

05.02.13

Før vi går løs på 2. lov, entropi etc. (kap. 3, 4, ...):

(31)

Et lite mikrofysisk intermesso, med kinetisk gassteori og litt statistisk mekanikk og kvantemekanikk.

9. Kinetisk teori [LHL 14, YF 18]

9.1 Antagelser [LHL 14.1, YF 18.3]

- Lav tetthet, okkupert volum $\ll$ tilgjengelig volum

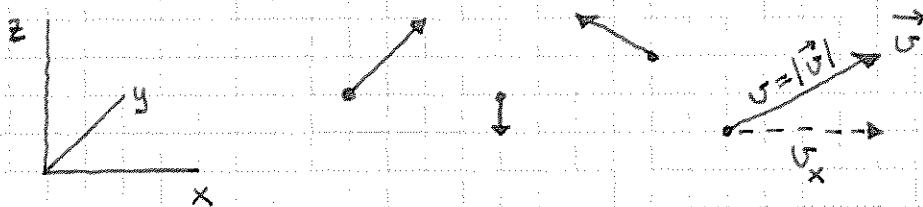
OK ved normale betingelser:

$$\text{Volum okkupert pr molekyl} \sim (3\text{\AA})^3 \quad [1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}]$$

$$\text{Volum tilgjengelig pr molekyl} \sim kT/p \sim (33\text{\AA})^3 \quad (0^\circ\text{C}, 1\text{ atm})$$

- Klassisk mekanikk kan brukes, med elastiske kollisjoner
- Isotrope forhold (likt i alle retninger)

9.2 Hastighetsfordelinger [LHL 14.3, YF 18.5]



Fartsfordeling: $f(v) dv =$ andel partikler med fart mellom v og $v+dv =$ sannsynligheten for at et gitt molekyl har fart i $(v, v+dv)$

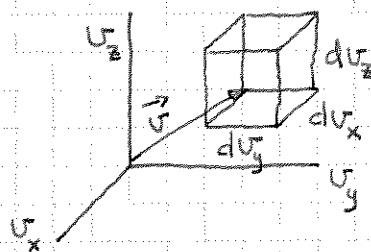
$$\int_0^\infty f(v) dv = 1 \quad (\text{normert sannsynlighetsfordeling})$$

Hastighetskomponentene: $g(v_x) dv_x = \text{sanns. for at gitt}$ (32)
partikkel har $\vec{v}$ med x-komponent i $(v_x, v_x + dv_x)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = 1$$

Hastighetsfordeling: $F(\vec{v}) d^3v = \text{sanns. for at gitt}$
partikkel har hastighet i $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$

$$\int F(\vec{v}) d^3v = 1$$



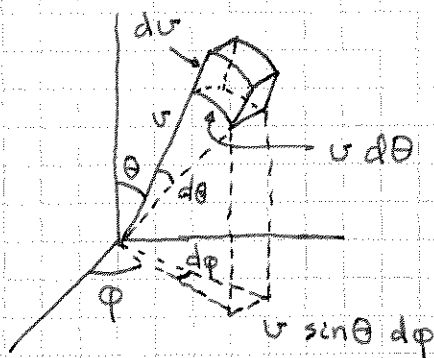
Hvis isotrop fordeling:

$F = F(v)$ uavh. av retning $\Rightarrow$ som regel hensiktsmessig

med kulekoordinater: $d^3v = dv \cdot (v d\theta) \cdot (v \sin\theta d\phi)$

$$= v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi$$

$$= v^2 dv d\Omega$$

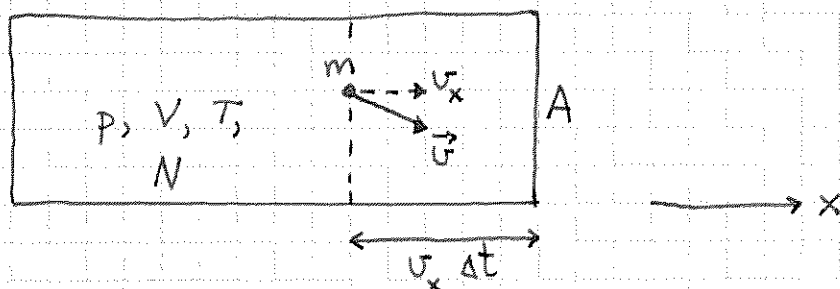


Middelværdier (Forventningsverdier):

$$\langle v^n \rangle = \int_0^{\infty} v^n f(v) dv$$

$$\langle v_x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^n g(v_x) dv_x$$

9.3 Trykk i ideell gass og mikromekanisk tolkning av T [LHL 14.1, YF 18.3]



Trykk på vegg med areal A : $p = F_x / A$

$\Rightarrow$ Må finne kraft på vegg: $F_x = \Delta P_x / \Delta t$ (Newtons 2. Lov)

