Sammendrag av forelesningene i FYS2160, 2017

Dag Kristian Dysthe
(Dated: 20. november 2017)

Et lite sammendrag for å gi oversikt over begrepene, modellene og relasjonene som er sentrale i termisk fysikk.

I. MIKROSKOPISK BESKRIVELSE, STATISTIKK, KOMBINATORIKK, ETC.

- Stat. eksp., ukorrelert, sannsynlighet,
- inversjonsregel, addisjonsregel,
- multiplikasjonsregel, sannsynlighet, varians
- Mikrotilstand: Mikroskopisk beskrivelse av frihetsgradene til systemet. Vanligvis: tilstanden til hvert av elementene i systemet.
- Makrotilstand: et sett av mikrotilstander. Vanligvis gitt av en makrovariabel som kan beregnes fra mikrotilstandene. (Se "tilstandsvariabel")
- Binomialformelen: Hvor mange måter kan vi velge n partikler blant N mulige. Hvor mange måter kan n 1-ere plasseres på N plasser? (Plassene er distinkte, partiklene er like (ikke skillbare)).
- Stirlings approksimasjon
- Likevekt mellom (del)systemer: Systemet beveger seg mot tilstanden med størst multiplisitet.
- Sannsynlighetstetthet, gaussfordeling, sentralgrenseteoremet
- Fundamental antagelse i statistisk mekanikk: I et isolert system i termisk likevekt er alle mikrotilstander like sannsynlige.
- Ekvipartisjonsprinsippet: $kT/2$ per **kvadratiske** frihetsgrad. (Indre energi $U = fNkT/2$ for f frihetsgrader per partikkel hvis $U = 0$ for $T = 0$ og kun kvadratiske frihetsgrader.)
- Indre energi: Sum av energien til miroskopiske partikler/tilstander.
- Ensembler
  - Mikrokanoniske (NVE). Isolert system.
    - Multiplisisteten $\Omega(N, x)$ til en makrotilstand beskrevet av makrovariabelen X er antall mikrotilstander i denne mikrotilstanden karakterisert ved verdien x.
    - Entropien til et isolert system er $S = k \ln \Omega(N, V, E)$
  - Kanoniske (NVT). Utveksler varme med et reservoir.
    - Boltzmannfaktor $e^{-\beta\epsilon}$
    - Tilstandssum $Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}$
    - Sannsynlighet $P(i) = e^{-\beta\epsilon_i}/Z$
    - Midlere energi $\bar{E} = -(\partial Z/\partial\beta)/Z$
    - Helmholtz fri energi $F = -kT \ln Z$
  - Store kanoniske (μVT). Utveksler varme og partikler med et reservoir.
    - Gibbs faktor $e^{-\beta(\epsilon - \mu N)}$
    - Gibbs sum $Z_G = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu N_i)}$
    - Sannsynlighet $P(i) = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu n_i)}/Z_G$
    - Midlere partikkelantall $\bar{N} = kT(\partial Z/\partial\mu)/Z_G$
    - Store potensial $\Phi_G = U - TS - \mu N = -kT \ln Z_G$
- Selvdiffusjon (se virrevandrer) og gjensidig diffusjon (makroskopisk diffusjon).
- Fermioner.
  - Fermi-Dirac-fordelingen $n_{FD} = (1 + e^{\beta(\epsilon-\mu)})^{-1}$
  - Tilstandstetthet $g(\epsilon)$
  - Indre energi $E = \int_0^\infty \epsilon n_{FD}(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon$
  - Partikkeltall $N = \int_0^\infty n_{FD}(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon$
- Bosoner. Bose-Einstein-fordelingen $n_{BE} = (e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1)^{-1}$
- Stefan-Boltzmanns strålingslov fra TDI, Maxwell-relasjon og strålingstrykk $p = u/3$: $u = aT^4$, Tilstandsligning: $P = aT^4/3$.

