

12. Entropi (riktning av processer)

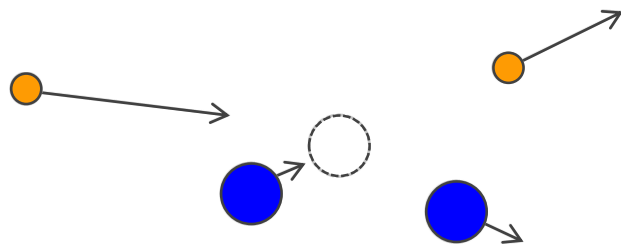
Lärandemål:

- Kunna beräkna entropin för en fast kropp enligt Einsteins modell
- Kunna beräkna absoluta temperaturen för en fast kropp som funktion av energin
- Kunna beräkna den specifika värmekapaciteten för en fast kropp som funktion av energin
- Kunna beräkna sannolikheten för att ett mikroskopiskt system är i ett exciterat tillstånd

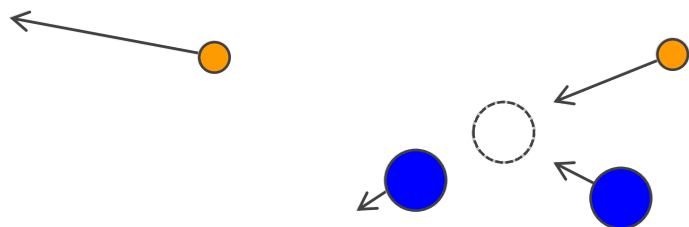


- Vad är temperatur?
- Varför ger en varmare kropp energi till en kallare?
- Hurudana processer är möjliga i naturen?

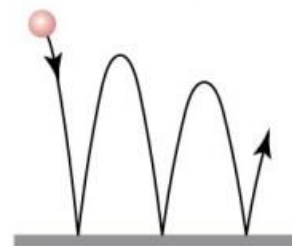
Tiden går framåt



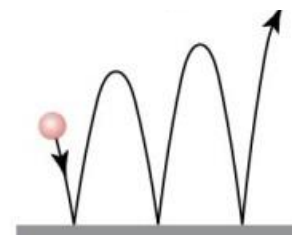
Tiden går bakåt



Tiden går framåt

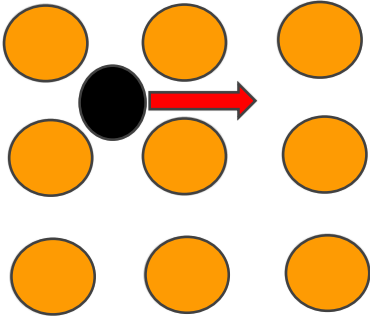


Tiden går bakåt





Vad är medelhastigheten för en molekyl?

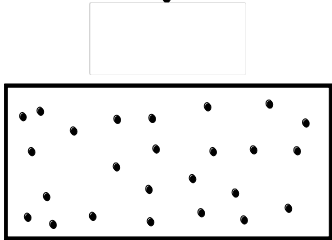
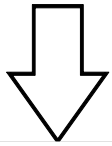
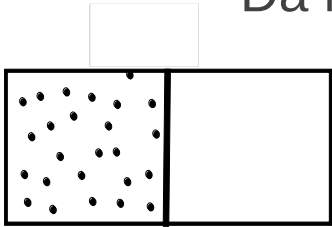


Vad är sannolikheten att
atomen diffunderar?

Hur ändrar luftens densitet med höjden?



Vad är sannolikheten att vid ett ögonblick är
alla N atomer i den vänstra halvan?
Då $N = 2$ och då $N = 10^6$



$N = 2$: Sannolikhet = $\frac{1}{2} * \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

$$\frac{1}{2} \approx 10^{-0.3}$$

$N = 10^6$: Sannolikhet = $(\frac{1}{2})^{10^6}$

$$\sim (10^{-0.3})^{10^6} \sim (10)^{-3 \times 10^5}$$



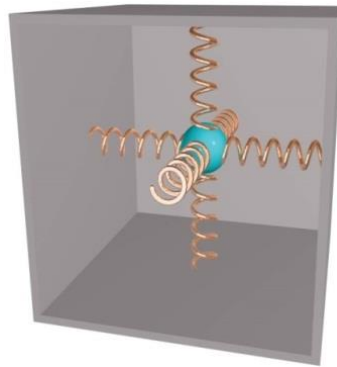
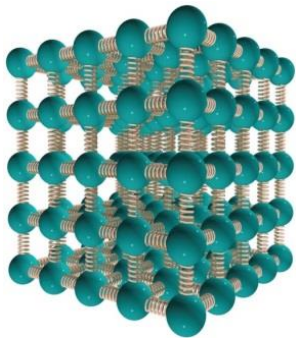
N Mikrotillstånd: $\Omega(N_1)$ N_1 = Antal molekyler
i vänstra lådan

=====					
2	(2/0) 1	(1/1) 2	(0/2) 1		
3	(3/0) 1	(2/1) 3	(1/2) 3	(0/3) 1	
4	(4/0) 1	(3/1) 4	(2/2) 6	(1/3) 4	(0/4) 1

$$\Omega(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

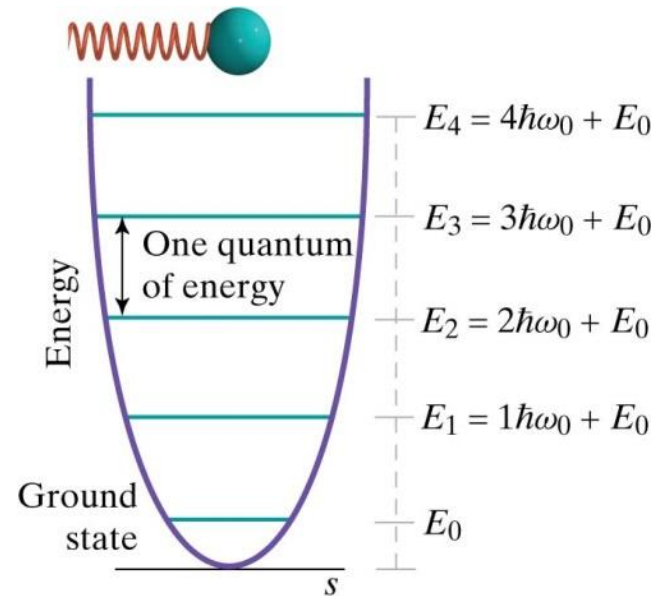
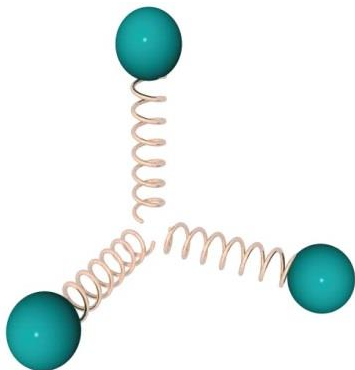


Statistisk modell för ett fast ämne



$$E_{Tot} = K_{vib} + U_f = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}ks^2$$
$$= \left(\frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}ks_x^2 \right) + \left(\frac{p_y^2}{2m} + \frac{1}{2}ks_y^2 \right) + \left(\frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2}ks_z^2 \right)$$

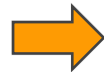
Ekvivalent modell



En atom (tre frihetsgrader)
har tre energikvanta

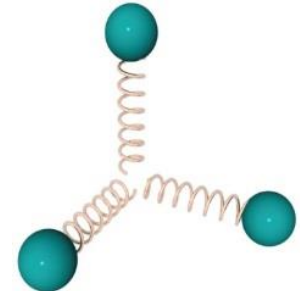
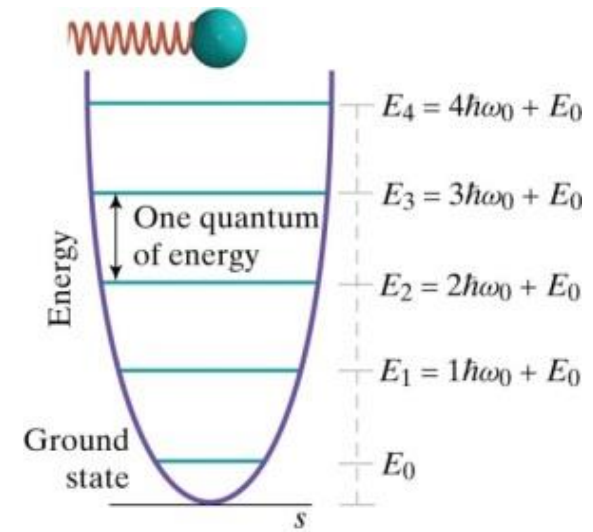
Hur kan dessa energikvanta vara distribuerade?

