

Innhold

1	Kinetisk gassteori	3
1.1	Temperatur	3
1.2	Trykk	6
1.3	Varmekapasitet	9
1.3.1	Varmekapasiteten til en monoatomisk, ideell gass . . .	11
1.3.2	Varmekapastiteten til fleratomiske, ideelle gasser . . .	12
1.4	Reelle gasser	13
1.4.1	van der Waals' ligning	14
2	Faste stoffer	17
2.1	Termisk utvidelse	17
2.1.1	Lineær utvidelse	19
2.1.2	Volumutvidelse	20
3	Termodynamikkens andre lov	21
3.1	Mikrotilstander og makrotilstander	21
3.1.1	Mikrotilstander i en enkel modell	22
3.2	Entropi	22
3.3	Mikrotilstander og temperatur	24
3.4	Entropi og temperatur	27
3.5	Entropi og varmeoverføring	28
3.6	Termodynamikkens andre lov	29
A	Maxwellfordelingen	31
A.1	Middelverdier av farten i en Maxwellfordeling	33
A.1.1	Aritmetisk middel	33
A.1.2	Mest sannsynlige verdi	34
A.1.3	Kvadratisk gjennomsnitt	34
A.1.4	Sammenligning av de ulike middelverdiene	35

Makroskopiske systemer består av så mange atomer at selv om vi vet hvilke regler som beskriver hvert enkelt atom er det håpløst å få til en beskrivelse basert på denne informasjonen på mikroskala. Problemet er egentlig dobbelt - for det første er det umulig å måle tilstanden (posisjon + bevegelse) til alle atomene, og selv om vi klarte å skaffe denne informasjonen er den nødvendige beregningen uoverkommelig selv med de kraftigste datamaskiner vi kan forestille oss. Heldigvis kan vi komme svært langt i å beskrive systemet kun ut fra makroskopiske variabler som blant annet trykk og temperatur. Det er dette termodynamikk dreier seg om.

Historisk sett var utviklingen litt annerledes enn beskrevet ovenfor. Termodynamikk ble utviklet på et tidspunkt da man ennå ikke hadde kjennskap til at alt er bygget opp av atomer så termodynamikken var ikke utviklet som et alternativ til den mikroskopiske beskrivelsen, men for å beskrive en rekke makroskopiske systemer. Senere begynte man å forstå fysikken på mikroskala, og mange av de termodynamiske lovene man hadde funnet frem til ved observasjoner kunne gis en dypere forklaring.

Mange lærebøker presenterer termodynamikken på en måte som minner om den historiske utviklingen. Jeg tror det er bedre å starte med en kikk på den underliggende, mikroskala-fysikken for å forstå systemet vi skal jobbe med litt først. Etter å ha diskutert grunnlaget for de termodynamiske sammenhengene går jeg videre til det makroskopiske nivået og viser hvordan vi kan beskrive systemet uten å ta med detaljene om hva de enkelte atomene gjør.

Kapittel 1

Kinetisk gassteori

Her beskriver vi hvordan vi kan forstå makroskopiske størrelser som temperatur, varmekapasitet og trykk i gasser som et resultat av summen av bevegelsene til alle atomene i gassen. I mesteparten av kapittelet vil vi kun diskutere ideelle gass, det vil si en hypotetisk gass der

- gassmolekylene ikke tar opp noe volum,
- kollisjon mellom gassmolekyler er perfekt elastisk,
- all indre energi er i form av translasjon¹, dvs $U = \frac{1}{2}mv^2$.

Selv om ideell gass er et hypotetisk konsept er dette en god tilnærming for mange reelle gasser. Derfor er ikke en rent teoretisk disuksjon, men også av praktisk nytte.

I avsnitt 1.4 kommer en kort beskrivelse av hvordan resultatene i dette kapittelet må modifiseres for reelle gasser der ideell gass-tilnærmingen ikke er tilfredsstillende.

1.1 Temperatur

Fundamentalt sett er temperaturen til et system et mål på hvor mye energi som er lagret i det. I et fast stoff er energien lagret i form av at atomene vibrerer omkring sin likevektsposisjon, samt i form av bevegelsen til ledningselektronene hvis det faste stoffet er et metall. Vi skal se mer på faste stoffer i avsnittet om varmekapasitet. I fluider er energien lagret i form av kinetisk energi knyttet til translasjon, rotasjon og vibrasjon.

¹Dette forutsetter at gassen er monoatomisk eller at temperaturen er tilstrekkelig lav. Vi skal likevel etterhvert i noen tilfeller også behandle gasser med fleratomige molekyler som om de var ideelle.

Vi begynner med å se på mono -atomiske gasser, som for eksempel helium. Siden det ikke er noen binding mellom atomer her er det ikke noen "fjær" som kan lagre energi i form av vibrasjon. Vi skal ikke komme videre inn på dette her, men kvantemekanikken forteller oss at en-atomige gasser heller ikke kan lagre energi i form av rotasjon. Dermed er all energi lagret i form av translasjon, slik at den totale energien til gassen kan skrives som

$$E = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2$$

der vi summerer over alle molekylene i gassen.

For at det skal være meningsfullt å snakke om temperatur må systemet være i termodynamisk likevekt². Naivt sett skulle man da forvente at hvert atom i gjennomsnitt har den samme energien, men dette viser seg å være feil. I appendiks A viser vi at når en mono-atomisk gass er i likevekt har atomene en hastighet som beskrives av Maxwell-fordelingen,

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}, \quad (1.1)$$

der m er massen hvert atom, T er temperaturen til gassen og $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K er boltzmann-konstanten. $f(v)$ er sannsynlighetstettheten for farten v , det vil si at sannsynligheten for å finne et atom med fart i intervallet $v_1 < v < v_2$ er

$$P(v_1 < v < v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv.$$

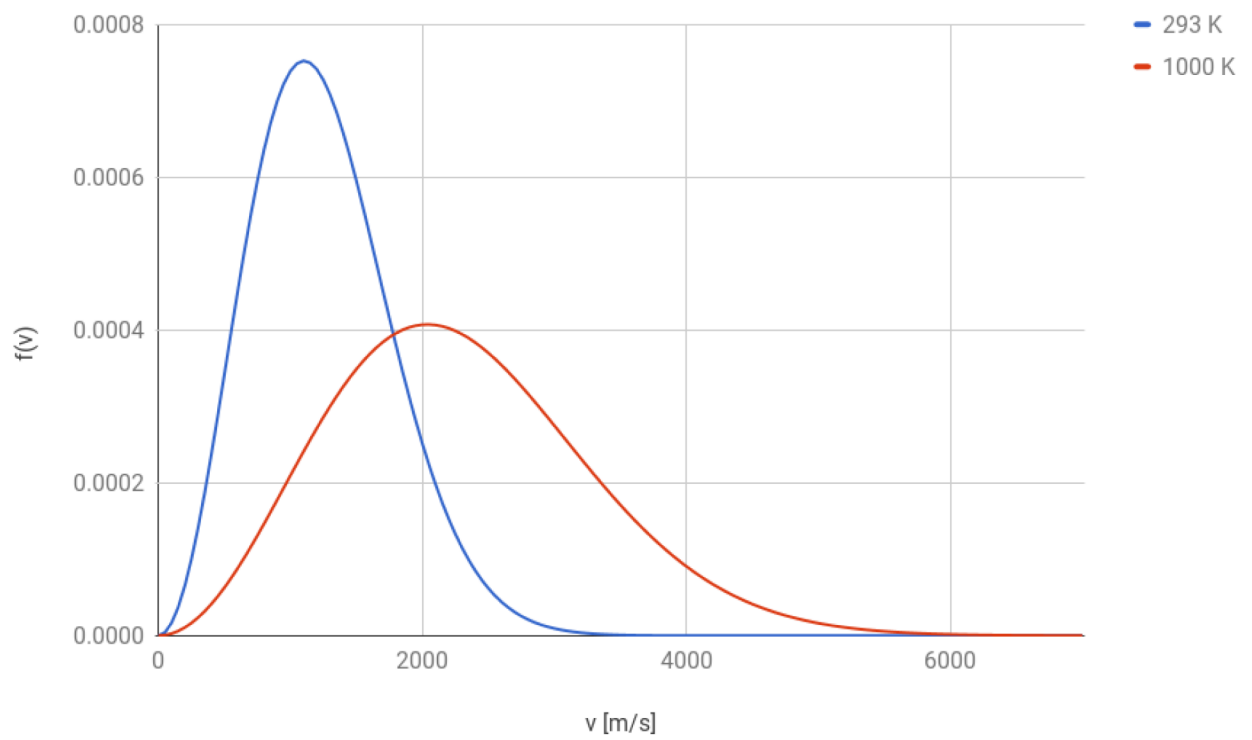
Figur (1.1) viser $f(v)$ for heliumgass ved $T = 20^\circ\text{C} = 293$ K og $T = 1000$ K. Ved 293 K ser vi at det store flertallet av atomer har en fart omkring 1000 m/s, mens en del atomer har vesentlig større fart. Når temperaturen øker til 1000 K ser vi to endringer. For det første ser vi at temperaturen flest atomer har nå har økt til omkring 2000 m/s. For det andre ser vi at spredingen i farten til atomene er større, slik at en mindre andel av atomene har den hyppigst forekommende farten.