$\Rightarrow$ Må finne impuls ΔP_x overført fra gassens molekyler til vegg i løpet av tid Δt

1. $\Delta \pi_1 =$ sanns. for at partikkel med impuls $m\vec{v}_x$ treffer vegg i løpet av tid Δt
 $=$ sanns. for at den er innen avstand $v_x \cdot \Delta t$, med $v_x > 0$
 $=$ andelen av partiklene $\text{---} \text{---} \text{---}$, $\text{---} \text{---} \text{---}$
 $= A \cdot v_x \cdot \Delta t / V$

2. $d\pi_2 =$ sanns. for at en gitt partikkel har x -komp. av $\vec{v}$ mellom v_x og $v_x + dv_x$
 $= g(v_x) dv_x$

3. $\Delta \pi_1 \cdot d\pi_2 =$ andelen av molekylene som oppfyller 1. og 2.

$\Rightarrow N \cdot \Delta \pi_1 \cdot d\pi_2 =$ antall molekyler $\text{---} \text{---} \text{---}$

4. Hvert av disse molekylene overfører impuls $2 \cdot m v_x$ til veggen (34)

$\Rightarrow N \cdot \Delta \pi_1 \cdot d\pi_2 \cdot 2m v_x =$ impuls mottatt av vegg fra molekylene med x-komp. av $\vec{v}$ i $(v_x, v_x + dv_x)$

$$\Rightarrow \Delta P_x = \int_{v_x > 0} N \cdot \Delta \pi_1 \cdot d\pi_2 \cdot 2m v_x$$

$$= \int_0^{\infty} N \cdot \frac{A v_x \Delta t}{V} \cdot g(v_x) dv_x \cdot 2m v_x$$

$$= \frac{2m N A \Delta t}{V} \int_0^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x$$

= mottatt impuls i løpet av tid Δt

$$\Rightarrow p = \Delta P_x / A \Delta t = \frac{2mN}{V} \int_0^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x$$

= trykk mot veggen

5. Isotrope forhold $\Rightarrow g(v_x) = g(-v_x)$

$$\Rightarrow \int_0^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle$$

$$\Rightarrow p = \frac{mN}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

$$= \frac{mN}{3V} \langle v^2 \rangle \quad (\text{siden } \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle)$$

$$\text{og } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$= \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_k \rangle \quad (\text{siden } E_k = \frac{1}{2} m v^2 \text{ for ren translasjon})$$

6. Sammenligning med tilstandslign. for ideell gass,

$$p = NkT/V \text{ gir}$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Dvs: temp. T er et mål på partiklenes midlere kinetiske energi.

For punktpartikler uten innbyrdes vekselvirkning (ideell gass)

er $U = N \cdot \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} NkT$ (indre energi)

som gir

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} Nk, \quad C_{vm} = \frac{C_v}{n} = \frac{C_v}{(N/N_A)} = \frac{3}{2} R$$

for en-atomige gasser, i tråd med eksperimenter (se s. 23).

9.4 Maxwells hastighetsfordeling [LHL 14.3, YF 18.5]

Hva er $F(\vec{v})$? (Og dermed $g(v_x)$ og $f(v)$.)

Maxwell bestemte F med kun to enkle antagelser:

1. $F(\vec{v}) = F(v)$, dvs isotrop.
2. Uavhengige hastighetskomponenter.

Fra 1. er sanns. for hastighet i $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$ lik $F(v) d^3v$.

Dette er samtidig sanns. for hastighetskomponenter i hver

$(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$ og $(v_z, v_z + dv_z)$, som fra 2.

(uavh. komp.) blir produktet

$$g(v_x) dv_x \cdot g(v_y) dv_y \cdot g(v_z) dv_z$$

Siden $d^3v = dv_x dv_y dv_z$, innebærer dette at

$$F(v) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z)$$

dvs

$$\ln F(v) = \ln g(v_x) + \ln g(v_y) + \ln g(v_z)$$

Her er F og $\ln F$ funksjon av $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$, dvs

$\ln F$ har en bestemt verdi for gitt v , evt. for gitt $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$.

Eneste mulighet er da at

$$\ln g(v_x) = a - b v_x^2, \quad \text{dvs} \quad g(v_x) = e^a \cdot e^{-b v_x^2}$$

Normering: $1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = e^a \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b v_x^2} dv_x = e^a \cdot \sqrt{\frac{\pi}{b}}$ (36)

$\Rightarrow e^a = \sqrt{b/\pi}$

Gauss-integraler:

$$\begin{aligned} I_0(\alpha) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-\alpha r^2} \cdot dr \cdot r d\varphi \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ 2\pi \int_0^{\infty} \left(-\frac{e^{-\alpha r^2}}{2\alpha} \right) \right\}^{1/2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \end{aligned}$$

tit 05.02.13

07.02.13
(i 52)

Trenger også:

$$I_2(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} I_0(\alpha) = \sqrt{\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot \alpha^{-3/2}$$

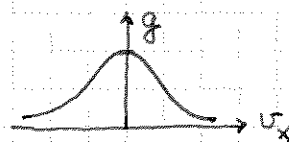
[Appendiks B: $I_{2n} = \left(-\frac{d}{d\alpha}\right)^n I_0(\alpha)$ osv.]