Atom	1	2	3
	3	0	0
	0	3	0
	0	0	3
	2	1	0
	2	0	1
	1	2	0
	0	2	1
	0	1	2
	1	0	2
	1	1	1



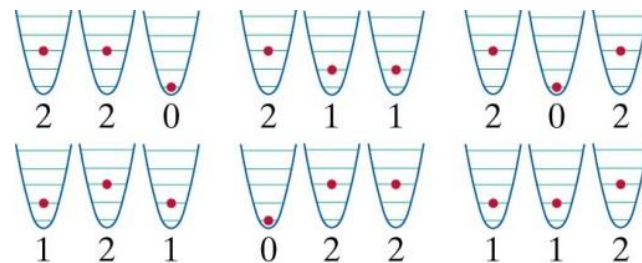
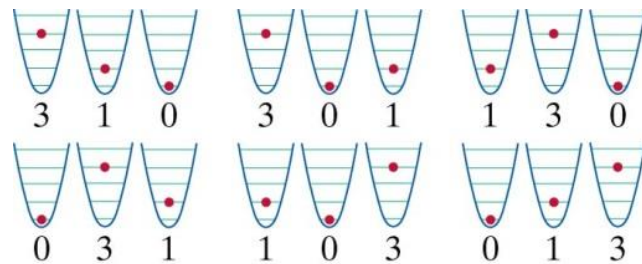
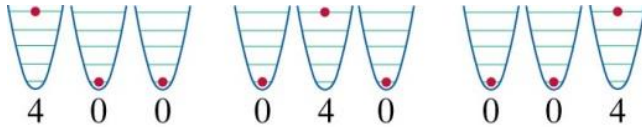
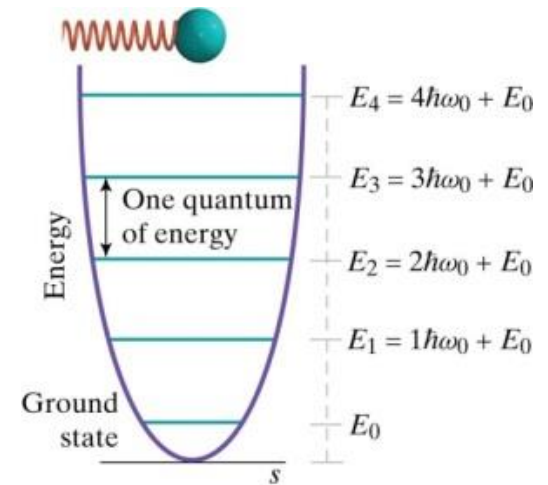
Alla dessa
mikrotillstånd är
lika sannolika

Ett system i ett visst
makrotillstånd har lika
stor sannolikhet att
vara i varje möjliga
mikrotillstånd



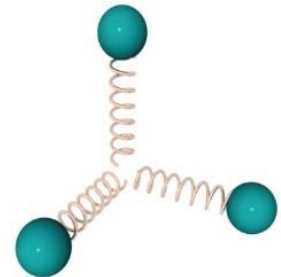
En atom (tre frihetsgrader)
har fyra energikvanta

Hur kan dessa energikvanta vara distribuerade?



15 stycken

Vad kunde vara
formeln för detta?



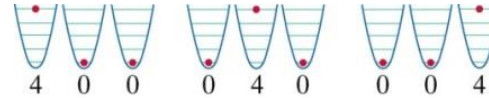
Två atomer (6 1D oscillatorer) har tillsammans fyra energikvanta

Hur kan dessa energikvanta vara distribuerade?

Atom 1	Atom 2	# ways
4	0	$15 \cdot 1$
0	4	$1 \cdot 15$

Atom 1

400, 040, 004



Atom 2

000

Atom 1	Atom 2	# ways
3	1	$10 \cdot 3$
1	3	$3 \cdot 10$

300, 030, 003,

210, 201, 021, 012, 120, 210,
111

100, 010, 001

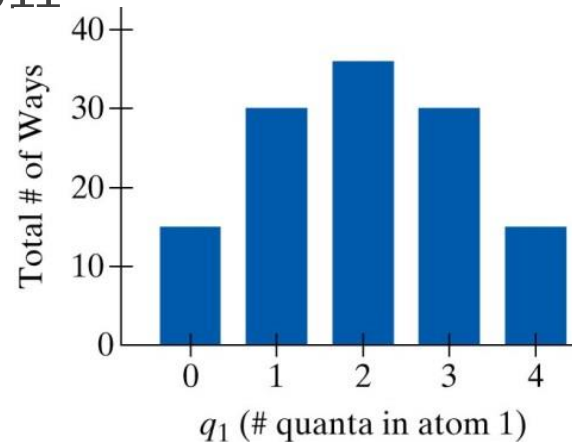
Atom 1	Atom 2	# ways
2	2	$6 \cdot 6$

200, 020, 002,
101, 110, 011

200, 020, 002,
101, 110, 011

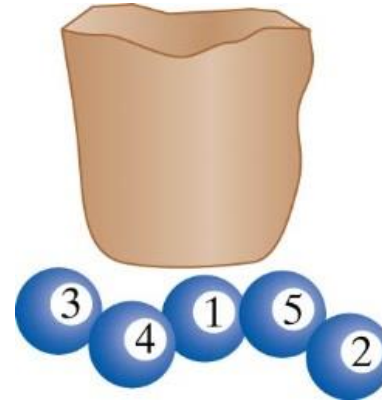


q_1	q_2	# ways 1	# ways 2	# ways 1 · # ways 2
0	4	1	15	15
1	3	3	10	30
2	2	6	6	36
3	1	10	3	30
4	0	15	1	15



Ta fem numrerade bollar efter
varandra från påsen

Hur många olika nummer-
kombinationer kan man få?



Första bollen : 5 olika

Andra bollen : 4 olika

Tredje bollen : 3 olika

Fjärde bollen : 2 olika



5*4 möjligheter hittills



5*4*3 möjligheter hittills



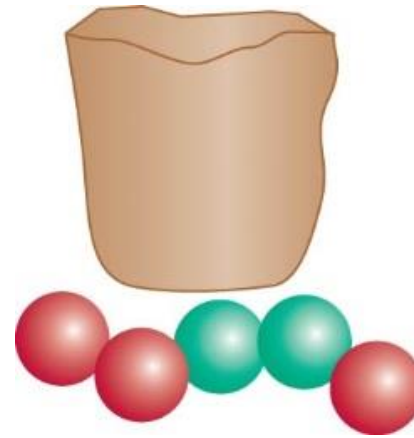
5*4*3*2 möjligheter hittills



Totalt: $5*4*3*2*1 = 5! = 120$ möjligheter



Nu är dessa fem bollar också färgade,
RÖD (tre bollar)
GRÖN (två bollar)



Totalt: $5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 5! = 120$ möjligheter

$3! = 6$ permutationer av röda bollar

$2! = 2$ permutationer av gröna bollar

➔ Antal olika färgsekvenser = $\frac{5!}{3!2!} = \frac{120}{6 \cdot 2} = 10$

➔ Antal olika mikrotillstånd: Ω som q antal energikvanta kan fördelas på N antal endimensionella oscillatorer

$$\Omega = \frac{(q + N - 1)!}{q!(N - 1)!}$$



Antal olika mikrotillstånd: Ω som q antal energikvanta kan fördelas på N antal endimensionella oscillatorer

$$\Omega = \frac{(q + N - 1)!}{q!(N - 1)!}$$

100 kvanta på 300 oscillatorer (100 atomer)

→ $\Omega \sim 1.7 \times 10^{96}$ olika möjligheter

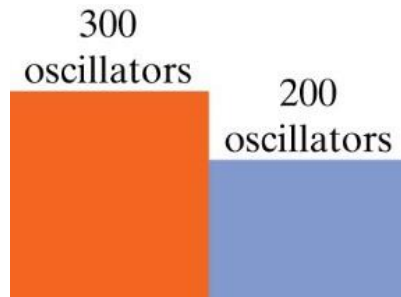
Vad är sannolikheten att en oscillator har alla 100 energikvanta?

Vad är sannolikheten att en oscillator i en 1 cm^3 bit av material med ca 10^{23} atomer har alla energikvanta?



Material i termisk kontakt

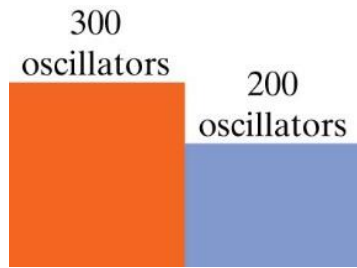
Två system med konstanta totala energin: $q_1 + q_2$



$$q_1 + q_2 = 100$$

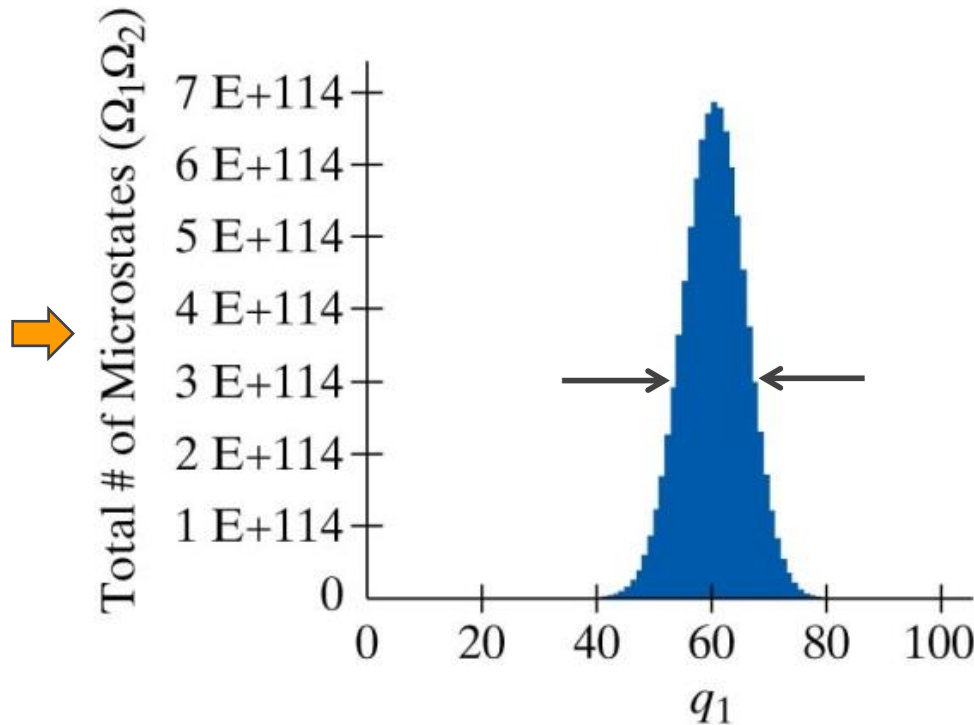
q_1	$q_2 = (100 - q_1)$	$\Omega_1 = \frac{(q_1 + 300 - 1)!}{q_1!(300 - 1)!}$	$\Omega_2 = \frac{(q_2 + 200 - 1)!}{q_2!(200 - 1)!}$	Total # of Ways $\Omega_1\Omega_2$
0	100	1	2.772 E+81	2.772 E+81
1	99	300	9.271 E+80	2.781 E+83
2	98	4.515 E+04	3.080 E+80	1.391 E+85
3	97	4.545 E+06	1.016 E+80	4.619 E+86
4	96	3.443 E+08	3.331 E+79	1.147 E+88





$$q_1 + q_2 = 100$$

q_1	$q_2 = (100 - q_1)$	$\Omega_1 = \frac{(q_1 + 300 - 1)!}{q_1!(300 - 1)!}$	$\Omega_2 = \frac{(q_2 + 200 - 1)!}{q_2!(200 - 1)!}$	Total # of Ways $\Omega_1 \Omega_2$
0	100	1	2.772 E+81	2.772 E+81
1	99	300	9.271 E+80	2.781 E+83
2	98	4.515 E+04	3.080 E+80	1.391 E+85
3	97	4.545 E+06	1.016 E+80	4.619 E+86
4	96	3.443 E+08	3.331 E+79	1.147 E+88

