

1. Energi og Energikonservasjon

Ekvipartisjon Ved T, vil den gjennomsnittlige energi av en hver kvadratisk frihetsgrad være $\frac{1}{2}kT$. For N molekyler med f frihetsgrader: $\bar{U}_{thermal} = Nf\frac{1}{2}kT$
Varme enhver spontan strøm av energi fra et objekt til et annet, forårsaket av forskjeller i temperatur mellom objekter. Konduksjon (kontakt mellom to systemer), konveksjon (Strøm av partikler mellom systemer) og stråling (E.M utsendt fra temperatur).

Arbeid: enhver annen overføring av energi inn og ut av systemet. Begge referer til energier i overganger. Energikonservering i TD første lov $\Delta U = Q + V$.

Kompresjonsarbeid

Kvasistatisk: Antar at gassen er komprimert så sakte at den forblir i intern likevekt.

$$W = P\Delta X = -P\Delta V \sim -\int_{V_i}^{V_f} P(V)dV$$

Kvasistatiske prosesser: (i) *Isotermisk:* Så sakte ΔV at gassens T er konstant, (ii) *Adiabatisk:* Så raskt ΔV at ingen varme unslipper $Q = 0$.

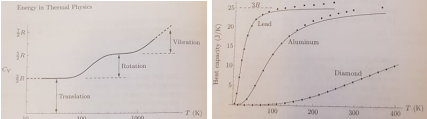
For ideell gass: $fNkdT/2 = -PdV \rightarrow V^\gamma P = const$ der γ kalles adiabatisk eksponent og er kortform for (f+2)/2.

Varmekapasiteter

Mengden varme som trengs for å endre temperaturen i et system med en grad, c er en materialkonstant. $C = \frac{Q}{\Delta T}$; $c = \frac{C}{m}$;

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Clausius likheten: $dS = \partial Q_{rev}/T$ $Q_{irrev}/T < Q_{rev}/T$



Isotermisk: $T_1 = T_2 \rightarrow U_1 = U_2(\Delta U = W_{rev} + Q_{rev} = 0)$; $W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -NkT \ln(V_2/V_1)$, $\Delta S = Q_{rev}/TNk \ln(V_2/V_1)$. Isobarisk: $P_1 = P_2 = P(C_V dt = TdS - PdV)$, $W_{rev} = -P(V_2 - V_1)$, $\Delta S = \int_{isobar} \frac{\partial Q_{rev}}{T}$
 $C_P \ln(T_2/T_1)$ **Adiabatisk:** $\partial q_{rev} = 0 \rightarrow dU = -PdV$, $C_V dt = -PdV \rightarrow C_V dT/T = -NkdV/V \rightarrow T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{C_P/C_V - 1}$, $W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = C_V(T_2 - T_1)$, $\Delta S = 0$ **Isokorisk:** $V_1 = V_2$, $(C_V dT = TdS)$, $W_{rev} = 0$, $\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$

2. TD Andre Lov

Kun en liten fraksjon av makrotilstandene til et stort interagerende system har rimelige store sannsynligheter. Når to systemer interagerer vil de bevege seg mot makrotilstanden med høyest mulig entropi

Tottilstandssystemer:

$$\Omega(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n} \quad P_n = \frac{\Omega(n)}{\Omega(all)}$$

Interagerende systemer
Fundamentalantakelsen i statistisk mekanikk: I et isolert system i termisk likevekt er alle tilgjengelige mikrotilstander like sannsynlige. $\Omega_{tot} = \Omega_A \Omega_B$
TD 2 lov: "Law of increase of multiplicity", den spontane strømmen av energi (Varme) stopper når systemet er , eller veldig nære, den mest sannsynlige makrotilstanden.
Sterling approximasjon

$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \approx N^N e^{-N} | \ln N! \approx N \ln N - N$
Første ledd og $\ln N!$ er presis for store tall, andre for veldig store tall.

Entropi $s = k \ln \Omega = -k \sum_s P(s) \ln P(s)$

Blandingsentropi $\Delta S_t = \Delta S_A + \Delta S_B$ $S_t = k \ln(\Omega_A \Omega_B)$

3. Interaksjoner og implikasjoner

Termodynamisk identiteter

Energi	$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$
Entalpi	$dH = TdS + VdP + \mu dN$
Hemholtz	$dF = -SdT - PdV + \mu dN$
Gibbs	$dG = -SdT + VdP + \mu dN$

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

Interaskjonstyper

Type	Uttekslet kvantitet	Styrende variabel	Formel
Termisk	Energi	T	$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$
Mekanisk	Volum	P	$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$
Diffusiv	Partikler	μ	$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$

Temperaturer Entropien styrer retningen til endringen, i likevekt er entropien maksimert. Temperatur styrer spontan endring av energi. Trykk styrer spontan endring av volum.
 $\frac{\partial S_{tot}}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_A} = 0 \rightarrow \frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}$

Å måle entropi

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{C_V dT}{T} \rightarrow S_f - S(0) = \int_0^{T_f} \frac{C_V}{T} dT$$

TD tredje: $S(0) = 0$ i prinsippet, $C_V \rightarrow 0$ når $T \rightarrow 0$.