For å finne den total energien som er lagret i gassen må vi summere over den kinetiske energien til alle enkeltatomene. Siden vi så langt har antatt at alle atomene har den samme massen gir dette ganske enkelt³

$$U = N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (1.2)$$

²Strengt tatt er det tilstrekkelig med en lokal likevekt, slik at vi kan tillate en temperaturgradient gjennom gassen. For enkelhets skyld skal vi anta at hele systemet vi ser på er i likevekt.

³Når vi omtaler energien i gassen som helhet bruker vi symbolet U i stedet for E siden det er det vanligste symbolet brukt på indre energi i litteraturen.



Figur 1.1: Sannsynlighetsfordeling for farten til atomene i heliumgass ved temperatur 293 K (blå) og 1000 K (rød).

Der N er antall atomer i gassen og $\langle v^2 \rangle$ er middelveiden av v^2 . Merk forøvrig at $\langle v^2 \rangle \neq \langle v \rangle^2$ siden fartsfordelingen ikke er symmetrisk om den mest sannsynlige farten. Dette diskuteres mer i appendiks A.

Middelveiden til v^2 finner vi fra hastighetsfordelingen (1.1) ved å beregne integralet

$$\begin{aligned}\langle v^2 \rangle &= \int_0^\infty v^2 f(v) dv \\ &= \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^4 e^{-mv^2/2kT} dv.\end{aligned}$$

Beregningen av dette integralet er vist i avsnitt A.1 og gir resultatet

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}.$$

Innsatt i ligning (1.2) finner vi da at energien til gassen kan skrives som

$$U = N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k T \quad (1.3)$$

Ofte måles stoffmengden i mol i stedet for i antall atomer. Et mol er 6.022×10^{23} atomer. Uttrykt i form av mol er energien til gassen

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad (1.4)$$

der n er antall mol i gassen og $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ er en konstant som er relatert til boltzmann-konstanten k , og kalles den universelle gasskonstanten.

Fra det vi har utledet nå ser vi altså at temperaturen til en mono-atomisk gass er direkte proporsjonal til summen av kinetisk energi som alle atomene i gassen har. Vi skal ikke se i detalj på gasser med molekyler som består av flere atomer her, men bare konstantere at den samme relasjonen gjelder der også, altså

$$U = N \frac{1}{2} m_{CoM} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} n R T.$$

Merk at det bare er kinetisk energi knyttet til masse-senterets translasjon som går inn i energi-beregningen her, mens energi knyttet til rotasjon eller intern vibrasjon i molekylerne ikke er med.

1.2 Trykk

Trykket i et fluid kan forstås som et resultat av bevegelsesmengden til molekylerne⁴ i fluidet. For å gjøre dette litt mer konkret studerer vi det trykket

⁴Fluidet består enten av enkeltatomer eller av atomer satt sammen til molekyler. For enkelhets skyld omtaler vi de bare som molekyler her, men diskusjonen er identisk uansett om gassen består av enkeltatomer eller sammensatte molekyler

fluidet forårsaker på veggene til en beholder. Vi har sett i avsnitt 1.1 at molekylene i fluidet beveger seg tilfeldig rundt med en gitt hastighetsfordeling. Denne tilfeldige bevegelsen vil gi stadige kollisjoner med veggene av beholderen. Hver kollisjon kan sees på som et elastisk støt⁵ der hastighetskomponenten til atomet normalt på veggen beholder størrelsen, mens retningen snues. Komponentene parallelt med veggen endres ikke. Dette er illustrert i figur 1.2. Gitt hastighet før kollisjonen

$$\vec{v}_{\text{før}} = v_{\perp} \hat{e}_{\perp} + v_{\parallel} \hat{e}_{\parallel},$$

der \hat{e}_{\perp} og \hat{e}_{\parallel} er enhetsvektorer henholdsvis normalt på veggen og parallelt med veggen, vil altså farten etter kollisjonen være

$$\vec{v}_{\text{etter}} = -v_{\perp} \hat{e}_{\perp} + v_{\parallel} \hat{e}_{\parallel}.$$

Siden hastighetskomponenten normalt på veggen endrer fortegn får vi en endring i bevegelsesmengde

$$\Delta \vec{p} = -2mv_{\perp} \hat{e}_{\perp}.$$

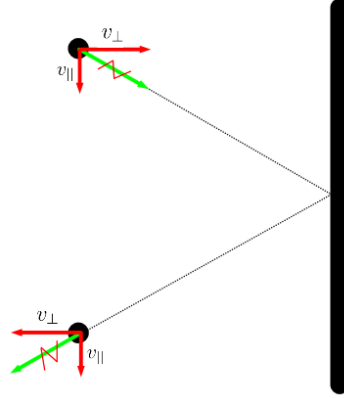
Dette betyr at veggen har virket på atomet med en kraft normalt på veggen. Motkraften til denne kraften er den kraften fra molekylet som forsøker å dytte veggen utover. Siden trykk er kraft normalt på en flate delt på arealet av en flate kan vi altså finne trykket ved å summere effekten av alle molekylene som kolliderer med veggen.

Før vi ser mer på det kvantitative i denne prosessen gjør vi noen viktige observasjoner:

- Siden økt temperatur gir økt gjennomsnittshastighet til molekylene vil kollisjonene i gjennomsnitt gi en større kraft mot veggen når temperaturen øker. Dermed øker trykket når temperaturen øker hvis alt annet holdes likt.
- Siden økt tetthet gir flere kollisjoner per tidshenhet vil trykket øke når tettheten øker hvis alt annet holdes likt.

Når vi nå skal se kvantitativt på sammenhengen mellom molekylbevegelse og trykk skal vi først anta at alle atomene har samme hastighetskomponent v_{\perp} . Dette er ikke riktig, og etterpå skal vi generalisere resultatet til en realistisk hastighetsfordeling. Vi ser nå på et sylindrisk volum med endeflate A plassert på beholderveggen og lengde $d\ell = v_{\perp} dt$. I løpet av tidsintervallet dt

⁵Dette er en liten forenkling, men resultatene vi utleder blir likevel riktig så lenge gassen og beholderen er i termisk likevekt.



Figur 1.2: Vi modellerer kollisjonene mellom gassmolekylene og veggen av beholderen som fullstendig elastisk. Da vil hastighetskomponenten parallelt med veggen være uendret mens hastighetskomponenten normalt på veggen beholder størrelsen, men retningen snur.

vil alle molekylene i fluidet som har normalkomponenten av hastigheten sin rettet mot veggen kollidere med veggen og sprette tilbake. Dette gir impulsen

$$I = F_{\perp} dt = \frac{1}{2} N |\Delta \vec{p}|,$$

der N er antall molekyler i volumet $V = A d\ell = A v_{\perp} dt$. Faktoren $\frac{1}{2}$ kommer av at med tilfeldig bevegelse vil halvparten av molekylene til enhver tid ha en hastighetskomponent mot veggen, mens andre halvparten har en hastighetskomponent bort fra veggen. Om vi lar η være tettheten av molekyler kan vi da regne ut trykket som

$$p = \frac{F_{\perp}}{A} = \frac{1}{2} \frac{\eta V}{A} \frac{|\Delta \vec{p}|}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\eta A v_{\perp} dt}{A dt} 2 m v_{\perp} = \eta m v_{\perp}^2.$$

Nå er det på tide å kvitte oss med forenklingen at v_{\perp} er den samme for alle molekylene. Dette kan vi enkelt gjøre ved å erstatte v_{\perp}^2 med gjennomsnittsverdien av denne kvadrerte farten, $\langle v_{\perp}^2 \rangle$. Hvis vi ser på hele hastighetsvektoren til et molekyl, $\vec{v} = v_x \hat{e}_x + v_y \hat{e}_y + v_z \hat{e}_z$, så er kvadratet av denne

$$v^2 = \vec{v} \cdot \vec{v} = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Hvis vi i stedet regner ut gjennomsnittsverdien finner vi

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

Siden bevegelsen er tilfeldig har molekylene lik sannsynlighet for å bevege seg i alle retninger og $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$. Om vi nå velger koordinatsystemet vårt slik at $\hat{e}_\perp = \hat{e}_x$, altså slik at $\vec{v}_\perp = \vec{v}_x$ har vi altså

$$\langle v_\perp^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle.$$

Innsatt i uttrykket for trykk har vi da

$$p = \eta m \langle v_\perp^2 \rangle = \frac{1}{3} \eta m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \eta \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right).$$

Siden $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ er den gjennomsnittlige kinetiske energien knyttet til molekylene translasjon kan vi skrive trykket som

$$p = \frac{2}{3} \eta E_{k, \text{tr}} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} E_{k, \text{tr}}. \quad (1.5)$$

Fra avsnitt 1.1 vet vi at $E_{k, \text{tr}}$ er direkte proporsjonal til temperaturen i gassen, nemlig $E_{k, \text{tr}} = \frac{3}{2} kT$. Innsatt i (1.5) gir dette

$$p = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}, \quad (1.6)$$

som viser at trykket i en ideell gass er direkte proporsjonalt med temperaturen.

