

STATISTISCHE MECHANICA I

Prof. dr. N.J. Trappeniers

1979 - 1980

Van der Waals-laboratorium  
Valckenierstraat 67  
1018 XE Amsterdam.

## INHOUD

INLEIDING	1
HOOFDSTUK I. ENKELE GRONDBEGINSELEN VAN DE STATISTISCHE MECHANICA	4
I.1 Begrippen uit de klassieke mechanica	4
I.2 De hamiltoniaan en de hamiltonvergelijkingen	6
I.3 De hamiltoniaan van het één- en twee-atomige molecuul	8
I.4 De faseruimte en het theorema van Liouville	10
I.5 Grondslag van de Statistische Mechanica	13
I.6 Entropie en microtoestand	15
HOOFDSTUK II. DE BOLTZMANN-DISTRIBUTIE	17
II.1 Distributiefunctie in de $\mu$ -ruimte	17
II.2 De druk van het ideale gas en equipartitie	20
II.3 Discrete distributies	22
II.4 De boltzmanndistributie	25
II.5 Eliminatie van $\beta$ ; toestandssom van translatie	28
II.6 De barometrische hoogteverdeling	30
HOOFDSTUK III. DE SNELHEIDSVERDELING VAN MAXWELL	33
III.1 Afleiding van de snelheidsverdeling	33
III.2 Berekening van gemiddelde snelheden	35
III.3 De gemiddelde vrije-weglengte	38
HOOFDSTUK IV. DE ENTROPIE	42
IV.1 Berekening van de entropie; identificatie met de 2e hoofdwet	42
IV.2 Quanteuse correcties op de boltzmannstatistiek	45
IV.3 Gecorrigeerde boltzmannstelling; de thermodynamische functies	49
HOOFDSTUK V. TRANSPORTVERSCHIJNSELEN	54
V.1 Fenomenologische wetten	54
V.2 Botsingen op een vlak; gemiddelde spronglengte	58
V.3 Vrije-weglengte theorie van de transportverschijnselen	61
V.4 Een vergelijking met de chapman-enskog transportcoëfficiënten	67

HOOFDSTUK VI. QUANTUMSTATISTIEKEN	69
VI.1 Symmetrie van golffuncties	69
VI.2 Het aantal microtoestanden	71
VI.3 De distributiefuncties	75
VI.4 Ontaarde gassen	79
HOOFDSTUK VII. MEER-ATOMIGE MOLECULEN	85
VII.1 Algemene opmerkingen	85
VII.2 De toestandssom van rotatie en van vibratie	86
VII.3 Normaaltrillingen	93
VII.4 Thermodynamische eigenschappen van meer-atomige moleculen	95
VII.5 Het einstein- en het debyekristal	100
ENKELE FYSISCH E KONSTANTEN	103

## INLEIDING.

De statistische mechanica heeft als doel de macroscopische, fenomenologische eigenschappen van veel-deeltjes systemen zoals atomen, moleculen, ionen, electronen of zelfs fotonen, te berekenen, uitgaande van de specifieke eigenschappen van die deeltjes. In de statistische mechanica van evenwichts-eigenschappen gaat de aandacht voornamelijk uit naar de thermodynamische eigenschappen zoals die door meting kunnen worden vastgesteld. Zo zou, bij wijze van voorbeeld, de opgave kunnen zijn de entropie en soortelijke warmte te berekenen van 1 mol koolzuurgas bij 300 K en onder een druk van 2 bar. Hierbij zijn dan de benodigde gegevens: de structuur van het molecuul, in dit geval een lineaire structuur (O-C-O), de molaire massa en de moleculaire parameters nl. het traagheidsmoment en de 3 normaal-trillingsfrequenties. Daarnaast is ook de kennis van de inwendige eigenschappen van het systeem van groot belang. Zo bijvoorbeeld de vraag naar de snelheidsverdeling d.w.z. hoeveel deeltjes hebben een snelheid in een bepaald snelheidsinterval? Verder, wat is de gemiddelde snelheid van de deeltjes voor een gegeven evenwichtssysteem? Van de drie agregatietoestanden leent de gasfase zich het gemakkelijkst voor een statistisch mechanische berekening. De deeltjes hebben gemiddeld een grote afstand tot elkaar waardoor de rol van de wisselwerking tussen de deeltjes betrekkelijk gering is en de structuur van het gas vrijwel volkomen chaotisch. Het gedrag van gassen is daarom zeer uniform en in eerste instantie onafhankelijk van de beschouwde molecuulsoort. De meest eenvoudige situatie is die van het verdunde gas, waarbij de wisselwerkingen volledig kunnen worden verwaarloosd. Men spreekt dan van een "ideaal gas" dat het onderwerp van studie zal zijn in deze 1<sup>e</sup>ronde statistische mechanica. Systemen met interacties zoals verdichte gassen, vloeistoffen of vaste stoffen zullen behandeld worden in de 2<sup>e</sup>ronde.

Het uitgangspunt van de statistische mechanica is een beschrijving van het veel deeltjes systeem op basis van de klassieke mechanica van bewegende deeltjes. Daartoe worden deze deeltjes, b.v. atomen of moleculen, voorgesteld door een eenvoudig mechanisch model. Zo wordt het atoom in eerste instantie opgevat als een puntmassa, d.w.z. de structuur van het atoom wordt verwaarloosd en de massa ervan geconcentreerd gedacht in het zwaartepunt. Een twee-atomig molecuul, b.v. H<sub>2</sub>, wordt voorgesteld door twee stargebonden puntmassa's in een z.g. halter-model. Voor sommige toepassingen wordt het molecuul ook wel beschreven als een harde bol. Het dynamische gedrag van de deeltjes is dan, in principe, vastgelegd door het oplossen van de klassieke bewegingsvergelijkingen volgens het Newton-of Hamilton-formalisme. Dit zou leiden tot een volledige beschrijving van de baan van ieder deeltje in de ruimte als functie van de tijd. Wil men bovendien de interactie tussen de deeltjes in rekening brengen dan moet ook deze in een vereenvoudigde vorm worden gebracht, b.v. als een twee-deeltjes interactie-potentiaal van het Lennard-Jones (6-12) type.

Het is zonder meer in te zien dat een dergelijke, zuiver mechanische, behandeling van het veel-deeltjes systeem praktisch onuitvoerbaar is en ook trouwens weinig zin zou hebben. In de eerste plaats is het onmogelijk om gigantische aantallen bewegingsvergelijkingen op te lossen. Zo behoren bij een typisch systeem van  $1 \text{ cm}^3$  ideaal gas bij 300 K en 1 bar ca  $10^{19}$  vergelijkingen. Alleen al het registreren van de uitgangsposities en snelheden van de deeltjes, dit zijn nl. de benodigde integratieconstanten in de wet van Newton, zou met een ultra-snelle machine die een miljoen aanslagen per seconde maakt nog ongeveer een miljoen jaren duren. In de tweede plaats zou de verkregen informatie onvoorstelbaar gedetailleerd zijn en vervat blijven in mechanische variabelen als coördinaten, snelheden en tijd. Hiermee is dan nog geen uitspraak gegeven over de meetbare thermodynamische eigenschappen als entropie, soortelijke warmte etc.. Het is dan ook duidelijk dat een statistische rekenmethode ontwikkeld moet worden die een brug slaat tussen de mechanica van atomaire deeltjes en de macroscopische, thermodynamische eigenschappen van systemen.

De ontwikkeling van de quantum-mechanica heeft in dit patroon een verandering gebracht in zoverre dat de klassieke bewegingsvergelijkingen vervangen worden door een beschrijving in termen van golffuncties. De noodzaak van een statistische methode blijft echter onveranderd.

Sinds 1956 worden statistische gegevens ook verkregen uit moleculaire dynamische berekeningen in de vorm van computersimulaties aan systemen van  $10^2$ - $10^3$  deeltjes. Bij zo'n computersimulatie worden de bewegingsvergelijkingen voor al deze deeltjes op klassieke wijze opgelost, zodat men de posities en snelheden van de deeltjes over een bepaald tijdsinterval (aantal botsingen) kent. Uit deze gegevens worden macroscopische grootheden bepaald.

De statistische mechanica van niet-evenwichtseigenschappen richt zich op de berekening van de transportverschijnselen van veel-deeltjes systemen. Deze uiten zich in eigenschappen als viscositeit, warmtegeleiding en diffusie. De statistische procedure is in dit geval aanmerkelijk meer gecompliceerd omdat de diverse fysische grootheden, buiten evenwicht, een expliciete tijdsafhankelijkheid vertonen. In deze 1e-ronde statistische mechanica zal alleen de eenvoudigste benadering nl. de vrije-weglengte-theorie van ideale gassen, behandeld worden.

Historisch gezien is de statistische mechanica voortgekomen uit de kinetische gastheorie. Reeds kort nadat Boyle in 1662 de eerste kwantitatieve meetresultaten over de compressibiliteit van gassen had gepubliceerd, formuleerde Hooke, in 1668, de kinetische gashypothese: het gas wordt verondersteld te bestaan uit deeltjes (atomen of moleculen) die een snelle, maar volkomen chaotische beweging uitvoeren. Op grond hiervan konden een aantal fysische eigenschappen van gassen kwalitatief verklaard worden. Pas in 1738 echter gaf D. Bernoulli de eerste theoretische afleiding van de wet van Boyle, hierbij gebruik makend van de inmiddels

verschenen mechanica leer van Newton (1718). In de 19e eeuw, voornamelijk in de periode 1860-1870 werd de wiskundige structuur van de kinetische gastheorie uitgebouwd door Clausius, C. Maxwell en voornamelijk door L. Boltzmann. Deze laatste legde in 1872 eveneens de grondslag voor de kinetische transport-theorie met de beroemde boltzmannvergelijking. Omstreeks de eeuwwisseling kon W. Gibbs de grondslagen van de theorie aanmerkelijk uitbreiden door de introductie van het ensemble formalisme. Van hem is ook afkomstig de moderne benaming "statistische mechanica" (1901). Bekende fysici als Bose, Einstein, Fermi en Dirac waren verantwoordelijk voor de ontwikkeling van de quantum statistieken. In de laatste 50 jaar zijn belangrijke vorderingen gemaakt op verschillende terreinen van de statistische mechanica: de studie van gecomprimeerde gassen en vloeistoffen, de quantum vloeistoffen bij lage temperaturen, de eigenschappen van vaste stoffen, speciaal Ising model theorieën, kritische verschijnselen etc.. Enkele markante onderzoekers uit deze periode mogen hier nog genoemd worden: P. Ehrenfest, Fowler, Kirkwood, Mayer, Onsager, Uhlenbeck, Bogoliubov, Kubo.

# I. ENKELE GRONDBEGINSELEN VAN DE STATISTISCHE MECHANICA

## I.1. Begrippen uit de klassieke mechanica

In de inleiding is reeds vermeld dat het meest eenvoudige model voor een atoom of molecuul bestaat in de verwaarlozing van de ruimtelijke structuur van het deeltje. Dit wordt dan gereduceerd tot een punt waarvan de positie in een coördinatenstelsel wordt vastgelegd door drie coördinaten: het punt heeft 3 vrijheidsgraden. In vele gevallen is een rechthoekig Cartesiaans assenstelsel  $0, x, y, z$  het meest geschikt (fig. 1). De drie cartesische coördinaten  $x, y, z$ , definiëren dan de

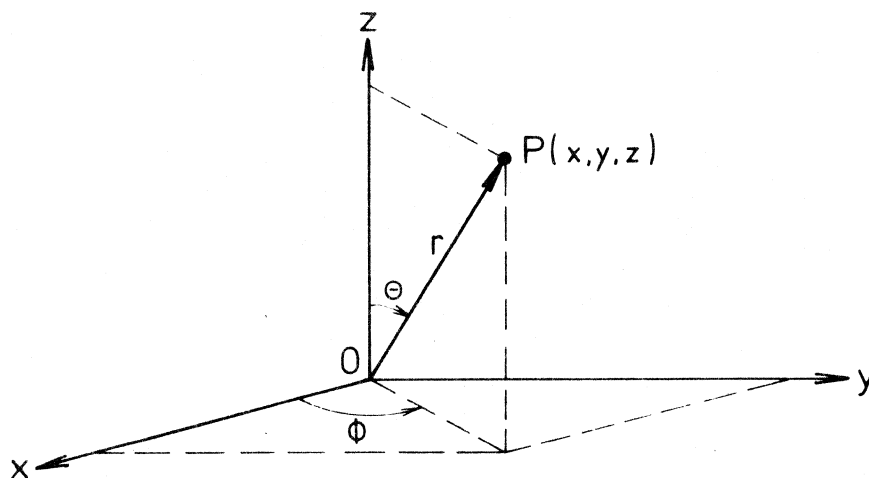


Fig. 1

componenten van de plaatsvector  $\vec{r}$

$$\vec{r} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} \quad , \quad (1.1)$$

waarbij  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$  en  $\vec{k}$  eenheidsvectoren zijn. Soms zijn polaire coördinaten meer geschikt voor een specifiek probleem; dit zijn: de lengte  $r$  van de plaatsvector, de poolhoek  $\theta$  en het azimuth  $\phi$  (fig. 1). Tussen beide coördinatenstelsels bestaat het verband:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad . \quad (1.2)$$

De beweging van het punt als functie van de tijd,  $t$ , wordt uitgedrukt in een snelheidsvector  $\vec{v}$  gedefinieerd als:

$$\vec{v} = \dot{\vec{r}} = \dot{x}\vec{i} + \dot{y}\vec{j} + \dot{z}\vec{k} \quad . \quad (1.3)$$

De punt boven een symbool (fluxie) geeft aan differentiatie naar de tijd. Bij verandering van  $\vec{v}$  ontstaat een versnellingsvector  $\vec{a}$ :

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = \ddot{\vec{r}} = \ddot{x}\vec{i} + \ddot{y}\vec{j} + \ddot{z}\vec{k} \quad . \quad (1.4)$$

Deze begrippen vormen de basis van de kinematica. De vraag naar de oorzaak van de beweging wordt beantwoord door de wetten van Newton die als postulaat worden aanvaard.

1. Een deeltje beweegt met constante snelheid  $\vec{v}$  tenzij een kracht  $\vec{F}$  op het deeltje inwerkt.
2. De kracht  $\vec{F}$  geeft het deeltje een versnelling  $\vec{a}$  die evenredig is met de kracht. De evenredigheidsfactor is onafhankelijk van de kracht en de tijd en dus een eigenschap van het deeltje zelf die massa,  $m$ , wordt genoemd:

$$\vec{F} = m \vec{a} = m \ddot{\vec{r}} \text{ of } F_x = m\ddot{x}, F_y = m\ddot{y}, F_z = m\ddot{z} \quad . \quad (1.5a)$$

Het deeltje wordt dus beschreven als een puntmassa met 3 vrijheidsgraden. Alternatieve schrijfwijzen van (1.5a) zijn:

$$\vec{F} = m \dot{\vec{v}} \quad , \quad (1.5b)$$

of met de definitie van de lineaire impuls:

$$\vec{p} = m \vec{v} \text{ volgt } \vec{F} = \dot{\vec{p}} \quad . \quad (1.5c)$$

Noteer dat de wet van Newton (1.5a) bestaat uit 3 differentiaalvergelijkingen van de 2e orde. De integratie van deze bewegingsvergelijkingen resulteert in een uitdrukking voor de plaatsvector als functie van de tijd  $\vec{r} = \vec{r}(t)$  d.w.z. de baan die het deeltje beschrijft. Hiertoe zijn vereist  $2 \times 3 = 6$  integratieconstanten. Dit kunnen zijn de coördinaten en snelheidscomponenten ten tijde  $t = 0$ . Men zegt ook dat deze 6 beginvoorwaarden de mechanische toestand van het deeltje vastleggen.

Stel dat een kracht  $\vec{F}$  gedurende een infinitesimale tijd  $\delta t$  werkt op de puntmassa  $m$ , die daarbij een verplaatsing  $\delta \vec{r}$  ondergaat. De kracht verricht dan arbeid

$$\vec{F} \cdot \delta \vec{r} = F_x \delta x + F_y \delta y + F_z \delta z \quad . \quad (1.6)$$

Deze uitdrukking voor de arbeid kan m.b.v. (1.5a) als volgt worden omgewerkt:

$$\vec{F} \cdot \delta \vec{r} = m \ddot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{r}} \delta t = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{r}} \right) \delta t \equiv \delta T. \quad (1.7)$$

Hieruit blijkt dat de elementaire arbeid een exacte differentiaal is van de functie  $T$

$$T = \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{r}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad , \quad (1.8)$$

die de kinetische energie van het deeltje wordt genoemd; of ook: de verandering in  $T$  is gelijk aan de arbeid verricht door  $\vec{F}$ .

In vele problemen van de fysica hangt de kracht op het deeltje alleen af van de positie van het deeltje in het krachtenveld d.w.z.

$$\vec{F} = F(\vec{r}) \quad . \quad (1.9)$$

Men zegt dat het krachtenveld conservatief is omdat de arbeid  $F(\vec{r}) \cdot \delta \vec{r}$  slechts afhangt van de positievector  $\vec{r}$  en dus voor een gesloten baan 0 wordt:  $\oint \vec{F} \cdot \delta \vec{r} = 0$ .



Dit is het geval voor z.g. centrale krachten zoals: gravitatie-, coulomb-, dispersiekrachten maar niet voor wrijvingskrachten. Als (1.9) geldt kan een functie  $V(r)$ , de potentiële energie, gedefinieerd worden zodanig dat:

$$\vec{F} \cdot \delta \vec{r} = - \delta V(\vec{r}) \quad . \quad (1.10)$$

De verrichtte arbeid is gelijk aan de afname van de potentiële energie. Voor een conservatief krachtenveld volgt uit (1.7) en (1.10)

$$\vec{F} \cdot \delta \vec{r} = \delta T ; \vec{F} \cdot \delta \vec{r} = -\delta V; \text{ dus } \delta(T+V) = 0. \quad (1.11)$$

Of ook:

$$T + V = E = \text{constant} \quad , \quad (1.12)$$

waarbij E de totale energie van het deeltje is. Vgl. (1.12) brengt tot uitdrukking het principe van behoud van mechanische energie: E is een constante van beweging.

## I.2. De hamiltoniaan en de hamiltonvergelijkingen.

In I.1. is het één-atomig deeltje voorgesteld als een puntmassa met 3 vrijheidsgraden. Als model voor een twee-atomig molecuul kan men twee, door chemische bindingskrachten aan elkaar gebonden puntmassa's gebruiken. Dit is het z.g. haltermodel dat dus  $2 \times 3 = 6$  vrijheidsgraden heeft. In analogie hiermee zal het veel-atomige molecuul bestaande uit n atomen, kunnen worden voorgesteld door een model van n gebonden puntmassa's met  $3n = s$  vrijheidsgraden. Als men nu een fysisch systeem beschouwt met N identieke deeltjes dan is het totaal aantal vrijheidsgraden  $N_s = 3nN = f$ .

In de formulering van het mechanische probleem van een dergelijk systeem is het voordelig de keuze van het coördinatenstelsel uit te stellen tot gebleken is welk stelsel (cartesiaans, polair, elliptisch, cilindrisch) het meest geschikt is. Men formuleert daarom het probleem in gegeneraliseerde coördinaten van Lagrange. Dit zijn de onafhankelijke coördinaten, uitgedrukt in een willekeurig coördinatenstelsel, die nodig zijn om alle vrijheidsgraden van het systeem vast te leggen. Ze worden aangegeven met het symbool q. De notatie is als volgt:

$$\begin{aligned} \text{lagrange-coördinaten voor 1 deeltje} & : q_1, q_2, \dots, q_s \equiv \vec{q} \\ \text{lagrange-coördinaten voor N deeltjes} & : q_1 \dots q_i \dots q_f \equiv \vec{q}^N \end{aligned} \quad (1.13)$$

Men stelle zich  $\vec{q}$  en  $\vec{q}^N$  voor als multi-dimensionale plaatsvectoren met respectievelijk s en f componenten. (in het vervolg zal de  $\rightarrow$  op  $\vec{q}$  en  $\vec{q}^N$  weggelaten worden).

Men neemt verder ook aan dat er geen niet-integreerbare relaties bestaan tussen de  $\delta q_1 \dots \delta q_f$ : dit is het geval voor het z.g. holonome systeem.

In (1.8) werd de kinetische energie T van de puntmassa gedefinieerd in cart. coördinaten. Zoek nu een uitdrukking voor de kinetische energie van het N deeltjes systeem in termen van generaliseerde coördinaten. Noteer dat voor een willekeurige puntmassa,  $\ell$ , van het systeem de 3 cart. coördinaten  $x_\ell, y_\ell$  en  $z_\ell$

kunnen worden uitgedrukt in de  $q$  coördinaten door middel van 3 coördinaten-transformatie relaties (als voorbeeld zie (1.2)):

$$x_\ell = x_\ell (q_1 \dots q_f) ; y_\ell = y_\ell (q_1 \dots q_f) ; z_\ell = z_\ell (q_1 \dots q_f) . \quad (1.14)$$

Ook de cart. snelheidscoördinaten van  $\ell$  kunnen in  $q$  coördinaten worden uitgedrukt door partiële differentiatie:

$$\begin{aligned} \dot{x}_\ell &= \frac{\partial x_\ell}{\partial q_1} \dot{q}_1 + \frac{\partial x_\ell}{\partial q_2} \dot{q}_2 + \dots + \frac{\partial x_\ell}{\partial q_i} \dot{q}_i + \dots + \frac{\partial x_\ell}{\partial q_f} \dot{q}_f \\ \dot{y}_\ell &= \frac{\partial y_\ell}{\partial q_1} \dot{q}_1 + \dots \\ \dot{z}_\ell &= \frac{\partial z_\ell}{\partial q_1} \dot{q}_1 + \dots , \end{aligned} \quad (1.15)$$

waarin de differentiaalquotienten  $\frac{\partial x_\ell}{\partial q_i} \dots$  als functie van  $q_1 \dots q_f$  kunnen worden berekend d.m.v. (1.14). De index  $i$  duidt een willekeurige vrijheidsgraad  $q$  aan.

De totale kinetische energie van het systeem is volgens (1.8) en met gebruikmaking van (1.5) te schrijven als:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^{nN} m (\dot{x}_\ell^2 + \dot{y}_\ell^2 + \dot{z}_\ell^2) = \sum_{i,j} a_{ij}(q_1 \dots q_f) \dot{q}_i \dot{q}_j \\ &= T(q_1 \dots q_f, \dot{q}_1 \dots \dot{q}_f) = T(q^N, \dot{q}^N) , \end{aligned} \quad (1.16)$$

waarmee, in principe, het gestelde doel bereikt is.

Beperkt men zich nu tot een conservatief, holonoom, systeem dan kan men een gegeneraliseerde impuls,  $p_i$ , definiëren volgens:

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} . \quad (1.17)$$

Men zegt dat  $p_i$  canoniek met  $q_i$  geconjugeerd is.

Noteer dat toepassing van de definitie (1.17) op een puntmassa met  $q_1 = x$ ,  $q_2 = y$ ,  $q_3 = z$  oplevert:

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1} = \partial \left[ \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \right] / \partial \dot{x} = m \dot{x} \\ p_2 &= \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_2} = \partial \left[ \quad \quad \quad \right] / \partial \dot{y} = m \dot{y} \\ p_3 &= \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_3} = \partial \left[ \quad \quad \quad \right] / \partial \dot{z} = m \dot{z} \end{aligned} \quad (1.18)$$

in overeenstemming met de elementaire definitie (1.5c).

Door toepassing van (1.16) volgt nu ook dat:

$$p_i = 2 \sum_j a_{ij} \dot{q}_j = p_i(q^N, \dot{q}^N) . \quad (1.19)$$

Omgekeerd valt hieruit af te leiden dat de gegeneraliseerde snelheden  $\dot{q}_i$  kunnen uitgedrukt worden in de vorm:

$$\dot{q}_i = \dot{q}_i(q^N, p^N) . \quad (1.20)$$

Door substitutie in (1.16) volgt uiteindelijk dat T te schrijven is als functie van de  $q_i$  en de  $p_i$

$$T = T(q^N, p^N) . \quad (1.21)$$

Volgens de definitie van de potentiële energie (1.10) geldt voor een conservatief N-deeltjes systeem:

$$V = V(q^N) . \quad (1.22)$$

De totale energie van het systeem, volgens (1.12) gedefinieerd als som van de kinetische en de potentiële energie, kan nu uitgedrukt worden in  $q^N$  en  $p^N$ :

$$\begin{cases} N \text{ deeltjes: } T(q^N, p^N) + V(q^N) = H(q^N, p^N), \\ 1 \text{ deeltje : } T(q, p) + V(q) = H(q, p). \end{cases} \quad (1.23)$$

De functie H, d.w.z. de mechanische energie E geschreven in  $q_i$  en  $p_i$ 's, wordt de functie van Hamilton of hamiltoniaan genoemd.

Door het invoeren van gegeneraliseerde coördinaten en geconjugeerde impulsen en gebruik makend van de hamiltoniaan is het mogelijk de bewegingsvergelijking van Newton (1.5) in een algemene, symmetrische vorm te brengen

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i , \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i . \quad (1.24)$$

(Voor het bewijs zij verwezen naar het college Lagrange- en Hamilton-formalisme). Dit zijn de beroemde bewegingsvergelijkingen van Hamilton. Zij geven aan dat per vrijheidsgraad, i, twee 1<sup>e</sup>orde differentiaalvergelijkingen optreden, waarvan de integratie de baan,  $q_i = q_i(t)$ , als functie van de tijd vastlegt. Dit vergt natuurlijk 2 integratieconstanten die kunnen worden gedefinieerd door de begincoördinaat  $q_i(0)$  en impuls  $p_i(0)$ . Voor N-deeltjes betekent dit 2f begincondities m.a.w.  $q^N$  en  $p^N$  ten tijde  $t=0$ . Wanneer dus de begintoestand van het N-deeltjes systeem ( $q^N, p^N$ ) gegeven is ligt via (1.24) de mechanische evolutie van het systeem vast. Men zegt dat ( $q^N, p^N$ ) de mechanische toestand volledig bepaalt.

### I.3. De hamiltoniaan van het één- en twee-atomige molecuul.

Hier volgen twee voorbeelden van de berekening van de hamiltonfunctie. Eerst het triviale geval van het één-atomig molecuul, zoals b.v. de edelgassen: He, Ne, Ar, Kr, Xe, voorgesteld door het model van de puntmassa. Het gas wordt ideaal verondersteld, dus zonder interacties zodat  $V \equiv 0$  en volgens (1.23):  $H(q,p) = T(q,p)$ . Kies cart. coördinaten als voorkeurstelsel en stel dus

$$q_1 = x ; q_2 = y ; q_3 = z .$$

De kinetische energie in cart. zowel als in q coördinaten luidt:

$$T = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) .$$

Hieruit volgen de impulsen, zie (1.17),  $p_x = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$  ;  $p_y = m\dot{y}$  ;  $p_z = m\dot{z}$   
 en dus ook:  $\dot{x} = \frac{p_x}{m}$  ;  $\dot{y} = \frac{p_y}{m}$  ;  $\dot{z} = \frac{p_z}{m}$  .

Substitutie in T geeft de hamiltoniaan

$$H(q,p) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (1.25)$$

Beschouw een twee-atomig molecuul voorgesteld door het haltermodel: 2 puntmassa's  $m_1$  en  $m_2$  stangebonden door de chemische binding. Voorbeeld: de gassen  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $HCl$ ,.... Het model heeft dus 6 vrijheidsgraden en gegeneraliseerde coördinaten  $q_1 \dots q_6$ .

De meest praktische beschrijving van de beweging wordt verkregen door deze te ontbinden in een translatie van het zwaartepunt met coördinaten  $x, y, z$ , een rotatie van de halter met polaire coördinaten  $\theta, \phi$  en vibratie van  $m_2$  t.o.v.  $m_1$  met coördinaat  $r$  (zie fig. 2). Maak dus de keuze:

$$q_1 = x, q_2 = y, q_3 = z, q_4 = \theta, q_5 = \phi, q_6 = r.$$

Zoek nu de transformatierelaties (1.14) tussen de  $q_i$ 's en de cart. coördinaten van  $m_1$  en  $m_2$ :  $x_1, y_1, z_1$  en  $x_2, y_2, z_2$ .

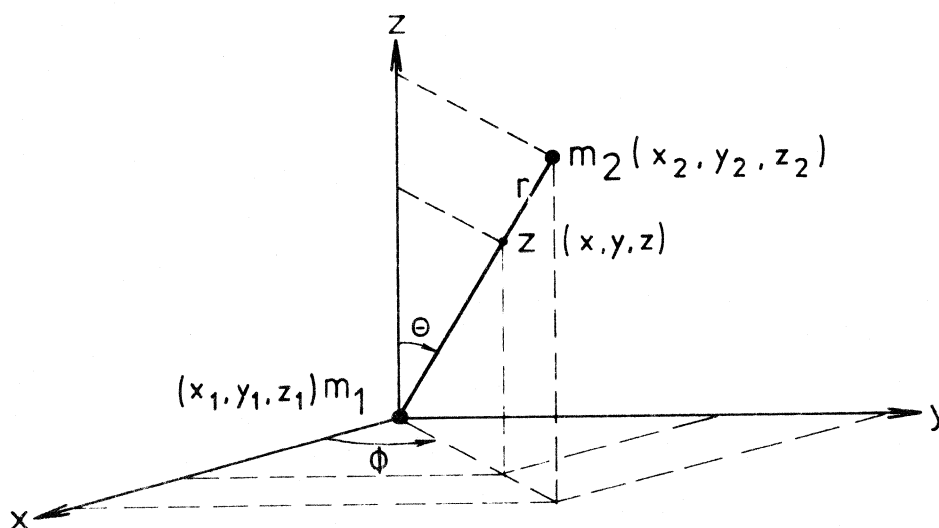


Fig. 2

Volgens de definitie van het zwaartepunt met de hefboomregel:

$$\begin{cases} Mx = m_1 x_1 + m_2 x_2 \\ My = m_1 y_1 + m_2 y_2 \\ Mz = m_1 z_1 + m_2 z_2 \end{cases},$$

waarbij  $M = m_1 + m_2$ .

Ook volgens (1.2):

$$x_2 - x_1 = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y_2 - y_1 = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z_2 - z_1 = r \cos \theta.$$

Bepaal uit deze 6 vergelijkingen de cart. coördinaten als functie van de  $q_i$ 's:

$$\begin{aligned}
x_1 &= x - \frac{m_2}{M} r \sin \theta \cos \phi \\
y_1 &= y - \frac{m_2}{M} r \sin \theta \sin \phi \\
z_1 &= z - \frac{m_2}{M} r \cos \theta \\
x_2 &= x + \frac{m_1}{M} r \sin \theta \cos \phi \\
y_2 &= y + \frac{m_1}{M} r \sin \theta \sin \phi \\
z_2 &= z + \frac{m_1}{M} r \cos \theta .
\end{aligned}$$

T in cart. coördinaten luidt:

$$T = \frac{1}{2} m_1 (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) + \frac{1}{2} m_2 (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) ;$$

men verkrijgt T in lagrange-coördinaten door  $\dot{x}_1, \dots, \dot{z}_2$  te berekenen uit de 6 transformatievergelijkingen. Zo b.v.  $\dot{x}_1 = \dot{x} - \frac{m_2}{M} (\dot{r} \sin \theta \cos \phi - r \dot{\theta} \sin \theta \sin \phi + r \dot{\phi} \cos \theta \cos \phi)$  en te substitueren in T.

$$T = \frac{1}{2} M (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) = T(q, \dot{q}) .$$

Definieer de gereduceerde massa

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.26)$$

en het traagheidsmoment

$$I = \mu r^2 . \quad (1.27)$$

Dan volgt:

$$T = \frac{1}{2} M (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2} I (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) + \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 .$$

De eerste term van het rechterlid geeft de kinetische energie van translatie in de 3 translatie vrijheidsgraden  $x, y, z$ , de tweede term de kinetische energie van rotatie in de rotatie vrijheidsgraden  $\theta$  en  $\phi$ , de derde term de kinetische energie van vibratie in de vibratie vrijheidsgraad  $r$ . Bereken de impulsen  $p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}$ :

$$p_x = M \dot{x}, \quad p_y = M \dot{y}, \quad p_z = M \dot{z}, \quad p_\theta = I \dot{\theta}, \quad p_\phi = I \dot{\phi} \sin^2 \theta, \quad p_r = \mu \dot{r} .$$

De substitutie van  $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, \dot{\theta}, \dot{\phi}$  en  $\dot{r}$  in T levert de hamiltoniaan voor een twee-atomig molecuul

$$H(q, p) = \frac{1}{2M} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2) + \frac{1}{2\mu} p_r^2 + V(r). \quad (1.28)$$

De laatste term is de potentiële energie t.g.v. de bindingskracht tussen de puntmassa's. Hiervoor zal in een later stadium een uitdrukking gegeven worden.