Mekanisk likevekt og trykk i likevekt med U og N konstant:

$$\frac{\partial S_{tot}}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_A} = 0 \rightarrow \frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$$

Hvis volumendring finner sted kvasistatisk (alltid uniformt trykk), $Q = TdS$ og $W = -PdV$. En slik prosess kalles isen-trykk.

Diffusivt likevekt og kjemisk potensial

Partikler tenderer til å gå fra systemer med høyere μ til systemer med lavere μ . I likevekt $\mu_a = \mu_b$:

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

5. Frie Energier og kjemisk TD

Termodynamiske potensialer

Energi	$U = \Delta Q + \Delta W$	
Entalpi	$H = U + PV$	$(\Delta V = V)$ P
Hemholtz	$F = U - TS$	$(\Delta S = S)$ T
Gibbs	$G = U - TS + PV$	P, T

Maxwell-relasjoner

U	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$	U: Energien til systemet.
H	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_H$	Entalpi: PV=arbeidet på omgivelsene for å gjøre rom til systemet. Hemholtz: TS=varmen du får gratis fra omgivelsene. $\Delta F \leq W$.
F	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$	Gibbs arbeidet du trenger å gjøre for å danne systemet. $\Delta G \leq W_{other}$.
G	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$	

Utled: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV = TdS - PdV$.
 $\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ samt $\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ og MWR etablerer at $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

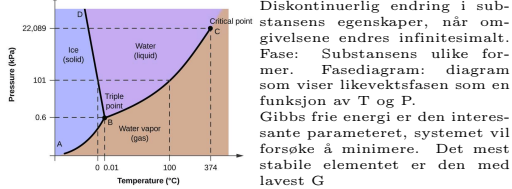
Extensive: Kvantiteter som dobbles når du doubler mengden stoff V, N, S, U, H, F, G, mass
Intensive: Forblir uendret under dobbling av stoff T, P, μ , density

Gibbs frie energi og kjemisk potensial

Kjemisk potensial er energikoningen ved å legge til en partikkel i systemet når P og T er konstant. $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} \rightarrow G = N\mu$

For en ideell gass:
 $\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{V}{N} \rightarrow \mu(T, P) = \mu^0(T) + kT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$

Fasetransformasjoner av rene substanser



Clausius-Clapeyron modellen

Entropi bestemmer temperaturavhengigheten til Gibbs, og volum bestemmer trykkavhengigheten, slik vil linjene på PT diagramet knyttes sammen $\rightarrow G_l = G_g$ i fasegrensen. i.e. er gass og væske i diffusivt likevekt er deres **kjemiske potensial, i.e. Gibbs per molekyl, like**.
 $\rightarrow dG_l = dG_g \rightarrow -S_l dT + V_l dP = -S_g dT + V_g dP$.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{L}{T\Delta V}$$

Van der Waals modellen for væske-gas systemer

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = kT$$

En modifikasjon i ideell gass lov som tar approximert molekyler interaksjon med.

Tilstandstlikning: En relasjon P,V,T. $P = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$

Trekker Nb fra V: Et fluid kan ikke komprimeres helt ned til null, når $P \rightarrow 0$. b er minimum volum okkupert av et molekyl. aN^2/V^2 inkluderer kort-rekkevidde tiltrekningskrefter mellom molekyler, eller den positive potensielle energien. Ikke eksakt. **Gibbs frie energi for et van der Waals fluid**
 $dG = -SdT + VdP + \mu dN \rightarrow$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{N,T} = V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T} = -\frac{NkTV}{(V - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^2}$$
$$G = -NKT \ln(V - Nb) + \frac{(NkT)(Nb)}{V - Nb} - \frac{2aN^2}{V} + c(T)$$

Maxwellkonstruksjon

Gasstrykk trykket der væske-gass transformasjonen finner sted ($G_g = G_v$ eller $\mu_g = \mu_v$). For høy-temperatur isotermier finnes ingen brå overgang fra lav til høy-tetthetstilstander. I.e. ingen fasttransformasjon. Grensen forsvinner over en viss grense kaldt T_c kritisk temperatur, med kritisk trykk P_c og V_c . Disse definerer detkritiske punktet, der egenskapene til væske og gas blir identiske.

