

• 15 min kvar

Hänvisa till R2 för frihetsgrader

Pernilla
HT21

Ont om tid, skippade en deluppgift (mekan
typ)

Stressigt men

Gicka svara ^{ont} om tid.

ta det längre uppifter, vore ev bra att
pi 2.22.

R4

15 min över

R5

~5 min över. Gjorde snabb genomgång av
Ran tillsammans cykelns, hänvisade till fredagens
föreläsning

R6

Gott om tid, ~15 min över och tid för
frågor om inlämningen.
Snurrade till det på 4,34.

R7

Gjorde in kommentar
processer (fråga fram om entalpi & adiabatiskt
hann inte med 5,7
förneka redan),

Tror att allt innehåll var rätt viktigt dock,
men kanske kan vara mer effektiv,

Evt. skippa härledningen på 5.11, och lägg

Lägg in eftersom tid. Förbered bättre figurer
nästa år.

R8

Termodynamik och statistisk mekanik, 2021

Schema

V	Dag	Datum	Tid	Tema	Litteratur
1	Ti	31/9	8.00	Energi, värme och arbete	1.1-1.3
	Ti	31/8	10.00	1.12, 1.34, 1.37	
	Fre	3/9	8.00	Energi, värme och arbete	1.4-1.6
	Fre	3/9	10.00	A.16, A.22, 1.44	
2	Ti	7/9	8.00	Entropi	2.1-2.4, 2.6
	Ti	7/9	10.00	2.17, 2.22, 2.30	
	Fre	10/9	8.00	Entropi	2.5, 2.6, 3.4-3.6
	Fre	10/9	10.00	3.5, 3.8, 3.10, 3.32	
3	Ti	14/9	8.00	Värmemotorer och kylskåp	4.1-4.3
	Ti	14/9	10.00	4.3, 4.22, 4.24	
	Fre	17/9	8.00	Värmemotorer och kylskåp	4.3-4.4
	Fre	17/9	10.00	4.29, 4.26, 4.34	
4	Ti	21/9	8.00	Termodynamiska potentialer	5.1-5.2
	Ti	21/9	10.00	5.6, 5.7, 5.11	
	Fre	24/9	8.00	Fasomvandlingar	5.3
	Fre	24/9	10.00	5.29, 5.35, 5.36, 5.39	
5	Ti	28/9	8.00	Blandningar och kemisk jämvikt	5.4, 5.6
	Ti	28/9	10.00	5.58, 5.59, 5.68	
	Fre	1/10	8.00	Boltzmannfördelning	6.1-6.2
	Fre	1/10	10.00	6.10, 6.26, 6.28, 6.30	
6	Ti	5/10	8.00	Boltzmannfördelning	6.3-6.7
	Ti	5/10	10.00	6.33, 6.39, 6.44	
7	Ti	12/10	8.00	Statistik för bosoner och fermioner	7.1, 7.2
	Ti	12/10	10.00	7.1, 7.3	
	Fre	15/10	8.00	Fermigas	7.3
	Fre	15/10	10.00	7.20, 7.22, 7.28	
8	Ti	19/10	8.00	Fermigas / Fotongas	7.3, 7.4
	Ti	19/10	10.00	7.33, 7.5, 7.43, 7.52, 7.56	
	Fre	22/10	8.00	Fotongas / reserv	7.4
	Fre	22/10	10.00	Gamla tentauppgifter	

Lv3: varför sätta uppsifter för eget arbete?
 Räkneövningen matchar ämnen i Veckoplans däligt.

- 1 Övning 1
2 Övning 2
3 Övning 3
4 Övning 4
5 Övning 5
6 Övning 6
7 Övning 7
8 Övning 8
9 "Övning 9
10 "Övning 10
11 "Övning 11
12 "Övning 12
13 "Övning 13
14 "Övning 14
15 "Övning 15
16 "Övning 16
17 "Övning 17
18 "Övning 18
19 Facit
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31

Nordic
OFFICE



7 393630 008748

2069874

Föreläsnings- och övningsplanering

1. Energibegreppet

Föreläsning: Temperaturbegreppet. Kinetisk härledning av uttryck för tryck. Ideala gaslagen. Samband mellan kinetisk energi och temperatur. Ekvpartitionsteoremet. Partikel i en låda - härledning. När är kvantmekanik viktigt. Jämförelse med rotationer och vibrationer i tvåatomiga molekyler.

Övning: Ideala gaslagen (1.11, 1.12). Effusion; jämför härledningen på föreläsningen (1.22). Vibration och rotation av tvåatomiga molekyler; De klassiska uttrycken; Reducerad massa - härledning. Tröghetsmoment; De kvantmekaniska uttrycken; Hur stor är uppsplittringen – rotations och vibrationstemperatur; Hur stor är uppsplittringen – jämfört med translationsrörelsen och elektroniska excitationer (A.16, A.22).

2. Energibegreppet, forts

Föreläsning: Värme och arbete. Första huvudsatsen. Tryck-volym arbete. Isoterna och adiabatiska processer. Entalpi. Värmekapacitet. Uttryck för idealgas.

Övning: Tryck-volym arbete (1.34). Isoterm och adiabatisk process (1.37, 1.39). Värmekapacitet (1.44). Entalpi (1.49). Diskussion om uttrycken för en idealgas.

3. Entropibegreppet

Föreläsning: Modellsystemet harmonisk oscillator; härledning av multipliciteten. Två system i termisk kontakt ("hög temperatur"). Det grundläggande antagandet. Boltzmanns definition av entropi. Andra huvudsatsen. Temperaturbegreppet.

Övning: Multiplicitet för tre modellsystem. Beräkning av temperatur och värmekapacitet samt tryck.

4. Termodynamiska identiteten

Föreläsning: Entropibegreppet. Definition av tryck. Härledning av multiplicitet för en klassisk idealgas. Sackur-Tetrode ekvationen. Diffusiv jämvikt och kemisk potential. Termodynamiska identiteten.

Övning: Tillämpning av entropibegreppet. Entropi en tillståndsfunktion. Beräkning av entropiändringen vid en irreversibel process.

5. Värmemotorer och kylskåp

Föreläsning: Verkningsgrad och verkningskoefficient. Hur effektiv kan en värmemotor och ett kylskåp vara. Carnotverkningsgraden. Stirlingcykeln. Ottocykeln.

Övning: Maximalt arbete. Värmemaskin och värmepump. Ericsson cykeln.

12. Stor kanonisk fördelning. Fermioner och bosoner

Föreläsning: Härledning av stor kanonisk fördelning. Tillämpning på koloxidförgiftning. Kvantstatistik. Fermi-Dirac och Bose-Einstein fördelningen.

Övning: Tillämpning av stor kanonisk fördelning på jonisering av väte och adsorption av partiklar på ytor. Kvantstatistik.

13. Fermigas

Föreläsning: Fermi-Dirac fördelningen och tillståndstäthet. Tillämpat på ledningselektroner.

Övning: Tillämpning av Fermi-Dirac fördelningen, elektroner och nukleoner. Tillståndstäthet.

14. Fermigas, forts

Föreläsning: Fermi-Dirac fördelningen tillämpat på kompakta stjärnor och halvledare. Värmekapacitet och Sommerfeld utvecklingen.

Övning: Värmekapacitet för elektrongasen, 2 och 3 dimensioner. Halvledare.

15. Fotongas

Föreläsning: Härledning av Plancks strålningslag, total energitäthet, Wiens förskjutningslag och Stefan Boltzmanns lag.

Övning: Plancks strålningslag och Wiens förskjutningslag. Stefan Boltzmanns lag.

16. Fotongas, forts. Bosegas

Föreläsning: Absorption, reflektion och emissivitet. Kirchoffs lag. Jordens värmebalans. Diskussion om Bosegaser och Bose-Einstein kondensation.

Övning: Plancks strålningslag . Värme och strålningsbalans.

1 Grundläggande termodynamik och statistisk mekanik

1.1 Karakterisering av ett systems tillstånd

1.1.1 Mikrotillstånd - mikroskopisk beskrivning

En fullständig karakterisering av ett systems tillstånd kallas för systemets **mikrotillstånd**. Givet systemets mikrotillstånd vid en given tidpunkt så kan systemets tidsutveckling i princip bestämmas med hjälp av relevant rörelseekvation.

Kvantmekanisk beskrivning

Kvantmekaniskt kan ett system beskrivas med hjälp av en vågfunktion. En komplett uppsättning av linjärt oberoende vågfunktioner ger en fullständig beskrivning av systemets möjliga tillstånd. I statistisk mekanik utnyttjas de vågfunktioner som är egenfunktioner till Hamiltonoperatorn \hat{H} , dvs de som har ett bestämt värde på energin E ,

$$\hat{H}\Psi_s(x_1, \dots, x_F) = E_s\Psi_s(x_1, \dots, x_F); \quad s = 1, 2, 3, \dots$$

Dessa tillstånd kallas vi systemets **mikrotillstånd** och de numreras med hjälp av s . I statistisk mekanik är vi ofta intresserade av system med många partiklar och antalet **frihetsgrader** F kan då vara ett stort tal. Givet ett visst mikrotillstånd kan systemets tidsutveckling i princip bestämmas med hjälp av den tidsberoende Schrödinger ekvationen.