1.3 Varmekapasitet

Ikke alle materialer føles like varme selv om de har samme temperatur. For eksempel vil en metallstang ved 10°C føles kald, mens isopor ved samme temperatur føles varm. Tørr luft ved 100°C føles varm, men vi kan fint oppholde oss i den en liten stund. Vanndamp ved samme temperatur forårsaker straks brannskader. Det er to viktige fysiske størrelser som skaper denne forskjellen: varmekapasitet og varmeledningsevne. Her skal vi se på varmekapasiteten til gasser. Varmekapasiteten til faste stoffer ser vi på i avsnitt ??, mens varmeledningsevnen til faste stoffer ser vi på i avsnitt ?. Varmeledningsevnen til gasser ser vi ikke på her da den sjelden er av stor interesse siden konveksjon er mye viktigere i det tilfellet, og det er et tema som krever en del fluidmekanikk for å beskrive skikkelig.

Varmekapasiteten er et mål på hvor mye energi som skal til for å øke temperaturen til et stoff; jo større varmekapasiteten er, jo mer energi skal til for å øke temperaturen et gitt antall grader. Det er vanlig å oppgi varmekapasitet enten som energi per kg og grader celsius eller kelvin⁶, eller som

⁶Siden vi kun er interessert i temperaturforskjeller, og siden celsius- og kelvin-skalaene har like stor avstand mellom gradene er det vilkårlig hvilken vi bruker.

energi per mol og grader celsius eller kelvin. Varmekapasiteten kan dermed defineres som

$$C = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad \text{eller} \quad C = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}.$$

Her er Q den energien som tilføres som varme til gassen og T temperaturen, slik at dQ/dT altså er varme per temperaturendring. m er massen til gassen vi ser på og n er stoffmengden, slik at den første versjonen altså har enhet J/(kg·K) og den andre J/(mol·K).

Før vi sier oss helt fornøyd med definisjonen av varmekapasitet er det imidlertid en detalj til vi må få med oss. Når vi øker temperaturen til en gass øker trykket. Hvis gassen er i en beholder som tillater den å utvide volumet sitt, for eksempel en ballong eller i en sylinder med et bevegelig stempel, vil gassen dermed utvide seg når den varmes opp. Men denne utvidelsen innebærer at gassen gjør et arbeid på omgivelsene sine (f.eks. gummien i ballongen eller stempelet i sylindren), og dermed brukes en del av energien som ble overført til gassen til å gjøre dette arbeidet. Hvis gassen er i en helt stiv beholder slik at volumet holdes konstant vil gassen ikke gjøre noe arbeid og all den tilførte energien går til å øke temperaturen i gassen. Vi forstår dermed at vi må tilføre mer energi til gassen som får lov til å ekspandere enn til den som holdes ved konstant volum for å få den samme temperaturendringen. Derfor må vi definere to ulike varmekapasiteter - en for konstant trykk (gassen får utvide seg) og en for konstant volum (gassen får ikke utvide seg):

$$C_p = \left. \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \right|_p,$$

$$C_V = \left. \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \right|_V,$$

og tilsvarende for varmekapasitet med enhet J/(kg·K). Fra diskusjonen ovenfor ser vi at vi alltid har

$$C_p > C_V$$

siden en del av energien går med til å gjøre arbeid på omgivelsene når oppvarmingen skjer ved konstant trykk.

Vi kan også se for oss et tilfelle der gassen får lov til å utvide seg, men ikke like mye som når trykket er konstant. I det tilfellet vil vi få en varmekapasitet som ligger et sted mellom C_V og C_p , og som kan skrives som en lineærkombinasjon av disse to varmekapasitetene. Vi skal ikke se videre på denne muligheten i denne teksten.

1.3.1 Varmekapasiteten til en monoatomisk, ideell gass

Vi skal nå beregne varmekapasiteten til monoatomiske ideelle gasser, og vi skal se at vi finner samme varmekapasitet uavhengig av hvor tunge atomer gassen består av. Som nevnt tidligere kan enkeltatomer ikke lagre energi i form av rotasjon, og vi skal også se bort fra muligheten for at elektronene eksiteres siden dette krever mye større energi enn det som er typisk for den termiske energien i gasser. Dermed vil all energi som tilføres gassen bidra til å øke farten til atomene, og dermed den kinetiske energien knyttet til translasjon $-\frac{1}{2}mv^2$. Fra avsnitt 1.1 vet vi at indre energi i gassen er

$$U = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT.$$

Det enkleste tilfellet å regne ut er varmekapasiteten ved konstant volum. Siden gassen verken gjør arbeid eller blir gjort arbeid på vil hele varmen gå til å endre den indre energien. Derfor er

$$C_V = \frac{1}{n} \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R.$$

Vi ser altså at alle monoatomiske, ideelle gasser har samme varmekapasitet uansett hva atomvekten til gassen er; og at varmekapasiteten er uavhengig av temperaturen.

For å beregne varmekapasiteten ved konstant trykk må vi få med effekten av at gassen gjør et arbeid på omgivelsene når en utvider seg, eventuelt at omgivelsene gjør et arbeid på gassen når den komprimeres. Derfor er

$$C_P = \frac{1}{n} \left. \frac{dQ}{dT} \right|_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} + \frac{dW}{dT} \right), \quad (1.7)$$

der $\frac{dW}{dT}$ er det arbeidet arbeid per temperaturendring i gassen. Fra ligning (1.6) har vi

$$pV = NkT = nRT$$

Om vi differensierer denne ligningen under vilkåret at trykket er konstant, dvs $dp = 0$, finner vi

$$pdV = nRdT.$$

Venstresiden her er nettopp arbeidet gassen gjør, altså

$$dW = pdV = nRdT.$$

Om vi setter dette inn i ligning (1.7) finner vi

$$C_P = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} + R = C_V + R = \frac{5}{2}R.$$

1.3.2 Varmekapastiteten til fleratomiske, ideelle gasser

Som nevnt vil vi noen ganger myke opp litt på det siste kravet til ideelle gasser, og tillate at indre energi kan lagres på andre måter enn i form av translasjon. Dette gjør at vi kan behandle gasser med molekyler som består av mer enn et molekyl. Vi vil behandle gassen akkurat som andre ideelle gasser med unntak av at vi tillater at indre energi også kan lagres i form av rotasjon og vibrasjon. Husk at vi bemerket i avsnitt 1.1 at det likevel bare er den delen av energien som er i form av translasjonsenergi som påvirker temperaturen til gassen.

Det viser seg at hvis vi forsøker å beskrive rotasjonen og vibrasjonen til gassmolekylene med klassisk mekanikk får vi resultater som er feil. Vi må derfor bruke kvantemekanikk til å beskrive dette. Vi skal ikke gå nærmere inn på den kvantemekaniske beskrivelsen her, bare oppsummere resultatene. I klassisk mekanikk kan vi beskrive enhver rotasjon som en kombinasjon av rotasjon om tre ortogonale akser (f.eks. x , y og z). Det samme kan vi gjøre i en kvantemekanisk beskrivelse, men det viser seg at ikke alle molekyler kan ha energi knyttet til alle rotasjonsakser. Som tidligere nevnt kan et enkeltatom ikke lagre energi i form av rotasjon i det hele tatt. Hvis vi har et lineær molekyl som, f.eks. O_2 eller CO_2 , kan det lagres energi knyttet til rotasjonen om de to aksene som står normalt på forbindelseslinjen mellom atomene, men ikke om aksen langs forbindelseslinjen. Molekyler som er ikke-lineære kan lagre energi knyttet til rotasjon om tre akser.

Energien som lagres knyttet til hver av de mulige rotasjonsaksene er $E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}kT$. Merk forøvrig at dette er nøyaktig den samme energien som er knyttet til translasjon i hver av de tre mulige retningene (x, y, z). Det er imidlertid en viktig forskjell her: Kvantemekanikken forteller at det er en minste energi som er nødvendig for å sette molekylet i rotasjon. Med andre ord må temperaturen være tilstrekkelig høy slik at $\frac{1}{2}kT$ er større enn denne terskelenergien for at noe energi skal lagres som rotasjon. Hvor stor denne terskelenergien er er avhengig av hvilket molekyl det er snakk om.

Molekyler som består av to eller flere atomer kan også lagre energi ved at de vibrerer. Dette kan man tenke på som om atomene er bundet sammen av en fjær som periodisk trykkes sammen og strekkes. Avhengig av antall atomer og geometrien til molekylet kan det være en eller flere slike vibrasjonsmoder som kan lagre energi. [...]

Antallet tilgjengelige ”moder” å lagre energi kaller vi for antall frihetsgrader, vanligvis benevnt med symbolet γ . Frihetsgradene knyttet til translasjon er alltid tilgjengelig for alle gasser⁷ vil vi ha $\gamma \leq 3$. For mono-atomiske

⁷Det er mulig å lage systemer som oppfører seg som om de var én- eller to-dimensjonale, men det ser vi bort fra her.

gasser er $\gamma = 3$, og det samme tallet finner vi for fleratomiske gasser når temperaturen er for lav til å aktivere rotasjon- og vibrasjonsmoder. For et to-atomig molekyl ved en temperatur der de kan rotere, men ikke vibrere er $\gamma = 3 + 2 = 5$. For et ikke-lineær molekyl (f.eks. H_2O) ved en temperatur der det kan rotere, men ikke vibrere er $\gamma = 3 + 3 = 6$. Den indre energien til gassen kan nå skrives som

$$U = \frac{\gamma}{2}nRT.$$

Vi kan nå som tidligere derivere og finne varmekapasiteten:

$$C_V = \left. \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \right|_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{\gamma}{2}R$$

$$C_p = \left. \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \right|_p = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} + R = C_V + R = \frac{\gamma + 2}{2}R$$

Merk at for fleratomige gasser er γ temperaturavhengig, slik at for fleratomige gasser er ikke varmekapasiteten uavhengig av temperaturen, men plottet mot stigende temperatur finner vi den som en rekke flate plataer med økende høyde. Ved romtemperatur kan vi regne med at rotasjonsmodene er aktivert, men ikke vibrasjonsmodene.