#### 1.4. De faseruimte en het theorema van Liouville.

Uit het hamilton-formalisme(par.I.2) is gebleken dat de klassieke mechanische toestand van een systeem met  $N$  deeltjes, ieder met  $s$  vrijheidsgraden, wordt vastgelegd door  $Ns = f$  gegeneraliseerde coördinaten  $q^N$ , en  $f$  geconjugeerde impulsen,  $p^N$ . De evolutie in de tijd van deze mechanische toestand  $(q^N, p^N)$  wordt dan beschreven door de hamiltonvergelijkingen (1.24).

Voor de ontwikkeling van de grondslagen van de statistische mechanica is het van belang de  $2f$ -dimensionale ruimte te beschouwen die wordt opgespannen door de  $f$  coördinaten  $q^N$  en de  $f$  impulsen  $p^N$ . De mechanische toestand van het systeem wordt in deze ruimte voorgesteld door één punt waarvan de positie is vastgelegd door de vector  $(q^N, p^N)$ : men spreekt van faseruimte of  $\Gamma$ -ruimte ( $\Gamma$  van gas). In de loop van de tijd beschrijft het fasepunt een curve die de evolutie van het systeem voorstelt (fig. 3).

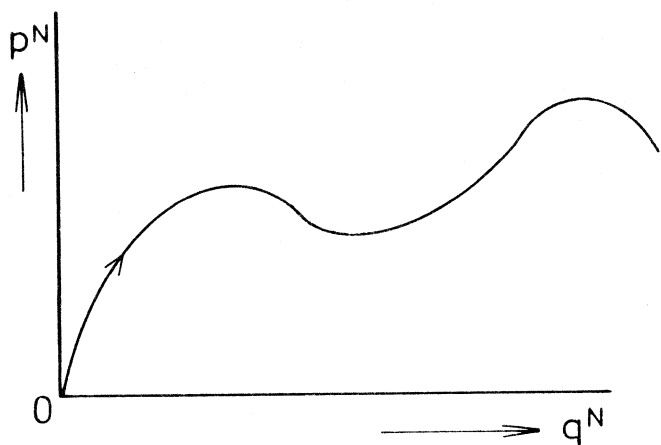


Fig. 3

Voor een studie van de eigenschappen van de  $\Gamma$ -ruimte maakt men gebruik van het begrip "ensemble", voor het eerst door W. Gibbs ingevoerd. Hieronder verstaan men een groot aantal,  $\mathcal{N}$ , fictieve copieën van het beschouwde  $N$ -deeltjes systeem. Copie betekent hier dat al deze systemen dezelfde thermodynamische (macroscopische) toestand hebben (voor een zuiver gas is deze bepaald door 3 toestandsvARIABLEN b.v. massa, volume en

temperatuur) maar dat ze wel kunnen verschillen in hun mechanische toestand. Op een gegeven tijdstip zullen dus de  $\mathcal{N}$  systemen van het ensemble in de faseruimte gerepresenteerd worden door een wolk van  $\mathcal{N}$  fasepunten. Men kan nu, in analogie met de gewone ruimte, een dichtheid  $\rho = \rho(q^N, p^N, t)$  in de  $\Gamma$ -ruimte definieren, zodanig dat:

$$\rho dp^N dq^N \quad (1.29)$$

het aantal fasepunten aangeeft in het infinitesimale fasegebied  $dp^N dq^N$  op tijdstip  $t$ , en ook

$$\iint_{\Gamma} \rho dp^N dq^N = \mathcal{N}. \quad (1.30)$$

De fase-dichtheid  $\rho$  geeft dus een beeld van de verdeling der fasepunten, d.w.z. van de mechanische toestanden van een gegeven thermodynamisch systeem, over de faseruimte. De kennis van  $\rho(q^N, p^N, t)$  zou dus een centrale rol kunnen spelen bij de berekening van de eigenschappen van het systeem.

Daartoe moet echter allereerst de vraag beantwoord worden hoe de faseruimte zich gedraagt ten opzichte van de beweging van de fasepunten van het ensemble, of met andere woorden: wat zijn de intrinsieke eigenschappen van de faseruimte als basis

voor de opbouw van de statistische mechanica. Een antwoord hierop wordt gegeven door het theorema van Liouville.

Beschouw het elementaire basisvolume  $dq^N dp^N$  waarin een aantal fasepunten van het ensemble besloten liggen. De fasedichtheid in het volume kan in de tijd veranderen door twee oorzaken: i. een intrinsieke verandering van  $\rho$  in de tijd die wordt uitgedrukt in het differentiaalquotient  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ ; ii. een verandering van  $\rho$  omdat de  $q^N$  en  $p^N$  die het volume begrenzen afhankelijk zijn van de tijd via de hamilton-bewegingsvergelijkingen; deze verandering wordt geschreven als

$$\sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) .$$

Men drukt nu de totale variatie van  $\rho$  met  $t$  uit in het substantiële differentiaalquotient:

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) . \quad (1.31)$$

$\frac{D\rho}{Dt}$  volgt als het ware de beweging van de punten in  $dq^N dp^N$  en brengt tevens de intrinsieke variatie van  $\rho$  met  $t$  in rekening.

Door het opstellen van een algemene continuïteitsvergelijking en toepassing van de hamiltonvergelijkingen volgt (hier zonder bewijs) de stelling van Liouville:

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0 . \quad (1.32)$$

Dit resultaat brengt tot uiting dat een observator die meereist met een fasepunt in  $\Gamma$  geen dichtheidsveranderingen ziet in de onmiddellijke nabijheid van het punt: er is behoud van dichtheid in fase (Gibbs). Dit impliceert ook dat het oorspronkelijke volume  $dq^N dp^N$  in de tijd wel van vorm kan veranderen maar ongewijzigd blijft wat grootte betreft aangezien de fasepunten in dit volume eenzelfde dichtheid behouden: er is behoud van volume in fase (zie fig. 4 voor een 2-dimensionale afbeelding).

De conclusie hieruit is dat de fase-ruimte onverschillig staat t.o.v. de beweging van de fasepunten. Er is geen tendens tot accumulatie of dispersie van fasepunten.

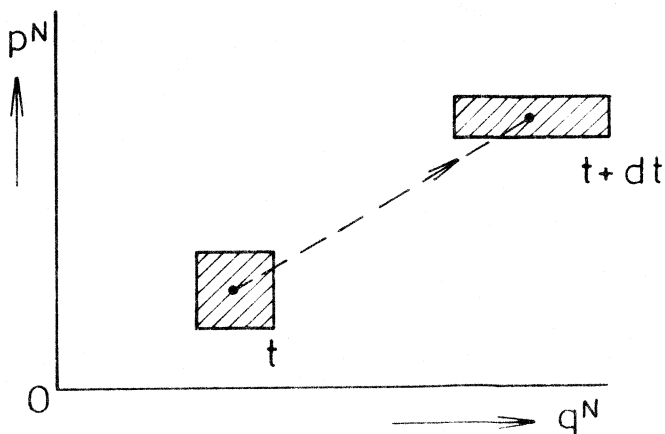


Fig. 4

Men bedenke dat deze eigenschap bereikt werd door toepassing van de hamiltonvergelijking voor de  $p_i$  en  $q_i$  en dus specifiek is voor de  $\Gamma$ -ruimte. Meer in het algemeen zou men kunnen stellen dat, los van externe thermodynamische beperkingen,

gelijke volumina in  $\Gamma$  ook gelijke aantallen fasepunten zullen bevatten en dus een zelfde waarschijnlijkheid hebben. Hierbij is echter voorbijgegaan aan een fundamentele vraag: is het ook zo dat voor gegeven begincondities de bewegingsvergelijkingen toestaan dat alle gedeelten van de  $\Gamma$  ruimte voor het fasepunt toegankelijk zijn. Dit is de inhoud van het z.g. ergoden probleem (Boltzmann, Ehrenfest) dat tot op heden nog geen volledig bevredigende oplossing heeft gekregen.

Voor de berekening, via de fasedichtheid, van evenwichtseigenschappen die dus niet van de tijd afhangen zal men de eis moeten stellen dat  $\rho(q, p^N)$  expliciet tijdsafhankelijk is: men heeft dan te maken met een stationair ensemble. De conditie is dus  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$  waaruit met 1.31 en 1.32 volgt dat

$$\sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 . \quad (1.33)$$

Aan deze voorwaarde wordt voldaan als  $\rho$  alleen van  $q^N$  en  $p^N$  afhangt door middel van de hamiltoniaan:

$$\rho = \rho(H) . \quad (1.34)$$

Dan geldt inderdaad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_i} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad \text{en} \quad \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_i} . \quad (1.35)$$

zodat de conditie (1.33) m.b.v. de hamiltonvergelijkingen (1.24) wordt:

$$\sum_i \frac{\partial \rho}{\partial H} \left( \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial H} (-\dot{p}_i \dot{q}_i + \dot{q}_i \dot{p}_i) = 0 .$$

Conditie (1.34) toont aan dat de hamiltoniaan  $H$  een centrale rol speelt in de Statistische Mechanica van evenwichtsvergelijkingen.

### I.5. Grondslag van de Statistische Mechanica.

Uit het voorgaande is gebleken dat een thermodynamisch systeem in de loop van de tijd een groot aantal mechanische toestanden kan doorlopen. Men zegt ook wel dat met één thermodynamische toestand zeer vele, zeg  $\Omega$ , microtoestanden corresponderen. Door invoering van het ensemble kunnen deze toestanden als fasepunten in een dichtheidsdistributie  $\rho(q^N, p^N, t)$  in de  $\Gamma$ -ruimte gerepresenteerd worden. Deze  $\Gamma$ -ruimte zelf is inert t.o.v. de distributie van microtoestanden. Het ensemble zal stationair zijn als  $\rho$  een functie is van de hamiltoniaan.

Het thans algemeen aanvaarde uitgangspunt van de Statistische Mechanica is dat een thermodynamische eigenschap moet beschouwd worden als een gemiddelde over alle microtoestanden. Formeel kan voor een dergelijk fasegemiddelde een uitdrukking



worden gevonden indien de dichtheid  $\rho(q^N, p^N)$  van het representatieve ensemble gegeven is. Immers, volgens (1.29) is  $\rho dp^N dq^N$  het aantal fasepunten in het gebiedje met  $q^N$  tussen  $q^N$  en  $q^N + dq^N$  en met  $p^N$  tussen  $p^N$  en  $p^N + dp^N$ . Als het ensemble bestaat uit  $\mathcal{N}$  copieën van het beschouwde systeem dan is

$$\frac{\rho}{\mathcal{N}} dp^N dq^N \quad (1.36)$$

de fractie van punten in het betreffende gebied en dus ook de waarschijnlijkheid, om het fasepunt van het systeem in dit gebiedje aan te treffen. Stel nu dat de te berekenen eigenschap  $R$  gedefinieerd is in termen van de  $q_i$  en  $p_i$ . Men denke bijvoorbeeld aan de hamiltoniaan  $H(q, p)$  waarvan de middeling over alle microtoestanden de totale energie van het systeem  $E$  oplevert. (Deze is identiek met de inwendige energie  $U$  uit de thermodynamica). Met behulp van (1.36) volgt

$$\bar{R} = \iint_{\Gamma} R(q^N, p^N) \frac{\rho}{\mathcal{N}}(q^N, p^N) dq^N dp^N . \quad (1.37)$$

waarin tot uitdrukking komt dat een thermodynamische meetbare eigenschap berekend wordt als een ensemble-gemiddelde.

Het probleem is nu het vinden van het representatieve ensemble voor het gegeven thermodynamische systeem. Beschouw het geval van het systeem gedefinieerd door de 3 toestandsvariabelen: de totale energie  $E$ , het volume  $V$  en het aantal deeltjes (dus ook het aantal moleculen)  $N$ . Dit is het z.g. geïsoleerde systeem dat uitvoerig door Boltzmann werd bestudeerd en dat ook in deze eerste ronde Statistische Mechanica een centrale rol speelt. De fasepunten van het corresponderende ensemble zullen in de  $\Gamma$ -ruimte liggen op een hyper-vlak van constante energie, zodanig dat  $H(q, p) \equiv E$  en  $q^N$  correspondeert met het beschikbare volume  $V$ . Voor berekeningen is het verkieselijk een kleine speling  $\Delta E$  toe te laten op de energie zodat het hyper-vlak vervangen wordt door een schil met

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta E . \quad (1.38)$$

Vereist is een stationair ensemble dus  $\rho = \rho(H)$  volgens (1.34), zodat de dichtheid  $\rho$  in de schil (1.38) in principe constant zal zijn. De waarde ervan is in dit stadium nog onbekend. Nu blijft echter nog de reeds in par. I.4 gestelde vraag of de mechanische begincondities inderdaad toestaan dat het fasepunt van het  $(E, V, N)$ -systeem ook ieder punt van de energie-schil in  $\Gamma$  kan bereiken. Van deze zo genoemde ergoden-hypothese (zie 2e ronde) is tot op heden geen rigoureuus bewijs geleverd.

Men aanvaardt daarom algemeen volgend axioma dat plausibel is op grond van de eigenschappen van de  $\Gamma$ -ruimte zoals die volgen uit de stelling van Liouville (zie par. I.4).

Gelijke volumina in  $\Gamma$  hebben dezelfde, a priori, waarschijnlijkheid;  
of ook: alle microtoestanden hebben dezelfde, a priori, waarschijnlijkheid.

(Gibbs, Fowler, Tolman)

A priori betekent hier: voordat externe thermodynamische beperkingen worden opgelegd. Toepassing van het axioma op het ensemble dat representatief is voor het  $(E, V, N)$  systeem geeft:

$$\begin{cases} \rho = 0 \text{ als } H(q^N, p^N) < E \text{ of } H(q^N, p^N) > E + \Delta E \\ \rho = \text{constant als } E \leq H(q^N, p^N) \leq E + \Delta E \end{cases} \quad (1.39)$$

deze condities definiëren het microcanonieke ensemble.

### I.6. Entropie en microtoestand.

In principe vormt (1.37) het uitgangspunt voor de statistische berekening van macroscopische eigenschappen. Hiermee zou dan een brug zijn geslagen tussen, enerzijds, de mechanische beschrijving van het systeem in termen van coördinaten en impulsen en, anderzijds, de thermodynamische formulering met behulp van een klein aantal toestandsvariabelen bv.  $E, V, N$ . De sleutel voor het gebruik van (1.37) is het vinden van een uitdrukking voor de genormeerde fasedichtheid,  $\rho(q^N, p^N)/\mathcal{N}$  die de probabiliteit in de  $\Gamma$ -ruimte voorstelt.

Voor het in I.5. genoemde microcanonieke ensemble is deze aanpak echter nauwelijks interessant omdat immers de meest belangrijke dynamische grootte,  $H(q^N, p^N) \equiv E$ , reeds gegeven is. Daarentegen kan vgl. (1.37) niet zonder meer gebruikt worden voor de berekening van thermische grootheden, in het bijzonder de entropie  $S$ , die niet gedefinieerd zijn als functie van  $q_i$ 's en  $p_i$ 's. Ook omtrent de verdeling van de inwendige eigenschappen over de deeltjes van het systeem geeft (1.37) geen uitsluitel.

De meest eenvoudige methode voor de oplossing van deze twee problemen gaat terug op Boltzmann en ze zal de basis vormen voor de 1e-ronde S.M. Het uitgangspunt ervan is een kwalitatief argument omtrent de moleculaire verklaring van het begrip entropie. De thermodynamica leert dat de entropie van een zuivere stof bij stijging van temperatuur bij constante druk toeneemt volgens:  $S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT/T$ . Hiermee gaat gepaard een toenemende wanorde in het systeem: vooral bij de overgang van kristal naar vloeistof en van vloeistof naar de gasfase is dit effect zeer gepro-  
nonceerd. Men kan dus vermoeden dat entropie te maken heeft met de graad van wan-  
orde in het systeem d.w.z. met de verschillende manieren waarop de deeltjes zich  
in ruimtelijke structuren kunnen organiseren bij een gegeven thermodynamische  
toestand. Nu is uit de voorgaande paragraaf gebleken dat uit klassiek mechanisch oog-  
punt het aantal realiseringsmogelijkheden gegeven wordt door het in 1.5. inge-  
voerde getal  $\Omega$ , het aantal microtoestanden.

Het is daarom aannemelijk dat er een relatie bestaat tussen  $S$  en  $\Omega$ :

$$S = S(\Omega). \quad (1.40)$$

Dit functionele verband kan op algemene gronden worden vastgelegd. Beschouw twee verschillende systemen A en B, die respectievelijk entropie  $S_A$  en  $S_B$  hebben. Aangezien de entropie een extensieve eigenschap is zal het totale systeem, dat bestaat uit A plus B, een entropie hebben

$$S_{\text{tot}} = S_A + S_B. \quad (1.41)$$

De entropie is additief. Anderzijds echter kan, op moleculaire schaal, ieder van de  $\Omega_A$  microtoestanden van systeem A, gecombineerd worden met de  $\Omega_B$  microtoestanden van systeem B, zodat voor het aantal microtoestanden van het totale systeem geldt

$$\Omega_{\text{tot}} = \Omega_A \Omega_B. \quad (1.42)$$

Microtoestanden zijn multiplicatief. Het is duidelijk dat aan beide condities (1.41) en (1.42) kan worden voldaan door de keuze van een logaritmisch verband voor  $S = S(\Omega)$ :

$$S = k \ln \Omega, \quad (1.43)$$

waarin  $k$  de constante van Boltzmann wordt genoemd. De waarde ervan blijft voorlopig ongespecificeerd. Toepassing van (1.43) geeft:

$$S_{\text{tot}} = k \ln \Omega_{\text{tot}} = k \ln \Omega_A + k \ln \Omega_B,$$

en dus ook

$$S_{\text{tot}} = S_A + S_B.$$

Men toont ook aan dat relatie (1.43) voldoende en noodzakelijk is. Dit wordt hier achterwege gelaten. Uiteraard zal nog moeten worden aangetoond dat de entropie, zoals gedefinieerd in (1.43) voldoet aan de 2e Hoofdwet van de Thermodynamica:  $dS = \frac{dQ}{T}$  (voor reversibele processen) die gezien moet worden als de basis definitie van entropie.

De relatie van Boltzmann (1.43) brengt tot uitdrukking dat de entropie een maat is voor het aantal microtoestanden die het systeem kan doorlopen en dus voor de chaos aanwezig in het systeem. Men kan ook zeggen dat de entropie de onzekerheid weergeeft omtrent de kennis van de preciese mechanische toestand van het systeem.

In hoofdstuk II zal de methode van Boltzmann worden besproken voor de berekening van  $\Omega$  via het mechanisme van de distributiefuncties in de  $\mu$ -ruimte. Daarmee zal tevens de vraag naar interne energie- en snelheidsdistributie beantwoord worden. Een beperking van de methode is echter dat ze alleen van toepassing is op ideale systemen van "deeltjes" zonder wisselwerking.

## II. DE BOLTZMANN-DISTRIBUTIE.

### II.1. Distributiefunctie in de $\mu$ -ruimte.

Beschouw weer het geïsoleerde systeem waarvan de thermodynamische toestand is gedefinieerd door de variabelen  $E, V, N$ . Het representatieve ensemble in de  $\Gamma$ -ruimte is het microcanonieke ensemble (1.39).

Het doel van de nu volgende rekenmethode is:

- i) de evaluatie van het aantal microtoestanden  $\Omega$  teneinde, via (1.43), de entropie  $S$  te berekenen.
- ii) hierbij gebruik te maken van de techniek van distributiegetallen, de z.g. boltzmanntelling, die het voordeel heeft dat deze eveneens de inwendige eigenschappen van het systeem (zoals de energie- en snelheidsverdeling over de deeltjes) vastlegt.
- iii) de berekening van de genormeerde dichtheid  $\rho_{\mathcal{N}}$  in  $\Gamma$ , d.w.z. de waarschijnlijkheid die optreedt in de vgl. (1.37) voor het ensemble-gemiddelde. Het is zonder meer in te zien dat deze samenhangt met het reciproke van het aantal microtoestanden:  $1/\Omega$ .

Als uitgangspunt dient de z.g.  $\mu$ -ruimte ( $\mu$  van molecuul) die is opgespannen met de  $s$  coördinaten  $q$  van één deeltje en de  $s$  geconjugeerde impulsen  $p$ . Het is dus een deelruimte van  $\Gamma$ , waarin de mechanische toestand  $(q,p)$  van ieder deeltje door één punt wordt voorgesteld. Noteer dat de configuratie van  $N$  punten in de  $\mu$ -ruimte, overeenkomend met de toestand van de  $N$ -deeltjes van het systeem, één enkele microtoestand van het systeem specificceert. Hiermee correspondeert dus één punt in  $\Gamma$  (zie fig.5).

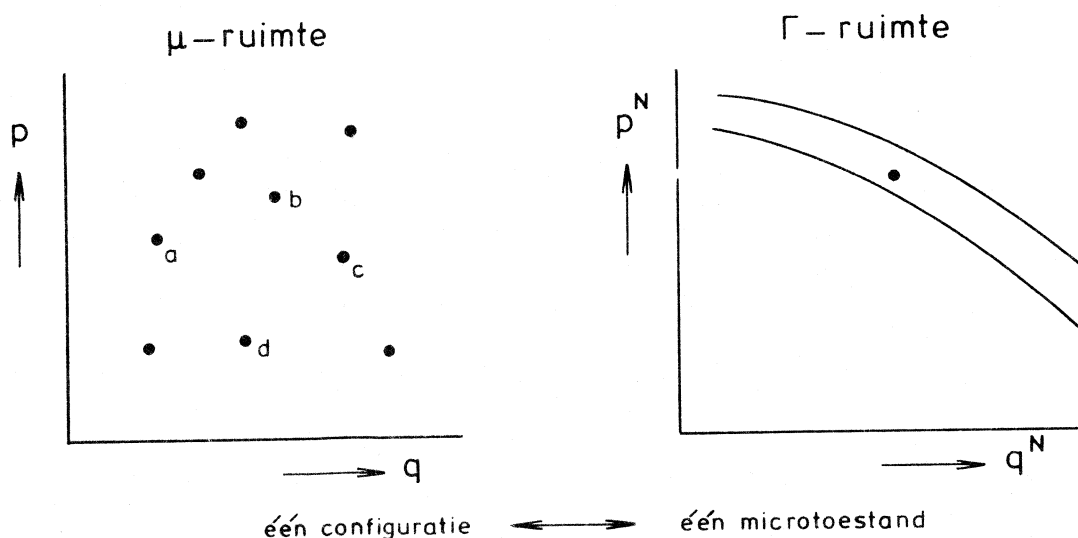


Fig. 5

Voor het vervolg is het essentieel dat de toestand van een deeltje onafhankelijk is van de andere deeltjes zodat met ieder punt in  $\mu$  ook een waarde van de hamiltoniaan  $H(q,p)$  correspondeert die niet afhangt van de positie van andere  $\mu$ -punten. Intermoleculaire wisselwerking wordt daarom verwaarloosd en het systeem wordt van nu af opgevat als een ideaal gas. Voor de eenvoud van het betoog zullen bovendien de deeltjes als puntmassa worden beschreven,  $s = 3$  zodat de hamiltoniaan gegeven is door (1.25):

$$H(\vec{p}) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (2.1)$$

De mechanische toestand van het deeltje, algemeen aangeduid als  $(q,p)$ , wordt dus gegeven door de vectoren  $(\vec{r}, \vec{p})$ .

Merk nu op dat de deeltjes, alhoewel identiek, toch onderscheidbaar zijn omdat uit klassiek mechanisch oogpunt de corresponderende trajectoriën in  $\mu$  van elkaar verschillen en, in principe, door meting zouden kunnen worden vastgesteld. Men stelle zich voor dat de punten in  $\mu$  (zie fig. 5) gemerkt zijn met letters:  $a, b, c, \dots, N$ . Bij permutatie van 2 deeltjes  $a$  en  $b$ , voor de gegeven configuratie, ontstaat een nieuwe microtoestand en dus een nieuw punt in  $\Gamma$ . Algemeen kan men dus stellen dat met iedere configuratie van punten, de z.g. distributie in  $\mu$ , door het uitvoeren van alle denkbare permutaties een groot aantal microtoestanden in  $\Gamma$  corresponderen. De essentie van de methode van Boltzmann is nu dié distributie te vinden welke correspondeert met het grootste aantal microtoestanden en vervolgens deze te indentificeren als de evenwichts- of boltzmandistributie omdat ze de grootste waarschijnlijkheid heeft op grond van het axioma van a priori gelijke waarschijnlijkheid van microtoestanden.

De evenwichts distributie van punten in  $\mu$  wordt formeel gespecificeerd door invoering van de distributiefunctie  $f(\vec{r}, \vec{p})$ , die de "dichtheid" in  $\mu$  vastlegt, d.m.v. de definitie:

$$n(\vec{r}, \vec{p}) = f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p}. \quad (2.2)$$

Het distributiegetal  $n(\vec{r}, \vec{p})$  geeft aan hoeveel deeltjes een plaatsvector hebben in het interval,  $\vec{r}$  en  $\vec{r} + d\vec{r}$ , en een impulsvector in het interval  $\vec{p}$  en  $\vec{p} + d\vec{p}$ . Vgl. (2.2) definieert de fundamentele "coördinaat-impulsvectordistributie". Aangezien  $(\vec{r}, \vec{p})$  de waarde van de deeltjes-hamiltoniaan,  $H(\vec{r}, \vec{p})$ , vastlegt ( $\vec{r}$  is hier als variabele vermeld omdat  $H$  nog kan afhangen van de positie van het deeltje in een uitwendig veld) impliceert (2.2) ook de distributie van de moleculaire energie,  $\epsilon$ , geschreven als hamiltoniaan.

Uit (2.2) kunnen nu ook de distributiefuncties voor andere moleculaire eigenschappen gedefinieerd worden. Zo b.v. de impulsvector-distributie

$$n(\vec{p}) = f(\vec{p}) d\vec{p}, \quad (2.3)$$

die aangeeft hoeveel deeltjes een impulsvector hebben tussen  $\vec{p}$  en  $\vec{p} + d\vec{p}$ . Vgl.(2.3) volgt uit (2.2) door integratie over alle  $\vec{r}$  :

$$f(\vec{p}) = \int_V f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r}. \quad (2.4)$$

Uit (2.3) volgt ook de snelheidsvectordistributie, vermits (1.5c)  $\vec{v} = \vec{p}/m$ :

$$n(\vec{v}) = f(\vec{v}) d\vec{v}. \quad (2.5)$$

Is men alleen geïnteresseerd in de snelheidscomponent  $v_x$ , d.w.z. in het aantal deeltjes met een  $v_x$  in het interval  $v_x$  en  $v_x + dv_x$  dan geldt

$$n(v_x) = f(v_x) dv_x. \quad (2.6)$$

Deze vgl. volgt weer uit (2.5) door integratie over de niet gewenste componenten  $v_y$  en  $v_z$ :

$$f(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v}) dv_y dv_z. \quad (2.7)$$

Een laatste belangrijk punt is dat nu ook in de  $\mu$ -ruimte een waarschijnlijkheidsfunctie kan worden gedefinieerd door gebruik te maken van het principe van a priori gelijke waarschijnlijkheid van microtoestanden ( $q^N p^N$ ) in  $\Gamma$ , maar nu toegepast op toestanden  $(\vec{r}, \vec{p})$  in  $\mu$ . Uit (2.2) volgt dat

$$\frac{n(\vec{r}, \vec{p})}{N} = \frac{f(\vec{r}, \vec{p})}{N} d\vec{r} d\vec{p} \quad (2.8)$$

de fractie van deeltjes is met een impulsvector tussen  $\vec{p}$  en  $\vec{p} + d\vec{p}$  en een positievector tussen  $\vec{r}$  en  $\vec{r} + d\vec{r}$ . Dus ook de waarschijnlijkheid of kans om een willekeurig deeltje uit het totaal van N-deeltjes aan te treffen met deze gespecificeerde  $\vec{r}$  en  $\vec{p}$ . Analoge waarschijnlijkheidsfuncties kunnen ook voor de andere distributies worden gegeven. Zo b.v. voor de snelheidscomponent  $v_x$  (2.6):

$$\frac{n(v_x)}{N} = \frac{f(v_x)}{N} dv_x \quad (2.9)$$

geeft de kans dat een deeltje zijn snelheidscomponent heeft in het interval  $v_x$  en  $v_x + dv_x$ . Vgl. (2.8), (2.9) en dergelijke kunnen gebruikt worden voor de berekening van gemiddelden voor de moleculaire eigenschappen van ideale gassen.

Naar analogie van (1.37) voor een gemiddelde in  $\Gamma$  geldt voor het gemiddelde in  $\mu$  van de moleculaire eigenschap  $s(\vec{r}, \vec{p})$ :

$$\bar{s} = \int \int_{\mu} s(\vec{r}, \vec{p}) \frac{f(\vec{r}, \vec{p})}{N} d\vec{r} d\vec{p}. \quad (2.10)$$

Het probleem is nu de berekening van de fundamentele distributie (2.2).

## II.2. De druk van het ideale gas en equipartitie.

Het nut van voorgaande beschouwingen moge blijken uit het feit dat een berekening van de gasdruk kan uitgevoerd worden, nog zonder kennis van een expliciete uitdrukking voor de distributiefunctie.

Beschouw een oppervlakte element  $dS$  in de wand van het vat met volume  $V$ , waarin zich de  $N$  ideale gasdeeltjes bevinden. De deeltjes die op de wand botsen ondervinden bij de botsing, die elastisch wordt verondersteld, een impulsverandering welke volgens Newton (1.5c) gelijk staat met een kracht op de deeltjes. De totale reactie-kracht,  $F_x$ , in de  $x$ -richting  $\perp$  op  $dS$ , die hieraan beantwoord veroorzaakt de druk:

$$P = \frac{F_x}{dS}. \quad (2.11)$$

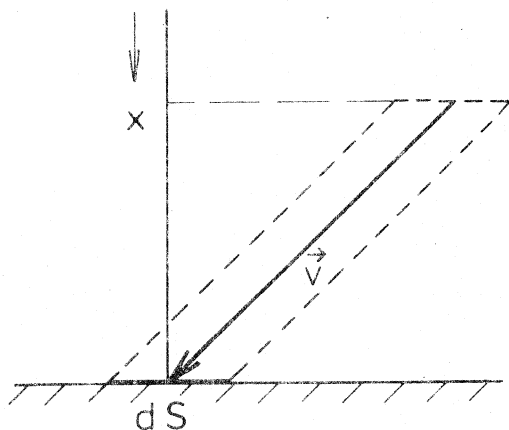


Fig. 6

Voor de berekening van  $F_x$  kijkt men eerst naar de moleculen die een snelheidsvector hebben in het interval  $\vec{v}$  en  $\vec{v} + d\vec{v}$ , (zie fig. 6).