Klassisk beskrivning

I den klassiska gränsen karakteriseras ett systems tillstånd med hjälp av generaliserade koordinater $\{q_i\}$ och rörelsemängder $\{p_i\}$. Tillståndet för ett system med F frihetsgrader definieras av läget av en punkt $(q_1, q_2, \dots, q_F, p_1, p_2, \dots, p_F)$ i det $2F$ -dimensionella fasrummet och systemets energi ges av uttrycket

$$E_{cl} = H(q_1, q_2, \dots, q_F, p_1, p_2, \dots, p_F)$$

där H är systemets Hamiltonfunktion. Systemets tidsutveckling kan därefter i princip bestämmas med hjälp av Newton's rörelseekvation. Genom att dela in fasrummet i små volymer med storleken $\delta V = \delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_F \delta p_1 \delta p_2 \dots \delta p_F$ får ett uppräknatligt antal tillstånd. Med hjälp av kvantmekanik kan man visa att volymen inte är godtycklig utan är lika med $\delta V = h^F$ och systemets **mikrotillstånd** bestäms av den volym δV där systemets fasrumspunkt är belägen.

Exempel: Fri partikel i en låda

Klassisk beskrivning

$$E_{cl} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} \quad \text{och} \quad \overline{E_{cl}} = 3 \frac{kT}{2}$$

Kvantmekanisk beskrivning

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2); \quad n_x, n_y, n_z \in \{1, 2, 3, \dots\}$$

Exempel: Vibrerande tvåatomig molekyl

Klassisk beskrivning

$$E_{cl} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{k_s}{2}q^2; \quad \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad \text{och} \quad \overline{E_{cl}} = 2 \frac{kT}{2}$$

Exempel: Klassisk idealgas

Multipliciteten för en gas av N icke-växelverkande identiska atomer med massan m i den klassiska gränsen ges av uttrycket

$$\Omega(N, V, U) = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} \frac{V^N}{h^{3N}} (2mU)^{3N/2} \equiv f(N)V^NU^{3N/2}$$

där V och U är systemet volym respektive energi.

1.2 Grundläggande begrepp och första huvudsatsen

1.2.1 Termodynamiska processer

En **termodynamisk process** är en tillståndsändring mellan två väldefinierade makrotillstånd. Ett viktigt gränsfall är **kvasistatiska processer** där varje mellantillstånd är ett jämviktstillstånd. Om dessutom dissipativa effekter kan försummas, såsom friktion, gäller att processen är **reversibel**, d.v.s. omvändbar. Alla verkliga processer är dock mer eller mindre **irreversibla**. Om en verlig process sker långsamt jämfört med typiska relaxationstider för systemet kan man ofta approximera processen med en idealiserad kvasistatisk process.

Eftersom varje mellantillstånd är ett jämviktstillstånd för en kvasistatisk process kan den angas i ett tillståndsdiagram. Längs denna process kan man beräkna ändringar i olika tillståndsfunktioner genom att integrera längs med den väldefinierade processen. En irreversibel process kan inte angas i ett tillståndsdiagram då mellantillstånden inte är väldefinierade jämviktstillstånd. Man kan däremot beräkna ändringar i olika tillståndsfunktioner för en irreversibel process genom att välja en *tänkt* reversibel process mellan *samma* begynnelse- och sluttillstånd då värdet av en tillståndsfunktion *enbart* beror på systemets tillstånd, och *ej* på tidigare processer som systemet har genomgått. Detta utnyttjas flitigt vid termodynamiska beräkningar.

1.2.2 Värme och arbete

Två storheter, **värme** Q och **arbete** W , intar en särställning i termodynamiken. De är *enbart* förknippade med processer och utgör två former av energiöverföring. Man kan *inte* tala om att ett system innehåller en viss mängd arbete eller värme. Storleken på tillfört värme och arbete beror på *hur* processen sker och inte bara på begynnelse- och sluttillstånd, till skillnad från ändringen av värdet på en tillståndsfunktion.

Arbete motsvaras av en "ordnad" form av energiöverföring, där de externa parametrarna som bestämmer energinivåernas lägen ändras. Det vanligaste arbetet är tryck-volym arbetet,

$$W = -P\Delta V, \quad \text{för kvasistatiska processer}$$

Notera teckenkonventionen, arbetet är positivt om det tillförs.

Värme motsvaras av en "oordnad" form av energiöverföring, orsakad av att system och omgivning har olika temperatur. Värme kan överföras antingen genom ledning, konvektion eller strålning.

1.2.3 Termodynamikens första huvudsats

Lagen om energiens konservering kan nu skrivas på formen

$$\Delta U = Q + W$$

där ΔU är förändringen i systemets energi U .

2 Termodynamik med tillämpningar

2.1 Termodynamikens huvudsatser

Termodynamiken bygger på fyra empiriska lagar som brukar kallas för **termodynamikens huvudsatser**. Dessa kan härledas ur den statistiska fysiken men historiskt framlades de före den statistiska fysikens framväxt.

2.1.1 Nollte huvudsatsen

Om två system var för sig är i termisk jämvikt med ett tredje system, så är de också i termisk jämvikt med varandra

Denna empiriska lag gör det möjligt att definiera ett entydigt temperaturbegrepp. Den är därför av grundläggande betydelse i termodynamiken, men då man insåg detta var benämningen första huvudsatsen redan upptagen. Därmed denna något udda beteckning, nollte huvudsatsen.

2.1.2 Första huvudsatsen

Vid mitten av 1800-talet insåg man att värme är ingenting annat än en form av energi och därmed i detta avseende ekvivalent med arbete. En vanlig form av första huvudsatsen lyder

Värme är en form av energi

Detta leder till att vi kan införa en tillståndsfunktion inre energi E med egenskapen att

$$\Delta U = Q + W$$

där Q är tillfört värme och W tillfört arbete. För ett isolerat system gäller att energin är konserverad

$$\Delta U = 0$$

2.1.3 Andra huvudsatsen

Den empiriska observation som ligger till grund för andra huvudsatsen kan antingen formuleras som (Clausius formulering)

Ingen process är möjlig, vars enda resultat är att värme överförs från en kallare till en varmare kropp

eller som (Kelvins formulering)

Ingen process är möjlig, vars enda resultat är att värme tas från en reservoar och omvandlas till en ekvivalent mängd arbete

Dessa två postulat formulerades under senare delen av 1800-talet och man kan visa att de är ekvivalenta. Redan i början av 1800-talet hade dock Carnot formulerat en korrekt version av andra huvudsatsen trots att den var baserad på en felaktig teori för värme, caloric-teorin.

Med hjälp av ovanstående postulat kan man införa entropibegreppet och visa att

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

där likhet endast gäller för kvasistatiska processer. Detta är således andra huvudsatsen på matematisk form och det brukar kallas för Clausius teorem. För ett isolerat system gäller att entropin ökar eller är konstant

$$\Delta S \geq 0$$

samt den **isobara värmekapaciteten**

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T}, \quad \text{då } \Delta P = 0$$

Vi har här antagit att vid värmetillförslen uträttas enbart "tryck-volym" arbete. Med hjälp av första huvudsatsen och definitionen av entalpi

$$H \equiv U + PV$$

kan dessa två värmekapaciteter nu definieras som partiella derivator

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

2.4 Termodynamiska potentialer

I mekaniken kan man införa en potential, systemets potentiella energi, om krafterna är konservativa. Den potentiella energin har två användbara egenskaper, dels gäller det att det arbete som systemet uträttar vid en process ges av minskningen i potentiell energi och dels gäller att systemets stabila jämviktslägen bestämmes av att den potentiella energin ska vara minimal. De termodynamiska potentialerna har motsvarande egenskaper. I mekaniken finns bara en potentiell energi, men det finns flera olika termodynamiska potentialer, som är tillämpliga under olika yttrre betingelser.

De två viktigaste termodynamiska potentialerna är **Helmholtz fria energi**

$$F \equiv U - TS$$

och **Gibbs fria energi**

$$G \equiv U - TS + PV$$

Den **stora termodynamiska potentialen**

$$\Phi \equiv U - TS - \mu N$$

är viktig som länk mellan termodynamiken och den stora kanoniska fördelningen i statistisk mekanik.

2.4.1 Jämviktsvillkor

Vi har följande jämviktsvillkor

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{vid konstant } U, V, N$$

$$\Delta F \leq 0 \quad \text{vid konstant } T, V, N$$

$$\Delta G \leq 0 \quad \text{vid konstant } T, P, N$$

$$\Delta \Phi \leq 0 \quad \text{vid konstant } T, V, \mu$$

2.4.2 Fri energi - tillgängligt arbete

Det tillgängliga arbetet W_t begränsas av

$$W_t \leq -\Delta F \quad \text{vid konstant } T, V, N$$

$$W_t \leq -\Delta G \quad \text{vid konstant } T, P, N$$

$$W_t \leq -\Delta \Phi \quad \text{vid konstant } T, V, \mu$$

Notera att vi här har uttryckt ändringen i energin U , entalpin H samt entropin S i mätbara storheter. Denna typ av relationer utnyttjas då man experimentellt önskar bestämma värden för dessa tillstånds-funktioner. Vidare gäller att

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \\ \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P\end{aligned}$$

och

$$\begin{aligned}C_P - C_V &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ &= \frac{TV\beta^2}{\kappa_T}\end{aligned}$$

Denna relation är användbar då man önskar bestämma C_V eftersom C_P , β och κ_T är enklare att experimentellt bestämma.

2.5.1 Specialfall: Idealgas

En idealgas defineras av tillståndsekvationen

$$PV = NkT$$

Detta leder till att

$$\begin{aligned}dU &= C_V dT \\ dS &= \frac{C_V}{T} dT + Nk \frac{dV}{V} \\ dH &= C_P dT \\ dS &= \frac{C_P}{T} dT - Nk \frac{dP}{P}\end{aligned}$$

där

$$\begin{aligned}C_V &= C_V(T) \\ C_P &= C_P(T)\end{aligned}$$

och

$$C_P - C_V = Nk$$

2.5.2 Specialfall: van der Waals gas

En van der Waals gas definieras av tillståndsekvationen

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT$$

där a och b är två parametrar som karakteriseras gasen. Om vi inför dimensionslösa storheter enligt

$$\begin{aligned}a' &\equiv \frac{1}{kT} \frac{N}{V} a \\ b' &\equiv \frac{N}{V} b\end{aligned}$$

3 Statistisk mekanik med tillämpningar

3.1 Statistiska ensembler

3.1.1 Kanonisk fördelning

Den viktigaste fördelningen i statistisk mekanik är **kanonisk fördelning**. Den gäller för ett system med givna värden på volymen V och partikelantalet N , i termisk kontakt med en värmereservoar med temperaturen T ($\beta = 1/kT$).

