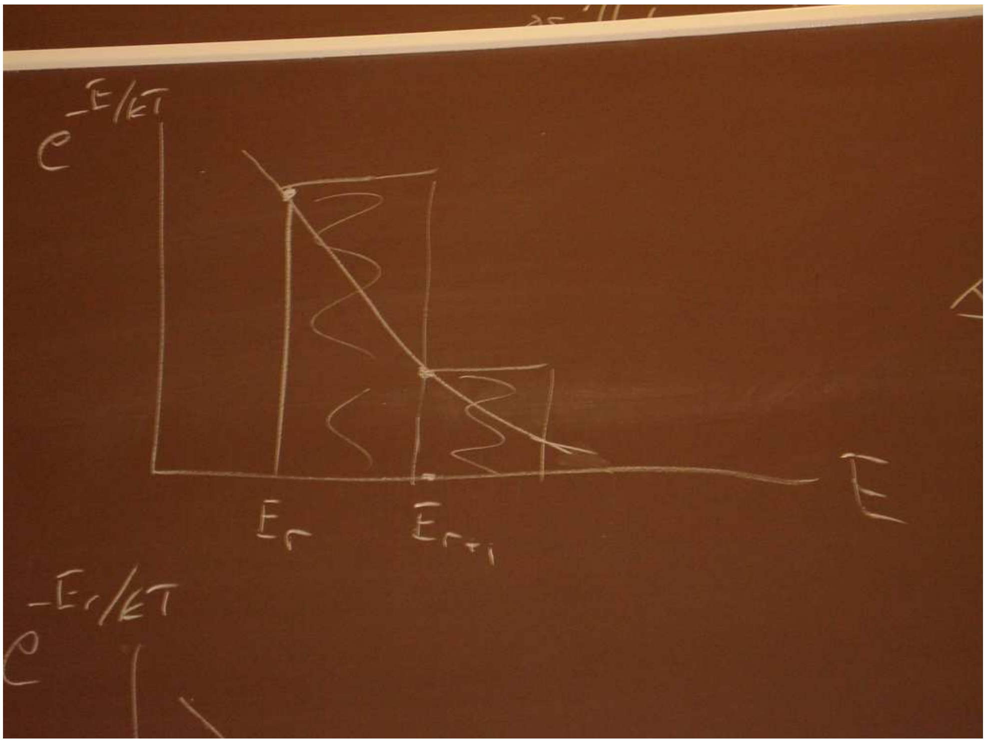
2007–10–04

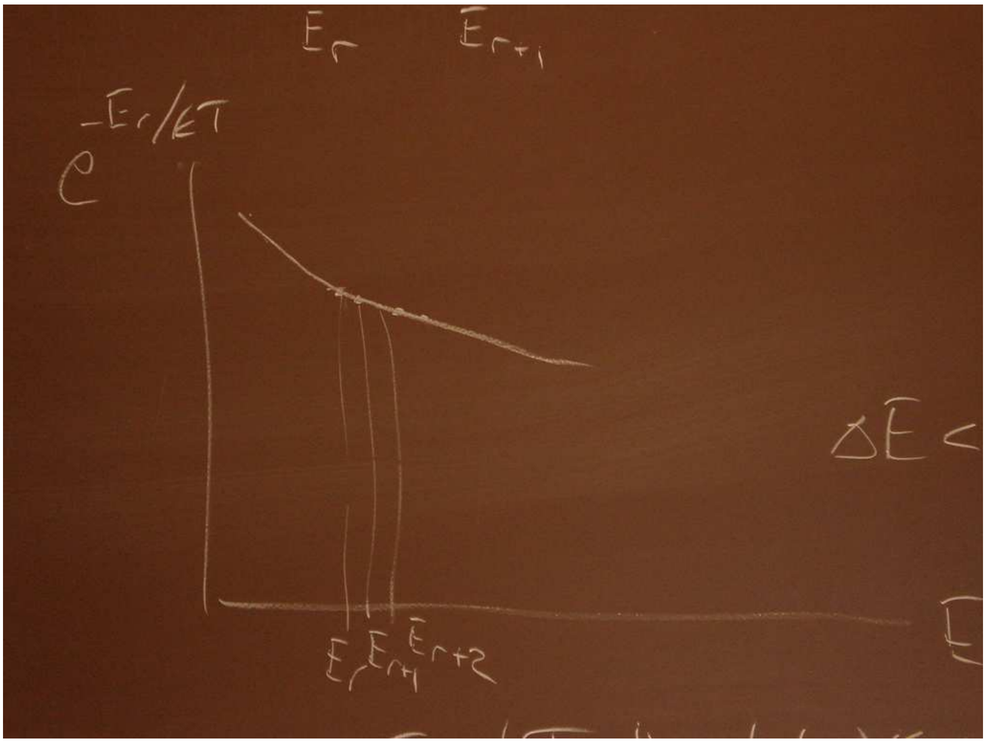
Tillståndssumman $Z = \sum_r \exp(-\beta E_r) = \sum_r \exp(-E_r/kT)$.

