

Relatera kvantmekaniska beskrivningar (energi egenvärden, vågfunktioner) till de makroskopiska egenskaperna för ett system

Def. System: makroskopiskt, termodynamiskt system
Systemet består av (ett stort antal) partiklar (molekyler)
som dess fundamentala, mikroskopiska enheter

Systemets tillstånd:

Makrotillstånd: specificeras av ett (tillräckligt) antal makroskopiska parametrars värde

massa av "ämnen" $\equiv$ antal molekyler, V , P , T
volym tryck temp.

Ex. 100 g H_2O , 1 g NaCl vid $37^\circ C$, 1 bars tryck

↳ ger V!

Zfr. ideal gaslagen: $PV = nRT$

Obs! E; tidsberoende!

Mikrotillstånd: specificeras av E_j och ψ_j för systemets partiklar (lös Schrödingerekv.!) vid given tidpunkt.

Obs! Overende av T (temperatur)!

Allmänt gäller att makrotillstånden är observerbara medan mikrotillstånden är icke-observerbara!

Enormt antal mikrotillstånd kompatibla med givet makro-tillstånd!

dvs. oändligt många mikro-tillstånd som svarar mot samma makrotillstånd!

Frageställning: Hur relateras mikro till makro?

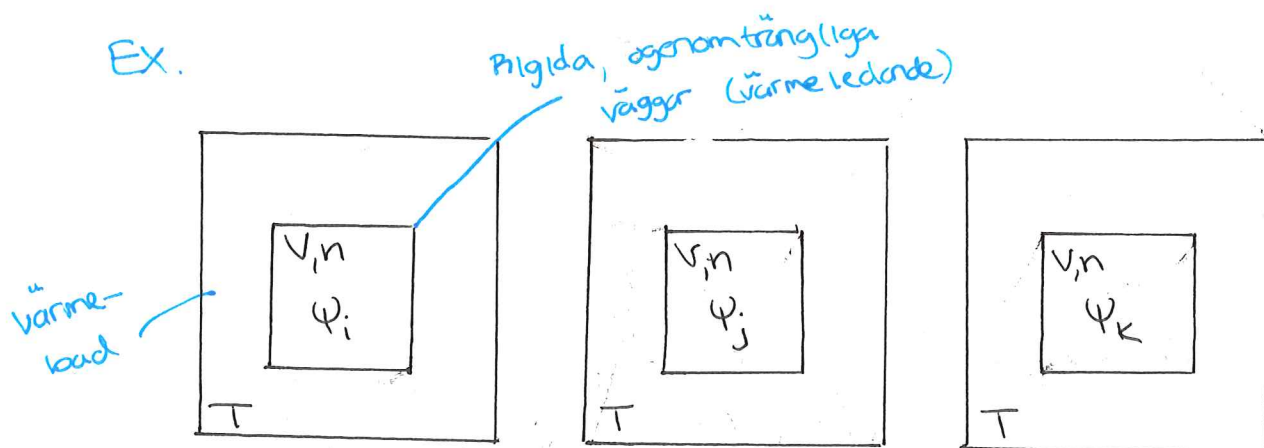
En egenskap i ett makrotillstånd är ett **tidsmedelvärde** av egenskapen i mikrotillstånden.

Svårt att räkna ut tidsmedelvärdet $\rightarrow$ räkna ut ensemble-medelvärdet

Ensemble: ett stort (oändligt) antal kopior av det makroskopiska systemet

Postulat 1: Det uppmätta tidsmedelvärdet av ett system en makroskopisk egenskap för systemet är densamma (!) som medelvärdet för denna egenskap e i ensemblen

Ex.



$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad \text{s.a.} \quad E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$$

$$U = \langle E_j \rangle = \sum_j P_j E_j$$

$\swarrow$ sannolikhet $\sum_j P_j = 1$

Postulat 2: För ett ^{termo-}dynamiskt system med fixt V, T, n så har alla mikrotillstånd med samma energi, samma (kvant)tillstånd

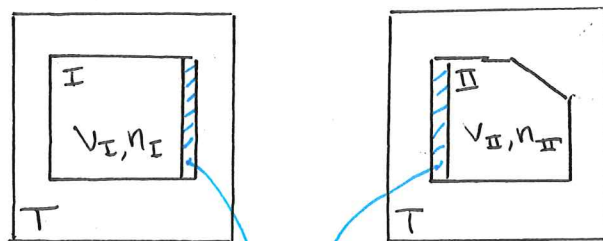
sannolikhet att förekomma.