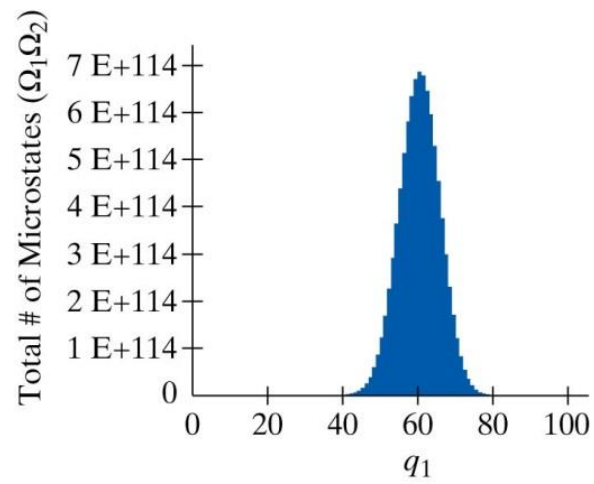
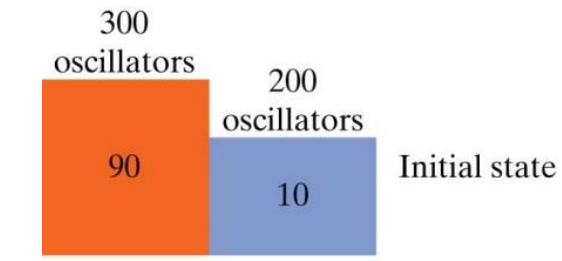


Bredden på distributionen är:

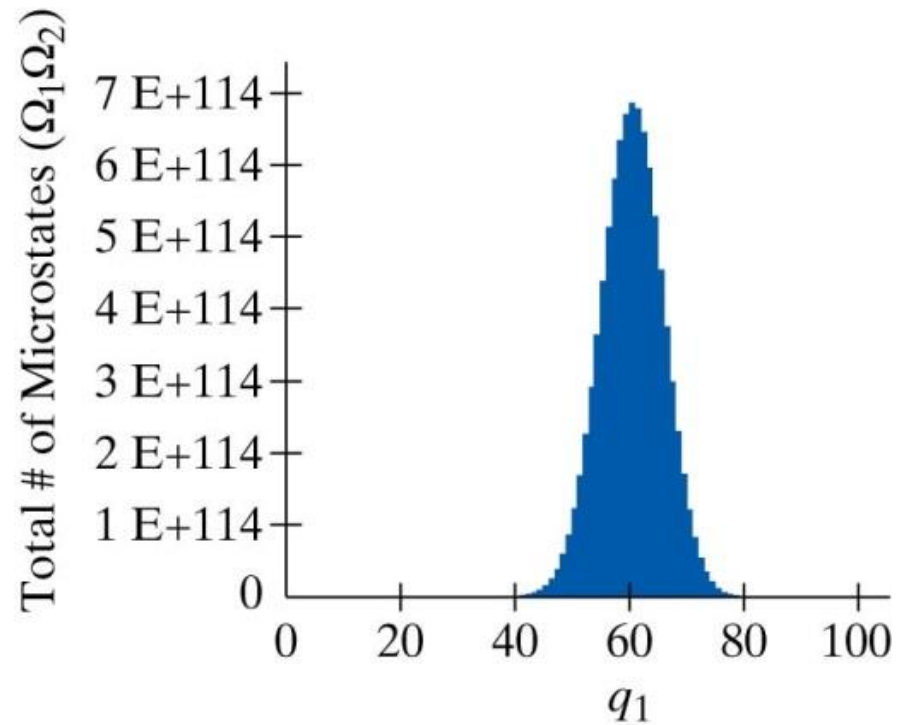
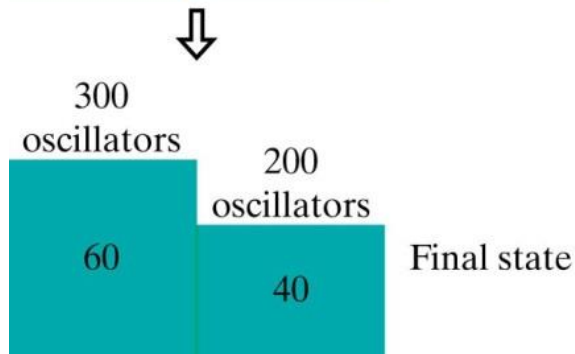
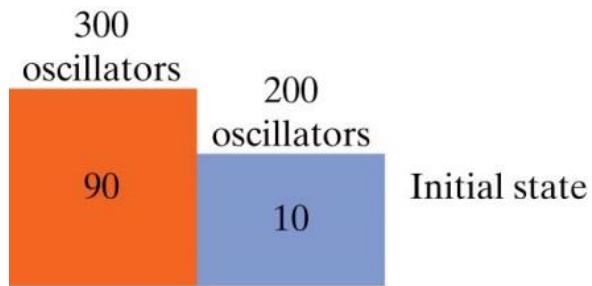
$$\propto \frac{1}{\sqrt{N}} \text{ eller } \frac{1}{\sqrt{q}}$$



$$q_1 + q_2 = 100$$



$$q_1 + q_2 = 100$$



Blocken i termisk jämvikt

Hur och varför sker termisk jämvikt?



Två system: Mikrotillstånd: Ω_1 och Ω_2

Definition

Entropi:

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

$$S_1 = k_B \ln(\Omega_1)$$

$$S_2 = k_B \ln(\Omega_2)$$

Boltzmann konstant: $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$

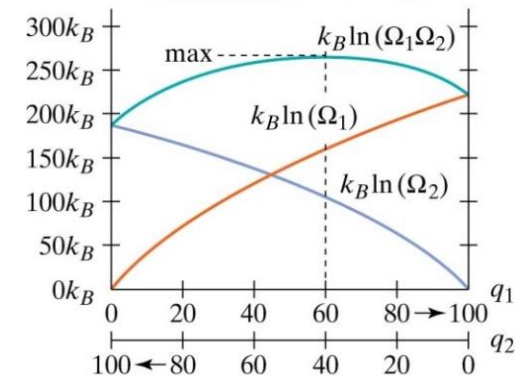
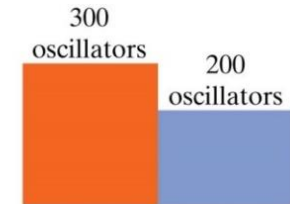
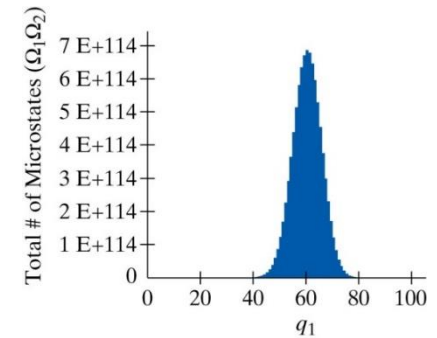
$$\begin{aligned} S_{\text{Tot}} &= k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln(\Omega_1) + k_B \ln(\Omega_2) \\ &= S_1 + S_2 \end{aligned}$$

Energin är summa: $E_{\text{tot}} = E_1 + E_2$

→ Vid jämvikt är systemets energidistribution den som har den största totala entropin

Termodynamikens andra lag

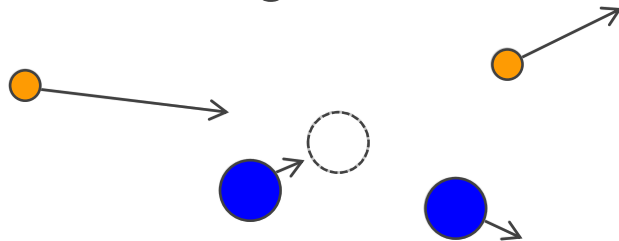
Ett slutet system som inte är i jämvikt, går med största sannolikhet mot ett makrotillstånd där entropin är större.
Dvs. ett slutet system strävar till ett tillstånd med maximal entropi



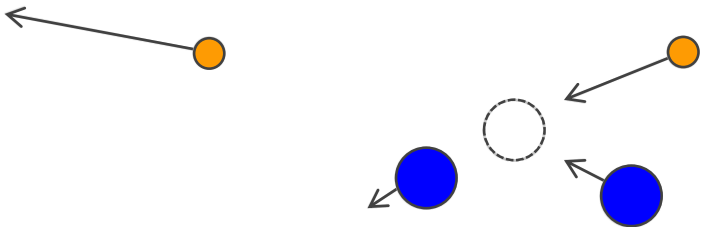
Reversibla processer: $\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{omgivning}} = 0$

