

Begreper

Isoterm: $dT = 0$, **Isobar:** $dP = 0$, **Isochor:** $dV = 0$
Adiabat: $\delta Q = 0$, **Isentropisk:** $dS = 0$
Kvasistatisk: Indre likevekt, slik at trykk og temperatur er posisjonsuavhengig (uniforme) i hele systemet.
Reversibel: Gjøres i ekvilibrium ($dS = 0$).
Irreversibel: Universets totale entropi øker $dS > \delta Q/T$.
Spesifikk: Per masse av stoffet i.e. Spesifikk varmekapasitet $c = C/m$.

Termodynamikkens lover

- 0. lov:** Termisk likevekt er en transitiv relasjon.
- 1. lov:** $\Delta U = Q + W$ der Q er varme *tilført* systemet og W er arbeid gjort *på* systemet. For en kvasistatisk ekspansjon/kompressjon er dette lik $dU = \delta Q - PdV$.
- 2. lov:** $\Delta S \geq 0$ hvis systemet er lukket (Planck). Varme kan ikke gå fra et kaldere til et varmere legeme uten også en annen forandring. (Calusius)
- 3. lov:** Entropien er 0 når temperaturen er 0K.

Termodynamiske identiteter

Helmholtz frie energi: $F = U - TS$
Entalpi: $H = U + PV$
Gibbs frie energi: $G = U + PV - TS = H - TS = F + PV$
Storkanonisk potensial: $\Phi = U - TS - \mu N = F - \mu N$.

$dU = TdS - PdV + \mu dN$ (mikrokanonisk)

$dF = -SdT - PdV + \mu dN$ (kanonisk)

$dH = TdS + VdP + \mu dN$

$dG = -SdT + VdP + \mu dN$

$d\Phi = -SdT - PdV - Nd\mu$ (storkanonisk)

Størrelser

Ekstensiv: Avhenger av stoffmengden:
 $U, V, N, S, H, F, G, m, \dots$
Intensiv: Uavhengig av stoffmengden:
 T, P, μ, ρ, \dots

$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$ (indre energi)

$F = -kT \ln Z$ (Helmholtz frie energi)

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$ (varmekapasitet)

$C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,N}$ (varmekapasitet)

Ensembler

Mikrokanonisk NVE-konst

Sannsynlighet: $P = 1/\Omega$ der Ω er antall mikrotilstander, Makrotilstander: $U(S, V, N)$. Entropien blir da $S = k \ln \Omega \rightarrow S_{\max}$ mot likevekt.

Kanonisk NVT-konst

Sannsynlighet: $P_s = e^{\frac{F-E_s}{kT}} = e^{\frac{F}{kT}} e^{\frac{-E_s}{kT}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\frac{-E_s}{kT}}$, Makrotilstand: $F(T, V, N)$. Systemet kan utveksle temperatur med omgivelsene og når likevekt når entropi er maksimal og $F = U - TS$ er minimal.

Storkanonisk μVT -konst

Sannsynlighet: $P_s = e^{\frac{\mu N_s - E_s}{kT}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{\frac{\mu N_s - E_s}{kT}}$, Makrotilstand: $\Phi(T, V, N)$. Med $\mathcal{Z} = \sum_s e^{\frac{\mu N_s - E_s}{kT}}$. Beskriver tilstander i et system som er i termisk og kjemisk likevekt med omgivelsene. Når V

er konstant vil det storkanoniske ensemble søke minimalt ”storpotensial” $\Phi = U - TS - \mu N = F - \mu N$.

Andre ensembler

Isoterm-isobar NPT-konst \Rightarrow Gibbs frie energi bevart.
Isoentalpisk-isobar NPH-konst \Rightarrow Entalpi bevart.

Vekselvirkninger

Termisk vekselvirkning utveksler U og utjevner T
Mekanisk vekselvirkning utveksler V og utjevner P
Diffusiv vekselvirkning utveksler N og utjevner μ

Sannsynlighet

Åtte kast av en sekssidet terning kan gi fire firere på $\binom{8}{4} P(4)^4 P(-4)^4$ måter

Stirlings tilnærming

For store N er $N! \sim \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N$ for enda større N er $\ln N! \sim N \ln N - N$

Ekvipartisjon

(Gjelder kun når energien utelukkende avhenger av kvadratiske frihetsgrader)
Hver kvadratiske frihetsgrad bidrar til en indre energi per partikkel lik $\frac{1}{2}kT$. For f frihetsgrader er da $U = \frac{f}{2}NkT$.

Entropi

$$S = -k \sum_s P_s \ln P_s = k \ln \Omega$$

$dS = \delta Q/T$ En økning i entropien til et system medfører en varmeabsorbsjon δQ fra systemets omgivelser.
At entropi ikke er ekstensiv kan føre til problemer som *Gibbs paradoks* – Et lukket system kan få mindre entropi (kræsj med II. lov).

