

Lydfarten:  $v_{\text{lyd}} = \sqrt{\gamma k_B T / m}$

(55)

$\gamma = C_p / C_v$  ;  $C_p = C_v + nR$  (ideell gass)

Toatomig gass ( $N_2, O_2, \text{luft}$ ):  $C_v = \frac{5}{2} nR \Rightarrow \gamma = 7/5$

$\Rightarrow v_{\text{lyd}} \approx 1.18 \sqrt{k_B T / m}$

Samme størrelsesorden som  $v_{\text{rms}}$ ,  $\langle v \rangle$  og  $v_s$ .

Rimelig: Lyd er forplantning av tetthetsvariasjoner, dvs molekylenes bevegelse må være relevant, og sette en øvre grense for lydfarten.

---

## Statistisk mekanikk

(En kort innføring)

### Boltzmannfaktoren

Kinetisk teori for ideell gass gav hastighetsfordelingen

$$F(v) \sim \exp(-mv^2/2k_B T)$$

Molekylenes energi er

$$E = E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

så sannsynligheten for at et molekyl har energi  $E$  er

$$P(E) \sim \exp(-E/k_B T)$$

som er Boltzmannfaktoren.

Dette gjelder temmelig generelt, noe vi antar her, uten bevis eller ytterligere begrunnelse.

## Normering av sannsynlighet. Partisjonsfunksjonen

(56)

Anta først en kontinuerlig energifunksjon  $E(s)$  med en variabel. F. eks:

$$E_k \text{ i 1D: } s=v; \quad E_k(v) = \frac{1}{2}mv^2$$

$$E_p \text{ for 1D harmonisk oscillator: } s=x; \quad E_p(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

Sannsynlighet for at en partikkel har energi mellom  $E(s)$  og  $E(s+ds)$ :

$$dP = G \cdot \exp(-E(s)/k_B T) \cdot ds$$

$$\int dP = 1 \quad \Rightarrow \quad G^{-1} = \int \exp(-E(s)/k_B T) ds$$

Middelverdi av fysisk størrelse  $A(s)$ :

$$\langle A \rangle = \int A(s) dP$$

$$= \frac{\int A(s) \exp(-E(s)/k_B T) ds}{\int \exp(-E(s)/k_B T) ds}$$

Ofte avhenger energien  $E$  av kvadratet av de ulike variablene (jf eksemplene ovenfor).

Da er middelverdien, og dermed bidraget til indre energi pr partikkel (med  $E(s) = cs^2$ ):

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} cs^2 \exp(-cs^2/k_B T) ds}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-cs^2/k_B T) ds} \quad \stackrel{(5.53)}{=} \frac{c\sqrt{\pi}/2 (c/k_B T)^{3/2}}{\sqrt{\pi}/(c/k_B T)^{1/2}} \\ &= \underline{\underline{\frac{1}{2} k_B T}} \end{aligned}$$

Dette er det klassiske ekvipartisjonsprinsippet (EPP): (57)

Enhver frihetsgrad (dvs uavhengig variabel) som inngår kvadratisk i energifunksjonen bidrar med  $\frac{1}{2}k_B T$  til indre energi pr partikkel.

I "den mikroskopiske verden" er energien kvantisert. Med diskrete energinivåer  $E_n$ :

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T}$$

Normering:  $\sum_n P_n = 1 \Rightarrow \frac{1}{Z} \sum_n e^{-E_n/k_B T} = 1$

Partisjonsfunksjonen (Tilstandssummen):

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T}$$

Middelverdi av fysisk størrelse  $A$  med tillatte kvantiserte verdier  $A_n$ :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_n A_n P_n = \frac{1}{Z} \sum_n A_n e^{-E_n/k_B T} \\ &= \frac{\sum_n A_n e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} \end{aligned}$$

La oss se på et par anvendelser.