Per botsing op  $dS$  is de impulsverandering in de  $+x$ -richting, voor een gegeven deeltje:  $-2mv_x$  ( $mv_x$  vóór en  $-mv_x$  na botsing). Het aantal deeltjes dat per tijdseenheid op  $dS$  kan botsen ligt in een "botsingsvolume" met grondvlak  $dS$  en

scheve hoogte  $v_x$ , dus met inhoud:  $v_x dS$ . Het aantal deeltjes met snelheidsvector  $\vec{v}$  is volgens (2.5) gelijk aan  $n(\vec{v})$ ; voor de fractie  $v_x dS/V$  van het totale volume is dit aantal deeltjes:

$$n(\vec{v}) v_x dS/V.$$

Deze deeltjes (met  $\vec{v}$ ) ondergaan dus, per tijdseenheid, een gezamenlijke impulsverandering:

$$-2mv_x \cdot n(\vec{v}) v_x dS/V,$$

waaraan beantwoord een reactiekracht van tegengesteld teken

$$F_x(\vec{v}) = 2mv_x^2 n(\vec{v}) dS/V. \quad (2.12)$$

De kracht uitgeoefend door alle botsende deeltjes op  $dS$ , ongeacht hun snelheid, wordt verkregen door integratie van (2.11) over alle toegestane waarden van  $\vec{v}$  d.w.z. voor  $v_x$  van 0 tot  $\infty$  en voor  $v_y, v_z$  van  $-\infty$  tot  $+\infty$ :

$$F_x = \frac{dS}{V} \iiint 2mv_x^2 f(\vec{v}) d\vec{v} , \quad (2.13)$$

waarbij gebruik is gemaakt van (2.5). Met (2.11) en relatie (2.7) volgt:

$$\begin{aligned} PV &= \int_0^{\infty} 2mv_x^2 \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v}) dv_y dv_z \right) dv_x \\ &= \int_0^{\infty} 2mv_x^2 f(v_x) dv_x . \end{aligned} \quad (2.14)$$

Deel door en vermenigvuldig met  $N$  in r.lid om de waarschijnlijkheid te krijgen:

$$PV = 2mN \int_0^{\infty} v_x^2 \frac{f(v_x)}{N} dv_x . \quad (2.15)$$

Volgens de middelingsvgl. (2.10), met  $s = v_x^2$ , is:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \frac{f(v_x)}{N} dv_x = \overline{v_x^2} . \quad (2.16)$$

Het is redelijk aan te nemen dat  $f(v_x)$  een symmetrische functie is in  $v_x$ , zodat:

$$\int_0^{+\infty} v_x^2 \frac{f(v_x)}{N} dv_x = \frac{1}{2} \overline{v_x^2} . \quad (2.17)$$

Substitutie in (2.15) geeft:

$$PV = Nm \overline{v_x^2} . \quad (2.18)$$

De drie snelheidscomponenten spelen een symmetrische rol zodat (zie definitie 1.3):

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (2.19)$$

en (2.18) geeft als eindresultaat:

$$PV = \frac{1}{3} Nm \overline{v^2} . \quad (2.20)$$

Uitgaande van definitie (1.8) wordt de kinetische energie voor het systeem van  $N$ -deeltjes, aangegeven met het symbool  $E_{kin}$ , geschreven als:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} Nm \overline{v^2} . \quad (2.21)$$

Zodat volgt:

$$PV = \frac{2}{3} E_{kin} . \quad (2.22)$$

In het ideale gas is de potentiële energie nul zodat ook uit (1.12) volgt dat  $E_{kin}$  constant is. Vgl. (2.22) bewijst dus de wet van Boyle:  $PV = \text{constant}$ .

Op dit punt kan een verband gelegd worden met het begrip absolute temperatuur,



$T$ , die gedefinieerd wordt op de ideale gasthermometerschaal volgens de gaswet (voor 1 mol ideaal gas)

$$PV = RT \quad . \quad (2.23)$$

In de thermodynamica bewijst men dat deze  $T$  identiek is met de thermodynamische temperatuur gedefinieerd m.b.v. het Carnot kringproces.

Vgl. (2.22) en (2.23) geven voor 1 mol gas:

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} RT \quad , \quad (2.24)$$

waarin  $R$  de gasconstante is. Uitgeschreven in componenten, met  $N_A$  = getal van Avogadro:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} N_A \overline{mv^2} = \frac{1}{2} N_A m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{3}{2} RT \quad . \quad (2.25)$$

De drie vrijheidsgraden van translatie  $x, y, z$  geven allen dezelfde bijdrage tot  $E_{\text{kin}}$ , namelijk:  $\frac{1}{2} RT$ . Men spreekt van equipartitie van de kinetische energie over de 3 vrijheidsgraden. Algemeen zal later bewezen worden dat iedere kwadratische term in de hamiltoniaan  $\frac{1}{2} RT$  bijdraagt tot de totale energie van het systeem.

### II.3. Discrete distributies

Tot dusverre is de mechanische toestand voor één deeltje weergegeven door één punt in de  $\mu$ -ruimte; het gehele  $N$ -deeltjes systeem wordt, wanneer het gaat om één microtoestand, weergegeven door één punt in de  $\Gamma$ -ruimte. Omgekeerd correspondeert één punt in  $\Gamma$  ook met één microtoestand van het  $N$ -deeltjes systeem. Het feit dat het aantal punten (zonder ruimtelijke uitgebreidheid) in  $\Gamma$  oneindig is, maakt b.v. de entropie (1.43),  $S = k \ln \Omega$ , oneindig. Op deze basis is het aftellen van toestanden dus niet zonder meer mogelijk. Men kan deze moeilijkheid formeel vermijden door aan de één-deeltjes toestand een eindig  $\mu$ -volume  $\Delta\omega$ , toe te kennen zodanig dat:

$$\Delta\omega = \Delta\vec{r}\Delta\vec{p} \quad . \quad (2.26)$$

Dit betekent dat op zuiver kunstmatige wijze de  $\mu$ -ruimte opgedeeld wordt in cellen ter grootte  $\Delta\omega$ . Iedere cel correspondeert nu met de toestand van één deeltje dat gespecificeerd is met een onnauwkeurigheid  $\Delta\vec{r}$  in de positievector  $\vec{r}$  en  $\Delta\vec{p}$  in de impulsvector  $\vec{p}$ . Men zal hierin een vorm van quantisatie herkennen met dien verstande dat het hier voorlopig gaat om een modelmatige ingreep die het aftellen van toestanden mogelijk moet maken. De grootte van  $\Delta\omega$  blijft arbitrair; noteer wel dat de dimensie ervan (lengte x impuls)<sup>3</sup> is. Het is zonder meer in te zien dat  $\Delta\omega$  weer uit de redenering zal verdwijnen wanneer het alleen gaat om de distributiefunctie  $f(\vec{r}, \vec{p})$ , die de dichtheid in  $\mu$  weergeeft; immers men deelt daarvoor  $\Delta\omega$  (het aantal toestanden in  $\mu$ ) door de eenheid  $\mu$ -volume, die eveneens is

uitgedrukt in  $\Delta\omega$ . Wanneer het echter gaat om eigenschappen die rechtstreeks afhangen van het totale aantal microtoestanden, zoals de entropie, zal dit in de klassieke statische mechanica een arbitraire constante  $\Delta\omega$  opleveren.

Overeenkomstig zal ook in  $\Gamma$  de energieschil van het microcanoniek ensemble opgedeeld worden in cellen ter grootte  $(\Delta\omega)^N$  (zie fig.7). Totaal bevat de schil  $\Omega$  cellen, nl. evenveel als het aantal microtoestanden van het systeem.

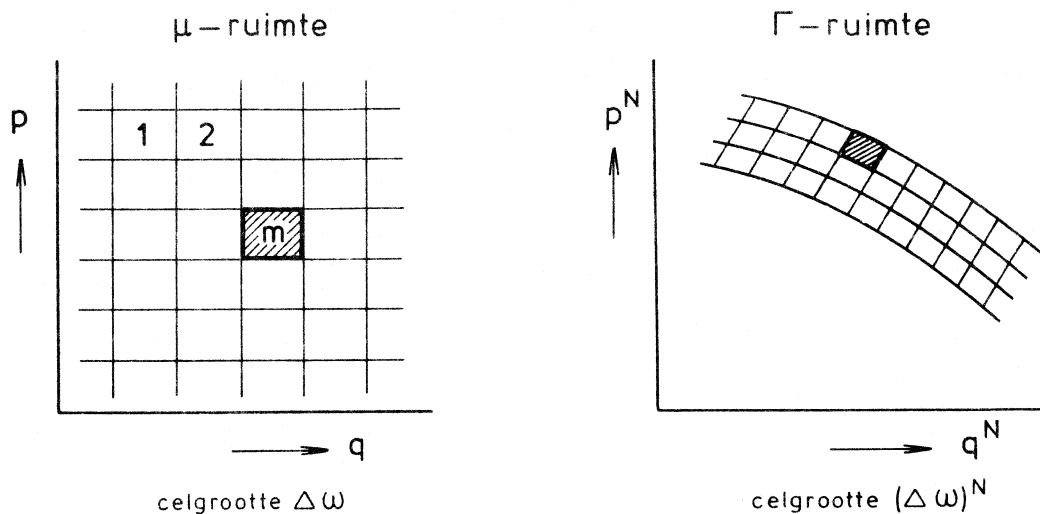


Fig.7

Nummer de  $\mu$ -cellen: 1, 2, ..., m, ..

De invoering van discrete toestanden 1, 2, ... m,.. heeft tot gevolg dat de moleculaire energie, geschreven als hamiltoniaan  $H(\vec{r}, \vec{p})$  eveneens een discrete reeks waarden zal aannemen:

$$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_m, \dots$$

Specificeer nu een willekeurige, discrete, distributie met de distributiegetallen  $n_1, n_2, \dots, n_m, \dots$  die aangeven hoeveel deeltjes zich bevinden in cellen 1, 2, ..., m, ...:

cel	:	1, 2, ... m, ...	
aantal deeltjes	:	$n_1, n_2, \dots, n_m, \dots$	(2.27)
energie	:	$\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_m, \dots$	

De energie is expliciet vermeld omdat de totale energie van het systeem  $E$  een opgelegde thermodynamische variabele is. De waarde van  $E$  moet behouden blijven welke ook de distributie moge zijn en dit geldt eveneens voor het totale aantal deeltjes  $N$ . Bij (2.27) horen dus 2 bijcondities :

$$\begin{cases} \sum_m n_m = N \\ \sum_m n_m \epsilon_m = E \end{cases} \quad (2.28)$$

Op dit punt is het goed er nogmaals op te wijzen dat met de specificatie van de distributie  $(n_1 \dots n_m \dots)$  in  $\mu$  (2.27) een groot aantal microtoestanden  $\Omega(n_1 \dots n_m \dots)$  in  $\Gamma$  overeenkomen. De deeltjes zijn immers onderscheidbaar en iedere permutatie tussen twee cellen levert een nieuwe microtoestand op, terwijl de distributie toch dezelfde blijft. Daarentegen geeft een permutatie binnen een cel niets nieuws aangezien per definitie één cel overeenkomt met één enkele discrete toestand.

Voorbeeld (fig. 8): beschouw 3 cellen en ook 3 deeltjes a, b en c. Zoek het aantal microtoestanden voor de distributie I met  $n_1=1$ ,  $n_2=1$ ,  $n_3=1$ .

cel 1	cel 2	cel 3
$n_1=1$	$n_2=1$	$n_3=1$

Fig. 8

microtoestanden

a	b	c
b	a	c
c	a	b
a	c	b
b	c	a
c	b	a

Dus bij deze distributie behoren 6 microtoestanden.

Neem nu de distributie II,  $n_1=2$ ,  $n_2=1$ ,  $n_3=0$ , dan zijn er slechts 3 microtoestanden want permutaties binnen cel 1 hebben geen zin. Distributie I is dus meer waarschijnlijk dan II.

Formeel kan het totale aantal microtoestanden van het  $(E,V,N)$ -systeem gevonden worden door voor iedere distributie  $(n_1 \dots n_m \dots)$  het corresponderende getal  $\Omega(n_1 \dots n_m \dots)$  te berekenen en dan te sommeren over alle distributies.

$$\Omega = \sum_{\text{alle}(n_1 \dots n_m \dots)} \Omega(n_1 \dots n_m \dots) \quad (2.29)$$

De methode van Boltzmann bestaat er in deze som te vervangen door de maximale term, dus de distributie met de grootste  $\Omega(n_1 \dots n_m \dots)$ , aangeduid als  $\Omega_{\max}$ . Deze zal op grond van het axioma van a priori gelijke waarschijnlijkheid van microtoestanden het vaakst voorkomen en aangeduid worden als evenwichts- of Boltzmann-distributie.

#### I.4. De Boltzmann-distributie.

Bereken eerst  $\Omega(n_1 \dots n_m \dots)$  voor een willekeurige distributie (2.27)  $(n_1 \dots n_m \dots)$  van  $N$  onderscheidbare deeltjes in de  $\mu$ -ruimte: de z.g. Boltzmann-telling, en kan hierbij volgend mnemotechnisch trucje gebruiken. Plaats alle cellen op één lijn en geef de getallen  $n_1 \dots n_m \dots$  aan met stippen (deeltjes) in iedere cel (fig.9).

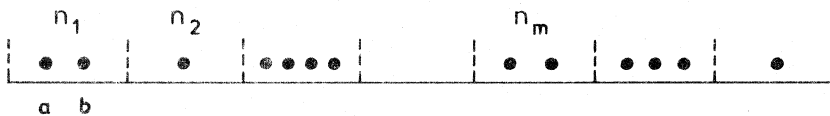


Fig. 9

Weg met de tussenschotten. Deeltje a kan nu met alle andere deeltjes gepermutueerd worden; iedere keer ontstaat een nieuwe microtoestand, zodat er dus  $N$  mogelijkheden zijn. Onafhankelijk van de plaats van a kan deeltje b met  $N-1$  anderen gepermutueerd worden:  $N-1$  posities. Gecombineerd met de  $N$  plaatsen van a dus samen:  $N(N-1)$  mogelijkheden. Door deze permutaties achtereenvolgens voor alle andere deeltjes door te voeren ontstaan totaal  $N(N-1)(N-2)\dots = N!$  microtoestanden. Breng nu alle tussenschotten weer aan. Dan is het duidelijk dat permutaties binnen een cel niet mogen meegerekend worden want ze leveren geen nieuwe microtoestand op:  $N!$  moet weer gecorrigeerd worden met deling door  $n_1!, n_2!, \dots$ . Het geldt dus:

$$\Omega(n_1 \dots n_m \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_m! \dots} = \frac{N!}{\prod_m n_m!} \quad (2.30)$$

Oangezien  $N \approx 10^{19}$  zijn de  $\Omega$ 's gigantische getallen en het maximum  $\Omega_{\max}$  is zeer geprononceerd. Voor de berekening ervan heeft het vooruelen meteen over te gaan op de logaritme,  $\ln \Omega(n_1 \dots n_m \dots)$ , die immers voorkomt in de entropieformule (1.43); bovendien kan dan de benaderingsformule van Stirling voor  $\ln N!$  gebruikt worden. Deze luidt:

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (2.31)$$

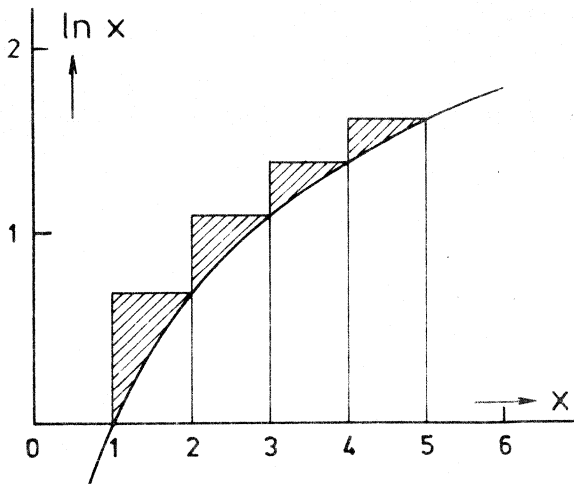


Fig. 10

Eenvoudig bewijs aan de hand van fig. 10.

Schrijf  $\ln N! = \ln N + \ln(N-1) + \dots$

als integraal:

$$\ln N! = \int_1^N \ln x \, dx.$$

Dit betekent dat de oppervlakken van de gearceerde driehoekjes verwaarloosd worden, maar de fout is gering als  $N$  zeer groot is.

Met partiële integratie:

$$\int_1^N \ln x \, dx = x \ln x \Big|_1^N - \int_1^N x \frac{dx}{x} = N \ln N - N + 1.$$

Verwaarloos 1 t.o.v.  $N$ :

$$\ln N! = N \ln N - N.$$

Maak van deze formule van Stirling gebruik in (2.30):

$$\ln \Omega(n_1 \dots n_m \dots) = N \ln N - N - \sum_m n_m \ln n_m + \sum_m n_m. \quad (2.32)$$

Zoek het maximum van de functie  $\ln \Omega(n_1 \dots n_m \dots)$ , op de gebruikelijke wijze, door te differentiëren naar de variabelen,  $n_1 \dots n_m \dots$ , en het resultaat 0 te stellen:

$$\delta \ln \Omega(n_1 \dots n_m \dots) = - \sum_m \delta n_m \ln n_m - \sum_m n_m \frac{\delta n_m}{n_m} + \sum_m \delta n_m = 0$$

of

$$\delta \ln \Omega_{\max} = - \sum_m \delta n_m \ln n_m = 0. \quad (2.33)$$

Bij de bepaling van dit maximum moet echter rekening gehouden worden met de 2 bijcondities (2.28). Er is sprake van een geliëerd maximum. Hiervoor kan gebruik gemaakt worden van de methode van ongedetermineerde multiplicatoren van Lagrange (zie college Calculus). Deze leert dat de bijcondities eveneens moeten worden gedifferentieerd, vermenigvuldigd met een ongedetermineerde constante, gelijk gesteld aan nul en opgeteld bij de hoofdvergelijking. Toegepast op (2.28):

$$\alpha \delta N = \alpha \sum_m \delta n_m = 0 \quad (2.34)$$

$$\beta \delta E = \beta \sum_m \epsilon_m \delta n_m = 0,$$

waarin  $\alpha$  en  $\beta$  de twee multiplicatoren zijn. Opgeteld bij (2.33):

$$\sum_m \delta n_m \left[ - \ln n_m + \alpha + \beta \epsilon_m \right] = 0. \quad (2.35)$$

De  $\delta n_m$  geven aan de infinitesimale, maar eindige, variaties in de distributiegetallen  $n_m$ . Voor ieder van de termen in de som moet dus gelden:

$$-\ln n_m + \alpha + \beta \epsilon_m = 0 . \quad (2.36)$$

Hieruit volgt voor de evenwichts-distributiegetallen:

$$n_m = e^\alpha e^{\beta \epsilon_m} . \quad (2.37)$$

Dit is de distributie volgens Boltzmann in de eenvoudigste vorm, hier geschreven als een discrete distributie over de deeltjes-toestanden (1,2,..,m,..). Deze brengt tot uiting hoe de moleculaire energie over de deeltjes verdeeld is. Iedere toestand wordt daarbij als het ware gewogen met een exponentiaal,  $e^{\beta \epsilon_m}$ , de z.g. boltzmannfactor.

De multiplier  $\alpha$  kan gemakkelijk met behulp van de eerste bijconditie (2.28) geëlimineerd worden. Door substitutie van (2.37):

$$N = \sum_m n_m = e^\alpha \sum_m e^{\beta \epsilon_m} ,$$

of

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_m e^{\beta \epsilon_m}} . \quad (2.38)$$

Hierin treedt op de som:

$$Z = \sum_m e^{\beta \epsilon_m} , \quad (2.39)$$

die bekend staat als toestandssom of partitiefunctie. Later zal blijken dat dit de voornaamste functie is in de Statistische Mechanica omdat iedere berekening van systeem-eigenschappen neerkomt op de evaluatie van Z. Invullen van (2.38) en (2.39) in (2.37) levert voor de boltzmann-distributie de uitdrukking

$$n_m = N \frac{e^{\beta \epsilon_m}}{\sum_m e^{\beta \epsilon_m}} = \frac{N}{Z} e^{\beta \epsilon_m} . \quad (2.40)$$

Als resultaat van de gevolgde rekenmethode met cellen in de  $\mu$ -ruimte is formule (2.40) verkregen in een discrete schrijfwijze. Alvorens over te gaan tot de eliminatie van multiplier  $\beta$  zal nu eerst de overgang naar de continue distributie worden uitgevoerd. Later zal echter blijken dat vgl. (2.39) en (2.40), ook in de hier gegeven vorm, kunnen worden gebruikt wanneer een fysisch verantwoorde quantisatie is ingevoerd.

De dichtheid  $f(\vec{r}, \vec{p})$  in  $\mu$  (zie 2.2) wordt verkregen als het quotiënt van het aantal deeltjes in een willekeurige toestand  $m$  en het  $\mu$ -volume van die toestand

$$\Delta\omega: \quad f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{n_m}{\Delta\omega} . \quad (2.41)$$

Met gebruik van (2.40) en overgaand van discrete energieën  $\epsilon_m$  op de continue hamiltonfunctie  $H(\vec{r}, \vec{p})$ :

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{\Delta\omega} \frac{N}{Z} e^{\beta H(\vec{r}, \vec{p})} .$$

Voor de distributie  $n(\vec{r}, \vec{p})$ , gedefinieerd in (2.2), geldt:

$$n(\vec{r}, \vec{p}) = f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} = \frac{1}{\Delta\omega} \frac{N}{Z} e^{\beta H(\vec{r}, \vec{p})} d\vec{r} d\vec{p} . \quad (2.42)$$

De eerste bijconditie (2.28) wordt nu:

$$N = \iint f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} = \frac{1}{\Delta\omega} \frac{N}{Z} \iint e^{\beta H(\vec{r}, \vec{p})} d\vec{r} d\vec{p} , \quad (2.43)$$

waaruit volgt dat

$$Z = \frac{1}{\Delta\omega} \iint e^{\beta H(\vec{r}, \vec{p})} d\vec{r} d\vec{p} . \quad (2.44)$$

Dit is de continue vorm van de moleculaire partitiefunctie, waarin nog de onbepaalde constante  $\Delta\omega$  zit. Substitutie van (2.44) in (2.42) levert de gewenste uitdrukking voor de evenwichts- of boltzmanndistributie:

$$n(\vec{r}, \vec{p}) = N \frac{e^{\beta H(\vec{r}, \vec{p})}}{\iint e^{\beta H(\vec{r}, \vec{p})} d\vec{r} d\vec{p}} d\vec{r} d\vec{p} . \quad (2.45)$$

Zoals reeds eerder werd aangestipt (par.II.3) is hier de constante  $\Delta\omega$  weggefallen. Merk ook op dat, in overeenstemming met de conditie voor een stationair ensemble, de distributie in  $\mu$  alleen een functie is van de hamiltoniaan.

### II.5. Bepaling van $\beta$ ; toestandssom van translatie.

In de boltzmanndistributie kan de tweede multiplicator van Lagrange,  $\beta$ , geëlimineerd worden door gebruik te maken van de tweede bijconditie (2.28):

$$E = \sum_m n_m \epsilon_m .$$

Schrijf deze eerst als integraal over de continue variabelen  $\vec{r}$  en  $\vec{p}$  door  $n(\vec{r}, \vec{p})$  (2.2) en  $H(\vec{r}, \vec{p})$  in te vullen:

$$E = \iint H(\vec{r}, \vec{p}) f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r} d\vec{p} \quad (2.46)$$

of ook

$$E = N \iint H(\vec{r}, \vec{p}) \frac{f(\vec{r}, \vec{p})}{N} d\vec{r} d\vec{p} . \quad (2.47)$$

Merk op dat de integraal, volgens vgl. (2.10), de gemiddelde waarde van de 1-deeltjes-hamiltoniaan  $\bar{H}(\vec{r}, \vec{p})$  voorstelt, d.w.z. de gemiddelde moleculaire energie  $\bar{\epsilon}$ . Dus  $E = N\bar{\epsilon}$ .

Substitueer in (2.47) de distributie (2.45) en tevens de expliciete vorm van de hamiltoniaan (2.1). Dan volgt:

$$E = \frac{\frac{N}{2m} \iiint_{-\infty}^{+\infty} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) e^{\frac{\beta}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \cdot \iiint_V dx dy dz}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{\beta}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \cdot \iiint_V dx dy dz} \quad (2.48)$$

Door uitvermenigvuldigen en factoriseren:

$$E = \frac{N}{2m} \left[ \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 e^{\frac{\beta}{2m} p_x^2} dp_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{\beta}{2m} p_y^2} dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{\beta}{2m} p_z^2} dp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{\beta}{2m} p_x^2} dp_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{\beta}{2m} p_y^2} dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{\beta}{2m} p_z^2} dp_z} + \right. \\ \left. + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} p_y^2 e^{\frac{\beta}{2m} p_y^2} dp_y}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{\beta}{2m} p_y^2} dp_y} + \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} p_z^2 e^{\frac{\beta}{2m} p_z^2} dp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{\beta}{2m} p_z^2} dp_z} \right] \quad (2.49)$$

Stel nu:

$$-\frac{\beta}{2m} = a, \quad (2.50)$$

dan geeft iedere term in (2.49) eenzelfde type bijdrage nl. een breuk waarvan de noemer gegeven wordt door de standaardintegraal

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (2.51)$$

en de teller door de standaardintegraal

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (2.52)$$

Substitutie hiervan in (2.49) geeft:

$$E = \frac{N}{2m} \cdot \frac{3}{2a} = -\frac{3}{2} \frac{N}{\beta},$$

zodat

$$\beta = -\frac{3}{2} \frac{N}{E}. \quad (2.53)$$

Hiermee is, in principe, het gestelde doel bereikt, nl. eliminatie van  $\beta$  in termen van  $E$ . In de praktijk blijkt het echter gemakkelijker om te werken met de temperatuur  $T$ , die direct meetbaar is, dan met de totale energie  $E$ . Men substitueert daarom voor  $E$  de eerder berekende equipartitiewaarde:  $E = 3/2 RT$  per mol (2.24).

Dan volgt uit (2.53)

$$\beta = -\frac{N_A}{RT}.$$

Definieer de constante van Boltzmann:

$$k = \frac{R}{N_A}, \quad (2.54)$$



dan is het eindresultaat voor  $\beta$ :

$$\beta = -\frac{1}{kT} . \quad (2.55)$$

Er schuilt natuurlijk een onlogisch element in deze laatste stap. Bij de boltzmannstelling wordt immers de totale energie als onafhankelijke variabele gehanteerd terwijl in het eindresultaat (2.55) de temperatuur als variabele optreedt. Hierop zal in de 2e ronde bij de behandeling van het canonieke ensemble worden ingegaan.

Met gebruik making van (2.55) kunnen de voornaamste resultaten (2.40), (2.44) en (2.45) in een definitieve vorm geschreven worden:

$$n_m = N e^{-\frac{\epsilon_m}{kT}} / \sum e^{-\frac{\epsilon_m}{kT}} = \frac{N}{Z} e^{-\frac{\epsilon_m}{kT}} , \quad (2.56)$$

$$Z = \frac{1}{\Delta\omega} \iiint e^{-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{kT}} d\vec{r} d\vec{p} , \quad (2.57)$$

$$n(\vec{r}, \vec{p}) = N \cdot e^{-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{kT}} d\vec{r} d\vec{p} / \iiint e^{-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{kT}} d\vec{r} d\vec{p} . \quad (2.58)$$

Bij de uitwerking van de noemer in vgl. (2.48) is tevens de toestandssom van translatie  $Z_{tr}$  impliciet berekend. Dit wordt nog even toegelicht.

Door invullen van de hamiltoniaan (2.1) (voor een puntmassa met 3 translatie vrijheidsgraden) in de uitdrukking voor de toestandssom (2.57) verkrijgt men

$$Z_{tr} = \frac{1}{\Delta\omega} \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \iiint_V dx dy dz . \quad (2.59)$$

Met de standaardintegraal (2.51) volgt dan:

$$Z_{tr} = \frac{1}{\Delta\omega} (2\pi mkT)^{3/2} V . \quad (2.60)$$

Hiermee is de temperatuur- en volumeafhankelijkheid van de toestandssom vastgelegd. De constante  $\Delta\omega$  blijft echter onbepaald. De afleiding van de evenwichtsdistri-  
butie is nu voltooid. Het is duidelijk dat deze correspondeert met het grootst  
aantal microtoestanden  $\Omega_{max}$  en daarom ook het vaakst - praktisch altijd - zal  
voorkomen. Het is echter niet uitgesloten dat het systeem gedurende korte tijden  
vertoeft in een andere, niet evenwichtsdistri-  
butie. Men zegt dan dat in het  
systeem fluctuaties optreden.

## II.6. De barometrische hoogteverdeling.

De hamiltoniaan van het ideale gas (2.1) bevat alleen de bijdrage van de kinetische energie, omdat de potentiële energie t.g.v. de verwaarloosde inter-  
moleculaire wissel-

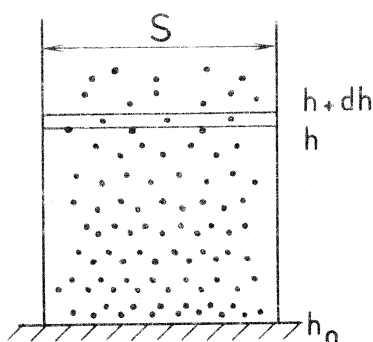
werkingskrachten nul is. Er ontstaat echter een extra potentiële energieterm als het gas zich bevindt in een uitwendig veld zoals dat van de zwaartekracht. Als  $g$  de versnelling van de zwaartekracht voorstelt ondervindt ieder deeltje een kracht ter grootte  $mg$ . Wordt de potentiële energie op het aardoppervlak nul gekozen, dan bedraagt deze op een hoogte  $h$ :

$$H_{\text{pot}}(\vec{r}) = mgh, \quad (2.61)$$

zodat de totale hamiltoniaan wordt:

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + mgh. \quad (2.62)$$

De extra term,  $mgh$ , zal tot gevolg hebben, dat in een verticale kolom gas de deeltjes een boltzmannverdeling over de potentiële energie vertonen waardoor de gasdichtheid afhankelijk zal zijn van de hoogte (zie fig. 11).



Ga uit van de boltzmannverdeling (2.58), substitueer (2.62) en integreer over alle variabelen die geen rol spelen bij de hoogteverdeling. Men verkrijgt dan het aantal deeltjes  $n(h)$  in de schijf met doorsnede  $S$  en met hoogte tussen  $h$  en  $h + dh$ :

Fig. 11

$$n(h) = \frac{N \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z \cdot \int_S dx dy e^{-\frac{mgh}{kT}} dh}{\iint e^{-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{kT}} d\vec{r} d\vec{p}} \quad (2.63)$$

Noem de factor binnen de grote haken  $A$  en deel  $n(h)$  door het volume van de schijf,  $S \cdot dh$ :

$$\frac{n(h)}{S \cdot dh} = \rho(h) = A e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (2.64)$$

Deze hoogteverdeling brengt tot uitdrukking dat de deeltjesdichtheid,  $\rho(h)$ , exponentieel afneemt met de hoogte. De factor  $A$  hangt slechts af van de temperatuur, de totale lengte van de kolom en de gemiddelde deeltjesdichtheid (bewijs dit).

In de praktijk zal men slechts geïnteresseerd zijn in de verhouding van de dichtheid  $\rho(h)$  t.o.v.  $\rho(h_0)$ , waarbij  $h_0$  een referentieniveau is, b.v. het aardoppervlak. Door toepassing van (2.64)

$$\frac{\rho(h)}{\rho(h_0)} = e^{-mg(h-h_0)/kT}. \quad (2.65)$$

De hoogteverdeling is geïllustreerd in fig. 12.

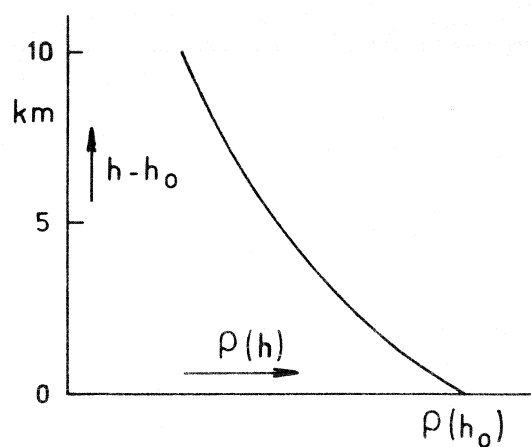


Fig. 12

Aangezien voor een ideaal gas geldt dat de druk  $P$  evenredig is met de deeltjesdichtheid ( $P = NkT/V$ ) wordt (2.66)

$$\frac{P(h)}{P(h_0)} = e^{-\frac{mg(h-h_0)}{kT}} \quad (2.66)$$

Dit is de z.g. barometrische hoogteverdeling.

Een karakteristiek punt is de hoogte waarbij  $mg(h-h_0) \equiv kT$ . Dan is  $P(h)/P(h_0) = \frac{1}{e} = 0,368..$

Bereken dit punt voor de aardse atmosfeer.

### III. DE SNELHEIDSVERDELING VAN MAXWELL

#### III.1. Afleiding van de snelheidsverdeling.

De snelheidsverdeling geeft antwoord op de vraag hoeveel deeltjes van het gas een bepaalde snelheid hebben; of meer precies: hoeveel deeltjes hebben een snelheid waarvan de waarde ligt binnen een bepaald snelheidsinterval.