Blandingsentropi

Dersom N_A A-partikler og N_B B-partikler blandes skaper dette en entropiendring $\Delta S_{\text{mix}} = k \ln \Omega_{\text{mix}}$ der Ω_{mix} er antall måter å arrangere N_A A-partikler og N_B B-partikler. Dersom de to typene er identiske partikler blir $\Omega_{\text{mix}} = \binom{N_A + N_B}{N_A}$.

Adiabatlikning

For en ideell gass er $PV^\gamma = \text{konstant}$, der $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{f+2}{f}$ dersom prosessen er reversibel. Generelt er en adiabat gitt av $\delta Q = 0$ som betyr at $dU = \delta W = -PdV$.

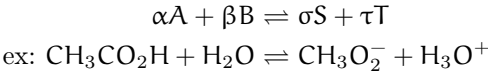
Varmekapasiteter

Termisk og termodynamisk Likevekt

Når ingen varmeoverføring finner sted mellom systemene selv om det er mulig. Systemer i **termodynamisk likevekt** er alltid i termisk likevekt, men ikke alltid omvendt. Termodynamisk likevekt er når det relevante termodynamiske potensialet (F, H, G, Φ, \dots) er minimalt, eller når entropi S er maksimal (mikrokanonisk).

Kjemisk Likevekt

Dersom



er den kjemisk reaksjon er likevektskravet gitt av

$$\alpha \mu_A + \beta \mu_B = \sigma \mu_S + \tau \mu_T$$

Ideell gass

$$\begin{aligned} NKT &= PV \\ VT^{f/2} &= \text{konstant} \\ PV^\gamma &= \text{konstant}, \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f} \\ C_p - C_v &= Nk \end{aligned}$$

Varmemaskiner

Effektivitet $e = \frac{W_{\text{ut}}}{Q_{\text{inn}}} = 1 - \frac{Q_{\text{ut}}}{Q_{\text{inn}}}$ der $Q < 0$ er Q_{ut} og $Q > 0$ er Q_{inn} . En **Carnotsyklus** har $e = 1 - \frac{T_c}{T_h}$.

Partisjonsfunksjonen

$$\begin{aligned} Z &= \sum_s \exp(-\beta E_s) = \sum_{\mathbf{U}} \Omega(\mathbf{U}) e^{-\mathbf{U}/kT} \\ &= \int d^N \mathbf{x} d^N \mathbf{p} \exp(-\beta E) \\ Z_1 &= Z_e Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} Z_{\text{trans}} \end{aligned}$$

For uavhengige systemer A og B (ublandet) er den totale partisjonsfunksjonen et produkt $Z = Z_A Z_B$. For N adskillelige systemer er $Z_N = Z^N$ og for adskillelige er $Z_N = Z^N/N!$.

Maxwell-relasjoner

Hvis en funksjon $F : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ har kontinuerlige partiellderiverte i et punkt **a** er

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial B \partial A}\right)_{\mathbf{a}} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial A \partial B}\right)_{\mathbf{a}}$$

Det betyr for eksempel at

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}$$

Fri energi som driv mot likevekt

Gibbs frie energi og kjemisk potensial

Fortegnet for ΔG avgjør om prosessen kan skje spontant eller ikke. Kjemisk potensial

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

er energiendringen ved å legge til én partikkel til systemet.

Damptrykk

Damptrykk er trykket i faselikevekt. Da må $\mu_1 = \mu_2$ for de to fasene.

Sackur–Tetrode

Entropien i en ideell, monoatomisk, klassisk gass som tar hensyn til kvanteeffekter er

$$S = kN \left(\ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \right)$$

Clausius-Clapeyron

For damptrykket gjelder

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_s}{V_g - V_s} = \frac{L}{T\delta v} = \frac{\delta s}{\delta v}$$

med $Q = T\delta S = T(S_g - S_s) = L$ er den **latente varmen** eller **smeltevarmen**. s og v er henholdsvis entropi per partikkel S/N og volum per partikkel V/N .

Liouvilles teorem

”Tettheten i faserommet er konstant”. Hvis posisjonene blir tvunget til et mindre intervall må altså bevegelsesmengdene få et større intervall.