## $C_V$ for toatomige gasser

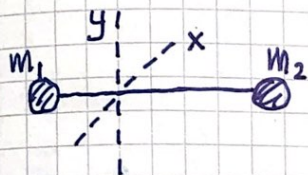
(58)

Klassisk, med EPP:

$$E_k^{\text{trans}} = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2} M (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \Rightarrow 3 \text{ kvadratiske frihetsgrader}$$

$$\Rightarrow \langle E_k^{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{pr molekyl})$$

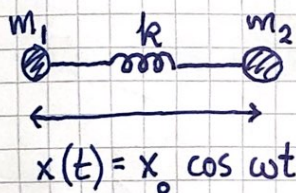
Rotasjon:



$$E_k^{\text{rot}} = \frac{1}{2} I (\omega_x^2 + \omega_y^2) ; I_x = I_y = I, I_z = 0$$

$$\Rightarrow \langle E_k^{\text{rot}} \rangle = \frac{2}{2} k_B T$$

Vibrasjon:



$$E^{\text{vib}} = E_k^{\text{vib}} + E_p^{\text{vib}} = \frac{1}{2} \mu \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2$$

$$\Rightarrow \langle E^{\text{vib}} \rangle = \frac{2}{2} k_B T$$

$$[\mu = \text{redusert masse} ; \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} ; \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}]$$

$$\Rightarrow U = \frac{7}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V / N = \frac{7}{2} k_B \quad \text{med EPP}$$

Eksperimenter (ved normale temperaturer):  $\frac{C_V}{N} = \frac{5}{2} k_B$

EPP gir feil  $C_V$ . Kvantemekanikk må til!

Harmonisk oscillator med QM og Schrödingerligningen:

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega ; n = 0, 1, 2, \dots ; \hbar = h / 2\pi$$

( $h$  = Plancks konstant)

$$\Rightarrow \langle E^{\text{vib}} \rangle = \sum_n E_n P_n = (\langle n \rangle + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

$$\langle n \rangle = \sum_n n p_n = \frac{1}{Z} \sum_n n e^{-E_n/k_B T} ; \quad Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T} \quad (59)$$

Her kan en felles faktor  $\exp(-\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T)$  i alle ledd i teller og nevner forkortes bort.

Videre innfører vi

$$x = \exp(-\hbar\omega/k_B T)$$

$$\begin{aligned} \tilde{Z} &= \sqrt{x} \tilde{Z} = \exp(-\frac{1}{2}\hbar\omega/k_B T) \sum_n \exp(-n\hbar\omega/k_B T) \\ &= \sqrt{x} \sum_n x^n \end{aligned}$$

slik at

$$\tilde{Z} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}$$

Dermed:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{1}{\tilde{Z}} \sum_n n x^n = (1-x) \sum_n x \underbrace{\frac{d}{dx} x^n}_{= n x^{n-1}} = (1-x) x \frac{d}{dx} \sum_n x^n \\ &= (1-x) x \frac{d}{dx} (1-x)^{-1} = (1-x) x (1-x)^{-2} = \frac{x}{1-x} = \frac{1}{x^{-1}-1} \\ &= \left\{ \exp(\hbar\omega/k_B T) - 1 \right\}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \langle E^{vib} \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega ; \quad U^{vib} = N \langle E^{vib} \rangle$$

$$\Rightarrow \frac{C_v^{vib}}{N} = \frac{d\langle E^{vib} \rangle}{dT} = k_B \cdot \frac{(\hbar\omega/k_B T)^2 \exp(\hbar\omega/k_B T)}{\left\{ \exp(\hbar\omega/k_B T) - 1 \right\}^2}$$

Klassisk grense:  $k_B T \gg \hbar \omega$

(60)

$$\exp(\hbar \omega / k_B T) \approx 1$$

$$\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1 \approx 1 + \hbar \omega / k_B T - 1 = \hbar \omega / k_B T$$

$$\Rightarrow C_V^{\text{vib}} / N \approx k_B \quad \text{i tråd med EPP}$$

Lave temperaturer:  $k_B T \ll \hbar \omega$

$$\Rightarrow C_V^{\text{vib}} / N \approx 0$$

For de fleste toatomige molekyler er  $\hbar \omega \gg k_B T \approx 25 \text{ meV}$  ved 300 K. Eks:  $N_2$ : 0.29 eV,  $O_2$ : 0.20 eV.

$$\Rightarrow C_V / N = \frac{5}{2} k_B \quad \text{i tråd med eksperimentene.}$$

