

TFYA78 Molekylfysik
Föreläsning 16
Statistisk termodynamik

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

Statistisk termodynamik

Betrakta ett slutet system med N molekyler och total energi E

Fördelningen av energin E mellan de olika molekylerna är inte känd, men vi kan uppskatta hur olika energitillstånd är populerade, d.v.s. hur många molekyler som i medeltal återfinns i ett givet tillstånd.

Antag att molekylerna inte växelverkar (de är oberoende) så att E är summan av alla partiklars energier:

$$E = \sum_{i=0}^N \varepsilon_i n_i$$

Vi behöver två principer som vägledning:

- 1) Principen om lika *a priori* sannolikhet: Varje möjlig fördelning av E mellan partiklarna är lika sannolik!
- 2) Den fördelning är mest sannolik som kan åstadkommas på flest antal sätt!

Konfigurationer och permutationer

Singla slant tre gånger, vilka är de möjliga utfallen?

Ett makrotillstånd: jag har 3 kronor.
Åtta mikrotillstånd: de ligger på olika sätt.

Konfigurationer: { krona,klave }

	↓		
{3,0}	1		
{2,1}	3		
{1,2}	3		
{0,3}	1		
	↑		

Antal permutationer

Totalt $2^3 = 8$ möjliga utfall, och
varje möjligt utfall är lika sannolikt!

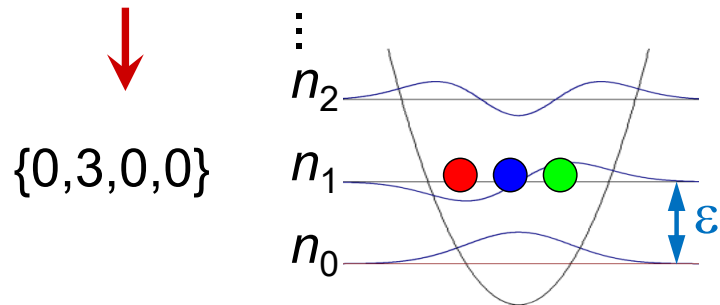


Olika permutationer av
samma konfiguration

De mest sannolika konfigurationerna är de
som kan åstadkommas på flest antal sätt!

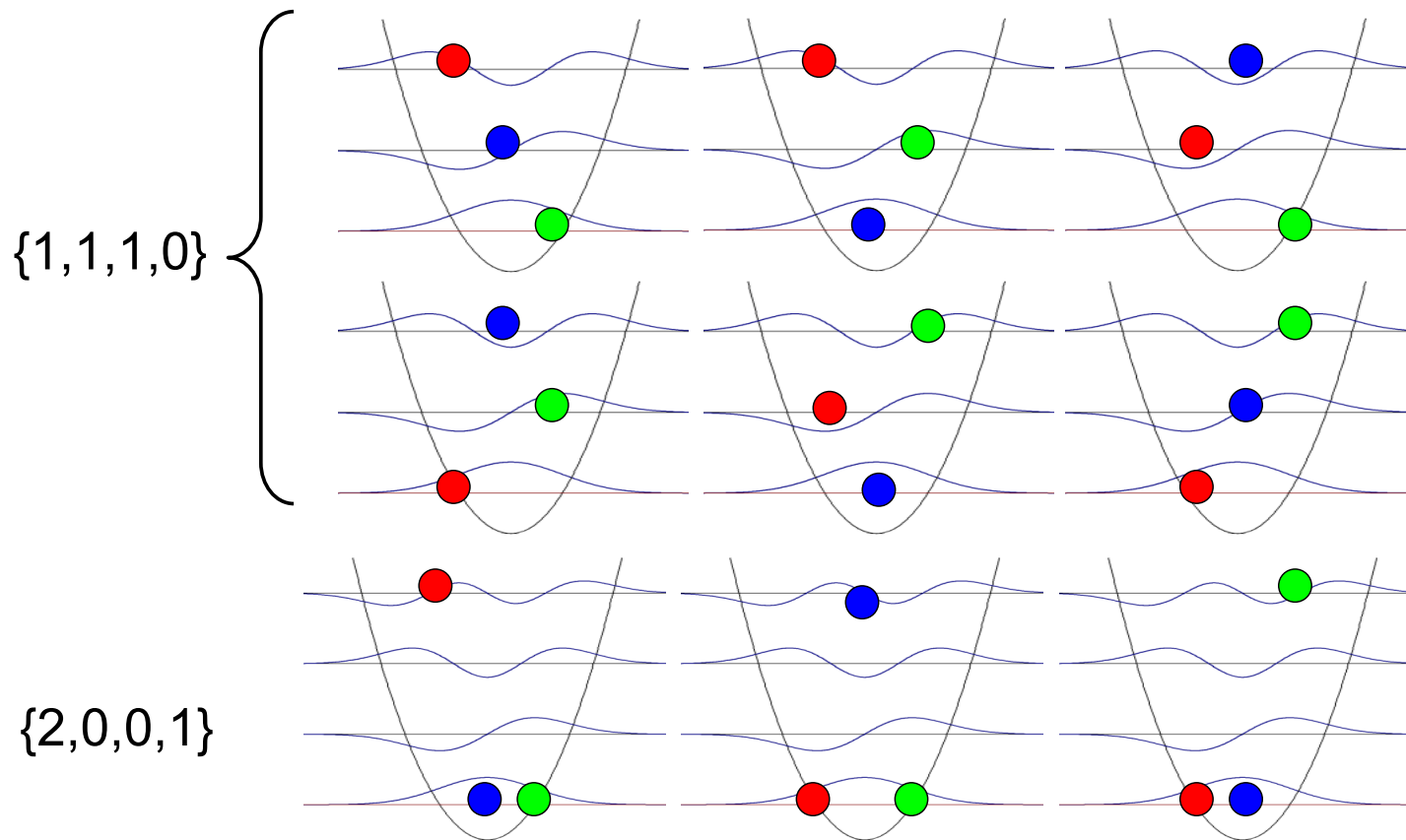
Fördelning mellan energitillstånd

Konfigurationer $\{n_0, n_1, n_2, n_3\}$



Antag att vi har **tre energikvanta** ε att fördela mellan **tre harmoniska oscillatorer** (ignorera nollpunktsenergin just nu...)