1.4 Reelle gasser

Hvis vi ser tilbake på antakelsene vi gjorde da vi definerte den ideelle gassen ser vi at ingen reelle gasser oppfyller alle vilkårene, og de fleste gasser bryter med flere av vilkårene. For det første antok vi at gassmolekylene ikke tar opp noe volum. Dette er selvfølgelig ikke riktig for noen gasser siden atomer har en fysisk utstrekning. Siden atomer er kvantemekaniske objekter er det riktignok ikke mulig å definere størrelsen helt presist, men typisk størrelse for enkeltatomer er omkring 10^{-10} m. Gasser som består av molekyler med mange atomer er kanskje en faktor 10 større. For å sette denne størrelsen i perspektiv kan det være nyttig å regne ut hvor stor andel av volumet som opptas av gassmolekylene. Ved standard trykk og temperatur ($p = 10^5 \text{ Pa}$, $T = 0^\circ\text{C}$) opptar ett mol av en ideell gass $V = 22,4 \text{ L} = 2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3$. Andelen av volumet som opptas av gassmolekylene blir da omtrent

$$\frac{V_{\text{molekyler}}}{V} \simeq \frac{6 \times 10^{23} \cdot (10^{-10} \text{ m})^3}{2,24 \times 10^{-2} \text{ m}^3} = 2,7 \times 10^{-51}.$$

Dette er en svært liten andel av arealet og det er med å forklare hvorfor tilnærmingen med ideell gass ofte fungerer bra. Det er likevel ikke alltid vi

kan tillate oss å gjøre den tilnærmingen at plassen molekylerne opptar er lik 0. Dette gjelder spesielt dersom trykket er høyt eller dersom temperaturen er slik at gassen er nær kokepunktet sitt. Et endelig volum av gassmolekylerne innebærer at vi må endre tilstandsligningen for gassen til

$$p(V - bn) = nRT$$

der b er en parameter som kvantiserer det endelige volumet til gassmolekylerne. Hvis vi sammenligner med tilstandsligningen for en ideell gass ser vi at (siden b må være positiv) ved samme temperatur vil den reelle gassen ha høyere trykk.

I en del gasser—for eksempel med polare molekyler slik som H_2O —vil det være tiltrekningskrefter mellom gassmolekylerne. Hvis dette er tilfellet bryter tilnærmingen med kun elastiske kollisjoner sammen (dersom tettheten i gassen er lav kan fremdeles tilnærmingen være akseptabel). En slik tiltrekningskraft mellom gassmolekylerne kan vi få med ved å endre tilstandsligningen til

$$\left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] V = nRT$$

der a parametriserer styrken på tiltrekningen⁸ mellom molekylerne. Vi kan tenke på denne effekten som at gassen holder molekyler tilbake slik at det blir færre og svakere støt mot veggene og dermed lavere trykk enn i en ideell gass ved samme temperatur. Reduksjonen i trykk er avhengig av tettheten (n/V) av molekyler i et tynt lag langs veggen, og av tettheten av molekyler i et tynt lag bak dette igjen siden det er først og fremst de nærmeste molekylerne sin tiltrekningskraft som har betydning. Dette forklarer hvorfor den nye tilstandsligningen har n/V i andre potens.

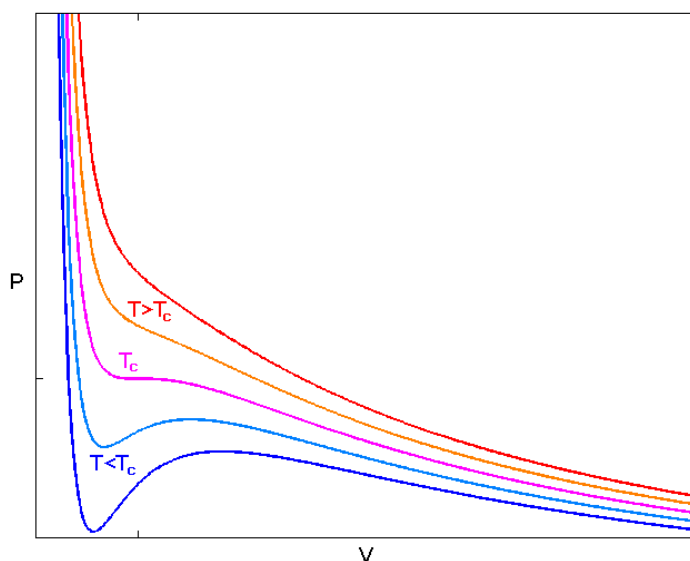
1.4.1 van der Waals' ligning

Den vanligste tilstandsligningen å treffe på som forsøker å beskrive en reell gass er van der Waals' ligning. Denne ligningen tar med begge effektene som er diskutert ovenfor slik at ligningen blir

$$\left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT.$$

Hvis vi plotter kurver for denne ligningen i et pV -diagram finner vi både likheter og forskjeller fra den ideelle gassen. For tilstrekkelig høy temperatur

⁸Dersom gasspartiklene frastøter hverandre som i f.eks. en elektrongass eller et plasma vil $a < 0$, men dette er tilfeller vi skal se bort fra her.



Figur 1.3: Isothermer for en gass beskrevet av van der Waals' ligning.

er det lite som skiller isothermene for en ideell gass og en van der Waals-gass, men ved lavere temperatur avviker de stort. Isothermene til en ideell gass har formen $p \propto 1/V$ uansett temperatur; trykket avtar altså monotont når volumet øker. For van der Waals-gassen er det en kritisk temperatur T_c slik at trykket til isothermer avtar monotont med økende volum dersom $T > T_c$, mens isothermene har et minimum dersom $T < T_c$ slik som vist i figure 1.3.

Siden van der Waals' ligning ikke alltid gir en én-til-én-relasjon mellom trykk og temperatur er den ikke brukbar som tilstandsligning for alle mulige kombinasjoner av p, V, T . Det vi har truffet på her er en faseovergang. T_c er gassens kritiske punkt. Når $T > T_c$ er gassen i en såkalt kritisk fase som har likehetstrekk med både væskefase og gassfase. Vi skal ikke se videre på denne kritiske fasen her.

Når $T < T_c$ treffer vi på en faseovergang mellom flytende og gass hvis vi følger en isotherm. Hvis vi begynner ved stort volum/lavt trykk er vi i gass-fasen. Ved tilstrekkelig stort volum vil det være lite som skiller van der Waals-gassen fra den ideelle gassen. Hvis vi følger isothermen i retning av lavere volum kommer vi etter hvert til et punkt der det er flere verdier av volumet som har samme trykk. På dette punktet starter faseovergangen mellom gass og flytende fase. I området der van der Waals' ligning har flere volum som gir samme trykk kan ikke ligningen brukes, men når vi kommer til et volum der relasjonen igjen er én-til-én kan vi igjen bruke ligningen og

nå beskriver den en ren væskefase. Vi ser av figur 1.3 at i væskefasen stiger trykket svært raskt når volumet endres. Dette betyr at ligningen beskriver en tilnærmet inkompressibel væske.

Kapittel 2

Faste stoffer

De fleste faste stoffer er bygget opp av atomer plassert i en periodisk krystallstruktur. Detaljene i denne strukturen er avgjørende for egenskapene til materialet, og vi skal se på noen slike egenskaper her. Det finnes også noen faste stoffer som ikke har en slik periodisk krystallstruktur, f.eks. glass der atomene har tilfeldige plasseringer. Biologiske materialer som tre har en mer komplisert struktur. I dette avsnittet begrenser vi oss til å se på materialer med en fast krystallstruktur.

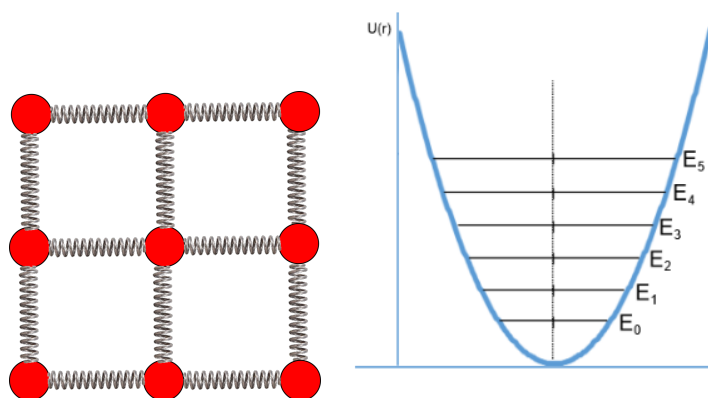
Når vi skal se på egenskapene til faste stoffer må vi skille mellom isolatorer og ledere/metaller.¹ I et metall er noen av elektronene så løst bundet at de essensielt sett kan bevege seg fritt i hele metallstykket. Det er dette som gjør at metaller kan lede elektrisk strøm, og det gjør også at elektronene kan gi et viktig bidrag til metallens varmeledningsevne. I isolatorer derimot er alle elektronene tett bundet til atomkjernene. Dermed kan ikke elektronene bidra til transport av verken elektrisk strøm eller varme slik som i metaller, og de termiske egenskapene bestemmes utelukkende av hvordan atomene i krystallstrukturen vibrerer.