Sannolikheten att finna systemet i tillståndet s med energin $E(s)$ ges av uttrycket

$$\mathcal{P}(s) = \frac{1}{Z} e^{-E(s)/kT}$$

där normeringen Z kallas för **tillståndssumman**

$$Z = \sum_s e^{-E(s)/kT}$$

Om det finns flera tillstånd med samma energi, nivån är degenererad, kan man skriva

$$\mathcal{P}_n = \frac{1}{Z} g_n e^{-E_n/kT}$$

för sannolikheten att finna systemet i energinivån E_n med degenerationsgraden g_n . I den klassiska gränsen gäller för identiska partiklar att

$$Z_{cl} = \frac{1}{N!} \int \frac{dq_1 \dots dp_f}{h^f} \exp[-\beta H(q_1, \dots, p_f)]$$

där $\{q_i\}$ och $\{p_i\}$ är generaliseraade koordinater respektive rörelsemängder, f är antalet frihetsgrader och $H(q_1, \dots, p_f)$ systemets totala energi.

Tillståndssumman är direkt relaterad till Helmholtz fria energi

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

och vi kan utnyttja följande relationer

$$S = - \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$P = - \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial V} \right)_{T, N}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \right)_{T, V}$$

3.1.2 Tillämpning på klassisk idealgas

För ett system av icke-växelverkande identiska partiklar i den klassiska gränsen gäller att

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_{tr} Z_{int})^N$$

där

$$Z_{tr} = \frac{V}{v_Q}, \quad v_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2}$$

två partiklar byter plats. Vägfunktionen kan därför vara symmetrisk eller antisymmetrisk vid utbyte av två identiska partiklar. Man kan visa att partiklar, elementära eller sammansatta, med heltaligt spinn, **bosoner**, beskrivs av symmetriska vägfunktioner och partiklar med halvtaligt spinn, **fermioner**, beskrivs av antisymmetriska vägfunktioner. Vi kommer att studera kvantmekaniska idealgaser, d.v.s. system av icke växelverkande identiska partiklar, fermioner och bosoner. **Paulis uteslutningsprincip** d.v.s. att det inte kan finnas mer än en fermion i varje enpartikeltillstånd, följer av att vägfunktionen är antisymmetrisk. För bosoner finns inte motsvarande restriktion.

3.2.2 Kvantmekaniska fördelningsfunktioner

För medelbesättningen av ett en-partikel tillstånd med en-partikel energin ϵ gäller för fermioner **Fermi-Dirac-fördelningen**

$$\bar{n}_{FD} = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1}$$

och för bosoner **Bose-Einstein-fördelningen**

$$\bar{n}_{BE} = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1}$$

I den klassiska gränsen reduceras dessa till **Boltzmann-fördelningen**

$$\bar{n}_B = e^{-(\epsilon-\mu)/kT}$$

Fotoner är bosoner men dess antal är ej konserverat och de följer därför **Planck-fördelningen**

$$\bar{n}_{Pl} = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1}$$

3.2.3 Tillståndstätheter

Tillståndstätheten $g(\epsilon)$ anger antal tillstånd i energi-rummet, dvs $g(\epsilon)d\epsilon$ är lika med antalet tillstånd i intervallet $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$. För icke-relativistiska fria partiklar i 3-dimensioner gäller att

$$g(\epsilon) = \gamma 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \sqrt{\epsilon}$$

där γ är antalet inre frihetsgrader för partikeln. På motsvarande sätt gäller för ultrarelativistiska fria partiklar att

$$g(\epsilon) = \gamma \frac{4\pi}{(ch)^3} V \epsilon^2$$

3.2.4 Tillämpning: ledningselektroner - fermiongas

fermioner, icke-relativistiska, $\gamma = 2$

$$n(\epsilon) = \bar{n}_{FD} = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} + 1}$$

$$g(\epsilon) = 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \sqrt{\epsilon}$$

Kemisk potential (implicit uttryck)

$$N = \int_0^\infty n(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon$$

3.2.6 Tillämpning: Hålrumssstrålning - fotongas

bosoner, $\mu = 0$, ultra-relativistiska, $\gamma = 2$

$$\text{foton: } \epsilon = hf = h\frac{c}{\lambda}$$

$$n(\epsilon) = \bar{n}_{Pl} = \frac{1}{e^{\epsilon/kT} - 1}$$

$$g(\epsilon) = \frac{8\pi}{(ch)^3} V \epsilon^2$$

Energi

$$U(T, V) = \int_0^\infty \epsilon n(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \alpha T^4 V ; \quad \alpha = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} = 7.5659 \cdot 10^{-16} \text{ Jm}^{-3} \text{K}^{-4}$$

Spektral energitäthet

$$u_f(f) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{e^{hf/kT} - 1} ; \quad f_{max} = b_f T ; \quad b_f = 2.82144 \frac{k}{h}$$

$$u_\lambda(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} ; \quad \lambda_{max} T = b_\lambda ; \quad b_\lambda = \frac{1}{4.96511} \frac{hc}{k}$$

där

$$u = \frac{U}{V} = \int_0^\infty u_f(f) df = \int_0^\infty u_\lambda(\lambda) d\lambda$$

Tryck

$$P(T, V) = \frac{1}{3} \alpha T^4$$

Entropi

$$S(T, V) = \frac{4}{3} \alpha T^3 V$$

Utstrålad effekt - Stefan-Boltzmanns lag

Svartkropp

$$J_U = \frac{c}{4} \alpha T^4 A = \sigma T^4 A ; \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} = 5.6707 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{K}^{-4}$$

Godtycklig kropp

$$J_U = e\sigma T^4 A$$

där e är kroppens emissivitet, ($0 < e < 1$).

Strålningsbalans - Kirchhoffs lag

$$e_\lambda(\lambda) = a_\lambda(\lambda)$$

där $e_\lambda(\lambda)$ och $a_\lambda(\lambda)$ är spektrala emissiviteten respektive spektrala absorptionen. Kroppens emissivitet e erhålls som ett viktat medelvärde av $e_\lambda(\lambda)$.

3.2.8 Tillämpning: Bose-Einstein kondensation - bosongas
bosoner, icke-relativistiska, $\gamma = 1$

$$n(\epsilon) = \bar{n}_{BE} = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/kT} - 1}$$

$$g(\epsilon) = 2\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} V \sqrt{\epsilon}$$

Antal kondensat (N_0) och exciterade (N_{exc}) partiklar

$$N = N_0 + \int_0^\infty n(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon \equiv N_0 + N_{exc}$$

där

$$N_0 = \begin{cases} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] N & \text{då } T < T_c \\ 0 & \text{då } T > T_c \end{cases}$$

$$N_{exc} = \begin{cases} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} N & \text{då } T < T_c \\ N & \text{då } T > T_c \end{cases}$$

Kondensationstemperaturen

$$T_c = \frac{1}{k} \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{N}{\zeta(3/2) V} \right)^{2/3} = \frac{1}{k} \frac{h^2}{2\pi m} \left(\frac{N}{2.612 V} \right)^{2/3}$$

Äkneöning 1 : 1.12, 1.34, 1.37

- 1.12 Ideal gas, $RT \approx 300 \text{ K}$, 1 atm $\approx 10^5 \text{ Pa}$
 S.8 Beräkna genomsnittlig volym V per molekyl samt
 avstånd $d \approx \sqrt[3]{V}$ mellan molekyler
 Jämfor m. N_2 , H_2O

Ideala gaslagen: $PV = NKT$
 $\Leftrightarrow \frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 300 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} \approx 4.14 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$

$$\left(\frac{\frac{\text{J}}{\text{K}}}{\text{Pa}} = \frac{\text{Nm}}{\text{N/m}^2} = \text{m}^3 \text{ ok!} \right)$$

$$d = V^{\frac{1}{3}} = (4.14 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3)^{\frac{1}{3}} \approx 3.5 \text{ nm} = 35 \text{ \AA}$$

N_2 och $H_2O \sim 3 \text{ \AA} \ll 35 \text{ \AA}$

→ liten växelverkan mellan molekyler,
 idealgaslagen rimlig

$$\therefore W_c = 0 \quad (\text{som i A})$$

$$\Delta U_c = \frac{5}{2} V_2 (P_1 - P_2) = -\frac{5}{2} V_2 (P_2 - P_1) < 0$$

$$Q_c = -\frac{5}{2} V_2 (P_2 - P_1)$$

$$D: W_D = - \int_{V_1}^{V_2} P_1 dV = P_1 (V_2 - V_1) > 0$$

$$\Delta U_D = \frac{5}{2} P_1 (V_1 - V_2) = -\frac{5}{2} P_1 (V_2 - V_1) < 0$$

$$Q_D = \Delta U_D - W_D = -\frac{7}{2} P_1 (V_2 - V_1) < 0$$

b) Beskriv processerna

A: Kolven fixerad, värme tillförs för att öka P

B: Kolven expanderas, värme tillförs för att bibehålla P

C: Kolven fixerad, värme avges till omgivningen för att minska P

D: Kolven komprimeras, värme avges för att bibehålla P

$$c) W_{tot} = \sum W_i = -P_2(V_2 - V_1) + P_1(V_2 - V_1) = \\ = -(P_2 - P_1)(V_2 - V_1) < 0$$