Bestemmer b fra $\langle v_x^2 \rangle = kT/m$:

$$\begin{aligned} \frac{kT}{m} = \langle v_x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-b v_x^2} dv_x \\ &= \sqrt{\frac{b}{\pi}} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot b^{-3/2} = \frac{1}{2b} \Rightarrow b = \frac{m}{2kT} \end{aligned}$$

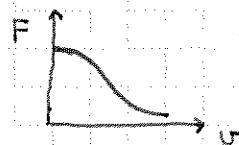
Dermed:

$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}}$$



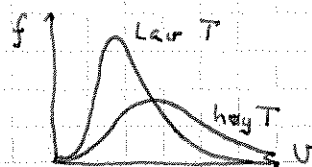
så gjør:

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



og endelig: $f(v) dv = \int_{\theta, \varphi} F(v) \cdot \underbrace{v^2 dv d\Omega}_{d^3v} = F(v) v^2 dv \cdot 4\pi$

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



9.5 Middelverdier

[LHL 14.3, YF 18.5]

(37)

Med kjente $g(v_x)$, $F(v)$ og $f(v)$ kan middelverdier beregnes. F.eks:

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x g(v_x) dv_x = \underline{0} \quad (\text{antisymmetrisk integrand})$$

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle = \underline{3kT/m} \Rightarrow v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3kT/m} \approx \underline{1.73 \sqrt{kT/m}}$$

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

Her blir

$$\int_0^{\infty} v^3 e^{-bv^2} dv = -\frac{d}{db} \int_0^{\infty} v e^{-bv^2} dv = -\frac{d}{db} \left(\frac{1}{2b} \right) = \frac{1}{2b^2} = 2 \left(\frac{kT}{m} \right)^{-1/2}$$

$$\Rightarrow \langle v \rangle = \frac{4\pi \cdot 2}{2\pi \cdot 2\pi} \cdot \sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{kT}{m}} \approx \underline{1.60 \sqrt{kT/m}}$$

Mest sannsynlige fart v_s når f er maksimal:

$$\frac{df}{dv} \sim \frac{d}{dv} (v^2 e^{-bv^2}) = 2v e^{-bv^2} - 2bv^3 e^{-bv^2} \sim 1 - bv^2$$

$$\Rightarrow v_s = \sqrt{1/b} = \sqrt{2kT/m} \approx \underline{1.41 \sqrt{kT/m}}$$

Fra Bølgefysikk: $v_{lyd} = \sqrt{\gamma kT/m}$ med γ = adiabatkonstanten

$\Rightarrow$ Både v_{rms} , $\langle v \rangle$ og v_s er (som ventet?) av samme størrelsesorden som lydhastigheten i mediet.

Boltzmannfaktoren [LHL 17.11]

Ser at $g(v_x) \sim e^{-E(v_x)/kT}$ med $E(v_x) = \frac{1}{2} m v_x^2$.

Gjelder generelt:

Sannsynligheten for at en gitt partikkel i et mangepartikkel-system ved temperatur T er i en tilstand med energi E , er proporsjonal med Boltzmannfaktoren $\exp(-E/kT)$

Ekvipartisjonsprinsippet [LHL 14.2, YF 18.4] ("E.P.P")

Hver frihetsgrad (= uavhengig variabel) som inngår kvadratisk i energifunksjonen E bidrar med $\frac{1}{2} kT$ til midlere energi

Bers: $E(s) = A s^2, \quad d\pi = C e^{-As^2/kT} ds$

Normering: $1 = \int d\pi = C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-As^2/kT} ds = C \cdot \sqrt{\frac{\pi kT}{A}}$

$\Rightarrow C = \sqrt{A/\pi kT}$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E(s) d\pi = \int_{-\infty}^{\infty} A s^2 \sqrt{\frac{A}{\pi kT}} e^{-As^2/kT} ds$$
$$= \frac{A^{3/2}}{\sqrt{\pi kT}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \left(\frac{A}{kT}\right)^{-3/2} = \underline{\underline{\frac{1}{2} kT}} \quad \text{qed}$$