2.1 Termisk utvidelse

Tilnærmet alle² materialer utvider seg når de varmes opp og trekker seg sammen når de kjøles ned. Vi kan utvidelsen av et krystalinsk stoff kvalitativt ved å se på atomenes mikroskopiske bevegelse. Vi modellerer krystallen som en samling av punktmasser som er holdt på plass av et nettverk av fjærer

¹I tillegg har vi også halvledere som har mest til felles med isolatorer, men som likevel har en del interessante egenskaper vi ikke ser hos isolatorene. Dette blir imidlertid ikke diskutert her.

²Et viktig unntak her er vann i temperaturområdet 0 til 4° C.



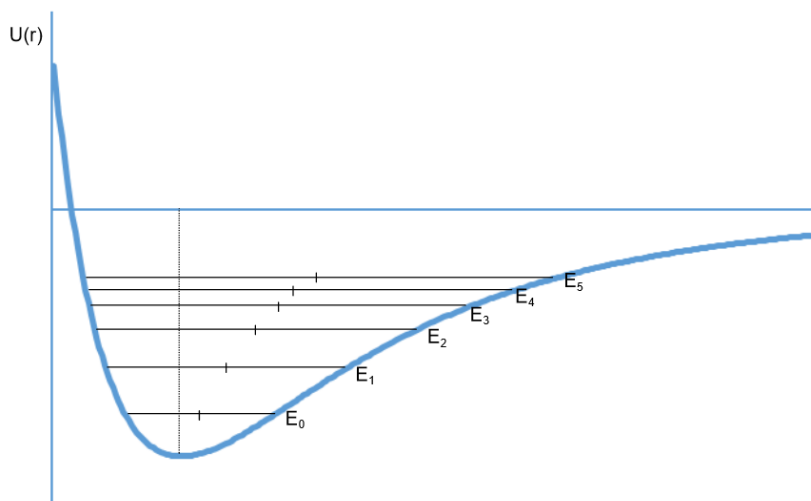
Figur 2.1: Forenklet modell av en krystall der atomene representeres av kuler/massepunkter og kreftene mellom atomene representeres med fjærer. Grafen til høyre skisserer potensiell energi som funksjon av forflytning fra likevektsposisjonen i den enkleste tilnærmingen der fjærkraften er $-kx$ slik som i en ideell fjær. Dette er en for grov forenkling for mange anvendelser, og man må da bruke en mer realistisk potensiell energi som den vist i figur 2.2

mellom dem, se figur 2.1. Punktmassene representerer atomene, mens fjærene representerer de elektriske kreftene som virker mellom dem.

Vi innser at denne konfigurasjonen gir en likevektsposisjon for hvert enkelt atom der summen av krefter som virker på det er lik 0. Hvis atomet flyttes litt bort fra likevektsposisjonen vil det virke krefter på det som trekker det mot likevektsposisjonen. Hvis vi antar at kreftene mellom atomene oppfører seg som ideelle fjærer gir disse kreftene opphav til et harmonisk potensial som vist i figur 2.1. Så lenge atomet har energi > 0 vil det vibrere om likevektsposisjonen sin med en amplitude som er avhengig av hvor stor energi³ det har—og derfor avhengig av temperaturen.

I denne modellen ser vi at når temperaturen øker vil atomene kunne bevege seg lengre vekk fra likevektspunktet sitt, men den gjennomsnittlige avstanden mellom atomene forblir den samme. Dette ville ikke gi noen målbar termisk utvidelse, så denne modellen er opplagt ikke riktig. Der modellen feiler er at den modellerer potensialet atomet beveger seg i som symmetrisk om likevektsposisjonen. Figur 2.2 viser hvordan den potensielle energien, $U(r)$, avhenger av avstanden til naboatomene, r , i en typisk krystall. Av kvante-

³Kvantemekanikken forteller oss at atomet aldri kan ha 0 energi, og at energien bare kan være en av et diskret sett verdier. Dette er ikke viktig for denne diskusjonen, så vi ser ikke mer på det her.



Figur 2.2: Figuren viser et typisk potensial for et atom i en krystall. Av kvantemekaniske årsaker er det kun et diskret sett av energitilstander atomet kan være i. De seks laveste er merket av på figuren som E_0, E_1, \dots . Gjennomsnittlig avstand r til naboatomene er også merket av for hver av de seks energitilstandene.

mekaniske årsaker er det kun et diskret sett av energitilstander atomet kan befinne seg i. Ved svært lave temperaturer vil praktisk talt alle atomene i krystallen være i den laveste energitilstanden, E_0 . Når temperaturen øker vil en del atomer eksiteres opp til høyere energitilstander. Vi ser fra potensial-grafen at da skjer to ting: For det første øker rekkevidden av r -verdier atomet kan ha. Det vil si at vibrasjonsamplituden øker. For det andre—og viktigere for vår diskusjon—når atomene går opp til høyere energitilstander øker den gjennomsnittlige avstanden mellom atomene og det er dette som forklarer den termiske utvidelsen.

2.1.1 Lineær utvidelse

Makroskopisk viser det seg at termisk utvidelse beskrives godt som direkte proporsjonal med temperaturen. Hvis vi har en stav som ved temperatur T_0 har lengde L_0 vil den da ved temperatur $T + \Delta T$ ha lengde $L + \Delta L$ der

$$\Delta L = \alpha L_0 \Delta T. \quad (2.1)$$

Her er α en koeffisient som er spesifikk for det materialet vi jobber med. Vi ser av ligning (2.1.2) at α må ha enhet K^{-1} (eller $^{\circ}\text{C}^{-1}$). Typiske verdier av koeffisienten α er av størrelsesorden 10^{-5} K^{-1} .

2.1.2 Volumutvidelse

I tråd med den lineære utvidelsen vi nettopp har sett på vil naturlig nok også volumet av objekter øke når temperaturen øker. Vi skal nå se på volumøkningen av en kube med sidekanter L_0 . Vi vet at hver sidekant øker lengden fra L_0 til $L = L_0 + \Delta L$. Dette betyr at volumet øker fra $V_0 = L_0^3$ til $V = (L_0 + \Delta L)^3$. Når vi setter inn () finner vi

$$\begin{aligned} V &= [L_0 + \alpha L_0 \Delta T]^3 \\ &= L_0^3 [1 + \alpha \Delta T]^3 \\ &= V_0 [1 + 3\alpha \Delta T + 3(\alpha \Delta T)^2 + (\alpha \Delta T)^3] \end{aligned}$$

Siden den termiske utvidelsen for de fleste materialer er svært liten er $\alpha \Delta T \ll 1$ for alle realistiske verdier av ΔT . Det betyr at leddene med $(\alpha \Delta T)^2$ og $(\alpha \Delta T)^3$ er av neglisjerbar betydning og vi kan med god presisjon si at

$$V = V_0(1 + 3\alpha \Delta T).$$

Vi ser altså at også den termiske volumutvidelsen til en god tilnærming er direkte proporsjonal med temperaturforskjellen: $V = V_0 + \Delta V$ med

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T, \tag{2.2}$$

der $\beta = 3\alpha$ er volumutvidelseskoeffisienten.

Kapittel 3

Termodynamikkens andre lov

Som oftest tar vi det bare for gitt at varme naturlig strømmer fra et objekt med høy temperatur til et objekt med lav temperatur, og ikke omvendt. Faktisk kan man velge å definere temperatur som den egenskapen som lar oss forutsi hvilken retning varmestrømmen vil ha. Men hvis vi ser på objektene våre på et mikroskopisk nivå kan vi få en dypere forståelse av hvorfor energien strømmer den veien den gjør, og dette gir oss muligheten til å definere temperatur på en mer fundamental måte—og å få en av de dypeste innsiktene som ligger i termodynamikken.

3.1 Mikrotilstander og makrotilstander

Som nevnt i innledningen til denne teksten er grunntanken bak termodynamikken å beskrive et system med et sett av makroskopiske størrelser fordi en komplett mikroskopisk beskrivelse er praktisk umulig på grunn av det store antallet atomer. En tilstand som er beskrevet med unike verdier av disse makroskopiske størrelsene, f.eks. temperatur, trykk, volum og stoffmengde, kaller vi en *makrotilstand*. Den fullstendige beskrivelsen av hvor hvert enkelt atom er og hvor fort det beveger seg kaller vi en *mikrotilstand*. I alle realistiske scenarier vil det være et enormt antall mulige mikrotilstander for enhver makrotilstand. Sammen med termodynamikkens fundamentalpostulat—for et system i en gitt makrotilstand er alle mikrotilstander som er konsistent med denne makrotilstanden like sannsynlig—kan vi forstå hvorfor varme strømmer fra høy temperatur til lav temperatur. Dette gir oss også anledning til å innføre en ny fysisk størrelse som viser seg å være svært nyttig (men vanskelig å få helt taket på i første omgang): Entropi.

