

Ordliste: Isobar (konstant trykk), isovolumetrisk (konstant volum), isothermal (konstant T), adiabatisk ($Q = 0$), isentropisk (konstant S), isentalpisk (konstant H), kvasistatisk (sakte prosess slik at system hele tiden i likevekt.)

1 Energi i termofysikk

1.1 Ideell gass

To derive velocity: $\overline{P} = \frac{\overline{F}_{x, on \text{ piston}}}{A} = -\frac{m\left(\frac{\Delta v_x}{\Delta t}\right)}{A}$. Use $\Delta t = 2L/v_x$ and $\Delta v_x = -2v_x$ to get $\overline{P} = m\overline{v}_x^2/V$. Then, using that $PV = NkT$ (ideal gas law), $1/2m\overline{v}_x^2 = 1/2kT$, so that $\overline{E}_k = 3/2kT$. Introduce $v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}}$.

1.2 Equipartition of Energy

At temperature T the average energy of any quadratic degree of freedom is $1/2kT$. $U_{thermal} = Nf/2kT$.

1.3 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

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

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.

1.3.1 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.

1.4 Varmer og arbeid

Overføringer av energi klassifiseres på to måter:

Varmer: 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)

$$\Delta U = Q + W$$

1.5 Kompresjonsarbeid

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

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

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

Isothermal kompresjon: Kvasistatisk, så

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

Samme energi slipper ut ved varme (vises med første lov).

Adiabatisk kompresjon: Ingen varme unnslipper, $\Delta U = Q + W = W$. Bruk ekvipartisjon $dU = \frac{f}{2} Nk dT$ og kvasistatisk kompresjon, bruk ideell gass lov for trykket og løs separabel diffliign. Får (med $\gamma = f(f + 2)$)

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

1.6 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 kompresjon):

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

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

1.7 Prosesshastigheter (rates of processes)

Vanligvis behøves ikke tiden det tar et system å nå likevekt å betraktes for å finne likevektstiden. Dette nevnes allikevel kort her.

1.7.1 Varmedledning

Avhenger av en rekke faktorer, hvilke mekanismer er tilgjengelige. Hvis tomt rom skiller objekter kan kun stråling lede varme. I et fluid er konveksjon som regel dominant. Konveksjonstid funksjon av varmekapasitet og en rekke faktorer som krefter, ganske komplisert. Den tredje måten er ved direkte ledning, molekylær kontakt. Skjer i fast stoff og fluid former. I tilfellet med to stoff med temperaturer T_1 og T_2 adskilt av f.eks glass med tykkelse Δx , areal A og som leder en varme Q i løpet av en tid Δt . **Fouriers varmedledningslov** sier at

$$\frac{Q}{\Delta t} = -k_t A \frac{dT}{dx}$$

der k_t kalles **termisk konduktivitet** og er avhengig av materialet varmen ledes gjennom, f.eks glass.

1.7.2 Conductivity of an ideal gas

Mean free path, l : volume of cylinder traced out by molecule equals the average volume per molecule. Collision occurs if molecule is within $2r$ of another molecule (pretend molecule has radius $2r$ all others are points:

$$\pi(2r)^2l \approx \frac{V}{N} \implies l \approx \frac{1}{4\pi r^2} \frac{V}{N}$$

Note that $V/N = kT/P$ for an ideal gas. Average time between collisions: l/\bar{v} . Now assume two boxes, length l and thermal energy U_1 and U_2 . Half the molecules will cross from one box to the other (those with positive x -velocity), giving the net heat flow:

$$Q = \frac{1}{2}(U_1 - U_2) = -\frac{1}{2}C_V(T_2 - T_1) = -\frac{1}{2}C_Vl\frac{dT}{dx}$$

So that $k_t = (1/2)(C_V/V)l\bar{v}$. For an ideal gas (use $C_V = Nkf/2$), $C_V/V = fP/(2T)$. If f constant then, as $l \propto V/N$, k_t goes as \sqrt{T} (from \bar{v}).

1.7.3 Viskositet

Momentum kan også spre seg gjennom et fluid. Situasjon med to parallele plater med fluid imellom (dynamisk viskositet η eller μ). Platene beveger seg med ulike hastigheter. Ved dimensjonsanalyse/logisk tenkning (evt. Navier-Stokes) er den viskøse motstandskraften gitt ved

$$\frac{|F_x|}{A} = \mu \frac{du_x}{dz}$$

1.7.4 Diffusjon

Particle transport. Depends on concentration of particles, $n = N/V$. Get:

$$J_x = -D \frac{dn}{dx} \quad (\text{Fick's Law})$$

Where J is the flux of particles (number per unit area per unit time). D generally increases with temperature.

2 Thermodynamikkens 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

$$\Omega(N, q) = \binom{q + N - 1}{q} = \frac{(q + N - 1)!}{q!(N - 1)!} \approx \left(\frac{eq}{N}\right)^N \leftarrow \text{when } q \gg N \approx \frac{\left(\frac{q+N}{q}\right)^q \left(\frac{q+N}{N}\right)^N}{\sqrt{2\pi q(q+N)/N}} \leftarrow \text{when } q, N \text{ large}$$

$$S = k \ln(eq/N)^N = Nk[\ln(q/N) + 1] = Nk \ln U - Nk \ln(\epsilon N) + Nk$$

Assuming that $U = eq$. Differentiate S to find $U = NkT$. Gives $C_V = Nk$. Also get:

$$\mu = -kT \ln \left(\frac{N + q}{N} \right)$$

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

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

Utleddning 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 tendens 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

Distinguishable particles, initially separated into $V/2$ then allowed to expand: $\Delta S = 2Nk \ln 2$ (distinguishable). If a fraction of molecules, x is of species B :: $\Delta S_{\text{mixing}} = -Nk [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$. For an ideal mixture (denser system, two types of molecules are of the same size and interact with each other the same way): $\Delta S_{\text{mixing}} = k \ln \binom{N}{N_A}$.