Totalt 10 möjliga sätt att fördela energin, vart och ett av dessa är lika sannolikt!



Ett makrotillstånd:
energin är 3ε .

10 mikrotillstånd:
energin är fördelad
på olika sätt.

Konfigurationen
 $\{1,1,1,0\}$ är mest
sannolik; den kan
åstadkommas på
flest antal sätt!

Boltzmannfördelning

En godtycklig konfiguration $\{n_0, n_1, n_2, n_3, \dots\}$ med N partiklar kan åstadkommas på W olika sätt:

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots}$$

W = 'weight function', antalet permutationer i en konfiguration.

Sannolikheten att hitta systemet i en given konfiguration W ges av

$$P_{W'} = \frac{W'}{\sum_i W_i}$$

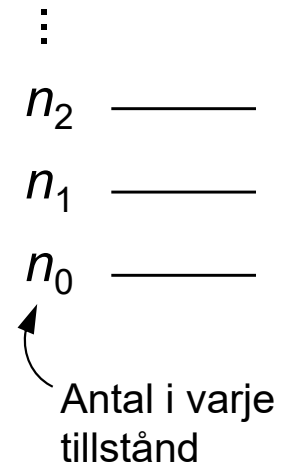
Den konfiguration som har störst vikt (flest permutationer) är mest sannolik!

Den konfiguration $\{n_0, n_1, n_2, n_3, \dots\}$ som maximerar W och samtidigt uppfyller

$$\sum_i n_i = N \quad \text{och} \quad \sum_i \varepsilon_i n_i = E$$

beskriver det mest sannolika tillståndet. Populationerna vid detta tillstånd (störst W) är **Boltzmannfördelade**:

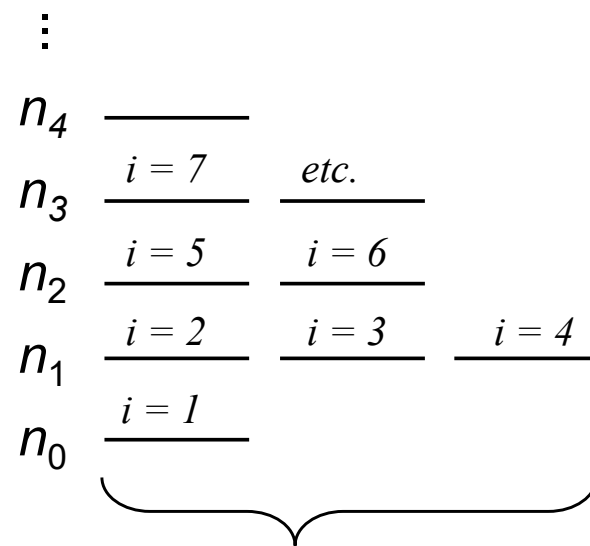
$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad q = \text{molekylär partitionsfunktion}$$



Boltzmannfördelningen

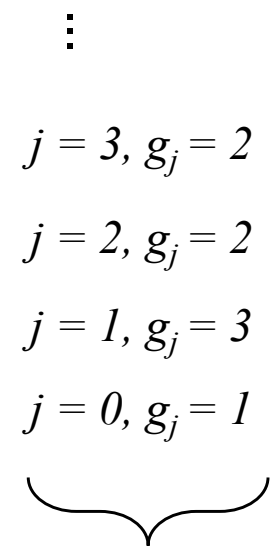
Energien för det lägsta tillståndet sätts *alltid* till noll: $\varepsilon_0 = 0$

Två principer för att hantera degenererade energinivåer



Räkna tillstånd:

$$q = \sum_{\text{tillstånd } i} e^{-\beta \varepsilon_i}$$



Räkna energinivåer:

$$q = \sum_{\text{nivåer } j} g_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$

