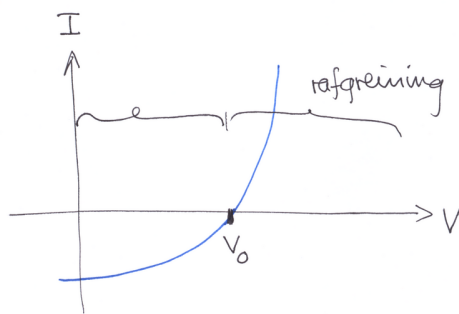
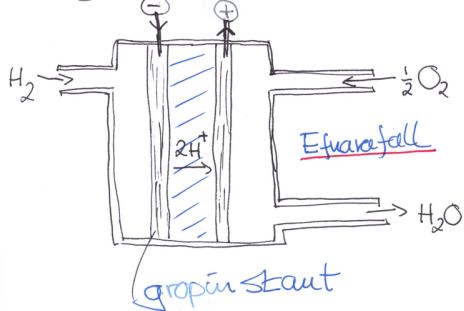
Sá spennu sem þarf
þ.p.a koma ferlinu
í gang

Fyrir $V > V_0$ fer anta-
orkan í hitan kerfisins

Jafngengt?

Fyrir $V < V_0$ gengur
ferlið í hina áttina
eð vogt H_2 og O_2 er
við stautin

gasinu komið að stautum



væði með

- * lágur straumur þéttleika
- * hræmleika gass $\leftrightarrow$ líttíni stautu

* Eftir í stautum

Efnavinna (jafngengferli)

Vinna vegna flæðis einda
er efnavinna

Gæmum við fyrir $U = U(T, V, N)$

$$\rightarrow dU = \tau dT - p dV + \mu dN$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{VN}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{TN}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{TV}$$

τdT : varma straumur

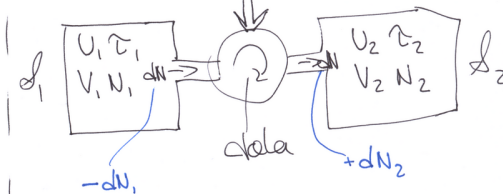
$-p dV$: metanísk vinna

μdN : efnavinna dW_c

$$dW = -p dV + \mu dN$$

$$E + dV = 0 \rightarrow dW = dW_c = \mu dN$$

Atlitunum eindaðala



$$E + dV = 0$$

$$dW_c = dW_{c1} + dW_{c2}$$

$$= \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2$$

$$= (\mu_2 - \mu_1) dN$$

Eindurorðsila

$$-dN_1 = +dN_2$$

* Efnaættið er vinnan þarf til þ.a. flytja einn eind einn í kerfið frá geymi með efnaætti 0

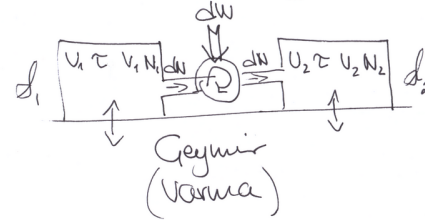
* Munur efnaættis tveggja kerta er jafn vinnunni sem þarf til að flytja einn frá öðrum þeirra til hins

* Tvið kerfi í sveim jafnvægi hafa sama efnaættið kostar enga vinnu að færa eind milli þeirra.

* Munur á þrá tveggja kerta er jafn (og með öfuga formerki) mottisþapinu milli kertaanna sem við heldur jafnvægisstöðu þeirra

8

Efnaúma kjörgass



$$dV = 0 \quad n_2 > n_1$$

almenn $\mu = \tau \ln\left(\frac{n}{n_0}\right)$
f. kjörgass

$$\mu_2 - \mu_1 = \tau \left\{ \ln\left(\frac{n_2}{n_0}\right) - \ln\left(\frac{n_1}{n_0}\right) \right\}$$

$$= \tau \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Vélrunninn við að þjappa við fast hitastig N -eindir frá V_1 til V_2 er $p = n\tau$

$$W = - \int p dV = - N\tau \int \frac{dV}{V}$$

$$= N\tau \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = N\tau \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

$$n_1 = \frac{N}{V_1}$$

$$n_2 = \frac{N}{V_2}$$

$$\rightarrow \frac{W}{N} = \tau \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Fjáls orka Gibbs

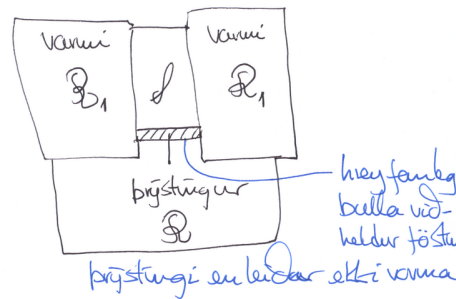
$$G = U - \tau T + pV$$

(Efnafroði: Fjáls orka)
(Eðlisfroði: Varmaætti)

Kerfi $\mathcal{S}$ í varmatengslum við geymi $\mathcal{Q}$

$$dG = dU - \tau dr - Tdr + pdV + Vdp$$

setjum þekktar stóður



$$\rightarrow dr = 0, dp = 0$$

$$\rightarrow dG_S = dU_S - \tau dr_S + pdV_S$$

↑ þetta vissu kerfi

1

Aljafna varmafróðunar

$$\tau dT_S = dU_S - \mu dN_S + p dV_S$$

$$\rightarrow dG_S = \mu dN_S$$

$$\text{en } dN_S = 0$$

$$\rightarrow dG_S = 0$$

G_S tekur útgældi fyrir kerfið í jafnvægi

$$\begin{aligned} dr &= 0 \\ dp &= 0 \\ dN &= 0 \end{aligned} \quad G = G(N, \tau, p)$$

Útgældi er læggildi 2

(öppunguð ferli með $dr > 0$)
Lættar G

$$dG = \mu dN - \tau dr + Vdp$$

$$\text{því } dr = 0, dp = 0$$

Aðrir er

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{\tau, p} dN - \left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N, p} d\tau + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N, \tau} dp$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{N,p} = -T$$

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

$$I \quad G = U - TS + pV$$

eru T og p ösmagnbundin,

en U, T, V og G eru magnbundin, (líklega $\propto N$)

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

p.s. g er óháð N

$$\rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T} = g(p, T)$$

Þú var kandi að

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

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

(3)

fyrir fleiri en eina
einda tegund fást

$$TdT = dU + pdV - \sum_j \mu_j dN_j$$

fyrir aljöfnuna og

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j - TdT + Vdp$$

Þetta er síðan byrjunarpunktur
fyrir jafnvægi í efnahvorkum
við fast T og p

Samantökur FagG (4)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu(N, T, V) \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu(T, p) \quad (2)$$

fyrir kjörgas höfðum við

$$\mu(N, T, V) = T \ln\left(\frac{n}{n_0}\right)$$

$$= T \ln\left(\frac{N}{V n_0}\right)$$

$\rightarrow \mu(N, T, V)$ er háð N og ekki
erhægt að leida (1) sem
 $F = N \mu(T, V)$

(5)

$F \propto N$ ef kerfið er með $dV = 0$
þegar N vex

Við höfum líka séð að

$$F(T, V, N) = N T \left\{ \ln\left(\frac{N}{V n_0}\right) - 1 \right\}$$

En

$$G(T, p, N) = F + pV = N T \left\{ \ln\left(\frac{p}{T n_0}\right) - 1 \right\} + N T$$

$$= N T \ln\left(\frac{p}{T n_0}\right)$$

$$\rightarrow \mu(T, p) = T \ln\left(\frac{p}{T n_0}\right) = \frac{G(T, p, N)}{N}$$

$$pV = N T$$

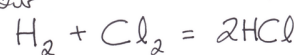
$$\frac{N}{V} = \frac{p}{T}$$

Jafnvægi efnahvorka

Skritum efnahvörf sem

$$\sum_j \nu_j A_j = 0$$

T.d. verður



þá fækkar með

$$A_1 = H_2 \quad \nu_1 = 1$$

$$A_2 = Cl_2 \quad \nu_2 = 1$$

$$A_3 = HCl \quad \nu_3 = -2$$

Í jafnvægi kefir frjálsta orða
Gibbs lágmark m.t.t. klutfalls
efnanna

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j - TdT + Vdp$$

Varjulega gildir í hvörfeum

$$dT = 0, dp = 0$$

$$\rightarrow dG = \sum_j \mu_j dN_j$$

$$\text{með} \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T,p}$$

Stilgreinum

$$dN_j = \nu_j d\hat{N}$$

fjöldi hafa

$$dG = \left\{ \sum_j \nu_j \mu_j \right\} d\hat{N}$$

í jafnvægi

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (*)$$

Kjörgas

Notum

$$\mu = \tau \left\{ \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) - \ln Z_{int} \right\}$$