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

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

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

$$dU = TdS - PdV$$

3.4.2 Entropi og varme igjen

Uttrykket over ligner veldig på $dU = Q + W$ (termodynamikkens første lov). Sammenligningen gjelder så lenge volumendringer skjer kvasistatisk og andre størrelser er konstante (f.eks N). Da er $W = -PdV$, så $Q = TdS$, 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 $\left(\frac{\partial S}{\partial N_A}\right)_{U_A, V_A} = 0$. Ved likevekt er $\frac{\partial S}{\partial N_A} = \frac{\partial S}{\partial N_B}$ ved konstant energi og volum. Ganger opp med temperatur og definerer det kjemiske potensialet

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

Systemer overlatt til seg selv vil dermed gå mot lavere kjemiske potensial, siden dette gir høyere entropi. Altså strømmer partikler fra systemer med høyere μ til lavere.

Vi kan nå utvide den termodynamiske identiteten ytterligere. Total endring i entropi ved å endre U med dU , P med dP og N med dN er

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N, V} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N, U} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U, V} dN \\ &= \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV + \mu dN \end{aligned}$$

Eller, løst for dU fåes

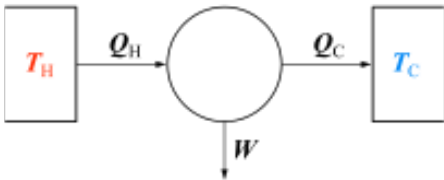
$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

De to siste leddene kalles vanligvis henholdsvis mekanisk og kjemisk arbeid, det første leddet er som tidligere varme. Dersom det er flere typer partikler/atomer har de hvert sitt kjemiske potensial, da erstattes det siste leddet av en sum av $\mu_i dN_i$ ledd.

4 Motorer og kjølemaskiner

4.1 Varmekraftmaskiner

En **varmekraftmaskin** er et apparat som absorberer varme og omdanner deler av energien til arbeid. Et eksempel er dampturbinen. Grunnen til at kun deler av energien kan omdannes er at når varme strømmes inn kommer det også entropi, og denne må en kvitte seg med før prosessen kan starte om. Varme kommer fra det **varme reservoiret** T_H og varmen som dumpes dumpes til det **kalde reservoiret** T_C . Arbeidet motoren gjør er W . Alle størrelsene er positive. Effektivitet defineres som arbeid ut per varme inn



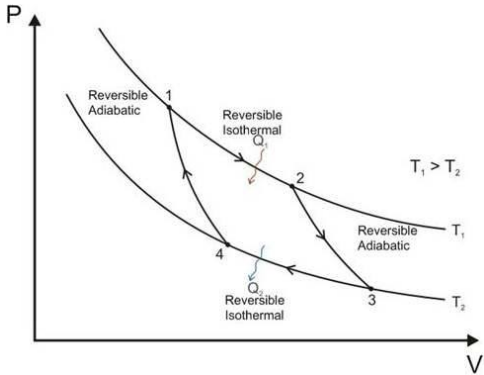
$$e \equiv \frac{W}{Q_h}$$

Hvordan maksimere effektiviteten? Energibevaring gir $Q_h = Q_c + W$, som gir effektiviteten $e = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - Q_c/Q_h$. Videre, entropien i systemet kan ikke bli mindre, så $Q_c/T_c \geq Q_h/T_h$. Settes dette inn i effektivitetsuttrykket over får man $e \leq 1 - T_c/T_h$. Velg T_c og T_h slik at forholdet blir så lite som mulig. Den første loven sier 'du kan ikke vinne', og den andre loven sier at 'du går uansett i underskudd'.

4.1.1 Carnotsyklusen

Hvordan lage en motor som oppnår maksimal effektivitet for gitt T_h og T_c ? Enhver motor har væske/gass som transporterer energien. Først ønsker vi at gassen tar imot varme Q_h fra det varme reservoiret, da synker entropien i reservoiret med Q_h/T_h , og entropien øker i gassen med Q_h/T_{gass} . For å unngå å lage mer entropi må $T_h = T_g$, men det går ikke, da transporteres ingen energi ved varme. Så sett T_g litt lavere enn T_h , og hold den ved denne temperaturen når den varmes ved å la den ekspandere. Dette steget krever isotherm ekspansjon av gassen.

Når gassen dumper varme til det kalde reservoiret vil vi temperaturen kun skal være infinitesimalt større enn T_c for å lage minst mulig entropi. Og når varmen forlater la gassen komprimere isothermalt for å holde den ved denne temperaturen. Vi har altså isothermal ekspansjon ved temperatur litt mindre enn T_h og isothermal kompressjon rett over T_c . Hvordan få gassen fra en temperatur til den andre og så tilbake? Vi ønsker ingen utveksling av varme i disse stegene, så de må være adiabatisk. Stegene er altså: 1: Isothermal ekspansjon ved T_h . 2: Adiabatisk ekspansjon fra T_h til T_c . 3: Isothermal kompressjon ved T_c . 4: Til slutt adiabatisk kompressjon tilbake til T_h .



4.2 Kjølemaskiner

Kjølemaskiner er varmekraftmaskiner kjørt baklengs. Varme går fra det kalde reservoiret til det varme ved tilførsel av arbeid som elektrisk energi. Kjøleskapet er det kalde reservoiret og systemet utenfor det varme. 'Søppelvarme' dumpes ut i kjøkkenet. COP (coefficient of performance) defineres som

$$\text{COP} = \frac{\text{benefit}}{\text{cost}} = \frac{Q_c}{W}$$

Kan som over bruke første og andre lov til å vise begrensninger for COP.

5 Fri energi og kjemisk termodynamikk

5.1 Fri energi som tilgjengelig arbeid

Entalpi er energien til et system pluss arbeidet som behøves for å lage plass ved å dytte atomosfære/annet med trykk P vekk. Altså energi som trengs hvis systemet skal dannes ut av intet og plasseres i et annet system:

$$H \equiv U + PV$$

Helmholtz fri energi er energien som trengs for å lage et system, minus varmen man får 'gratis' fra omliggende atmosfære med temperatur T . Ekvivalent er dette energien som kan hentes ut dersom systemet annihileres, entropi kan ikke minke så entropi må dumpes ut som varme. F er da energien man får ut som arbeid:

$$F \equiv U - TS$$

Gibbs fri energi er en kobinasjon av de over.