Het gaat hier om een belangrijke eigenschap van het gas die een rol speelt in vrijwel alle kinetische theorieën.

Naar analogie met de distributies van par. II.1 kan de snelheidsverdeling formeel gedefinieerd worden als:

$$n(\mathbf{v}) = f(\mathbf{v})d\mathbf{v} \quad . \quad (3.1)$$

Hierin is  $f(\mathbf{v})$  de snelheidsdistributiefunctie. Noteer dat  $\mathbf{v}$  hier een scalar is. Voor de bepaling van (3.1) kan men uitgaan van de coördinaat-impulsvector-distributie (2.58), die hier herhaald wordt:

$$n(\vec{r}, \vec{p}) = N e^{-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{kT}} d\vec{r} d\vec{p} / \iiint e^{-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{kT}} d\vec{r} d\vec{p} \quad .$$

Bij afwezigheid van een uitwendig veld wordt de hamiltoniaan weergegeven door (2.1). Ga over op de impulsvectordistributie door volgens (2.4) te integreren over de plaatsvector  $\vec{r}$  ( $\int_V d\vec{r} = V$ ) en substitueer tevens (2.1) in de teller:

$$n(\vec{p}) = N \frac{e^{-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}}{\iiint e^{-\frac{H(\vec{r}, \vec{p})}{kT}} d\vec{r} d\vec{p}} d\vec{p} \cdot V \quad . \quad (3.2)$$

De noemer is op een factor  $1/\Delta\omega$  na gelijk aan de toestandssom van translatie (2.60). Substitutie hiervan geeft voor de impulsvector-distributie:

$$n(\vec{p}) = N \frac{e^{-\frac{1}{2mkT} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}}{(2\pi m kT)^{3/2}} d\vec{p} \quad . \quad (3.3)$$

Nu is men uiteindelijk alleen geïnteresseerd in de grootte  $p$  van de impulsvector en niet in de richting ervan. Dit betekent dat (3.3) moet worden omgewerkt tot de impulsverdeling  $n(p)$ . Vermits de componenten van de impulsvector,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , niet meer hoeven te worden gespecificeerd, wordt in de exponent gesubstitueerd:

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \quad . \quad (3.4)$$

Daarna gaat men over op polaire coördinaten.

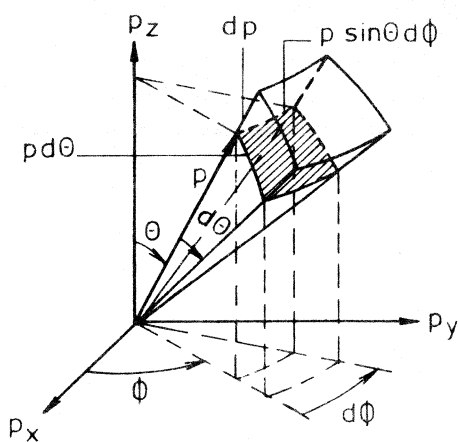


Fig. 13.

Noteer dat in de impulsruimte (zie fig. 13) het element,  $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$ , geschreven kan worden in pool-coördinaten als:

$$d\vec{p} = p^2 dp \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.5)$$

Integreer over alle richtingen van de impulsvector d.w.z. over de poolhoek  $\theta$  van 0 tot  $\pi$  en over het azimuth  $\phi$  van 0 tot  $2\pi$ . Dan gaat (3.3) over in

$$n(p) = N \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}}}{(2\pi mkT)^{3/2}} p^2 dp \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi . \quad (3.5)$$

Vermits:  $\int_0^\pi \sin\theta d\theta = -\cos\theta \Big|_0^\pi = 2$  en  $\int_0^{2\pi} d\phi = \phi \Big|_0^{2\pi} = 2\pi$ , geldt voor de impulsdistributie:

$$n(p) = 4\pi N \frac{e^{-\frac{p^2}{2mkT}}}{(2\pi mkT)^{3/2}} p^2 dp . \quad (3.6)$$

Op dit punt is het interessant om op te merken dat deze vgl. ook zondermeer de energiedistributie,  $n(\epsilon)$ , geeft. Hiermee wordt nu bedoeld de verdeling van de deeltjes over de numerieke waarden van de kinetische moleculaire energie,  $\epsilon$ , zonder dat de plaatsvector of de richting van de impulsvector gespecificeerd worden. De distributie  $n(\epsilon)$  verschilt dus duidelijk van de distributie  $n(\vec{r}, \vec{p})$  (2.58), waarin de energie als hamiltoniaan  $H(\vec{r}, \vec{p})$  is geschreven. Gebruikmakend van  $\epsilon = p^2/2m$  (uit 1.8 en 1.5c) wordt gevonden:

$$n(\epsilon) = 2\pi^{-1/2} N(kT)^{-3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon . \quad (3.7)$$

Dit resultaat zal later bij de quantumstatistieken worden gebruikt.

De snelheidsdistributie volgt rechtstreeks uit (3.6) door substitutie (1.5c) van:

$$p^2 = m^2 v^2 \text{ en } dp = mdv:$$

$$n(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv . \quad (3.8)$$

Dit is de snelheidsverdeling van Maxwell, voor het eerst door Maxwell afgeleid in 1860, zij het langs een andere weg dan de hier gevolgde. Deze brengt tot uitdrukking

dat  $\frac{n(v)}{dv} = f(v)$ , het totale aantal moleculen met snelheid  $v$  per eenheid van snelheidsinterval, een maximum vertoont als functie van  $v$ . Bij kleine snelheden, vertrekkend van nul, overheerst de parabolische factor  $v^2$ ; bij grote snelheden domineert de exponent  $\exp(-mv^2/2kT)$  die de functie asymptotisch naar nul doet naderen.

Maak aannemelijk dat bij lagere  $T$  en ook voor grote  $m$  (zwaarder gas) het maximum scherper wordt en verschuift naar kleinere snelheden. Ter illustratie van dit gedrag zijn in fig. 14 twee verdelingen getekend resp. bij 273 K en 1273 K voor het gas  $H_2$ . Hierbij is uitgezet:  $\frac{n(v)}{N} \frac{1}{dv} = \frac{f(v)}{N}$ , de fractie moleculen met snelheid  $v$  per eenheid van snelheidsinterval.

Noteer dat het oppervlak onder de curves constant is:

$$\int_0^{\infty} \frac{f(v)}{N} dv = 1.$$

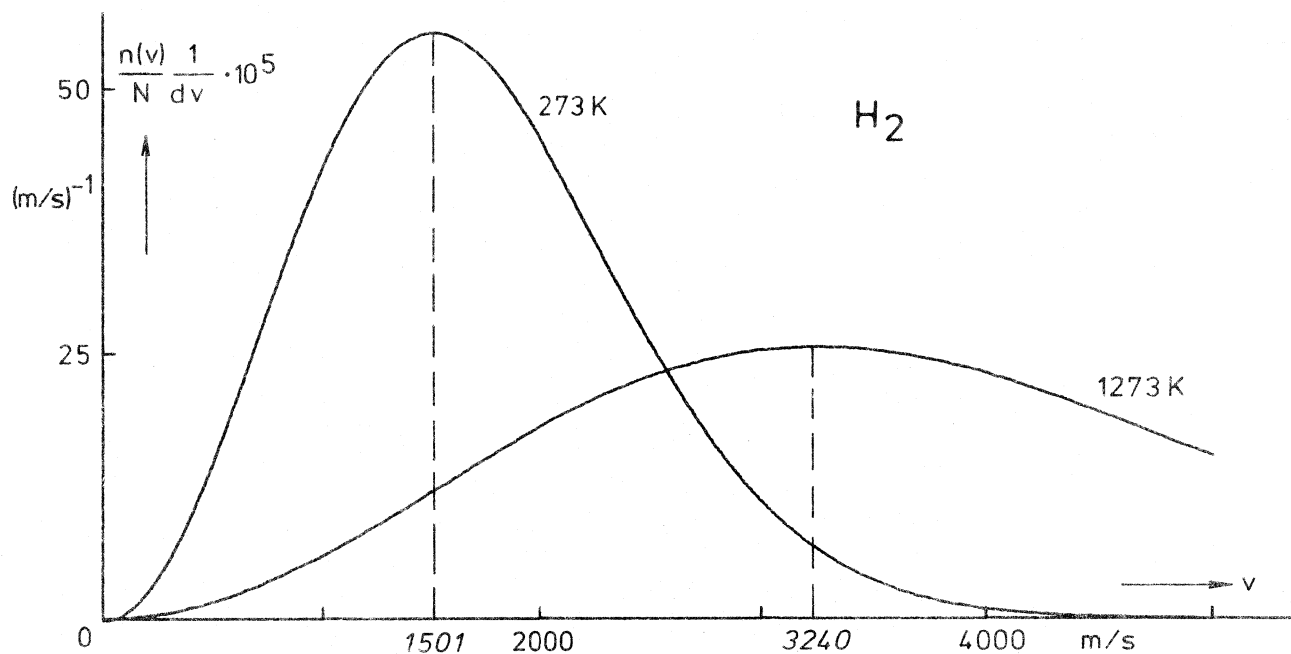


Fig. 14

### III.2. Berekening van gemiddelde snelheden.

Door het invoeren van gereduceerde variabelen kan de snelheidsverdeling (3.8) in een algemene vorm worden gebracht die zich goed leent voor het berekenen van gemiddelden. Stel:

$$\frac{mv^2}{2kT} = x^2, \quad \text{dus } x = v\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2} \quad \text{en} \quad dx = dv\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2}. \quad (3.9)$$

De gereduceerde snelheid  $x$  is dus uitgedrukt in eenheden  $(m/2kT)^{-1/2}$ . Substitutie in (3.8) geeft:

$$n(x) = 4N\pi^{-1/2} x^2 e^{-x^2} dx. \quad (3.10)$$

Definieer ook de fractie  $y$  van deeltjes met gereduceerde snelheid  $x$ , per eenheid van gereduceerd snelheidsinterval:

$$y = \frac{n(x)}{N} \frac{1}{dx} \quad (3.11)$$

Dan gaat de verdeling (3.10) over in de universele functie:

$$y = 4\pi^{-1/2} x^2 e^{-x^2} \quad (3.12)$$

Deze is getekend in fig. 15.

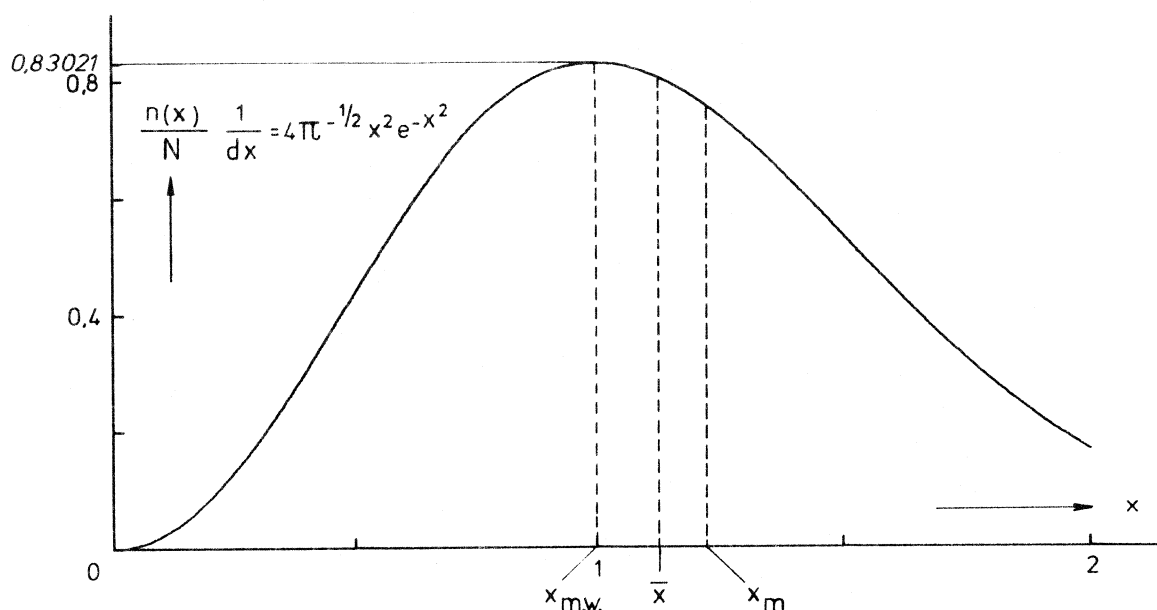


Fig. 15

Merk op dat dit resultaat nu algemeen geldt, welke ook de temperatuur  $T$  of de aard van het gas, d.w.z.  $m$ , is. De overgang van  $x$  naar gewone snelheid  $v$  gebeurt m.b.v. (3.9), terwijl uit (3.11) de interpretatie volgt dat:

$$y dx = \frac{n(x)}{N} \quad (3.13)$$

d.w.z. de waarschijnlijkheid om een deeltje aan te treffen met gereduceerde snelheid tussen  $x$  en  $x + dx$ .

i) Bereken eerst het maximum van de curve  $y(x)$  (3.12).

$$\frac{dy}{dx} = 1 - x^2 = 0 \quad .$$

Dus in het maximum;  $x = 1$  en  $y_{\max} = 4\pi^{-1/2} e^{-1} = 0,83021$  (zie fig. 15).

Na substitutie uit (3.9) volgt voor de meest waarschijnlijke snelheid, corresponderend met  $x = 1$ :

$$v_{m.w.} = (2kT/m)^{1/2} \quad (3.14)$$

ii) De gemiddelde snelheid kan bepaald worden door gebruik te maken van de algemene middelingsformule (2.10) waarin de waarschijnlijkheid volgens (3.13) wordt gesubstitueerd.

$$\bar{x} = \int_0^{\infty} x \cdot y \, dx = \int_0^{\infty} 4\pi^{-1/2} x^3 e^{-x^2} \, dx \quad . \quad (3.15)$$

Gebruik de standaardintegraal (3.25),

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} \, dx = 1/2 \quad , \quad (3.16)$$

dan volgt voor de gemiddelde gereduceerde snelheid

$$\bar{x} = 2\pi^{-1/2} \quad . \quad (3.17)$$

Met behulp van de definitie (3.9) krijgt men voor de gemiddelde snelheid  $u$ :

$$u \equiv \bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2} \quad . \quad (3.18)$$

Deze grootte speelt een voorname rol in de theorie van botsingsverschijnselen en bij de berekening van transporteigenschappen. De gemiddelde snelheid ligt in de orde van grootte van enkele km/s, b.v. voor  $H_2$  bij 273 K is  $u = 1,693$  km/s. Bereken  $u$  voor enkele gassen bij verschillende temperaturen en noteer dat  $u \sim (T/m)^{1/2}$ .

iii) De gemiddelde kwadratische snelheid speelt een rol bij de berekening van de gasdruk (zie par. II.2). In gereduceerde snelheden geldt weer, door gebruik van (2.10) en (3.13):

$$\overline{x^2} = \int_0^{\infty} x^2 y \, dx = \int_0^{\infty} 4\pi^{-1/2} x^4 e^{-x^2} \, dx \quad (3.19)$$

Gebruik de standaardintegraal (3.25),

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} \, dx = \frac{3}{2 \cdot 4} \pi^{1/2} \quad , \quad (3.20)$$

dan volgt voor de gemiddelde gereduceerde kwadratische snelheid

$$\overline{x^2} = 3/2 \quad . \quad (3.21)$$

Zodat geldt voor de gemiddelde kwadratische snelheid

$$\overline{v^2} = 3kT/m \quad . \quad (3.22)$$

Verifieer dat dit consistent is met het theorema van equipartitie (par. II.2).

Men definieert ook nog een middelbare snelheid als

$$v_m = \left( \overline{v^2} \right)^{1/2} \quad , \quad (3.23)$$

die niet verward moet worden met de gemiddelde snelheid.



Uit (3.22):

$$v_m = (3kT/m)^{1/2} . \quad (3.24)$$

merk tenslotte nog op dat (zie fig. 15)

$$v_m > u > v_{m.w.}$$

Bereken bij wijze van oefening, enkele gemiddelden van hogere machten van de snelheid. Daarbij kan gebruik gemaakt worden van de algemene standaardintegraalformules:

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n)!}{n! 2^{2n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (3.25)$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2 \cdot a^{n+1}}$$

### III.3. De gemiddelde vrije-weglengte.

De gemiddelde vrije-weglengte,  $\ell$ , is gedefinieerd als de gemiddelde afstand die een deeltje aflegt tussen opeenvolgende botsingen. Deze grootte is niet alleen van groot praktisch nut, b.v. in de vacuumtechniek, maar speelt ook een belangrijke rol in de elementaire theorie van transportverschijnselen (zie hoofdst. V). Het is duidelijk dat de berekening van  $\ell$  in de eerste plaats kennis vereist van het gemiddelde aantal botsingen die een deeltje maakt per eenheid van tijd. Men kan zich daarbij beperken tot binaire botsingen die bij lage dichtheid veruit in de meerderheid zijn.

Het puntmassa-model leent zich niet voor een beschrijving van de botsingen en men is genoodzaakt het model uit te breiden door aan de moleculen een ruimtelijke structuur toe te kennen. Dit kan het eenvoudigst door de deeltjes te beschrijven als harde bollen met diameter  $\sigma$ . Deze is (zie fig. 16) eveneens de afstand van dichtste benadering tussen twee deeltjes en men spreekt ook van botsingsdiameter  $\sigma$ .

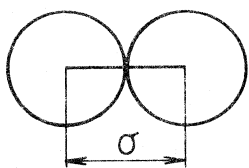


Fig. 16

In termen van wisselwerking tussen de deeltjes betekent het hardebol model dat op afstand  $\sigma$  een oneindig sterke repulsie optreedt. Desondanks zullen de eerder voor het model van puntmassa's afgeleide formules toepasbaar blijven omdat voor het verdunde gas  $\sigma$  altijd klein is t.o.v.  $\ell$ .

De eerste vraag is nu: hoeveel botsingen maakt een bepaald molecuul,  $a$ , per eenheid van tijd binnen het beschouwde systeem? Een antwoord hierop kan gegeven worden m.b.v. een eenvoudige semi-intuitieve berekening, die echter wel hetzelfde resultaat geeft als de exacte methode.

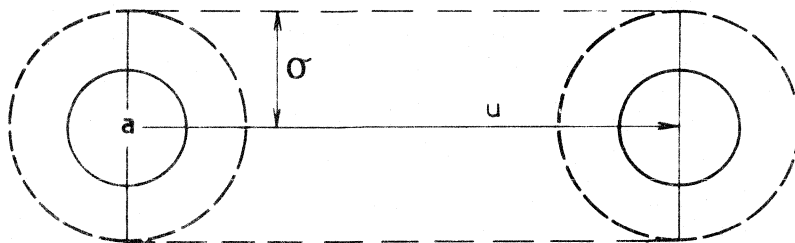


Fig. 17

Vla om het deeltje,  $a$ , een fictieve bol met straal  $\sigma$ , de z.g. botsingsbol. Botsing met een ander deeltje grijpt plaats als het middelpunt ervan op de botsingsbol komt te liggen. Daar het gaat over het gemiddelde aantal botsingen per eenheid van tijd zal het eindresultaat alleen afhangen van de gemiddelde snelheid  $u$ . Men kan daarom het gas voorstellen als een verzameling van  $N$  deeltjes met snelheid  $u$  in een volume  $V$  bij temperatuur  $T$ .

Als deeltje  $a$  per eenheid van tijd een afstand  $u$  aflegt bestrijkt zijn botsingsbol een volume:  $\pi\sigma^2 u$  (fig. 17). Hierin bevinden zich in totaal  $\pi\sigma^2 u N/V$  deeltjes die allen met  $a$  zouden botsen als ze zelf in rust zouden zijn. De botsingspartners echter hebben zelf ook een snelheid  $u$ , met dien verstande dat alle richtingen dezelfde waarschijnlijkheid hebben. Men moet dus in rekening brengen de relatieve gemiddelde snelheid van  $a$ , t.o.v. de deeltjes in het botsingsvolume. Men kan het volgende heuristisch argument gebruiken. Er zijn twee extreme gevallen (zie fig. 18).

1. frontale botsing met relatieve snelheid:  $2 u$
2. "raak-botsing" met relatieve snelheid:  $0$

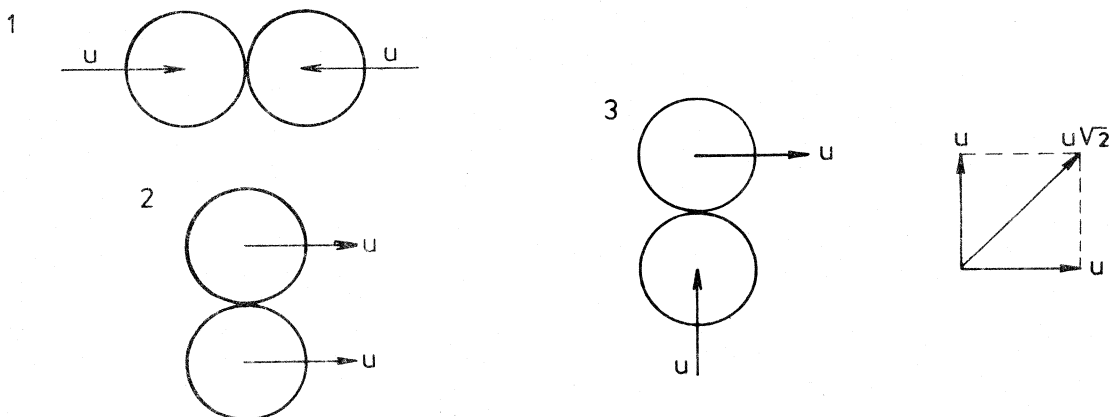


Fig. 18

3. Dit maakt plausibel dat een "gemiddelde" botsing plaats grijpt onder een hoek van  $90^\circ$  met relatieve snelheid:  $\sqrt{2} u$ . Als het eerder genoemde aantal deeltjes in het botsingsvolume met de factor  $2^{1/2}$  wordt gecorrigeerd, dan bedraagt het aantal botsingen,  $z_a$ , dat deeltje a gemiddeld maakt per eenheid van tijd:

$$z_a = 2^{1/2} \pi \sigma^2 u N/V . \quad (3.26)$$

Hieruit volgt het totale aantal binaire botsingen,  $z$ , dat gemiddeld plaats vindt per eenheid van tijd en per eenheid van volume, door te sommeren over alle deeltjes per volume-eenheid. Het resultaat,  $z_a N/V$ , moet nog gedeeld worden door 2 omdat met paren is gerekend en anders alle botsingen twee keer in rekening zouden worden gebracht.

Uiteindelijk is dus het totale aantal botsingen per eenheid van tijd en volume:

$$z = \frac{1}{2} 2^{1/2} \pi \sigma^2 u (N/V)^2 . \quad (3.27)$$

Substitutie van  $u$  (3.18) geeft:

$$z = 2(\pi kT/m)^{1/2} \sigma^2 (N/V)^2 . \quad (3.28)$$

Bij problemen waarin twee massa's  $m_a$  en  $m_b$  optreden werkt men meestal met het begrip gereduceerde massa  $\mu$  (zie par. I.3)

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b} . \quad (3.29)$$

Voor  $m_a = m_b = m$  geldt

$$\mu = \frac{m^2}{2m} = \frac{1}{2} m .$$

Met deze notatie wordt (3.28):

$$z = (2\pi kT/\mu)^{1/2} \sigma^2 (N/V)^2 . \quad (3.30)$$

Noteer dat de dimensie van  $z$  is:  $t^{-1} L^{-3}$ .

Het begrip vrije-weglengthe volgt direct uit  $z_a$  volgens (3.26). Vermits een gegeven deeltje a per eenheid van tijd een afstand  $u$  doorloopt en daarbij  $z_a$  botsingen maakt is de gemiddelde vrije-weglengthe:

$$\ell = u/z_a , \quad (3.31)$$

zodat

$$\ell = (2^{1/2} \pi \sigma^2 N/V)^{-1} . \quad (3.32)$$

$\ell$  hangt dus alleen af van  $(N/V)^{-1}$ , de reciproke deeltjesdichtheid; de temperatuur komt niet expliciet voor. Intuïtief is dit in te zien: als door temperatuurverhoging

et deeltje 2x zo snel loopt maakt het ook 2x meer botsingen en blijft  $\lambda$  dus gelijk. Het is handig om  $\lambda$  uit te drukken in P en T door te substitueren, voor het ideale gas,  $N/V = P/kT$ , zodat:

$$\lambda = kT / (2^{1/2} \pi \sigma^2 P) .$$

Voor  $T = 300$  K,  $P = 1$  bar en  $\sigma = 3 \cdot 10^{-10}$  m is  $\lambda$  van de orde van  $10^{-7}$  m. In onderstaande tabel zijn de waarden van  $\lambda$  vermeld voor enkele gassen (bij  $0^\circ\text{C}$  en 1 bar). Daarbij is  $\sigma$  verkregen uit viscositeitsmetingen (zie Hoofdst. V).

Vrije-weglengte bij  $0^\circ\text{C}$  en 1 bar.

$\lambda$  in  $10^{-10}$  m (= Angström)

Ar	635	H <sub>2</sub>	1123
CO <sub>2</sub>	397	N <sub>2</sub>	600
Cl <sub>2</sub>	287	O <sub>2</sub>	647
He	1798		

Maak ook na welke de orde van grootte van  $\lambda$  is bij hoogvacuum. Men zal er voor moeten zorgen dat in een vacuum-opstelling de diameter van buizen en de doorlaat van kranen niet te klein is t.o.v.  $\lambda$ . Anders zal bij de evacuatie d.m.v. een vacuum-pomp het pompproces sterk gehinderd worden door de vele botsingen van de moleculen op de wand.

Een strenge afleiding van de uitdrukking (3.30) voor het aantal binaire botsingen, per eenheid van tijd en volume, gaat uit van de maxwellsnelheidsverdeling geschreven in vector notatie. Door invoeren van de relatieve snelheid en van relatieve coördinaten en integratie over de ongewenste variabelen wordt de botsingsformule verkregen. Gezien de lange maar elementaire algebra wordt de berekening hier achtergelaten. Men kan dit probleem als oefening proberen.

## 7. DE ENTROPIE

### 7.1. Berekening van de entropie; identificatie met de 2e hoofdwet.

Met de berekening van de boltzmanndistributie (2.58) en de snelheidsverdeling (3.8) zijn de voornaamste inwendige eigenschappen van het ideale gas vastgelegd. Er kan nu overgegaan worden tot een berekening van de entropie en de andere thermodynamische grootheden.

Zoals in par. II.1 vermeld is het uitgangspunt de relatie (1.43):  $S = k \ln \Omega$ . Men moet echter niet vergeten dat dit verband tussen  $S$  en  $\Omega$  op semi-intuitieve gronden werd afgeleid. Er zal dus, nadat eerst  $\ln \Omega$  is uitgerekend, gewezen moeten worden dat de statistische vorm voor de entropie beantwoordt aan de definitie uit de 2e hoofdwet:  $dS = \delta Q_{\text{rev}}/T$ . Verder zal ook de waarde van de constante  $k$  in (1.43) moeten worden bepaald.

In vgl. (2.32) werd het aantal microtoestanden gegeven voor een arbitraire distributie ( $n_1 \dots n_m \dots$ ):

$$\ln \Omega(n_1 \dots n_m \dots) = N \ln N - \sum_m n_m \ln n_m + \sum_m n_m \quad .$$

Wanneer men hierin de evenwichtsverdeling (2.56) voor  $n_m$  dan krijgt men het corresponderende aantal microtoestanden:  $\ln \Omega_{\text{max}}$ . Merk ook op dat de 2e term in het rechterlid tegen de 4e term wegvalt (conditie (2.28)):

$$\ln \Omega_{\text{max}} = N \ln N - \sum_m \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_m/kT} \left( \ln N - \ln Z - \frac{\epsilon_m}{kT} \right) \quad . \quad (4.1)$$

Door uitvermenigvuldigen:

$$\begin{aligned} \ln \Omega_{\text{max}} = N \ln N - N \ln N \frac{\sum_m e^{-\epsilon_m/kT}}{Z} + N \ln Z \frac{\sum_m e^{-\epsilon_m/kT}}{Z} \\ + \frac{1}{kT} \sum_m \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_m/kT} \epsilon_m \quad . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Gebruikmakend van de definitie (2.39) voor  $Z$  en nogmaals van de vgl. (2.56) voor  $n_m$ , resulteert dit in:

$$\ln \Omega_{\text{max}} = N \ln Z + \frac{1}{kT} \sum_m n_m \epsilon_m \quad , \quad (4.3)$$

zodat met de 2e bijconditie (2.28):

$$\ln \Omega_{\text{max}} = N \ln Z + E/kT = N \ln Z + 3/2 N \quad . \quad (4.4)$$

Het blijkt dus dat de berekening van de entropie op basis van deze vgl. uiteindelijk neerkomt op de berekening van  $Z$ . Verder impliceert het gebruik van (4.4) dat men

$\ln \Omega$  mag vervangen door  $\ln \Omega_{\max}$ . Men kan zich afvragen of niet een aantal termen in de onmiddellijke nabijheid van het maximum ook nog een belangrijke bijdrage leveren tot  $\Omega$ . Stel dat  $t$  termen een waarde zouden hebben van de orde  $\Omega_{\max}$ , dan zou gelden  $\Omega = t \Omega_{\max}$ . Nu gaat het in (4.4) om de logaritme dus  $\ln \Omega = \ln t + \ln \Omega_{\max}$ . Zelfs al is  $t \sim N_A$  dan zal  $\ln t \sim 2,3 \cdot \log 10^{23} \sim 50$  bedragen en dit is verwaarloosbaar t.o.v.  $\ln \Omega_{\max}$  waarin volgens (4.4)  $N \sim 10^{23}$  als factor voorkomt (later zal blijken dat ook  $Z$  een groot getal is). In de som (2.29) zal de maximale term, die overeenkomt met de evenwichtsverdeling, veruit de grootste bijdrage leveren. Het systeem kan echter entropie-fluctuaties vertonen als gevolg van kortstondige afwijkingen van de evenwichtssituatie. In het vervolg zal gesteld worden dat  $\Omega \equiv \Omega_{\max}$ .

Vooraleer (4.4) toe te passen is eerst het probleem van de identificatie van  $dS$  aan de orde. Breng (4.3) in differentiaalvorm, waarbij nog steeds de distributiegetallen,  $n_m$ , de onafhankelijke variabelen zijn, terwijl  $Z$  uiteraard niet van de  $n_m$  afhangt:

$$d \ln \Omega = \frac{1}{kT} \sum_m \epsilon_m \delta n_m \quad (4.5)$$

Deze vorm brengt tot uiting op welke manier een infinitesimale verandering in de bezettingsgetallen  $n_m$  van de  $\mu$ -ruimte het totale aantal microtoestanden beïnvloedt. Het verband met de thermodynamische wetten wordt duidelijk als men opmerkt dat het r.l. van (4.5), op de factor  $1/kT$  na, verkregen wordt uit de totale differentiaal van de energie  $E = \sum_m n_m \epsilon_m$  (2.28):

$$dE = \sum_m n_m \delta \epsilon_m + \sum_m \epsilon_m \delta n_m \quad (4.6)$$

$dE$  is identiek met  $dU$ , de totale differentiaal van de inwendige energie uit de thermodynamica, waarvoor geldt op basis van de 1e hoofdwet:

$$dU = - PdV + \delta Q_{\text{rev}} \quad (4.7)$$

De eerste term,  $- PdV$ , is volgens de thermodynamica de bijdrage van de mechanische arbeid. Deze ontstaat bij wijziging van de macroscopische mechanische variabele  $V$ . Nu ziet men dat op moleculaire schaal deze mechanische bijdrage tot de energieverandering alleen kan voortkomen uit de eerste term van (4.6):  $\sum_m n_m \delta \epsilon_m$ . Daarin wordt immers een infinitesimale wijziging aangebracht op de waarde van de moleculaire hamiltoniaan zelf, die de mechanische toestand beheerst. Voor het formeel in rekening brengen van externe mechanische effecten is het echter wél nodig de tot dusver gebruikte "kinetische" hamiltoniaan (2.1) aan te vullen met een potentiële energieterm  $H_{\text{wand}}$ . Dit is een steile respulsie potentiaal die er voor zorgt dat deeltjes aan de wand gereflecteerd worden zoals beschreven in II.2. Hij zal afhangen van de positie van de wand dus van het volume van het systeem.