↓

$$\mu_j = \tau \left\{ \ln n_j - \ln C_j \right\}$$

með

$$C_j \equiv n_{0j} Z_j^{int}$$

↑

fall af τ en ekki n_j

Umritum (*) þú sem

$$\sum_j \nu_j \ln n_j = \sum_j \nu_j \ln C_j$$

og þú sem

$$\sum_j \ln n_j^{\nu_j} = \sum_j \ln C_j^{\nu_j} = \ln \left\{ \prod_j C_j^{\nu_j} \right\} \equiv \ln K(\tau)$$

$$\ln \left\{ \prod_j n_j^{\nu_j} \right\}$$

jafnvægis fasti

$$K(\tau) = \prod_j n_{0j}^{\nu_j} \exp \left\{ -\nu_j F_j^{int} / \tau \right\}$$

$$\text{þú } F_j^{int} = -\tau \ln \left\{ Z_j^{int} \right\}$$

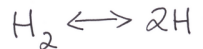
skrifum sem

$$\prod_j n_j^{\nu_j} = K(\tau)$$

Lögmál massavertunar
þeyting á einum þelli hefur
áhrif á alla hina.

þegar $K(\tau)$ er reiknað
þá er stilla saman
alla vörðunarpunkta

T.d. í

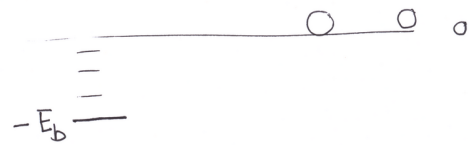


veljum 0-ið fyrir innri
orkuna fyrir H_2 til að
falla saman við orkuna
fyrir tvö kyrr áfengd H

↓

$$\text{Grunnstand } H_2 = -E_B$$

p.s. E_B er minsta orka
sem þarf til að rjúfa H_2



Þessi



$$\rightarrow H_2 - 2H = 0$$

$$\prod_j n_j^{\nu_j} = K(\tau)$$

$$\rightarrow [H_2] [H]^{-2} = \frac{[H_2]}{[H]^2} = K(\tau)$$

[...]: styrkur ...

$$\rightarrow \frac{[H]}{[H_2]} = \frac{1}{[H_2]^{1/2} K^{1/2}}$$

Hlutjafnið er hætt $\frac{1}{[H_2]}$

$$E_B = 4.476 \text{ eV at } T=0$$

Orka og bindiorka
koppast hér

Í heimilinum meðal styrkur
 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$

Stilgreint

$$pH \equiv -\log_{10} [H^+]$$

Hreyfilitan fyrir massavirkni



Hæðjafna fyrir n_{AB}

$$\frac{dn_{AB}}{dt} = C n_A n_B - D n_{AB}$$

myndunar-
stöðull

rofnunar-
stöðull

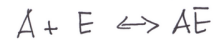
í jafnvægi er $\frac{dn_{AB}}{dt} = 0$

$$\rightarrow C n_A n_B = D n_{AB}$$

$$\rightarrow \frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{D}{C}$$

(**) principle
of
detailed
balance

milli-ástand



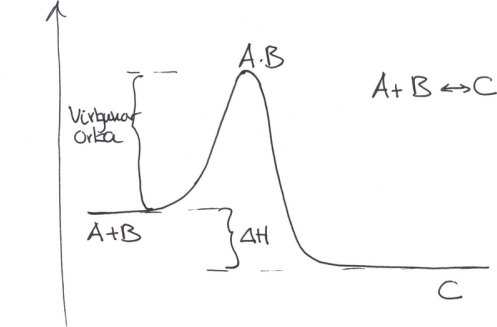
breyti ekki (**)

ef AE er stammlíft

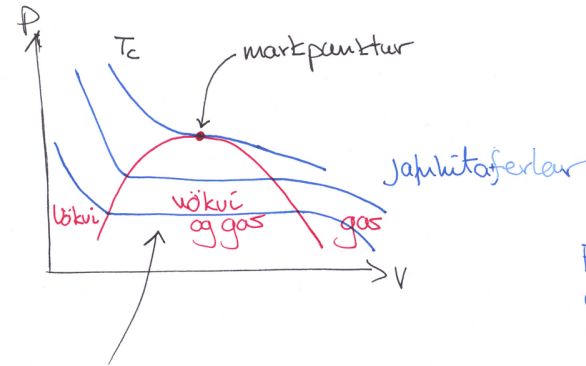
og með hverfandi styrk

Áðins upplýsingar um
jafnvægis eiginleika
hvarfsins i (**)
ekki hræða

stöðuka



Fasabreytingar



fyrir ofan T_c er aðeins
einn fæsi

$$T_c^{H_2O} = 647.1 \text{ K}$$

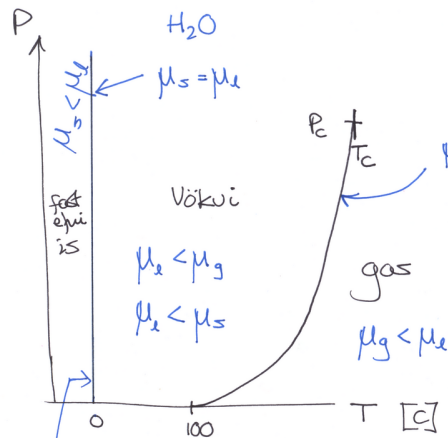
Markhitastig

Fasabreytingar í raungosi... en
vegna vöxlvestunar milli átoma.
Kjörgos líkandi sýnir enga
fasabreytingar

Tveir fæsar í jafnvægi

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \tau_2 & \tau_2 &= \tau_g \\ \mu_1 &= \mu_2 & \mu_2 &= \mu_g \\ P_1 &= P_2 & P_2 &= P_g \end{aligned} \rightarrow \mu_l(P, \tau) = \mu_g(P, \tau)$$

8



jafnvægisferill fyrir
vökva og gas

skilgreini jafnvægisferils

$$\mu_g(P_0, \tau_0) = \mu_l(P_0, \tau_0)$$

í vissum punkti (P_0, τ_0)

Ef fæsarinn eru líka í jafnvægi í
 $(P_0 + dP, \tau_0 + d\tau)$

$$\mu_g(P_0 + dP, \tau_0 + d\tau) = \mu_l(P_0 + dP, \tau_0 + d\tau)$$

jafnvægisferill fyrir
ís og vökva

línuveg ualgum

$$\mu_g(P_0, \tau_0) + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial P}\right)_\tau dP + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial \tau}\right)_P d\tau + \dots = \mu_l(P_0, \tau_0) + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial P}\right)_\tau dP + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \tau}\right)_P d\tau + \dots$$

$$\hookrightarrow \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial P}\right)_\tau dP + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial \tau}\right)_P d\tau = \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial P}\right)_\tau dP + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \tau}\right)_P d\tau$$

$$\hookrightarrow \frac{dP}{d\tau} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial \tau}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial P}\right)_\tau - \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial P}\right)_\tau}$$

Afhæðu jafna fyrir jafnvægisferil tveggja fæsa

Maximum $G = N\mu(p, \tau)$, $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N, \tau} = V$, $\left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N, p} = -T$

$$\rightarrow \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{N, \tau} = \frac{V}{N} = v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{\tau}$$

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial \tau}\right)_{N, p} = -\frac{T}{N} = -s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \tau}\right)_p$$

$$\rightarrow \frac{dp}{d\tau} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l}$$

↑ aukning orðinn kerfisins p. ein sameind fer úr vökva í gas

↑ aukning rúmmáls kerfisins p. ein sameind fer úr vökva í gas

$$N = N_l + N_g$$

(10)