Irreversibla processer: $\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{omgivning}} > 0$

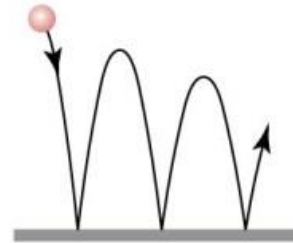
Tiden går framåt



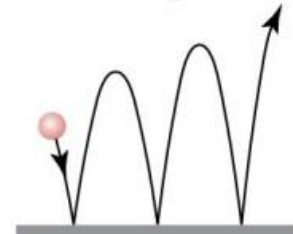
Tiden går bakåt



Tiden går framåt



Tiden går bakåt



$$S = k_B \ln(\Omega)$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$q_1 + q_2 = 100$$

$$q_2 = 100 - q_1$$

$$\Rightarrow \frac{dS}{dq_1} = \frac{dS_1}{dq_1} + \frac{dS_2}{dq_1} = 0$$

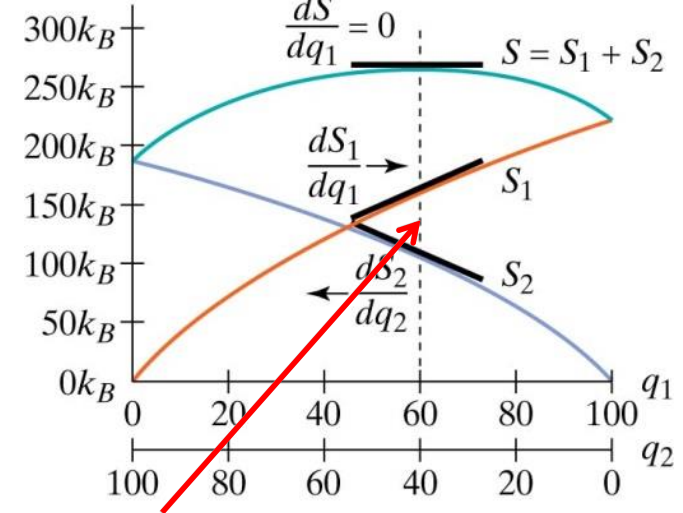
$$\Rightarrow \frac{dS_1}{dq_1} - \frac{dS_2}{dq_2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dS_1}{dq_1} = \frac{dS_2}{dq_2}$$

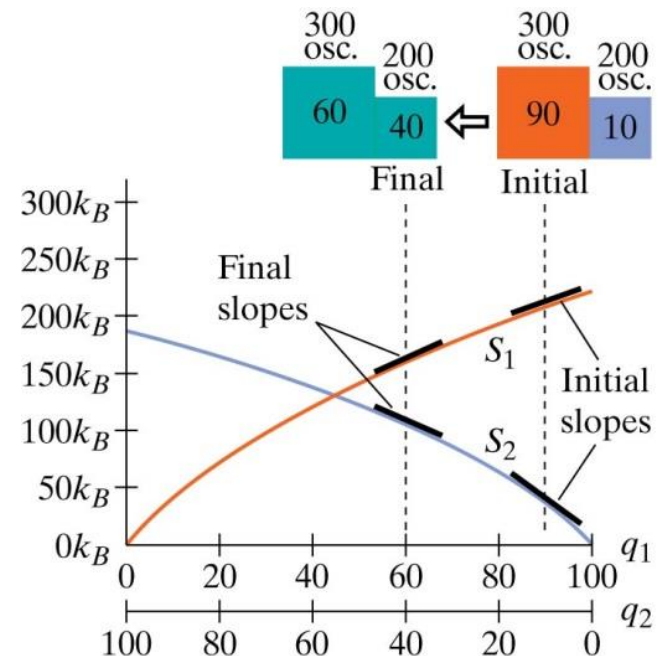
dS_1/dq_1 och dS_2/dq_2 är mått på tillstånd hos block 1 respektive 2

Vilken fysikalisk storhet är densamma för de båda blocken i termisk jämvikt?

$$\Rightarrow \boxed{\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta Q}} \quad \text{Temperatur}$$



Vid jämvikt



$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta Q}$$



Förändring i entropi vid
konstant temperatur

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

Exempel

Vad är entropiökningen då ett 80 kg tungt föremål glider
ner längs en 100 m hög kulle vid temperaturen 270 K?

Potentiella energin övergår till värme via friktion och luftmotstånd.
Entropiförändringen är:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{mgh}{T} = \frac{80 \text{ kg } 9.8 \text{ m/s}^2 100 \text{ m}}{270 \text{ K}} \approx \underline{\underline{290 \text{ J/K}}}$$



Entropiskillnaden för en process från A till B

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

En **reversibel process**, är en process där summan av alla arbetena i respektive temperatur blir noll:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$



Vi har två identiska kroppar som båda har massan m och specifika värmekapaciteten c i ett värmeisolerat utrymme.

I början har den ena kroppen temperaturen T_1 och den andra T_2 . Nu sätts kropparna ihop och man låter kroppssystemet uppnå jämviktstemperaturen T . Bevisa att entropiförändringen för systemet är positivt ($\Delta S > 0$).



En fysiker dricker sitt morgonkaffe ur en mugg med massan 150 g, specifika värmekapaciteten 1500 J/(kgK) och begynnelse-temperaturen 20°C. Fysikern håller i muggen 250 g kaffe med begynnelse-temperaturen 75°C.

- 1) Vad är den slutliga temperaturen för muggen och kaffet efter att jämvikt uppnåtts?
- 2) Vad är den totala entropiförändringen?

Kaffets specifika värmekapacitet kan antas vara samma som för vatten 4190 J/(kgK). Anta systemet inte växelverkar med omgivningen.

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

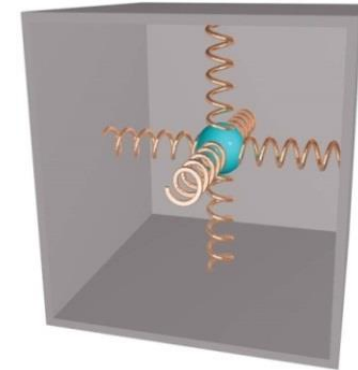
$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$



Den specifika värmekapaciteten för ett fast ämne

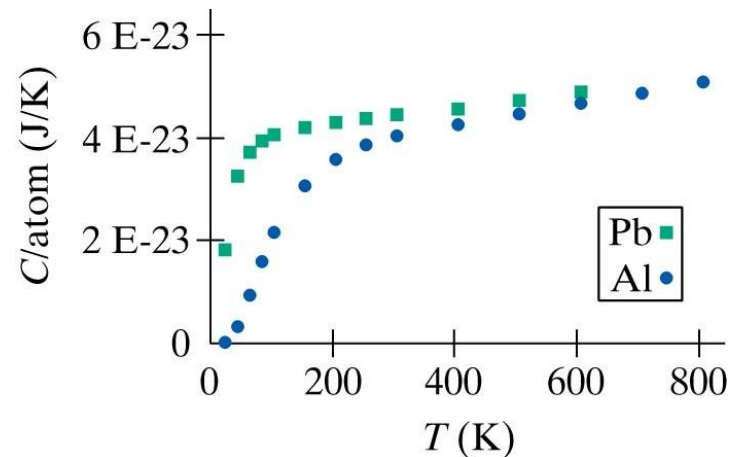
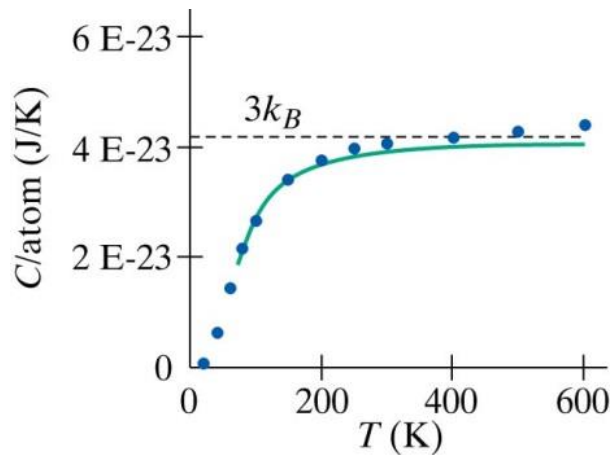
Specifika värmekapaciteten per atom

$$C = \frac{\Delta E_{atom}}{\Delta T} \quad \Delta E_{atom} = \frac{\Delta E_{system}}{N_{atomer}}$$



Vid höga temperaturer: $E_{atom} = N_{dim} k_B T = 3k_B T$

➔ $C_{atom} = 3k_B$

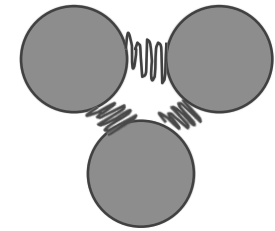


Vid låga temperaturer?



Exempel: Bly nanopartikel (fjäderkonstant $k \sim 5 \text{ N/m}$)

- a) Vad är den approximativa temperaturen för en nanopartikel som består av tre blyatomer och har 5 energikvantta?
- b) Vad är den approximativa specifika värmekapaciteten per atom vid denna temperatur?



➡ 9 endimensionella oscillatorer

$$\Delta E_0 = \hbar \omega_0 = \hbar \sqrt{k/m} \approx 7.92 \times 10^{-22} \text{ J}$$

a) ➡ $\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta E}$

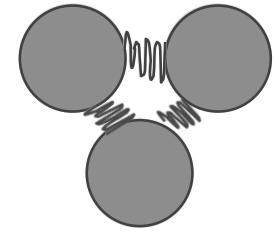
$$S = k_B \ln(\Omega)$$

b) ➡ $C = \frac{\Delta E_{atom}}{\Delta T}$

$$\Delta E_{atom} = \frac{\Delta E_{system}}{N_{atomer}}$$



- a) Vad är den approximativa temperaturen för en nanopartikel som består av tre blyatomer och har 5 energikvantta?