Op grond van dit argument kan men bij vergelijking van de uitdrukkingen (4.6) en (4.7) de volgende identificatie maken:

$$\sum_m n_m \delta \epsilon_m = - PdV \quad (4.8)$$

en ook

$$\sum_m \epsilon_m \delta n_m = dQ_{rev} \quad (4.9)$$

Dit betekent dat op moleculaire schaal de elementaire warmte  $dQ_{rev}$  overeenkomt met een verstoring in de distributiegetallen  $\delta n_m$ , terwijl de waarde van  $\epsilon_m$  ongewijzigd blijft.

Door combinatie van (4.9) met de vgl. (4.5) voor  $d \ln \Omega$  volgt dat:

$$\sum_m \epsilon_m \delta n_m = dQ_{rev} = kTd(\ln \Omega) \quad (4.10)$$

of ook

$$d \ln \Omega = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (4.11)$$

In de thermodynamica wordt de grootte entropie gedefinieerd in de 2e hoofdwet:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad (4.12)$$

Uit de vergelijking van het stat. mech. resultaat (4.11) met de thermodynamische wet (4.12) volgen enkele belangrijke conclusies:

1. De "entropie" volgens de relatie van Boltzmann (1.43) is identiek met de thermodynamisch gedefinieerde entropie. Dus

$$S = k \ln \Omega \quad (4.13)$$

is hiermee formeel bewezen.

2. De constante in (1.43) is identiek met de constante van Boltzmann  $k = R/N_A = 1,380 \cdot 10^{-23}$  J/K gedefinieerd in (2.54).

3. De temperatuur  $T$  in (4.11), die was ingevoerd in (2.33) via de ideale gaswet, is identiek met de thermodynamische temperatuur uit de 2e hoofdwet.  $1/T$  speelt de rol van integrerende factor voor de niet-exacte differentiaal  $dQ_{rev}$ .

Er blijft nu nog over (4.4) in te vullen in (4.13) teneinde een expliciete uitdrukking te verkrijgen voor de entropie:

$$S = Nk \ln Z + E/T \quad (4.14)$$

Deze vgl. is algemeen; wel moet voor ieder type vrijheidsgraad nog de toestandssom  $Z$  worden berekend en voor  $E$  de equipartitiewaarde als functie van  $T$  worden vastgesteld.

Voor het geval van het puntmassamodel, met alleen translatie vrijheidsgraden, geldt voor  $Z_{tr}$  vgl. (2.60) en voor  $E$  volgens (2.24):  $E = 3/2 NkT$ . De entropieformule wordt dan:

$$S = Nk \left[ \ln V + 3/2 \ln T + 3/2 \ln (2\pi mk) + 3/2 - \ln \Delta\omega \right] \quad (4.15)$$

Men concludeert hieruit dat de entropie van het ideale gas logaritmisch toeneemt met de toename van het volume en van de temperatuur. Deze vgl. leent zich goed voor berekening van entropieveranderingen. Bereken b.v. de entropiewijziging voor een ideaal gas waarvan het volume verdubbeld wordt en de temperatuur wordt verhoogd van 300 K naar 600 K.

Het is echter ook evident dat in (4.15) de onbepaalde term,  $-\ln \Delta\omega$ , voorkomt die de absolute bepaling van S op zuiver klassieke statistische basis onmogelijk maakt. Hier zal de toepassing van quantisatie uitkomst bieden.

De entropieformule (4.15) kan niet gebruikt worden bij zeer lage temperatuur. Dan zullen nl. quantumeffecten optreden en is de toepassing van de klassieke mechanica niet meer gerechtvaardigd. In dit gebied moet overgegaan worden op de quantum-statistieken.

#### IV.2. Quanteuse correcties op de boltzmannstatistiek.

De introductie van de quantum hypothese van Planck, in 1900, heeft ook voor de statistische mechanica grote gevolgen gehad. In eerste instantie heeft de quantisatie van energie geleid tot correcties of aanvullingen op de boltzmannstatistiek, zo b.v. de bepaling van de constante  $\Delta\omega$ , zonder dat het principe van de B.-telling werd gewijzigd. In een later stadium zijn de quantum-statistieken ontstaan die uitgaan van een beschrijving van de deeltjes op quantummechanische basis. Ze geven aanleiding tot de fermi-dirac- en bose-einsteintelling, waarvan echter zal blijken dat ze allebei, bij voldoende hoge temperatuur, naderen tot de klassieke boltzmannstelling. In deze par. zal aandacht besteed worden aan het onderwerp van de quantum correcties.

In de klassieke mechanica wordt de toestand van een deeltje scherp vastgelegd met de coördinaten  $q$  en de impulsen  $p$ . De waarde van de hamiltoniaan  $H(q,p)$  ligt dan eveneens vast. De quantummechanica leert echter dat het niet mogelijk is  $q$  en  $p$  gelijktijdig scherp te bepalen. Er is altijd een principiële onzekerheid in de waarden van het geconjugeerde paar  $q$  en  $p$ . Als men deze onzekerheid aangeeft met een standaarddeviatie:

$$\Delta q = \sqrt{\langle q^2 \rangle - \langle q \rangle^2} \quad \text{en} \quad \Delta p = \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2}, \quad (4.16)$$

waarin  $\langle \rangle$  gemiddelde meetwaarden aangeven, dan luidt de onzekerheidsrelatie van Heisenberg:

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}. \quad (4.17)$$

Hierin is  $h$  de constante van Planck met  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s. Bij de bepaling van de mechanische toestand treedt dus een onzekerheid op van de orde:

$$\Delta q \Delta p \simeq h. \quad (4.18)$$

Het gevolg is dat in de quantummechanica de toestand op een meer subtiële wijze



moet worden gedefinieerd. Een deeltje wordt gekarakteriseerd door zijn golffunctie  $\Psi(q)$  met de interpretatie dat:

$$\Psi^* \Psi = |\Psi|^2 \quad (4.19)$$

de probabiliteit geeft het deeltje met de coördinaten  $q$  aan te treffen.  $\Psi^*$  is de complex geconjugeerde golffunctie. Men moet vooral niet deze Q.M. probabiliteit verwarren met de waarschijnlijkheid van het veeldeeltjes systeem in de statistische mechanica. Voor de berekening van  $\Psi$  kan de methode van Schrödinger gebruikt worden (zie college quantum mechanica):

i. Associeer met de hamiltoniaan  $H(q,p)$  een hamilton-operator,  $H_{op}$ , door de substituties:  $q \rightarrow$  operator  $q$ ,  $p \rightarrow$  operator  $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$  ( $\hbar = h/2\pi$ ). Voor de hamiltoniaan van de puntmassa (2.1) geeft dit:

$$H_{op} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (4.20)$$

ii. Laat  $H_{op}$  werken op  $\Psi$  en los de stationaire schrödingervergelijking op waarbij voldaan moet worden aan de standaard voorwaarden op  $\Psi$  van eindigheid, éénvoudigheid en continuïteit:

$$H_{op} \Psi_m = \epsilon_m \Psi_m \quad (4.21)$$

De index  $m$  nummert de discrete eigenwaarden van de golffunctie en de moleculaire energie die voldoen aan bovenstaande eigenwaarde-vergelijking; iedere waarde van  $m$  correspondeert dus met een quantumtoestand. Toegepast op de puntmassa, met  $H_{op}$  volgens (4.20), luidt de Schrödinger vergelijking:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \epsilon \Psi = 0 \quad (4.22)$$

Stel dat het deeltje zich in een rechthoekige doos bevindt met afmetingen  $a$ ,  $b$  en  $c$  dan luidt de oplossing voor de eigenwaarden van de translatie-energie:

$$\epsilon_m = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{k_x^2}{a^2} + \frac{k_y^2}{b^2} + \frac{k_z^2}{c^2} \right) \quad (4.23)$$

De quantumtoestand  $m$  wordt hier bepaald door de 3 quantumgetallen:  $k_x, k_y, k_z = 1, 2, 3, \dots$

Wat zijn de gevolgen van quantisatie voor de opdeling van de  $\mu$ -ruimte? Beschouw ter vereenvoudiging één term van (4.23) hetgeen overeenkomt met een één-dimensionale puntmassa die beweegt op een lijnstuk  $a$ . (De andere termen hebben dezelfde structuur):

$$\epsilon_{k_x} = \frac{h^2}{8m} \frac{k_x^2}{a^2} \quad (4.24)$$

Voor twee opeenvolgende toestanden  $k_x = 1$  en  $k_x = 2$  zijn de overeenkomstige waarden van de energie:

$$\epsilon_1 = \frac{h^2}{8m} \frac{1}{a^2} \quad \text{en} \quad \epsilon_2 = \frac{h^2}{8m} \frac{2^2}{a^2} . \quad (4.25)$$

Voor de representatie ervan in  $\mu$  wordt overgegaan op de impuls d.m.v. de relatie  $p_x^2/2m = \epsilon$  (klassieke hamiltoniaan), zodat

$$p_x = \pm \sqrt{2m\epsilon} . \quad (4.26)$$

Als de QM energie-eigenwaarde wordt scherp gesteld kan het deeltje in  $\mu$  zich nog bevinden op twee lijnen met constante impuls terwijl aan de coördinaat  $x$  op QM gronden geen beperking wordt opgelegd, dus  $0 \leq x \leq a$ .

Tussen de in (4.25) vermelde opeenvolgende energie eigenwaarden zal in  $\mu$  een "volume" worden omsloten (zie fig. 19) gegeven door:

$$a \cdot 2 \sqrt{2m\epsilon_2} - a \cdot 2 \sqrt{2m\epsilon_1} . \quad (4.27)$$

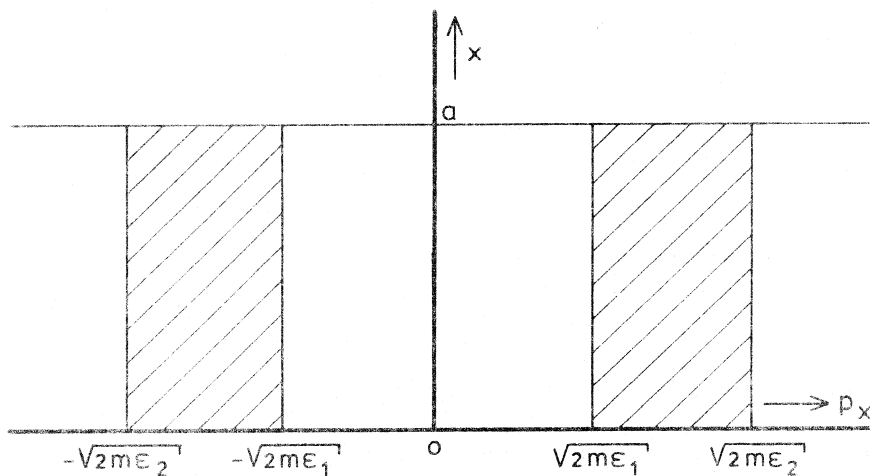


Fig. 19

Met invulling van (4.25):

$$2a \left[ \left( 2m \frac{h^2}{8m} \frac{2^2}{a^2} \right)^{1/2} - \left( 2m \frac{h^2}{8m} \frac{1}{a^2} \right)^{1/2} \right] = h \quad (4.28)$$

De conclusie is dat de quantumtoestand voor 1 vrijheidsgraad van translatie in de  $\mu$ -ruimte een volume ter grootte van  $h$  beslaat. Voor de 3 vrijheidsgraden van de puntmassa wordt dit volume  $h^3$ . Men bewijst algemeen dat voor een deeltje met  $s$  vrijheidsgraden de energievlakken die overeenkomen met opeenvolgende energie-eigenwaarden van quantumtoestanden, de  $\mu$ -ruimte verdelen in cellen  $h^s$ .

Op grond van dit resultaat kan men de onbepaalde constante  $\Delta\omega$  uit de Boltzmann statistiek de waarde geven:

$$\Delta\omega = h^3 . \quad (4.29)$$

Hiermee is deze laatste onbepaaldheid uit de statistiek verdwenen.

Er zijn twee directe consequenties.

i. In de formules voor de toestandssom en de entropie kan (4.29) ingevuld worden, waardoor een absolute bepaling mogelijk wordt. Voor de distributie is er echter geen verandering, zoals reeds eerder werd opgemerkt.

Vgl. (2.60) en (4.15) worden respectievelijk:

$$Z_{\text{tr}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V , \quad (4.30)$$

$$S = Nk \left[ \ln V + 3/2 \ln T + 3/2 \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) + 3/2 \right] . \quad (4.31)$$

ii. De formules die eerder in II.4 werden afgeleid voor een discrete distributie krijgen nu een fysische betekenis. De cellen in de  $\mu$ -ruimte worden geïdentificeerd met quantum-toestanden zodat de index  $m$  in vgl. (2.56), t.w.

$$n_m = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_m/kT} \quad \text{met} \quad Z = \sum_m e^{-\epsilon_m/kT} ,$$

thans betrekking heeft op de eigenwaarde van de energie. Zo wordt de quanteuse vorm van de translatietoestandssom verkregen door invullen van (4.23) in (2.56):

$$Z_{\text{tr}} = \sum_{k_x=1}^{\infty} \sum_{k_y=1}^{\infty} \sum_{k_z=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT} (k_x^2/a^2 + k_y^2/b^2 + k_z^2/c^2)} . \quad (4.32)$$

Is er een verschil tussen de sommatie over discrete quantumtoestanden en de integratie over de waarden van de klassieke hamiltoniaan zoals in vgl. (2.59)?

Niet in het onderhavige geval van translatie-energie. De energieconstante,  $\alpha$ , in de exponent van (4.32) is nl. zeer klein. Verifieer b.v. dat voor het lichtste gas  $H_2$ , bij 300 K met  $a = 0,01$  m geldt:

$$\alpha = \frac{h^2}{8mkT a^2} \approx 0,4 \cdot 10^{-16} . \quad (4.33)$$

Men kan dan de sommaties in (4.31) over de heeltallige waarden van de quantumgetallen  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  vervangen door een integratie. Zoals in fig. 20 is geïllustreerd zijn de opeenvolgende stappen in de som zeer klein, zodat de fout bij integratie, volgens de vloeiende kromme, verwaarloosbaar is.

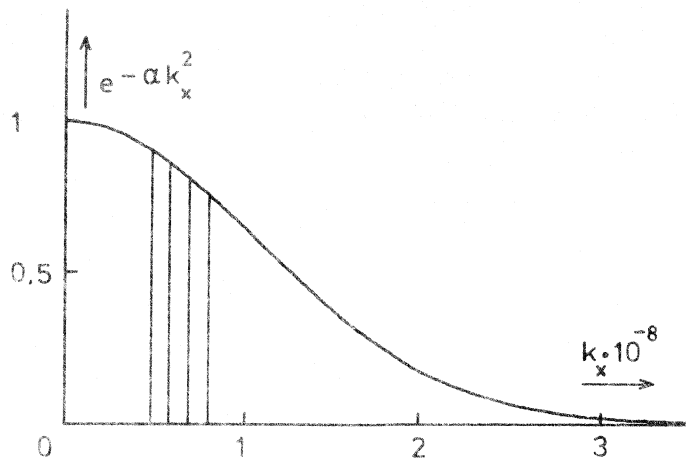


Fig. 20

De eerste factor in het rechterlid van (4.32), in de variabele  $k_x$ , wordt dan:

$$\sum_{k_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT} k_x^2/a^2} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT} k_x^2/a^2} dk_x. \quad (4.34)$$

Deze integraal is van het standaard type (2.51), echter met ondergrens 0 i.p.v.

$$-\infty: \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad \text{Hieruit volgt voor (4.34)}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT} k_x^2/a^2} dk_x = \frac{1}{2} \left( \frac{8\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} a. \quad (4.35)$$

De andere 2 factoren in (4.32) leveren eenzelfde bijdrage zodat, met  $a.b.c = V$ :

$$Z_{tr} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad (4.36)$$

hetgeen identiek is met het eerder gevonden "klassieke" resultaat (4.30).

Later zal blijken dat voor de rotatie- en vibratievrijheidsgraden wel degelijk verschillen optreden tussen de quanteuse en de klassieke vorm; dit is vooral het geval bij lage temperatuur, dus waar de energieconstante in de exponent groot wordt.

#### IV.3. Gecorrigeerde boltzmanntelling; de thermodynamische functies.

Met de afleiding van vgl. (4.31) was in principe de berekening van de entropie voltooid. Het gebruik ervan stuit echter op een fundamentele moeilijkheid die bekend staat als de paradox van Gibbs. Men kan deze als volgt demonstreren. Beschouw een systeem met  $N$  deeltjes in volume  $V$  bij temperatuur  $T$ . Volgens bovengenoemde vgl. (4.31) is de entropie:

$$S = Nk \left[ \ln V + \dots \right].$$

Deel het systeem in twee door het aanbrengen van een tussenschot, dan geldt op basis van de eigenschap van additiviteit ( $S$  is een extensieve variabele):

$$S_{(\text{totaal})} = 2 S_{(\text{half systeem})}$$

Dan is

$$S = 2 \left[ \frac{1}{2} Nk \left( \ln \frac{V}{2} + \dots \right) \right],$$

zodat

$$S = Nk \left[ \ln V - \ln 2 + \dots \right].$$

Dit betekent dat per mol de entropie is afgenomen met  $N_A k \ln 2$  ( $= R \ln 2$ ) door het aanbrengen van een tussenschot; dit feit is duidelijk in strijd met de 2e hoofdwet. Immers het arbitrair veranderen van de entropie door middel van een opdeling van het systeem zou perspectieven bieden voor een perpetuum mobile van de 2e soort. De moeilijkheid kan duidelijk teruggevoerd worden tot het feit dat  $S$ , volgens (4.31), niet voldoet aan de eis van extensiviteit. De oorzaak ervan moet gezocht worden in de evaluatie van het aantal microtoestanden  $\Omega$  op basis van de boltzmanntelling. Een essentieel element was de onderscheidbaarheid van de deeltjes op grond van hun klassiek mechanische gedrag. In de quantum-mechanica is het gelijktijdig scherp stellen van positie en impuls niet mogelijk, gegeven de relatie van Heisenberg (4.17). De toestand van het deeltje wordt beschreven met een golffunctie (met waarschijnlijkheidsinterpretatie (4.19)) waardoor de mogelijkheid tot onderscheidbaarheid vervalft.

Men heeft daarom geprobeerd om op de reeds afgeleide vgl. een correctie toe te passen, die leidt tot de z.g. gecorrigeerde boltzmanntelling. Vermits de deeltjes niet te onderscheiden zijn, zo luidt het argument, heeft men bij de berekening van  $\Omega$  in totaal  $N!$  permutaties te veel geteld. Men kan hiervoor achteraf corrigeren door het verkregen resultaat voor  $\Omega$  te vervangen door:  $\frac{\Omega}{N!}$ . Dit betekent:

$$\ln \Omega \text{ vervangen door } \ln \frac{\Omega}{N!} = \ln \Omega - N \ln N + N. \quad (4.37)$$

De toepassing hiervan op de entropie formule (4.31) leidt tot de "gecorrigeerde" entropie vergelijking:

$$S = Nk \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \underbrace{\frac{3}{2} + 1}_{= 5/2} \right]. \quad (4.38)$$

Dit is de formule van Sackur en Tetrode voor de entropie van translatie. Voor één-atomige gassen b.v. Ar, Kr, Xe is dit de enige bijdrage tot de entropie. Men ziet dat de paradox van Gibbs is opgeheven omdat het quotient  $V/N$  nu een intensieve variabele is zodat  $S$  wél extensief wordt via de factor  $Nk$ . Vgl. (4.38) blijkt de experimentele gegevens uitstekend weer te geven. De algemene uitdrukking voor  $S$  (4.14), na aanbrengen van de correctie, luidt:

$$S = k \ln \frac{Z^N}{N!} + E/T = Nk \left( \ln \frac{Z}{N} + 1 \right) + E/T. \quad (4.39)$$

voor praktische toepassingen gebruikt men ook volgende schrijfwijzen voor (4.38). De molaire entropie uitgedrukt in  $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ :

$$S = R \left[ \ln V + 3/2 \ln T + 3/2 \ln M \right] + R \left[ 3/2 \ln \frac{2\pi k}{N_A h^2} - \ln N_A + 5/2 \right] \quad (4.40)$$

$$= 154,685 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Hierin is  $M$  de molaire massa.

De molaire entropie, expliciet in de druk, luidt bij gebruikmaking van

$PV = RT$ :

$$S = R \left[ - \ln P + 5/2 \ln T + 3/2 \ln M \right] + 172,290 \text{ J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}. \quad (4.41)$$

Voor toepassing op fase-overgangen (functie van  $P$  en  $T$ ) gebruikt men de vorm:

$$S = R \left[ - \ln P + 5/2 \ln T \right] + R \left[ \ln \left\{ \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} k^{5/2} \right\} + 5/2 \right], \quad (4.42)$$

$$= i$$

waarin  $i$  de chemische constante wordt genoemd, die alleen afhangt van de aard van de stof.

Het zal duidelijk zijn dat een echte rechtvaardiging van de "gecorrigeerde telling" alleen zal kunnen komen uit de quantum statistieken die van het begin af niet-onderscheidbaarheid in rekening brengen.

Tot besluit zullen ook enkele andere thermodynamische functies als functie van de toestandssom berekend worden.

De vrije energie van von Helmholtz gedefinieerd door de thermodynamische vgl.,  $F = U - TS$ , wordt door invulling van de entropie volgens (4.14) en  $U \equiv E$ :

$$F = - NkT \ln Z, \quad (4.43)$$

of in gecorrigeerde vorm

$$F = - kT \ln \frac{Z^N}{N!} = - NkT (\ln \frac{Z}{N} + 1). \quad (4.44)$$

Voor de 3 translatie vrijheidsgraden:

$$F = - NkT \left[ \ln V/N + 3/2 \ln T + 3/2 \ln \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right) + 1 \right]. \quad (4.45)$$

In principe kunnen uit bovenstaande vgl. alle andere thermodynamische eigenschappen worden berekend door toepassing van de thermodynamische betrekkingen met partiële afgeleiden. Zo b.v. de druk

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = NkT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T. \quad (4.46)$$

Ga na dat hier uiteraard weer uit volgt:  $PV = NkT$ .

Tenslotte nog de energie  $E$ . Deze werd reeds in par. II.2 geïdentificeerd met de equipartitie waarde:  $E = 3/2 RT$ . Het is ook interessant  $E$  uit te drukken als functie van  $Z$ . Dit kan langs zuiver thermodynamische weg d.m.v. de relatie van Gibbs-v. Helmholtz:  $U = F - T(\partial F/\partial T)_V$ . Men kan echter ook gebruik maken van de middelingsformule voor dynamische variabelen (1.57) en dit geeft tevens de

gelegenheid om terug te komen op het derde punt genoemd bij de doelstellingen van par. II.1.

Het aantal microtoestanden  $\Omega$  in de energieschil van de  $\Gamma$ -ruimte werd berekend in vgl. (4.4). Door hierin de totale energie te schrijven als hamiltoniaan  $H(q^N, p^N) = E$  en te stellen dat  $\Omega_{\max} = \Omega$  volgt:

$$\Omega = Z^N e^{-\frac{H(q^N, p^N)}{kT}} \quad (4.47)$$

Aangezien met iedere microtoestand een "volume" in  $\Gamma$  correspondeert ter grootte  $h^{3N}$  is het volume van de energieschil:  $\Omega h^{3N}$ . Hieruit volgt dat de genormeerde dichtheid  $\rho/\mathcal{N}$  in (1.37) gelijk is aan het reciproke volume waarmee, zoals eerder aangestipt, tevens de probabilliteit van de microtoestand bepaald is.

$$\rho/\mathcal{N} = \frac{e^{-\frac{H(q^N, p^N)}{kT}}}{h^{3N} Z^N} = \text{probabiliteit in } \Gamma \quad (4.48)$$

Merk op dat de gecorrigeerde telling aan dit resultaat niets verandert. Immers het "volume" van de  $\Gamma$ -schil is constant: als  $\Omega$  door  $N!$  gedeeld wordt zal het "volume" per toestand  $N!$  groter worden. Verder valt op dat de invoering van  $T$  als onafhankelijk variabele (bij de identificatie  $\beta = -1/kT$ ) tot gevolg heeft dat de probabilliteit niet meer scherp begrensd is door de  $\Gamma$ -schil maar een continue functie wordt van  $q^N, p^N$  met een scherp maximum ter plaatse van de oorspronkelijke schil. Dit komt overeen met het resultaat d.m.v. het canonieke ensemble in de 2e ronde S.M. Ga na dat toepassing van (1.37) met (4.48) op de hamiltoniaan geeft

$$\begin{aligned} \bar{H} = E &= \frac{\iint H(q^N, p^N) e^{-\frac{H(q^N, p^N)}{kT}} dq^N dp^N}{h^{3N} Z^N} \\ &= N \frac{\iint H(q, p) e^{-\frac{H(q, p)}{kT}} dq dp}{h^3 Z} \end{aligned} \quad (4.49)$$

Vermits uit de klassieke definitie van  $Z$  (2.57) volgt

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{h^3} \iint \frac{H(q, p)}{kT^2} e^{-\frac{H(q, p)}{kT}} dq dp, \quad (4.50)$$

leidt de energie vergelijking

$$E = NkT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (4.51)$$

Tenslotte nog de resterende karakteristieke functies. De enthalpie  $H = U + PV$ , met gebruik van (4.46)

$$H = NkT \left( 1 + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) .$$

De vrije enthalpie (vrije energie van Gibbs),  $G = F + PV$

$$G = NkT (1 - \ln Z) ,$$

of in gecorrigeerde vorm

$$G = kT \left( N - \ln \frac{Z^N}{N!} \right) = - NkT \ln \frac{Z}{N} . \quad (4.52)$$



## 7. TRANSPORTVERSCHIJNSELEN.

### 7.1. Fenomenologische wetten.

Als een systeem door een uitwendige verstoring uit zijn toestand van evenwicht wordt gebracht kunnen zich z.g. transportverschijnselen manifesteren. Deze worden gekenmerkt door het transport, binnen het systeem, van een bepaalde fysische grootte. Zo gaat met het transport van impuls gepaard het verschijnsel van interne wrijving of viscositeit, met het transport van warmte de eigenschap van warmtegeleiding en met het transport van massa de diffusie.

Deze drie klassieke transportverschijnselen kunnen beschreven worden met behulp van proefondervinderlijke of fenomenologische wetten die het verband tussen de getransporteerde grootte en de aangebrachte verstoring vastleggen.

#### i. Viscositeit.

Door het aanleggen van een uitwendige schuifspanning, b.v. veroorzaakt door een drukverschil, wordt het gas of de vloeistof in het systeem tot stroming gebracht. Voor kleine stroomsnelheden is experimenteel vastgesteld dat de stroming verloopt volgens een patroon van lagen die verschuiven t.o.v. elkaar: men spreekt van laminaire stroming. Zoals in fig. 21 is te zien is de laag die tegen de vaste wand ligt stationair. De lagen er boven hebben een steeds toenemende snelheid zodat zich in het stromende fluïdum een snelheidsgradiënt opbouwt. Beschouw eerst het geval van één-dimensionale stroming. Als  $V$  de stroomsnelheid van een gegeven laag aangeeft (niet verwarren met de moleculaire snelheid  $v$ ) en  $V + \Delta V$  de snelheid van een laag op afstand  $\Delta x$  in de  $x$ -richting  $\perp$  op de stroomrichting dan bedraagt de gradiënt  $\Delta V / \Delta x$ .

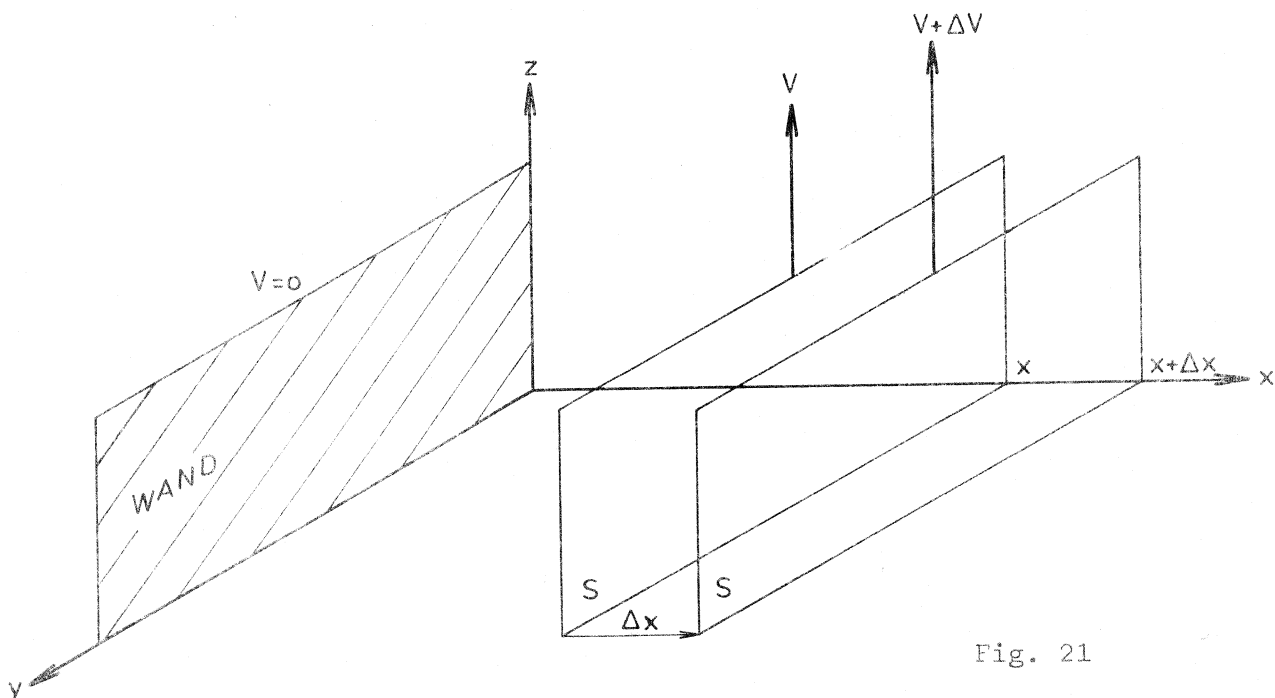


Fig. 21

Voor de limiet van oneindig dunne lagen is de verdeling van snelheden continu en de snelheidsgradiënt gedefinieerd als:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta x} = \frac{dV}{dx} \quad (5.1)$$

Nu leert de ervaring dat bij een constante uitwendige schuifspanning (kracht) zich een stationair regime van constante stroomsnelheid instelt. Het ontbreken van een versnelling wijst er op dat in het fluïdum wrijvingskrachten optreden van tegengesteld teken, die de externe kracht precies compenseren. Op fenomenologische gronden is vastgesteld dat de wrijvings- of visceuse kracht,  $F$ , tussen twee evenwijdige opeenvolgende lagen met oppervlak,  $S$ , evenredig is met  $S$  en met de snelheidsgradiënt  $dV/dx$ :

$$F = -\eta S \frac{dV}{dx} \quad (5.2)$$

Dit is de wet van Newton voor visceuse stroming. Gassen en vloeistoffen die hier aan voldoen worden aangeduid als newtoniaanse fluïda. De evenredigheidsconstante,  $\eta$ , is de viscositeitscoëfficiënt. Deze heeft de dimensie  $[\eta] = ML^{-1}t^{-1}$  en wordt uitgedrukt in eenheden  $kg\ m^{-1}s^{-1} \equiv Pa.s$  of, in het c.g.s. stelsel, in  $g\ cm^{-1}s^{-1} \equiv poise$  (van Poiseuille). Voor vloeistoffen is  $\eta$  van de orde van milli Pa.s, voor gassen van de orde van tien micro Pa.s; b.v. voor de Kr bij  $25^\circ$  en 1 bar is  $\eta = 25,38 \cdot 10^{-6}$  Pa.s (H. van den Berg).

Volgens vgl. (1.5c) kan een kracht geschreven worden als een impulsverandering per eenheid van tijd. Met de wrijvingskracht  $F$  van (5.2) correspondeert dus een transport van impuls dat lineair is in de gradiënt.