Degenerationen på nivå j

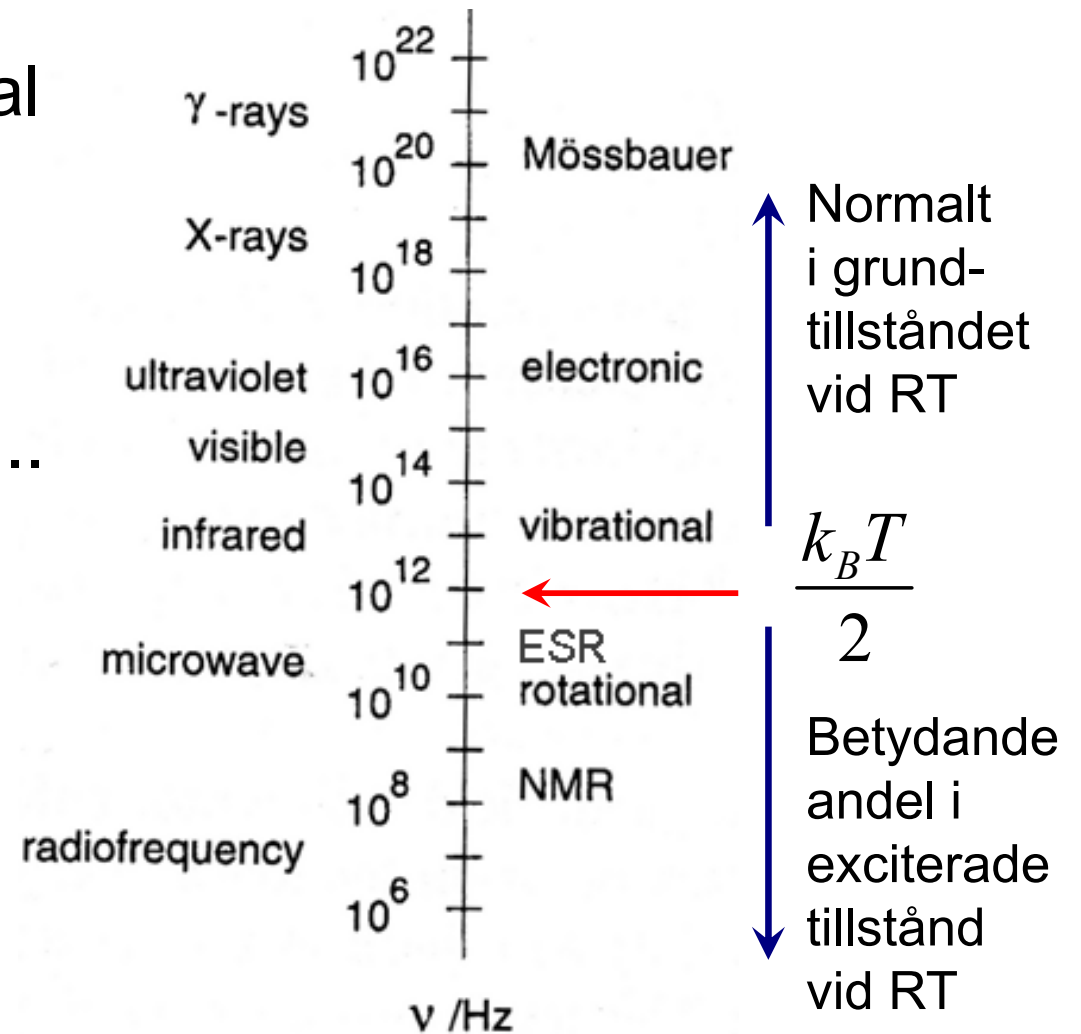
Ekvipartitionsprincipen

Varje frihetsgrad har i medeltal
den termiska energin $k_B T/2$

frihetsgrad $\approx$ rörelsesätt, ex.
vibration, rotation, translation...

$$\left. \begin{array}{l} E = k_B T \\ E = h\nu \end{array} \right\} \Rightarrow \nu = \frac{k_B T}{h} =$$