Frie energier som en kraft mot likevekt i reservoarer

Konstante verdier	Varierende størrelse	Naturli variabel
U, V	S (maksimeres)	S, U, N
T, V	F (minimeres)	T, V, N
T, P	G (minimeres)	T, P, N
P	H (minimeres)	S, P, N

6. Boltzmann Statistikk

$$e^{-E(s)/kT} \quad Z = \sum_s e^{-E(s)/kT}$$
$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT}$$

P for å finne et system i bestemt mikrotilstand

Gjennomsnittsverdier:

$$\bar{X} = \sum_s X(s)P(s) = \frac{1}{Z} \sum_s X(s) e^{-\beta E(s)}$$

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad U = N\bar{E}$$

Ikke fraskillbare partikler : ($Z \gg 1$): $Z_{rot} \approx \frac{kT}{2\epsilon}$

Ekvipartisjonsteoremet

Bevis: $E = cq^2 \rightarrow Z = \sum_q e^{-\beta cq^2} = \frac{1}{\Delta q} \sum_q e^{-\beta cq^2} \Delta q \rightarrow \frac{1}{\Delta q} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta cq^2} dq$; $x = \sqrt{\beta c} q$; $Z = \frac{1}{\Delta q \sqrt{\beta c}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx =$

$$\frac{1}{\Delta q} \sqrt{\frac{\pi}{\beta c}} = c\beta^{-1/2}, \bar{E} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}; \text{ for } \Delta x \ll kT$$

Maxwells fartsfordeling, molekyler i ideel gass

$v_{max} < \bar{v} < v_{rms}$, parabolisk stigning, der eksponentielt. Sannynligheten for at en partikkel i en tilstand med hastighetsvektor: $P_{3D}(\vec{V}) \sim e^{-\beta m \vec{V} \cdot \vec{V}/2}$. $D^{3D}P(v)dv \sim P_{3D}dV_x dV_y dV_z = e^{-\beta m v^2/2} 4\pi v^2 dv \rightarrow \int_0^\infty dv D^{3D}(v) = 1$

$$D^{3D}(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT}$$
$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$$

Partisjonsfunksjonen og fri energi

$$F = -kT \ln Z \quad Z = e^{-F/kT}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,N}$$
$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \quad P = -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$$

Partisjonsfunksjon for sammensatte systemer
Ikkeinteragerende, distinguishable particles
 $Z_{tot} = Z_1 Z_2 Z_3 \dots Z_N \quad Z_{tot} = Z_1^N$
Ikkeinteragerende, indistinguishable particles
 $Z_{tot} = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad \text{for } V/N \gg v_q$

bevis: $Z_N(T, V) = \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} e^{-E_N(s_1, \dots, s_N)\beta}$

7. Kvantestatistikk

For systemer i kontakt med termiske- og partikkel reservoarer

$$Z = \sum_s e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT}$$
$$P(s) = \frac{1}{Z} e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT}$$
$$G F_2 = e^{-[E(s) - \mu_A N_A(s) - \mu_B N_B(s)]/kT}$$

Karbonmonoksidforgiftning

$$Z = 1 + e^{-(\epsilon - \mu)/kT}, \mu = -kT \ln(V Z_{int}/N v_Q)$$

Bosoner og fermioner

Pauli: Identiske fermioner kan ikke okupere samme tilstand, i.e $Z = Z_1^N/N!$ er ikke gyldig. Typisk for veldig tette eller veldig kalde systemer.

Distribusjonsfunksjonene

En-partikkel tilstand **Fermion** : $Z = 1 + e^{-(\epsilon - \mu)/kT}$
Avg # parikler i tilstanden (occupancy of the state):

$$\langle N \rangle = \sum_{\epsilon(N)} \sum_N N \frac{1}{Z} e^{-(\epsilon(N) - \mu N)/kT}$$
$$= \frac{1}{\bar{n} F D} = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1}$$

States $\epsilon \ll \mu$ har tendens til å være okkupert.
Boson : $n \in \mathbb{N} \rightarrow Z = 1 + e^{-(\epsilon - \mu)/kT} + e^{-2(\epsilon - \mu)/kT} + \dots \rightarrow 1/(1 - e^{-(\epsilon - \mu)/kT}) \rightarrow \bar{n} = \sum_n n e^{-n\epsilon/kT}$

$$\bar{n} \bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon} = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} - 1}$$

Tilstandstettheter i ulike dimensjoner

Density of states er antallet enpartikkel tilstander per enhet energi, og det vi teller for å telle alle kvantetilstandene for en gitt energi. Kvantetilstandene er gitt av tilstandene til bølgefunksjonen. $\epsilon d\epsilon$ = antallet tilstander med tilstandsnummer mellom n og n+dn i positiv kvadrant. **$D(n)dn = D(\epsilon)d\epsilon$**