Eks: Ideell gass med N punktpartikler, $U = ?$, $C_V = ?$

Løsning: $E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$

$\Rightarrow$ 3 kvadratiske ledd pr partikkel i E

$\Rightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{2} kT$ pr partikkel

$\Rightarrow U = N \langle E \rangle = \underline{\underline{\frac{3}{2} N kT}}, \quad C_V = \partial U / \partial T = \underline{\underline{\frac{3}{2} N k}} = \underline{\underline{\frac{3}{2} n R}}$
 $(n = N/N_A)$

Kvantemekanikk og partisjonsfunksjon [LHL 17.11]

For kv.mek. system er energispektret diskret:

$$E_1, E_2, E_3, \dots = \text{tillatte energinivåer}$$

[Blir tilnærmet kontinuerlig i den "klassiske grense"

$$kT \gg \Delta E = E_j - E_{j-1}]$$

Sanns. for å finne gitt partikkel i tilstand med energi E_j :

$$\pi_j = C \cdot e^{-E_j/kT} ; j=1,2,3,\dots \quad (\text{Boltzmann faktoren})$$

Normering:

$$1 = \sum_j \pi_j = C \cdot \sum_j e^{-E_j/kT} \Rightarrow C = \left\{ \sum_j e^{-E_j/kT} \right\}^{-1}$$

Partisjonsfunksjon (tilstandssum, "Zustandsum"):

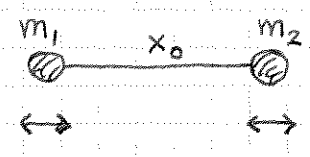
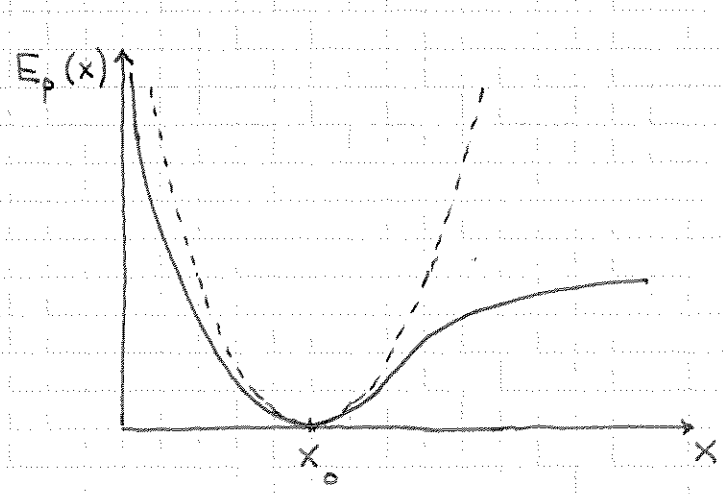
$$Z = \sum_j e^{-E_j/kT}$$

$$\Rightarrow \pi_j = \frac{1}{Z} e^{-E_j/kT} = \frac{e^{-E_j/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}}$$

Harmonisk oscillator [PCHQM 3.5, 5.1]

$$E = E_k + E_p = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad \left(\begin{matrix} p=mv \\ \omega^2=k/m \end{matrix} \right)$$

God modell for (bl.a.) vibrasjoner med liten amplitude i 2-atomig molekyl:



Nær $x = x_0$:

$$E_p(x) \approx \frac{1}{2}m\omega^2(x-x_0)^2$$

$$[m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \text{redusert masse}]$$

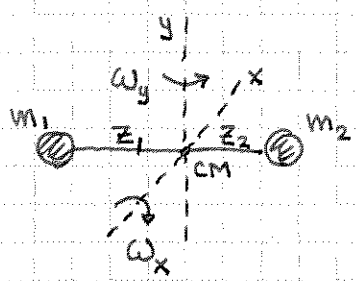
Kvantemekanisk løsning $\Rightarrow E_j = (j + \frac{1}{2})\hbar\omega$; $j = 0, 1, 2, \dots$

$$\text{med } \omega = \left\{ \frac{1}{m} \frac{d^2 E_p}{dx^2} \right\}_{x=x_0}^{1/2}$$

4.6.13
07.02.13

12.02.13

Rotator [PCHQM 5.5]



$$E = E_k = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$\vec{L} = I \vec{\omega}, \quad \vec{L} = L_x \hat{x} + L_y \hat{y},$$

$$\vec{\omega} = \omega_x \hat{x} + \omega_y \hat{y}, \quad I = \sum_i m_i z_i^2$$

$$\Rightarrow E = \frac{L^2}{2I} = \frac{L_x^2}{2I} + \frac{L_y^2}{2I} \quad (L^2 = I^2 \omega^2)$$

Kvantemekanisk : $L^2 = l(l+1)\hbar^2$; $l = 0, 1, 2, \dots$

$$\Rightarrow E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} ; \quad \text{--- " ---}$$