$dQ = \tau(S_g - S_l)$: varminn sem setja verður í kerfið til að flytja eina sameind jöfnungt frá vökva í gas við fast τ

$$\equiv L$$

↑ uppgufunervarmi

setjum $\Delta v = v_g - v_l$

$$\rightarrow \frac{dp}{d\tau} = \frac{L}{\tau \Delta v}$$

↑ Bæði hliðir jöfnunnar eru æðmoldar og vel stöðfær

Clausius-Clapeyron-
eða

Gufu þrýstings- jafnan

Gufu þrýstings jafnan

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{L}{\tau \Delta v}$$

skodum kerfi p.s.

$$v_g \gg v_l$$

og gasið er kjörgas

$$\rightarrow p v_g = N_g \tau$$

$$\rightarrow \Delta v \approx v_g = \frac{v_g}{N_g} \approx \frac{\tau}{p}$$

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{L}{\tau^2} p$$

eða $\frac{1}{p} \frac{dp}{d\tau} = \frac{L}{\tau^2}$

$$\rightarrow \frac{d}{d\tau} \ln p = \frac{L}{\tau^2}$$

Ef $L(\tau)$ er þekkt má heilda jöfnuna til að finna ferlinum fyrir fasaana tvö í jöfnu

Ef $L = L_0$ öðað τ

$$\int \frac{dp}{p} = L_0 \int \frac{d\tau}{\tau^2}$$

(1)

$$\rightarrow \ln p = -L_0 \frac{1}{\tau} + \text{fasti}$$

$$\rightarrow p(\tau) = p_0 e^{-\frac{L_0}{\tau}}$$

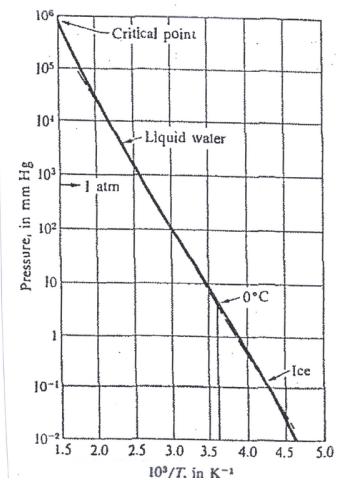
Ef L_0 væri uppgufunervarminn á mól, í stað á sameind

$$p(\tau) = p_0 e^{-\frac{L_0}{RT}}$$

því $R = N_0 k_B$

↑ mágnari
einfalda
líkaninu

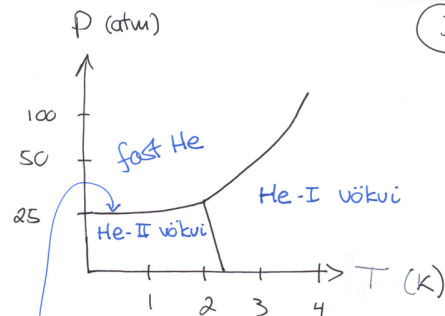
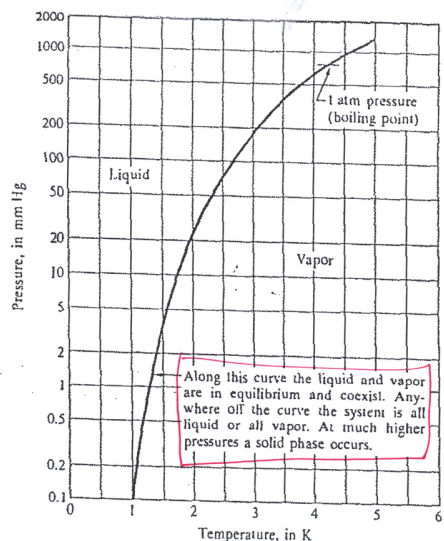
Gufu þrýstingur vatns
og íss
Kittel + Kroemer



(11)

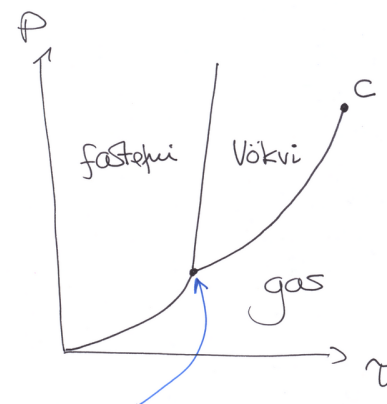
(2)

Gutprýstingur fyrir ^4He Kittel + Kroemer



Öreica vökvans og fasta
efnisins er mjög súpud hér
Massi He er mjög lítill og
núllpunkt's ortan þrú mikil
(quantum solid)

Þrú punktur



fastefni, vökvi og gas
í jafnvægi

Fyrir H_2O er $T_t = 0.01^\circ\text{C}$

Bráðannar lítinn er háður p
en þrú punkturinn er punktur
(p_t, T_t) p.s.

$$\mu_g = \mu_l = \mu_s$$

Uppgufunarmáttur og varmi

$$L = T(S_g - S_l)$$

og við sömum áður að

L er líta munur á varmi
fösumna

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + p dV + V dp$$

þegar farir er yfir jafnvægis ferilinn
gildi alþakna varmafræðinnar

$$T dT = dU + p dV - (\mu_g - \mu_l) dN$$

á jafnvægis ferlinum er $\mu_g = \mu_l$

$$\rightarrow L = T dT = \Delta U + p \Delta V = \Delta H = H_g - H_l$$

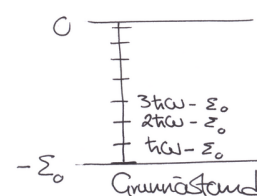
$$\text{ef } \Delta p = 0$$

Til eru töflur fyrir H sem reiknaðar eru þá C_p

$$C_p = T \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \rightarrow H = \int C_p dT$$

Dæmi líkan af uppgufun

fastefni með N -atóm
Hvert bundið með fóninu
(Hreintónasveifill) og
bundiorku Σ_0



sveifla í eina
átt

Körsumman fyrir einn sveifil
í fasta efni er

$$Z_s = \sum_n \exp \left\{ -\frac{n\hbar\omega - \Sigma_0}{T} \right\} \\ = e^{\frac{\Sigma_0}{T}} \sum_n e^{-\frac{n\hbar\omega}{T}} \\ = \frac{e^{\frac{\Sigma_0}{T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}$$

$$\text{og } F_s = U_s - T S_s = -T \ln Z_s$$

Fjölís orka Gibbs í fasta efni
á atómum

$$G_s = U_s - T S_s + p V_s = F_s + p V_s \\ = \mu_s$$

Þrýstingurinn er jafn í báðum fösum, en

$$v_s \ll v_g$$

Sleppum $p v_s$ -lið og fæm

$$\mu_s \approx F_s$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \lambda_s &\equiv e^{\frac{\mu_s}{\tau}} \approx e^{\frac{F_s}{\tau}} \\ &= e^{-\ln Z_s} = \frac{1}{Z_s} \\ &= e^{-\frac{\Sigma_0}{\tau}} \left\{ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}} \right\} \end{aligned}$$

Gærum ræð fyrir kjörgasi og sleppum spæna

$$\lambda_g = \frac{n}{n_0} = \frac{p}{\tau n_0} = \frac{p}{\tau} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{M\tau} \right)^{3/2} \quad (2)$$

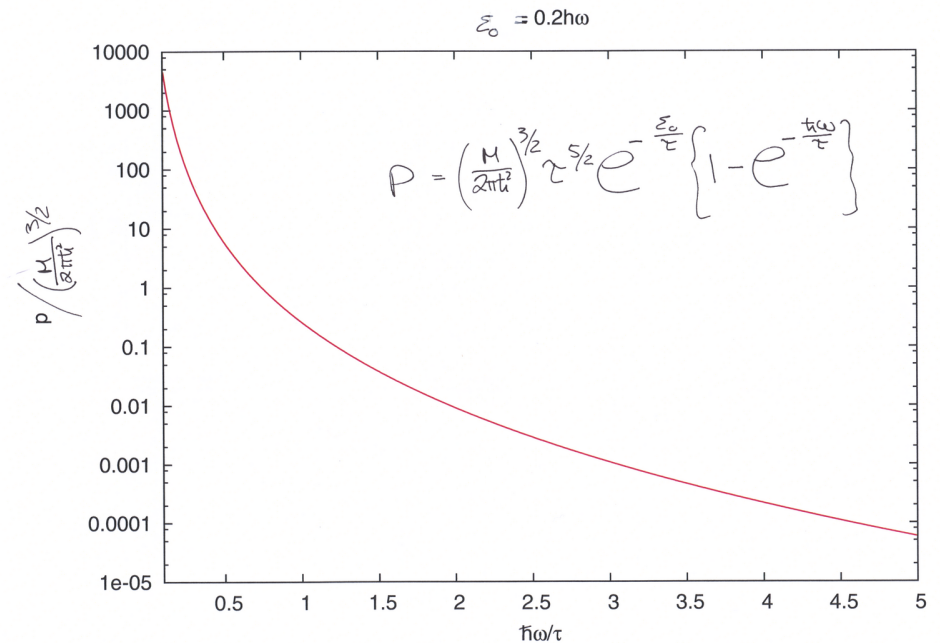
$$\text{því } pV = N\tau \rightarrow \frac{N}{V} = n = \frac{p}{\tau}$$