1D: $D(n)dn = dn$
2D: $D(n)dn = 2\pi n dn = \pi n dn$
3D: $D(n)dn = 2 \cdot 4\pi n^2 dn = \pi n^2 dn$

Energien $\epsilon(n)$ er bestemt av kvante. partikkel i en bokse $n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$

HO: $\epsilon(n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$
Relativistiske partikler: $\epsilon(n) = hf = \hbar c n / 2L$
For fermioner må tilstandene $D(n)$ ganges med 2 fordi det er to elektroner per energinivå (spin). For Fotoner må $D(n)$ ganges med 2 for de transversale polarisasjonene av de elektromagnetiske bølgene. Fononer må ganges med 3 for polarisasjon. Vi kan finne tilstandstettheten om vi har en av disse to integralene for gjennomsnittlig energi og gjennomsnittlig antall partikler:

$$N = \int_0^\epsilon F D(\epsilon) d\epsilon \quad \text{eller} \quad U = \int_0^\epsilon F g(\epsilon) d\epsilon$$

og deretter gjennomføre et variabelskifte.
For å finne ut hvor mange tilstander det er mellom to energier så integrerer man opp intervallet. Antall i en elektrongass:
 $N = \int_0^{\epsilon_F} F g(\epsilon) d\epsilon$ ved $T = 0$
 $N = \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) n_F d\epsilon$ Enhver T, der $\mu(T) \neq \epsilon_F$
 $U = N\epsilon = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon g(\epsilon) \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1} d\epsilon$

Degenererte Fermi gasser

Ved T = 0 blir Fermi-Dirac distribusjonen en step-funksjon. Alle en-partikkel tilstander med energi mindre enn μ er okkupert, og alle tilstander med energi større er uokkupert, en slik gass kalles **Degenerert**. μ kalles i denne konteksten for Fermi energien

$$\epsilon_F = \mu(T = 0) = \frac{h^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8mL^2} = \frac{h^2 n_{max}^2}{8mL^2} = \frac{h^2 N^2}{32mL^2}$$

S = 0 når alle elektronene er pakket ned i de laveste energitilstandene. $N = 2 \times \text{volum} \times \text{octantsfære} = \frac{\pi n_{max}^3}{3}$, en Intensiv størrelse.

$$U = 2 \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \epsilon(\vec{n}) = 2 \int \int \int \epsilon(\vec{n}) dn_x dn_y dn_z$$
$$= 2 \int_0^{n_{max}} dn \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\pi/2} d\phi n^2 \sin\theta \epsilon(n) = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

$$U(T, V) = \int_0^\infty \epsilon d\epsilon D(\epsilon) \frac{\epsilon}{\epsilon \beta \epsilon - 1} = 8\pi^5 (kT)^4 / 15 (hc)^3$$

$$N(T,V) = \frac{8\pi V}{(hc)^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{e^2}{e^{\beta\epsilon} - 1}$$

$$V/N \ll v_Q \quad \text{er ekvivalent med} \quad kT \ll \epsilon_F$$

Fermi temperatur $T_F = \epsilon_F/k$
Degenrasjonstrykket $P = 2N\epsilon_F/5V = \frac{2U}{3V}$

Bulk modulus $B = \frac{10U}{9V}$

For små men ikke null temperaturer:

$$U = \frac{3}{8}N\epsilon_F + \frac{\pi^2}{4}N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F}, \quad C_V = \frac{\pi^2 N k^2 T}{2\epsilon_F}$$

Termiske bad: U(T), P(V,T)-fastholdt T. System+Termisk bad = isolert system. Partisjonsfunksjonen bestemmer det termodynamiske potensialet som er minimert for gitt T,V og N: Hemholtz frie energi har en tendens til å minke for systemer i termiske bad. Når F er minimum er systemet i likevekt.
Frie energier som en kraft mot likevekt System i kontakt med reservoar er $dS_{total} = dS + dS_R = -\frac{1}{T}dF$.
For fastholdt T,V og N er en økning i den totale entropien av universet det samme som en minkning i hemholtz frie energi av systemet . Så vi kan glemme reservoaret og gjøre det vi kan for å minimere F.
Før et fastholdt T,N og P vil Gibbs frie energi være minimer . Når et system taper energi, vinner miljøet og entropien til miljøet øker. Systemets U og V ønsker å minke, S ønsker å øke.
Isolerte systemer <i>U is fixed, S(U), T, P(V, T)</i>
Ω(U,V, N) teller alle like sannsynlige tilgjengelige mikrotilstander og entropien er maksimum for likevektstilstanden dS = 0. Termodynamisk identitet for S: $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ Entropien har en tendens til å øke. I likevekt entropien det termiske potensialet i systemet, og betingelsen for likevekt er atentropien er i likevekt.