9 endimensionella oscillatorer $\Delta E_0 = \hbar \omega_0 = \hbar \sqrt{k/m} \approx 7.92 \times 10^{-22} \text{ J}$

Antal möjligheter Ω att fördela q kvanta bland N antal endimensionella oscillatorer

$$\Omega = \frac{(q + N - 1)!}{q!(N - 1)!}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta E}$$

q	Ω	$\ln \Omega$
4	$\frac{12!}{4!8!} = 495$	6.20
5	$\frac{13!}{5!8!} = 1287$	7.16
6	$\frac{14!}{6!8!} = 3003$	8.01

$$\Rightarrow T \approx \frac{\Delta E}{\Delta S} \approx \frac{2 \cdot \hbar \omega_0}{k_B \Delta(\ln \Omega)}$$

$$\Rightarrow T \approx \frac{2 \cdot 7.92 \times 10^{-22} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} (8.01 - 6.20)} \approx \underline{\underline{63.7 \text{ K}}}$$



b) Vad är den approximativa specifika värmekapaciteten per atom vid denna temperatur?

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta E}$$

$$C = \frac{\Delta E_{atom}}{\Delta T}$$

$$\Delta E_{atom} = \frac{\Delta E_{system}}{N_{atomer}}$$

$$\Delta E_0 = \hbar \omega_0 = \hbar \sqrt{k/m} \approx 7.92 \times 10^{-22} \text{ J}$$

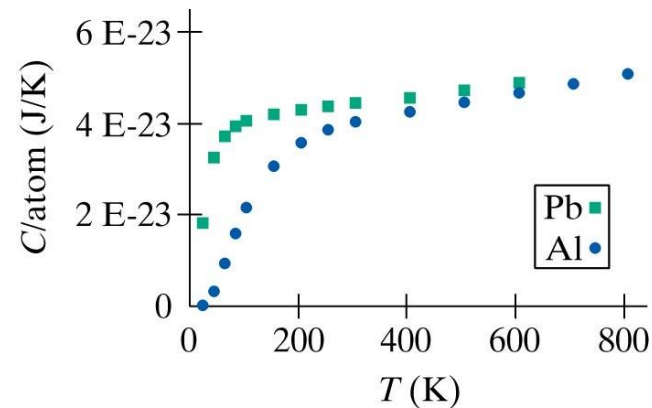
$$T \approx \frac{\Delta E}{\Delta S} \approx \frac{2 \cdot \hbar \omega_0}{k_B \Delta(\ln \Omega)} \approx \frac{2 \cdot 7.92 \times 10^{-22} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} (8.01 - 6.20)} \approx \underline{\underline{63.7 \text{ K}}}$$

q	Ω	$\ln \Omega$
4	$\frac{12!}{4!8!} = 495$	6.20
5	$\frac{13!}{5!8!} = 1287$	7.16
6	$\frac{14!}{6!8!} = 3003$	8.01

$$\rightarrow T_1 \approx \frac{\Delta E}{\Delta S} \approx \frac{\hbar \omega_0}{k_B \Delta(\ln \Omega)} \approx \frac{7.92 \times 10^{-22} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} (7.16 - 6.20)} \approx 60.1 \text{ K}$$

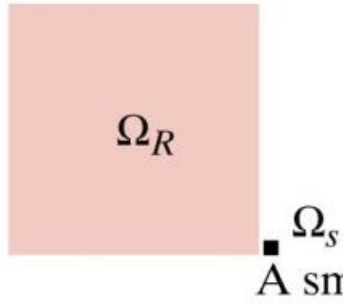
$$\rightarrow T_2 \approx \frac{\Delta E}{\Delta S} \approx \frac{\hbar \omega_0}{k_B \Delta(\ln \Omega)} \approx \frac{7.92 \times 10^{-22} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} (8.01 - 7.16)} \approx 67.7 \text{ K}$$

$$\Rightarrow C_{atom} = \frac{1}{3} \frac{\Delta E}{\Delta T} \approx \frac{1}{3} \frac{7.92 \times 10^{-22} \text{ J}}{(67.7 - 60.1) \text{ K}} \approx \underline{\underline{3.44 \times 10^{-23} \text{ J/K} (\approx 2.5 k_B)}}$$



Boltzmann distribution

A large “reservoir”



- Ett litet system (s) med energin E
- Reservoar (res), stort system med konstant temperatur och energi E_{res}

Sannolikheten att det lilla systemet har energin E vid temperaturen T ?

$$E_{tot} = E_{res} + E$$

$\Omega_{res}(E_{res})$ Antal mikrotillstånd för reservoaren med energin E_{res}

$\Omega_{res}(E_{tot})$ Antal mikrotillstånd för reservoaren med all energi E_{tot}

$\Omega(E)$ Antal mikrotillstånd för lilla systemet med energin E

➔ Sannolikheten för att lilla systemet har energin E och stora systemet energin E_{res}

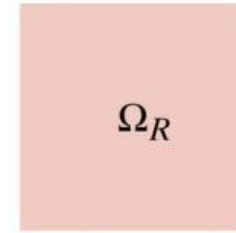
$$P(E) = \frac{\Omega_{res}(E_{res})\Omega(E)}{\Omega_{tot}(E_{tot})}$$



$$P(E) = \frac{\Omega_{\text{res}}(E_{\text{res}})\Omega(E)}{\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})}$$

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{res}} + E$$

A large “reservoir”



Ω_s

A small system

$$\frac{dS_{\text{res}}}{dE_{\text{res}}} = \frac{1}{T}$$

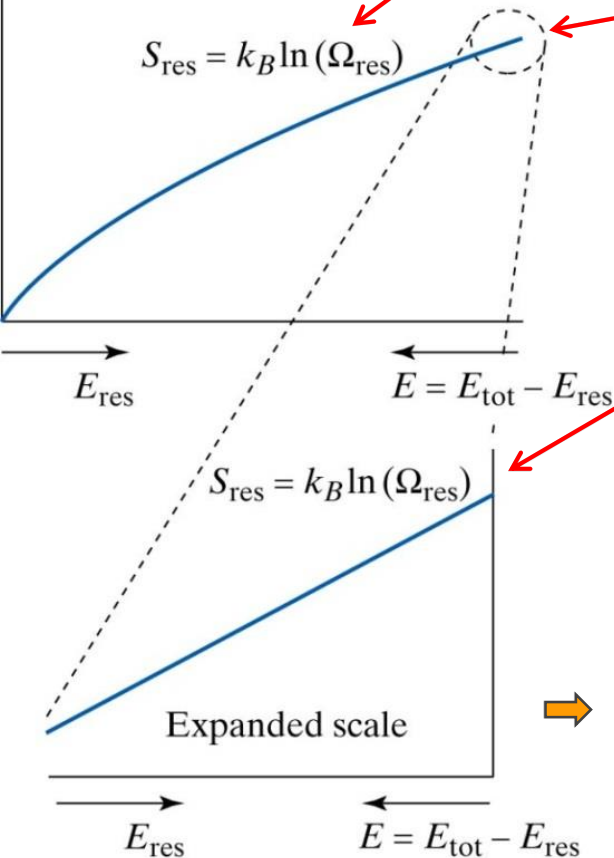
→ $k_B \ln P(E) = k_B \ln(\Omega_{\text{res}}(E_{\text{res}})) + k_B \ln(\Omega(E)) - k_B \ln(\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}))$

$$S_{\text{res}} = k_B \ln(\Omega_{\text{res}})$$

$$S_{\text{res}}(E_{\text{res}}) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}}) - \frac{dS_{\text{res}}}{dE_{\text{res}}} E$$

→ $S_{\text{res}}(E_{\text{res}}) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}}) - \frac{E}{T}$

→ $k_B \ln P(E) = k_B \ln(\Omega_{\text{res}}(E_{\text{tot}})) - \frac{E}{T} + k_B \ln(\Omega(E)) - k_B \ln(\Omega_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}))$



$$k_B \ln P(E) = k_B \ln(\Omega_{res}(E_{tot})) - \frac{E}{T} + k_B \ln(\Omega(E)) - k_B \ln(\Omega_{tot}(E_{tot}))$$

$$\Rightarrow \ln P(E) = \ln(\Omega_{res}(E_{tot})) - \frac{E}{k_B T} + \ln(\Omega(E)) - \ln(\Omega_{tot}(E_{tot}))$$

$$\Rightarrow e^{\ln P(E)} = e^{\ln(\Omega_{res}(E_{tot})) - \frac{E}{k_B T} + \ln(\Omega(E)) - \ln(\Omega_{tot}(E_{tot}))}$$

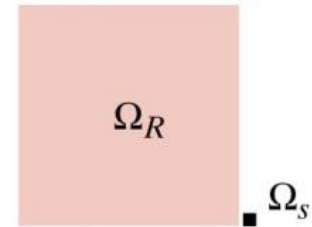
$$\Rightarrow P(E) = \text{Const} \cdot \Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Boltzmann distribution

Sannolikheten att det lilla systemet har energin E vid temperaturen T är proportionellt mot $\Omega(E)e^{-E/kT}$

