

C_V for 2-atomige molekyler

(41)

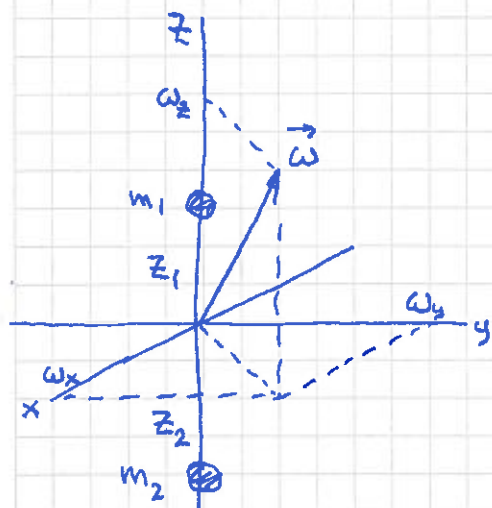
$U/N = f \cdot \frac{1}{2} kT$; f = antall uavhengige kvadratiske bidrag til midlere energi $\langle E \rangle$ pr molekyl ("frihetsgrader")

$$\Rightarrow C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{f}{2} Nk ; \quad c_{vm} = C_V / n = \frac{f}{2} R$$

Translasjon:

$$E_k^{\text{trans}} = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) v^2 = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$\Rightarrow$ bidrar med 3 til f

Rotasjon:

$$E_k^{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$$

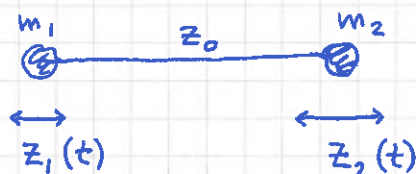
$$I_x = I_y = I = m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2$$

$$I_z \approx 0$$

$$\Rightarrow E_k^{\text{rot}} = \frac{1}{2} I (\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

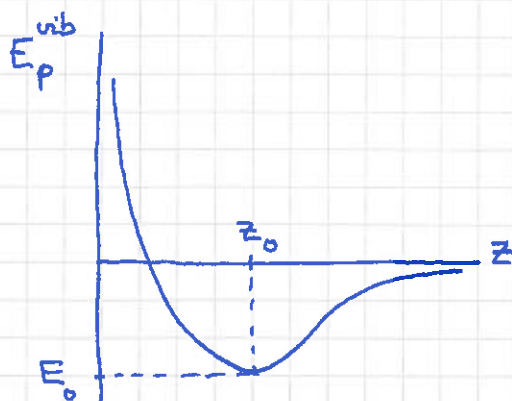
$\Rightarrow$ bidrar med 2 til f

Vibrasjon:



$$m_1 z_1 + m_2 z_2 = 0$$

$$\Rightarrow z_2 = -m_1 z_1 / m_2$$



For små utsving omkring z_0 :

$$E_p^{vib}(z) = E_0 + \frac{1}{2} K (z - z_0)^2$$

(K = fjærkonstant)

$\Rightarrow$ bidrar med 1 til f

$$\begin{aligned} E_k^{vib} &= \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{z}_2^2 = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 \dot{z}_1^2 \\ &= \frac{1}{2} m_1^2 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \dot{z}_1^2 = \frac{1}{2} \frac{m_1^2}{m} \dot{z}_1^2 \quad \left(= \frac{1}{2} \frac{m_2^2}{m} \dot{z}_2^2 \right) \end{aligned}$$

$$1/m = 1/m_1 + 1/m_2 \quad ; \quad m = \text{molekylets reduserte masse}$$

$\Rightarrow$ bidrar med 1 til f

Dvs: Med klassisk fysikk forventer vi, for en gass med N 2-atomige molekyler:

$$U = N \{ \langle E_k^{trans} \rangle + \langle E_k^{rot} \rangle + \langle E_p^{vib} \rangle + \langle E_k^{vib} \rangle \}$$