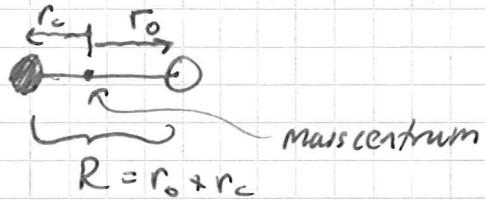
$$Q_{tot} = \sum Q_i = \frac{5}{2} V_1 (P_2 - P_1) + \frac{7}{2} P_2 (V_2 - V_1) + \\ - \frac{5}{2} V_2 (P_2 - P_1) - \frac{7}{2} P_1 (V_2 - V_1) = \\ = -\frac{5}{2} (V_2 - V_1)(P_2 - P_1) + \frac{7}{2}(P_2 - P_1)(V_2 - V_1) = \\ = (P_2 - P_1)(V_2 - V_1) > 0$$

$$\Delta U_{tot} = W_{tot} + Q_{tot} = 0 \quad \text{Slutet system}$$

Vi får ut arbete och förlorar värme \rightarrow Värmeutvärme

Trätsam: Kyckelp!

c) Vilket avstånd mellan atomerna i CO molekylar det? (klassisk mekanik!)



$$I = M_o r_o^2 + M_c r_c^2 \quad (1)$$

$$\text{Masscentrum: } M_o r_o = M_c r_c \Rightarrow r_o = \frac{M_c}{M_o} r_c$$

$$R = r_o + r_c = \left(\frac{M_c}{M_o} + 1 \right) r_c = \frac{M_c + M_o}{M_o} r_c = \frac{\mu}{\mu} r_c$$

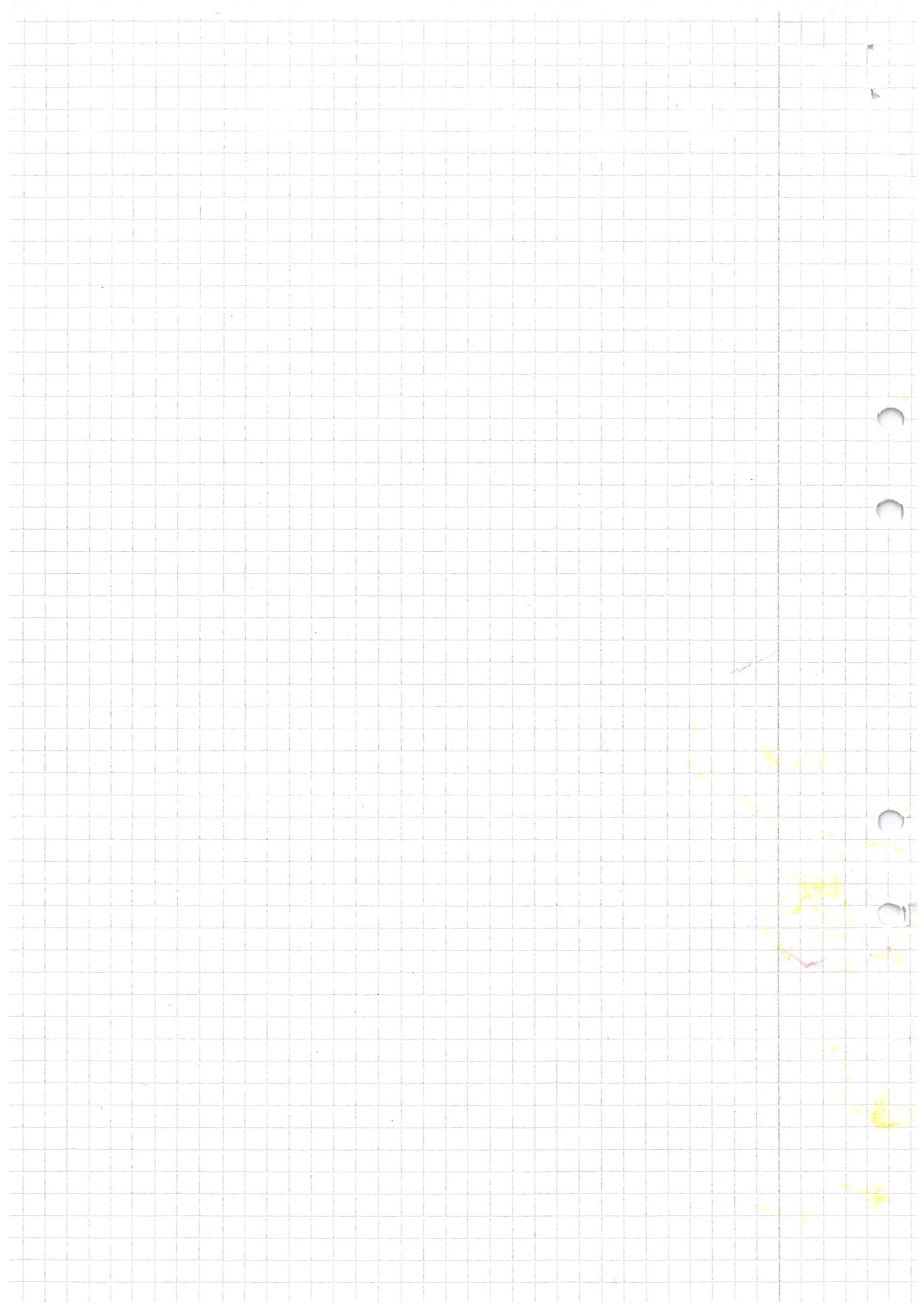
$$\Rightarrow \begin{cases} r_c = \frac{\mu}{M_c} R \\ r_o = \frac{\mu}{M_o} R \end{cases}$$

$$(1): I = M_o \frac{\mu^2}{M_o^2} R^2 + M_c \frac{\mu^2}{M_c^2} R^2$$

$$= \mu^2 R^2 \left(\frac{1}{M_o} + \frac{1}{M_c} \right) = \mu^2 R^2 \frac{1}{\mu} = \mu R^2$$

$$\Rightarrow R = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \dots = \underline{\underline{1.12 \text{ \AA}}}$$

Massenhet



e) Bestäm för nedre elektronhöjdens den effektiva "fjäderkonstanterna" för bindningen mellan två atomerna.

Igen:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \quad n=0, 1, 2, \dots$$

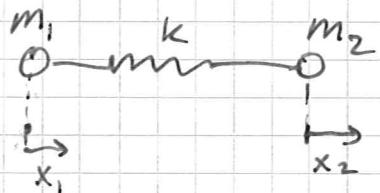
$$\Delta E = \hbar\omega \quad (\text{för tex } n=0 \text{ och } 1 \text{ eller } 363 \text{ och } 364)$$

$$0.21 \text{ eV} = \hbar\omega$$

\uparrow
(b)

Hur relaterar ω till k ? \swarrow fjäderkonst.

Klassisk mekanik:



$$\text{Parabel 1: } m_1 \ddot{x}_1 = k(x_2 - x_1) \quad (1)$$

$$\text{Parabel 2: } m_2 \ddot{x}_2 = k(x_1 - x_2) \quad (2)$$

$$\text{Ingef } q = x_1 - x_2$$

$$(1) - (2): \ddot{x}_1 - \ddot{x}_2 = k \left(\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) x_2 - \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) x_1 \right)$$

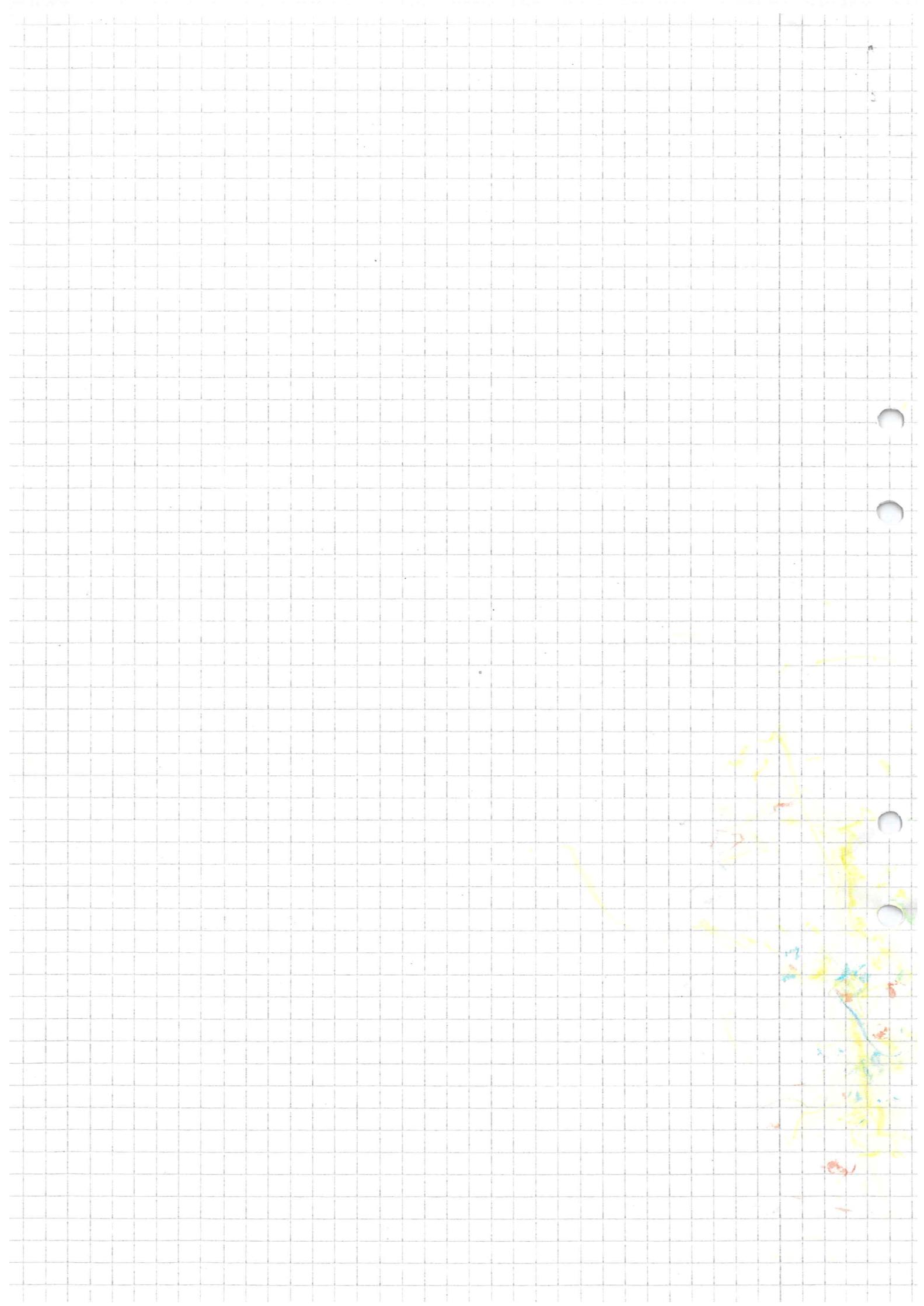
$$\ddot{q} = -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) q = -\frac{k}{\mu} q \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ reduced mass}$$

