1 Energi i termofysikk

1.1 Ideell gass

For lav-tetthets gasser gjelder

$$PV = NkT = nRT$$

1.2 Ekvipartisjon av energi

Gjelder for alle energiformer der formelen er en kvadratisk funksjon av koordinat- eller hastighetskomponent. Dersom det i et system er N molekyler med f frihetsgrader hver, ingen ikke-kvadratiske temperaturavhengige former for energi er den midlere (totale for store N) termiske energien gitt ved

$$U_{\text{termisk}} = Nf\frac{1}{2}kT$$

Tar ikke hensyn til for eksempel hvileenergi, så tryggest å bruke for endringer i energi med endringer i temperatur, og unngå tilfeller med faseoverganger eller andre reaksjoner der kjemiske bindinger frigjør/krever energi.

1.2.1 Telling av frihetsgrader

Telling av frihetsgrader. Monoatomisk gass: Kun translasjonell bevegelse i tre dimensjoner gir frihetsgrader, så $f = 3$. Diatomisk gass: Translasjonell bevegelse i 3D + rotasjon om to akser (aksen gjennom lengden av molekylet teller ikke pga. kvantemekanikk), så $f = 5$. Polyatomiske molekyler kan som regel roteres om tre akser, som gir det siste rotasjonsbidraget. Vibrasjon gir både kinetisk og potensiell energi bidrag, altså øker frihetsgraden med to. Ved romtemperatur bidrar ikke vibrasjon til termisk energi, ved høyere temperaturer kommer dette bidraget inn.

I et fast stoff kan atomer vibrere i tre ortogonale retninger, som gir 6 frihetsgrader. Noen av disse kan "fryses ut" ved romtemperatur. Væsker er som regel mer kompliserte, ekvipartisjonsteoremet gjelder for translasjonell bevegelse, men ikke for andre bidrag siden de er ikke-kvadratiske.

1.3 Varme og arbeid

Overføringer av energi klassifiseres på to måter:
Varme: overføring av energi fra et objekt til et annet på grunn av innbyrdes forskjell i temperatur. Ledning (molekylær kontakt), konveksjon (bevegelse av områder av gass/væske) og elektromagnetisk stråling.
Arbeid er enhver annen overføring av energi inn eller ut av et system.
Endringen i energi for et system er summen av varme og arbeid (termodynamikkens første lov)

$$\Delta U = Q + W$$

1.4 Kompresjonsarbeid

Arbeid som behøves for å redusere et volum av gass (trykk P) ΔV ved **kvasistatisk** kompresjon (gassen rekker hele tiden å justere til likevekt).

$$W = -P\Delta V \quad (\text{ved } P \neq P(V)) \qquad W = -\int_{V_i}^{V_f} P(V)\mathrm{d}V \quad (\text{ved } P = P(V))$$

To idealiserte kompresjonstyper for ideell gass: **isotermal kompresjon** (så sakte at temperatur i gassen er uendret) og **adiabatisk kompresjon** (så kjapp at ingen varme slipper ut av systemet i prosessen).
Isotermal kompresjon: Kvasistatisk, så

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} P\mathrm{d}V = -NkT\int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V}\mathrm{d}V = NkT\ln\frac{V_i}{V_f}$$

Samme energi slipper ut ved varme (vises med første lov).
Adiabatisk kompresjon: Ingen varme unnslipper, $\Delta U = Q + W = W$. Bruk ekvipartisjon $\mathrm{d}U = \frac{f}{2}Nk\mathrm{d}T$ og kvasistatisk kompresjon, bruk ideell gass lov for trykket og løs separabel difflign. Får (med $\gamma = f(f+2)$)

$$VT^{f/2} = \text{constant} \overset{\text{Ideell gass lov}}{\Longrightarrow} V^{\gamma}P = \text{constant}$$

1.5 Varmekapasiteter

Varmekapasitet defineres som $C = Q/\Delta T$ (varme per grad temperaturøkning). Tvetydig, avhenger av omstendigheter (mengde stoff/gass, arbeid osv.). Derfor har man varmekapasitet med $W = 0$ (som regel er V da konstant, ingen kompressjon):

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

Ofte ekspanderer gasser når de varmes opp, da tapes energi ved arbeid på omgivelsene. Dersom det er konstant trykk i omgivelsene er

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

Latent varme: Ved faseoverganger øker ikke temperaturen ved tilførsel av energi. Da er varmekapasiteten per def uendelig: $C = Q/\Delta T = Q/0 = \infty$. Energien som kreves for å fullføre faseoverangen kalles den latente varmen $L = Q/m$, og er varmen per masse som kreves.
Entalpi: Entalpi er energien til et system + ekspansjonsarbeidet som krevdes for å putte det i det systemet det er i: $H = U + PV$. Observer at $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$.

1.6 Prosesshastigheter (rates of processes)

Orker ikke dette nå.