Fasarnir eru í jafnvægi

$$\rightarrow \lambda_g = \lambda_s$$

$$\begin{aligned} \rightarrow p &= \tau n_0 e^{-\frac{\Sigma_0}{\tau}} \left\{ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}} \right\} \\ &= \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \tau^{5/2} e^{-\frac{\Sigma_0}{\tau}} \left\{ 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\tau}} \right\} \end{aligned}$$

gulu þrýstingur kerfisins



Astandsgjafa van der Waals

fyrir kjörgas höfðum við

$$pV = N\tau$$

Eugar fasabreytingar verða en vöxlverktækar eindanna

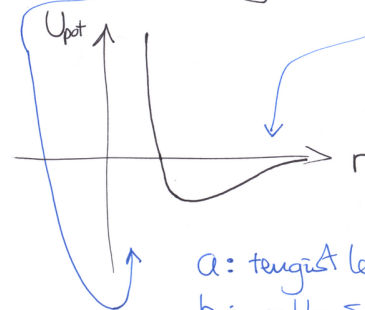
Við munum nú athuga hvernig ástandsgjafa van der Waals

$$\left(p - \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N\tau$$

er mótuf af vöxlverktæmum og hvarfa eigin kerta kúrn hefur

a og b eru fastar sem tengjast vöxlverktæmum

Almennt búinnst við við að vöxlverktæm atóma (eðki jóna) hafi veikna aðdrættar kerta og sterka fjárhindringu fyrir skemmi fjárlögðir



a: tengist langseithu
b: -11- skammseithu kerta

Fyrir kjörgas vær

$$F = - N\tau \left\{ \ln \left(\frac{n_0}{n} \right) + 1 \right\}$$

Nálguu skammseithu kerta vöxlverktæmum sem handan vegg þannig að heilderrámmál kerfisins skerdist um Nb þ.s.

b er rúmnað sem kardi "karni" kemur eundar úfilokar

$$V \rightarrow V - Nb$$

$$\text{og } n = \frac{N}{V} \rightarrow \frac{N}{V - Nb}$$

$$\rightarrow F = - N\tau \left\{ \ln \left[\frac{n_0(V - Nb)}{N} \right] + 1 \right\}$$

Notum meðalsviðsnálgun t.p.a. meta a

$\phi(r)$ er mættisorka tveggja atóma í fjárlögð r

Meðal mættisorka atómanna í gasinu með þéttleika n er

$$\int_b^\infty dV \phi(r) n(r) \approx n \int_b^\infty dV \phi(r) = -2na$$

p.s. við höfum sett

$$a = -\frac{1}{2} \int_0^\infty dv \phi(r)$$

nálgunin $n(r) \sim n$ er
fyrsta stigs nálgun hér sem
má endurbóta (módel
súðs froði)

Hér veldur þú að við
slæppum gúmm fylgni-
kröftum

Orta sameindanna er
breytt

$$\rightarrow \Delta F \simeq \Delta U = -\frac{1}{2} (2Nan) \\ = -\frac{N^2 a}{V}$$

$$\rightarrow F^{ndw} = -N\tau \left\{ \ln \left[\frac{n_0(V-Nb)}{N} \right] + 1 \right\} - \frac{N^2 a}{V}$$

og þú

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{TN} = \frac{N\tau}{V-Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

$$\downarrow \\ \left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V-Nb) = N\tau$$

'Ástanda' jafna vander Waals

(6)

Markpunktur fyrir vander Waals gas

(7)

Skilgreinum

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3Nb, \quad \tau_c = \frac{8a}{27b}$$

pá verður ástanda jafna ndw

$$\left(\frac{P}{P_c} + \frac{3}{\left(\frac{V}{V_c} \right)^2} \right) \left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8\tau}{3\tau_c}$$

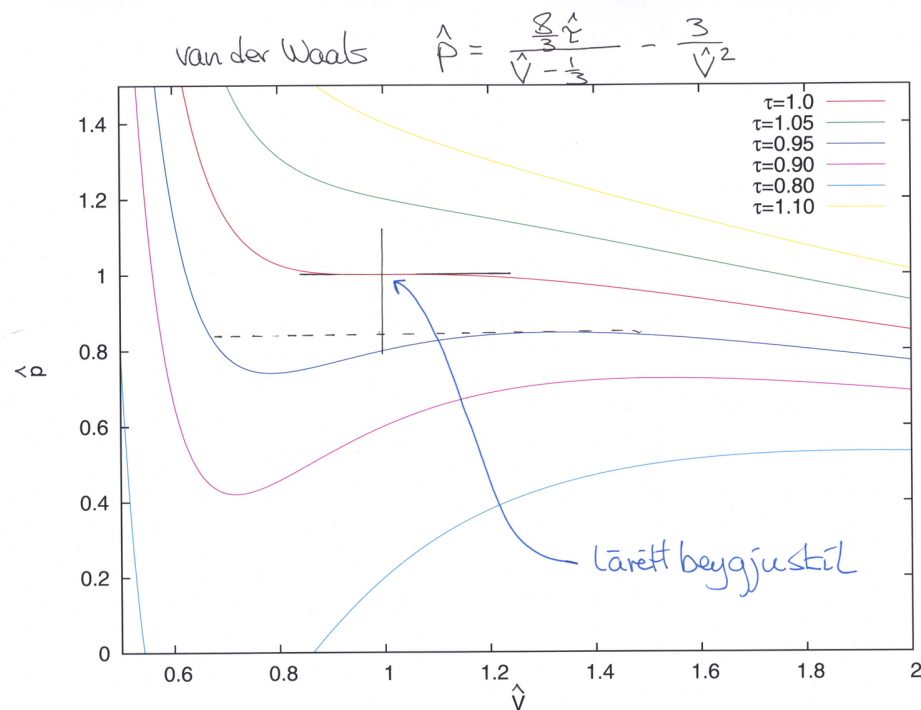
Skilgreinum síðan

$$\hat{P} \equiv \frac{P}{P_c}, \quad \hat{V} \equiv \frac{V}{V_c}, \quad \hat{\tau} \equiv \frac{\tau}{\tau_c}$$

$$\rightarrow \left(\hat{P} + \frac{3}{\hat{V}^2} \right) \left(\hat{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \hat{\tau} \quad \text{eða}$$

$$\hat{P} = \frac{\frac{8}{3} \hat{\tau}}{\hat{V} - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\hat{V}^2}$$

(8)



(9)

Í markpunktinum $(\hat{P}, \hat{V}, \hat{\tau})$ eru beygju stílin

lætt

$$\left(\frac{\partial \hat{P}}{\partial \hat{V}} \right)_{\hat{\tau}} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \hat{P}}{\partial \hat{V}^2} \right)_{\hat{\tau}} = 0 \quad \text{ef} \quad \begin{matrix} \hat{P}=1 \\ \hat{V}=1 \\ \hat{\tau}=1 \end{matrix}$$

Skataða ndw-jafnan er ljósir lögumali
samsvarandi ástanda

↳ með skilgreiningu virðast öll
gös hafa sér eins

fyrir meðan τ_c er til bil í $\hat{V}$ þannig að $\hat{P}$
sé ekki einhlíft ákvæði, tvær fassar í
Kerfnum. Fyrir ofan τ_c er aðeins ein fassi
(könnun betur)