När är det OK att ersätta summan med en integral?

Vi har något typiskt steg $\Delta E = E_{r+1} - E_r$ mellan energinivåerna. Till exempel för en idealgas: $\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m L^2}$, harmoniska oscillatorn: $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$, $\Delta E = \hbar\omega$.



Figur 1. $\Delta E \gtrsim kT$: Här fungerar det inte bra att använda integral för att beräkna $\sum_r \exp(-E_r/kT)$.



Figur 2. $\Delta E \ll kT$: Då är det OK att ersätta summan med en integral.

Klassisk statistisk mekanik, kontinuerliga frihetsgrader.

Ta en partikel med läge $\boldsymbol{x}$ och rörelsemängd $\boldsymbol{p}$ ($\boldsymbol{x}$ och $\boldsymbol{p}$ är kontinuerliga).

$$Z_1^{\mathrm{tr}} = \int \frac{\mathrm{d}^3\boldsymbol{x}\,\mathrm{d}^3\boldsymbol{p}}{h^3} \exp(-\beta E(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}))$$

där h gör Z dimensionslös.

Om vi bara har kinetisk energi:

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

$$\Rightarrow \quad Z_1^{\mathrm{tr}} = \frac{V}{h^3} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) = \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^\infty p^2 \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) \mathrm{d}p =$$

$$= V\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2}$$

Notera

$$\bar{E}^{\mathrm{tr}} = -\frac{\partial \ln Z_1^{\mathrm{tr}}}{\partial \beta} = \frac{3}{2} k T$$

Likafördelningslagen (ekvipartitionspricipen)

För ett klassiskt system ($\Delta E \ll k\,T$) ger varje oberoende kvadratisk term i energin ett bidrag $\frac{1}{2} k T$ till medelenergin. T.ex. fri partikel:

$$\bar{E} = 3 \times \frac{1}{2} k T = \frac{3}{2} k T, \quad \text{ty } E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

Antag ett system med godtyckligt antal M koordinater $q_1, q_2, ..., q_M$ (t.ex. N fria partiklar: $M = 3N$) och rörelsemängder $p_1, p_2, ..., p_M$ där

$$E(q_1, q_2, ..., q_M; p_1, p_2, ..., p_M) = A\,p_1^2 + \underbrace{E'(q_1, q_2, ..., q_M; p_2, ..., p_M)}_{\text{oberoende av } p_1}$$

där A kan bero på $q_1, q_2, ..., q_M; p_2, ..., p_m$.

Beräkna $\overline{A\,p_1^2}$:

$$\overline{A\,p_1^2} = \frac{1}{Z} \int \frac{\prod_{i=1}^M \mathrm{d}q_i \mathrm{d}p_i}{h^M} A\,p_1^2 \exp(-\beta E)$$

$$Z = \int \frac{\prod_{i=1}^M \mathrm{d}q_i\,\mathrm{d}p_i}{h^M} \exp(-\beta E)$$

$$\overline{A\,p_1^2} = \frac{\int \prod_{i=1}^M \mathrm{d}q_i \prod_{i=2}^M \mathrm{d}p_i\,\mathrm{e}^{-\beta E'} \int \mathrm{d}p_1\,A\,p_1^2\,\mathrm{e}^{-\beta A p_1^2}}{\int \prod_{i=1}^M \mathrm{d}q_i \prod_{i=2}^M \mathrm{d}p_i \mathrm{e}^{-\beta E'} \int \mathrm{d}p_1 \mathrm{e}^{-\beta A p_1^2}} =$$

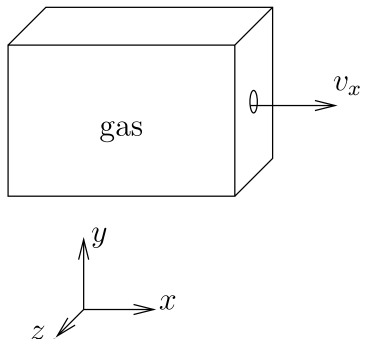
$$= \frac{\int \prod_{i=1}^M \mathrm{d}q_i \prod_{i=2}^M \mathrm{d}p_i\,\mathrm{e}^{-\beta E'} \frac{\sqrt{\pi}}{2\,\beta^{3/2}\sqrt{A}}}{\int \prod_{i=1}^M \mathrm{d}q_i \prod_{i=2}^M \mathrm{d}p_i\,\mathrm{e}^{-\beta E'} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\beta}\sqrt{A}}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} k T$$

alltså oberoende av A!