Ideell gass : Approximasjonen antar at hver gaspartikkel er punktpartikler (kun har translasjonel frihetsgrad), og har perfekte elastiske kollisjoner(svake bånd mellom partiklene). Holder når trykket ikke er for høy og temperaturen ikke for lav. $\bar{K} = \frac{3}{2}kT$. Ideelle gasslov $PV = nRT = NkT$
Multiplisiteten for N partikler:

$$Monoatomisk: \quad \Omega_N = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^3N} \frac{2\pi^{3N/2}}{(3N/2-1)!} (\sqrt{2mU})^{3N-1}$$

Interagerende $\Omega = [f(N)]^2 (V_A V_B)^N (U_A U_B)^{3N/2}$
Eks ved isotermisk eller fri ekspansjon ($\Delta U = 0 + 0$), $\Delta S = NK \ln V_F/V_i$

$$\text{Monoatomisk ideell gass: } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N,V} \left(\frac{\frac{3}{2}Nk}{U}\right)$$

BS:	Ideell gass i termisk bad (Høy T-klassiske grensen)
$Z_1 = Z_{tr} Z_{int} = \sum_{tr} e^{-E_{tr}\beta} \sum_{int} e^{-E_{int}\beta}$ Molekylet i en endimensjonal boks har stående bølger:	
$\lambda_n = \frac{2L}{n}$ (n=1,2,3,..)	$p_n = h/\lambda_n = hn/2L$
$E = p^2/2m = \hbar^2 n^2/8mL^2$	
$Z_{1d} = \sum_n e^{-\frac{\beta \hbar^2 n^2}{8mL^2}} = \int_0^\infty e^{-\frac{\beta \hbar^2 n^2}{8mL^2}} dn = \frac{L}{l_q}$	
kvantelengden $l_q = h/\sqrt{(2\pi mkT)}$ og $\frac{V}{v_q} = \frac{L_x L_y L_z}{l_q^3 Q^1 Q^1 Q^1}$	
$Z_{1,3D} = \frac{V Z_{int}}{v_q}$. Partisjonsfunk. for N-partiklkgass	

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V Z_{int}}{v_q} \right)^N$$

$$\ln Z = N[\ln V + \ln Z_{int} - \ln N - \ln v_q + 1]$$

Predikasjoner

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = U_{int} + \frac{3}{2} NkT$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U_{int}}{\partial T} + \frac{3}{2} NkT$$

$$F = -nKT[\ln(V/Nv_q) + 1] + F_{int}$$

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

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = NKT[\ln(V/Nv_q) + 5/2] - \frac{\partial f_{int}}{\partial T}$$

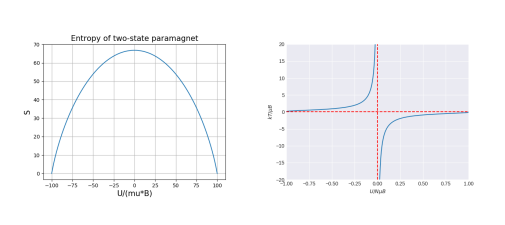
$$\mu = -\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT \ln(V Z_{int}/Nv_q) \quad \textit{Sackur-Tetrode Entropi av monoatomisk ideell gass}$$

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi MU}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right) + \frac{5}{2} \right] = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{Nv_q} \right) + 5/2 \right]$$

Ideell gass i kontakt med et termisk bad: P(S) = $\frac{1}{Z_1(T)} e^{-\beta E_S}$, BD for avg n (okkupasjonsnummer) i en gitt energi tilstand: $\langle N_s \rangle = NP(s) = e^{-\beta(E_S - \mu)}$ Monoatomiske ideelle gasser har ingen inden frihetsgrader.
--