$$G \equiv U - TS + PV$$

Som regel betraktes ikke situasjoner der hele systemet annihileres, så det er bedre å se på endringer i størrelsene over. Da er $\Delta F = \Delta U - T\Delta S = Q + W - T\Delta S$. Dersom ingen entropi dannes er $Q = T\Delta S$, og $\Delta F = W$. Dersom entropi dannes er $T\Delta S > Q$, og $\Delta F < W$, så ved konstant temperatur er

$$\Delta F \leq W$$

Samme argumentasjon for konstant trykk og temperatur og at $W = -P\Delta V + W_{\text{annet}}$ gir

$$\Delta G \leq W_{\text{annet}}$$

5.1.1 Elektrolyse, brenselceller og batterier

Et eksempel på bruk av ΔG , betrakt reaksjonen $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, elektrolyse av vann til hydrogen og oksyngengass. Fra tabell er $\Delta H = 286 \text{ kJ}$ (energien man ville fått dersom man brant et mol hydrogen). I denne reaksjonen må denne energien altså tilføres, $P\Delta V = 4 \text{ kJ}$ av energien går til å dytte atmosfære vekk, resten blir værende i systemet. Hvor mye må tilføres ved arbeid og hvor mye ved varme? Fra tabeller er $S_{\text{H}_2\text{O}} = 70 \text{ J/K}$, $S_{\text{H}_2} = 131 \text{ J/K}$ og $S_{\text{O}_2} = 205 \text{ J/K}$. Endring i entropi er $\Delta S = S_1 - S_0 = (131 + 0.5 \cdot 205) - 70 = 163 \text{ J/K}$, entropien øker. Maksimal energiendring ved varme er da $T\Delta S = 49 \text{ kJ}$. Energien som behøves via elektrisk arbeid er forskjellen $286 - 49 = 237 \text{ kJ}$. Dette er endringen i Gibbs fri energi, det minste arbeidet som behøves for å få reaksjonen til å gå: $\Delta G = 237 \text{ kJ} = \Delta H - T\Delta S = 286 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(163 \text{ J/K})$.

5.1.2 Termodynamiske identiteter

Kan lage identiteter for de overnevnte energiene, betrakt små endringer i H, U, P og V og bruk den termodynamiske identiteten til å eliminere dU . Gir

$$\begin{aligned} dH &= TdS + VdP + \mu dN \\ dF &= -SdT - PdV + \mu dN \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN \end{aligned}$$

Fra disse kan en rekke partiellderiverte relasjoner finnes. For eksempel $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N}$ kan lages ved å bruke den siste og holde P og N konstant, dvs $dP = dN = 0$.

5.2 Fri energi som kraft mot likevekt

Reservoir av energi: System stort nok til at det kan utveksle uendelig energi uten å endre sin temperatur. Betrakt et system i kontakt med et reservoir R av uendelig størrelse, slik at det kan slippe uendelige mengder energi uten å endre sin temperatur. Total entropi for universet blir $S + S_R$. Husk at entropi har en tendens til å øke, betrakt liten endring i entropi $dS_{\text{tot}} = dS + dS_R$. Bruker termodynamisk identitet $dS = dU/T + dVP/T - dN\mu/T$ for reservoiret og antar konstant volum og antall partikler, så endringen i entropi kan skrives $dS_{\text{tot}} = dS + dU_R/T_R$. Men temperaturene i systemet og reservoiret er like, så energiutvekslingene må være like. Så

$$dS_{\text{tot}} = dS - \frac{1}{T}dU = -\frac{1}{T}(dU - TdS) = -\frac{1}{T}dF$$

Konklusjon: Med konstant T, V, N tilsvare økning i S for universet en minking av F (Helmholz fri energi) for systemet! Tilsvarende, ved å la trykket være lik reservoiret og lar volumet variere finner man at $dS_{\text{tot}} = -\frac{1}{T}dG$, så Gibbs fri energi har en tendens til å minke for systemet. Oppsummering:

- Ved konstant energi og volum tendenserer entropien S til å øke.
- Ved konstant temperatur og volum tendenserer F til å minke.
- Ved konstant temperatur og trykk tendenserer G til å minke.

Litt intuisjon om dette, $F \equiv U - TS$, så under konstant temperatur er minking av F tilsvarende økning av S (som gir mening jf. andre lov i termo) og minking i U . Dette gir intuitivt mening, men hvorfor? Når systemet gir opp energi går denne energien til omgivelsene, som fører til en økning i entropi (dette er viktigst for små T , mens systementropi viktigst for større T). Tilsvarende betraktninger gjelder for Gibbs fri energi.

5.2.1 Extensive and intensive quantities

Dersom man kopierer et system og setter det sammen med det originale systemet til et nytt system, vil noen variable dobles og noen forbli uendret. Variablene som dobles kalles **ekstensive** egenskaper, mens variablene som ikke endrer seg er **intensive**. Ekstensive egenskaper er V, N, S, U, H, F, G , masse, mens intensive egenskaper er eksempelvis T, P, μ , tetthet.

5.2.2 Gibbs fri energi og kjemisk potensial

Husker at $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$. T og P (intensive størrelser) holdes konstant, så dersom vi legger til en partikkel øker G med μ . Dette er fordi G må vokse i proporsjon med N når de intensive egenskapene holdes konstant. Derfor er

$$G = N\mu \text{ som sier at det kjemiske potensialet er Gibbs fri energi per partikkel}$$

Det samme argumentet gjelder ikke for $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$, siden tettheten endrer seg og da vil μ endre seg. Dette kommer av at V er en ekstensiv størrelse. Generalisering av uttrykket over blir $G = \sum_i N_i \mu_i$ når det er flere typer partikler.

Anvendelse: Termodynamisk identitet og det over gir $\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{V}{N}$. Ideell gass lov $\frac{kT}{P}$. Integrerer opp begge sider fra P^o til P gir $\mu(T, P) - \mu(T, P^o) = kT \ln P/P^o$. P^o er et passende referansetrykk. Symbolet for kjemisk potensial ved atmosfæretrykk er $\mu(T, P^o) = \mu^o$. Vi skriver derfor $\mu(T, P) = \mu^o(T) + kT \ln(P/P^o)$. Verdier for μ^o finnes i tabeller for Gibbs fri energi ($\mu = G/N$). Forrige ligning forteller hvordan kjemisk potensial varierer med trykk (eventuelt tetthet) endringer.