De wet van Newton kan gegeneraliseerd worden voor een willekeurige stroming. De snelheidsgradiënt wordt dan een  $3 \times 3$  tensor waarvan de elementen worden gegeven door de afgeleiden van de stroomsnelheidscomponenten  $V_x$ ,  $V_y$  en  $V_z$  naar de coördinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Eveneens komt met het quotient  $F/S$  van (5.2) (de normaal op  $S$  staat  $\perp$  op  $F$ ) nu overeen een druktensor  $\vec{P}$  waarvan de diagonaal-elementen corresponderen met de hydrostatische druk  $P$ . De algemene vorm van de viscositeitswet luidt:

$$\vec{P} - P \vec{U} = -2\eta \frac{\overset{0}{\vec{\nabla}} \vec{\nabla}}{\vec{\nabla} \vec{\nabla}} \quad (5.3)$$

$\vec{U}$  is de eenheidstensor, rechts staat de gesymmetriseerde, spoorloze, gradiënttensor.

Het model van laminaire stroming geldt alleen bij lage stroomsnelheden. Worden deze te groot dan ontstaan wervels in het stromende medium; men spreekt van turbulente stroming. Een praktische afbakening van beide regimes wordt verkregen met het z.g. getal van Reynolds:

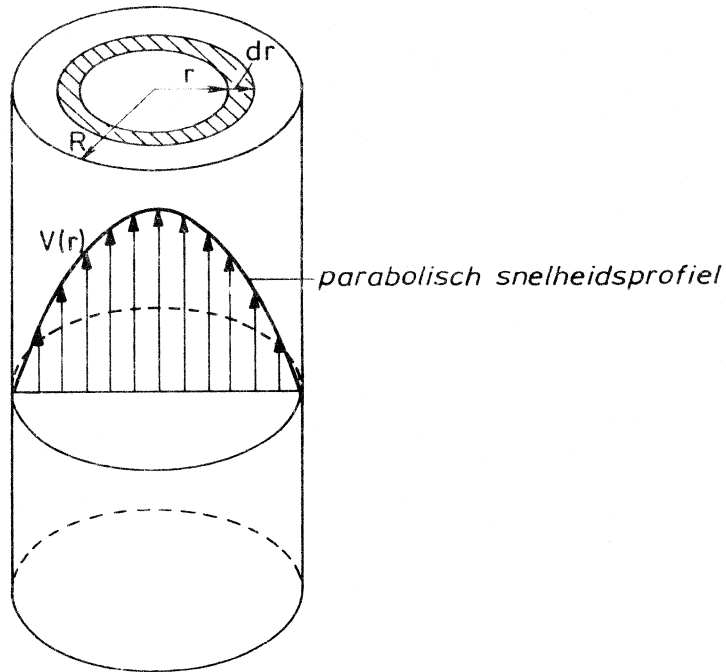
$$R_e = \frac{d \bar{V} \rho_m}{\eta} ,$$

waarin  $d$  de diameter is van de buis,  $\bar{V}$  de gemiddelde stroomsnelheid en  $\rho_m$  de massadichtheid. Empirisch blijkt dat laminaire stroming optreedt voor  $R_e < 2100$  en turbulente

stroming voor  $R_e > 4000$ . Tussen beide grenzen is het regime niet bij voorbaat vast te stellen.

De viscositeitswet, met gegeven waarde voor  $\eta$ , heeft vele directe praktische toepassingen. Een eenvoudig voorbeeld is de bepaling van het stroomsnelheidsprofiel in een cilindervormige buis met straal  $R$  en lengte  $L$  (zie fig. 22).

Fig. 22



Pas (5.2) toe op een cilindervormige vloeistof-(gas)laag met straal  $r$ .

$$F = - \eta(2\pi r L) \left(- \frac{dV}{dr}\right) . \quad (5.5)$$

De gradiënt is hier negatief omdat  $r$  + gekozen is t.o.v. de as van de buis en niet t.o.v. de wand. De wrijvingskracht,  $F$ , is gelijk en tegengesteld aan de uitwendige kracht (schuifspanning) die de "vloeistofcilinder" met straal  $r$  doorheen de omringende vloeistof drijft:  $\pi r^2 \Delta P$ , waarbij  $\Delta P$  het drukverschil is over de buis. Dus, met (5.5):

$$- \pi r^2 \Delta P = \eta(2\pi r L) \frac{dV}{dr} . \quad (5.6)$$

Of

$$dV = \frac{-\Delta P}{2\eta L} r dr , \quad (5.7)$$

waaruit na integratie volgt:

$$V(R) - V(r) = - \frac{\Delta P}{2\eta L} \int_r^R r dr ,$$

met  $V(R) = 0$  (géén slip aan de wand) geeft dit:

$$V(r) = \frac{\Delta P}{4\eta L} (R^2 - r^2) . \quad (5.8)$$

Dit is een parabolisch snelheidsprofiel (zie fig. 22) met grootste snelheid in de as, afnemend naar nul aan de wand.

Uit vgl. (5.8) volgt ook het volume dat is doorgestroomd per eenheid van tijd, het z.g. volumedebiet. Beschouw daartoe een vloeistofcilinder met infinitesimale dikte  $dr$ , dus inhoud  $2\pi r dr$ . Deze legt per eenheid van tijd een lengte  $V$  af. Dan is het volumedebiet, met gebruik van (5.8)

$$\int_0^R V(r) 2\pi r dr = \frac{2\pi\Delta P}{4\eta L} \left[ \int_0^R R^2 r dr - \int_0^R r^3 dr \right] \quad (5.9)$$

$$= \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta L}$$

Dit is de bekende wet van Poiseuille voor laminaire stroming, die de basis vormt voor de meting van de viscositeitscoëfficiënt m.b.v. de capillairviscosimeter.

### ii. Warmtegeleiding.

Wanneer een systeem wordt verstoord door het aanbrengen van een temperatuurverschil tussen onderdelen van het systeem ontstaat transport van warmte van de hoge naar de lage temperatuur. Op moleculaire schaal betekent warmtegeleiding het transport van kinetische en, in verdichte systemen, ook van potentiële energie. Beschouw weer het eenvoudige geval van warmtegeleiding in één richting, de  $x$ -coördinaat, door een buis met doorsnede  $S$ . Bij een continue verandering van de temperatuur  $T$  in de  $x$ -richting kan een temperatuurgradiënt  $dT/dx$  gedefinieerd worden. De fenomenologische wet voor het transport van warmte per eenheid van tijd,  $dQ/dt$ , luidt dan:

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda S \frac{dT}{dx} \quad (5.10)$$

Dit is de wet van Fourier voor de warmtegeleiding: Deze geeft een lineair verband aan tussen het transport van warmte en de temperatuurgradiënt. Noteer dat het transport tegengesteld is aan de gradiënt. De warmtegeleidingscoëfficiënt,  $\lambda$ , heeft de dimensie  $[\lambda] = MLt^{-3}T^{-1} = [E]t^{-1}L^{-1}T^{-1}$ . Deze wordt uitgedrukt in de eenheid: watt.  $m^{-1}K^{-1}$  of, in het c.g.s. stelsel, in  $erg.s^{-1}cm^{-1}K^{-1}$ . Voor krypton bij  $25^\circ C$  en 1 bar is  $\lambda = 0,949 \cdot 10^{-2} Wm^{-1}K^{-1}$  (J. Snel).

Een algemene uitdrukking voor warmtegeleiding wordt verkregen door in (5.10) de gradiënt in  $x$  te vervangen door de vectorgradiënt,  $\vec{\nabla}T$ , en het transport per eenheid van tijd en eenheid van oppervlak door de warmtestroomdichtheidsvector  $\vec{q}$

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla}T \quad (5.11)$$

$\vec{q}$  wordt ook de warmtefluxvector genoemd. Deze vergelijking vormt het uitgangspunt voor praktische berekeningen van warmteoverdracht.

### iii. Diffusie.

Het verschijnsel van diffusie houdt in een transport van massa tussen delen

van het systeem. Het kan gemakkelijk geconstateerd worden bij het oplossen van een component, b.v. kopersulfaat (blauw), in een andere component, b.v. water. Als er een niet-evenwichtssituatie ontstaat, doordat concentratieverschillen optreden, diffundeert de opgeloste stof van een gebied met hoge concentratie naar een met lage concentratie: men spreekt van binaire diffusie. Men kan ook diffusie in een één-component systeem waarnemen door een gedeelte van de moleculen radioactief te merken, b.v.  $\text{Kr}^{85}$  in natuurlijk krypton, of door gebruik te maken van het kernmagnetisme, de z.g. spin-echo-methode, om de verplaatsing van de deeltjes te volgen. In dit geval meet men de zelfdiffusie.

Stel dat de diffusie optreedt in een buis met doorsnede  $S$ , waarbij in de  $x$ -richting,  $\perp$  op  $S$ , een gradiënt in de concentratie,  $C$ , wordt verwezenlijkt:  $dC/dx$ . Als de massa van de diffunderende stof met  $j$  wordt aangeduid dan geldt voor het massatransport per eenheid van tijd,  $dJ/dt$ , de fenomenologische wet:

$$\frac{dJ}{dt} = -DS \frac{dC}{dx} \quad (5.12)$$

Dit is de wet van Fick. Ook hier weer bestaat een lineair verband tussen het transport van massa en de concentratiegradiënt, waarbij transport tegengesteld is aan de gradiënt. De diffusiecoëfficiënt,  $D$ , heeft de dimensie  $[D] = L^2 t^{-1}$ . De eenheid is dus  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  of, in het c.g.s. stelsel,  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ . Voor krypton bij  $25^\circ\text{C}$  en 1 bar is de zelfdiffusiecoëfficiënt  $D = 8,806 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (J. Michels).

De generalisatie van (5.12) impliceert het gebruik van een vectorgradiënt  $\vec{\nabla}C$ , en een massastroomdichtheids-vector  $\vec{j}$ :

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla}C \quad (5.13)$$

Men noemt  $\vec{j}$  ook de massafluxvector.

## V.2. Botsingen op een vlak; gemiddelde spronglengte.

De theoretische berekening van de in V.1. gedefinieerde transport-coëfficiënten,  $\eta$ ,  $\lambda$ ,  $D$ , vormt een onderdeel van de niet-evenwichts statistische mechanica. Zoals uit de fenomenologische wetten blijkt treedt nu de tijd op als variabele en men mag verwachten dat ook de basisvergelijkingen, in het bijzonder de snelheids-distributiefunctie, tijdsafhankelijk worden in de niet-evenwichtstoestand. De eenvoudige "vrije weglengte theorie" van transportverschijnselen die nu behandeld zal worden, gaat voorbij aan dit fundamentele probleem. Als uitgangspunt wordt aangenomen dat buiten evenwicht de maxwellvorm van de snelheidsverdeling geldig blijft. Het gas wordt voorgesteld als een verzameling van  $N$  deeltjes, allen met de gemiddelde snelheid  $u$  (3.18) maar met een arbitraire verdeling van de snelheidsvector over de hoeken  $\theta$  en  $\phi$ . Voor de berekening van het transport geldt dan dat het molecuul bij iedere "sprong" tussen opeenvolgende botsingen de gemiddelde vrije-weglengte  $\ell$  (3.32) aflegt.

i. Het aantal botsingen op een vlak.

Het transport van een bepaalde eigenschap (impuls, energie, massa) komt tot stand door de beweging van de moleculen, die zelf dragers zijn van die eigenschap. Er moet dus allereerst worden vastgesteld hoeveel deeltjes per eenheid van tijd botsen op een gegeven vlak  $S$ .  $S$  kan onderdeel zijn van een vaste wand maar ook, zoals verder zal blijken, een denkbeeldig vlak in het gas zelf.

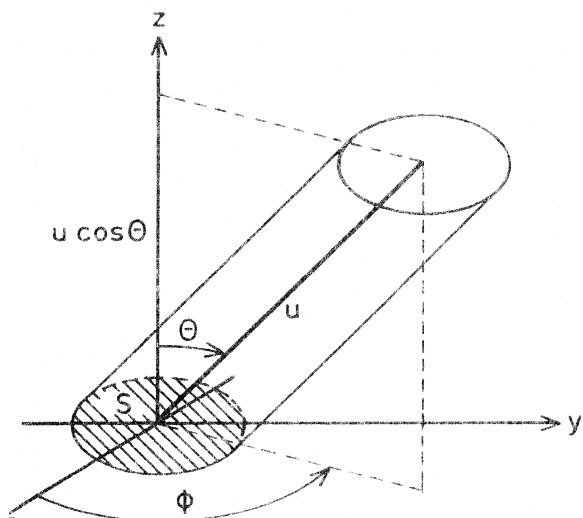


Fig. 23

Beschouw een bepaalde richting ten opzichte van  $S$ , gespecificeerd door de poolcoördinaten  $\theta$  en  $\phi$  (fig. 23). Construeer in deze richting een scheef prisma met grondvlak  $S$  en hoogte  $u \cos \theta$ , waarin  $u$  de grootte van de gemiddelde snelheid is. Deeltjes die per eenheid van tijd in deze richting met  $S$  zullen botsen moeten zich bevinden in dit volume met inhoud:  $S u \cos \theta$ . Het aantal deeltjes hierin is dus:  $\rho u S \cos \theta$ , waarbij

$$\rho = N/V \quad (5.14)$$

de deeltjesdichtheid voorstelt.

Van dit aantal zullen alleen de deeltjes botsen waarvan de snelheidsvector  $\vec{u}$  de voorgeschreven richting heeft. Nu blijkt uit de snelheidsruimte, getekend in fig. 24, dat de fractie moleculen met  $\vec{u}$  in de richting tussen  $\theta$  en  $\theta + d\theta$  en tussen  $\phi$  en  $\phi + d\phi$  gegeven wordt door de verhouding van het elementaire oppervlak  $u^2 \sin \theta d\theta d\phi$  tot het oppervlak  $4\pi u^2$  van de bol met straal  $u$ . Dus:

$$\text{fractie } (\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi . \quad (5.15)$$

Door van het totale aantal deeltjes in het botsingsvolume alleen deze fractie te nemen verkrijgt men:

$$\left. \begin{array}{l} \text{aantal botsingen } (\theta, \phi) \\ \text{per eenheid van tijd} \end{array} \right\} = \frac{1}{4\pi} \rho u S \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi . \quad (5.16)$$

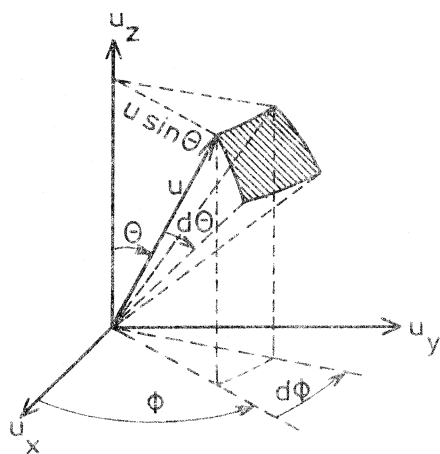


Fig. 24

Tot slot geeft de integratie over alle richtingen het totale aantal botsingen op S per eenheid van tijd:

$$\left. \begin{array}{l} \text{botsingen op S} \\ \text{per eenheid van tijd} \end{array} \right\} = \frac{1}{4\pi} \rho u S \underbrace{\int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta}_{1/2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} \quad (5.17)$$

$$= \frac{1}{4} \rho u S.$$

Volgens (3.18) is  $u = (8 kT/\pi m)^{1/2}$ , zodat het aantal botsingen toeneemt met  $\sqrt{T}$ . Dit verband is terug te vinden in de uitdrukkingen voor de transportcoëfficiënten.

## ii. Gemiddelde spronglengte in een gegeven richting.

In het begin van deze par. is de aanname gemaakt dat het deeltje bij iedere sprong een afstand  $\ell$ , de gemiddelde vrije weglengte, aflegt. De richting van de sprong is echter volkomen arbitrair. De vraag rijst nu welke afstand het deeltje gemiddeld aflegt in een gegeven richting  $\perp$  op het vlak S wanneer gekeken wordt naar alle sprongen uit S aan één kant van het vlak. In fig. 25 is geïllustreerd de bijdrage tot de

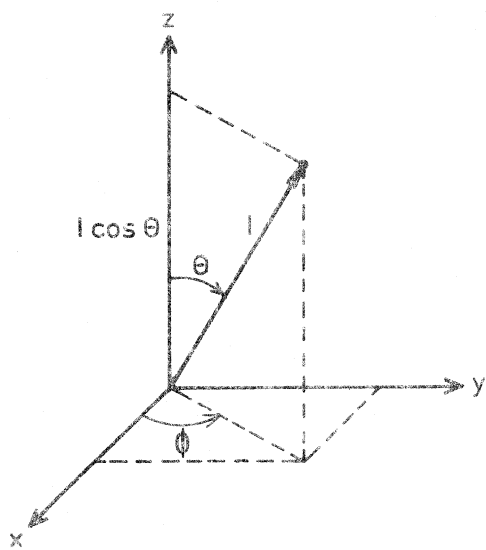


Fig. 25

(+ z)-richting van een sprong  $\ell$  onder een hoek  $\theta$  aan de bovenkant van vlak S.

Nu is het aantal deeltjes dat per eenheid van tijd uit S naar boven springt in de richting  $(\theta, \phi)$  gelijk aan het aantal dat van onder op S botst, met dezelfde specificatie. Dit aantal is berekend in (5.16). Deling ervan door het totale aantal sprongen uit S per eenheid van tijd, volgens vgl. (5.17), geeft de fractie deeltjes die in de richting  $(\theta, \phi)$  een sprong maken per eenheid van tijd:

$$\frac{1}{\pi} \sin\theta \cos\theta d\theta d\phi.$$

Alleen de hoek  $\theta$  is hier van belang voor het te bepalen gemiddelde. Na integratie,

$$\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi, \text{ krijgt men dus:}$$

$$\text{waarschijnlijkheid van een sprong in de richting } (\theta, \theta + d\theta) = 2 \sin\theta \cos\theta d\theta \quad (5.18)$$

Vermits de sprong  $\ell$ , onder een hoek  $\theta$ , in de richting z een verplaatsing  $\ell \cos \theta$  bijdraagt verkrijgt men de gemiddelde spronglengte in de positieve z-richting door  $\ell \cos \theta$  te middelen m.b.v. (5.18):

$$\left. \begin{array}{l} \text{gemiddelde spronglengte} \\ \text{in de + z-richting} \end{array} \right\} = \int_0^{\pi/2} \ell \cos \theta \cdot 2 \sin\theta \cos\theta d\theta$$

$$= 2\ell \cdot \left( -\frac{1}{3} \cos^3 \theta \right) \Big|_0^{\pi/2}$$

$$= \frac{2}{3} \ell . \quad (5.19)$$

### V.3. Vrije-weglengte theorie van de transportverschijnselen.

In de vorige par. werd reeds vermeld dat een vrije-weglengte theorie uitgaat van de veronderstelling dat ook buiten evenwicht de evenwichts-distributies geldig blijven. De berekening van de transportcoëfficiënten wordt uitgevoerd op basis van een eenvoudig model. De deeltjes uit een referentievlak  $S$  verspringen met de gemiddelde snelheid en komen terecht in twee buurvlakken,  $S_+$  en  $S_-$ , die zich op de gemiddelde spronglengte,  $2/3 \ell$ , bevinden aan weerszijden van  $S$ , respectievelijk in de positieve- en negatieve  $x$ -richting. Het is bovendien essentieel dat de deeltjesdichtheid  $\rho$  in ieder punt constant blijft zodat eenzelfde aantal deeltjes ook de inverse sprong maakt uit  $S_+$  en  $S_-$  naar  $S$ . Uit de gegeven uitdrukking (5.17) voor het aantal botsingen per eenheid van tijd is het dan eenvoudig om het transport van een bepaalde grootte te berekenen.

#### i. Viscositeit.

De fenomenologische wet van Newton (5.2) houdt in dat bij gegeven snelheidsgradiënt een wrijvingskracht  $F$  optreedt die overeenkomt met een transport van impuls per eenheid van tijd (zie 1.5c). Dit transport treedt op in de richting van de gradiënt  $\perp$  op  $S$  n.l. de  $x$ -as. Men kan zich een voorstelling maken van de wrijving door op te merken dat een deeltje uit een laag met stroomsnelheid  $V$  bij een sprong naar een snellere laag  $V + \Delta V$  daarin een afremming veroorzaakt. Omgekeerd zal een deeltje met  $V + \Delta V$  in laag  $V$  een versnelling teweeg brengen. De chaotische moleculaire beweging verzet zich dus tegen het opgelegde macroscopische stromingspatroon en nivelleert snelheidsverschillen. Dit effect is van zuiver kinetische aard en veroorzaakt visceuse wrijvingskrachten in het ideale gas, alhoewel er geen wisselwerking is tussen de moleculen. In verdichte gassen en vloeistoffen moet bovendien ook de inter-moleculaire potentiële energie in rekening worden gebracht.

Beschouw volgens fig. 26 de referentie-stroomlaag  $S$  met snelheid  $V$  en de twee // buurlagen  $S_+$  en  $S_-$ , op afstand  $2/3 \ell$  langs de  $x$ -as, die  $\perp$  staat op  $S$ . Laag  $S_+$  heeft een snelheid  $V + \Delta V$ , laag  $S_-$  een snelheid  $V - \Delta V$ . Vermits de snelheidsgradiënt  $dV/dx$  bedraagt geldt voor  $\Delta V$ :

$$\Delta V = 2/3 \ell \frac{dV}{dx} . \quad (5.20)$$

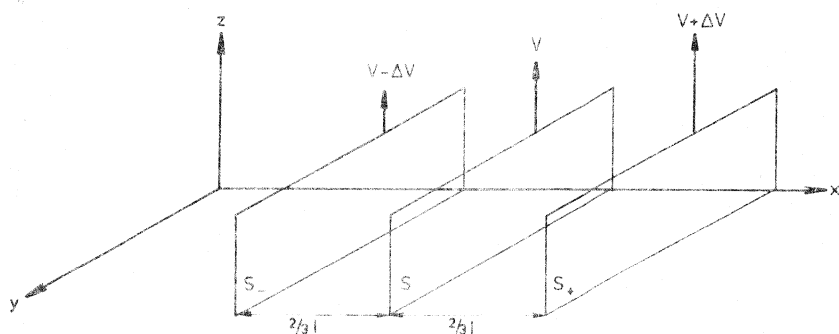


Fig. 26

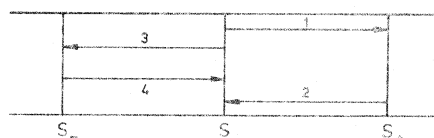


Fig. 27



voor de uitwisseling, per tijdseenheid, van impuls tussen de 3 lagen kan men nu een plan opmaken. Hierbij wordt uitgegaan van (5.17) die het aantal botsingen op S geeft per eenheid van tijd,  $1/4 \rho u S$ , dus ook het aantal deeltjes dat door S heen aan de andere kant wegspringt. Als impuls van het deeltje hoeft alleen het product van de massa,  $m$ , met de stroomsnelheid  $V$  in rekening te worden gebracht aangezien de "kinetische impuls",  $m u$ , voor alle deeltjes gelijk is. Transport wordt + of - gerekend naarmate het in de + of - x-richting plaatsvindt.

Impulstransport per eenheid van tijd (fig. 27).

- . Uit S naar  $S_+$ :  $1/4 \rho u S \cdot mV$
- . Uit  $S_+$  naar S:  $-1/4 \rho u S \cdot m (V + 2/3 \ell \frac{dV}{dx})$
- . Uit S naar  $S_-$ :  $-1/4 \rho u S \cdot mV$
- . Uit  $S_-$  naar S:  $1/4 \rho u S \cdot m (V - 2/3 \ell \frac{dV}{dx})$

Hieruit volgt:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Netto impulstransport} \\ \text{per eenheid van tijd} \\ \text{in de x-richting} \end{array} \right\} = - \frac{1}{3} \rho m u \ell S \frac{dV}{dx} \quad (5.21)$$

De in (5.21) genoemde impulstransport representeert de wrijvingskracht  $F$ . Het rechterlid van (5.21) heeft dezelfde structuur als in de viscositeitswet (5.2). De identificatie geeft voor de viscositeitscoëfficiënt:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho m u \ell = \frac{1}{3} \rho_m u \ell, \quad (5.22)$$

waarin  $\rho_m = \rho m = \frac{N}{V} m$  de massadichtheid voorstelt.

Vervang  $\ell$  door zijn waarde uit (3.32)

$$\eta = \frac{m u}{3\sqrt{2} \pi \sigma^2} \quad (5.23)$$

Hieruit volgt, dat in een verdund gas de viscositeitscoëfficiënt níét afhangt van de dichtheid. Dit resultaat is tegengesteld aan de intuïtieve verwachting dat bij grotere dichtheid ook meer wrijving moet optreden. Het werd door Maxwell al voorspeld nog voor meetresultaten bekend waren en later ook experimenteel bevestigd. De verklaring is natuurlijk dat bij kleinere dichtheid wel minder sprongen optreden maar dat de vrije weglengte ook proportioneel groter wordt, zodat het totale impulstransport ongewijzigd blijft. Als het systeem echter zó verdicht wordt, dat intermoleculaire krachten een rol gaan spelen, zal vgl. (5.23) niet meer gelden. Deze krachten zullen dan juist wél een dichtheidsafhankelijkheid van  $\eta$  veroorzaken.

In de noemer van (5.23) geeft  $\pi \sigma^2$  de z.g. werkzame doorsnede (cross section) aan voor impulstransport in het harde-bollen-model.

Door in (5.23)  $u$  in te vullen volgens (3.18) krijgt men als resultaat voor  $\eta$ :

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{mkT}}{\pi^{3/2} \sigma^2} = \frac{2}{3\pi} \frac{\sqrt{\pi mkT}}{\pi \sigma^2} \quad (5.24)$$

Noteer dat  $\eta$  toeneemt met  $\sqrt{T}$  dit als gevolg van de grotere snelheid  $u$ .

Vergelijking (5.24) laat toe de moleculaire diameter  $\sigma$  te bepalen uit metingen van  $\eta$  als functie van  $T$ . In feite zijn de meeste moleculen niet bolvormig en de verkregen waarde voor  $\sigma$  moet geïnterpreteerd worden als een gemiddelde voor het sneldraaiende molecuul. Voor een accurate bepaling van  $\sigma$  moet bovendien op (5.24) een numerieke correctie worden aangebracht daar de vrije-weglengte-theorie een sterk vereenvoudigde methode van berekening is. Opmerkelijk is wel, dat op de numerieke factor na, de structuur van de vgl. correct blijkt te zijn. Hierop wordt nader ingegaan in par. V.4.

Moleculaire diameter  $\sigma$  berekend uit metingen van  $\eta$  bij 0°C.

in $10^{-10}$ m					
He	2,19	Kr	4,20	N <sub>2</sub>	3,78
Ne	2,60	Xe	4,94	CO <sub>2</sub>	4,64
Ar	3,66	H <sub>2</sub>	2,75	CH <sub>4</sub>	4,19

## ii. Warmtegeleiding.

In het linkerlid van de wet van Fourier (5.10),  $dQ/dt = -\lambda S dT/dx$ , staat het warmtetransport per eenheid van tijd door het vlak  $S$ . Voor het éénatomige ideale gas kan het warmtetransport geïdentificeerd worden met transport van kinetische energie. Ieder molecuul dat  $S$  passeert levert een bijdrage:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} \overline{mv^2} = 3/2 kT \quad , \quad (5.25)$$

waarbij de gemiddelde moleculaire energie  $\bar{\epsilon}$  is uitgedrukt in de equipartitiewaarde (2.24).

Ten gevolge van de temperatuurgradiënt in de  $x$ -richting  $\perp$  op  $S$  zal  $\bar{\epsilon}$  langs de  $x$ -coördinaat variëren. Men kan dus ook de temperatuurgradiënt uitdrukken in een gradiënt van  $\bar{\epsilon}$ . Uit (5.25) volgt algemeen:  $T = T(\bar{\epsilon})$ , zodat:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\partial T}{\partial \bar{\epsilon}} \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial x} \quad . \quad (5.26)$$

Door gebruik te maken van de soortelijke warmte per eenheid van massa, bij constant volume,  $c_v$ , gedefinieerd als:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \frac{1}{Nm} \quad , \quad \left(\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = \text{warmtecapaciteit}\right) \quad (5.27)$$

en met  $E = N\bar{\epsilon}$  volgt voor (5.26):

$$\frac{dT}{dx} = \frac{1}{mc_v} \frac{d\bar{\epsilon}}{dx} \quad . \quad (5.28)$$

Beschouw, als concreet geval, de warmtegeleiding in een buis gevuld met ideaal gas (zie fig. 28). De temperatuurgradiënt  $dT/dx$  wordt aangelegd langs de as van de buis, gekozen als  $x$ -richting. Als in een referentie-doorsnede  $S$  de temperatuur  $T$  is dan zal in de twee buurvlakken  $S_-$  en  $S_+$ , links en rechts van  $S$ , op de afstand van de gemiddelde spronglengte  $2/3 \ell$ , de temperatuur respectievelijk bedragen:  $T - \Delta T$  en  $T + \Delta T$  met:

$$\Delta T = 2/3 \ell \frac{dT}{dx} . \quad (5.29)$$

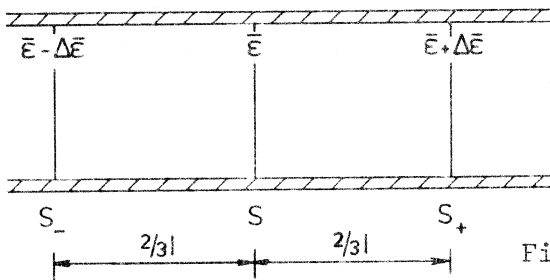
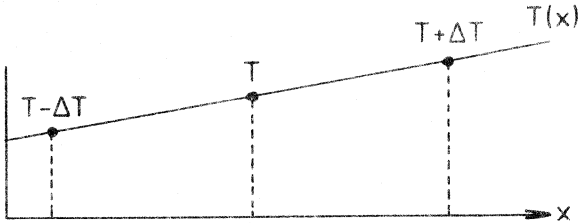


Fig. 28

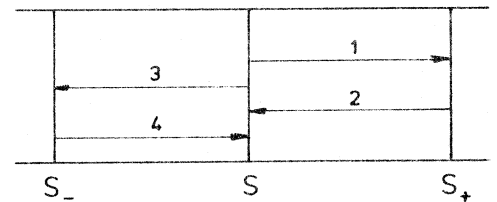


Fig. 29

Hiermee correspondeert volgens (5.28) een gemiddelde moleculaire energie  $\bar{\epsilon}$  in het vlak  $S$ ; eveneens  $\bar{\epsilon} - \Delta\bar{\epsilon}$  en  $\bar{\epsilon} + \Delta\bar{\epsilon}$  in de vlakken  $S_-$  en  $S_+$ , waarbij geldt:

$$\Delta\bar{\epsilon} = 2/3 \ell \frac{d\bar{\epsilon}}{dx} . \quad (5.30)$$

Rekening houdend met het gemiddelde aantal sprongen per eenheid van tijd (5.17) kan een balans gemaakt worden van het energie transport per eenheid van tijd tussen de drie vlakken.

Energie transport per eenheid van tijd (fig. 29)

1. uit  $S$  naar  $S_+$ :  $1/4 \rho u S \cdot \bar{\epsilon}$
2. uit  $S_+$  naar  $S$ :  $-1/4 \rho u S \cdot (\bar{\epsilon} + 2/3 \ell \frac{d\bar{\epsilon}}{dx})$
3. uit  $S$  naar  $S_-$ :  $-1/4 \rho u S \cdot \bar{\epsilon}$
4. uit  $S_-$  naar  $S$ :  $1/4 \rho u S \cdot (\bar{\epsilon} - 2/3 \ell \frac{d\bar{\epsilon}}{dx})$

Hieruit volgt:

$$\left. \begin{array}{l} \text{netto energie (warmte) transport} \\ \text{per eenheid van tijd in de} \\ \text{x-richting} \end{array} \right\} = - \frac{1}{3} \rho u \ell S \frac{d\bar{\epsilon}}{dx} . \quad (5.31)$$

Door gebruik te maken van (5.28) wordt dit:

$$\frac{dQ}{dT} = -\frac{1}{3} \rho u \ell c_v S \frac{dT}{dx} . \quad (5.32)$$

Uit de identificatie met de wet van Fourier (5.10) volgt de warmtegeleidingscoëfficiënt

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho u \ell c_v = \frac{1}{3} \rho_m u \ell c_v . \quad (5.33)$$

Noteer de grote analogie met de viscositeitscoëfficiënt (5.22). In feite geldt dat:

$$\lambda = \eta c_v . \quad (5.34)$$

In zoverre  $c_v$  constant is, hetgeen het geval is voor het ideale gas, zal het gedrag van  $\lambda$  hetzelfde zijn als dat van  $\eta$  nl. geen dichtheidsafhankelijkheid en een proportionaliteit met  $\sqrt{T}$ . De exacte berekening (zie V.4.) wijst uit dat in het rechterlid van (5.34) een factor 2,5 ontbreekt. Uit (5.34) volgt na substitutie van (5.24) de eindformule voor  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{2}{3\pi} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2} c_v . \quad (5.35)$$

### iii. Diffusie.

Volgens de wet van Fick (5.11),  $dJ/dt = -D S dC/dx$ , moet berekend worden de totale massa van een gegeven component die per eenheid van tijd diffundeert door het vlak  $S$ . Merk op dat in dit geval, op moleculaire schaal, de getransporteerde grootte voor ieder deeltje constant is nl. de massa  $m$ . Ten gevolge echter van de concentratiegradiënt in de  $x$ -richting  $\perp$  op  $S$ ,  $dC/dx$ , zal de deeltjesdichtheid  $\rho$  langs de  $x$ -coördinaat variëren. Vermits de concentratie gedefinieerd is als de massa per eenheid van volume,  $C = \rho m$ , geldt voor de deeltjesdichtheid-gradiënt:

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{1}{m} \frac{dC}{dx} . \quad (5.36)$$

Bij de viscositeit en warmtegeleiding was de deeltjesdichtheid constant maar varieerde de impuls resp. de energie per deeltje in afhankelijkheid van de plaats.