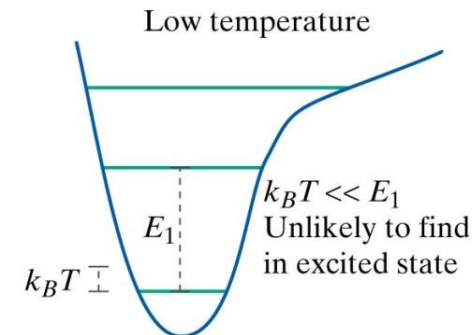
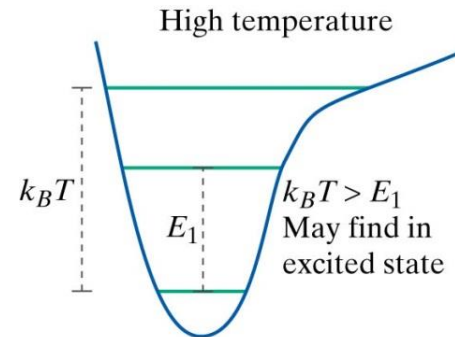
$e^{-E/kT}$ Kallas för Boltzmann faktor

A large "reservoir"



A small system

$$e^{\ln(A)} = A \quad e^{A+B-C} = e^A e^B e^{-C}$$



Boltzmann distribution av en gas

$$\text{Boltzmann distribution} = \Omega(E)e^{-E/kT}$$

$$E_{\text{tot}} = E_K + E_{\text{Vib}} + E_{\text{Rot}} + mgy$$

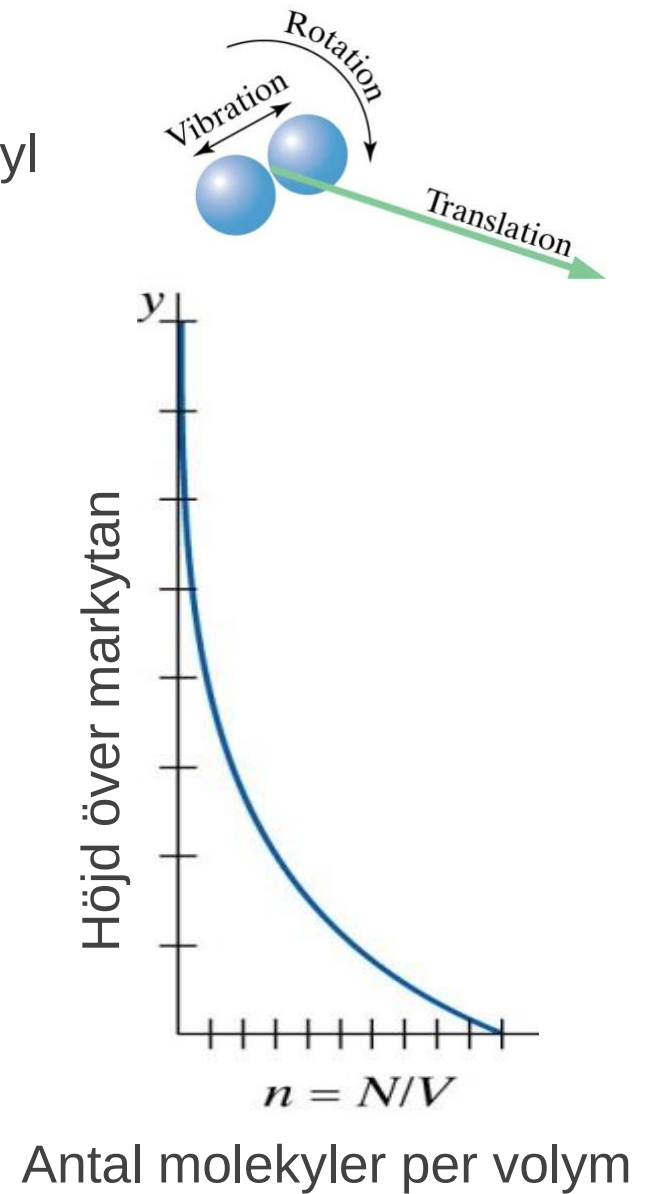
$$\Rightarrow \Omega(E)e^{-(E_K + E_{\text{Vib}} + E_{\text{Rot}} + mgy)/kT}$$

$$\Rightarrow [e^{-E_K/kT}] [e^{-E_{\text{Vib}}/kT}] [e^{-E_{\text{Rot}}/kT}] [e^{-mgy/kT}]$$

Höjddistribution

Sannolikheten att hitta en molekyl mellan: $x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z$

$$e^{-mgy/kT} \Delta x \Delta y \Delta z$$



Boltzmann hastighetsdistribution av en gas

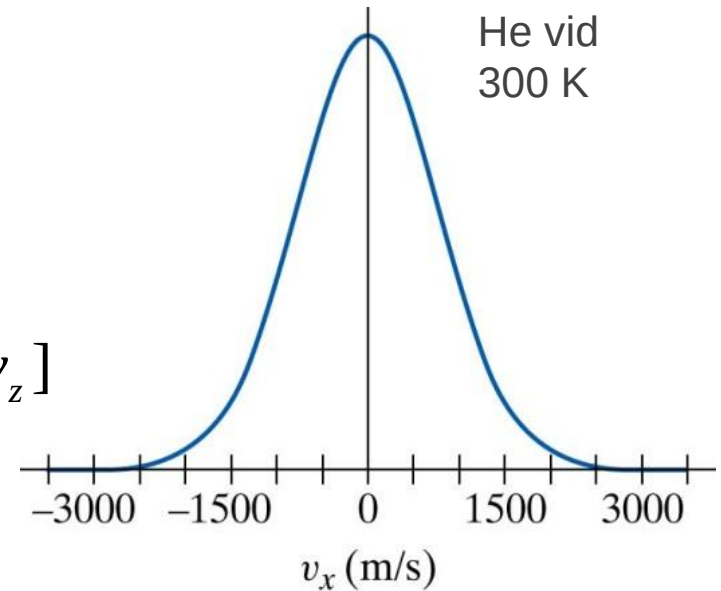
Hur ser hastighetsdistributionen ut för en gas (luft) i en dimension? Försök rita den

$$\Omega(E)e^{-(E_K + E_{Vib} + E_{Rot} + mgy)/kT}$$

$$[e^{-E_K/kT}] [e^{-E_{Vib}/kT}] [e^{-E_{Rot}/kT}] [e^{-mgy/kT}]$$

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$[e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/kT} \Delta v_x] [e^{-\frac{1}{2}mv_y^2/kT} \Delta v_y] [e^{-\frac{1}{2}mv_z^2/kT} \Delta v_z]$$



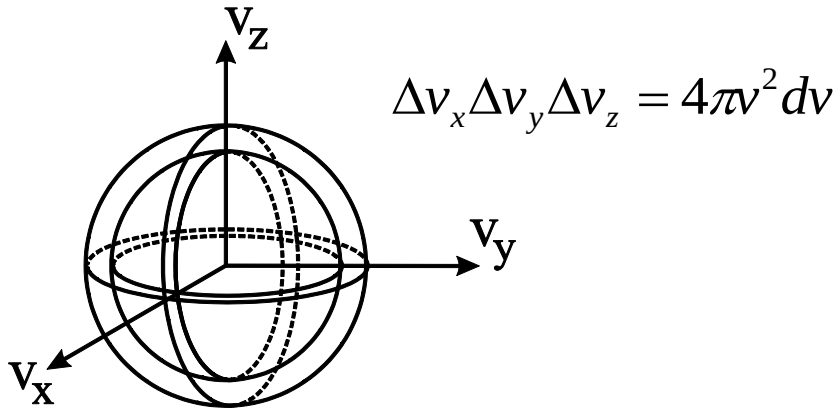
Boltzmann hastighetsdistribution av en gas $\Omega(E)e^{-(E_K + E_{Vib} + E_{Rot} + mgy)/kT}$

$$[e^{-E_K/kT}] [e^{-E_{Vib}/kT}] [e^{-E_{Rot}/kT}] [e^{-mgy/kT}]$$

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

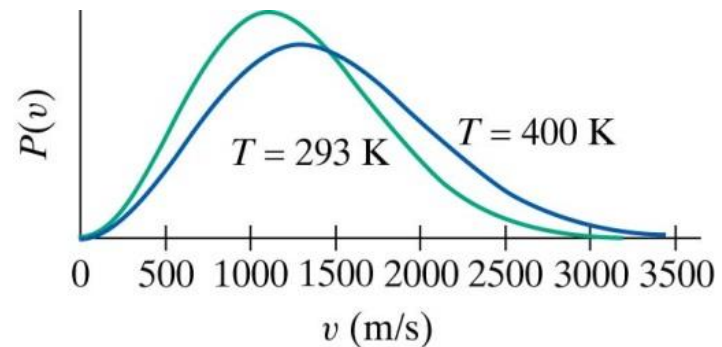
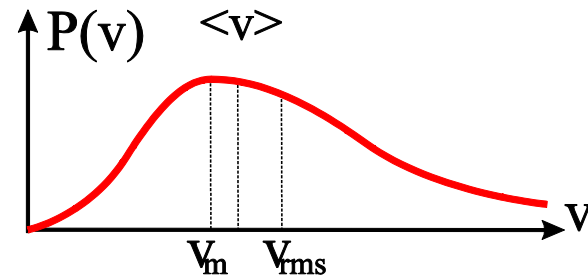
Del av molekyler vid temperaturen T vars x-y- och z-hastighetskomponent är mellan $(v_x \text{ och } v_x + \Delta v_x)$, $(v_y \text{ och } v_y + \Delta v_y)$ och $(v_z \text{ och } v_z + \Delta v_z)$

$$P(v_x, v_y, v_z) \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z = \text{Const}(T) e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z$$



$$P(v) dv = 4\pi \text{Const}(T) v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv$$

$$\Rightarrow P(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv$$



Distributionsfunktioner

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_i N_i x_i}{N} = \sum_i \frac{N_i}{N} x_i = \sum_i f_i x_i$$

$$f_i = \frac{N_i}{N} \quad \text{Sannolikheten att en partikels plats har värdet } x_i$$

$$\Delta N_i \quad \text{är antalet partiklar mellan } x \text{ och } x + \Delta x$$