5.3 Faseoverganger

En **faseovergang** er en diskontinuerlig endring i egenskapene til et stoff når noe rundt bare endres infinitesimalt. Et **fasediagram** viser likevektsfaser kom funksjon av trykk og temperatur. Trykket der en gass kan sameksistere med flytende fase kalles **damptrykket**. Punktet (kombinasjonen av P og T) der alle tre faser sameksisterer kalles **trippelpunktet**. Ved lavere temperaturer kan ikke væskeformen eksistere, fast stoff sublimerer til gass.

Ta med eksempler på fasediagrammer. Skriv kort om Heliumene og magnetisk system.

5.3.1 Diamanter og grafitt

Karbon har to faser, diamant og grafitt (Begge fast stoff men ulike krystallstrukturer). Grafitt mer stabilt enn diamant, så diamant vil av seg selv bli grafitt over tid (veldig treig prosess) ved 1 atmosfæres trykk. Dette gjenspeiles i Gibbs fri energi, som er større for diamant enn grafitt. Hva med for høyere trykk? $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V$, og siden et mol grafitt har høyere volum enn et mol diamant vil Gibbs fri energi vokse mer enn for diamant når trykk økes. Det vil si: Ved høyt nok trykk vil diamant ha lavest Gibbs fri energi, så diamant vil være mer stabil (grafitt spontant konverteres til diamant). Dette forklarer hvordan naturlige diamanter lages dypt ned i jorden, der trykket er høyere.

Tilsvarende for temperatur $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S$: når temperaturen økes går G ned for begge fasene, men den går mer ned for grafitt siden det har mer entropi. Høyere temperatur gjør grafitt mer stabilt enn diamant.

5.3.2 Clausius-Clapeyron relasjonen

Gir stigningstallet til faseovergangsgrensegrafen i et PT-diagram. Ved faseovergangen er materialet like stabilt som væske som gass, så Gibbs fri energi må være lik uansett fase: $G_l = G_g$. (Tilsvarende: Væske og gass i diffusiv likevekt - kjemisk potensial per partikkel (Gibbs fri energi) må være like). Øk så temperaturen og trykket med dT og dP slik at de to fasene er like stabile, da må Gibbs fri energi endre seg like mye for begge: $dG_l = dG_g$. Utvider dette med termodynamisk identitet: $-S_l dT + V_l dP = -S_g dT + V_g dP$ (μdN leddet ikke med siden N konstant). Dette gir $(\Delta S = S_g - S_l = L/T$ der L er latent varme)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{L}{T \Delta V} \quad \text{Clausius-Clapeyron. Gjelder for alle fasegrenser.}$$

5.3.3 Van der Waals modellen

Tilstandsligning $(P + aN^2/V^2)(V - Nb) = NkT$. Gjelder for fluider i flytende og gass form. Modifikasjon til ideell gass lov. Endringer er: **1:** Et fluid kan ikke presses ned til null volum, setter nedre grense $V = Nb$. b representerer minimum volum tatt opp av et molekyl når det er 'inntil' alle sine naboer. **2:** Trykkmodifikasjonen tar med kort avstands tiltrekkende krefter mellom molekylene når de ikke krasjer.

Ligningen tar hensyn til egenskaper til ekte fluider, men er ikke i nærheten av eksakt. Konstantene a og b varierer selv for de samme stoffene under ulike forhold. For N_2 og H_2O er $b \approx 6 \times 10^{-29} m^3 \approx (4\text{\AA})^3$, omtrent kuben av den gjennomsnittlige bredden til molekylet. a veldig liten.

Isotermene (PV -linjer for ulike temperaturer) er konkav-opp for store nok volum, slik som for ideell gass. Når V synker får grafen en merkelig oppførsel, isotermer vokser, synker og vokser igjen. Tilsynelatende kan det å senke volumet senke trykket, men ekte fluider oppfører ikke slik, men dypere analyse viser at dette faktisk ikke er tilfelle.

Ved gitt temperatur og trykk er likevektstilstanden bestemt av Gibbs fri energi. Termodynamisk identitet for G gir $dG = VdP$. Deler begge sider på dV , får $(\frac{\partial G}{\partial V})_{N,T} = V(\frac{\partial P}{\partial V})_{N,T}$. Høresiden beregnes rett fra van der Waals ligningen, så $(\frac{\partial G}{\partial V})_{N,T} = -\frac{NkTV}{(V-Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V^2}$. Integrer opp for å finne Gibbs fri energi. Plott av Gibbs fri energi mot trykk viser en triangulær sløyfe, disse punktene er ustabile. Når volumet senkes sakte vil G ikke gå innom sløyfen, og få en brå reduksjon i volum. Dette er en faseovergang. Trykket ved faseovergangen kan leses av PV -diagrammet. Observer at i sløyfen er $0 = \int_{\text{loop}} dG = \int_{\text{loop}} (\frac{\partial G}{\partial P})_T dP = \int_{\text{loop}} VdP$. Altså må en finne dette på PV -diagrammet. Kalles **Maxwell konstruksjon**.

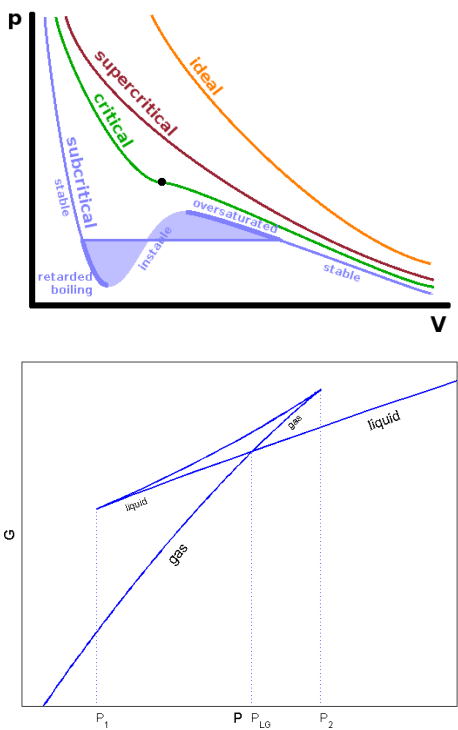
For høy temperatur isotermer er det ingen slik brå overagng. Grensen for dette kalles kritisk temperatur T_C . Damptrykket ved T_C kalles kritisk trykk P_C med korresponderende kritisk volum V_C . Disse verdiene definerer det **kritiske punktet**.