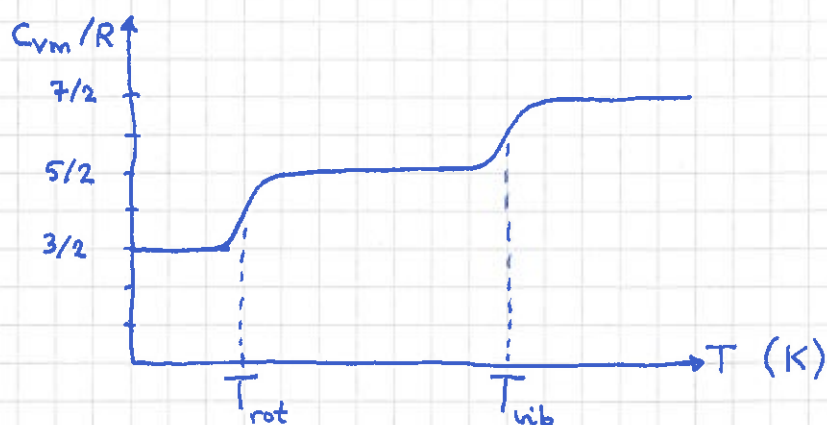
$$= N \cdot \frac{1}{2} kT \cdot \{ 3 + 2 + 1 + 1 \} = \frac{7}{2} NkT$$

$$C_V = \frac{7}{2} Nk$$

$$C_{Vm} = \frac{7}{2} R$$

Eksperimentelt :

43



	T_{rot}	T_{vib}
O_2	2.1	2230
N_2	2.9	3340
H_2	85.4	6210

Dvs: Klassisk fysikk (ekvipartisjonsprinsippet) holder bare for (sært) høye temperaturer, $T > T_{vib}$.

Forklares med kvantemekanikk (QM).

Harmonisk oscillator [PCHQM 3.5, 5.1 ; YF]

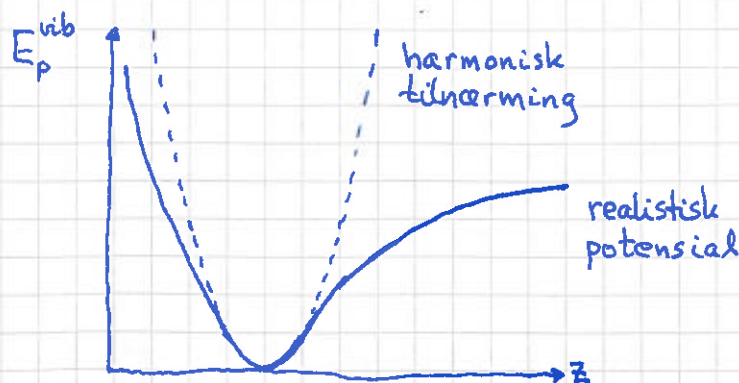
Schrödingerligningen for vibrasjonsbevegelsen :

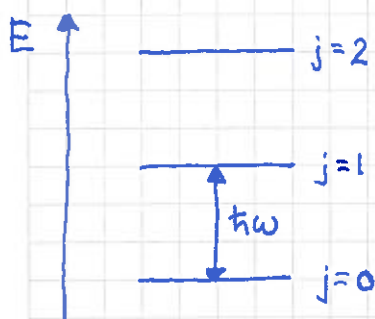
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dz^2} + E_p^{vib}(z) \psi = E \psi ; \quad E_p^{vib}(z) = \frac{1}{2} K (z - z_0)^2$$

Energieigenverdier :

$$E_j = (j + 1/2) \hbar \omega ; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

$$\text{med } \omega = \sqrt{K/m} = \left\{ \frac{1}{m} \frac{d^2 E_p^{vib}}{dz^2} \right\}_{z=z_0}^{1/2}$$





Sannsynlighet for at molekylet har vibrasjonsenergi E_j :

$$\pi_j = C \cdot e^{-E_j/kT}$$

Normering: $1 = \sum_{j=0}^{\infty} \pi_j = C \cdot \sum_j e^{-E_j/kT}$

Partisjonsfunksjonen (evt. tilstandssummen, "Zustandsum"):

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

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

Her er $E_0 = \frac{1}{2} h\omega$, $E_1 = \frac{3}{2} h\omega$, ..., slik at

$$Z = \exp(-h\omega/2kT) \{ 1 + e^{-h\omega/kT} + e^{-2h\omega/kT} + \dots \}$$

Hvis nå $kT \ll h\omega$, er $Z \approx \exp(-E_0/kT)$, og

$$\pi_0 \approx 1, \quad \pi_1 \approx 0, \quad \pi_2 \approx 0, \dots$$

Dvs: Praktisk talt alle molekylene befinner seg i grunntilstanden mhp vibrasjonsbevegelsen.