Beschouw ook hier weer de (zelf)diffusie van een verdund gas in een buis waarbij langs de  $x$ -as een concentratiegradiënt  $dC/dx$  wordt ingesteld voor de diffunderende component (zie fig. 30). In vlak  $S$  is de concentratie gegeven als  $C$  zodat in de vlakken  $S_-$  en  $S_+$ , gekozen op afstand  $2/3 \ell$  links en rechts van  $S$ , de concentraties bedragen  $C - \Delta C$  en  $C + \Delta C$ , met

$$\Delta C = 2/3 \ell \frac{dC}{dx} . \quad (5.37)$$

Als de deeltjesgradiënt wordt ingevoerd volgens (5.36) dan is  $\rho$  de deeltjesdichtheid van de beschouwde component in vlak  $S$  en  $\rho - \Delta\rho$  of  $\rho + \Delta\rho$  respectievelijk in  $S_-$  en  $S_+$ . Hierbij geldt:

$$\Delta\rho = 2/3 \ell \frac{d\rho}{dx} . \quad (5.38)$$

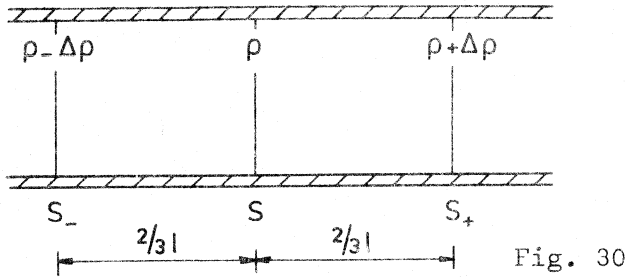
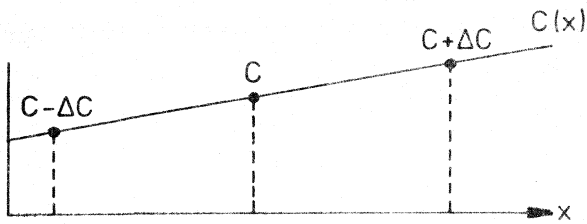


Fig. 30

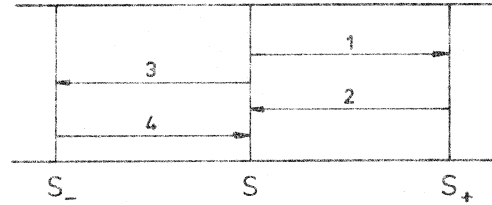


Fig. 31

De balans voor het massatransport tussen de drie vlakken luidt als volgt:

Massatransport per eenheid van tijd (fig. 31)

1. uit S naar S<sub>+</sub>:  $1/4 \rho u S.m$
2. uit S<sub>+</sub> naar S:  $- 1/4 (\rho + 2/3 \ell \frac{d\rho}{dx}) u S.m$
3. uit S naar S<sub>-</sub>:  $- 1/4 \rho u S.m$
4. uit S<sub>-</sub> naar S:  $1/4 (\rho - 2/3 \ell \frac{d\rho}{dx}) u S.m$

Zodat:

$$\left. \begin{array}{l} \text{netto massatransport} \\ \text{per eenheid van tijd in de} \\ \text{x-richting} \end{array} \right\} = - \frac{1}{3} u \ell S m \frac{d\rho}{dx} . \quad (5.39)$$

Gebruikmakend van (5.36) geldt ook:

$$\frac{dJ}{dt} = - \frac{1}{3} u \ell S \frac{dC}{dx} . \quad (5.40)$$

De vergelijking met de wet van Fick levert voor de diffusiecoëfficiënt de relatie:

$$D = \frac{1}{3} u \ell . \quad (5.41)$$

De substitutie van u en  $\ell$  door hun waarde uit (3.18) en (3.32) geeft de diffusiecoëfficiënt vgl.

$$D = \frac{2}{3\pi} \sqrt{\frac{\pi k T}{m}} \cdot \frac{1}{\pi \sigma^2} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{2}{3\pi} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2} \cdot \frac{1}{\rho_m} . \quad (5.42)$$

D hangt dus wel af van de massadichtheid  $\rho_m$ . Bij constante temperatuur geldt dat:

$$\rho_m D = \text{constant} . \quad (5.43)$$

Deze wet wordt experimenteel bevestigd over een vrij groot dichtheids(druk)gebied.

#### V.4. Een vergelijking met de chapman-ensskog-transportcoëfficiënten.

Uit de voorgaande par. is gebleken dat de vrije-weglengte-theorie van transportverschijnselen gebaseerd is op een zeer eenvoudig model van het systeem uit evenwicht. Nochtans hebben de voor het ideale gas berekende transportcoëfficiënten de correcte vorm, al zal het geen verwondering wekken dat de numerieke factoren slechts grove benaderingen zijn.

De fundamentele theorie van niet-evenwichts-eigenschappen gaat uit van de transportvergelijking van Boltzmann (1872). Deze beschrijft expliciet de tijdsafhankelijkheid van de snelheidsdistributie,  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ , voor het systeem uit evenwicht in de vorm van een integro-differentiaalvergelijking:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}) + \frac{1}{m} (\vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}) = J(ff) \quad (5.44)$$

Het is in wezen een opsomming van de verschillende contributies tot de tijdsafhankelijkheid,  $\frac{\partial f}{\partial t}$ , van de functie  $f$ . De "stromingstermen", d.w.z. de 2e en 3e term in het linker lid brengen tot uiting dat  $f$  varieert in de tijd, respectievelijk omdat de deeltjes zich verplaatsen met snelheid  $\vec{v} = \dot{\vec{r}}$  en omdat de snelheid zelf verandert met de tijd,  $\dot{\vec{v}} = \vec{F}/m$ , door de werking van een externe kracht. De botsings-term in het rechter lid is een integraalvorm die hier niet expliciet wordt gegeven en die in rekening brengt de bijdragen tot  $\partial f/\partial t$  van binaire botsingen tussen de deeltjes van het systeem.

Onafhankelijk van elkaar, zijn Chapman (1916) en Enskog (1917) er in geslaagd een oplossing te verkrijgen van de boltzmannvergelijking (5.44) voor het geval van het verdunde gas. De kennis van de tijdsafhankelijke snelheidsdistributie laat dan toe de fluxen van de getransporteerde grootheden, t.w. impuls, energie en massa, te berekenen dus het linker lid van de gegeneraliseerde transportvergelijkingen (5.3), (5.11) en (5.13).

De corresponderende chapman-ensskog-transportcoëfficiënten worden hier opgesomd:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega(2,2)^*} \\ \lambda &= \frac{25}{32} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega(2,2)^*} \cdot c_v \\ D &= \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega(1,1)^*} \cdot \frac{1}{\rho_m} \end{aligned} \quad (5.45)$$

De functies  $\Omega^*$  zijn z.g. gereduceerde botsingsintegralen die correcties aanbrenge op de werkzame doorsnede ten gevolge van intermoleculaire wisselwerking. Voor harde bollen geldt dat  $\Omega \equiv 1$ . De chapman-enskoguitdrukkingen (5.45) kunnen beschouwd worden als exact in de limiet van lage dichtheden. Een vergelijking met de vrije-weglengte uitdrukkingen (5.24), (5.35) en (5.42) leert dat alleen de numerieke

factoren verschillen; dat is ook te zien in onderstaande tabel.

Numerieke factoren van de transportcoëfficiënten

Chapman-Enskog		vrije weglengte	C-E/v.w.
$\eta$	$\frac{5}{16} = 0,3125$	$\frac{2}{3\pi} = 0,2122$	1,4726..
$\lambda$	$\frac{25}{32} = 0,78125$	$\frac{2}{3\pi} = 0,2122$	3,6815..
D	$\frac{3}{8} = 0,3750$	$\frac{2}{3\pi} = 0,2122$	1,7671..

Voor de viscositeit en de diffusie is de correctiefactor ongeveer 1,5; voor de warmtegeleiding is de discrepantie veel groter nl. een factor 3,7.

Noteer tenslotte dat voor het verband tussen  $\eta$  en  $\lambda$  voor éénatomige ideale gassen nu een gecorrigeerde vorm van (5.34) kan worden gevonden door toepassing van (5.45):

$$\frac{\lambda}{\eta c_v} = 2,5. \quad (5.46)$$

Deze dimensieloze coëfficiënt wordt de euckenfactor genoemd. Voor meeratomige gassen wordt een andere waarde voor deze factor gevonden.

## VI. QUANTUMSTATISTIEKEN.

### VI.1. Symmetrie van golffuncties.

In par. IV.2 is reeds aangegeven dat bij de beschrijving van de deeltjes-toestand door middel van een golffunctie  $\Psi(q)$  alleen de grootte  $|\Psi|^2$  een directe fysische betekenis heeft. De implicatie hiervan is, dat de deeltjes niet meer onderscheidbaar zijn en ook, dat de golffuncties in twee symmetrie-klassen kunnen ingedeeld worden. Dit wordt toegelicht aan de hand van een voorbeeld nl. een systeem met slechts twee deeltjes, a en b, die zich kunnen bevinden in twee niet-ontaarde quantumtoestanden, aangegeven met index 1 en 2.

De toestand van het systeem wordt beschreven door het product van de golffuncties van beide onafhankelijke deeltjes, zo b.v.:

$$\Psi_{\text{I}} = \Psi_1(a)\Psi_2(b) . \quad (6.1)$$

Maar een permutatie van beide deeltjes over de twee toestanden levert eveneens een aanvaardbare oplossing.

$$\Psi_{\text{II}} = \Psi_1(b)\Psi_2(a) . \quad (6.2)$$

De functies  $\Psi_{\text{I}}$  en  $\Psi_{\text{II}}$  zijn lineair onafhankelijk. Algemeen kan de golffunctie,  $\Psi$ , van het systeem dan geschreven worden als een lineaire combinatie van beide oplossingen:

$$\Psi = A\Psi_{\text{I}} + B\Psi_{\text{II}} , \quad (6.3)$$

waarbij slechts twee combinaties lineair onafhankelijk kunnen zijn. De vraag is nu welke combinaties  $|\Psi|^2$  invariant laten bij een permutatie van deeltjes. Immers, de waarschijnlijkheid van de 2-deeltjes configuratie mag niet beïnvloed worden door een permutatie van de deeltjes. Uit (6.3) volgt:

$$|\Psi|^2 = A^2|\Psi_{\text{I}}|^2 + B^2|\Psi_{\text{II}}|^2 + \text{Re}\{AB(\Psi_{\text{I}}^*\Psi_{\text{II}} + \Psi_{\text{II}}^*\Psi_{\text{I}})\} . \quad (6.4)$$

Bij permutatie van de deeltjes transformeert, volgens (6.1) en (6.2),  $\Psi_{\text{I}}$  naar  $\Psi_{\text{II}}$  en  $\Psi_{\text{II}}$  naar  $\Psi_{\text{I}}$ . Bij deze operatie blijft  $|\Psi|^2$  in (6.4) ongewijzigd als voldaan wordt aan de conditie

$$A^2 = B^2 . \quad (6.5)$$

De permutatie kan derhalve niet fysisch worden waargenomen hetgeen betekent dat de deeltjes niet onderscheidbaar zijn. Vgl. (6.5) laat nog twee oplossingen toe. Als ook rekening wordt gehouden met de normeringsvoorwaarde:

$$|A|^2 + |B|^2 = 1 , \quad (6.6)$$

volgt dat de algemene golffunctie (6.3) leidt tot twee mogelijkheden,  $\Psi_+$  en  $\Psi_-$ ,



gegeven door:

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1(a)\Psi_2(b) \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1(b)\Psi_2(a) \quad (6.7)$$

$\Psi_+$  is de symmetrische golffunctie. Bij permutatie blijft  $\Psi_+$  onveranderd en uiteraard geldt dit ook voor  $|\Psi_+|^2$ .

$\Psi_-$  is de antisymmetrische golffunctie. Bij permutatie gaat  $\Psi_-$  over in  $-\Psi_-$ , maar  $|\Psi_-|^2$  blijft onveranderd.

Uitdrukking (6.7) laat zich gemakkelijk generaliseren voor een systeem van N-deeltjes. De symmetrische golffunctie kan geschreven worden als:

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \Psi_P, \quad (6.8)$$

waarbij P aangeeft alle permutaties van de N-deeltjes over de toegestane quantumtoestanden. De antisymmetrische golffunctie luidt

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-)^P \Psi_P, \quad (6.9)$$

zodat bij iedere permutatie het teken wisselt. Deze uitdrukking kan ook geschreven worden met een determinant, die bekend staat als de determinant van Slater:

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(a) & \Psi_1(b) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(a) & \Psi_2(b) & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_s(a) & \dots & \dots & \Psi_s(N) \end{vmatrix} \quad (6.10)$$

Deze determinant heeft de eigenschap nul te worden,  $|D| = 0$ , als twee rijen gelijk zijn hetgeen gebeurt als twee toestanden, b.v. (1) en (2), identiek zijn. Dit impliceert dat niet meer dan één deeltje, met antisymmetrische golffunctie, per quantumtoestand is toegestaan. Men herkent hierin het welbekende verbod van Pauli.

Bovengenoemde symmetrie-eigenschappen vormen de basis voor de ontwikkeling van quantumstatistieken. Men onderscheidt twee gevallen.

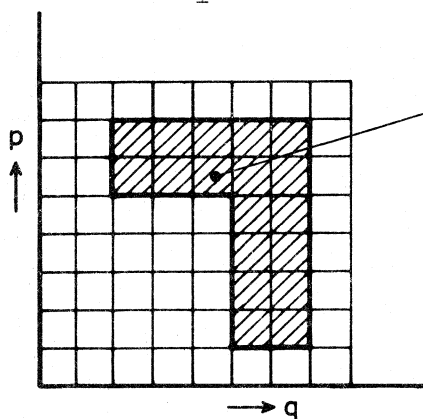
i. Deeltjes met een symmetrische golffunctie worden bosonen genoemd. Bij de telling van het aantal microtoestanden moeten bosonen als niet onderscheidbare deeltjes behandeld worden, maar er worden geen beperkingen opgelegd aan het aantal bosonen per quantumtoestand, dus per cel in de  $\mu$ -ruimte. De ervaring leert dat quanta van velden zich gedragen als bosonen b.v. fotonen, fononen, mesonen en ook atomen met een even aantal kerndeeltjes zoals  $\text{He}^4$  (2 protonen, 2 neutronen). De quantumstatistische behandeling van bosonen heet statistiek van Bose-Einstein.

ii. Deeltjes met een antisymmetrische golffunctie worden fermionen genoemd. Ook fermionen moeten bij aftelling van toestanden als niet onderscheidbaar beschouwd worden echter met de beperking dat slechts 0 of 1 deeltje per quantumtoestand is toegestaan (pauliverbod). Veelal zijn de elementaire deeltjes fermionen. Zo b.v.: elektronen, protonen, neutronen maar ook atomen met een oneven aantal kerndeeltjes b.v.  $\text{He}^3$  (2 protonen, 1 neutron). De statistiek van fermionen staat bekend als de statistiek van Fermi-Dirac.

## VI.2. Het aantal microtoestanden.

Bij de berekening van het aantal microtoestanden  $\Omega$ , die corresponderen met een gegeven distributie, kan nu niet meer gebruik gemaakt worden van de  $\mu$ -cel als afteleenheid zoals dat in de klassieke boltzmannstelling van par. II.3 het geval was. Immers, de  $\mu$ -cel  $\Delta\omega$  is inmiddels geïdentificeerd met  $h^3$  (zie 4.29) en het aantal deeltjes  $n_m$  in één dergelijke quantumtoestand is uiterst gering, voor fermionen zelfs 0 of 1. Voor de klassieke boltzmannstatistiek was die moeilijkheid er niet want  $\Delta\omega$  was onbepaald en kon altijd verondersteld worden voldoende groot te zijn opdat de permutatietechniek en de stirlingformule op grote getallen  $n_m$  konden toegepast worden.

Men gebruikt daarom als basiseenheid het energieniveau  $\epsilon_i$ , waarin verenigd zijn alle toestanden die een zelfde numerieke waarde van de deeltjesenergie hebben. Dit aantal,  $\omega_i$ , wordt ontaardingsgraad van  $\epsilon_i$  genoemd. Het aantal deeltjes in het niveau  $\epsilon_i$  wordt aangegeven met  $n_i$ . In het beeld van de  $\mu$ -ruimte kan men zich voor-



$\omega_i$  cellen in  
niveau  $i$ :  
energie  $\epsilon_i$ ,  
bezetting  $n_i$ .

stellen dat  $\omega_i$  cellen met dezelfde energie  $\epsilon_i$  nu verenigd zijn tot één niveau. Er volgt uit dat de boltzmannverdeling (2.56) met deze nieuwe notatie geschreven kan worden als:

Fig. 32

$$n_i = \frac{N}{Z} \omega_i e^{-\epsilon_i/kT}, \quad \text{met } Z = \sum_i \omega_i e^{-\epsilon_i/kT}. \quad (6.11)$$

### i Bose-einsteintelling

Beschouw een gegeven distributie van bosonen over de energieniveaus, gekarakteriseerd door de distributiegetallen:

$$n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, \quad \text{met de bijcondities (2.28)}$$

$$\sum_i n_i = N \quad \text{en} \quad \sum_i n_i \epsilon_i = E.$$

(6.12)

De sommaties lopen nu over de niveaus  $i$ , in plaats van over de individuele toestan-

den,  $m$ . In het niveau  $i$  van fig. 33 zitten dus  $n_i$  deeltjes, verdeeld over de  $\omega_i$  beschikbare toestanden (cellen) zonder dat beperkingen worden opgelegd aan het aantal bosonen per cel.

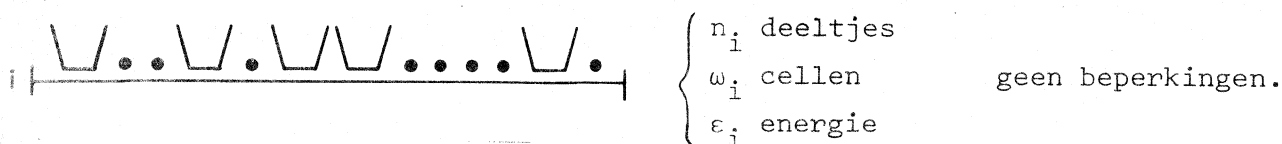


Fig. 33

In fig. 33 is één bepaalde configuratie van het niveau  $i$  getekend als een rij cellen en deeltjes waarbij de deeltjes behoren in de voorafgaande cel. Het aantal mogelijke configuraties laat zich nu berekenen door eerst alle elementen van de rij, dus cellen en deeltjes, te permuteren, met dien verstande dat cel 1 aan het begin van de rij vast blijft. Dit resultaat moet gedeeld worden door alle permutaties die te veel geteld werden nl. permutaties van cellen onderling en ook permutaties van deeltjes onderling, vermits deze niet onderscheidbaar zijn. Iedere configuratie van niveau  $i$  laat zich op zijn beurt combineren met de configuraties van alle andere niveaus, zodat het totale aantal microtoestanden verkregen wordt als een product over alle  $i$ 's. In woorden uitgedrukt:

$$\Omega = \prod_i \frac{(\text{cellen} + \text{deeltjes} - 1^e \text{ cel})!}{(\text{cellen} - 1^e \text{ cel})!(\text{deeltjes})!} .$$

Of ook, gebruik makend van de eerder gedefinieerde symbolen, geldt voor het aantal microtoestanden van een bosonendistributie:

$$\Omega = \prod_i \frac{(\omega_i + n_i - 1)!}{(\omega_i - 1)! n_i!} . \quad (6.13)$$

Toepassing van de stirlingformule (2.31) geeft

$$\ln \Omega = \sum_i \left[ (\omega_i + n_i - 1) \ln(\omega_i + n_i - 1) - \omega_i - n_i + 1 - (\omega_i - 1) \ln(\omega_i - 1) + \omega_i - 1 - n_i \ln n_i + n_i \right] .$$

Bij verwaarlozing van 1 t.o.v.  $\omega_i$  en  $n_i$ :

$$\ln \Omega = \sum_i \left[ n_i \ln \frac{\omega_i + n_i}{n_i} + \omega_i \ln \frac{\omega_i + n_i}{\omega_i} \right] . \quad (6.14)$$

### ii Fermi-diractelling

De distributie (6.12) voor het gas van fermionen is onderhevig aan de voorwaarde dat alleen 0 of 1 deeltje per cel is toegestaan.

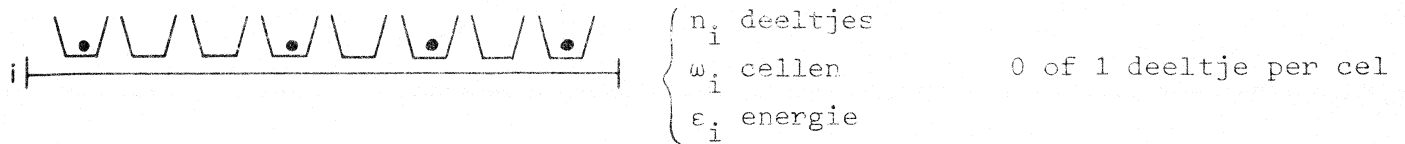


Fig. 34

In fig. 34 is een bepaalde configuratie van niveau  $i$  aangegeven als een rij van elementen behorend tot twee soorten: volle en lege cellen. Het probleem van de toegestane configuraties is welbekend: permuteer alle cellen vol of leeg en deel respectievelijk door de permutaties van alle lege en alle volle cellen (niet onderscheidbare deeltjes). Combineer daarna de configuraties in alle niveaus.

$$\Omega = \prod_i \frac{(\text{volle en lege cellen})!}{(\text{lege cellen})!(\text{volle cellen})!} .$$

Het aantal microtoestanden voor een fermionendistributie is dus:

$$\Omega = \prod_i \frac{w_i!}{(w_i - n_i)! n_i!} , \quad (6.15)$$

waarbij geldt dat  $n_i \leq w_i$ .

Door toepassing van de stirlingapproximatie volgt dat

$$\ln \Omega = \sum_i \left[ w_i \ln w_i - w_i - (w_i - n_i) \ln (w_i - n_i) + w_i - n_i - n_i \ln n_i + n_i \right]$$

of ook:

$$\ln \Omega = \sum_i \left[ n_i \ln \frac{w_i - n_i}{n_i} + w_i \ln \frac{w_i}{w_i - n_i} \right] . \quad (6.16)$$

De twee uitdrukkingen voor  $\ln \Omega$ , resp. (6.14) voor B-E- statistiek en (6.16) voor de F-D- statistiek, zijn duidelijk verschillend en dit onderscheid reflecteert de invloed van de golffunctiesymmetrie op het aantal microtoestanden. Nochtans naderen beide vergelijkingen tot elkaar bij voldoende hoge temperatuur. De totale energie van het systeem is dan toereikend om ook de hogere energieniveaus te bevolken zodat de deeltjestoestanden effectief over de gehele  $\mu$ -ruimte verspreid worden. Het gevolg is dat de bezetting van een gegeven niveau klein zal zijn t.o.v. de ontaardingsfactor d.w.z. het aantal beschikbare cellen:

$$n_i \ll w_i . \quad (6.17)$$

Als hieraan voldaan wordt, geldt voor de  $2^e$  term in het rechterlid van (6.14)

$$\text{B-E} : w_i \ln \frac{w_i + n_i}{w_i} = 0$$

en voor de 2e term in het rechterlid van (6.16)

$$\text{F-D} : w_i \ln \frac{w_i}{w_i - n_i} = 0 .$$

In beide gevallen wordt de eerste term in het rechterlid gelijk aan  $n_i \ln(\omega_i/n_i)$ . Men concludeert dat de hoge temperatuurlimiet voor de B-E- en F-D-statistiek dezelfde is en gegeven wordt door:

$$\ln \Omega = \sum_i n_i \ln \frac{\omega_i}{n_i} . \quad (6.18)$$

Er wordt nu ook bewezen dat dit tevens de limiet is voor de gecorrigeerde boltzmann-telling.

### iii boltzmann-telling

#### a) klassieke telling met onderscheidbare deeltjes

De aftel-eenheid is thans het energieniveau met waarde  $\epsilon_i$  in plaats van de in par. II.3 gebruikte  $\mu$ -cel  $\Delta\omega$ . De aftelling gebeurt als volgt: permuteer alle deeltjes (onderscheidbaar) en deel door de permutaties binnen de niveaus. Bedenk echter wel dat het energieniveau  $\epsilon_i$  nog  $\omega_i$ -voudig ontaard is, zodat elk van de  $n_i$  deeltjes nog op  $\omega_i$  wijzen kan zitten binnen  $\epsilon_i$ . Dus

$$\Omega = \frac{(\text{totale aantal deeltjes})!}{\prod_i (\text{aantal deeltjes in niveau } i)!} \times \prod_i (\text{ontaardingsgraad van niveau } i)^{(\text{aantal deeltjes in niveau } i)},$$

zodat volgt:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \prod_i \omega_i^{n_i} \quad (6.19)$$

en dus

$$\ln \Omega = N \ln N + \sum_i n_i \ln \frac{\omega_i}{n_i} . \quad (6.20)$$

Vergelijk dit resultaat met de vroeger verkregen vgl. (2.32) d.m.v. de  $\mu$ -cel telling. Het is duidelijk dat de eindresultaten, voor wat betreft de evenwichtsverdeling en de bijbehorende  $\Omega_{\max}$ , dezelfde dienen te zijn onafhankelijk van de gebruikte rekenmethode.

#### b) gecorrigeerde telling met niet onderscheidbare deeltjes

De correctie op de klassieke boltzmann-telling aangebracht in (4.37), komt neer op het achteraf delen van  $\Omega$  door  $N!$ . Uit (6.19) volgt dan:

$$\Omega = \frac{1}{\prod_i n_i!} \prod_i \omega_i^{n_i} , \quad (6.21)$$

dus

$$\ln \Omega = -\sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i + \sum_i n_i \ln \omega_i = \sum_i n_i \left( \ln \frac{\omega_i}{n_i} + 1 \right) . \quad (6.22)$$

Een vergelijking hiervan met de hoge temperatuurlimiet (6.18) voor de quantumstatistiek wijst uit dat de gecorrigeerde boltzmann-telling eveneens tot deze limiet nadert als:

$$\ln \frac{\omega_i}{n_i} \gg 1 \quad \text{of} \quad \ln n_i \ll \ln \omega_i . \quad (6.23)$$

Dit is een veel strengere conditie dan (6.17) maar, zoals in par. VI.3 zal blijken, wordt er voor vrijwel alle stoffen reeds aan voldaan bij temperaturen die overeenkomen met het kookpunt, d.w.z. de benedengrens van de gastoestand. Daarentegen wordt (6.20) niet gelijk aan (6.18) vanwege de constante term  $N \ln N$ . De rechtvaardiging van de gecorrigeerde boltzmanntelling en alle daaruit afgeleide betrekkingen ligt dus in de met de quantumstatistieken gemeenschappelijke hoge temperatuur limiet. Uit fysisch standpunt bekeken kan men zich voorstellen dat bij hoge temperatuur de verdunning van punten in de  $\mu$ -ruimte zodanig is dat per toestand toch nooit meer dan 0 of 1 deeltje voorkomt zodat de onderlinge verschillen tussen de diverse aftellingen wegvallen.

### VI.3. De distributiefuncties.

Uit de betrekkingen voor  $\ln \Omega$ , t.w. (6.14) B-E, (6.16) F-D, (6.20) B, (6.22) B gecorr., kunnen de corresponderende evenwichts-distributiefuncties worden afgeleid door gebruik te maken van de methode die in par. II.4 werd beschreven. Na differentiatie van  $\ln \Omega$  en ook van de 2 bijcondities (6.12) en toepassing van de methode van Lagrange ontstaat de vergelijking:

$$\delta \ln \Omega + \alpha \sum_i \delta n_i + \beta \sum_i \epsilon_i \delta n_i = 0 , \quad (6.24)$$

waaruit de distributies volgen.

#### i Bose-einsteindistributie

Uit (6.14)

$$\begin{aligned} \delta \ln \Omega &= \sum_i \delta n_i \left[ \ln \frac{\omega_i + n_i}{n_i} + \frac{n_i}{\omega_i + n_i} - \frac{n_i}{n_i} + \frac{\omega_i}{\omega_i + n_i} \right] \\ &= \sum_i \delta n_i \ln \frac{\omega_i + n_i}{n_i} . \end{aligned}$$

Door toepassing van (6.24)

$$\sum_i \delta n_i \left[ \ln \frac{\omega_i + n_i}{n_i} + \alpha + \beta \epsilon_i \right] = 0 ,$$

waaruit

$$\frac{\omega_i}{n_i} + 1 = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} .$$

De B-E—distributie over de energieniveaus  $i$  luidt dus:

$$n_i = \omega_i / (e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} - 1) . \quad (6.25)$$

ii Fermi-dirac distributie

Uit (6.16)

$$\begin{aligned} \delta \ln \Omega &= \sum_i \delta n_i \left[ \ln \frac{\omega_i^{-n_i}}{n_i} - \frac{n_i}{\omega_i^{-n_i}} - \frac{n_i}{n_i} + \frac{\omega_i}{\omega_i^{-n_i}} \right] \\ &= \sum_i \delta n_i \ln \frac{\omega_i^{-n_i}}{n_i} . \end{aligned}$$

Op grond van (6.24):

$$\sum_i \delta n_i \left[ \ln \frac{\omega_i^{-n_i}}{n_i} + \alpha + \beta \epsilon_i \right] = 0 ,$$

waaruit

$$\frac{\omega_i}{n_i} - 1 = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} .$$

De F-D—distributie heeft de gedaante:

$$n_i = \omega_i / (e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} + 1) . \quad (6.26)$$

iii boltzmann distributie

a) klassiek. Uit (6.20)

$$\begin{aligned} \delta \ln \Omega &= \sum_i \delta n_i \left[ \ln \frac{\omega_i}{n_i} - \frac{n_i}{n_i} \right] \\ &= \sum_i \delta n_i \ln \frac{\omega_i}{n_i} , \text{ vermits } \sum_i \delta n_i = 0 . \end{aligned}$$

Met (6.24)

$$\sum_i \delta n_i \left[ \ln \frac{\omega_i}{n_i} + \alpha + \beta \epsilon_i \right] = 0$$

en

$$n_i = \omega_i e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} . \quad (6.27)$$

Dit is weer de boltzmannverdeling (2.56) maar nu geschreven als distributie over de energieniveaus. Deze vorm werd reeds vermeld in (6.11) op grond van de daar ingevoerde niveau-notatie. Noteer dat de manier van aftellen het eindresultaat niet beïnvloedt.

b) gecorrigeerd. Uit (6.22)

$$\delta \ln \Omega = \sum_i \delta n_i \left[ \ln \frac{\omega_i}{n_i} - \frac{n_i}{n_i} \right], \text{ vermits } \sum_i \delta n_i = 0.$$

Zoals hierboven:

$$n_i = \omega_i e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}.$$

De boltzmannverdeling, ook in de gecorrigeerde versie, blijft ongewijzigd alhoewel de twee respectieve uitdrukkingen voor  $\ln \Omega$  verschillend zijn.