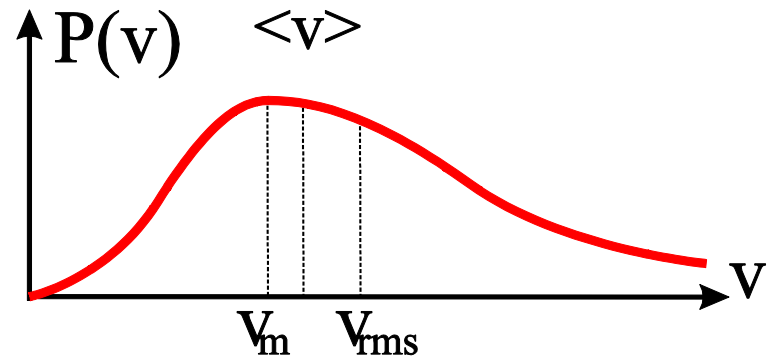
$$\Rightarrow f_i = \frac{\Delta N_i}{N} \quad \text{är **del av** antalet partiklar mellan } x \text{ och } x + \Delta x$$

$$\langle x \rangle = \sum_i \frac{\Delta N_i}{N} x_i = \int x df \quad f_i = \frac{\Delta N_i}{N} \propto \Delta x_i \Rightarrow f_i = P(x_i) \Delta x_i$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle x \rangle = \int x P(x) dx} \quad P(x) \text{ är sannolikhetsfördelningen att partikeln finns i position } x$$



$$P(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv$$



Medelhastighet: $\langle v \rangle = \int_0^\infty v P(v) dv$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv$$

Root mean square
hastighet (RMS):

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 P(v) dv}$$



$$v_{rms}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv$$



Bestämda integraler

$$\int_0^\infty e^{-\frac{x^2}{2}} dx = \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

$$\int_0^\infty x \cdot e^{-\frac{x^2}{2}} dx = 1$$

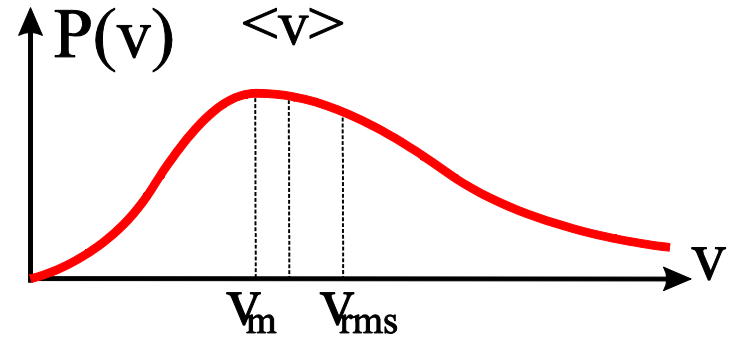
$$\int_0^\infty x^n \cdot e^{-\frac{x^2}{2}} dx = \begin{cases} 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (n-1) \cdot \sqrt{\pi/2}, & \text{då } n \text{ jämn och } > 0 \\ 2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots (n-1), & \text{då } n \text{ udda och } > 1 \end{cases}$$

Gasens hastighetsdistribution i 1D: $P(v_x) dv_x = A e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/kT} dv_x$

Bestäm konstanten A då: $\int_{-\infty}^{\infty} P(v_x) dv_x = 1$



$$P(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv$$



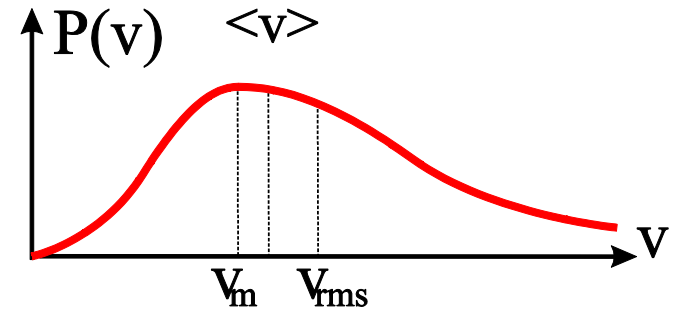
Medelhastighet: $\langle v \rangle = \int_0^{\infty} vP(v)dv$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv$$

$$\int_0^{\infty} x^n \cdot e^{-\frac{x^2}{2}} dx = \begin{cases} 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (n-1) \cdot \sqrt{\pi/2}, & \text{då } n \text{ jämn och } > 0 \\ 2 \cdot 4 \cdot 6 \cdots (n-1), & \text{då } n \text{ udda och } > 1 \end{cases}$$



Vad är medelhastigheten för helium atomerna i en gas vid temperaturen 0°C ?



$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v P(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \sim \underline{1200 \text{ m/s}}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 P(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Mest sannolika hastighet v_m ?

$$v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} \text{ maximi} \rightarrow v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$



$$P(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv$$

Rörelsemängden: $v = \frac{p}{m}$

→ $P(p)dp = \frac{4\pi}{(2m\pi \cdot kT)^{3/2}} p^2 e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dv$

Energin: $K = \frac{1}{2}mv^2$

→ $P(K)dK = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \sqrt{K} e^{-\frac{K}{kT}} dK$

→ $\langle K \rangle = \int_0^\infty KP(K)dK = \frac{3}{2}kT$



Medelenergin för en gas vid temperaturen T

$$\langle K \rangle = \int_0^\infty KP(K)dK = \frac{3}{2}kT$$

Ekvipartitionsprincipen:
varje frihetsgrad för en molekyl har energin $\frac{1}{2}kT$

Värmekapacitet: $C = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{3}{2}k$

Sannolikhet att hitta ett kvantsystem vid energin ΔE vid temperaturen T

Låg temperatur: $kT \sim \Delta E$

Hög temperatur: $kT > \Delta E$

Boltzmann distribution $\exp(-\Delta E/kT)$

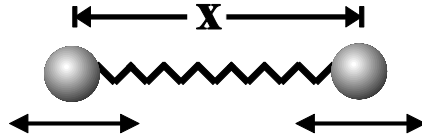
Medelenergin per frihetsgrad $\frac{1}{2}kT$



Vibrationsenergi för en gas molekyl

$$\Omega(E)e^{-(E_K + E_{Vib} + E_{Rot} + mgy)/kT} [e^{-E_K/kT}] [e^{-E_{Vib}/kT}] [e^{-E_{Rot}/kT}] [e^{-mgy/kT}]$$

Vibration



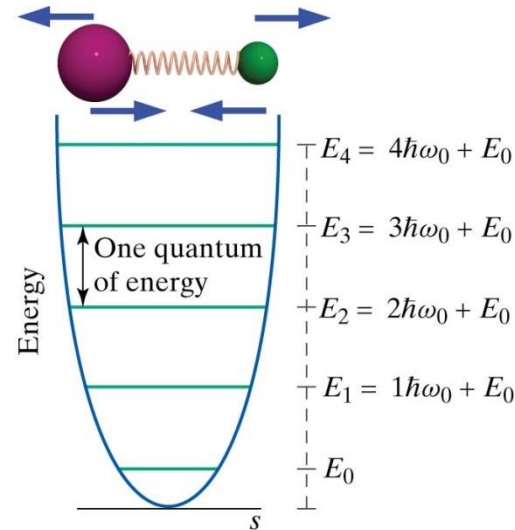
Kinetiska energin för vibration:

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2}$$

Potentiella energin för vibration:
s är avlänkningen från jämvikts-
positionen

$$\frac{1}{2}ks^2$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{Vib} &= \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}ks^2 \\ &= \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{1}{2}ks^2 \end{aligned}$$



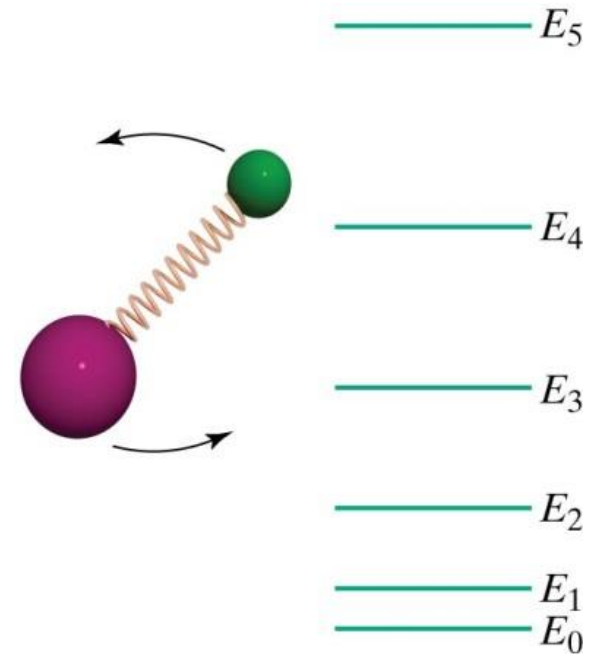
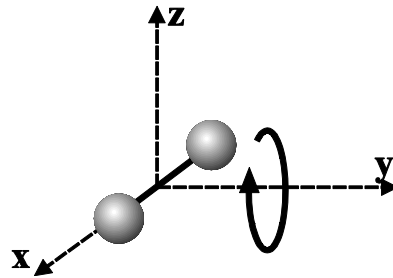
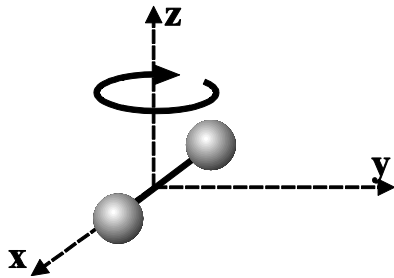
$$\Delta E = \hbar\omega_0$$

$$\Rightarrow C = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{2(\frac{1}{2}kT)}{\Delta T}$$