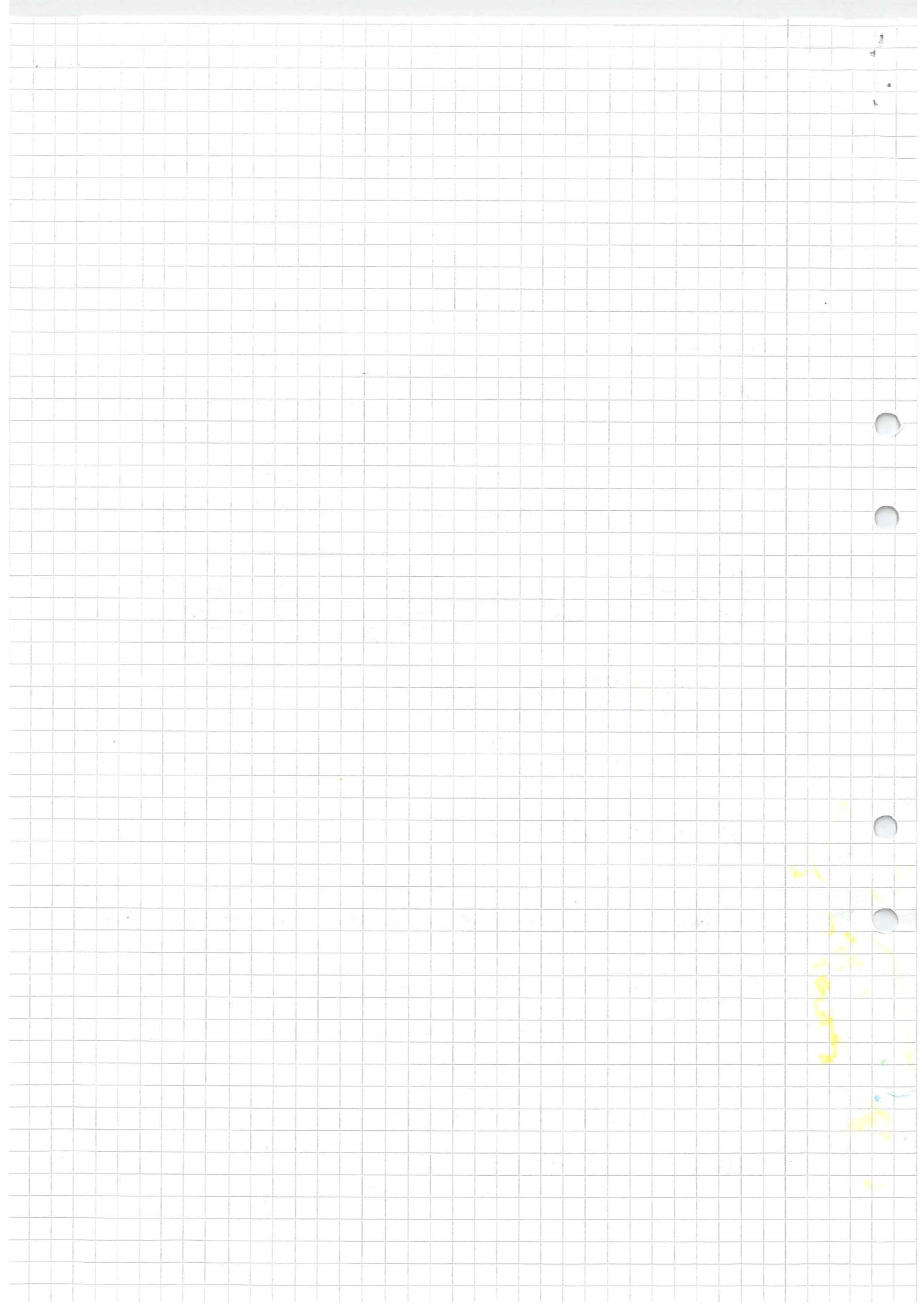
$$\omega^2 = \frac{k}{\mu} \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Delta E = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = \mu \left(\frac{\Delta E}{\hbar} \right)^2$$

$$\approx \frac{M_N}{2} \left(\frac{0.21 \text{ eV}}{\hbar} \right)^2$$

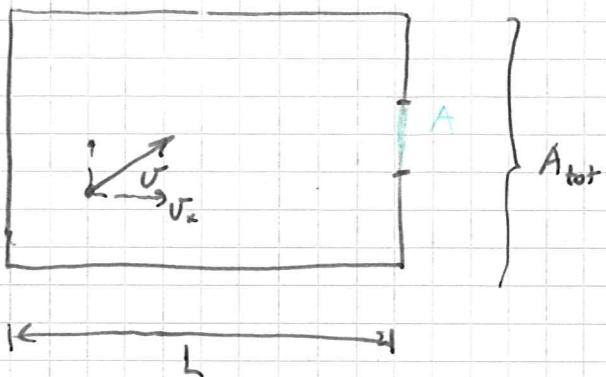
$$\dots \approx 1200 \text{ N/m}$$





1.22

S. M



a) Tryck på A från molekyl i: $P_i = -\frac{F_{x, \text{molekyl}}}{A} = -\frac{m \Delta v_{x,i}}{A \Delta t}$

Förändringen i hastighet: $-2v_x$ (elastisk kollision)

$$\rightarrow P_i = \frac{2m \Delta v_{x,i}}{A \Delta t}$$

Totalt tryck är summan av alla bidrag,

$$P = \frac{2m}{A \Delta t} \sum_i v_{x,i} = \frac{2m}{A \cdot \Delta t} N \bar{v}_x$$

*medel över
alla kollisioner*

$$N = \frac{PA \Delta t}{2m v_x}$$

b) (Approximera $\bar{v}_x = \sqrt{\bar{v}_x^2}$) Visa att $\sqrt{\bar{v}_x^2} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$

Utgå från *:

Istället för att ta medeldvärdet över alla kollisioner, kan vi ge varje partikel i var sitt st; som är så långt att den utkänner med exakt 1 kollision:

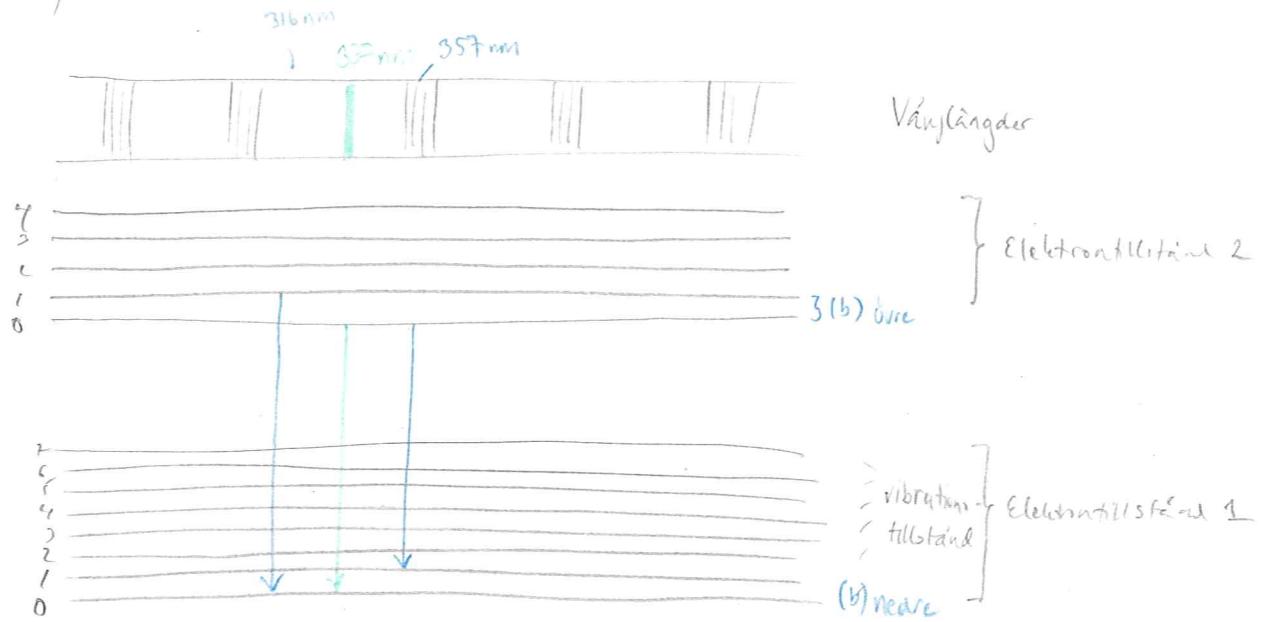
$$\Delta t_i = \frac{2L}{v_{x,i}}$$

Sätt in i *

$$P_i = \frac{2m v_{x,i}^2}{2A \Delta t_i} = \frac{m v_{x,i}^2}{V}$$

Totalt: $P = NM \frac{\bar{v}_x^2}{V} \Rightarrow PV = NM \bar{v}_x^2 \Rightarrow NkT = Nm \bar{v}_x^2$

M A.1b (S.391) Spektrum från N₂-molekyler:



- a) Skillnad i energi mellan elektron tillstånd om vi borttar från vibrationsenergi?

$$\lambda_{0 \rightarrow 0} = 337 \text{ nm}$$

Energি?