2 Termodynamikkens andre lov

2.1 To tilstands systemer - paramagnetisme

Mikrotilstand er alle partiklenes tilstander, **makrotilstand** sier noe mer generelt om systemet. Multiplisiteten $\Omega(s)$ til en makrotilstand s er antallet mikrotilstander tilhørende makrotilstanden. Sannsynligheten for en makrotilstand er $\Omega(s)/\Omega(\text{alle})$. I en to-tilstands paramagnet kan spinnene peke opp eller ned, $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ er det totale antallet spinn.

$$\Omega(N_\uparrow) = \binom{N}{N_\uparrow} = \frac{N!}{N_\uparrow!(N-N_\uparrow)!} = \frac{N!}{N_\uparrow N_\downarrow}$$

2.2 Einsteinmodellen for faste stoffer

System med et vilkårlig antall energi "enheter", alle med samme størrelse. Dette er tilfellet for harmonisk oscillator, med steg hf (Referansenivå settes til 0). Disse oscillatorene gjelder for atomene i faste stoffer, 3 oscillatorer per atom pga frihetsgrader. Multiplisiteten til Einstein solid med N oscillatorer og q energi enheter er

$$\Omega(N,q) = \binom{q+N-1}{q} = \frac{(q+N-1)!}{q!(N-1)!}$$

2.3 Interagerende systemer

Har nå to Einstein solids, A og B, som kan dele energi. Systemene uavhengige av hverandre, så for en gitt energifordeling er multiplisiteten $\Omega_{\text{tot}} = \Omega_A \Omega_B$.
Fundamental antagelse i statistisk mekanikk: I et isolert system i termisk likevekt er enhver tilgjengelig mikrotilstand like sannsynlig. Merk at denne antagelsen forutsetter at tidsskalaen er mye større enn tiden energiforskyvninger skjer.
Observerer at multiplisiteten er langt høyere for de jevnere fordelingene av energi, så med antagelsen over må en måling av jevn fordeling være overveldende sannsynlig. **Termodynamikkens andre lov**(versjon 1): Multiplisiteten øker når et system er for seg selv, fordi det er overveldende sannsynlig.

2.4 Store systemer

2.4.1 Veldig store tall

Små tall: 2,6,98. **Store tall:** Eksponentiering av små tall, f.eks Avogadros tall $\sim 10^{23}$. Regneregel: $10^{23} + 23 = 10^{23}$. **Veldig store tall:** Eksponentiering av store tall, f.eks $10^{10^{23}}$. Regneregel: $10^{10^{23}} \times 10^{23} = 10^{(10^{23}+23)} = 10^{10^{23}}$. Logartime gjør et veldig stort tall til et stort tall osv, dette brukes mye.

2.4.2 Stirlings Approksimasjon

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}$$

Korrekt i grensen $N \gg 1$. God approksimasjon for logaritmen er gitt som $\ln N! \approx N \ln N - N$.

2.4.3 Multiplisiteten til et stort Einstein solid

Bruk Stirling på multiplisiteten til Einstein solid, med en rekkeutvikling av en logaritme underveis. I grensen $q \gg N$ fåes $\Omega(N,q) \approx \left(\frac{eq}{N}\right)^N$

2.4.4 Skarpheten til multiplisitetsfunksjonen

For to interagerende Einstein solids med $q \gg N$ er $\Omega = \left(\frac{e}{N}\right)^{2N} (q_A q_B)^{2N}$. Har en skarp topp ved $\Omega = (e/N)^{2N} (q/2)^{2N}$, altså $q_A = q_B = q/2$, en lik fordeling av energi. Fordelingen er Gaussisk og bredden er gitt ved $q/\sqrt{N}$. For store N vil fluktuasjoner være umulige å måle, denne grensen kalles den **termodynamiske grensen**.

2.5 Ideell gass

Utledning viser at $\Omega(U,V,N) \approx f(N) V^N U^{3N/2}$, der $f(N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2m)^{3N/2}$. Kombineres to av disse (kun energiutveksling) fåes $\Omega_{\text{total}} = [f(N)]^2 (V_A V_B)^2 (U_A U_B)^{3N/2}$, samme type uttrykk som for Einstein solid. Smal peak med høye multiplisiteter.

2.6 Entropi

Definerer entropi som (fordi multiplisitet er et veldig stort tall, og store tall er enklere å jobbe med)

$$S = k \ln \Omega$$

Dimensjon energi per temperatur, enhet J/K. En nyttig egenskap: $S_{\text{tot}} = k \ln \Omega_{\text{tot}} = k \ln (\Omega_A \Omega_B) = S_A + S_B$.
Termodynamikkens andre lov: Ethvert stort system i likevekt vil være i makrotilstanden med størst entropi (utenom fluktuasjoner som vanligvis er for små til å måle). Altså: Entropi har en tensens til å øke.

Entropi kan ikke reduseres, enhver reduksjon i entropi i et system har skapt mer entropi utenfor systemet.