3.1.1 Mikrotilstander i en enkel modell

For å få en liten følelse for sammenhengen mellom mikrotilstander og makrotilstander kan det være godt med et konkret eksempel. Det viser seg at antall mikrotilstander vokser svært raskt med antall atomer i systemet, så vi holder det antallet lavt: Vi ser på en krystall som består av kun tre atomer. I følge kvantemekanikken kan atomene kun tildeles energi i faste kvanta—hvert atom kan ha enten én energienhet¹, to energienheter, tre energienheter, osv. Hvis vi ikke plasserer noen energienheter på krystallen—svarende til den laveste temperaturen den kan ha—må nødvendigvis alle atomene være i tilstanden uten noen energienheter. Det er altså bare en måte å realisere dette på. Hvis vi øker temperaturen ørlite ved å plassere én energienhet på krystallen er det tre måter å realisere dette på: energienheten kan være på det første, det andre eller det tredje atomet. Jo flere energienheter vi plasserer på krystallen, jo flere mulige kombinasjoner finnes det som svarer til samme totalenergi. Tabell 3.1 viser mulighetene for 0, 1, 2 og 3 energienheter.

Generelt kan det vises at antall mikrotilstander på en krystall med N atomer og q energienheter er

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

For et makroskopisk objekt vil N være av størrelsesorden 10^{23} , og for temperatur omkring romtemperatur vil q være vesentlig større enn dette. Det er derfor opplagt at antall mikrotilstander i et makroskopisk objekt er svært stort.

3.2 Entropi

Blant annet fordi antall mikrotilstander vokser så raskt med når antall atomer og antall energienheter vokser er det mer hensiktsmessig å regne med $\ln \Omega$ enn Ω selv. Dette gjør at vi får tall av langt mer håndterbar størrelse, og som vi skal se snart har det også det å regne med logaritmen av antall tilstander en annen svært nyttig egenskap. Av historiske årsaker er det også vanlig å multiplisere $\ln \Omega$ med Boltzmanns konstant², $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K. Vi får da størrelsen som har navnet *entropi*:

$$S = k \ln \Omega.$$

¹Hvor stor energienheten er avhenger av hvilke atomer som er bundet sammen i krystallen. Størrelsen på energienheten er uansett uviktig for denne diskusjonen, det eneste som betyr noe er at energien er kvantisert.

²Ved å ta med denne konstanten blir denne definisjonen av entropi kompatibel med entropi-definisjonen som var i bruk før mikro-fysikken som lå bak var forstått.

	atom 1	atom 2	atom 3
q = 0	0	0	0
q = 1	1	0	0
	0	1	0
	0	0	1
q = 2	2	0	0
	0	2	0
	0	0	2
	1	1	0
	1	0	1
	0	1	1
q = 3	3	0	0
	0	3	0
	0	0	3
	2	1	0
	2	0	1
	1	2	0
	0	2	1
	1	0	2
	0	1	2
	1	1	1

Tabell 3.1: Mikrotilstander for en krystall med $N = 3$ atomer og $q = 0, 1, 2$ eller 3 energienheter.

Entropi er et slags kvalitetsmål til energien i systemet. Hvis entropien er lav kan energien i stor grad utnyttes til det vi måtte ønske å gjøre med den, mens jo høyere entropien blir, jo mindre blir muligheten til å anvende energien til å få gjort noen form for arbeid. Det ekstreme tilfellet er når alt i universet en gang i fjern fremtid har samme temperatur: Da er entropien maksimert og ingenting interessant kan lenger hende.

Entropi er i likhet med for eksempel indre energi, temperatur og trykk en tilstandsvariabel. Det vil si at hvis vi skal spesifisere tilstanden til et system fullstendig er entropien en av variablene som må oppgis.³ Her kommer vi tilbake til hvorfor logaritmen er nyttig: Anta at vi har et system som består av to deler, kall de del A og del B. La del A ha Ω_A antall mikrotilstander og del B Ω_B antall mikrotilstander. Totalt antall mikrosystemer til systemet er da $\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B$. Ved å bruke regnereglene for logaritmer finner vi da ut at

$$S = k \ln \Omega = k \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B = S_A + S_B.$$

Vi ser altså at på grunn av logaritmen i entropidefinisjonen er entropien til et system lik summen av entropien til alle delene av systemet, på akkurat samme måte som at indre energi til systemet er lik summen av indre energi til alle delene av systemet.

3.3 Mikrotilstander og temperatur

Det er et aspekt ved entropien som er svært ulik andre tilstandsvariabler: Entropien til et isolert system avtar aldri, men den kan vokse. Dette viser seg å være tett koblet til observasjonen at varme flyter fra objekter til høy temperatur til objekter med lav temperatur. For å se denne sammenhengen skal vi se på et system som er satt sammen av to slike mini-krystaller som ble diskutert i avsnitt 3.1.1. Vi lar de to krystallene være i kontakt slik at de kan utveksle energi innbyrdes, mens de er isolert fra alt annet. Temperaturen til hver av krystallene er bestemt av energiinnholdet den har til enhver tid. Siden krystallene er like vil da lik temperatur hver ensbetydende med at energien er like fordelt mellom dem.

Hver krystall består av tre atomer, altså er $N_A = N_B = 3$. Vi lar q_A og q_B være antall energienheter på de to krystallene, og vi ser på tilfellet der $q_A + q_B = 6$. Siden energien kun kan utveksles mellom de to krystallene og ikke med omgivelsene vil denne summen holde seg konstant selv om q_A og q_B kan endres. Tabell 3.2 lister opp antall tilgjengelige tilstander i krystall

³Entropien er selvfølgelig ikke uavhengig av de andre tilstandsvariablene. For eksempel er entropien til en ideell gass unikt spesifisert dersom vi kjenner gassens volum, stoffmengde, masse per molekyl og indre energi.

A og krystall B gitt hver av de mulige verdiene til q_A og q_B . Siden måten energien er fordelt mellom de ulike atomene i krystall A er uavhengig av måten energien er fordelt mellom atomene i krystall B er totalt antall mulige tilstander for en viss kombinasjon av q_A og q_B lik produktet av antall mulige tilstander i hver av krystallene, $\Omega_{\text{tot}} = \Omega_A \cdot \Omega_B$. Siste kolonne viser hvor stor andel av antall totalt mulig antall kombinasjoner som utgjøres av hver spesifike kombinasjon av q_A og q_B . På grunn av antakelsen om at alle mikrotilstander som svarer til samme makrotilstand er like sannsynlig svarer dette forholdstallet til sannsynligheten for at akkurat denne kombinasjonen av q_A og q_B realiseres.⁴

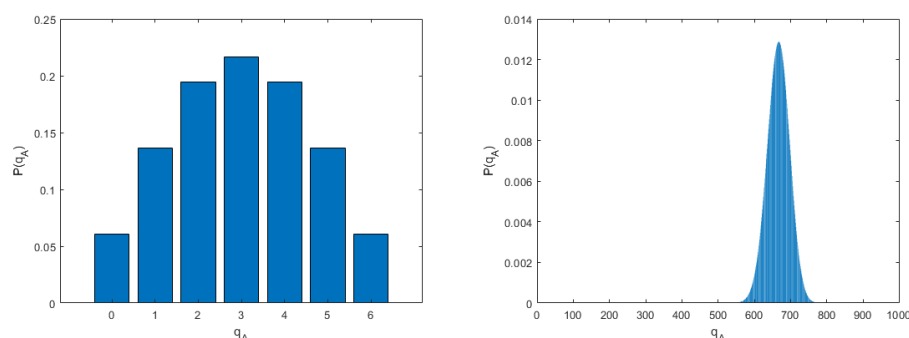
q_A	Ω_A	q_B	Ω_B	Ω_{tot}	$P(q_A, q_B)$
0	1	6	28	28	6,1%
1	3	5	21	63	13,6%
2	6	4	15	90	19,5%
3	10	3	10	100	21,6%
4	15	2	6	90	19,5%
5	21	1	3	63	13,6%
6	28	0	1	28	6,2%

Tabell 3.2: Antall mikrotilstander for hver makrotilstand gitt $N_A = N_B = 3$ og $q_A + q_B = 6$.

Som tabellen viser er det kombinasjonen der $q_A = q_B$ som har flest tilgjengelige mikrotilstander. Dette er derfor den makrotilstanden vi må forvente at krystallen er i etter at det har gått lang tid. Hvis vi for eksempel starter opp med all energien på krystall A, altså $q_A = 6$, må vi forvente at energien fordeler seg jevnt utover slik at halvparten av energien etter hvert havner på krystall B—vi ender altså opp med at krystallene som startet med ulik temperatur til slutt får lik temperatur.