Skóðum G hér

$$G = F + pV$$

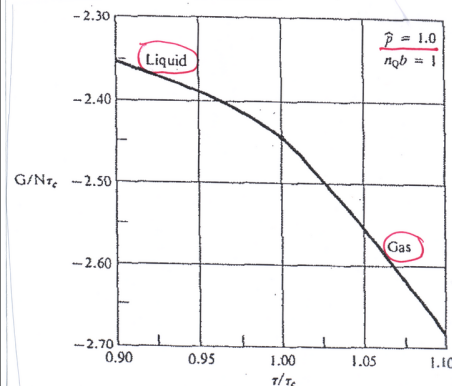
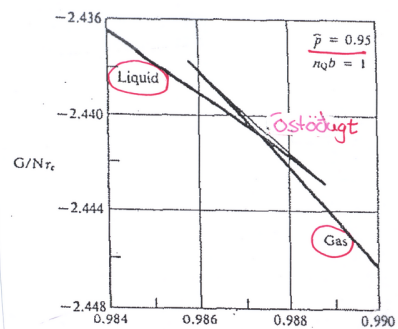
$$G(\tau, V, N) = \frac{N\tau V}{V - Nb} - \frac{2N^2 a}{V} - N\tau \left\{ \ln \left[\frac{n_0(V - Nb)}{N} \right] + 1 \right\}$$

en ódilegar breytur eru p, τ og N , breytustæptin lenda til óbeinnar jöfnu, notum tölulega niðurstöður

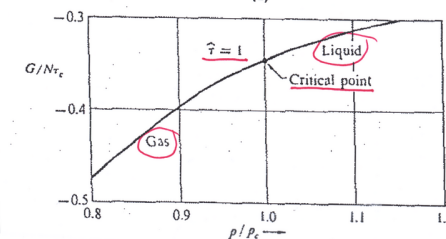
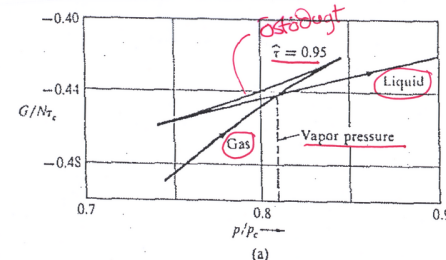
þarftum $\mu(\tau, p) = \frac{G(\tau, p, N)}{N}$

þú þá fást upplýsingar um $\mu_l = \mu_g$

10

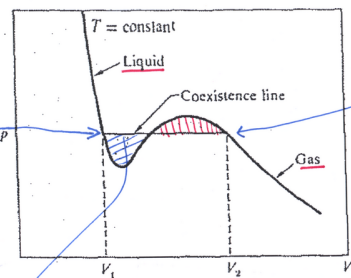


Kittel + Kroemer



11

12



$$\mu_l(\tau, p) = \mu_g(\tau, p)$$

$$dG = -Td\tau + Vdp + \mu dN$$

$$= Vdp \quad \text{þú } N, \tau \text{ eru fást}$$

$$G_g - G_l = \int dp \cdot V = 0$$

á línumni

$$\rightarrow G_g(\tau, p) = G_l(\tau, p)$$

$$\mu_g(\tau, p) = \mu_l(\tau, p)$$

Jafnvægi

Kjörnum



$$\Delta\mu = \mu_g - \mu_l$$

$$\Delta G = G_l - G_g = - \left(\frac{4\pi}{3} \right) R n_l^3 \Delta\mu + 4\pi R^2 \gamma$$

dropi

yfirborðslitur vegna yfirborðsspanna

Dropið vex ef $G_l < G_g$

(G tekur lægðuði í jafnvægi)

$$\frac{d\Delta G}{dR} = -4\pi R^2 n_l \Delta\mu + 8\pi R \gamma$$

$$\rightarrow R_c = \frac{2\gamma}{n_l \Delta\mu}$$

er mark gæsti dropans

$$R < R_c$$

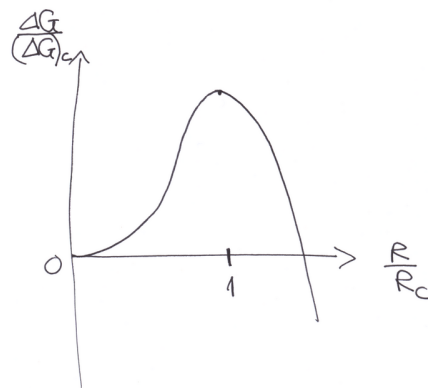
Dropið getur upp

$$R > R_c$$

Dropið vex

Orku þróustudurinn

$$(\Delta G)_c = \left(\frac{16\pi}{3} \right) \frac{\gamma^3}{n_l^2 (\Delta\mu)^2}$$



13

Järnsegul

Í þriðja kafla skoðum við
magnsegul í kerfi óvæðlervandis
N-spuna

$$N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$$

$$2s = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$$

$$U(s, B) = -2s\mu B$$

μ : segulvægi stats
spína

Segul kerfisins er

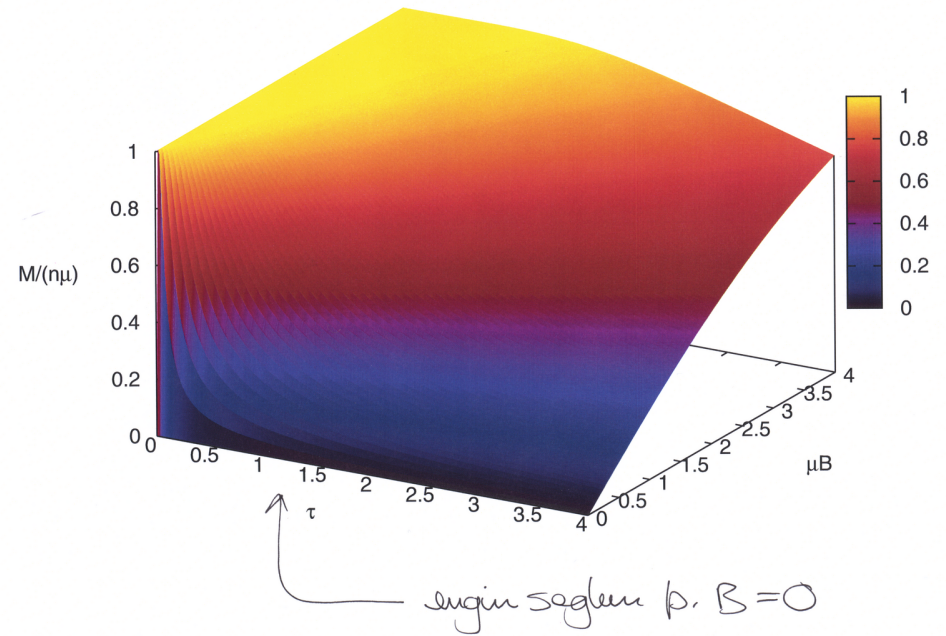
$$M = \frac{\langle 2s \rangle \mu}{V} = \frac{N}{V} \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{\tau}\right)$$

$$M = n\mu \tanh\left(\frac{\mu B}{\tau}\right) \quad (1)$$

Engin segul þegar
 $B = 0$

þess vegna er þetta
magnsegul

Magnsegul



Breytum líkaninu

Notum hugmyndir um væðlervand

Í járnsegli er vixlverkun
milli spinanna. (skipta-
kræftur $\rightarrow$ aðlagir
spinnar verða í sömu átt)

Þetta kemur fram sem innra
segulsvið (eða úrt segulsvið)

$$B_E = \lambda M$$

fasti
háð efni

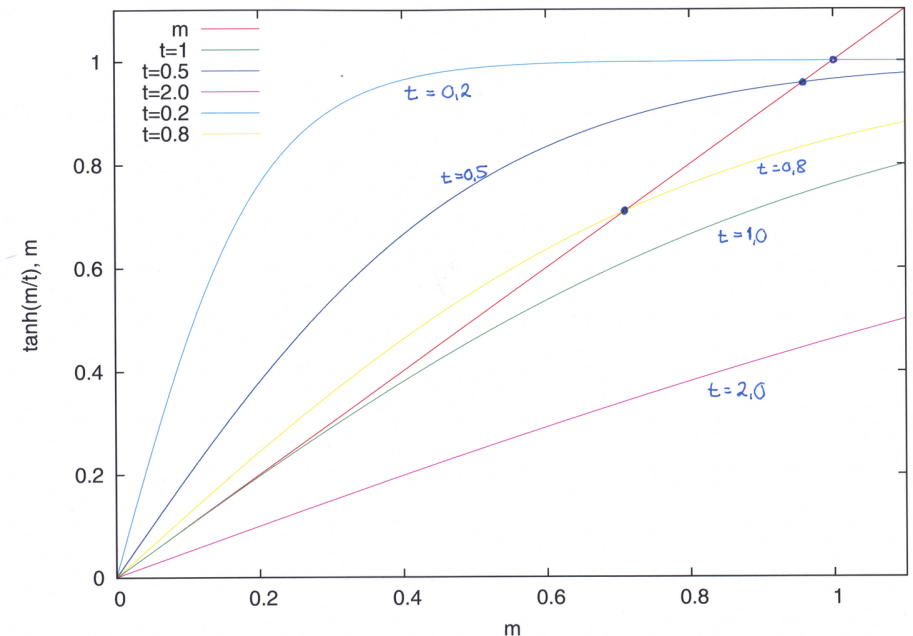
Gæmum rætt fyrir þetta
að $B = 0$, en B_E er
til staðar

$$\begin{aligned} \rightarrow M &= n\mu \tanh\left(\frac{\mu B_E}{\tau}\right) \\ &= n\mu \tanh\left(\frac{\mu \lambda M}{\tau}\right) \end{aligned}$$