II. MAKROSKOPISK BESKRIVELSE, TERMODYNAMIKK

- Tilstandsvariable: $P, V, T, N, U, H, F, G\ldots$ Definerer entydig systemets tilstand uavhengig av hvordan det er kommet dit.
- Tilstandsligning: Modellspesifikk relasjon mellom tilstandsvariable. Dvs. en relasjon utover de generelt gyldige termodynamiske relasjonene.
- Likevekt og definisjon av $1/T = (\partial S/\partial U)_{N,V}$, $P = T(\partial S/\partial V)_{N,E}$, $mu = -T(\partial S/\partial N)_{V,E}$
- 1. lov: $dU = W + Q$
- 2. lov:
  - For et isolert system (NVE) vil entropien øke til det er i likevekt, $\Delta S \geq 0$
  - For (NVT) konstant: $\Delta F \leq 0$
  - For (NPT) konstant: $\Delta G \leq 0$
- Entropi (makroskopisk definisjon) $dS = \delta Q/T$.
- 3. lov: Entropien $S =$ konstant når $T = 0$. $\Rightarrow$ absolutt entropi $S(T) = S(T = 0) + \int_0^T C_V/TdT$
- Ekstensive størrelser, $E(\alpha N) = \alpha E(N)$, og intensive størrelser $I(\alpha N) = I(N)$.
- Termodynamiske identitet. **Den** TDI: $dU = TdS - PdV + \mu dN$. Også TDI for alle potensialer H, F, G, Φ_G. Av dem følger det relasjoner mellom tilstandsvariable og deriverte av potensialene.
- Maskiner og PV-diagrammer
- Effektivitet for maskin: $e = W/Q$, for kjølemaskin: $e = Q/W$.
- Faseoverganger, fasediagrammer
- Maxwells likearealkonstruksjon.
- "Loven" om korresponderende tilstander
- Clausius - Clapeyrons relasjon: $G_A = G_B$ på fasegrensen, $dG_A = dG_b$ for å forbli på fasegrensen, $\Rightarrow$ helning til fasegrensen i PT-diagram: $dP/dT = \Delta H/(T\Delta V)$
- Maxwell-relasjonene: Dobbeltderiverte av potensialer mhp. naturlige variable er uavhengig av rekkefølgen på derivasjonen.
- Den termodynamiske firkant for å huske naturlige variable, Maxwell-relasjonene, termodynamiske identiteter.
- Kjemisk potensial $\mu = (\partial G/\partial N)_{P,T}$. For partikler i eksterne potensial: $\mu_{tot} = \mu_{int} + \mu_{ext} = (\partial G(E_{ext} = 0)/\partial N)_{P,T} + E_{ext}/N$
- Blandinger: $dN \rightarrow dN_i$, $\mu dN \rightarrow \sum_i \mu_i dN_i$, $(\partial/\partial N)_{A,B} \rightarrow (\partial/\partial N_i)_{A,B,N_{j\neq i}}$
  - $\mu_i = (\partial G/\partial N_i)_{P,T,N_{j\neq i}}$
  - $G = \sum_i N_i \mu_i$, ved konstant T og P.

III. EKSPERIMENTELLE DATA

- Tabeller med $\Delta_f H$, $\Delta_f G$, S, C_p, V
- Lydhastighet
- Varmekapasitet (fra MD)
- Faseovergang is-vann-damp
- Lineærregresjon

IV. MODELLER

A. Makroscopiske modeller

- Ideell gass tilstandsligning: $PV = NkT$
- virialutviklingen for ideell gass: $PV = nKT(1 + B(T)N/V + C(T)(N/V)^2)\ldots$
- van der Waals tilstandsligning: $P = NkT/(V - Nb) - aN^2/V^2$, $\hat{P} = 8\hat{T}/(3\hat{V} - 1) - 3/\hat{V}^2$
- Ideell blanding: Tettheten er uavhengig av blandingsforholdet.
  - (N_i, V_i, E_i), $N = \sum N_i$, $V = \sum V_i$, $E = \sum E_i$, $N/V = N_i/V_i$
  - $\Delta S = -kN(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), x_i = N_i/N$
  - $\mu_i = \mu_i^* + kT \ln x_1$
-

B. Mikroskopiske modelller

Modell for tilstander til enkeltpartikler som er enkel nok til å beregne multiplisitet, tilstandssum eller Gibbssum. Deretter kan man beregne entropi, midlere energi, Helmholtz fri energi, midlere partikkeltall, store potensial, sannsynlighetsfordeling for tilstander. Fra dette kan man finne en tilstandsligning og utlede det meste.