Ekvipartition: systemets termiska energi fördelas lika över alla kvadratiska termer.

Kinetisk gasteori

Hur ser hastighetsfördelningen ut för en klassisk idealgas?



Figur 3. Sannolikhet att molekylen har hastighet v_x: $P(v_x)$.

Sannolikhet att partikeln är i tillstånd r:

$$P_r \sim \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_r}$$

tag $\varepsilon = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$. Då har vi sannolikhet för viss hastighet $\boldsymbol{v}$:

$$P(\boldsymbol{v}) \sim \exp\left(-\beta\left(\frac{1}{2} m |\boldsymbol{v}|^2\right)\right) = \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{m v_y^2}{2kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{m v_z^2}{2kT}\right)$$

$$P(v_x) \sim \exp()$$

(hastighetskomponenterna är oberoende)

Normering:

$$P(v_x) = C \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2kT}\right)$$

Vi kräver

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(v_x) \mathrm{d}v_x = 1$$

$$1 = C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2kT}\right) \mathrm{d}v_x =$$

$$= \left[y^2 = \frac{m v_x^2}{2kT}, \quad 2y\,\mathrm{d}y = \frac{m}{2kT} 2 v_x \,\mathrm{d}v_x, \quad \mathrm{d}v_x = \frac{y\,\mathrm{d}y}{v_x}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{-1} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}\,\mathrm{d}y \right] =$$

$$= C\sqrt{\frac{2kT}{m}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-y^2} \mathrm{d}y = C\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} = 1$$

$$\Rightarrow \quad P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2kT}\right)$$

Detta är Maxwells hastighetsfördelning.

Genomsnittlig hastighet i x-led:

$$\bar{v}_x = \int_{-\infty}^{\infty} v_x P(v_x) \mathrm{d}v_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2kT}\right) \mathrm{d}v_x = 0$$

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 P(v_x) \, \mathrm{d}v_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2kT}\right) \mathrm{d}v_x = \frac{kT}{m}$$

$$\overline{\frac{1}{2} m v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

Standardavvikelsen

$$\Delta v_x^2 = \overline{(v_x - \bar{v}_x)^2} = \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

Figur 4.

Fördelning för $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$. $P(v), v \geqslant 0$.

En sfär i hastrighetsrummet svarar mot given fart v.

Figur 5.

$P(v) \, \mathrm{d}v$ = sannolikhet för fart i intervallet $[v, v + \mathrm{d}v]$.

$$P(v) \, \mathrm{d}v = \int_{\text{sfären}} P(v_x) \mathrm{d}x \, P(v_y) \, \mathrm{d}y \, P(v_z) \, \mathrm{d}z =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{\text{sfären}} \exp\left(-\frac{m v^2}{2kT}\right) \mathrm{d}v_x \, \mathrm{d}v_y \, \mathrm{d}v_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \mathrm{d}v \exp\left(-\frac{m v^2}{2kT}\right)$$

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{m v^2}{2kT}\right)$$

Medelfart

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v P(v) \, \mathrm{d}v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp\left(-\frac{m v^2}{2kT}\right) \mathrm{d}v = \ldots =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\overline{v^2} = \left[\overline{\frac{1}{2} m v^2} = \frac{3}{2} kT\right] = \frac{3kT}{m}$$

Mest sannolik fart $v_{\max}$:

$$\frac{\mathrm{d}P(v)}{\mathrm{d}v} = 0 \quad \Rightarrow \quad \ldots \quad \Rightarrow \quad v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Figur 6.

$\bar{v}$ för luft vid rumstemperatur (ta t.ex. N_2) ... $\bar{v} = 0,5$ km/s.

Flykthastigheten från jorden: $11,2$ km/s.

Entropin för kalssisk ideal gas:

$$S = k \ln Z - \frac{E}{T}$$

$$E = \frac{3}{2} N k T$$

$$Z = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$S = [\ln N! \approx N \ln N - N] = N k \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{2 \pi m K}{h^2} \right)$$

$$S(T \to 0) \to -\infty \quad \text{(inte OK för små } T\text{)}$$