$$= \{T = 300\text{K}\} \approx 10^{12} \text{ Hz}$$

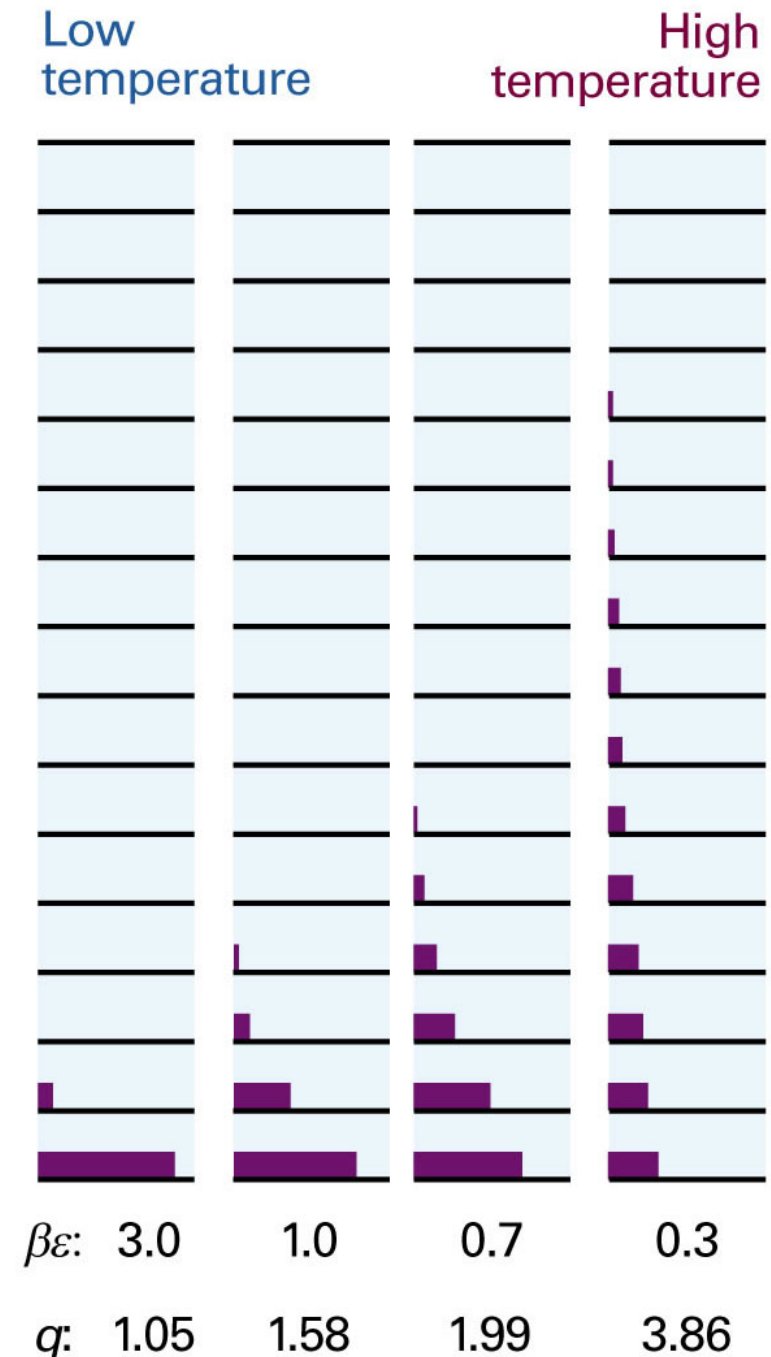


Fördelning vid olika temperaturer

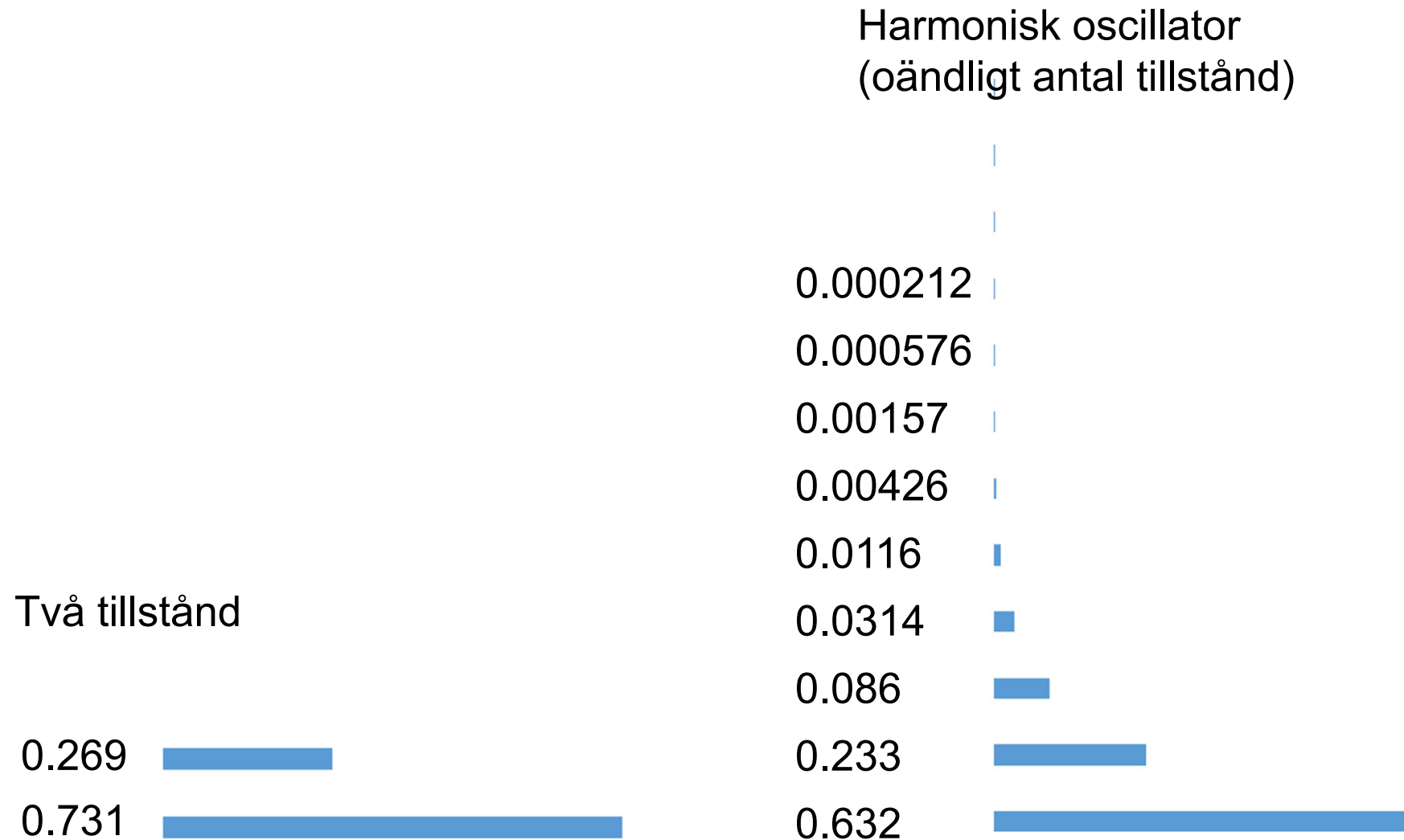
Den molekylära partitionsfunktionen

$$q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = \sum_i e^{-\varepsilon_i / kT}$$

är ett mått på antalet (termiskt) tillgängliga tillstånd vid en given temperatur.

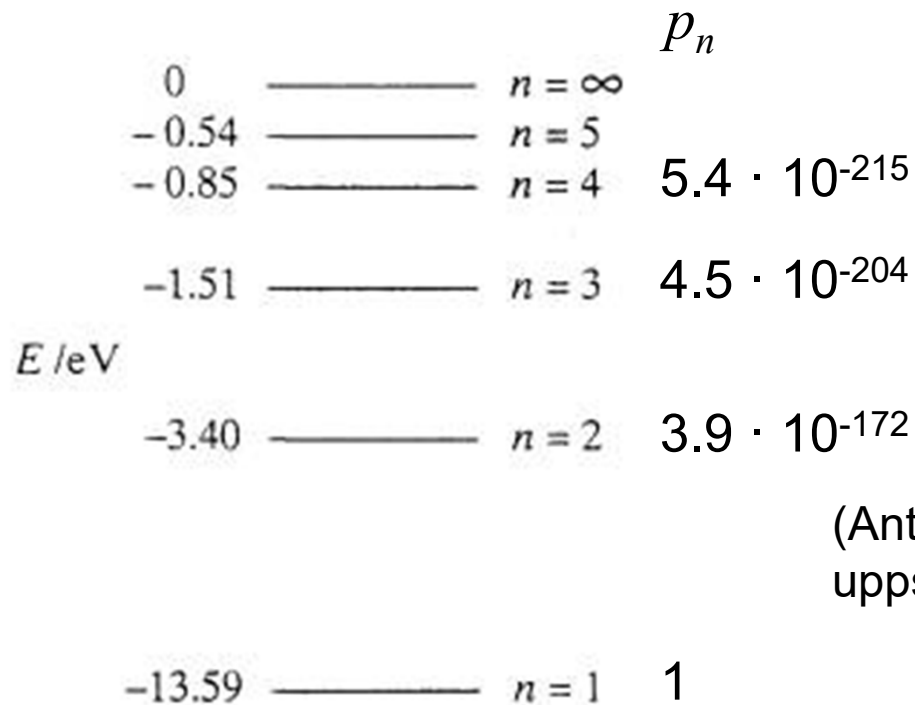


Fördelningar vid $\varepsilon = kT = 1/\beta$



Elektron- och IR-spektroskopi

Populationer i väteatomen
vid rumstemperatur.