Og en liten økning i temperaturen, ΔT , endrer ikke på dette: Molekylene er fremdeles i grunntilstanden, slik at $\Delta E^{\text{vib}} = 0$.

Men da bidrar ikke vibrasjonsfrihetsgradene til varmekapasiteten: $C_V^{\text{vib}} = \Delta E^{\text{vib}} / \Delta T = 0$.

Først når $kT \gtrsim \hbar\omega$ blir $C_V^{\text{vib}} = N \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} k = Nk$.

Typiske verdier for fjærkonstant i 2-atomig molekyl:
 $K \sim 10^2 \text{ N/m}$.

Redusert masse:

$$m(X_2) = \frac{1}{2} m(X) \sim 10^{-27} - 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m(HX) \approx m(H) \sim 10^{-27} \text{ kg} \quad (\text{hvis } m(X) \gg m(H))$$

Eks: H_2

$$K = 570 \text{ N/m}, \quad m = \frac{1}{2} \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\Rightarrow \hbar\omega = 1.05 \cdot 10^{-34} \sqrt{570 \cdot 2 / 1.67 \cdot 10^{-27}} \text{ J} = 8.67 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Rightarrow T_{\text{vib}} = \hbar\omega / k \approx \underline{6300 \text{ K}}$$

La oss regne ut Z og $\langle E^{\text{vib}} \rangle$:

$$Z = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \{ 1 + e^{-\hbar\omega/kT} + e^{-2\hbar\omega/kT} + \dots \}$$

$$= x^{1/2} \{ 1 + x + x^2 + \dots \}$$

$$= \frac{x^{1/2}}{1-x}; \quad x = e^{-\hbar\omega/kT} = e^{-\beta\hbar\omega}; \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\begin{aligned} \langle E^{\text{vib}} \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{j=0}^{\infty} E_j e^{-\beta E_j} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{d}{d\beta} \right) \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta E_j} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \ln Z \end{aligned}$$

$$-\frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d}{d\beta} \left\{ \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right\}$$

$$= \frac{(\hbar\omega/2) e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} - \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2} (-e^{-\beta\hbar\omega}) (-\hbar\omega) (-1)}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^2}$$

$$\langle E^{vib} \rangle = \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{e^{-\beta\hbar\omega/2}} \cdot \left\{ \frac{\frac{1}{2}\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} + \frac{\hbar\omega e^{-3\beta\hbar\omega/2}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^2} \right\}$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Rimelig?

$kT \ll \hbar\omega \Rightarrow \beta\hbar\omega \gg 1 \Rightarrow \langle E^{vib} \rangle \approx \frac{1}{2}\hbar\omega$; OK:
oscillatorer er i grunntilstanden!

$$kT \gg \hbar\omega \Rightarrow \beta\hbar\omega \ll 1 \Rightarrow e^{\beta\hbar\omega} - 1 \approx 1 + \beta\hbar\omega - 1 = \beta\hbar\omega$$

$$\Rightarrow \langle E^{vib} \rangle \approx \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2}\hbar\omega + kT$$

OK: "klassisk grense", $\frac{1}{2}kT$ pr frihetsgrad!
(+ det temp.uavhengige "nullnivået": $\frac{1}{2}\hbar\omega$, den såkalte nullpunktsenergien)