5.4 Kjemisk likevekt

Kjemiske reaksjoner er tilnærmet aldri helt fullstendige. Hvorfor det, burde ikke den ene siden av en reaksjonsligning/likevekt være mer stabil og da alt gå til den formen? Kort forklaring: På det molekylære nivået krasjer atomer innimellom og splitter til ioner osv. Likevekt mellom splitting og samling blir nådd på et punkt.

Mer abstrakt: Likevekt når Gibbs fri energi er lavest mulig. H_2O har mye lavere G enn H^+ og OH^- ioner, men hvis det er noen ioner vil entropien øke slik at G blir enda lavere. Dette er ekvivalent med å kreve $dG = \sum_i \mu_i dN_i$. dN_i er gitt ved å se på antallet av hver i reaksjonsligning, og da får man en ligning med kjemiske potensialer som må være oppfylt ved likevekt. Generelt kan vi skrive: (X_i 'er er kjemisk navn på stoff, ν_i er antall av denne og μ_i kjemisk potensial.)

$$\begin{aligned} \nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \dots &\leftrightarrow \nu_3 X_3 + \nu_4 X_4 + \dots \\ \Rightarrow \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 + \dots &= \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4 + \dots \end{aligned}$$



5.4.1 Nitrogen fiksering

Betrakt reaksjonen $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Likevektskravet er $\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} = 2\mu_{NH_3}$. Hvis alt er ideelle gasser kan kjemisk potensial ligning fra noen delkapitler siden brukes, gir

$$\mu_{N_2}^o + kT \ln \left(\frac{P_{N_2}}{P^o} \right) + 3\mu_{H_2}^o + 3kT \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P^o} \right) = 2\mu_{NH_3}^o + 2kT \ln \left(\frac{P_{NH_3}}{P^o} \right)$$

Samle ledd, alle μ^o -ene kan samles på høyresiden, dette er Gibbs fri energi for reaksjonen ΔG^o (finnes i tabeller). Venstresiden kan samles i en stor logaritme, som gir ligningen

$$RT \ln \left(\frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2 (P^o)^2} \right) = \Delta G^o$$
$$\frac{P_{N_2} P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2 (P^o)^2} = e^{-\Delta G^o / RT}$$

Ligningen kalles **Law of mass action**. Høyresiden kalles **likevektskonstanten**.

5.4.2 Disassociation:

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$. Use $\mu_{H_2O}^o = \mu_{H^+}^o + kT \ln m_{H^+} + \mu_{OH^-}^o + kT \ln m_{OH^-}$ assuming the disassociation is small and m is the molality (mole solute per kilogram solvent). Get: $m_{H^+} m_{OH^-} = e^{-\Delta G^o / RT}$ Where the standard states are 1 molal.

5.4.3 Oxygen dissolving:

$O_2(g) \leftrightarrow O_2(aq)$. Use $\mu_{gas}^o + kT \ln(P/P^o) = \mu_{solute}^o + kT \ln m$ to get: $\frac{m}{P/P^o} = e^{-\Delta G_0 / RT}$

5.4.4 Ionization of hydrogen

$H \leftrightarrow p + e$. Treat all as ideal gases, use align* ???. Put in ionization energy I explicitly, so that $\mu_H = \mu - I$ where μ is from align* ??? and I is 13.6 eV. Use ideal gas law to express with pressure, use that mass of proton and hydrogen are approximately equal, and get: $\frac{P_p}{P_H} = \frac{kT}{P_e} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-I/kT}$ (Saha align*) Note that $P_e/kT = N_e/V$.

5.4.5 Evt. flere lignende utregninger som denne over for andre reaksjoner.

6 Boltzmann statistikk

6.1 Boltzmann faktoren

Degenerert: Flere uavhengige tilstander som tilsvarer samme energinivå. Betrakt atom med energinivåer og i kontakt med reservoir. Hva er sannsynligheten for at atomet er i tilstanden s_1 eller s_2 ? Tilstandene har energier $E(s_1)$ og $E(s_2)$ og sannsynligheter $P(s_1)$ og $P(s_2)$. Atomet og reservoiret er et lukket system, så alle tilgjengelige mikrotilstander like sannsynlige. Har tilsvarende multiplisiteten til reservoiret ved disse tilstandene: $\Omega_R(s_1)$ og $\Omega_R(s_2)$. Logikk tilsier at

$$\frac{P(s_2)}{P(s_1)} = \frac{\Omega_R(s_2)}{\Omega_R(s_1)} = \frac{e^{S_R(s_2)/k}}{e^{S_R(s_1)/k}} = e^{[S_R(s_2) - S_R(s_1)]/k} = \frac{e^{-E(s_2)/kT}}{e^{-E(s_1)/kT}} \Rightarrow P(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT}$$

Eksponenten nest siste likhet er endring i entropi. Bruker termodynamisk identitet $dS_R = 1/T(dU_R + PdV_R - \mu dN_R)$, kaster bort de siste to leddene (entropiendring som følge av volumendring neglisjerbar i forhold til energitilstands- endring, og antallet partikler er konstant). Kan skrive om entropiendringene til energiendringer, får siste likhet over. Faktorene i siste uttrykk kalles Boltzmann faktorer, disse er sannsynligheter så lenge de normaliseres med en partisjonsfunksjon Z .

Observasjoner: Sannsynligheten går ned for høyere energis tilstander.

6.1.1 Partisjonsfunksjonen

Har ved loven om total sannsylighet (setter ofte $\beta = 1/kT$) $Z = \sum_s e^{-\beta E(s)}$

6.2 Forventningsverdier (gjennomsnittsverdier)

$$\langle X \rangle = \sum_s X(s)P(s) = \sum_s X(s)e^{-\beta E(s)}$$

Husk at forventningsverdier er additive, trenger bare å regne ut gjennomsnittlig energi til en partikkel og gange med antallet partikler for å finne total energi.