Einstein Solid: Modellerer faststoff som en samling N identiske oscillatorer som deler q (kvantifiserte) energienheter. Vi kan beregne multiplisiteten til systemet ved å se på det som et totilstands-system, der vi har N-1 grenser mellom oscillatorene, og q energienheter er mellom de to tilstandene. o ooo oooo
$\Omega(N_{\uparrow}) = \binom{q+N-1}{q} = \frac{(q+N-1)!}{q!(N-1)!}$
Interagerende solids: $\Omega_{tot}(N_A, N_B, q_A, q_B) = \Omega_A(N_A, q_A) \Omega_B(N_B, q_B)$. Vil tendere mot konfigurasjonen som maksimerer Ω_{tot} . For veldig store systemer kan vi anta at systemet er i den mest sannsynlige makrotilstanden. Store Einstein solid: Høyttemp-grensen $q \gg N$
$\frac{(q+N)!}{q!(N)!} \rightarrow \Omega(N,q) \approx e^N \ln(q/N) e^N = \left(\frac{eq}{N}\right)^N$
Når to store Einsteinsolids interagerer kan vi omformulere uttrykket $E = \Omega_{max} e^{-N(2x/q)^2}$.
$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{NK}{U}$
Paramagnet: Et system av N partikler, der partikklene (dipoler) opplinjer seg parallelt med et eksternt magnetfelt. $N = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$. Systemet har totalt 2^N unike konfigursdjoner.
$\Omega(N_{\uparrow}) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \frac{N}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!}$
$U = \mu B(N_{\downarrow} - N_{\uparrow}) = \mu B(N - 2N_{\uparrow})$
$M = \mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = -\frac{U}{2}$ Magnetisering

Consider the three regions: $U < 0$, $N_{\uparrow} > N_{\downarrow}$: Positive entropy/energy graph, with positive, and increasing, positive temperature. $U = 0$, $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$: Constant entropy/energy graph, infinite temperature. $U > 0$, $N_{\uparrow} < N_{\downarrow}$: Negative entropy/energy graph, negative, and increasing temperature.



$$Entropy/Energy and Temperature/Energy.$$

$$S/k = N \ln N - N_{\uparrow} \ln N_{\uparrow} - (N - N_{\uparrow}) \ln(N - N_{\uparrow})$$

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,B} = \frac{k}{2\mu B} \ln \left(\frac{N - U/\mu B}{N + U/\mu B} \right)$$

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

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

$$C_B = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,B} = NK \frac{(\mu B/kT)^2}{\cosh^2(\mu B/kT)}$$

$$Elektronisk totilstands paramagnet: \mu_b = eh/4\pi m_e = 5.788e - 5 \text{ eV/T} \quad M \approx N\mu^2 B/kT \text{ n\aa } \mu B \ll kT. \text{ Curies lov } M \propto 1/T$$

$$Z = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} = 2 \cosh(\beta\mu B) \quad \mu_z = \mu P_{\uparrow} - \mu P_{\downarrow}$$

$$\bar{E} = -\mu B(P_{\uparrow} - P_{\downarrow}) = -\mu B \tanh(\beta\mu B) = -\frac{1}{z} \frac{\partial Z}{\partial x}$$

Makrotilstand: En samling av mikrotilstander som har en utvalgt egenskap felles, som en partikkel figurasjon, en gitt temperatur, energi eller totalt spin.
Mikrotilstand: En helt unik konfigurasjon av systemet, distangerbar fra enhver annen mikrotilstand.
Multiplisitet: Antallet mikrotilstander i en gitt makrotilstand
Frihetsgrader En dimensjon der partiklen kan lagre energi. Translasjonel, rotasjon (medium temp.), vib ved $T \approx 300K$. Mo: f = 3 (trans), Di: f = 5 (2rot), Poly: f = 6(3rot). f = 2 fra vibrasjon ved høy T.
Reversibel: Prosess som ikke skaper ny entropi. En kvasistatisk prosess kan være irreversibel, men reversible prosesser er kvasistatiske slik at $W = -PAV$ Eksempel på en reversibel prosess er sakte kompresjon av gass. Dersom prosessen er kvasistatisk kan vi i $dU = Q + W$ identifisere $Q = TdS$ og $W = -PdV$
Irreversibel prosess: Prosess som skaper ny entropi. Et eksempel er den spontane strømmen av varme fra et varmt objekt til et kaldt, da dette fører til at den totale entropien øker
Varmekapasitet: Varmen som trengs for å gå fra T_i til T_f
Isokorisk: Konstant volum, $V = 0$
Isobarisk: Konstant trykk, $Q = C_P dT \rightarrow (\Delta S)_P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT$
Isotermisk: $\Delta S = Q_{rev}/T$ Adiabatisk: $\Delta Q = 0$
Isentropisk: Adiabatisk + kvasistatisk (ds = 0 og reversibel)

- Def. temperatur: A er i likevekt med B, system B er i likevekt med C \rightarrow A er i likevekt med C.
- $\Delta U = Q + W$
- $\Delta S \geq 0$
- Fikserer entropien i det abs. nullpunkt $T = 0K$

<i>Konstanter</i> R = 8.31 J/mol·K $N_A = 6.02 \times 10^{23} = N/n$ $k = R/N_A = 1.381 \times 10^{-23} J/K$
Sirkel: $O = \pi r^2$, $A = 2\pi r$ Sfære: $A = 4\pi r^2$, $V = 4\pi r^3/3$
Temperaturkonverteringsskalaer $T_C = T_K - 273.15$, $T_C = (T_F - 32) \times 5/9$ $T_F = T_K \times 9/5 - 459.67$
Dulong and Petit: $c = fR/m_{molar}$ Latent varme: $L = Q/m$
Saha likningen: $\frac{kT}{F_e v_q} e^{-I/kT}$
Ser man på spin får man en degenrasjonsgrad 2 slik at $z_{int} = \sum_e g(e) e^{-\epsilon e/kT} = 2$.