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{337 \text{ nm}} \approx 3,68 \text{ eV}$$

Mycket eller lite?
Jämför med $kT \approx 25 \text{ meV}$

Sjöd! Ej termisk ^{300K} excitation - utprägt

- b) Skillnad i energi mellan vibrations tillstånd i övre och undre elektron tillståndet?

$$\begin{aligned} E_{\text{vib, nedre}} &= E_{0 \rightarrow 0} - E_{0 \rightarrow 1} = \frac{hc}{\lambda_{0 \rightarrow 0}} - \frac{hc}{\lambda_{0 \rightarrow 1}} = \approx 3,68 \text{ eV} - \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{357 \text{ nm}} \\ &\approx 0,21 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$E_{\text{vib, övre}} = E_{1 \rightarrow 0} - E_{0 \rightarrow 0} = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{316 \text{ nm}} - 3,68 \text{ eV} \approx 0,24 \text{ eV}$$

$0,2 > kT_{\text{num}} \text{ vibrations}$

Mestadels vibreringar

Låt $q = x_1 - x_2$

$$\ddot{q} = -k \underbrace{\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}_{\mu} q$$

$\mu \leftarrow$ reducerad massa $\left(\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)$

Harmoniska lösningar med $\omega^2 = \frac{k}{\mu} \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

○ $\Delta E = \hbar \omega = \hbar \sqrt{\frac{k e}{\mu}}$ mark för en källa

○ $\Rightarrow k = \mu \left(\frac{\Delta E}{\hbar} \right)^2 = \frac{M_N}{2} \left(\frac{0.21 \text{ eV}}{\hbar} \right)^2 \approx 1200 \text{ N/m}$

1.12 | Beräkna genomsnittliga volymen per molekyl för ideal gas vid rumstemperatur och atmosfärtryck!

$$PV = NkT$$

$$\frac{V}{N} = \frac{kT}{P} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} \approx 4.4 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$$

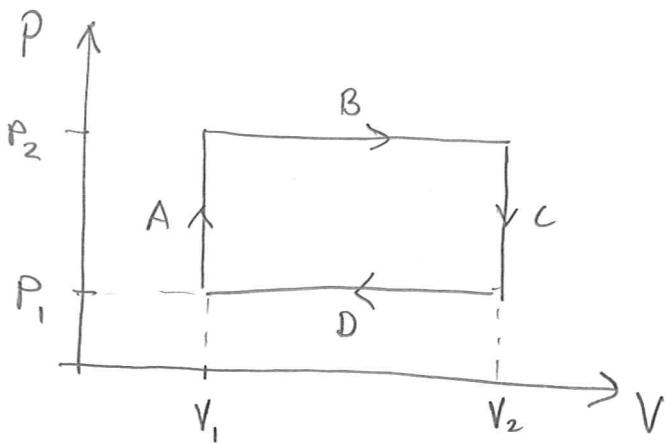
[Enheter: $\frac{\text{J/K} \cdot \text{K}}{\text{Pa}} = \frac{\text{J}}{\text{Pa}} = \frac{\text{J}}{\text{N/m}^2} = \frac{\text{Nm}}{\text{N/m}^2} = \text{m}^3 \text{ / N}$]

Vad blir medelavståndet mellan molekylene?

$$(4.4 \cdot 10^{-26})^{1/3} \text{ m} \approx 3.5 \text{ nm}$$

Jämför med storlek på små molekyler, t.ex. N_2 eller H_2O : ca $3\text{\AA} = 0.3\text{nm}$

1.34] En gas genomgår följande process:



Förutsättningar:

(1) Ideal, diatomisk gas

(2) Rotation- (och translations-) frihetegraderna aktiva, vibrations- uttränsna

(3) Alt arbete är kvasistatisch kompressions/expansionsarbete

(a) För varje delprocess, beräkna W (arbete uträttat på gas)
 Q (värme som tillförs gasen)
 AU (ändring i gasens inne energi)

Lösning

Allmänt • $W = - \int P dV$ (tack vare förutsättning (3))

• $U = \frac{f}{2} N k T = \underbrace{\frac{f}{2} PV}_{\substack{\text{elnpartition} \\ \uparrow \\ \text{ty ideal gas}}} \xrightarrow{\substack{\text{antalet} \\ \text{frihetegrader}}} \text{frihetegrader}$

• $Q = \Delta U - W$ (1:a huvudsatsen)

Antalet frihetgrader listas vi ut med hjälp av (1) & (2):

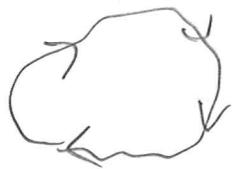
$$f = 3 + 2 = 5$$

\uparrow \uparrow
 translation rotation

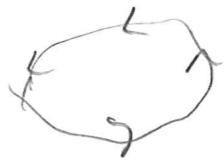
(c) Beräkna totala mängden tillfört arbete & värme samt ändring i inre energi.

	W	Q	ΔU
A	0	$\frac{5}{2}V_1(P_2-P_1)$	$\frac{5}{2}V_1(P_2-P_1)$
B	$-P_2(V_2-V_1)$	$\frac{7}{2}P_2(V_2-V_1)$	$\frac{5}{2}P_2(V_2-V_1)$
C	0	$-\frac{5}{2}V_2(P_2-P_1)$	$-\frac{5}{2}V_2(P_2-P_1)$
D	$P_1(V_2-V_1)$	$-\frac{7}{2}P_1(V_2-V_1)$	$-\frac{5}{2}P_1(V_2-V_1)$
Σ	$-(P_2-P_1)(V_2-V_1) < 0$	$(P_2-P_1)(V_2-V_1) > 0$	0
	$\underbrace{\text{Area!}}$	\uparrow	\uparrow
	V_i har "fört ut" arbete.	V_i har tillfört värme!	
			Värmemotor!

Allmänt:



Medurs: värmemotor



Moturs: "kylslip" (tillför arbete, flyttar värme från kallt till varmt)

Allmänt 2: $\Delta U = 0$ gäller alltid i slutet process (= vi kommer tillbaka till samma tillstånd). Gäller också för alla andra tillståndsvariabler, t.ex. P, V, T, S, \dots). Dock ej Q & W som ej är tillståndsvariabler!

1. Energibegreppet

Temperatur och tryck; idealas gaslagen; ekvipartitionsteoremet; energinivåer för fri partikel, harmonisk oscillator och roterande molekyl.

Avsnitt: 1.1-1.3, (A.3-A.4)

Läs, träna och begrunda

Avsnitt 1.1 diskuterar temperaturbegreppet. Jämvikt och relaxationstid introduceras. I avsnitt 1.2 införs idealas gaslagen, som du bör känna till sedan tidigare. Öva på problem 1.9 och 1.10.

Med hjälp av idealas gaslagen samt den mekaniska definition av tryck relateras medelvärdet av en gaspartikels kinetiska energi till temperaturen. Detta är ett specialfall av ekvipartitionsteoremet eller likafördelningslagen:

För ett (klassiskt) system vid temperaturen T gäller att
medelvärdet av varje (oberoende) kvadratisk term i uttrycket
för energin är lika med $\frac{1}{2}kT$.

Teoremet är viktigt och det diskuteras i avsnitt 1.3. Läs och begrunda samt öva på problem 1.18 och 1.19. Vi återkommer till ekvipartitionsteoremet i avsnitt 6.3 där det kommer att bevisas mer rigoröst.

I statistisk mekanik utgår man från en mikroskopisk beskrivning av olika system, dess energinivåer och motsvarande degenerationsgrad. Dessa härleds inom kvantfysik och i appendix A.3-A.4 ges en kort sammanfattning. Notera uttrycken för tillåtna energivärden för partikel i en låda (ekvation (A.14)), harmonisk oscillator (ekvation (A.16)) samt roterande molekyl (ekvation (A.21)) med tillhörande degenerationsgrad.

Rekommenderade uppgifter

Instudering: 1.9, 1.10, 1.18, 1.19

Räkneövning: 1.12, A.16, A.22

Hemarbete: 1.14, 1.23, 1.24, A.15, A.17

Facit

1.9 25 dm^3

1.10 $\sim 10^{27}$

1.11 B

1.12 Avståndet mellan molekyler i luft är ca 3.5 nm. Detta kan jämföras med storleken på luftens molekyler som är några Ångström.

1.14 29.0 g

1. Energibegreppet

Temperatur och tryck; idealas gaslagen; ekvipartitionsteoremet; energinivåer för fri partikel, harmonisk oscillator och roterande molekyl.