6.3 Ekvipartisjonsteoremet - Bevis

Anta kvadratiske frihetsgrader, dvs $E(q) = cq^2$ der c er en konstant og q er en romlig eller momentum koordinat (x , p_x og L_x er eksempler). Anta tilstandene er \approx infinitesimalt diskretisert i deler Δq . Har $Z = \sum_q e^{-\beta E(q)} = \sum_q e^{-\beta cq^2} = \frac{1}{\Delta q} \sum_q e^{-\beta cq^2} \Delta q$. Approksimerer summen som et integral, bytte variabel til $x = \sqrt{\beta c} q$ med $dq = dx/\sqrt{\beta c}$. Får $Z = \frac{1}{\Delta q} \frac{1}{\sqrt{\beta c}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = C\beta^{-1/2}$ der $C = \sqrt{\pi/c}/\Delta q$. Forventningsverdien til energi er da gitt som (dette blir ekvipartisjonsteoremet)

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \dots = \frac{1}{2} kT$$

Gjelder ikke for kvantemekaniske systemer siden antallet distinkte tilstander som har signifikante sannsynligheter blir for liten, og integralapproksimasjonen blir dårlig. Gjelder ikke for lave temperaturer, siden for få tilstander har store nok bidrag.

6.4 Maxwells hastighetsfordeling - utledning

Ønsker å finne sannsynlighetstetthet for molekyllhastigheter i en ideell gass. Forventer at tettheten D oppfyller følgende proporsjonalitet

$$D(v) \propto (\text{Sannsynlighet for å ha hastighet } \mathbf{v}) \times (\text{Antall vektorer } \mathbf{v} \text{ som finnes for en hastighet } v) = 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

Den første faktoren finnes enkelt ved at energien er $mv^2/2$, så proporsjonaliteten til sannsynligheten er gitt ved Boltzmannfaktoren $e^{-mv^2/2kT}$. Den andre finnes ved å betrakte arealet til sfæren av mulige momentum vektorer, som har areal $4\pi v^2$. Proporsjonalitetskonstanten er effektivt en normaliseringskonstant. Denne kan regnes ut til resultatfordelingen

$$D(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

6.5 Partisjonsfunksjoner og fri energi

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

Fra denne kan entropi, trykk og kjemisk potensial regnes ut:

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

6.6 Partisjonsfunksjoner for sammensatte? (composite) systems

Hvordan relateres Z for et system til Z for hver partikkel? Betrakter først system med to partikler. Hvis disse ikke interagerer med hverandre er den totale energien $E_1 + E_2$, og

$$Z_{\text{tot}} = \sum_s e^{-\beta[E_1(s)+E_2(s)]} = \sum_s e^{-\beta E_1(s)} e^{-\beta E_2(s)}$$

der summen er over alle tilstandene til det sammensatte systemet. Hvis, i tillegg, partiklene er adskillbare er tilstandene for det sammensatte systemet ekvivalent med settet med alle mulige par av tilstander

$$Z_{\text{total}} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} e^{-\beta E_1(s_1)} e^{-\beta E_2(s_2)} = \sum_{s_1} e^{-\beta E_1(s_1)} \sum_{s_2} e^{-\beta E_2(s_2)} = Z_1 Z_2$$

(Distinguishable, noninteracting particles)

Hvis partiklene er ikke-adskillbare er

$$Z_{\text{total}} = \frac{1}{2} Z_1 Z_2 \quad (\text{Noninteracting, undistinguishable particles})$$

Denne er ikke helt korrekt ettersom det er noen ledd i dobbeltsummen over der begge partiklene er i samme tilstand, disse ble ikke telt dobbelt og burde ikke kuttes bort. I ideell gass og lignende systemer er sjansene for at to partikler er i samme tilstand neglisjerbare. Generelt, for N partikler er

$$Z_{\text{total}} = Z_1 Z_2 \dots Z_N \quad (N \text{ noninteracting, distinguishable particles})$$

$$Z_{\text{total}} = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (N \text{ noninteracting, indistinguishable particles})$$

6.7 Ideell gass med partisjonsfunksjonbetraktning

Hvert molekyl kan ta opp en masse forskjellige tilstander, partisjonsfunksjonen for hver partikkel er Z_1 , og systemets partisjonsfunksjon er $Z = Z_1^N/N!$, siden partiklene er ikke skillbare. Boltzmannfaktorene er på formen $e^{-E(s)/kT} = e^{-E_{\text{tr}}(s)/kT} e^{-E_{\text{int}}(s)/kT}$, der energien er delt i translasjonell og indre (rotasjon, vibrasjon eller whatever) energi. Summen av tilstander kan skrives som en dobbeltsum over translasjonell og indre bidrag, så $Z_1 = Z_{\text{tr}} Z_{\text{int}}$.

Translasjonell del: Hver partikkel i boks (infinite square well). Løsninger sinusoidale med $\lambda_n = 2L/n$ for heltallige n som gir $p_n = h/\lambda = hn/2L$. Energiene blir $E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$. Putt disse energiene inn i Boltzmannfaktorer og regn ut translasjonell partisjonsfunksjon. $Z_{1d} = \sum_n e^{-E_n/kT} = \sum_n e^{-h^2 n^2 / 8mL^2 kT}$. Så lenge L og/eller T ikke er kjempesmå er energinivåene veldig tett på hverandre, approksimerer summen som et integral. ℓ_Q kalles kvantelengden, utenom π -faktoren er den De Broglie bølgelengden til en partikkel med masse m og energi kT .

$$Z_{1d} = \int_0^\infty e^{-h^2 n^2 / 8mL^2 kT} dn = \sqrt{\frac{2\pi m kT}{h^2}} L \equiv \frac{L}{\ell_Q}$$

For en realistisk boks er dette er veldig stort tall, ergo er det mange tilstander tilgjengelig. I tre dimensjoner er summen en sum over n_x , n_y og n_z av produktet av boltzmannfaktorer med n_x osv. Dette blir et tredimensjonalt integral som kan skrives som produktr av integralet over, resultatet er $\frac{L_x}{\ell_Q} \frac{L_y}{\ell_Q} \frac{L_z}{\ell_Q} = \frac{V}{v_Q}$. Her er $v_Q = \ell^3$ kvantevolumet.

Med disse resultatene har vi for en partikkel $Z_1 = \frac{V}{v_Q} Z_{\text{int}}$, hvor den indre partisjonsfunksjonen er en sum over indre tilstander. For hele gassen med N molekyler er $Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V Z_{\text{int}}}{v_Q} \right)^N$. Logaritmen er $\ln Z = N[\ln V + \ln Z_{\text{int}} - \ln N - \ln v_Q + 1]$.