Tilstandstetthet

Vi har $D(\epsilon)d\epsilon = D(n)dn = dN$ der $D(n) = 2$ er typisk for fermioner.

$$D(\epsilon) = \frac{dN}{d\epsilon} = \left(\frac{d\epsilon}{dn}\right)^{-1} \frac{dN}{dn}$$

Bosoner/fermioner/klassisk

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{fermion}} &= \frac{g!}{N!(g-N)!} \text{ med } N \leq g \\ \Omega_{\text{boson}} &= \frac{(g+N-1)!}{N!(g-1)!} \\ \Omega_{\text{boltzmann}} &= \frac{g^N}{N!} \end{aligned}$$

der det kan vises at $\Omega_{\text{fermion}} < \Omega_{\text{boltzmann}} < \Omega_{\text{boson}}$.

Boltzmannpartikler

For $\mu = -kT \ln(Z_1/N)$ følger det at

$$\bar{n}_{\text{Boltz}} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}}}$$

som går mot 0 når $\epsilon \rightarrow \infty$ og lik 1 for $\epsilon = \mu$.

Fermi-Dirac

Antallstetthet til fermioner. Hver energi har bare to mulige tilstander: ”okkupert” eller ”uokkupert”. Det gir $Z_G = 1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$. Fordelingen er da $\bar{n}_{\text{FD}} = \sum_s n_s P_s$,

$$\bar{n}_{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}$$

Siden $\lim_{T \rightarrow 0} \bar{n}_{\text{FD}} = \mathbb{I}_{\{\epsilon < \mu(0)\}}(\epsilon)$ kaller vi $\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \epsilon_F$ for **fermi-energien**. Kravet som bestemmer μ blir

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty D(\epsilon) \bar{n}_{\text{FD}} d\epsilon \text{ (bestemmer } \mu) \\ N &= \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon \text{ (bestemmer } \epsilon_F \text{ eller } N) \end{aligned}$$

Hvis fermi-gassen har så lav temperatur at $\bar{n}_{\text{FD}} \approx \mathbb{I}_{\{\epsilon < \epsilon_F\}}(\epsilon)$ kalles gassen **degenerert**. Temperaturen $T = \epsilon_F/k$ kalles da **fermi-temperaturen**. Hvis vi antar $T \ll T_F$ finner vi ved sommerfeldt-utviklingen:

$$\frac{\mu}{\epsilon_F} \approx 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2.$$

Bose-Einstein

Alle $n \geqslant 0$ er tillatt. Da er $\epsilon_n = n\epsilon$ og $N_n = n$, slik at $Z = \sum_{n=0}^\infty e^{-n\beta(\epsilon-\mu)}$ og derfor

$$\overline{n}_{\text{BE}} = \sum_{n=0}^\infty n P(n) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} - 1}$$

som går mot ∞ når $\epsilon \rightarrow \mu$ ovenfra.

Bose-Einstein kondensasjon

Planck-fordelingen for fotongass

Dersom en beholder med volum V fylles med e.m. stråling i likevekt med temperatur T kan vi beskrive strålingen med frekvensene $f_{\text{osc}} = c/\lambda = cn/sL$ for $n \in \mathbb{N}$ og energier $\epsilon_n = nhf$ for $n \in \mathbb{Z}^+$. Planck-fordelingen gir da en fordeling

$$\overline{n}_{\text{Planck}} = \langle E \rangle / hf = \frac{1}{e^{hf/kT} - 1} = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1}$$

Med energiene $\epsilon(n) = \frac{hcn}{2L} = \frac{hcn}{2V^{\frac{1}{3}}}$ der $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ og to mulige polariseringer følger det at

$$\begin{aligned} U &= \int_{\text{n-space}} \epsilon(n) g(n) \overline{n}_{\text{Planck}} d^3n \\ &= \int_0^\infty \frac{hcn}{2V^{\frac{1}{3}}} \pi n^2 \frac{dn}{e^{\epsilon(n)/kT} - 1}. \end{aligned}$$

Ved variabelskifte til ϵ gir dette det såkalte **Plack spekteret**

$$u_\epsilon(T) = \frac{8\pi}{(hc)^3} \frac{\epsilon^3}{e^{\epsilon/kT} - 1}$$

og siden $\lambda = hc/\epsilon$ må den energitettheten som funksjon av bølglengde være gitt av

$$u_\lambda(T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}.$$

Stefans lov

Ut av et hull i en sort boks ved temperatur T fylt med elektromagnetisk stråling kan det unnslippe en fluks

$$F = \frac{2\pi^5 k^4 T^4}{15 h^3 c^2} = \sigma T^4, \sigma \approx 5.67 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$$

Taylor

$$\begin{aligned} \ln(1+x) &= x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \mathcal{O}(x^4) \\ \sqrt{1+x} &= 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \frac{1}{16}x^3 + \mathcal{O}(x^4) \\ x^x &= 1 + x \ln x + \frac{1}{2}x^2 \ln^2 x + \frac{1}{6}x^3 \ln^3 x + \mathcal{O}(x^4) \end{aligned}$$