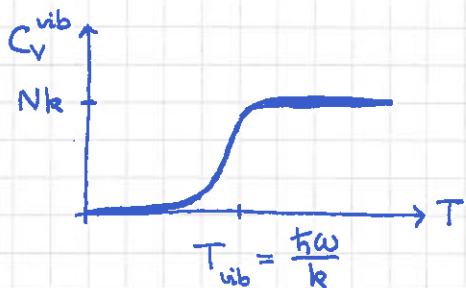
Varmekapasiteten (ders bidraget pga vibrasjon):

$$C_V^{vib} = \frac{\partial U^{vib}}{\partial T} = N \frac{\partial \langle E^{vib} \rangle}{\partial T} = N \frac{\partial \langle E^{vib} \rangle}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT}$$

$$= N \cdot \left\{ - \frac{\hbar\omega \cdot e^{\beta\hbar\omega} \cdot \hbar\omega}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \right\} \cdot \underbrace{\left(-\frac{1}{kT^2} \right)}_{-k/(kT)^2 = -k\beta^2}$$

$$\Rightarrow C_V^{vib} = Nk \cdot \frac{(\beta \hbar \omega)^2 e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

(47)



$$C_V^{vib}(T_{vib}) = Nk \cdot \frac{1^2 \cdot e^1}{(e^1 - 1)^2} \approx \underline{0.92 Nk}$$

05.02.14

Rotator [PCHQM 5.5; YF]

Schrödingerlign. for rotasjonsbevegelsen ("stiv rotator"):

$$E_k^{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I (L/I)^2 \quad [\vec{L} = I \vec{\omega}]$$

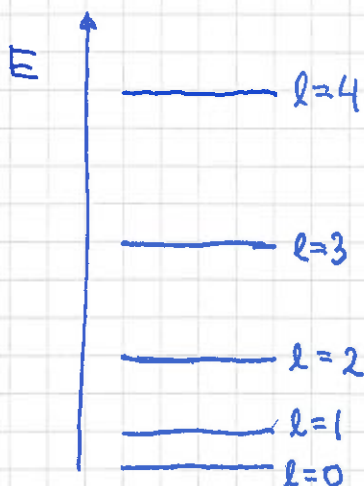
$$= \frac{L^2}{2I} \rightarrow \frac{1}{2I} L_{op}^2$$

(L_{op}^2 = QM operator for klassisk dreieimpuls L^2)

$$= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$L_{op}^2 Y(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y(\theta, \varphi) \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Rightarrow E_l = l(l+1)\hbar^2/2I \quad ; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$



Hvis $kT \ll \hbar^2/I$, er alle molekylene i grunntilstanden ($l=0$) mhp rotasjonsbevegelsen, en liten ΔT gir $\Delta E^{rot} = 0$, og rotasjonsfrihetsgradene bidrar ikke til varmekap.

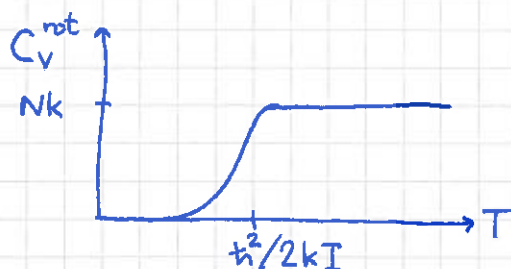
Eks: H_2

(48)

$$I = 2 \cdot m_H \cdot \left(\frac{r_0}{2}\right)^2 = 2 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot \left(\frac{74 \cdot 10^{-12} \text{ m}}{2}\right)^2 = 4.57 \cdot 10^{-48} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\Rightarrow T_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2/2I}{k} = 87 \text{ K}$$

[Større masse og/eller bindings-
lengde $\Rightarrow$ mindre T_{rot} , jf.
tabell s. 43]



Translasjon:



Partikkel i boks; $E_k^{\text{trans}} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

$$p_x \rightarrow p_{x,\text{op}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \text{ etc.}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi = E \psi$$

$$\Rightarrow E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) ; \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, 3, \dots$$

(NB: ikke alle tre lik null)

$$\Rightarrow \Delta E \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

Hvis $m = m(H_2)$, er $\pi^2 \hbar^2 / 2m \approx 10^{-41} \text{ J} \cdot \text{m}^2$, så med en liten boks med $L \sim 1 \mu\text{m}$, er $\Delta E \sim 10^{-29} \text{ J}$. Dette gir, med $kT_{\text{trans}} \approx \Delta E$, en "karakteristisk" temp. for translasjon,

$T_{\text{trans}} \sim 10^{-6} \text{ K} \approx 0$. Med andre ord, de 3 translasjons-frihetsgradene er ikke frosset ut ved noen temperaturer!