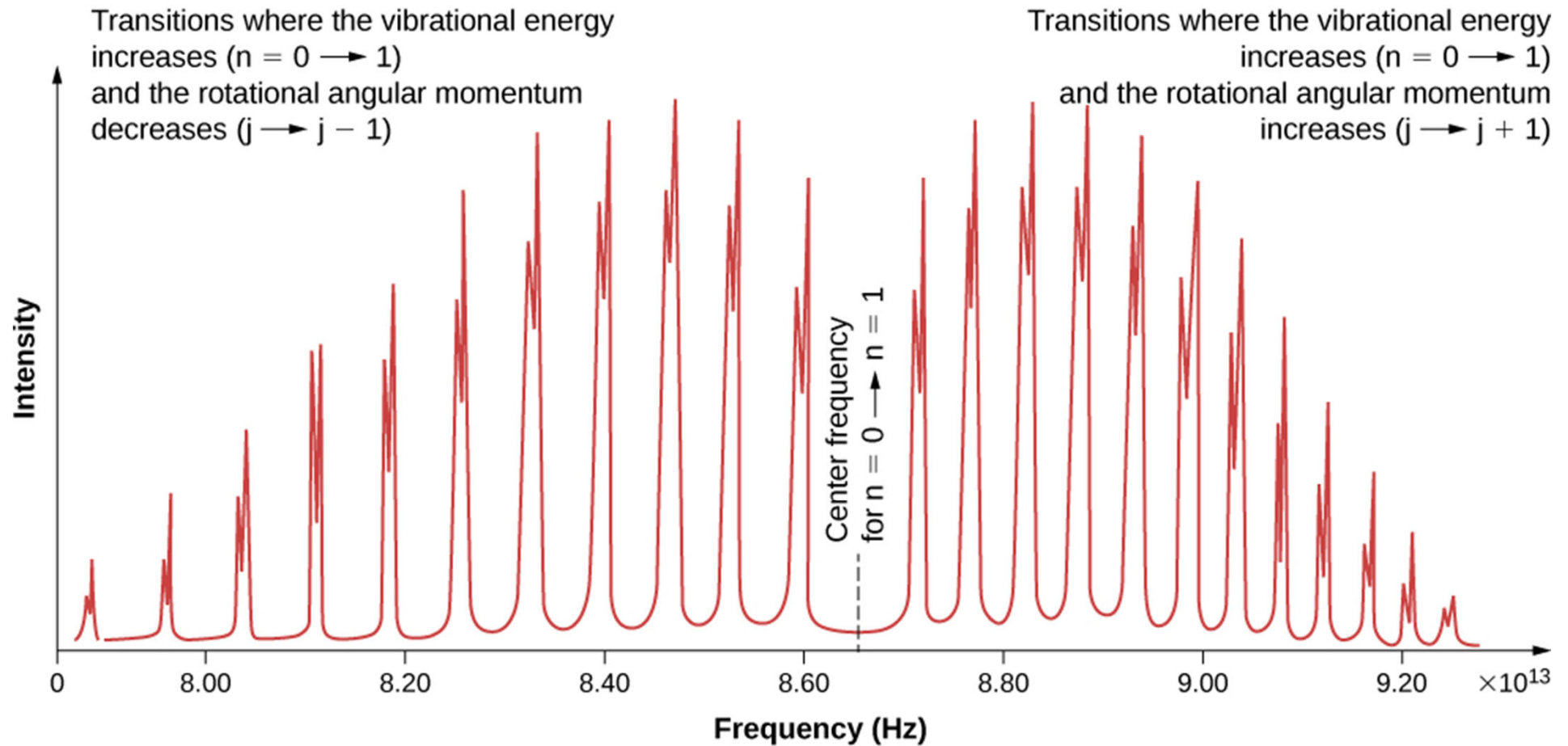


(Antalet atomer i universum uppskattas till ca 10^{80})

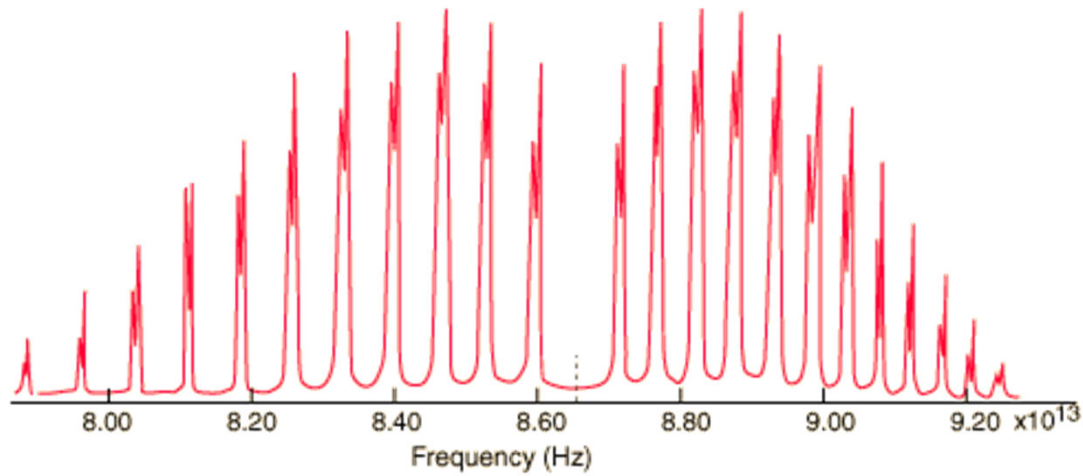
Populationer i vibrationstillstånd
vid rumstemperatur.