6.7.1 Utregning av andre størrelser

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -N \frac{\partial}{\partial \beta} Z_{\text{int}} + \frac{N}{v_Q} \frac{\partial v_Q}{\partial \beta} = N \langle E_{\text{int}} \rangle + N \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = U_{\text{int}} + \frac{3}{2} N k T$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial T} + \frac{3}{2} N k$$

For en diatomisk gass er det indre bidraget til varmekapasiteten fra rotasjon og vibrasjon, som begge legger til om lag Nk til varmekapasiteten ved høye nok temperaturer, og går til 0 ved lave temperaturer. I teorien forsvinner det translatoriske bidraget ved lave temperaturer, men bare hvis $\ell_Q \sim L$, så å bytte om til et integral fra summen over blir feil. Andre størrelser:

$$F = -kT \ln Z = -NkT[\ln V + \ln Z_{\text{int}} - \ln N - \ln v_Q + 1] = -NkT[\ln V + \ln Z_{\text{int}} - \ln N - \ln v_Q + 1] + F_{\text{int}}$$

$$P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \quad S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{v_Q N} \right) + \frac{5}{2} \right] - \frac{\partial F_{\text{int}}}{\partial T} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \left(\frac{V Z_{\text{int}}}{N v_Q} \right)$$

7 Kvantestatistikk

7.1 Gibbsfaktoren

Samme utledning som for Boltzmannfaktoren, men denne gangen kan systemet utveksle partikler med reservoirtet, det er i diffusiv likevekt. Tar med μdN leddet fra termodynamisk identitet, endring for reservoirtet er lik endring for systemet, får faktorer på formen

$$P(s) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT} \quad \text{der } \mathcal{Z} = \sum_s e^{-[E(s) - \mu N(s)]/kT}$$

kalles **Gibbs summen** og summen går over alle mulige tilstander (inkludert alle mulige verdier for N). Dersom det er flere typer partikler blir μdN leddet en sum over $\mu_i dN_i$, og Gibbs faktoren blir $e^{-[E(s) - \mu_A N_A(s) - \mu_B N_B(s)]/kT}$ for et tilfelle med to typer partikler.

7.1.1 Eksempel: Karbonmonoksidforgiftning

7.2 Bosoner og Fermioner

Gibbsfaktorer sin viktigste anvendelse er i **kvantestatistikk**. Da er det ofte så få mulige tilstander eller så høy tetthet at det er en betydelig sannsynlighet for at identiske partikler ønsker å ta opp samme en-partikkels tilstand. Partisjonsfunksjonen for system med N ikke-skillbare, ikke-interagerende partikler $Z = Z_1^N/N!$ i forrige kapittel gjelder kun når ingen partikler er i samme tilstand.

Noen partikler kan oppta samme tilstand. Partikler som kan dele samme tilstand med hverandre kalles **bosoner** (for eksempel fotoner, pioner, helium-4 atomer). Mange partikler kan ikke dele samme tilstand, disse kalles **fermioner**, og eksempler er elektroner, protoner, osv. Regelen som sier dette kalles **Paulis eksklusjonsprinsipp**. Partikler med heltalls spinn er bosoner, halvtallige spinn er fermioner.

I mange tilfeller er det irrelevant om partiklene er bosoner eller fermioner. Dette gjelder når antallet tilgjengelige tilstander er langt større enn antallet partikler $Z_1 \gg N$. Med uttrykket for enpartikkels partisjonsfunksjon for ideell gass blir kravet $V/N \gg v_Q$ der V er volumet til gassen, N er antallet partikler og v_Q er kvantevolumet (omtrent den gjennomsnittlige de Broglie bølgelengden i tredje potens). Altså må gjennomsnittlig avstand mellom partiklene være mye større enn den gjennomsnittlige de Broglie bølgelengden. Når avstandene blir for små og kravet ikke holder vil bølgefunksjonene begynne å overlappe, og oppførselen blir helt annerledes enn for en ideell gass. Veldig høy tetthet eller lave temperaturer gjør at dette skjer.

7.2.1 Distribusjonsfunksjoner

Betrakter en-partikkel tilstanden til et system som har energi ϵ når en partikkel tar den opp og energi 0 når den ikke er tatt opp. Sannsynligheten for at den er tatt opp av n partikler er

$$P(n) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-(n\epsilon - \mu n)/kT} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-n(\epsilon - \mu)/kT}$$

Gibbs summen er enkel dersom partiklene er fermioner, $\mathcal{Z} = 1 + e^{-(\epsilon - \mu)/kT}$. Forventningsverdien til antallet tilstander tatt opp (kalles **okkupans**) er

$$\langle n \rangle = \sum_n n P(n) = \frac{e^{-n(\epsilon - \mu)/kT}}{1 + e^{-(\epsilon - \mu)/kT}} = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1}$$

Dette kalles **Fermi-Dirac fordelingen**.

Dersom partiklene er bosoner kan n være ethvert ikke-negativt heltall, så Gibbs summen er

$$\mathcal{Z} = 1 + e^{-(\epsilon - \mu)/kT} + e^{-2(\epsilon - \mu)/kT} + \dots = 1 + e^{-(\epsilon - \mu)/kT} + (e^{-(\epsilon - \mu)/kT})^2 + \dots = \frac{1}{1 - e^{-(\epsilon - \mu)/kT}}$$

Gjennomsnittlig antall partikler i tilstanden er (sett $x = (\epsilon - \mu)/kT$)

$$\langle n \rangle = \sum_n n P(n) = \sum_n n \frac{e^{-nx}}{\mathcal{Z}} = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_n \frac{\partial}{\partial x} e^{-nx} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial x} = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} - 1}$$

Dette kalles **Bose-Einstein fordelingen**. Begge disse fordelingene reduserer til Boltzmannfordelingen i grensen der $\epsilon \gg \mu$.