I dette eksempelet er det ikke stor forskjell i sannsynlighet selv mellom tilstander som har ganske ulike energifordeling. Om vi sammenligner tilstanden med $q_A = 2, q_B = 4$ og $q_A = q_B = 3$ er førstnevnte tilstand kun 10% mindre sannsynlig selv om krystall B i dette tilfellet har dobbelt så mye energi som krystall A. Dette er en artefakt av at eksempel-systemet vårt er så lite. Hvis vi ser på et reelt system med N omkring 10^{23} og q enda større enn dette ender vi opp med en sannsynlighetsfordeling som har en svært smal topp

⁴Vi snakker her hele tiden om hvilken tilstand systemet er i etter at det har gått lang nok tid til å ha nådd termisk likevekt. Hvis vi ser på kortere tidsskalaer vil en mikrotilstand som ligner den forrige være mer sannsynlig enn en som er mer ulik den forrige.



Figur 3.1: Sannsynlighetsfordeling for ulike verdier av q_A . I plottet til venstre er $N_A = N_B = 3$ og $q_A + q_B = 6$. I plottet til høyre er $N_A = 200$, $N_B = 100$ og $q_A + q_B = 1000$. Selv om størrelsen på antall atomer og antall energienheter i plottet til høyre fremdeles er mye mindre enn i realistiske eksempler ser vi at et kun er energifordelinger nær den mest sannsynlige verdien som har sannsynlighet vesentlig større enn 0. Når N og q blir store nok til å representere et realistisk makroskopisk system blir toppen mye smalere. Merk også at i plottet til høyre er det $q_A = \frac{2}{3}(q_A + q_B)$ som er mest sannsynlige verdi siden $N_A = 2N_B$.

rundt den mest sannsynlige energifordelingen. Selv svært små avvik ender opp med forsvinnende liten sannsynlighet.

En variasjon av eksempelet ovenfor som også er interessant å se på er å la de to krystallene ha ulik størrelse, f.eks. $N_A = 5$, $N_B = 3$. Hvis vi gjør tilsvarende beregning som i tabell 3.2 for det tilfellet vil vi naturlig nok finne at det ikke er lik energifordeling mellom de to krystallene som er mest sannsynlig. Vi finner derimot at det er mest sannsynlig at krystall A har $\frac{5}{5+3} \cdot 100\% = 62,5\%$ av energien mens krystall B har de resterende $37,5\%$ av energien. Beregningen viser altså at tilstanden med like stor energitetthet er den mest sannsynlige, og temperatur beskriver nettopp energitetthet og ikke totalt energiinnhold.

Eksempelene i dette avsnittet viser at tendensen til utjevning av energitetthet, og dermed temperatur, kan forstås ved å se på antall tilgjengelige mikrotilstander for de ulike makrotilstandene. Neste avsnitt vil ta denne konklusjonen videre og formulere den ved hjelp av størrelsen entropi som ble definert i avsnitt 3.2.

3.4 Entropi og temperatur

Diskusjonen i forrige avsnitt viste at energien i et isolert system vil fordele seg slik at systemet ender opp i den makrotilstanden med flest tilhørende mikrotilstander. Siden logaritmen er en monotont økende funksjon er dette ekvivalent med å si at systemet ender opp i den makrotilstanden der entropien, $S = k \ln \Omega$ er størst. Hvis vi fortsetter å betrakte et system som består av delsystemene A og B (ikke nødvendigvis like store) kan vi da skrive likevektskriteriet

$$\frac{\partial S_{\text{total}}}{\partial U_A} = 0. \quad (3.1)$$

Her er U_A den indre energien i delsystem A. Diskusjonen i forrige avsnitt var basert på antall energienheter i delsystemet, q_A , men siden $U_A = \epsilon q_A$ der ϵ er en konstant kan vi like gjerne uttrykke likevektsvilkåret i form av U_A . Videre er hver enkelt energienhet svært liten sammenlignet med den totale indre energien for et makroskopisk system. Derfor er det helt greit å behandle U_A og S som kontinuerlig varierende størrelser slik vi implisitt har gjort ved å skrive ned den deriverte.

Når vi skal jobbe videre med dette uttrykket husker vi på at $S_{\text{total}} = S_A + S_B$. Videre må enhver endring i U_A kompenseres med en like stor endring med motsatt fortegn i U_B siden vi har antatt at systemet som helhet er isolert fra omgivelsene. Derfor kan ligning (3.1) omskrives som

$$0 = \frac{\partial S_{\text{total}}}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} - \frac{\partial S_B}{\partial U_B}$$

eller

$$\frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \quad (\text{ved likevekt}).$$

Venstresiden av denne ligningen sier noe om bare delsystem A, mens høyresiden sier noe om bare delsystem B. Dette tyder på at størrelsen $\partial S / \partial U$ kan brukes til å karakterisere en bestemt del av et system. Videre sier ligning (3.4) at denne størrelsen er lik i ulike deler av systemet når det har kommet i likevekt. Dette ser lovende ut som et mål på temperatur. Som et neste steg ser vi på enhetene: Entropi har enhet J/K, mens energi har enhet J. Dermed har $\partial S / \partial U$ enhet K^{-1} . Enhetene tyder derfor på at temperatur kan uttrykkes som

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}. \quad (3.2)$$

Siden dette argumentet fremkom delvis gjennom kvalitative argumenter og delvis dimensjonsanalyse kan vi i utgangspunktet ikke utelukke at det skal

være noen konstantfaktorer, f.eks. en faktor 2 eller π , med i dette uttrykket. Jeg skal ikke forsøke å vise her at det ikke er behov for noen slike faktorer, men bare konstantere at temperaturen definert gjennom ligning (3.2) er konsistent med temperaturdefinisjonen som er brukt tidligere i teksten.

3.5 Entropi og varmeoverføring

Som en avslutning på diskusjonen om temperatur og entropi ser vi nå på varmeoverføring mellom to makroskopiske objekter med starttemperatur henholdsvis T_1 og T_2 . Vi begrenser oss til å se på et tilfelle der det ikke utføres noe arbeid samtidig som varmefoverføringen, og det er ingen energiutveksling mellom omgivelsene. Da er $\Delta U = Q$ for hvert av objektene, og $Q_1 = -Q_2$. Hvis vi antar at objekt 2 har lavest temperatur vil dette motta energi og følgelig er Q_2 positiv.

Vi kan bruke ligning (3.2) individuelt for hvert av objektene. Hvis vi i første omgang begrenser oss til å se på infinitesimale endringer gir denne:

$$\begin{aligned} dS_1 &= \frac{dU_1}{T} = \frac{dQ_1}{T} = m_1 c_V \frac{dT}{T} \\ dS_2 &= \frac{dU_2}{T} = \frac{dQ_2}{T} = m_2 c_V \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

Her er T den temperaturen objektet har til enhver tid (kun samme verdi for begge objekter når de har kommet i termisk likevekt). Den siste likheten følger av definisjonen for varmekapasitet, samt at prosessen må skje ved konstant volum siden vi har antatt at det ikke blir utført noe mekanisk arbeid. For å finne total endring av entropi integrerer vi disse uttrykkene fra starttemperaturen, henholdsvis T_1 og T_2 til den felles temperaturen de har når de er kommet til termisk likevekt, T_f .

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= m_1 c_V \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_1 c_V \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) = -m_1 c_V \ln \left(\frac{T_1}{T_f} \right), \\ \Delta S_2 &= m_2 c_V \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} = m_2 c_V \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right). \end{aligned}$$

Siden $T_1 > T_f > T_2$ er ΔS_1 negativ, mens ΔS_2 er positiv. Hvis vi summerer disse finner vi at $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$ uansett hva forholdet mellom m_1 og m_2 er, og uansett om de to objektene har samme verdi for c_V eller ikke. Dette kan vi enklest se ved å sammenligne uttrykkene for dS_1 og dS_2 . Siden de kun utveksler energi med hverandre og ikke med øvrige omgivelser

må $|dQ_1| = |dQ_2|$ til enhver tid. Men fordi objekt 1 starter på en høyere temperatur enn objekt 2 er temperaturen i nevneren for dS_1 alltid større eller lik den i nevneren for dS_2 . Dermed er til enhver tid $|dS_2| \geq |dS_1|$. Vi ser altså at entropiøkningen i objektet som mottar energi nødvendigvis er større enn entropireduksjonen i objektet som mottar energi. Nettoresultatet er at den totale entropien øker.

De eneste prosessene som kan unngå å øke den totale entropien er adiabatisk prosesser—der det ikke er noen varmeutveksling—og isoterme prosesser—der temperaturforskjellen mellom objektet som avgir energi og det som mottar energi til en hver tid er infinitesimal.

3.6 Termodynamikkens andre lov

Det faktum at den totale entropien aldri vil avta i fysiske prosesser har fått navnet termodynamikkens andre lov. Denne loven ligger til grunn for at alle prosesser i naturen har en foretrukken retning, og var langt på vei forstått allerede før entropi ble forstått. Derfor har vi endt opp med ulike formuleringer av termodynamikkens andre lov som virker svært ulike ved første øyekast, men som alle er ekvivalente. De tre viktigste formuleringene er

1. Entropien til et isolert system vil ikke avta, men kan øke.
2. Varme går ikke spontant fra et objekt med lav temperatur til et objekt med høy temperatur.
3. Varme kan ikke omgjøres til arbeid med 100% virkningsgrad.