2.6.1 Entropi for en ideell gass

2.6.2 Blandingsentropi

3 Interaksjoner og implikasjoner

3.1 Temperature

Se på system med to Einstein solids med noen hundre oscillatorer hver som deler 100 enheter energi. Plott entropi (individuelle og total) mot energi. Observer at ved likevekt er $\frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_A} = 0 \implies \frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}$. Dvs. det som er likt for begge systemer når de er i likevekt er stigningstallet til entropi mot energigrafene, som da må ha noe med temperatur å gjøre (siden det er slik temperatur er definert). Observer videre at det systemet med lav energi (da har det andre høy energi) har en brattere S mot U graf, så en økning i energi skaper mer entropi enn det høy energi systemet mister, så denne prosessen skjer av seg selv ifølge den andre loven. Høyt stigningstall korresponderer med lav temperatur, og lavt med høy temperatur. Dette gir:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}$$

3.2 Entropi og varme

3.2.1 Finne termodynamiske størrelser for et system

1. Bruk kvantemekanikk og/eller kombinatorikk til å finne et uttrykk for multiplisiteten som funksjon av U, V, N og/eller andre variable. Må ofte bruke Stirlings approksimasjon og se på grenser.
2. Ta logaritmen for å finne entropien.
3. Deriver entropi mhp. energi for å finne temperatur som funksjon av U og evt. andre variable.
4. Deriver $U(T)$ med hensyn på T for å finne varmekapasiteten (med andre variable holdt konstant). Gjør andre operasjoner for å finne andre variable.

3.2.2 Måle entropier

3.2.3 Makroskopisk syn på entropi

3.3 Paramagnetisme

N spin 1/2 dipoler. $N_\uparrow : q = -\mu B$ og $N_\downarrow : q = \mu B$. Total energi $U = N_\uparrow(-\mu B) + N_\downarrow \mu B = \mu B(N_\downarrow - N_\uparrow) = \mu B(N - 2N_\uparrow)$. Magnetisering $M = \mu(N_\uparrow - N_\downarrow) = \frac{-U}{B}$. Brukes Stirling på multiplisitetsfunksjonen og stegene over fåes $U = -N\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$.

3.4 Mekanisk likevekt og trykk

Hva med når systemer A og B kan utveksle både energi og volum? Utveksling av energi skjer på grunn av temperaturer, utveksling av volum styres av trykk. Ved likevekt er $\frac{\partial S}{\partial V_A} = 0$ (også ingen endring med hensyn på energi). Trykket må være likt i begge sider ved likevekt, og ved stor endring i entropi per endring i volum vil trykket være stort, gassen ønsker å ekspandere. Relasjonen blir

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

3.4.1 Den termodynamiske identiteten

Anta det skjer en prosess på et system der energien og volumet endres med ΔU og ΔV (volum konstant under energiendring, energi konstant under volumendring). Prosessen kan deles opp i to steg, og endringen i entropi er gitt ved summen av endringene fra de to prosessene. Så ved identitetene over er

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \mathrm{d}U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V$$

Dette kalles **den termodynamiske identiteten**, og skrives ofte om til (merk at disse ligningene forutsetter at andre variable, som N, holdes konstant)

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V$$

3.4.2 Entropi og varme igjen

Uttrykket over ligner veldig på $\mathrm{d}U = Q + W$ (termodynamikkens første lov). Sammenligningen gjelder så lenge volumendringer skjer kvasistatisk og andre størrelser er konstante (f.eks N). Da er $W = -P\mathrm{d}V$, så $Q = T\mathrm{d}S$, selv om det gjøres arbeid på systemet. I tilfellet der endringen er adiabatisk $Q = 0$ og kvasistatisk er entropien uendret. Dette kalles en **isentropisk** prosess.

3.5 Diffusiv likevekt og kjemisk potensial

To systemer i termisk likevekt har like temperaturer. Mekanisk likevekt tilsvarer like trykk. Hva med diffusiv likevekt? Betrakt to systemer som kan utveksle partikler og energi, men er under konstant volum. Antar samme "art", f.eks H_2O, men tilstandsformer er vilkålig. Antar total energi og antall partikler er konstant, så ved likevekt er $\left(\frac{\partial S}{\partial U_A}\right)_{N_A,V_A} = 0$ og $\left(\frac{\partial S}{\partial N_A}\right)_{U_A,V_A} = 0$.

4 Motorer og kjølemaskiner

5 Fri energi og kjemisk termodynamikk

6 Boltzmann statistikk

7 Kvantestatistikk

8 Konstanter og annet nyttig

8.1 Fysiske konstanter

$$
\begin{aligned}
k &= 1.381 \times 10^{-23}\ \mathrm{J/K} = 6.617 \times 10^{-5}\ \mathrm{eV/K} \\
N_A &= 6.022 \times 10^{23} \\
R &= 8.315\ \mathrm{J/mol{\cdot}K} \\
h &= 6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s} = 4.136 \times 10^{-15}\ \mathrm{eV \cdot s}
\end{aligned}
$$

8.2 Konvertering mellom enheter