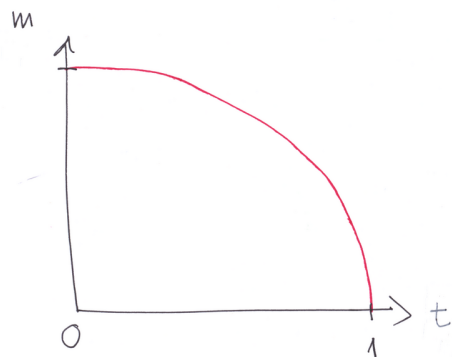
Óbein jafna fyrir M

Einföldum hana

$$\left. \begin{aligned} \frac{M}{n\mu} &= m \\ \frac{\tau}{\mu\lambda} & \end{aligned} \right\} m = \tanh\left(\frac{m}{\tau}\right)$$



Safna skurðpunktunum
samt $\leftrightarrow$ leysi $m(\tau)$



markitastig er $t=1$
þá $\tau_c = n\mu^2\lambda$

segjum á ytra segulsviðs
Járn seglum

⑤

Járnsegum, Ising-lítandi

skóðum líkan sem lýsir
Járnsegum og styrir vélverkunina
Ising lítandi, spunar á grund

$$S = -1, +1$$

ytra segulsvið

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - B \sum_i S_i$$

styrkur vélverkunar

summa yfir næstu granna



fjöleinda (fjölsparna)

Hamilton virki

2^N - ástand

skóðum meðal svæðs lausu
þá er ein betri lausu er kynnt.

$$S_i S_j = S_i \langle S_j \rangle + \langle S_i \rangle S_j - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle$$

$$+ \{S_i - \langle S_i \rangle\} \{S_j - \langle S_j \rangle\}$$

engin nálgun

$$\langle S_i \rangle = \langle S \rangle \text{ einsbett kerfi}$$

①

②

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \left[\underbrace{S_i \langle S_j \rangle + \langle S_i \rangle S_j - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle}_{\text{tveir samstævar lídir}} + \underbrace{(S_i - \langle S_i \rangle)(S_j - \langle S_j \rangle)}_{\text{fylgnilídir}} \right] - B \sum_i S_i$$

Setjum

$$H \approx -Jq \langle S \rangle \sum_i S_i + J \frac{q}{2} N \langle S \rangle^2 - B \sum_i S_i$$

q : fjöldi næstu granna

$$H \approx J \frac{q}{2} N \langle S \rangle^2 - (B_E + B) \sum_i S_i$$

með

$$B_E = qJ \langle S \rangle : \text{virka-ðáinnra segulsviðid}$$

Notum núna þá segjum er skilgreind

$$\frac{M}{N} = \langle S \rangle \quad \text{og} \quad \frac{M}{N} = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial B} F(N, B, T, \langle S \rangle) \Big|_{N, T, \langle S \rangle}$$

$$F(N, B, T, \langle S \rangle) = -kT \ln Z_N(B, T)$$

$$\rightarrow \langle S \rangle = \tanh \{ \beta (qJ \langle S \rangle + B) \}$$

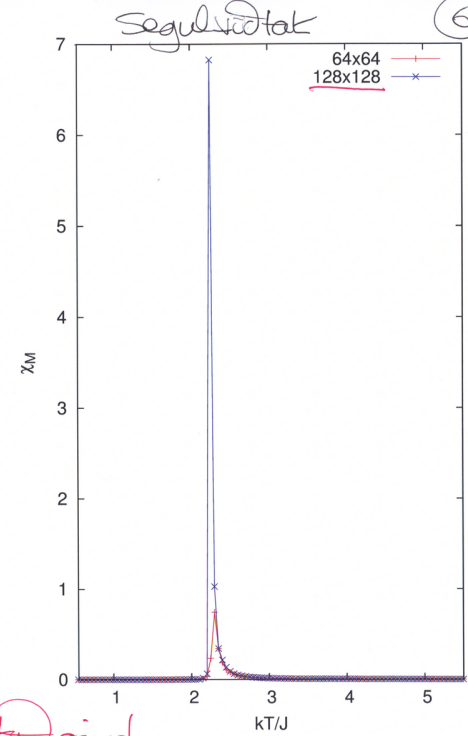
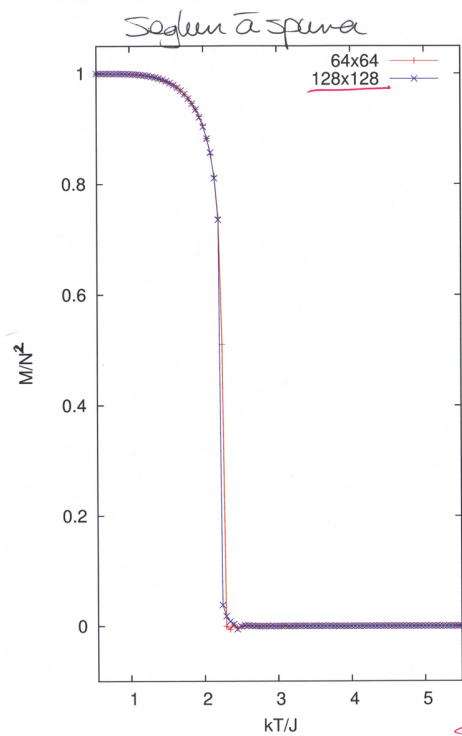
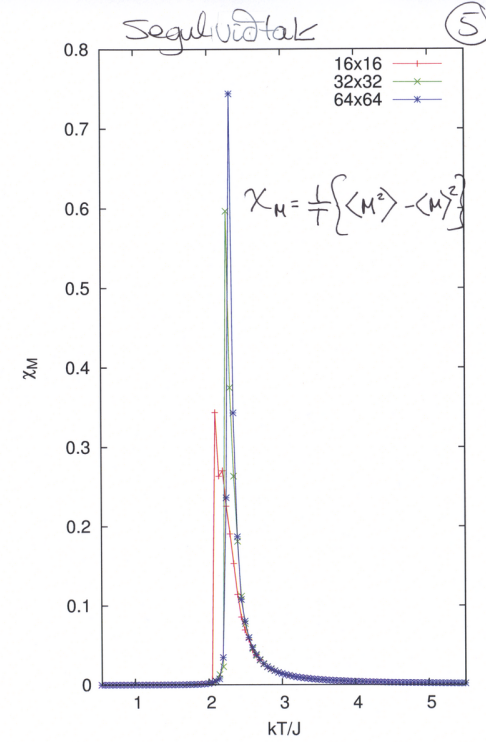
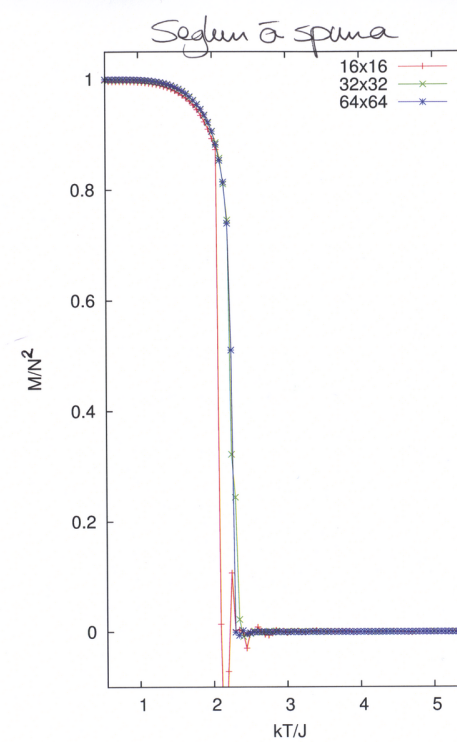
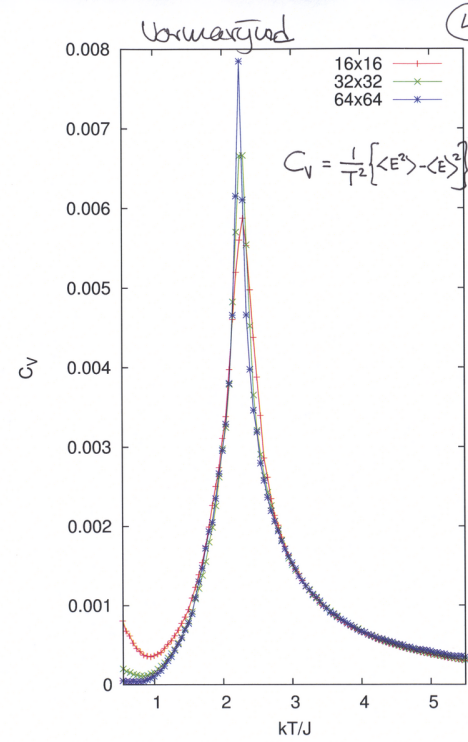
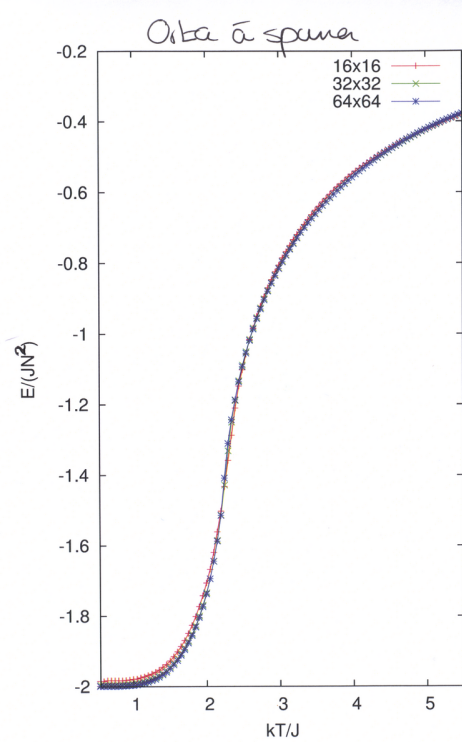
Samskavar niðurstaða og áður