Fordelinger og terningkast
Kaster en sekssidet terning 8 ganger. Hva er sannsynligheten for å få 6 på terningen 4 ganger? Du må få noe annet en 6 fire av gangene, en mulighet er P(1,1,1,1,0,0,0,0) = $p^4(1 - p^4)$. Siden dette ikke er den eneste muligheten må vi summere sannsynligheten for alle mulige seksever av kast som gir fire 6'ere. Alle disse mikrotilstandene har samme sannynlighet. Antallet mikrotilstander er lik antallet måter du kan velge 4 av
8. $P = \binom{8}{4} p^4 (1 - p)^4 = \left(8\right) \left(\frac{1}{6}\right)^4 \left(\frac{5}{6}\right)^4$. Palett har vi for

to einstein krystaller A og B at $Z = \binom{N}{N_A} z_A^{N_A} z_B^{N_B}$
Maxwell-speed 2D: For low speeds, the degeneracy level $(2\pi v \text{ VS } 4\pi v^2)$ is dominating over the Boltzmann factor, so the Maxwell distribution increases linearly with speed in 2D, while in the 3D case it scales quadrati- cally with the speed (that is, it rises slower than in 2D for low speeds). As we go to higher speed, the Boltzmann factor will eventually dominate the degeneracy factor (at a somewhat higher speed in 3D compared to 2D), and both distributions will fall to zero following a negative

$$\text{exponential behavior} \quad \textbf{Fermigass 2D:} \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

Fermienergien er energien av det høyeste, fylte energinivået for et fermion i en gas ve T = 0K, i.e. Fermionene setter seg inn i det lavest fylte nivået og gir oss en kvart-sirkel med radius n_{max} i et todimensjonalt n-space. Totalt antall fermioner i systemet er $N = \pi n_{max}^2/4$ ink spin $\rightarrow \epsilon_F = \frac{\hbar^2}{8mA} \left(\frac{2N}{\pi}\right)$

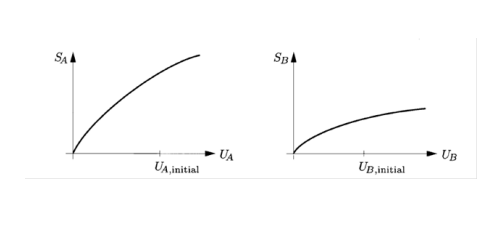
$$U = 2 \int_0^{n_{max}} dn \int_0^{\pi/2} d\phi \langle \tilde{n} \rangle = N\epsilon_F/2.$$

Formelen for tilstandstettheten hvis vi har en av to integraler $N = \int_0^F d\epsilon$ eller $U = \int_0^F g(\epsilon) \epsilon d\epsilon$. Vi utnytter her U og gjør et variabelskifte $U = \pi \int_0^{n_{max}} n \frac{\hbar^2 n^2}{8mA} dn = \pi \int_0^{\epsilon_F} \frac{4mA}{h^2} \epsilon d\epsilon \rightarrow g(\epsilon) = \frac{4\pi mA}{h^2} = \frac{N}{\epsilon_F}$

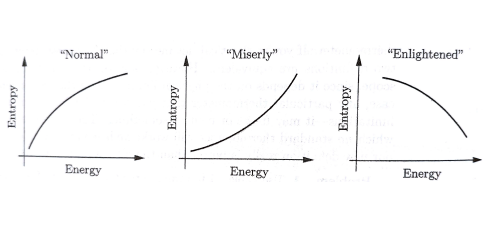
Viktige lover: **Klassiske grensen** Når kvantestatistikk går over i klassisk boltzmannstatistikk. i.e. $Z_1 \gg N$ eller $(\epsilon - \mu)/kT \gg 1 \rightarrow \mu \ll -kT$. **Predikasjon av varmekapasitet:** (i) Bruke kvantemekanikk og kombinatorik for å finne Ω(U, V, N). (ii) Ta logaritmen og finn S. (iii) Deriver S med hensyn på U og finn T. (iv) Løs for U(T). (v) Deriver U(T) for å finne C_V . For å måle entropien gjør trinn 5-3 i revers.

