

Föreläsning 3, Fysik B för D2

Thomas Nilsson

November 4, 1997

6 Ekvipartition av energi

Vi såg innan att den interna energin hos en ideal monatomisk gas bestämdes av temperaturen och det antal frihetsgrader som gasmolekylerna har. I tre dimensioner blir då detta:

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

vilket leder till:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R$$

6.1 Rotation

Detta stämmer inte för di- och polyatomiska gaser då vi kan ha fler frihetsgrader i form av rotation och vibration hos molekylerna. Rotation bidrar med 2 extra frihetsgrader (rotation längs symmetriaxeln är ingen kvantmekanisk rotation) hos diatomiska molekyler, ekvipartitionsteoremet ger då:

$$U = \frac{5}{2}nRT$$

vilket ger:

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R$$

Vi kan skriva:

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.40 \quad (1)$$

6.2 Vibration

För en diatomisk molekyl fås ytterligare två frihetsgrader från vibration, från den kinetiska och den potentiella energin hos vibrationen, mao.

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

För γ får vi:

$$\gamma = \frac{9}{7} = 1.29 \quad (2)$$

6.3 Kvantisering av energin

Då man jämför med experimentella data (Tab. 21.2) ser man att γ för de flesta diatomiska gaser stämmer med det värde vi får genom att lägga till rotation (1) men inte vibration (2). Detta är en kvantmekanisk effekt, vi har ignorerat att rotations- och vibrationstillstånd är kvantiserade. I en termisk kollision vid rumstemperatur kan typiskt tillräckligt mycket energi överföras för att ändra rotations- men inte vibrationstillstånd, $k_B T$ är litet jämfört med avståndet mellan de senare. Vissa frihetsgrader blir alltså "utfrysna". Vid ökande temperatur adderas fler frihetsgrader, se fig. 21.7.

6.4 Specifika värmets hos fasta material

Dulong-Petits lag för fasta ämnen:

$$T \gg 0 \rightarrow C_V = 3R$$

Hos ett fast ämne kan atomerna inte röra sig, alla frihetsgrader uppstår genom **vibration**. P.s.s. som för molekyllära vibrationer får vi frihetsgrader från den kinetiska resp. den potentiella energin i gittervibrationer. För ett tre-dimensionellt system ger detta 6 frihetsgrader, alltså en intern energi på $6(\frac{1}{2}k_B T) = 3k_B T$ per atom.

Detta innebär:

$$\begin{aligned} U &= 3Nk_B T = 3nRT \\ C_V &= \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = 3R \end{aligned}$$

Detta stämmer inte för låga temperaturer \leadsto utfrysning av vibrationsmoder.

7 Boltzmannfördelningen

7.1 Gaser i atmosfären

Alla molekyler i en gas har inte samma energi, vi ska här titta på hur gasmolekylernas energi fördelar sig i atmosfären för att få fram en energifördelning. För en ideal gas gäller:

$$PV = Nk_B T$$

Vi sätter $n_V = N/V$ vilket ger

$$P = n_V k_B T \quad (3)$$

I atmosfären är trycket altitudberoende, en funktion av massan av högre liggande luftlager. Vi kan titta på ett infinitesimalt luftlager, en skiva med tjockleken dy och arean A , under antagandet att temperaturen i hela atmosfären är konstant och endast en typ av molekyler (med massan m) finns. Då skivan är i vila måste summan av krafterna på den vara noll. Gravitationen ger en nedåtriktad kraft som är $mgN = mgn_V V = mgn_V A dy$ (se fig. 21.9) som kompenseras av en tryckskillnad mellan över- och undersida. Om trycket under skivan är P och över skivan $P + dP$ får vi

$$PA = (P + dP)A + mgn_V A dy$$

vilket blir:

$$dP = -mgn_V dy$$

(3) och antagandet att T är konstant ger att $dP = k_B T dn_V$, vi sätter in detta i det föregående uttrycket:

$$\frac{dn_V}{n_V} = -\frac{mg}{k_B T} dy$$

Vi integrerar båda led och skriver om:

$$\begin{aligned} \int \frac{dn_V}{n_V} &= - \int \frac{mg}{k_B T} dy \\ \ln n_V &= -\frac{mg}{k_B T} y + C_0 \\ n_V &= e^{(-\frac{mg}{k_B T} y + C_0)} = C_1 e^{-\frac{mg}{k_B T} y} \end{aligned}$$

och får slutligen, om vi antar att n_0 är densiteten vid $y = 0$:

$$n(y) = n_0 e^{-\frac{mg}{k_B T} y} \quad (4)$$

7.2 Generalisering - Boltzmannfördelning

Molekyler i atmosfären har en potentiell energi beroende på vilken höjd de befinner sig enligt $U = mgy$. Vi kan använda (4) för att ta fram en fördelning av den potentiella energin:

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{k_B T}}$$

Detta gäller **generellt** för alla typer av energi hos en statistisk ensemble av partiklar, *sannolikheten för att hitta en partikel i ett givet energintervall avtar exponentiellt med stigande energi dividerat med $k_B T$* :

$$n(E) = n_0 e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

8 Hastighetsfördelningen hos molekyler

Hastighetsfördelningen hos en statistisk mängd molekyler i termisk jämvikt följer **Maxwell-Boltzmann-fördelningen**.

$$N_v = \pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (5)$$

Se fig. 21.11 för fördelningens form. Vi kan ta fram v_{rms} , \bar{v} och v_{mp} (mest sannolika hastighet) från 5:

$$\begin{aligned} v_{rms} &= \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{3k_B T/m} = 1.73 \sqrt{k_B T/m} \\ \bar{v} &= \sqrt{8k_B T/\pi m} = 1.60 \sqrt{k_B T/m} \\ v_{mp} &= \sqrt{2k_B T/m} = 1.41 \sqrt{k_B T/m} \end{aligned}$$

De molekyler som företrädesvis lämnar ett icke-slutet system är de med högst hastighet (störst penetrabilitet), mao. avdunstning (evaporation) är en avkylningsprocess.