Rotationssenergi för en gas molekyl

$$\Omega(E)e^{-(E_K + E_{\text{vib}} + E_{\text{Rot}} + mgy)/kT} \quad [e^{-E_K/kT}][e^{-E_{\text{vib}}/kT}][e^{-E_{\text{Rot}}/kT}][e^{-mgy/kT}]$$



$$E_{\text{Rot}} = \frac{1}{2} I \omega_z^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2 = \frac{L_{\text{rot},z}^2}{2I} + \frac{L_{\text{rot},y}^2}{2I} = \frac{L^2}{2I} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$

$$\Delta L = \hbar$$

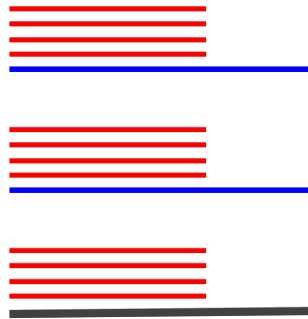


$$C = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{2(\frac{1}{2}kT)}{\Delta T}$$

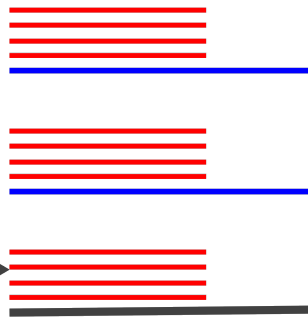


$$[e^{-E_K/kT}][e^{-E_{Vib}/kT}][e^{-E_{Rot}/kT}][e^{-mgy/kT}]$$

$$E_{Tot} = \left[\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \right] + \left[\left(\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \right) + \frac{1}{2}ks^2 \right] + \left[\frac{L_{rot,z}^2}{2I} + \frac{L_{rot,y}^2}{2I} \right]$$



Ekvipartitionsprincipen:
 varje frihetsgrad för en
 molekyl har energin $\frac{1}{2}kT$



Energivåer för
 rotation →

Energivåer för vibration

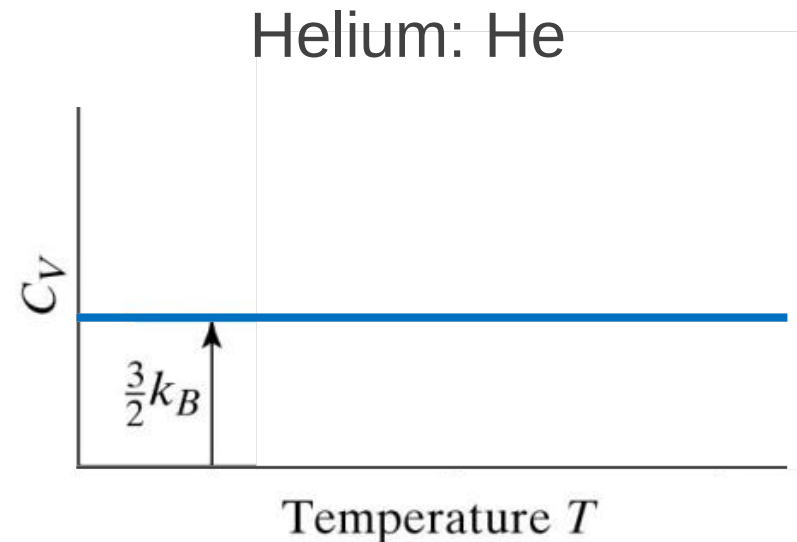
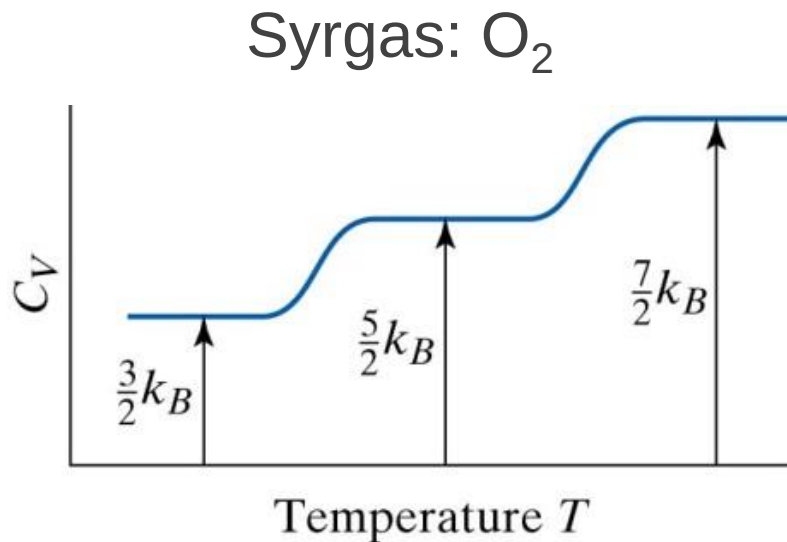
Energivåer för elektroniska övergångar



$$E_{Tot} = \left[\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \right] + \left[\left(\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \right) + \frac{1}{2}ks^2 \right] + \left[\frac{L_{rot,z}^2}{2I} + \frac{L_{rot,y}^2}{2I} \right]$$

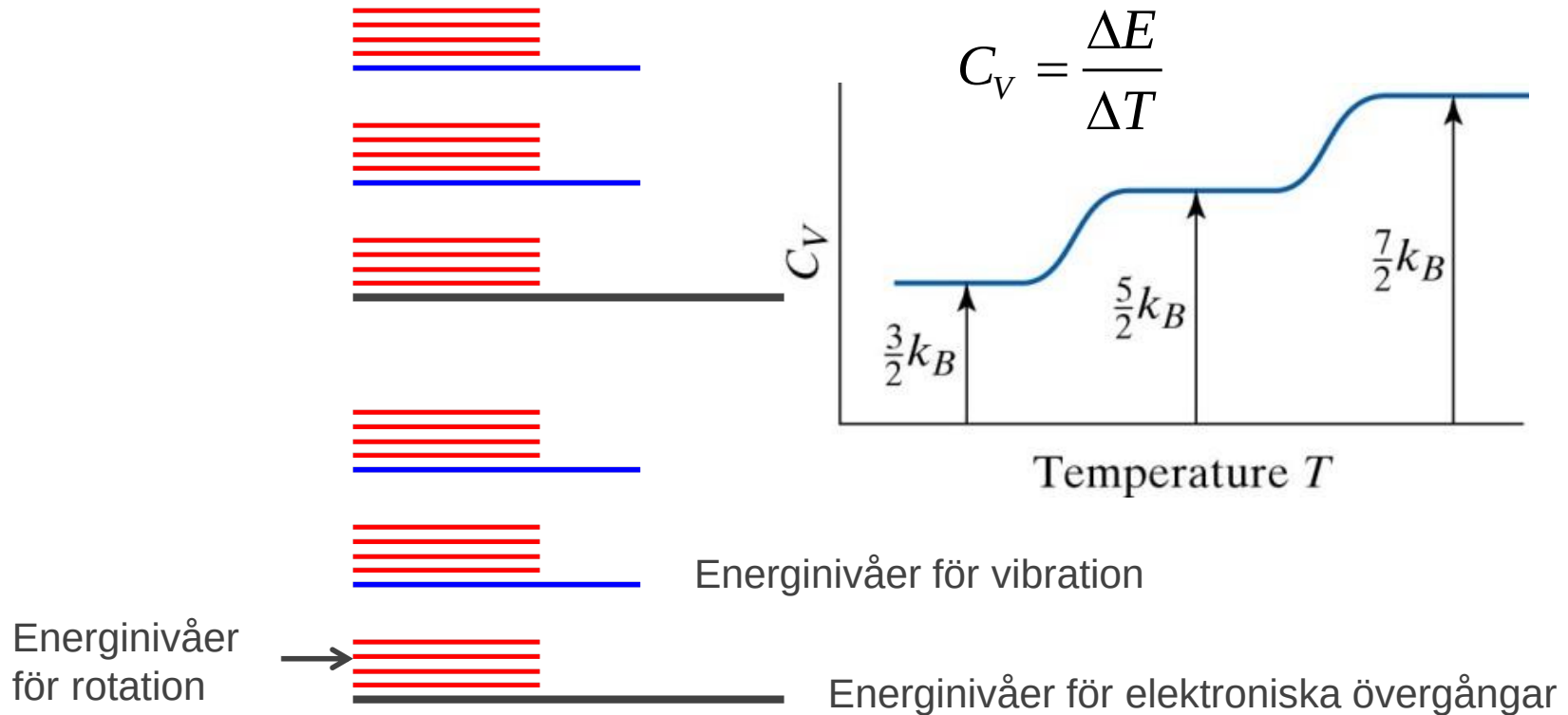
Värmekapacitet $C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad \Delta T = \Delta E / C_V$

Experimentellt



$$E_{Tot} = \left[\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \right] + \left[\left(\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} \right) + \frac{1}{2}ks^2 \right] + \left[\frac{L_{rot,z}^2}{2I} + \frac{L_{rot,y}^2}{2I} \right]$$

$$\frac{3}{2}kT \qquad \qquad \qquad + \frac{2}{2}kT \qquad \qquad \qquad + \frac{2}{2}kT$$



Lärandemål:

- Kunna beräkna entropin för en fast kropp enligt Einsteins modell
- Kunna beräkna absoluta temperaturen för en fast kropp som funktion av energin
- Kunna beräkna den specifika värmekapaciteten för en fast kropp som funktion av energin
- Kunna beräkna sannolikheten för att ett mikroskopiskt system är i ett exciterat tillstånd