7.3 Degenerate Fermi Gas

Need to look at v_Q . For metals, $V/N \ll v_Q$, too low temperature to use Boltzmann, can pretend $T = 0$. Then Fermi-Dirac is a step function, lowest occupied energy is ϵ_F so $\epsilon_F = \mu(T = 0)$. Ignoring interactions (assuming free particles), $\epsilon = (h^2/8mL^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Note that ϵ_F is energy of a state sitting at the edge of the sphere (positive octant), so $\epsilon_F = h^2 n_{max}^2 / (8mL^2)$. But the volume in n-space is $2 \times 1/8 \times 4/3 \pi n_{max}^3 = \pi n_{max}^3 / 3$. So:

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (\text{intensive})$$

$$U = 2 \int_0^{n_{max}} dn \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\pi/2} d\phi n^2 \sin \theta \epsilon(n) = \frac{3}{5} N \epsilon_F = \int_0^{\epsilon_F} \underbrace{\left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{8mL^2}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \right]}_{=g(\epsilon)} d\epsilon \quad (T = 0)$$

Note that $V/N \ll v_Q$ is the same as $kT \ll \epsilon_F$. Fermi temperature: $T_F = \epsilon_F/k$. Use $P = -(\partial U / \partial V)_{S,N}$ to get $P = 2U/(3V)$. If small, nonzero temperature: The number of particles that escape the sphere is NkT (must be proportional to T , and N a extensive).

$$U = \frac{3}{5} N \epsilon_F + \frac{\pi^2}{4} N \frac{(kT)^2}{\epsilon_F} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2 N k^2 T}{2 \epsilon_F}$$

General temperature:

$$N = \int_0^\infty g(\epsilon) \bar{n}_{FD}(\epsilon) d\epsilon \quad U = \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon) \bar{n}_{FD}(\epsilon) d\epsilon$$

Generally, chemical potential decreases as T increases (Fermi-Dirac is symmetric about $\epsilon = \mu$). More precisely:

$$\frac{\mu}{\epsilon_F} = 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots$$

7.4 Blackbody Radiation

Ultraviolet catastrophe: Each mode in the field has energy kT , infinite number of modes, infinite energy. Solution: $E_n = nhf$, $n \in \mathbb{N}^+$. For a single oscillator then:

$$Z = 1 + e^{-\beta hf} + e^{-2\beta hf} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta hf}} \quad \bar{E} = \frac{hf}{e^{hf/kT} - 1}$$

Average number of "units of energy" (photons) in a single oscillator is $\bar{n} = 1/(\exp(hf/kT) - 1)$ (Planck Distribution). But photons are bosons, must follow Bose-Einstein $\rightarrow \mu = 0$ for photons (follows also because N arbitrary for photons so $(\partial F / \partial N)_{T,V} = 0 = \mu$ or from $e \leftrightarrow e + \gamma \implies \mu_e = \mu_e + \mu_\gamma$). Energy for photons is $\epsilon = pc = hcn/2L$. Each wave shape can hold two photons. Gives the total energy per unit volume as:

$$\frac{U}{V} = \int_0^\infty \underbrace{\frac{8\pi\epsilon^3/(hc)^3}{\exp(\epsilon/kT) - 1}}_{\text{Spectrum of photon}} d\epsilon = \frac{8\pi^5(kT)^4}{15(hc)^3}$$

Spectrum peaks at $\epsilon = 2.82kT$ (Wien's law). Heat capacity/entropy:

$$C_V = 4aT^3 \quad S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT' = 4aT^3 \quad N = 8\pi V \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx$$

Where $a = 8\pi^5 k^4 V / 15(hc)^3$.

7.5 Photons Escaping through a Hole

Spectrum outside of box with hole is same as inside, as all photons travel at the same speed. Energy comes from spherical shell, distance R from hole, with angle θ to the normal of the hole. Look at chunk of spherical shell: volume $R^2 \sin \theta c \, dt d\theta d\phi$. Energy is this times U/V . Probability of escape is $A \cos \theta / 4\pi R^2$ with A aperture size. Total energy escaping:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} d\theta \frac{A \cos \theta}{4\pi} \frac{U}{V} c dt \sin \theta = \frac{A}{4} \frac{U}{V} c dt$$

Which gives power per unit area as:

$$P = \frac{2\pi^5}{15} \frac{(kT)^4}{h^3 c^2} = \sigma T^4 \text{ (Stefan – Boltzmann law)}$$

If reflecting: remember to include emissivity, e .

7.6 The Sun and the Earth

Absorbed power: solar constant $\times \pi R^2 = 4\pi R^2 \sigma T^4$: emitted power.

8 Viktigste formler + annet nyttig

8.1 Summer/integraler

$$\sum_{k=0}^n r^k = \frac{1 - r^{n+1}}{1 - r} \quad \leftarrow \text{Sum av endelig geometrisk rekke}$$
$$\sum_{k=0}^\infty r^k = \frac{1}{1 - r} \quad \text{Sum av uendelig geometrisk rekke (mye brukt for partisjonsfunksjoner/Gibbssummer)}$$

Gaussintegral:
$$\int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

8.2 Kombinatorikk

1. To operasjoner som kan gjøres på n og m måter kan kombineres på $m \cdot n$ måter. 2. Antall ordnede utvalg med tilbakelegging av r elementer fra en mengde med n elementer er n^r . 3. Antall ordnede utvalg uten tilbakelegging av r elementer fra en mengde med n elementer er $n(n-1) \dots (n-r+1) = n!/(n-r)!$. 4. Antall måter n elementer kan ordnes i rekkefølge på (permuteres) er $n! = (1)(2) \dots (n-1)(n)$.

$$\binom{n}{r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \quad \text{Antall ikke-ordnede utvalg av } r \text{ elementer fra en mengde med } n \text{ elementer}$$
$$\binom{n}{n_1 n_2 \dots n_r} = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_r!} \quad \text{Antall måter } n \text{ elementer kan deles inn i } r \text{ delmengder med } n_i \text{ elementer}$$

8.3 Viktigste formler

Termodynamiske identiteter

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

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

Fri energi og partisjonsfunksjon relasjon

$$F = -kT \ln Z \qquad Z = e^{-F/kT} \qquad \langle U \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

Maxwellrelasjoner: Eks: $(\frac{\partial T}{\partial V})_S = -(\frac{\partial P}{\partial S})_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ kan lages fra å anta rekkefølgen på andrederiverte operatorer ikke av betydning, fra: $\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial U}{\partial V}$.