9 Fri medelväglängd

Den bild vi tidigare skisserade där gasmolekylerna enbart kolliderade med väggarna var en förenkling. I realiteten sker hela tiden kollisioner med andra molekyler. Man brukar tala om **fri medelväglängd** för att beteckna medelavståndet mellan kollisionerna, denna beror av gasens täthet

och molekylernas storlek. Om vi antar att molekylerna har diametern d så kommer en kollision att inträffa om de kommer närmare varandra än $2d$. Därför kan vi skapa en ekvivalent situation genom att studera en partikel med diametern $2d$ och anta att alla andra molekyler är punktpartiklar.

Vi kan föreställa oss att den aktuella molekylerna med medelhastigheten \bar{v} sveper en cylinderformad volym med diametern $2d$ och längden $\bar{v}t$ under tiden t . Denna har då volymen $\pi d^2 \bar{v}t$ och innehåller $n_V(\pi d^2 \bar{v}t)$ gasmolekyler om n_V är antalet per volymsenhet. Under tiden t kolliderar alltså den aktuella molekylerna med dessa molekyler. Fria medelväglängden ℓ blir då

$$\ell = \frac{\bar{v}t}{(\pi d^2 \bar{v}t)n_V} = \frac{1}{\pi d^2 n_V}$$

Kollisionsfrekvensen blir:

$$f = \frac{\bar{v}}{\ell} = \bar{v}\pi d^2 n_V$$

Vi har här bortsett från att de andra molekylerna i cylindern rör sig, med en korrekt behandling fås:

$$\begin{aligned}\ell &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_V} \\ f &= \sqrt{2}\pi d^2 n_V = \frac{\bar{v}}{\ell}\end{aligned}$$

10 Entropi - mikroskopiskt

Entropi S är ett mått på oordning hos ett system, en formulering av **andra huvudsatsen** är att *entropin i universum ökar i alla processer*. Vi har alltså en tendens att ordnade system går mot mer oordnade. Vi ska börja med att titta på detta på en mikroskopisk skala.

Om en gas hålls innesluten i ena hälften av en behållare och sedan tillåts expandera (se fig. 22.14) så vet vi att det omvända inte kommer att hända, att gasen spontant samlas i den ena halvan av behållaren. På samma sätt blir kaffe med tiden kallare men det omvända händer inte. Detta är exempel på processer som förefaller vara *tidsirreversibla*, vilket knappast några andra fysikaliska processer är.

Vi kan studera förloppet när vi har en gasmolekyl i behållaren. Om den initialt har varit begränsad till den ena halvan, så kommer sannolikheten att

hitta den där efter att begränsningen tagits bort att vara $\frac{1}{2}$. För att hitta två av initialt två molekyler får vi $(\frac{1}{2})^2$, p.s.s. för N molekyler blir sannolikheten $(\frac{1}{2})^N$. Om $N = N_A$ ger detta oss en sannolikhet på $10^{-1.8 \cdot 10^{23}}$... Vi kan se detta i **fasrummet**. Fasrummet är ett multidimensionellt rum som späns upp av hastighets- och lägesvektorerna för var och en av de ingående molekylerna i systemet, vi får alltså ett $6N$ -dimensionellt rum om vi har N partiklar och enbart beaktar translationsrörelse. Varje punkt i fasrummet motsvaras av ett exakt tillstånd hos vårt system. Vi kan tänka oss att man delar in detta fasrum i delar där varje region omfattar tillstånd som är makroskopiskt identiska. Den del av fasrummet som upptas av tillstånd där gasmolekylerna är i vad vi kallar termisk jämvikt dominerar hela fasrummet fullständigt. Vi kan preparera vår gasbehållare så att vårt initialtillstånd är mycket osannolikt, men på grund av de otroliga skillnaderna i sannolikhet kommer systemet aldrig spontant åter till detta tillstånd, även om det är fysikaliskt möjligt.

Antalet möjliga tillstånd W för en viss mikroskopisk konfiguration kan relateras till entropin genom

$$S \equiv Nk_B \ln W \quad (6)$$

Detta kan härledas från fri expansion av en gas, se fig. 22.14. Vi sätter $W = (V/V_m)$, där V är behållarens volym, V_m varje molekyls volym och därmed W det antal tillstånd som en molekyl kan ockupera. Med N molekyler blir antalet möjligheter $W^N = (V/V_m)^N$. Det relativa antalet möjliga tillstånd mellan en delvolym V_i av en total volym V_f är:

$$\frac{W_f^N}{W_i^N} = \frac{(V_f/V_m)^N}{(V_i/V_m)^N} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

Vi logariterar och multiplicerar med k_B och utnyttjar att $N_A k_B = R$:

$$\begin{aligned}Nk_B \ln\left(\frac{W_f}{W_i}\right) &= Nk_B \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \\ &= nN_A k_B \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \\ &= nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\end{aligned}$$

Detta kan skrivas som:

$$Nk_B \ln W_f - Nk_B \ln W_i = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (7)$$

Från ett makroskopiskt perspektiv på entropi (vi återkommer till detta senare) har vi att

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

för fri expansion av en gas. (Eq. 22.13). Genom att jämföra med (7) fås ekvation (6).