Hér fylgja myndir úr Monte-Carlo reikningum fyrir
Isinglítandi í tveimur víddum án meðal svæðs aðfjarðar

$N \times N$ lotubundungrind

(10^5 sparna útskýring)

③



Stokkgrind

Fræði Landau um fasabreytingar

Könnun kerfi sem lýst er með τ og V

$$L \rightarrow F = U - \tau T \quad \text{lágmarkast}$$

finnum fasa stíka (orderparameter) ξ
t.d. segun, $N_0/N \approx {}^4\text{He} \dots$

$$F_L(\xi, \tau) \equiv U(\xi, \tau) - \tau T(\xi, \tau)$$

Í jafnvægi hefur fasa stíkið vísst gildi

$$\xi = \xi_0(\tau)$$

en við gerum ráð fyrir þú ert hann sé frjals í F_L

$\xi_0(\tau)$, jafnvægis gildið er gildið sem gefur lágmarkið á F_L fyrir gefið τ .
Retta F -ið er sama og lágmarkið

$$F(\tau) = F_L(\xi_0, \tau)$$

$$\leq F_L(\xi, \tau)$$

8) Sem fall af ξ við fast τ getur F_L haft fleiri en eitt lágmark. Þóð lágsta getur jafnvægisástandið.

Fyrsta stigs fasabreyting verður þegar annað lágmark verður lágst við breytingu á τ

F_L er lúðan bgt

$$F_L(\xi, \tau) = g_0(\tau) + \frac{1}{2}g_2(\tau)\xi^2 + \frac{1}{4}g_4(\tau)\xi^4 + \frac{1}{6}g_6(\tau)\xi^6 + \dots$$

Allar upplýsingar um F_L eru í g_i , sem finnst í tilraunum. Það eru reiknaðir samkvæmt einhverju líkani.

Einfaldasta fasabreytingin er þ.

$$g_2(\tau) = (\tau - \tau_0)\alpha \quad \text{stíflit um formarki} \\ \text{í } \tau = \tau_0$$

og $g_4(\tau) > 0$, og hvar g_i eru hverjandi

þá væri

$$F_L(\xi, \tau) = g_0(\tau) + \frac{1}{2}\alpha(\tau - \tau_0)\xi^2 + \frac{1}{4}g_4\xi^4$$

Getur ekki verið rétt við lágt hitastig því

$$\tau = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_\xi$$

Finnum jafnvægisástandið

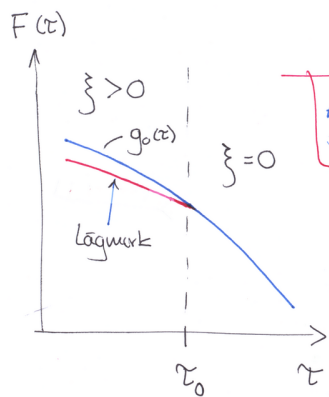
$$\left(\frac{\partial F_L}{\partial \xi}\right)_\tau = (\tau - \tau_0)\alpha\xi + g_4\xi^3 = 0$$

$$\text{með réttur } \xi = 0, \text{ og } \xi^2 = (\tau_0 - \tau)\frac{\alpha}{g_4}, \quad \begin{matrix} \alpha > 0 \\ g_4 > 0 \end{matrix}$$

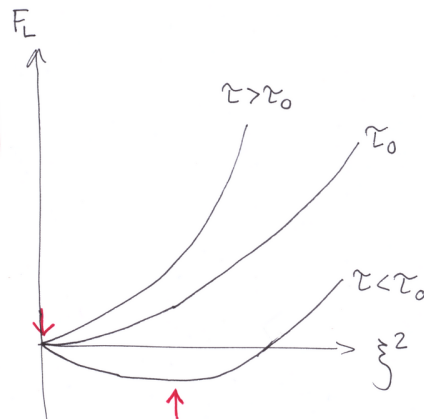
Rötun $\xi = 0$ svarar til lágmarks F_L við $\tau > \tau_0$ þ. $F(\tau) = g_0(\tau)$

Rötun $\xi^2 = (\tau_0 - \tau)\frac{\alpha}{g_4}$ svarar til lágmarks F_L fyrir $\tau < \tau_0$

$$\text{þ.s. } F(\tau) = g_0(\tau) - \frac{\alpha^2}{4g_4}(\tau - \tau_0)^2$$



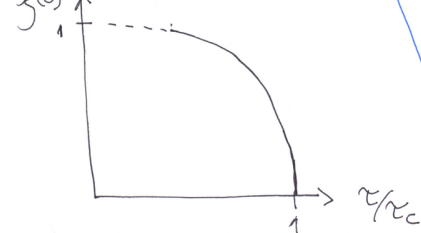
Annarsstigs fasabreyting



fyrir $\tau < \tau_0$ hefur lágmarkið fjarst til

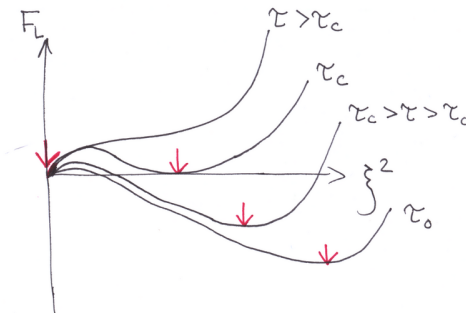
$\xi(\tau)$ fer samfellt í 0 þ. $\tau \rightarrow \tau_0$
 $-(\frac{\partial F}{\partial \tau})$ er samfellt í $\tau = \tau_0$
 engin "bráðsluvarni"