Alltså, om $E_j = E_k$ så är $P_j = P_k$

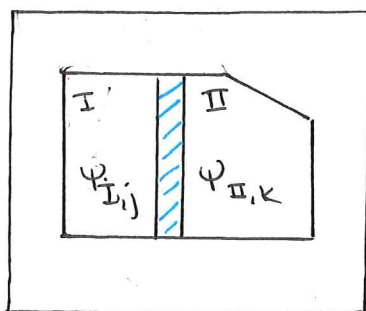
$$\rightarrow P_j = f(E_j) \quad (V, T, n = \text{konst. !}) \quad (21.4)$$

{ kanoniska ensemble }

Hur ser funktionen $P_j = f(E_j)$ ut?



adiabattisk
(isolierende)
vägg



$$P_{I,j} = f(E_{I,j})$$

$$P_{II,k} = g(E_{II,k})$$

$$P_{(I+II),i} = h(E_{(I+II),i})$$

$$E_{(I+II),i} = E_{I,j} + E_{II,k}$$

$$P_{(I+II),i} = P_{I,j} + P_{II,k} = h(E_{I,j} + E_{II,k}) = f(E_{I,j})g(E_{II,k})$$

$$\rightarrow h(x+y) = f(x)g(x)$$

Ansätt: $f(x) = a \exp(-\beta x)$
 $g(y) = c \exp(-\beta y)$ } $\rightarrow h(x+y) = a c \exp(-\beta(x+y))$

$$a = a(V, T, n)$$

$$\beta = \beta(T) \quad \text{beror ej av } V, n$$

$$P_j = a \exp(-\beta E_j)$$

$$\sum_j P_j = 1 = a \sum_j \exp(-\beta E_j)$$

Tillståndssumman

{ Partitien funktion }
 { fördelningsfunktion }

ty "Zustandsumme"

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j)$$

Tillståndssumman är den statistiska termodynamikens "vägfunktion"

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Z} \rightarrow U = \langle E_j \rangle = \sum_j P_j E_j = \frac{1}{Z} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j)$$

$$(1) \quad U = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V, n} = \left(- \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V, n}$$

$$\beta = \beta(T) \quad \text{funktion enbart av } T \rightarrow \beta = \phi(T)$$

$$(2) \quad \text{Trycket: } P = \langle P_j \rangle = \sum_j P_j P_j$$

Antag ensamt adiabatiskt inneslutet system i kvant-tillstånd j med tryck P_j och energi E_j

Utför reversibel volymändring dV , så liten att systemet är kvar i j (ψ_j)

Termodynamiskt: $dU = dq + dw$ adiabat. $\rightarrow dU = dw = -P dw$

(1:a HS) Analogt: $dE_j = -P_j dw \rightarrow P_j = - \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_n$

~~Analog~~

$$P = \sum_j p_j P_j = -\frac{1}{Z} \sum \exp(-\beta E_j) \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_n$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_{T,n} = \sum_j \left(\frac{\partial \exp(-\beta E_j)}{\partial V} \right)_{T,n} = \sum_j \left[\left(\frac{\partial \exp(-\beta E_j)}{\partial E_j} \right) \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right) \right]_{T,n} =$$

$$= -\beta \sum_j \exp(-\beta E_j) \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_{T,n} = \beta Z P$$

$$P = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,n}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V \right]_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right]_{V,n} =$$

$$= - \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \beta} \right) = -P - \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \beta} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial U_T}{\partial V_T}$$

2.a HS: $\partial S = \frac{dq}{T}$

$$dU = T dS - P dV$$

$$dA = -S dT - P dV$$

$$\rightarrow \left\{ A \equiv U - TS \right\} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{\partial U_T}{\partial V_T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

$$\text{om } \beta = \frac{1}{k_B T} : -\beta \left(\frac{\partial P}{\partial \beta} \right)_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$\rightarrow$ Boltzmanns konst: $k_B = \frac{R}{N_A}$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, n}$$

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, n}$$

$$d(T^{-1}U) = -T^{-2}UdT + T^{-1}dU$$

$$\mathcal{U} = TdS - PdV \rightarrow dS = \overbrace{T^{-1}dU}^{d(T^{-1}U)} + PT^{-1}dV =$$

$$= d(T^{-1}U) + T^{-2}UdT + T^{-1}PdV =$$

$$\rightarrow dS = d(T^{-1}U) + \underbrace{k \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, n} dT + k \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, n} dV}_{k d \ln Z}$$

$$\rightarrow S = \frac{U}{T} + k \ln Z \rightarrow A = -kT \ln Z$$