Avsnitt: 1.1-1.3, (A.3-A.4)

Läs, träna och begrunda

Avsnitt 1.1 diskuterar temperaturbegreppet. Jämvikt och relaxationstid introduceras. I avsnitt 1.2 införs idealas gaslagen, som du bör känna till sedan tidigare. Öva på problem 1.9 och 1.10.

Med hjälp av idealas gaslagen samt den mekaniska definition av tryck relateras medelvärdet av en gaspartikels kinetiska energi till temperaturen. Detta är ett specialfall av ekvipartitionsteoremet eller likafördelningsslagen:

För ett (klassiskt) system vid temperaturen T gäller att
medelvärdet av varje (oberoende) kvadratisk term i uttrycket
för energin är lika med $\frac{1}{2}kT$.

Teoremet är viktigt och det diskuteras i avsnitt 1.3. Läs och begrunda samt öva på problem 1.18 och 1.19. Vi återkommer till ekvipartitionsteoremet i avsnitt 6.3 där det kommer att bevisas mer rigoröst.

I statistisk mekanik utgår man från en mikroskopisk beskrivning av olika system, dess energinivåer och motsvarande degenerationsgrad. Dessa härleds inom kvantfysik och i appendix A.3-A.4 ges en kort sammanfattning. Notera uttrycken för tillåtna energivärden för partikel i en låda (ekvation (A.14)), harmonisk oscillator (ekvation (A.16)) samt roterande molekyl (ekvation (A.21)) med tillhörande degenerationsgrad.

Rekommenderade uppgifter

Instudering: 1.9, 1.10, 1.18, 1.19

Räkneövning: 1.12, 1.22(a)-(c),(e), A.16(a),(b),(e), A.22

Hemarbete: 1.14, 1.22(f), 1.23, 1.24, A.15, T160823.5

Facit

1.9 25 dm^3

1.10 $\sim 10^{27}$

1.11 B

1.12 Avståndet mellan molekyler i luft är ca 3.5 nm. Detta kan jämföras med storleken på luftens molekyler som är några Ångström.

1.14 29.0 g

Termodynamik och statistisk fysik: Räkneövning 1 - Energibegreppet

Anders Lindman

August 29, 2016

Den här räkneövningen behandlar

- Ideala gaslagen
- Ekvipartition
- Vibrationrörelse
- Rotationsrörelse

Uppgift 1.22

Om du gör ett hål i en behållare fylld med gas så kommer gasen att börja läcka ut. I det här problemet kommer vi göra en grov uppskattning av hur snabbt gasen läcker ut genom hålet. (Denna process kallas **effusion**, förutsatt att hålet är tillräckligt litet.)

a)

Fråga:

Betrakta en lite del av väggen på insidan av gascontainern med arean A .

Visa att antalet molekyler N som kolliderar med den här ytan under tidsintervallet Δt ges av uttrycket

$$N = \frac{PA\Delta t}{2m\bar{v}_x},$$

där P är trycket, m är den genomsnittliga massan för en molekyl och \bar{v}_x är medelhastigheten i x -led hos de molekyler som kolliderar med väggen.

Lösning:

Problemet kan ställas upp enligt Figur 1.

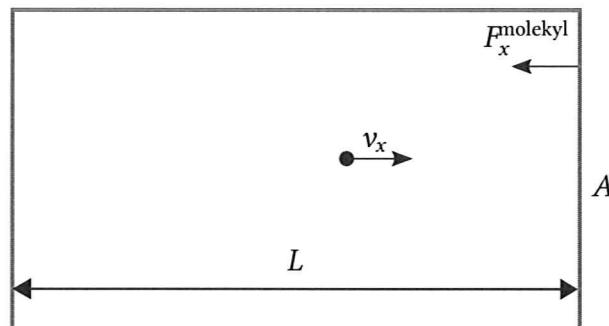


Figure 1: Behållare med längden L och arean A . Partikel som färdas i x -led med hastighet v_x .

Trycket som en enskild molekyl i känner av från väggen är

$$P_i = -\frac{F_x^{\text{molekyl}}}{A} = -\frac{m\Delta v_{i,x}}{A\Delta t}$$

där acceleration ges av $\Delta v_{i,x}/\Delta t$.

Vi antar att vi har en elastisk process vilket betyder att hastighetens storlek inte ändras.

Vid en kollision har vi således

$$\Delta v_{i,x} = (-v_{i,x}) - v_{i,x} = -2v_{i,x}$$

b)

Fråga:

Det är inte enkelt att beräkna \bar{v}_x men en rimlig approximation är att använda $(\bar{v}_x^2)^{1/2}$ istället där medelvärdet nu är över alla molekyler inuti behållaren.

Visa att

$$(\bar{v}_x^2)^{1/2} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Lösning:

Vi vill hitta ett uttryck för P och V för att sedan koppla det till den ideala gaslagen

$$PV = NkT$$

som innehåller termen kT . Vi utgår från uttrycket för P_i från föregående uppgift

$$P_i = \frac{2mv_{i,x}}{A\Delta t}$$

men att A nu är arean för hela väggen av containern.

Vidare så antar vi att bredden på containern är L (se Figur 1).

För att få så statistisk säkert värde på P som möjligt så vill ha ett tillräcklig långt värde för Δt . Det längsta Δt med enbart en kollision per molekyl är

$$\Delta t = \frac{L}{v_{i,x}}$$

vilket innebär att alla molekyler som rör sig i riktning mot väggen kolliderar med väggen och bidrar till trycket.

Med detta tidsintervall får vi

$$P_i = \frac{2mv_{i,x}^2}{AL} = \frac{2mv_{i,x}^2}{V}$$

Summerar vi bidraget från alla $\frac{N}{2}$ molekyler får vi att det totala trycket blir

$$P = \sum_{i=1}^{N/2} P_i = \frac{2m}{V} \frac{N\bar{v}_x^2}{2} = \frac{mN\bar{v}_x^2}{V} \Rightarrow \frac{PV}{N} = m\bar{v}_x^2$$

Om vi nu ersätter vänsterledet med ideala gaslagen får vi

$$kT = m\bar{v}_x^2 \Rightarrow (\bar{v}_x^2)^{1/2} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

e)

Fråga:

Ditt cykelhjul har ett litet hål så att luften läcker ut långsamt och tömmer hjulet på en timme.
Hur stort är hålet? (Använd rimliga antaganden för hjulets volym.)

Lösning:

Ett cykeldäck kan ses som en böjd cylinder.

Om man sträcker ut ett däck med diametern 28 tum (Standardmått enligt Wikipedia) så blir det en cylinder med längden 2 m.

Vidare så kan antas vi att däckets diameter 4 cm.

Således blir däckets volym

$$V = (0.02 \text{ m})^2 \cdot \pi \cdot (2 \text{ m}) = 0.0025 \text{ m}^3$$

Hjulet töms på en timme vilket betyder att vi har $\tau \approx 3600 \text{ s}$.

Vi kan nu bestämma däckets area enligt

$$A = \frac{2V}{\tau \sqrt{kT/m}} = \frac{2 \cdot (0.0025 \text{ m}^3)}{(3600 \text{ s}) \cdot (300 \text{ m/s})} = 4.6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$$

Detta motsvaras av ett hål med diametern 0.08 mm.

Vibrationer för diatomisk molekyl

Rita upp fjäder och 2 atomer (m_1, x_1 respektive m_2, x_2) med konstant k_s samt jämviktsläge vid R_0 .

Två rörelseekvationer beskriver systemet enligt

$$\begin{aligned}m_1 \ddot{x}_1 &= k_s(x_2 - x_1 - R_0) \\m_2 \ddot{x}_2 &= -k_s(x_2 - x_1 - R_0).\end{aligned}$$

Inför ny relativ koordinat $q = x_2 - x_1 - R_0$ vilket ger

$$\begin{aligned}m_1 \ddot{x}_1 &= k_s q \\m_2 \ddot{x}_2 &= -k_s q\end{aligned}$$

samt

$$\ddot{q} = \ddot{x}_2 - \ddot{x}_1 = -\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) k_s q = -\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} k_s q = -\frac{k_s}{\mu} q$$

vilket ger rörelseekvationen för det reducerade systemet

$$\mu \ddot{q} = -k_s q$$

där

$$\omega = \sqrt{\frac{k_s}{\mu}}.$$

b)

Fråga:

Bestäm den approximativa skillnaden i energi mellan två vibrationsnivåer i det övre respektive nedre elektronställstånden.

Lösning:

Vi börjar med vibrationsnivåerna i det nedre elektronställståndet och studerar övergången $0 \rightarrow 1$.

Den har $\lambda = 357 \text{ nm}$ vilket ger

$$\Delta E_{0 \rightarrow 1} = 3.47 \text{ eV}.$$

Energiskillnaden för vibrationsnivåerna blir då

$$\Delta E_{\text{nedre}} = \Delta E_{0 \rightarrow 0} - \Delta E_{0 \rightarrow 1} = 0.21 \text{ eV}.$$

För det övre elektronställståndet studerar övergången $1 \rightarrow 0$.

Den har $\lambda = 316 \text{ nm}$ vilket ger

$$\Delta E_{1 \rightarrow 0} = 3.92 \text{ eV}.$$

Energiskillnaden för vibrationsnivåerna blir då

$$\Delta E_{\text{övre}} = \Delta E_{1 \rightarrow 0} - \Delta E_{0 \rightarrow 0} = 0.24 \text{ eV}.$$

e)

Fråga:

Bestäm för det nedre elektroniska tillståndet den effektiva "fjäderkonstanten" för bindningen som håller ihop de två kväveatomerna.