$\frac{\xi(\tau)}{\xi(0)}$ fasastíminn



11) Fyrsta stigs fasabreyting

$$F_L(\xi, \tau) = g_0(\tau) + \frac{1}{2}\alpha(\tau - \tau_0)\xi^2 - \frac{1}{4}|g_4(\tau)|\xi^4 + \frac{1}{6}g_6\xi^6 + \dots$$



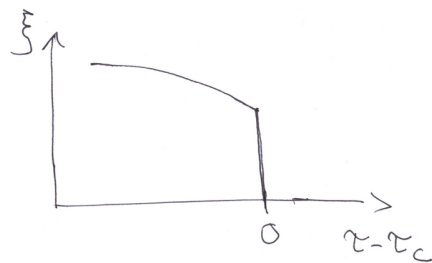
Rötur $\frac{\partial F_L}{\partial \xi} = 0$ eru

$\xi = 0$ þá rötur

$$\alpha(\tau - \tau_0) - |g_4(\tau)|\xi^2 + g_6\xi^4 = 0$$

fyrir $T = T_c$ tekur F sama gildið fyrir $\xi = 0$ og $\xi \neq 0$

$T_c \neq T_0$ og ξ stækkur
nætur 0 í $T = T_c$



fyrsta stigs fasabreytingar
geta sjúgt heldni

heldni sást aldrei í
annarsstigs fasabreytingum

Annarsstigs: Jamsaglar
afleiðendur

Fyrsta stigs: Málmar, melmi
Ferraelectríc...
vatn-gufa
ís-vatn

(12)

Tví þátta blöndur

Blöndun á störsöjum
eða smásöjum stala

Blöndunin getur gerð þýtt
sigurleikunum (91:31)

AU-Si blanda bræður
við 370°C meðan

AU: 1063°C

Si: 1404°C

og blanda er ekki
á smásöjum stala

Eiginleikana má stjórna út frá
frjálsa orkunni, sem lágmarkast
í jafnvægis „fasanum“

Ef fasarvir blandast ekki vel, þá
er F lágri fyrir þá aðgreindu, en
blandaða $\leftarrow$ leysni geit

Mískit blanda bræður í
einsleitan fasa ef orka mískita
fasans er lágri en orka mískita
blöndunnar

við tökum ekki tillit til p hér

(1)

Blanda A, B - atöma

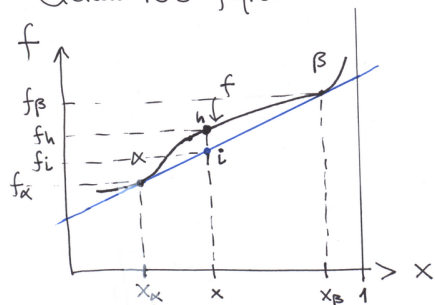
$$N = N_A + N_B$$

$$x = \frac{N_B}{N}, \quad 1-x = \frac{N_A}{N}$$

Einsleitar fasa með

$$f = \frac{F}{N}$$

Genum ræð fyrir



fyrir hluta af $f(x)$ er $f'' < 0$

Einsleita blanda fyrir $x \in [x_A, x_B]$
er óstöðug miðað við tvo
aðskilda fasa með x_A og x_B
 x, β

Við sjáum að f fyrir mískita
blönduna er $f_i < f$ fyrir $x \in [x_A, x_B]$

(2)

$$\rightarrow N_A = \frac{x_B - x}{x_B - x_A} N, \quad N_B = \frac{x - x_A}{x_B - x_A} N$$

$$f_i(x) = \frac{F}{N} = \frac{1}{x_B - x_A} \left\{ (x_B - x) f(x_A) + (x - x_A) f(x_B) \right\}$$

linulegt í $x \rightarrow$ beinlína í $f-x$ -stæðu

línan fer í gegnum x and β

x_A og x_B eru mörk leysni geilar kerfisins
þegar kerfið kemst í jafnvægi

$$\mu_{Ax} = \mu_{A\beta}, \quad \mu_{Bx} = \mu_{B\beta}$$

Frjálsa orka mískita kerfisins

$$F = N_A f(x_A) + N_B f(x_B)$$

$$N_A + N_B = N$$

$$x_A N_A + x_B N_B = N_B$$

(3)

Orka og blöndunarörenda

$$\bar{I} \quad F = U - \tau T$$

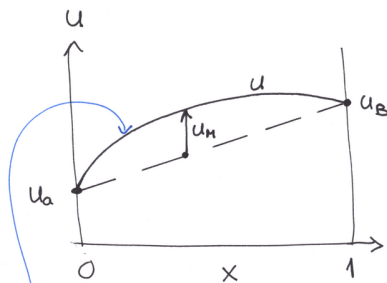
hefur bæði orka U og T áhrif

Ídealorka á atóm í blöndu

p.s. orka atómanna er u_A og u_B í hreinu A og B er

$$U = (u_A N_A + u_B N_B) \frac{1}{N}$$

$$= u_A + (u_B - u_A)x$$



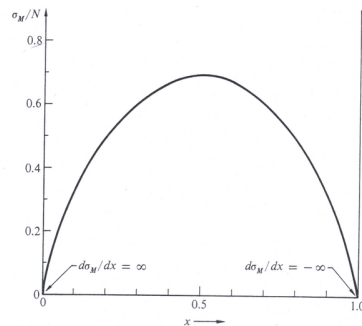
Orka einskilta fásans er komin í þessu til fjelli sjúndu hár u_m : blöndunarorka

fásinn er östöðugur þegar $\tau \rightarrow 0$

En atlungum τ

Blöndunarörendan er

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

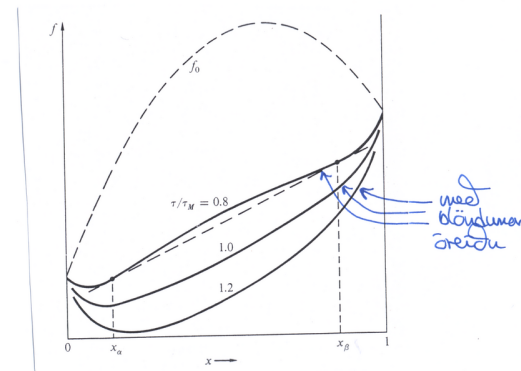


Atlungum

$$f_0(x) = U(x) - (\tau - \tau_H) \frac{\tau}{N}$$

p.s. $\tau - \tau_H$ er örendan án blöndunarörendu

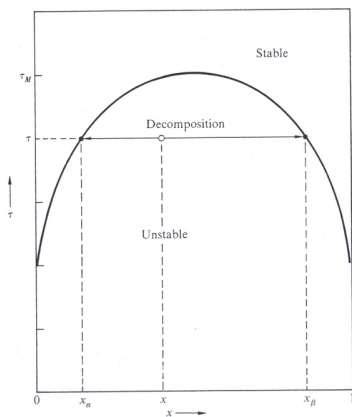
Venjulega er $(\tau - \tau_H) \tau$ línulegt í x



Östöðugleiki sést fyrir $\tau \leq 0.8$

A-B-blöndur með jákvæða blöndunarorku hefur leysnigeil fyrir $\tau < \tau_H$

fásarít fyrir þannig kerfi



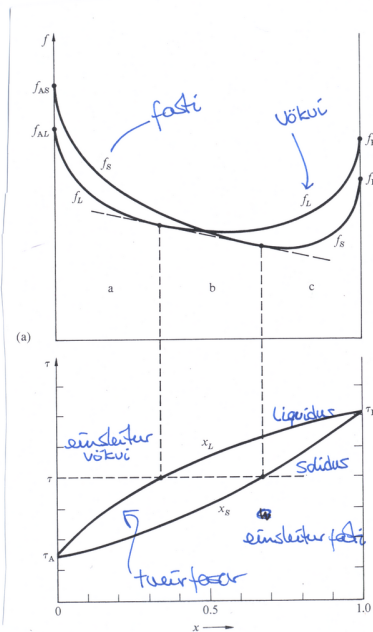
Ágöf-fasarnir sameinast fyrir $\tau = \tau_H$

Vökvi - fasti

Einfaltt líkan

* Hvortugur fásinn hefur leysnigeil

* Bráðmunorkiti $\tau_A < \tau_B$



Blöndur með tveir líquidus-grenir eru eutectics