cm ⁻¹	λ (μm)	E (kT)	n_1 / n_0
500	20	2,4	0,091
4000	2,5	19,2	$4,5 \times 10^{-9}$

Rotationsövergångar



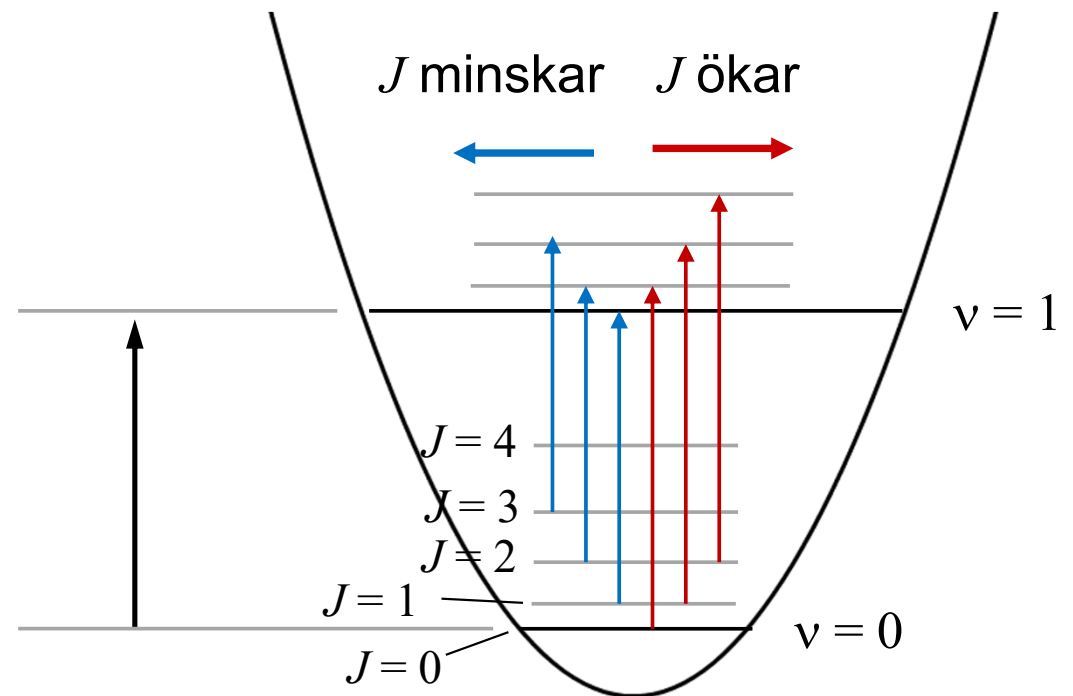
Rotationsövergångar

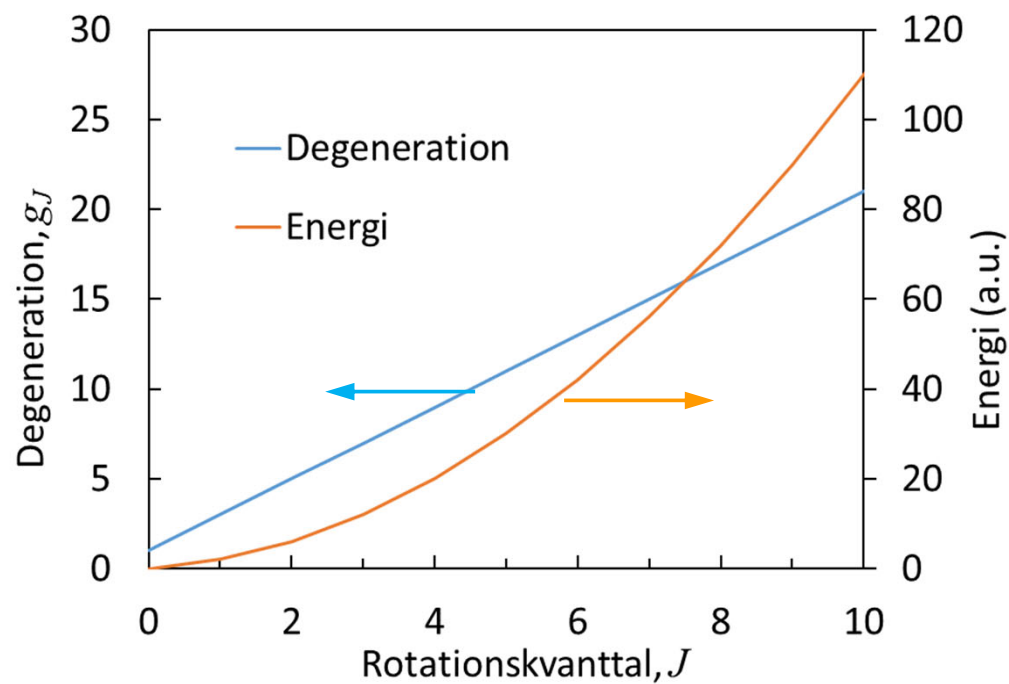


J minskar

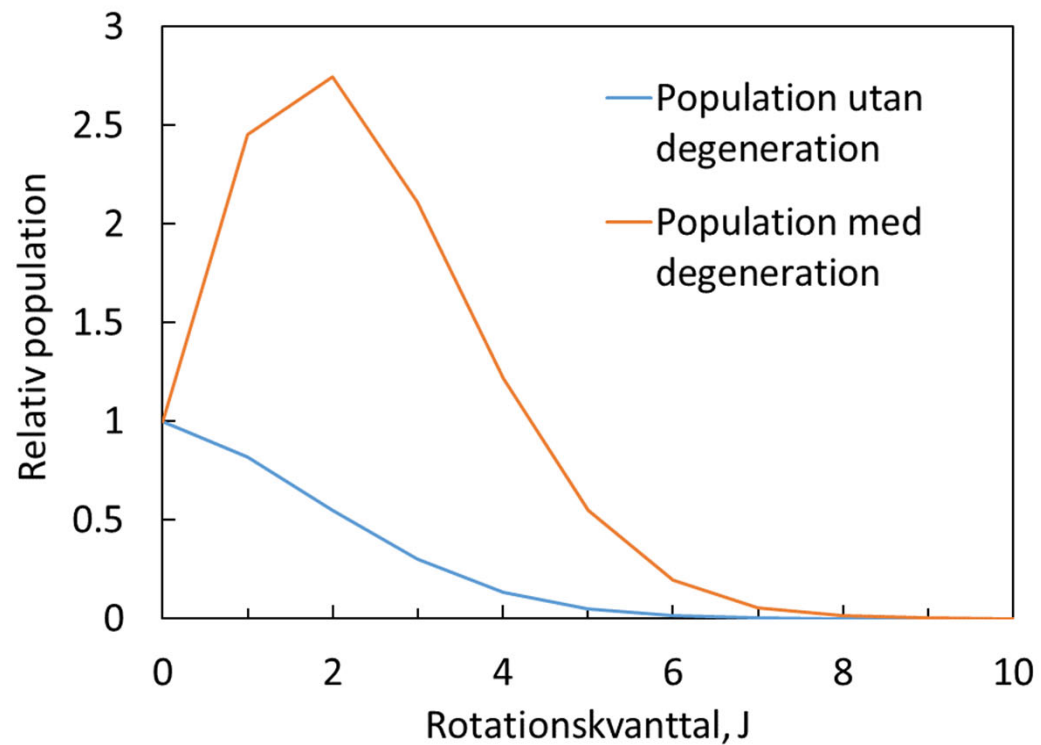


J ökar

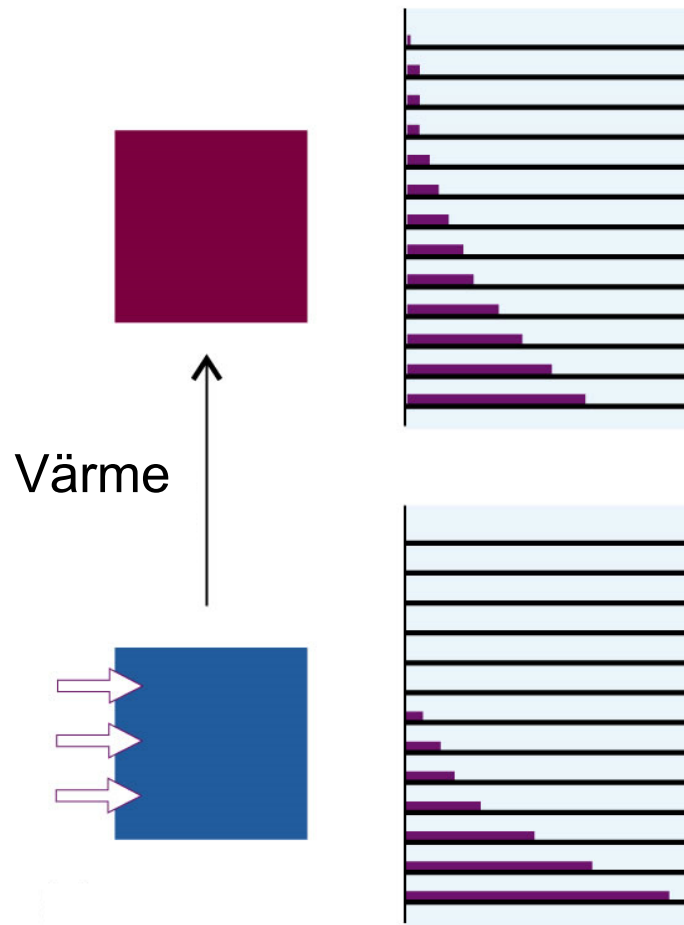




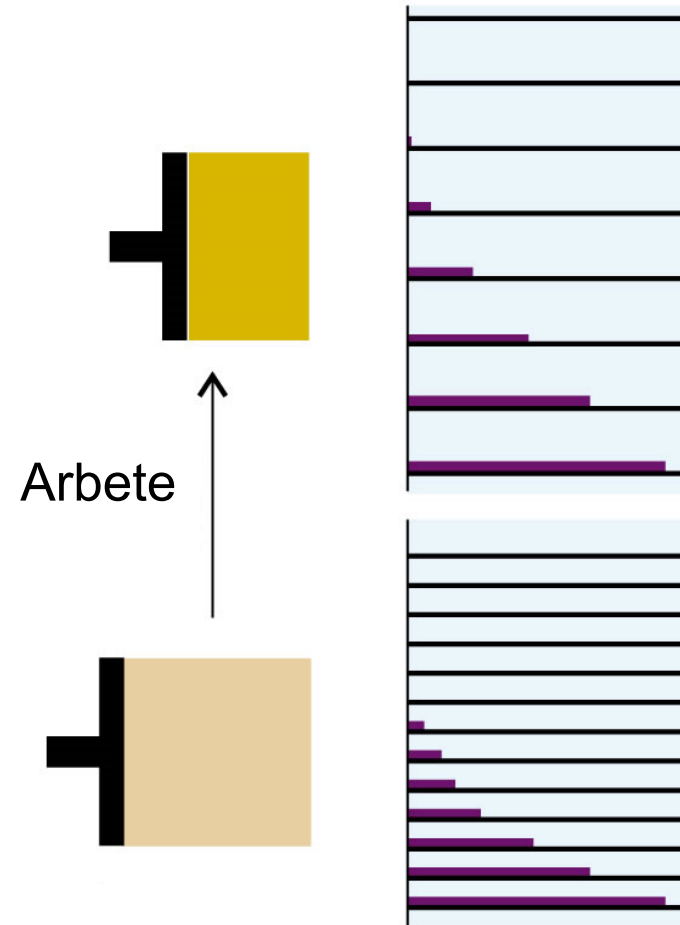
Population av energinivåer



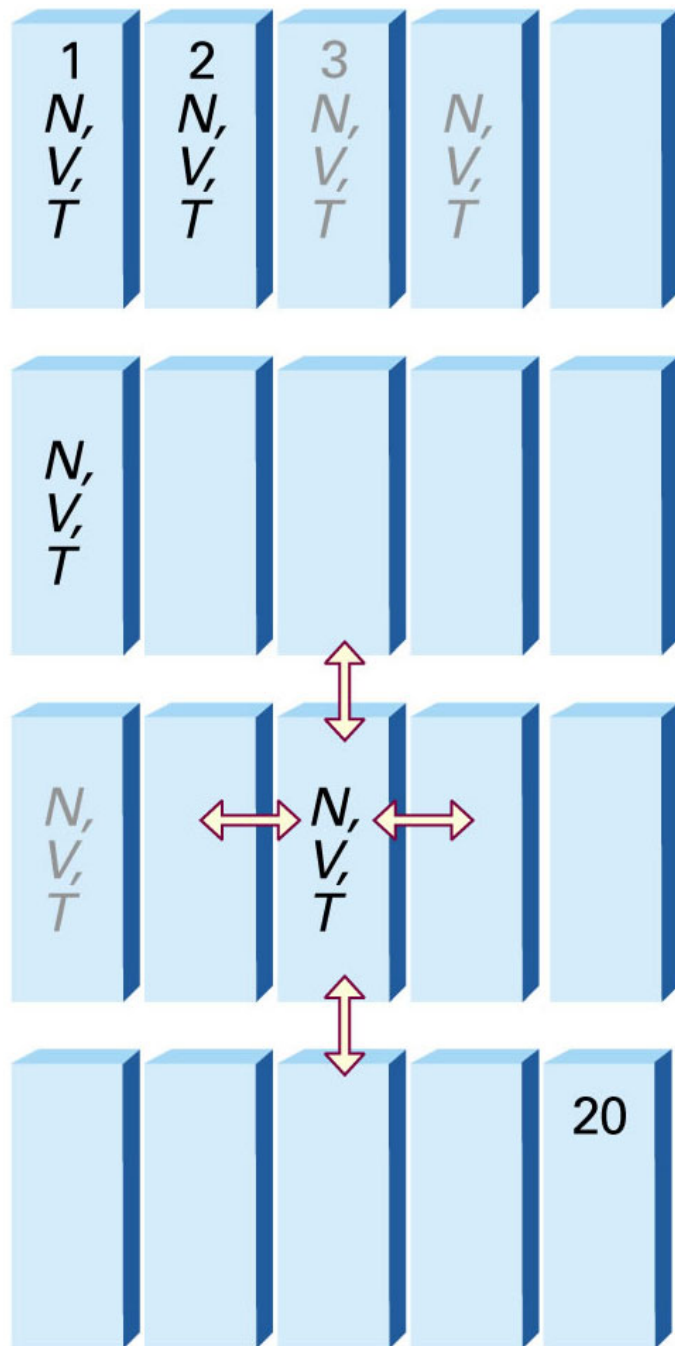
Vad händer vid yttre påverkan?



Fördelningen mellan
nivåerna ändras



Energಿನivåerna
ändras



Ensembler

En *ensemble* är ett stort antal identiskt preparerade system med samma makrotillstånd (termodynamiska tillstånd).

T.h. en *kanonisk ensemble* med 20 system. I denna kan systemen utbyta energi (som värme), men totala energin är konstant.

Utvidgning av statistisk termodynamik för växelverkande system.

Ensemble	Konstant
Mikrokanonisk	N, V, E
Kanonisk	N, V, T
Storkanonisk	μ, V, T