$\Rightarrow$ Kurven øverst s. 43 for $C_{v,m}$ er forklart!

C_v for krystaller (Lab nr 2)

(49)

Modell (Einstein 1906): Hvert atom tilsvører 3 uavhengige endimensjonale harmoniske oscillatorer, hver med kvantiserte energinivåer

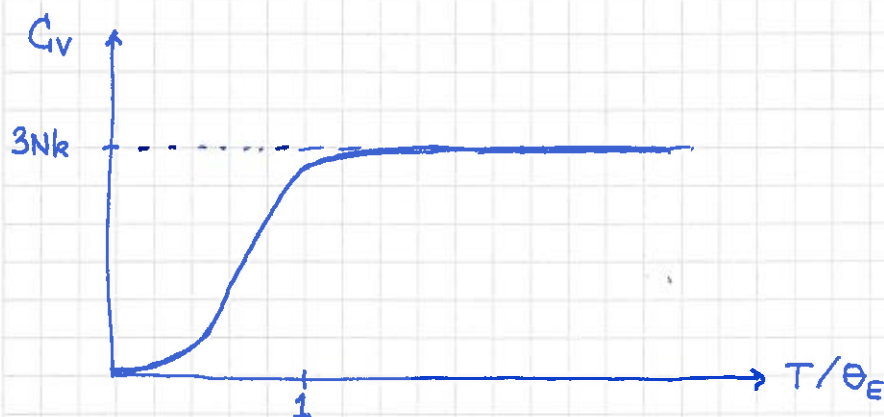
$$E_j = j \cdot \hbar \omega \quad ; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

[Einstein inkluderte ikke nullpunktenergien $\frac{1}{2} \hbar \omega$, men som vi har sett, er dette uten betydning når det gjelder C_v .]

$\Rightarrow$ Vi kan bruke utregningen s.45-47 direkte, med $3N$ oscillatorer i stedet for N .

$$\Rightarrow C_v = 3Nk \frac{(\Theta_E/T)^2 e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$

med Einstein-temperaturen $\Theta_E = \hbar \omega / k$.



Mangler i Einsteins modell:

- spektrum av vibrasjonsfrekvenser ("fononspektrum")
- elektronene bidrar også til C_v

[Mer i TFY4220 Faste stoffers fysikk]

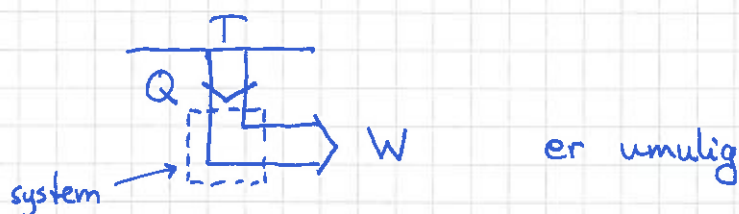
3. Termodynamikkens 2. lov [LHL 16; YF 20]

(50)

3.1 Energibevarelse er ikke alt [LHL 16.1; YF 20.5]

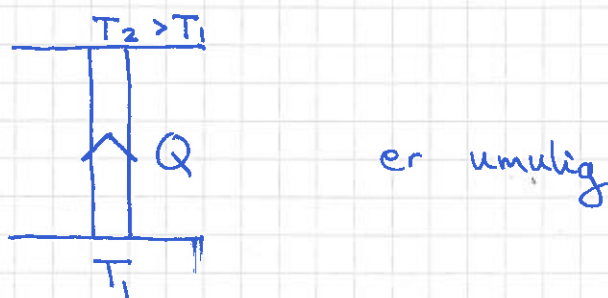
Kelvins formulering av 2. lov:

Umulig med prosesser der eneste resultat er at varme avgis fra et varmereservoar og omsettes fullstendig i arbeid.