Lösning: Vi kan använda uttrycket vi härledde tidigare $\omega = \sqrt{k_s/\mu}$ vilket ger

$$k_s = \mu \omega^2.$$

Vidare så gäller att skillnaden mellan två vibrationsnivåer är $\Delta E = \hbar\omega$ vilket ger

$$k_s = \frac{\mu \Delta E^2}{\hbar^2}.$$

Den reducerade massan för kvävemolekylen blir

$$\mu = \frac{m_{\text{N}}^2}{2m_{\text{N}}} = \frac{m_{\text{N}}}{2} = 7m_{\text{u}}.$$

Från b) har vi $\Delta E = 0.21 \text{ eV}$ vilket ger

$$k_s \approx 1200 \text{ N/m}.$$

Uppgift A.22

Ofta används symbolen ϵ som beteckning för konstanten $\hbar^2/2I$.

Den här konstanten mäts vanligtvis med mikrovågsspektroskopi: bombardering av molekylen med mikrovågor och studera vilka frekvenser som absorberas.

a)

Fråga:

För en CO-molekyl är $\epsilon = 0.00024 \text{ eV}$ approximativt.

Vilken frekvens inducerar en övergång från nollnivån ($j = 0$) till den första exciterade nivån ($j = 1$)?

Vilken frekvens inducerar en övergång från första exciterade nivån ($j = 1$) till den andra exciterade nivån ($j = 2$)?

Lösning: För rotationsenergin så gäller att

$$E_{\text{rot}} = j(j + 1)\epsilon.$$

Energiskillnaderna blir då

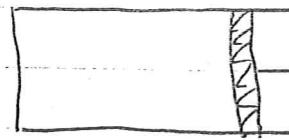
$$\begin{aligned}\Delta E_{0 \rightarrow 1} &= 1(1 + 1)\epsilon - 0(0 + 1)\epsilon = 2\epsilon - 0\epsilon = 2\epsilon \\ \Delta E_{1 \rightarrow 2} &= 2(2 + 1)\epsilon - 1(1 + 1)\epsilon = 6\epsilon - 2\epsilon = 4\epsilon.\end{aligned}$$

Frekvenserna som motsvarar dessa övergångar är

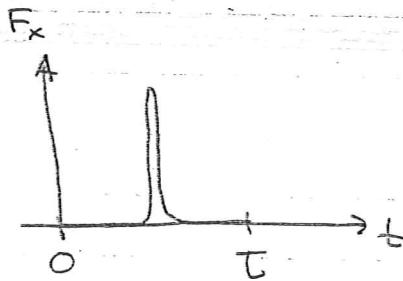
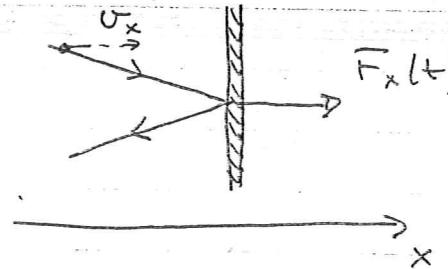
$$\begin{aligned}f_{0 \rightarrow 1} &= \frac{2\epsilon}{h} = 116 \text{ GHz} \\ f_{1 \rightarrow 2} &= \frac{4\epsilon}{h} = 232 \text{ GHz},\end{aligned}$$

där $h = 4.14 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$.

Tryckbegreppet (för en idealgas)



$$\leftarrow P = F/A$$



Rörelseekv.

$$F_x(t) = m \ddot{v}_x$$

kraft på partikel

Överförd impuls (elastisk kollision)

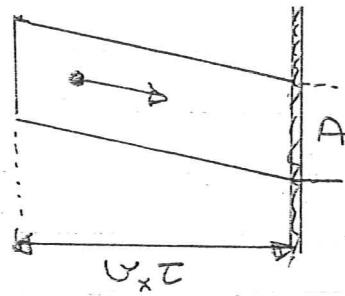
$$\int_0^T F_x(t) dt = m \int_0^T dv_x$$

$$F_x T = 2 m v_x$$

Partiklarna har olika hastighet, $v_x \rightarrow v_{x,j}$

N_j = antal partiklar med hastighet $\pm v_{x,j}$ i volymen V

Totala antalet partiklar: $N = \sum_j N_j$



Antal partiklar med hastighet $\pm v_{x,i}$ som kolliderar under tiden t per areanhet A :

$$\frac{1}{2} N_i \frac{v_{x,i} t A}{V}$$

↑
enbart $v_x > 0$

Dessa ger upphov till trycket

$$P_j = \frac{1}{2} N_j \frac{v_{x,j} t A}{V} \frac{\overline{F}_{x,j}}{A}$$

$$= \frac{1}{2} N_j \frac{v_{x,j} t A}{V} \frac{2 m v_{x,j}}{t A} = \frac{N_j}{V} m v_{x,j}^2$$

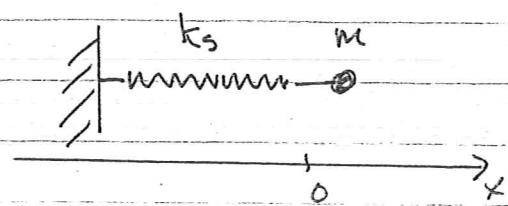
Tobla (medel-) trycket

$$\begin{aligned} P &= \sum_j P_j = \sum_j \frac{N_j}{\nu} m v_{xj}^2 \\ &= \frac{1}{\nu} m \sum_j N_j v_{xj}^2 = \frac{N}{\nu} m \frac{\sum_j N_j v_{xj}^2}{\sum N_j} \\ &= \frac{N}{\nu} m \overline{v_x^2} \end{aligned}$$

$$P = \frac{N}{\nu} m \overline{v_x^2}$$

2. Harmoniske oscillator

Klassisk beskrivning



$$m \ddot{x} = -k_s x$$

Frekvens $\omega = \sqrt{\frac{k_s}{m}}$; $\omega = 2\pi f$

$$E_{cl} = \frac{p^2}{2m} + \frac{k_s}{2} x^2$$

\Rightarrow

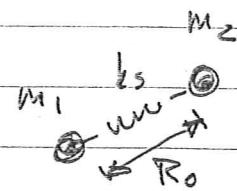
$$\bar{E}_{cl} = \frac{1}{2} \frac{kT}{2}$$

Kvantmekanisk beskrivning

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar f$$

Lär $n = 0, 1, 2, \dots$

b. ex. en moleky



$$\begin{cases} m_1 \ddot{x}_1 = k_s (x_2 - x_1 - R_0) \\ m_2 \ddot{x}_2 = -k_s (x_2 - x_1 - R_0) \end{cases}$$

$$\text{Infer } q \equiv x_2 - x_1 - R_0$$

$$q = x_2 - x_1$$

$$\begin{cases} \ddot{x}_1 = \frac{k_s}{m_1} q \\ \ddot{x}_2 = -\frac{k_s}{m_2} q \end{cases}$$

$$\ddot{q} = -k_s \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1} \right) q$$

$$\mu \ddot{q} = -k_s q$$

$$\text{där } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

dvs

$$E_{cl} = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{k_s}{2} q^2$$

\Rightarrow

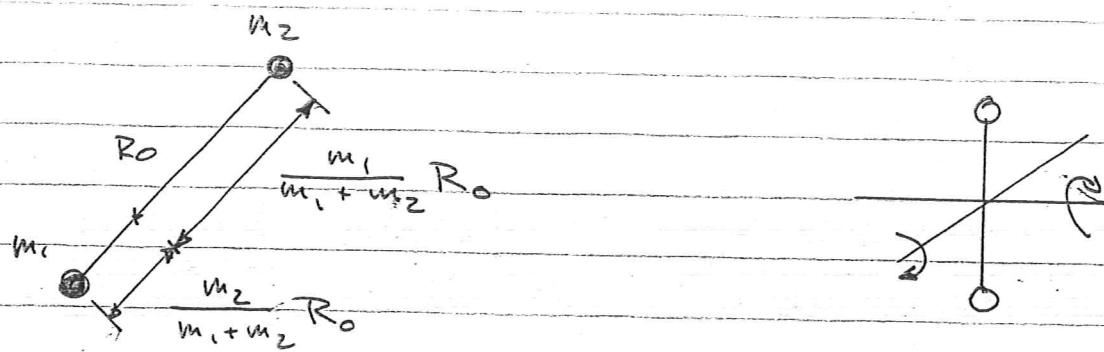
$$\bar{E}_{cl} = 2 \frac{kT}{2}$$

med $\omega = \sqrt{\frac{k_s}{\mu}}$; $\omega = 2\pi f$

b. ex. gittervibrationer

b. ex. elektromagnetiska svängningar

3. Roterande triatomic molekyl



Klassisk bestyrning

$$E_{cl} = \frac{I}{2} (\omega_x^2 + \omega_y^2) = \frac{1}{2I} (J_x^2 + J_y^2)$$

är I - töghetsmoment

ω - vinkelhastighet

J - rörelsemängdsmoment

Vi har $I = m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} R_0 \right)^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} R_0 \right)^2$

$$= \frac{m_1 m_2 + m_1^2 m_2}{(m_1 + m_2)^2} R_0^2 = \mu R_0^2$$

\Rightarrow

$$\overline{E}_{cl} = 2 \frac{\hbar \tau}{2}$$

Kvantmekanisk beskrivning

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad ; \quad g_j = 2j+1$$

Jär $j=0, 1, 2, \dots$ (heteronuklear molekyl)

g_j - degenerationsgrad = andel tillstånd
med samma energi

"Är kvantmekanik viktigt?

Betrakta

ΔE - typisk energidifferens
mellan två nivåer

"Turn-regel"

$kT \ll \Delta E \Rightarrow$ kvantmekanik viktigt

$kT \gg \Delta E \Rightarrow$ kvantmekanik ej viktigt,
men klassiska gränser

Notera:

$$kT \approx 25 \text{ meV vid } T = 300 \text{ K}$$