Särskiljbara och icke särskiljbara partiklar

- två partiklar och tre nivåer

A

$$\frac{3!}{2!0!0!} = 3$$

$$\frac{3!}{1!1!0!} = 6$$

B

$$\frac{(3+2-1)!}{(3-1)!2!} = 6$$

C

$$\frac{3!}{2!(3-2)!} = 3$$

T.ex. två olika molekyler,
kan skiljas åt och kan finnas
i samma tillstånd
– 9 möjligheter

Bosoner, ej särskiljbara,
kan vara i samma tillstånd
– 6 möjligheter

Fermioner, särskiljbara,
kan inte vara i samma tillstånd
– 3 möjligheter

Statistisk termodynamik - länk mellan kvantmekanik och termodynamik

Partitionsfunktionen innehåller all information som krävs för att beräkna termodynamiska egenskaper hos ett system med oberoende partiklar.

$$q \sim \text{'termisk vågfunktion'}$$

(Jämför med den kvantmekaniska vågfunktionen!)

Från partitionsfunktion till termodynamik

Inre energi

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

men om populationerna är Boltzmannfördelade gäller

$$\begin{aligned} \frac{n_i}{N} &= \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} \Rightarrow E = \frac{N}{q} \sum_i n_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} \Rightarrow \left/ \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \varepsilon_i} \right/ \Rightarrow \\ &\Rightarrow E = -\frac{N}{q} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{N}{q} \frac{\partial}{\partial \beta} q \end{aligned}$$

Eftersom $\varepsilon_0 = 0$ kan vi lägga till nollpunktsenergin, så att

$$U = U(0) + E = U(0) - \left(\frac{N}{q} \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V$$

Entropi

$$S = k \ln W = \frac{U - U(0)}{T} + Nk \ln q$$

Tryck

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Värmekapacitet

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -k\beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V$$

$$\left(\frac{d}{dT} = \frac{d\beta}{dT} \frac{1}{d\beta} = -\frac{1}{kT^2} \frac{d}{d\beta} = -k\beta^2 \frac{d}{d\beta} \right)$$