Clausius' formulering av 2. lov:

Umulig med prosess der eneste resultat er at varme overføres fra reservoar med temp. T_1 til reservoar med høyere temp. T_2



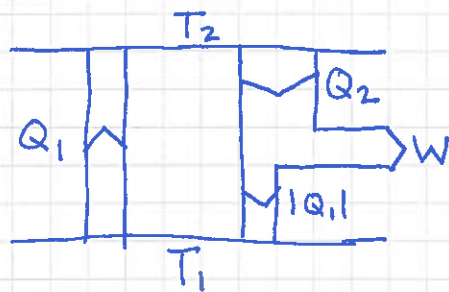
K ($\bar{K}$) : Kelvin har rett (for feil)

C ($\bar{C}$) : Clausius — " — (— " —)

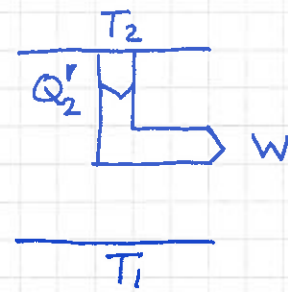
K og C er ekvivalente formuleringer av empirisk lov.

Bevises ved å vise at $\bar{K} \Leftrightarrow \bar{C}$.

Bevis:

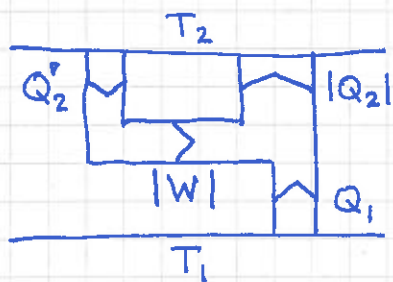

 $\bar{C} + \text{varmekraftmaskin}$
(mulig!)

=


 $\bar{K}$

=

Dvs:

 $\bar{C} \Rightarrow \bar{K}$

 $\bar{K} + \text{kjøleskap}$
(mulig!)

=


 $\bar{C}$

=

Dvs:

 $\bar{K} \Rightarrow \bar{C}$

Dvs: $\bar{K} \Leftrightarrow \bar{C}$; hvis Kelvin tar feil, tar også Clausius feil, og omvendt

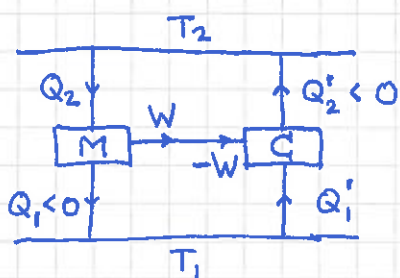
Dermed:

$$\boxed{K \Leftrightarrow C}$$

hvis Kelvin har rett, har også Clausius rett, og omvendt.

Carnotprosessen virkningsgrad, $\eta_c = 1 - T_1/T_2$, er optimal

Bevis:



- $C =$ reversibel Carnot-maskin med ideell gass som arbeidssubstans, her brukt som kjøleskap/värmepumpe, men med virkn.grad $\eta_c = 1 - T_1/T_2$ hvis brukt som varmekraftmaskin
- $M =$ vilkårlig varmekraftmaskin (ikke nødvendigvis reversibel, ikke nødvendigvis med ideell gass som arbeidssubstans)
- Null netto arbeid, kun varmeoverføring mellom de to reservoarene

$$\stackrel{2. lov}{\Rightarrow} \Delta Q = Q_2 + Q_2' = |Q_2| - |Q_2'| \geq 0$$

$$\Rightarrow |Q_2| \geq |Q_2'| \Rightarrow |W|/|Q_2| \leq |W|/|Q_2'| \Rightarrow \eta_M \leq \eta_c$$

- Hvis nå M også er reversibel (og dermed en Carnot-maskin!), kan både M og C reverseres, og da gir 2.lov $|Q_2'| \geq |Q_2|$, dvs $|W|/|Q_2| \geq |W|/|Q_2'|$, dvs $\eta_M \geq \eta_c$.
 Da må vi ha $\eta_M = \eta_c$, dvs: Alle reversible Carnot-maskiner, uansett arbeidssubstans, har optimal virkn.grad $\eta = \eta_c = 1 - T_1/T_2$.
- "Termodynamisk definisjon av temperatur":

$$\frac{T_1}{T_2} = 1 - \eta_c = \left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| \text{ for en vilkårlig reversibel Carnot-maskin}$$

[En definisjon som er uavhengig av arbeidssubstansen i maskinen.]