Tillegg A

Maxwellfordelingen

Vi skal her utlede Maxwell-fordelingen, altså den fordelingen som beskriver hvilken fart atomene har i en gass med en gitt temperatur. For å utlede hastighetsfordelingen til molekylerne i en gass skal vi gjøre to antakelser som forenkler beregningen, og som normalt sett ikke begrenser gyldigheten vesentlig,

1. Fartsfordelingen er isotropisk; det vil si at det er like stor sannsynlighet for å bevege seg i hvilken som helst retning.
2. Tettheten er homogen; det vil si at i ethvert volum som er stort nok til at statiske fluktuasjoner i antall gass molekyler kan neglisjeres er tettheten den samme.

Sannsynligheten for at et gitt atom har energi E_i er

$$P(E_i) = \frac{e^{-E_i/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}.$$

Her skal vi ikke gå inn på hvordan vi kommer frem til denne sannsynligheten, men bare konstantere at eksponensialfaktoren innebærer at det er svært lite sannsynlig at enkeltatomer bærer en stor andel av den totale energien selv om det er mulig. Vi ser videre at faktoren kT setter skalaen for hva som er stor og liten energi. Med andre ord, jo høyere temperatur (T), jo større energi kan vi forvente å finne hos enkeltatomer.

Siden sammenhengen mellom kinetisk energi og hastighet er $E_k = \frac{1}{2}m|\vec{v}|^2$, må sannsynlighet for hastighet $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ kunne skrives på formen

$$f(\vec{v}) = C \exp\left(-\frac{m|\vec{v}|^2}{2kT}\right) = C \exp\left(-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right),$$

der C er en normaliseringskonstant. For å finne C integrerer vi over alle mulige hastigheter, et integral som må ha verdien 1 siden $f(\vec{v})$ beskriver en sannsynlighetsfordeling. Med andre ord må vi ha

$$\begin{aligned} \frac{1}{C} &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right) dv_x dv_y dv_z \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) dv_z \\ &= \left[\sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-s^2} ds \right]^3, \end{aligned}$$

der $s = v_i \sqrt{m/2kT}$, $i = x, y, z$. Det siste integralet er et gaussisk integral, som har løsningen

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-s^2} ds = \sqrt{\pi}.$$

Vi finner altså at normaliseringsfaktoren C har verdien

$$C = \left(\sqrt{\frac{2kT}{m}} \sqrt{\pi} \right)^{-3} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2},$$

som gir hastighetsfordelingen

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m|\vec{v}|^2}{2kT}\right).$$

Hastighetsfordelingen vi har funnet nå er bare et steg på veien til det vi egentlig er interessert i - nemlig fartsfordelingen $f(v)$. Grunnen til at disse to fordelingene er ulike er at det for enhver fart v finnes en rekke kombinasjoner av v_x, v_y og v_z som realiserer denne farten. Om vi nå ser på hastigheten til partikkelen i et tre-dimensjonalt koordinatsystem med v_x, v_y og v_z på aksene vil alle punkter på et kuleskall sentrert i origo og med radius $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ beskrive kombinasjoner som gir farten v . Siden arealet til slike kuleskall vokser med størrelsen på v ser vi da straks at jo større farten er, jo flere kombinasjoner er det som gir denne farten. Vi finner nå fartsfordelingen $f(v)$ ved å starte med hastighetsfordelingen $f(\vec{v})$ og

- erstatte $|\vec{v}|^2$ med v^2 ,
- multiplisere med vekt faktoren som forteller hvor mange hastighetskombinasjoner som gir en bestemt fart, altså arealet av kuleskallet ($4\pi v^2$).

Vi er da fremme ved fartsfordelingen vi ønsket å utlede:

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

A.1 Middelverdier av farten i en Maxwellfordeling

Siden Maxwellfordelingen er asymmetrisk vil ulike mål på middelverdien gi ulikt resultat, og det er viktig å bruke det riktige målet i riktig sammenheng. Vi skal her se på tre ulike mål på middelverdien:

- aritmetisk middel, $\langle v \rangle$,
- mest sannsynlige verdi, dvs. den farten som flest molekyler har, v_{mp} ,
- kvadratisk gjennomsnitt, ofte kalt rms (root-mean-square), $v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

A.1.1 Aritmetisk middel

Det aritmetiske middelet er det middelmålet som man vanligvis tenker på når man snakker om gjennomsnitt. Dette beregnes vanligvis ved å summere verdien av alle datapunktene (her farten til molekylerne) og dele på antallet. I vårt tilfelle er det imidlertid mer praktisk å regne det ut fra fordelingsfunksjonen. Vi finner da det aritmetiske middelet ved å beregne integralet

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2kT} dv.$$

Før vi forsøker å beregne dette integralet omorganiserer vi faktorene litt og gjør et variabelbytte,

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{32kT}{m\pi}} \int_0^\infty \sqrt{\frac{2kT}{mv^2}} \left(\frac{mv^2}{2kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \frac{mv dv}{2kT} \\ &= \sqrt{\frac{32kT}{m\pi}} \int_0^\infty \frac{mv^2}{2kT} e^{-mv^2/2kT} \frac{mv dv}{2kT} \\ &= \sqrt{\frac{32kT}{m\pi}} \int_0^\infty y^3 e^{-y^2} dy, \end{aligned}$$

der $y^2 = mv^2/2kT$, og følgelig $y dy = mv dv/2kT$. Integralet er her av en klasse som kalles gaussiske integraler og som kan beregnes relativt enkelt. Vi skal ikke gå nærmere inn på hvordan det beregnes her, men bare konstantere at

$$\int_0^\infty y^3 e^{-y^2} dy = \frac{1}{2}.$$

Dermed finner vi at det aritmetiske middelet av farten er

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}. \quad (\text{A.1})$$

A.1.2 Mest sannsynlige verdi

Den mest sannsynlige verdien til farten gitt ved Maxwellfordelingen finner vi der fordelingsfunksjonen har et topp-punkt. Dette punktet finner vi enkelt ved å sette den deriverte av funksjonen lik 0,

$$0 = \frac{d}{dv} f(v) = \frac{d}{dv} \left[4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \right].$$

For å forenkle notasjonen litt dropper vi normaliseringskonstanten som uansett ikke har noen innvirkning på hvor topp-punktet ligger,

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d}{dv} v^2 e^{-mv^2/2kT} \\ &= 2v e^{-mv^2/2kT} - v^2 \left(\frac{mv}{kT} \right) e^{-mv^2/2kT} \\ &= 2v \left(1 - \frac{mv^2}{2kT} \right) e^{-mv^2/2kT}. \end{aligned}$$

Vi ser at den deriverte har to nullpunkter. $v = 0$ svarer opplagt ikke til funksjonens maksimum, dermed er det

$$1 - \frac{mv^2}{2kT} = 0$$

vi er interessert i. Dette forteller oss at den mest sannsynlige hastigheten er

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

A.1.3 Kvadratisk gjennomsnitt

For å beregne det kvadratiske gjennomsnittet må vi beregne integralet

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^\infty v^2 f(v) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-mv^2/2kT} dv. \end{aligned}$$

Før vi forsøker å beregne dette integralet omorganiserer vi faktorene litt og gjør et det samme variabelbyttet som vi gjorde da vi beregnet det aritmetiske middelet,

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(\frac{mv^2}{2kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \frac{mv dv}{2kT} \\ &= \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \int_0^\infty y^4 e^{-y^2} dy, \end{aligned}$$

der $y^2 = mv^2/2kT$, og følgelig $ydy = mv dv/2kT$. Også dette er et gaussisk integral, og heller ikke her skal vi gå nærmere inn på hvordan det beregnes her, men bare konstantere at

$$\int_{-\infty}^{\infty} y^4 e^{-y^2} dy = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}.$$

Siden integralet vårt kun går fra 0 til ∞ , og siden integranden er en jamn funksjon har integralet vårt halve verdien av dette, altså $3\sqrt{\pi}/8$. Vi finner dermed at middelveien til v^2 er

$$\langle v^2 \rangle = \frac{8kT}{m\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4}\sqrt{\pi} = 3\frac{kT}{m}.$$

Det kvadratiske gjennomsnittet finner vi nå enkelt ved å ta kvadratroten av $\langle v^2 \rangle$:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (\text{A.2})$$

v_{rms} er av spesielt stor interesse for oss siden den kinetiske energien til atomene er proporsjonal med v^2 . Dette gjør at v_{rms} i de fleste sammenhenger er det mest interessante middelmålet for en Maxwellfordeling.

A.1.4 Sammenligning av de ulike middelveiene

Vi har nå regnet ut tre ulike mål for middelveien til farten av molekylerne. Alle målene har formen

$$v_{\text{middel}} = A\sqrt{\frac{kT}{m}}$$

der A er en konstant som er ulik avhengig av om vi ser på å aritmetisk middel, mest sannsynlige verdi eller kvadratisk middel. Det relative forholdet mellom disse tre målene for middelvei er altså uavhengig av hvilken gass det er snakk om og hva temperaturen er. Om vi rangerer de ulike målene fra minst til størst finner vi

$$v_{\text{mp}} < \langle v \rangle < v_{\text{rms}}.$$

At både $\langle v \rangle$ og v_{rms} er større enn den mest sannsynlige farten er lett å forstå siden fordelingen strekker seg lengre ut mot stor verdi av farten enn liten. Dermed har vi noen relativt få atomer som trekker opp middelveien.