Fundamentale antakelsen i statistisk mekanikk: I et isolert system i termisk likevekt er alle tilgjengelige mikrotilstander like sannsynlige. **Lov for økning i multiplisitet:** Varne er en sannsynlighets-drevet fenomen, den spontane strømmen av energi stopper når systemet er i, eller veldig nære, den mest sannsynlige mikrotilstanden. **Termodynamiske grensen** Grensen der systemet blir uendelig stort, så da enhver målbær fluktuasjon bort fra den mest sannsynlige makrotilstanden aldri inntreffer.

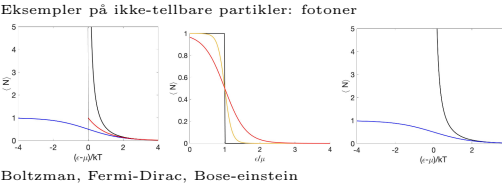
Tillegg om temperaturer According to the second law, when two systems are in thermal equilibrium, their entropies are maximiced. Systems must therefore have their most probable macrostate when their temperatures are equal. We introduce the definition of temperature T^{-1} The temperature is the inverse of how much energy is needed. To raise the entropy. Since systems always try to maximize their total entropy, a system with a higher temperature (shallower entropy/energy graph, entropy doesnt increase that much for each energy unit) will give away energy to a system of lower temperature (steeper entropy/energy graph, entropy increases more for each unit of energy given).



B has a shallower entropy/energy graph(higher temperature), and the total system will gain entropy if it gives away energy to A



Systems usually have a logarithmic looking entropy/energy graph, but it might also be exponential, meaning the temperature and willingness to give up energy decreases as it gains more energy.



Boltzman, Fermi-Dirac, Bose-einstein
P robability of the system being in a given microstate is proportional to the probability that the reservoir is in any state that accomodate that particular microstate (hence the total number of microstates of the thermal bath corresponding to a given system's microstate)
Utleidning av adiabatisk likning: $dU = W = -PdV$, $dU = \frac{f}{2} Nk dT \rightarrow \frac{f}{2} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$ ved ideell gasslov. i.e. $\frac{f}{2} \ln \frac{T_f}{T_i} = -\ln \frac{V_f}{V_i} \rightarrow V_f T_f^{f/2} = V_i T_i^{f/2}$ = $V_i T_i^{f/2} = V_i T_i^{f/2}$ som mer kompakt $V T f/2 =$
konstant. kan skrives som $V^{\gamma} P = const$. Adiabatens PV kurve starter på en lav temp isoterm og slutter på en høy-temp isoterm.

Svartlegeme stråling Ultrafiolette katastrofen: klassisk teori impliserte at den totale termiske energien burde være uendelig, eksperimenter viste at det ikke var slik. Løsningen var kvantifisering av energi (0,hf,2hf,..)
$Z = 1 + e^{-\beta hf} + e^{-2\beta hf} + .. = \frac{1}{1 - e^{-\beta hf}}$
$E = \frac{hf}{e^{\hbar f/kT} - 1} \quad \bar{n} Pl = \frac{1}{e^{\hbar f/kT} - 1}$
$\bar{n} Pl$ er gjennomsnittelig antall enheter av energi i oscillatoren. <i>Fotoner:</i> Enhetene av energi i det elektromagnetiske feltet. De er bosoner, og antallet i hver mode er gitt av \bar{n}_{BE} med $\epsilon = \hbar f$ og $\mu = 0$. Summen over alle singel-partikkel tilstand. Totalt antall fotoner i boksen: Totalt energi av alle fotonene: $\epsilon = pc = \hbar c n/2L \rightarrow U = 2 \sum_x \sum_y \sum_z \epsilon \bar{n}_Pl(\epsilon) = \int_0^\infty dn \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\pi/2} d\phi n^2 \sin \phi \frac{\hbar c n}{L} \frac{\hbar c n/2LkT - 1}$
Planc spektret: Energi tetthet per enhet fotonenergi, eller spekteret av fotoner: $u(\epsilon) = \frac{8\pi}{(hc)^3} \frac{\epsilon^3}{e^{\epsilon/kT} - 1}$.
Tot U per enhet volum: $\frac{U}{V} = \frac{8\pi(kT)^4}{(hc)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx$
Wiens lov: Høyere T har en tendens til å gi høyere fotonenergi
Tot energitetthet: $\frac{U}{V} = \frac{8\pi^5(kT)^4}{15(hc)^3}$, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = 4aT^3$
$S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' = \frac{4}{3} aT^3$, $a = 8\pi^5 k^4 V/15(hc)^3$
$F = U - TS = -U/3$, $P = \bar{U}/3V$