- Boks med to sider. Binær modell. N uavhengige partikler, to sider av boksen, høyre $s_i = 1$, venstre $s_i = 0$, $n = \sum_i s_i$. Multiplisitet $\Omega(n, N) = \frac{N!}{(N-n)!n!}$
- Einstein-krystall: N uavhengige harmoniske oscillatorer, $\epsilon_i = h\nu n_i$, $q = \sum_i n_i$. Avbilde til binært problem. Eks.: Metallstykker med forskjellig temperatur som bringes i kontakt.
- Ideell gass. N uavhengige partikler i en boks med lengder L.
  - Klassisk impulsbalanse $\Rightarrow$ tilstandsligning $PV = NkT$
  - Tilstandsligning + ekvipartisjonsprinsippet $\Rightarrow$ Adiabatligningen, $V_1 T_1^{f/2} = V_2 T_2^{f/2}$ =konstant.
  - Kvantemekanisk for å telle tilstander: $p = hn/(2L)$, $\epsilon_n = h^2 n^2/(8mL^2)$. Antall tilstander for gitt tilstand NVE = **Arealet** av 1/8 av sfæren i faserommet.
  - Sackeur-Tetrode-ligningen: $S = kN(\ln[V(4\pi mE/(3Nh^2))^{3/2}/N] + 5/2)$
- Ideell paramagnet. N uavhengige spinn $s_i = \pm 1/2$,
  - Energi i magnetisk felt, B, $\epsilon_i = -\mu B s_i$,
  - indre energi $E = \sum_i \epsilon_i$
  - Negativ temperatur
  - $\Delta W = -MdB$: $P \leftrightarrow M$, $V \leftrightarrow B$
  - Tilstandsligning: $M = N\mu tanh\frac{\mu B}{kT}$
- Ising-modellen: Paramagnet-modellen pluss vekselvirkning mellom nabospinn. Indre energi $E = \sum_i \epsilon_i + \sum_i \sum_j \epsilon_{ij}$, der $\epsilon_{ij} = -J s_i s_j$, og $|i - j| = 1$
- Virrevandrer. Skritt i er $s_i = \pm 1$. Distanse fra utgangspunktet $x = \sum_i x_i$. Midlere kvadratisk distanse $< x^2 >= 2Dt$, der D er diffusjonskoeffisient, og t er tid.
- Polymer: Binær modell $s_i = \pm 1$, energi ϵ_i uavhengig av s_i.
- Fri elektrongass. Ikke påvirket av ionene, kun av ytre grenser av f.eks. metallet: Partikkel i boks.
  - Fermioner: Antall tilstander er 2 ganger **volumet** av 1/8 av sfæren i faserommet.
  - Fermi-energien: $\epsilon_F = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N}{\pi V}\right)^{2/3}$
  - Fermi-temperaturen: $T_F = \epsilon_F/k$
- Fotongass: Masseløs partikkel i boks, $\epsilon_i = hi\nu$, der $\nu = c/(2L)$.
- Modeller av uavhengige partikler. Tilstandssum for 1 partikkel: Z_1. Tilstandssum for N partikler: Z_N
  - Skillbare (f.eks Einsteinkrystallen, paramagnet): $Z_N = Z_1^N$
  - Ikke skillbare (f.eks ideell gass): $Z_N = Z_1^N/N!$
- Molekyldynamikk.
  - Parvekselvirkning: Lennard-Jones el.
  - Klassisk vibrasjon og rotasjon
  - Midlere kvadratisk distanse $< x^2 >= 2Dt$, varmekapasitet, virialutvikling.