Karakteristisk temperatur for kvantisert system:

$$T_0 = \frac{1}{k_B} (E_1 - E_0)$$

$E_0$  = laveste energinivå (grunntilstanden)

$E_1$  = nest laveste ——— (1. eksiterte tilstand)

$$T_0^{\text{vib}} \gg 300 \text{ K} \Rightarrow E^{\text{vib}} \approx \frac{1}{2} \hbar \omega \quad \text{uavh. av } T$$

$$\Rightarrow C_V^{\text{vib}} \approx 0$$

$$T_0^{\text{rot}} \ll 300 \text{ K} \Rightarrow C_V^{\text{rot}} = N k_B \quad \text{i tråd med EPP}$$

$$T_0^{\text{trans}} \ll 1 \text{ K} \Rightarrow C_V^{\text{trans}} = \frac{3}{2} N k_B \quad \text{— " —}$$

(61)

## Einsteins modell for $C$ for krystaller

Anta at hvert atom tilsvarer 3 uavhengige harmoniske oscillatorer (pga 3 romlige dimensjoner), hver med energi  $E_n = n \cdot \hbar \omega$  ;  $n = 0, 1, 2, \dots$ . (Nullpunktsenergien  $\hbar \omega / 2$  var ikke kjent for Einstein i 1906, men som vi vet påvirker denne ikke varmekapasiteten  $C$ .)

Da blir resultatet som for toatomige molekyler, med en ekstra faktor 3 for de 3 dimensjonene:

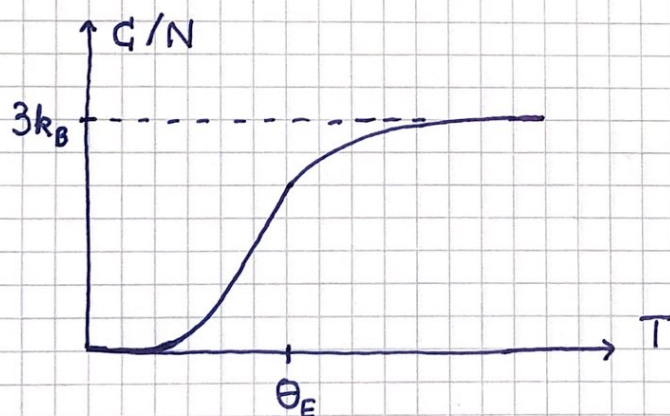
$$\frac{C}{N} = 3k_B \cdot (\Theta_E/T)^2 \cdot \exp(\Theta_E/T) / \{ \exp(\Theta_E/T) - 1 \}^2$$

med karakteristisk temperatur ("Einstein-temperatur")

$$\Theta_E = \hbar \omega / k_B$$

der ulike materialer har ulike vibrasjonsfrekvenser  $\omega$ .

Kvalitativt:



Klassisk grense:

$$\Theta_E \ll T \Rightarrow C_m = 3R \quad (\text{Dulong-Petits lov})$$

$\uparrow$   
 (pr mol)

## Sammenheng med termodynamikk

(62)

Har allerede:  $U = \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-E_n/k_B T}$

Hensiktsmessig å innføre  $\beta = 1/k_B T$ ; da er

$$U = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_n e^{-\beta E_n} \\ = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

Helmholtz fri energi:

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - T ds - s dT = -p dV - s dT$$

$$\Rightarrow p = -(\partial F / \partial V)_T ; \quad s = -(\partial F / \partial T)_V$$

$$\Rightarrow F = U + T(\partial F / \partial T)_V = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z - \beta \left( \frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_V$$

$$\text{ siden } T \frac{\partial F}{\partial T} = T \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -T \frac{\partial F}{\partial \beta} \frac{1}{k_B T^2} = -\beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

Dermed:

$$F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$\Rightarrow \beta F = -\ln Z \Rightarrow F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -k_B T \ln Z$$

$$\text{ og } Z = e^{-\beta F} = e^{-F/k_B T}$$

Som videre gir:

$$p = -(\partial F / \partial V)_T = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z$$

$$s = -(\partial F / \partial T)_V = k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$$

Kjenenskap til  $Z$  gir enkel tilgang til termodynamiske størrelser.