

Sammanfattning av Gunnar Ohléns bok *Statistisk Termodynamik*.

## 1 Boltzmannfaktorn

Vi tänker oss ett kvantssystem som är i termisk kontakt med en värmereservoar med temperaturen  $\mathbf{T}$ , tillsammans bildar dem ett isolerat system. Kvantssystemet är t.ex. en kvantbrunn med 1 elektron i.

Då kvantssystemet hela tiden får *termiska stötar* från värmereservoaren kommer systemet att hoppa mellan olika **energinivåer**. Vi kan därför endast beräkna sannolikheter för på vilken energinivå kvantssystemet befinner sig. Vi vet att varje kvanttillstånd är **lika sannolikt**, men för vissa kvanttillstånd finns det flera olika tillstånd för det totala systemet och därav har de högre sannolikhet. För det sammansatta systemet:

$$\Omega_{total}(U_{total}) = \Omega_{reservoar}(U_{reservoar}) \cdot \Omega_{kvantsystem}(E_n)$$

$$P_n = K \cdot \Omega_{total} = K \cdot \Omega_{reservoar}(U_{total} - E_n)$$

$$U_{total} = U_{reservoar} + E_n = \text{konstant}$$

I steg två sätter vi  $\Omega_{kvantsystem} = 1$  då vi söker ett visst tillstånd.  $P_n$  står för sannolikheten i tillstånd  $n$  och  $K$  är en konstant.

Vi förutsätter att  $\mathbf{U}_{reservoar} \gg \mathbf{E}_n$  och beräknar sannolikheten genom att logaritmera och sedan serieutveckla:

$$\begin{aligned} \ln(P_n) &= \ln(K) + \ln(\Omega_{reservoar}(U - E_n)) \\ &= \ln(K) + \ln(\Omega_{reservoar}(U)) - E_n \frac{\delta \ln(\Omega(U))}{\delta U} \\ &= \ln(K) + \ln(\Omega_{reservoar}(U)) - E_n \frac{1}{kT} \end{aligned}$$

Serieutvecklingen är någon form av magi och det sista steget använder sig av  $\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{T}} = \frac{\delta \mathbf{S}}{\delta \mathbf{U}} = \frac{\delta(\mathbf{k} \cdot \ln(\Omega))}{\delta \mathbf{U}}$ . Konstanten  $K$  bestäms med att  $\sum_n P_n = 1$ . För att uppfylla kravet att summan av sannolikheten är 1 införs:

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} \\ 1 &= \sum_n P_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_n}{kT}} \\ \Rightarrow Z &= \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \end{aligned}$$

$Z$  är känd som **tillståndssumman**. Genom att införa  $\beta = \frac{1}{kT}$  och sedan deriverar får vi:

$$\begin{aligned} \frac{\delta Z}{\delta \beta} &= \frac{\delta}{\delta \beta} \left( \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \right) \\ &= \sum_n (-E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}} \\ &= -Z \cdot \frac{1}{Z} \sum_n (-E_n) e^{-\frac{E_n}{kT}} \\ &= -Z \cdot \sum_n E_n P_n = -Z \cdot \bar{E} \\ \bar{E} &= -\frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta \beta} \end{aligned}$$

Där  $\bar{E}$  betecknar medelenergin. Formlerna kan användas till, att utifrån kvant-systemets egenskaper, beräkna makroskopiska storheter såsom **inre energin** och **värmekapaciteten**.

## 2 Rotationer hos tvåatomiga molekyler

För en tvåatomig molekyl så ger kvantmekaniken oss rotationsenergierna enligt:

$$E_n = \varepsilon n(n+1), n = 0, 1, 2, 3, ..$$

Där varje energinivå är **degenererad** med **degenerationsgraden**  $2n+1$ . Detta innebär att det finns  $(2n+1)$  st tillstånd för varje energinivå.  $\varepsilon$  är en konstant. Tillståndssumman för rotationen blir:

$$Z_{rot} = \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \cdot e^{-\frac{E_n}{kT}} = \frac{1}{\beta \varepsilon}$$

För att beräkna summan kan man titta på den graf funktionen vi summerar och räkna ut arean. Eller så använder man en integral, det gäller om  $kT \gg \varepsilon$  eller  $\beta \varepsilon \ll 1$ .

**Medelenergin** för en **molekyl** fås som **derivatan** av tillståndssumman:

$$\begin{aligned} \bar{E}_{rot} &= -\frac{1}{Z_{rot}} \frac{\delta Z_{rot}}{\delta \beta} = -\beta \varepsilon \frac{1}{-\varepsilon \beta^2} = \frac{1}{\beta} = kT \\ U_{rot} &= N \cdot \bar{E}_{rot} = NkT \\ (C_V)_{rot} &= \left( \frac{\delta U_{rot}}{\delta T} \right)_V = Nk \end{aligned}$$

$U_{rot}$  betecknar hela gasens molekylers rotationsbidrag till den **inre energin** och  $C_V$  är rotationernas bidrag till **värmekapaciteten**.

### 2.1 Frihetsgrad

Detta är en del i att beskriva molekylers frihetsgrad. Vid lägre temperaturer har molekylerna bara 3 frihetsgrader, translationsriktningarna, vid högre temperaturer tillkommer rotation, det blir 5 frihetsgrader. Vid ännu högre temperaturer kan de även börja att vibrera - 7 frihetsgrader (tror jag ;)).