Aan de hand van de drie distributies (6.25), (6.26) en (6.27) kunnen enkele conclusies getrokken worden. De beide quantumdistributies (6.25) en (6.26) worden aan elkaar gelijk als:

$$e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \gg 1. \quad (6.28)$$

Ze worden dan ook identiek met de klassieke boltzmannverdeling (6.27). In deze limit geldt dat:

$$e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{\omega_i}{n_i}, \quad (6.29)$$

zodat conditie (6.28) neerkomt op

$$n_i \ll \omega_i \quad \text{of} \quad \frac{\omega_i}{n_i} \gg 1,$$

d.w.z. dezelfde voorwaarde als (6.17) voor het gelijk worden van de vgl. voor  $\ln \Omega$ .

Op grond van (6.28) en (6.29) kan een afschatting worden gemaakt van de temperatuur waarbij de quantumstatistiek overgaat in de boltzmannstatistiek. In vgl. (6.29) is de factor  $\exp(-\beta \epsilon_i) = \exp(+\epsilon_i/kT)$  van de orde 1 voor vrijwel alle niveaus die daadwerkelijk bijdragen tot de toestandssom en daarmee tot de eigenschappen van het gas. Men kan zich daarvan overtuigen door in fig. 20 de reciproke waarde van de integrand  $\exp(-\alpha k_x^2)$  te nemen, die voor het daar besproken voorbeeld van  $H_2$ -gas bij 300 K varieert van 1 tot ca 10 bij  $k_x \cdot 10^{-8} = 3$ . Men kan dus voor een schatting van de orde van grootte stellen dat volgens (6.29):

$$\frac{\omega_i}{n_i} \approx e^{-\alpha}. \quad (6.30)$$

Vermits op grond van de eerste bijconditie nog steeds geldt dat volgens (2.38),



$e^{\alpha} = N/Z$ , volgt ook dat:

$$\frac{\omega_i}{n_i} \sim \frac{Z}{N} \quad (6.31)$$

Door invulling van de toestandssom voor translatie volgens (4.36) en gebruikmaking van de toestandvergelijking krijgt men de relatie:

$$\frac{\omega_i}{n_i} \sim \frac{Z_{tr}}{N} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{kT}{P},$$

of ook:

$$\frac{\omega_i}{n_i} \sim \frac{T^{5/2} M^{3/2}}{P_{bar}} \cdot 820 \quad (6.32)$$

Met deze formule (molaire massa  $M$  in kg) zijn in onderstaande tabel enkele waarden berekend bij het kookpunt ( $P \approx 1$  bar) van een aantal gassen d.w.z. bij de ondergrens van de gastoestand.

Verhouding, per niveau, van het aantal beschikbare toestanden tot het aantal deeltjes bij 1 bar

	T	$\omega_i/n_i$
He	4,2 K	7,5
H <sub>2</sub>	20,3 K	1,4 $10^2$
Ne	27,2 K	9,1 $10^3$
Ar	87,4 K	4,7 $10^5$
electron*	300 K	0,5

\* strikt genomen is deze toepassing niet gerechtvaardigd.

De conclusie hieruit is dat in feite alleen voor de gassen He en H<sub>2</sub> quantumstatistiek hoeft te worden toegepast. Voor de zwaardere gassen wordt aan de conditie,  $\omega_i/n_i \gg 1$ , voor geldigheid van de boltzmannstatistiek voldaan. Noteer ook dat volgens (6.32) quantumeffecten vooral te verwachten zijn voor deeltjes met kleine massa, bij zeer lage temperaturen en ook bij hoge drukken. Het geval van helium, He<sup>4</sup>, dat zich gedraagt als een systeem van bosonen heeft een uitzonderlijk grote betekenis gekregen. In de vloeistoffase vertoont helium bij afkoeling tot 2,19 K een merkwaardige faseovergang, de z.g. lambda-overgang, die gepaard gaat met het verschijnsel van superfluiditeit. Men ziet hierin een directe manifestatie van de quantummechanische symmetrie-eigenschappen van bosonen, bekend als bose-einsteincondensatie (zie college 2e ronde S.M.).

Een laatste opmerking betreft de lagrangeparameter  $\beta$  in de distributiefuncties (6.25), (6.26) en (6.27). In de boltzmannvorm (6.27) geldt uiteraard de eerder verkregen identificatie (2.55):  $\beta = -1/kT$ . Vermits de quantumdistributies overgaan in de klassieke limiet bij hogere temperatuur zal ook in de B-E--(6.25) en F-D--(6.26) distributies moeten gelden dat  $\beta = -1/kT$ . Men kan zich hiervan ook rechtstreeks overtuigen

gen door  $\beta$  te identificeren met de integrerende factor van de entropie zoals eerder werd aangegeven in par. IV.1.

#### VI.4. Ontaarde gassen.

Dit zijn systemen van deeltjes waarvan de eigenschappen in belangrijke mate bepaald worden door de quantumsymmetrie, waardoor grote afwijkingen van het klassieke gas optreden.

##### i Het electronengas

De electronen in de geleidingsband van metalen of halfgeleiders vormen een systeem van vrijwel onafhankelijke fermionen. Voor de studie van het elektrische geleidingsvermogen is de distributiefunctie van groot belang. Het quotient  $(n_i/\omega_i)_{F-D}$  geeft aan het aantal electronen in niveau  $i$  per quantumtoestand dus ook de waarschijnlijkheid dat een willekeurige toestand in niveau  $i$  bezet is door een electron.

Het gedrag van de functie  $(n_i/\omega_i)_{F-D}$  kan op zeer directe wijze beschreven worden door in (6.26) de dimensieloze lagrangeparameter  $\alpha$  te schrijven als  $\alpha = \epsilon_F/kT$ , waarbij:

$$\epsilon_F = \alpha kT \quad (6.33)$$

de fermi-energie definieert. De F-D--distributie (6.26) wordt dan:

$$\frac{n_i}{\omega_i} = 1 / \left[ e^{(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT} + 1 \right]. \quad (6.34)$$

Bekijk deze distributie bij lage temperatuur in de limiet van  $T \rightarrow 0$  K. Er zijn nu twee mogelijkheden voor het beschouwde energieniveau  $\epsilon_i$ :

1. Als geldt dat  $\epsilon_i < \epsilon_F$  is het verschil  $(\epsilon_i - \epsilon_F)$  in (6.34) negatief. De term  $\exp[(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT] \rightarrow 0$  als  $T \rightarrow 0$  zodat  $n_i/\omega_i = 1$ .
2. Als geldt dat  $\epsilon_i > \epsilon_F$  is het verschil  $(\epsilon_i - \epsilon_F)$  in (6.34) positief en  $\exp[(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT] \rightarrow \infty$  als  $T \rightarrow 0$ . Zodoende is  $n_i/\omega_i = 0$ .

Men concludeert hieruit dat  $\epsilon_F$  de rol speelt van een afsnij-energie: alle toestanden beneden het ferminiveau,  $\epsilon_i < \epsilon_F$ , zijn gevuld met één deeltje, alle toestanden boven het ferminiveau,  $\epsilon_i > \epsilon_F$ , zijn leeg. Met andere woorden, als  $T \rightarrow 0$ , zitten alle fermionen in de laagste energieniveaus. Deze situatie is getekend in fig. 35.

In het algemeen zal voor temperaturen,  $kT \ll \epsilon_F$ , de afwijking van de 0 K distributie klein zijn en is het gas ontaard. Bij hoge temperaturen echter, als  $kT \gg \epsilon_F$ , gaat de distributie over in de klassieke boltzmannlimiet en is het gas niet ontaard. In fig. 35 manifesteert zich deze overgang door een afronding van de distributie wanneer electronen met energie in het bereik  $\approx kT$  beneden  $\epsilon_F$  over kunnen gaan naar het bereik  $\approx kT$  boven  $\epsilon_F$ .

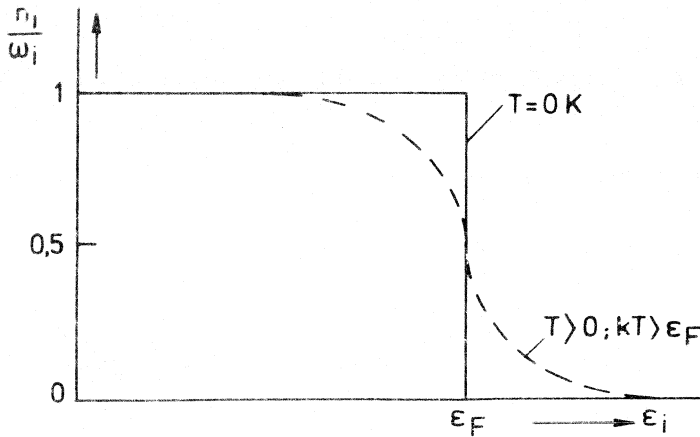


Fig. 35

De fermi-energie speelt een grote rol in de studie van metalen en halfgeleiders.

ii Het fotonengas ; de stralingswet van Planck

Bij electro-magnetische straling wordt de energie overgedragen door de quanten van de straling, de fotonen, ieder met energie  $h\nu$ , waarbij  $\nu$  de frequentie is van de electro-magnetische golf.

Reeds aan het einde van de vorige eeuw werd experimenteel vastgesteld, dat in een holle "stralingsruimte" (fig. 36) een evenwicht bestaat tussen de aanwezige straling en de vaste wanden als deze op constante temperatuur  $T$  worden gehouden. Dit is de

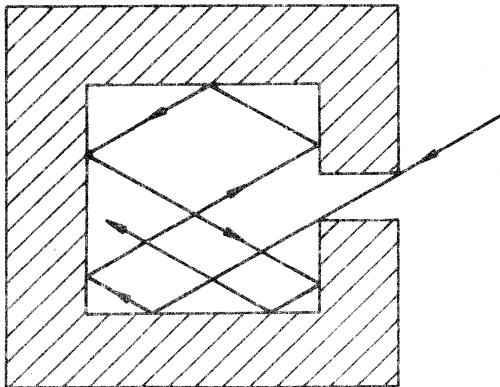


Fig. 36

wet van Kirchhoff die stelt dat de verhouding van de stralingsemissie-sterkte tot de absorptiefactor van de wand een constante is die alleen afhangt van  $T$ . Het stralingsevenwicht wordt gekenmerkt door een stralingsdichtheid-distributie  $U_\nu(T)$  die aangeeft de hoeveelheid stralingsenergie met frequentie  $\nu$  per eenheid van frequentie-interval en per eenheid van volume.

Men kan deze spectrale distributie experimenteel onderzoeken door spectroscopische metingen te verrichten aan de straling die ontsnapt uit een klein gaatje in de wand van de stralingsruimte bij temperatuur  $T$ . Men noemt dit zwarte straling, geproduceerd door een zwart lichaam. De reden is dat het gaatje fungeert als een perfect absorberende "zwarte wand" voor een uitwendige straal die naar binnen treedt omdat deze, na herhaalde reflecties en absorpties, vrijwel kansloos is weer te ontsnappen.

Het zoeken naar een theoretische uitdrukking voor  $U_\nu(T)$  stond bekend als het probleem van de stralingswet, en heeft in 1900 geleid tot de quantumhypothese van Planck.

Uit statistisch oogpunt kan het stralingsveld beschreven worden als een systeem van fotonen, zonder interacties, dat zich gedraagt als een bosonen-gas in de evenwichtstoestand. De energie-distributie wordt dan gegeven door de B-E-distributie (6.25) met:

$$\epsilon_i = h\nu_i . \quad (6.35)$$

Nu is het echter zò dat hier niet de conditie kan gesteld worden dat het totale aantal deeltjes  $N$  (fotonen) constant moet zijn, want fotonen worden vrijelijk geabsorbeerd of ge-emitteerd door de wand zodat het totaal niet behouden is. Dit betekent dat de 1<sup>e</sup> bijconditie (6.12) vervalt en dat in vgl. (6.25) gesteld wordt dat  $\alpha = 0$  voor het fotonen gas:

$$n_i = \omega_i / (e^{h\nu_i/kT} - 1) . \quad (6.36)$$

Voor de bepaling van de ontaardingsfactor  $\omega_i$ , beschouwen we een kubusvormige stralingsruimte met ribbe  $L$ . Uit de theorie van het electromagnetisme is bekend dat de amplitudo van de golf aan de wand nul moet zijn. Dus alleen trillingen die "passen" in de kubus zijn toegestaan: dit zijn de z.g. normaaltrilling-modes. Een trilling die zich voortplant in de richting die gespecificeerd is door de richtingcosinussen  $\cos\alpha$ ,  $\cos\beta$  en  $\cos\gamma$ , zal passen in de kubus als de projectie van de 3 ribben  $L$  op deze richting een geheel aantal keren de halve golflengte  $\lambda/2$  bedraagt.

$$L\cos\alpha = n_1 \lambda/2 ; \quad L\cos\beta = n_2 \lambda/2 ; \quad L\cos\gamma = n_3 \lambda/2 . \quad (6.37)$$

De golfvector van de beschouwde trilling is gedefinieerd als:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{i} \quad \text{met } k_x = \frac{2\pi}{\lambda} \cos\alpha; \quad k_y = \frac{2\pi}{\lambda} \cos\beta; \quad k_z = \frac{2\pi}{\lambda} \cos\gamma;$$

$$\text{en } k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 . \quad (6.38)$$

De conditie (6.37) kan dan geschreven worden als:

$$k = \frac{\pi}{L} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \quad \text{met } n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots \quad (6.39)$$

In fig. 37 is een 2-dimensionale "k-ruimte" getekend waarin de toegestane golfvectoren door punten zijn aangegeven. Men berekent hieruit het aantal toegestane trillingen,  $\omega'(k)dk$ , met golfvectormodulus tussen  $k$  en  $k+dk$ , door het aantal punten te tellen in een bol-octant-schil met bolstraal  $k$  en dikte  $dk$ . Dit kan gelijk gesteld worden aan de volume-inhoud van deze schil gedeeld door het eenheidsvolume  $(\pi/L)^3$ , aangezien  $k \gg \pi/L$  (b.v. voor  $\lambda = 1 \mu\text{m}$  en  $L = 0,01 \text{ m}$  is  $k/\frac{\pi}{L} \sim 10^4$ ):

$$\omega'(k)dk = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^2}{(\pi/L)^3} dk = \frac{V k^2}{2\pi^2} dk , \quad (6.40)$$

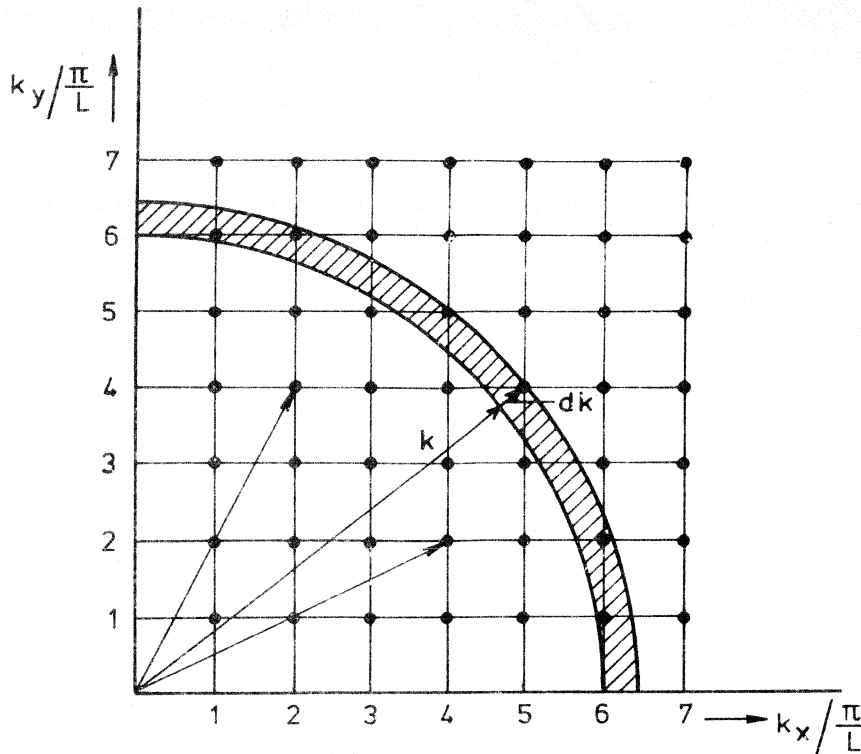


Fig. 37

met  $V = L^3$ , het volume. Hieruit volgt, met gebruikmaking van  $\lambda v = c$  (de lichtsnelheid) en van de definitie (6.38) voor  $k$ , de verlangde grootte  $\omega(v)$ :

$$\omega(v)dv = \frac{8\pi V v^2}{c^3} dv. \quad (6.41)$$

Hierbij is nog vermenigvuldigd met een factor 2 omdat de electromagnetische trilling transversaal is en dus 2 onafhankelijke polarisatierichtingen heeft.

De ontarding  $\omega(v)$  is hier verkregen als een continue functie van  $v$ , dus ook van de energie  $\epsilon = hv$ . Substitueer in vgl. (6.36) die eveneens als continue functie wordt geschreven:

$$n(v)dv = \frac{8\pi V v^2}{c^3 (e^{hv/kT} - 1)} dv. \quad (6.42)$$

Door te vermenigvuldigen met de energie per deeltje,  $hv$ , en te delen door  $V$  krijgt men de energiedichtheidsverdeling, per eenheid van frequentie-interval:

$$U_v = \frac{8\pi h v^3}{c^3 (e^{hv/kT} - 1)}. \quad (6.43)$$

Dit is de beroemde stralingswet van Planck.

Bij lage frequenties,  $hv/kT \ll 1$ , neemt  $U_v$  kwadratisch toe met  $v$  (toon dit aan m.b.v. een reeksontwikkeling), gaat dan door een maximum en neemt asymptotisch af naar 0 voor  $v \rightarrow \infty$ . In fig. 38 is de energiedichtheid  $U_v$  voor drie verschillende temperaturen getekend als functie van de frequentie.

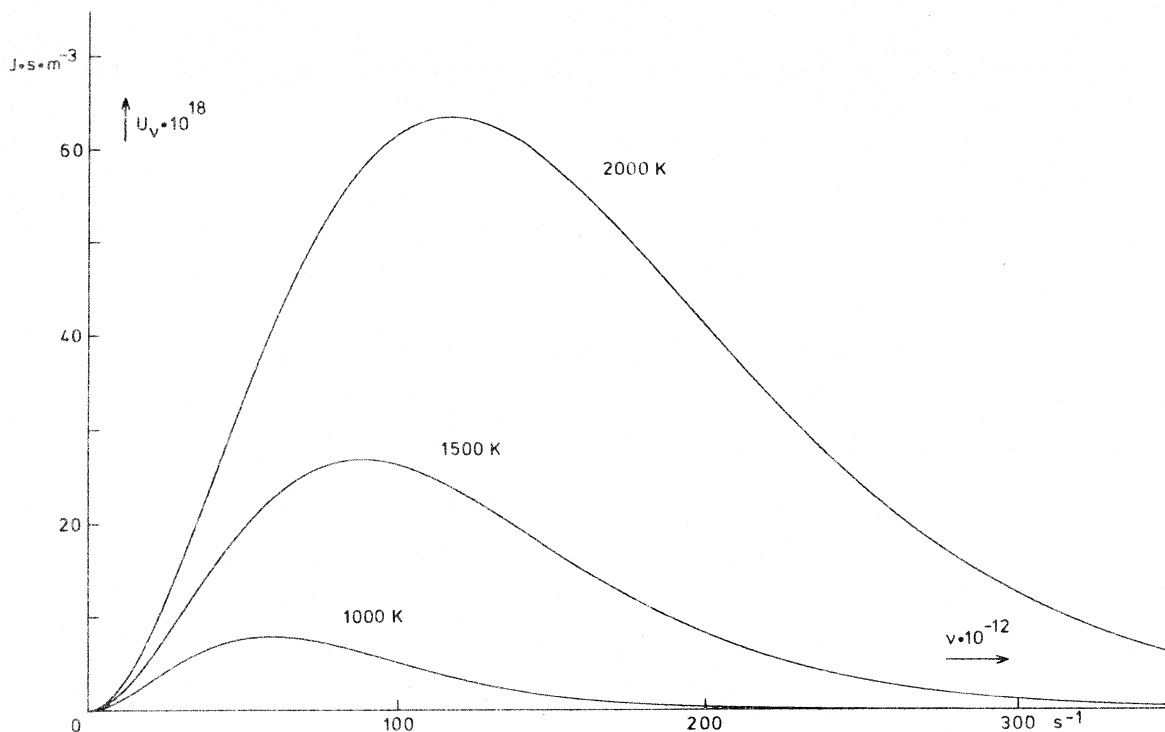


Fig. 38

De totale energiedichtheid van het fotonengas  $U_{\text{tot}}$ , dit is het oppervlak onder een curve in fig. 38, kan uit (6.43) verkregen worden door integratie over alle frequenties. Stel  $x = hv/kT$ . Dan volgt:

$$U_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} U_{\nu} d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{hv/kT} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (6.44)$$

De integraal wordt berekend m.b.v. de  $\Gamma$ -functie:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \Gamma(4) \sum \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15} \quad (6.45)$$

Het eindresultaat is :

$$U_{\text{tot}} = \sigma T^4 \quad \text{met} \quad \sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} = 7,5657 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}, \quad (6.46)$$

de wet van Stefan die tot uitdrukking brengt dat de stralingsenergie-dichtheid toeneemt met de 4e macht van de temperatuur. Hieruit is ook de emissiesterkte van een zwart oppervlak te berekenen. Algemeen geldt volgens (5.17) voor het aantal deeltjes dat per eenheid van tijd botst op een oppervlak  $S$ , of uittreedt uit dit oppervlak,  $1/4 \rho u S$ . Voor fotonen speelt de energiedichtheid  $U_{\text{tot}}$  de rol van de deeltjesdichtheid  $\rho$ , terwijl de snelheid  $u$  vervangen dient te worden door  $c$ . Dan geldt voor de emissiesterkte  $E_m$ , d.w.z. de hoeveelheid energie die per eenheid van tijd door de

eenheid van oppervlak wordt uitgestraald:

$$E_m = \frac{1}{4} U_{\text{tot}} c = \frac{1}{4} \sigma T^4 c = \sigma' T^4 \quad (6.47)$$

met:

$$\sigma' = \frac{1}{4} \sigma c = 5,6703 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad (6.48)$$

De constante  $\sigma'$  speelt een grote rol bij berekeningen van stralingscorrecties in cryogene apparatuur.

Tenslotte nog een opmerking over het feit dat met het fotonengas een druk kan worden geassocieerd bekend als de stralingsdruk. Men kan zich hiervan een voorstelling maken door in te zien dat bij reflectie van een lichtstraal op een spiegelende wand impulsoverdracht van de fotonen plaats vindt die resulteert in een druk op de spiegel. Een berekening van dit effect gaat uit van de entropie,  $S = k \ln \Omega$ , waarin de uitdrukkingen voor  $\ln \Omega$  (6.14) en de B-E--distributie (6.25) worden gesubstitueerd. Hieruit volgt dan ook de vrije energie  $F$  en de druk als  $P = -(\partial F / \partial V)_T$ . Dit wordt als oefening gelaten. Het volgende eenvoudige argument leidt tot hetzelfde resultaat. Uit de studie van o.a. het fotoelectrisch effect is berekend dat aan het foton een impuls  $h\nu/c$  moet toegekend worden. De redenering die leidde tot vgl. (2.20) voor de druk van het ideale gas leidt voor het fotonengas tot de relatie:

$$PV = \frac{1}{3} \sum_i n_i \frac{h\nu_i}{c} c = \frac{1}{3} E \quad (6.49)$$

Noteer het verschil van een factor 2 met het ideale gas. Of ook, met (6.46) voor de energiedichtheid,  $U_{\text{tot}} = E/V$ :

$$P = \frac{1}{3} U_{\text{tot}} = \frac{8\pi^5 k^4 T^4}{45 c^3 h^3} = \frac{1}{3} \sigma T^4 \quad (6.50)$$

Deze druk is verwaarloosbaar bij gewone temperatuur. Op het oppervlak van een hete ster, met  $T = 3 \cdot 10^4$  K, is  $P = 200 \text{ N/m}^2 = 0,002$  bar. Bij een atoombom-explosie wordt een temperatuur van ongeveer  $10^5$  K bereikt en een stralingsdruk van ca 0,2 bar. Voor thermonucleaire fusie is een temperatuur van minstens  $10^7$  K vereist en dit zou betekenen een stralingsdruk van  $10^7$  bar.

## VII. MEER-ATOMIGE MOLECULEN.

### VII.1. Algemene opmerkingen.

Tot dusver zijn alleen de vrijheidsgraden (v.g.) van translatie ter sprake gekomen. Bij de behandeling van meeratomige moleculen zullen ook de vrijheidsgraden van rotatie en vibratie een rol spelen. Daartoe kan het model gebruikt worden dat in par. I.2 reeds kort werd beschreven. Ieder atoom van het molecuul wordt opgevat als een puntmassa met 3 v.g. Als het molecuul is opgebouwd uit  $n$  atomen zijn er dus in totaal  $3n \equiv s$  v.g. Voor de beschrijving van de translatie van het zwaartepunt van het molecuul, met totale massa  $\sum_{i=1}^n m_i$ , zijn 3 v.g. nodig:  $x, y$  en  $z$ . Verder zijn 3 v.g. vereist om de meest algemene rotatie vast te leggen. Dit zijn de bekende euler-hoeken:  $\theta, \phi$  en  $\psi$ , waarmee geassocieerd zijn de 3 hoofdtraagheidsmomenten  $A, B$  en  $C$ . In het speciale geval van een lineair (b.v. twee-atomig) molecuul zijn er slechts 2 rotatie-v.g.:  $\theta$  en  $\phi$ ; er geldt dan dat  $A = B \equiv I$  en  $C = 0$ . De overige  $3n - 5$  v.g. (algemeen  $3n - 6$  v.g.) zijn nodig voor de beschrijving van interne vibraties van de atomen binnen het molecuul als gevolg van de sterke chemische bindingskrachten. De coördinaat van iedere trilling wordt aangegeven met  $r_i$  en hiermee is geassocieerd de gereduceerde massa  $\mu_i$ .

De hamiltoniaan van het molecuul kan nu algemeen geschreven worden als een som van 3 termen:

$$H(q,p) = H_{tr}(x,y,z) + H_{rot}(\theta,\phi,\psi) + H_{vib}(r_i) \quad , \quad (7.1)$$

waarbij iedere bijdrage slechts afhangt van de gespecificeerde coördinaten, resp. van translatie, rotatie en vibratie. Hierbij is aangenomen dat de invloed van vibraties op de traagheidsmomenten verwaarloosd kan worden. Een voorbeeld van (7.1) werd reeds eerder gegeven in vgl. (1.28) voor het geval van het twee-atomige molecuul.

Wat zijn de gevolgen van (7.1) voor de in vorige hoofdstukken afgeleide betrekkingen?

In de plaats van de 6-dimensionale  $\mu$ -ruimte, die in par. II.1 werd ingevoerd voor puntmassa's, komt nu een  $2s$ -dimensionale ruimte nl. opgespannen door  $s$  gegeneraliseerde coördinaten en  $s$  geconjugeerde impulsen, waarbij  $s = 3n$ . In deze ruimte zal een toestand  $\Delta\omega$  geïdentificeerd worden met

$$\Delta\omega = h^s \quad , \quad (7.2)$$

d.w.z. de generalisatie van vgl. (4.29).

De aftelprocedures voor de berekening van  $\Omega$  blijven ongewijzigd. Men kan zich er ook van overtuigen dat de identificatie van de multiplicator  $\beta = -1/kT$  (2.55) ongewijzigd blijft. Immers de holtzmannfactor  $e^{\beta H(q,p)}$  zal bij gebruik van (7.1) factoriseren:

$$e^{\beta H(q,p)} = e^{\beta H_{tr}} \cdot e^{\beta H_{rot}} \cdot e^{\beta H_{vib}} \quad . \quad (7.3)$$



Aangezien het in de berekening van (2.48) alleen gaat om de translatie-energie, die later met de equipartitiewaarde wordt vergeleken, zullen de extra factoren  $\exp(\beta H_{\text{rot}})$  en  $\exp(\beta H_{\text{vib}})$  zowel in de teller als in de noemer tegen elkaar wegvallen.

De klassieke toestandssom, die in (2.44) werd gedefinieerd uit de eerste bijconditie, heeft thans de algemene vorm:

$$Z = \frac{1}{h^S} \iint e^{-H(q,p)/kT} dq dp, \quad (7.4)$$

waarbij gebruik is gemaakt van (7.2) en (2.55). De quanteuze vormen (2.56) of (6.11) blijven ongewijzigd,

$$a) Z = \sum_m e^{-\epsilon_m/kT}; \quad b) Z = \sum_i \omega_i e^{-\epsilon_i/kT}, \quad (7.5)$$

met dien verstande dat ook de discrete energiewaarden  $\epsilon_i$  of  $\epsilon_m$  additief zijn samengesteld uit bijdragen voor translatie, rotatie en vibratie,

Een belangrijk gevolg van (7.3) is dat de toestandssom factoriseert tot een product van toestandssommen resp. van translatie, rotatie en vibratie.

$$Z = Z_{\text{tr}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}. \quad (7.6)$$

Hierin is:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{h^{(2 \text{ of } 3)}} \iiint e^{-H_{\text{rot}}(p_\theta, p_\phi, p_\psi)/kT} dp_\theta dp_\phi dp_\psi \quad (7.7)$$

en

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{h^{3n-5 \text{ of } 3n-6}} \iint e^{-H_{\text{vib}}(r_i, p_{r_i})/kT} dr_i dp_{r_i}, \quad (7.8)$$

$Z_{\text{tr}}$  werd eerder gegeven in (4.30).  $Z_{\text{rot}}$  en  $Z_{\text{vib}}$  zullen nu berekend worden.

Merk nog op, tot besluit, dat de algemene uitdrukkingen voor  $S$  (4.14) of (4.39),  $F$  (4.43) of (4.44) en  $E$  (4.51) ongewijzigd blijven maar dat voor  $Z$  vgl. (7.6) moet worden ingevuld.

## VII.2. De toestandssom van rotatie en van vibratie.

### i Rotatie-toestandssom: $Z_{\text{rot}}$

Beschouw eerst de rotatie van een lineair molecuul. De betreffende hamiltoniaan van rotatie werd reeds berekend in par I.3 aan de hand van het voorbeeld van het twee-atomige molecuul nl. de tweede term in vgl. (1.28):

$$H_{\text{rot}} = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2). \quad (7.9)$$

voor invullen in (7.7) wordt de klassieke toestandssom van rotatie verkregen:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma h^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} e^{-\left(p_{\theta}^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_{\phi}^2\right) / 2IkT} dp_{\theta} dp_{\phi} d\theta d\phi . \quad (7.10)$$

Hierin is  $\sigma$  een z.g. symmetriefactor die er voor zorgt dat alleen onderscheidbare toestanden worden meegerekend. Voor hetero-nucleaire moleculen, d.w.z.  $m_1 \neq m_2$  in het altermodel van par. 1.3, is  $\sigma = 1$ . Voor homo-nucleaire moleculen,  $m_1 = m_2$ , is  $\sigma = 2$ .

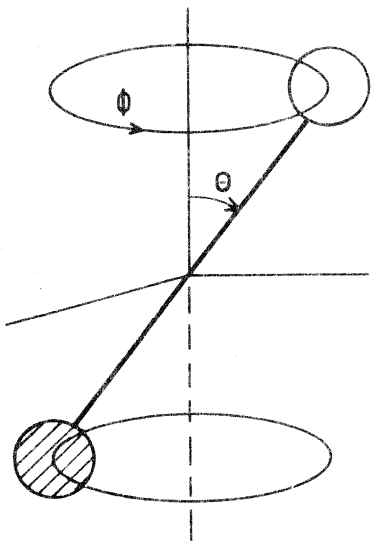


Fig. 39

De betekenis van  $\sigma$  is in te zien in fig. 39. Voor  $m_1 \neq m_2$  worden alle microtoestanden van rotatie doorlopen als  $\phi = 0$  tot  $2\pi$  en  $\theta = 0$  tot  $\pi$ . Echter, als  $m_1 = m_2$ , kan  $\theta$  slechts lopen van  $0$  tot  $\pi/2$ . Immers, aangezien  $m_1$  en  $m_2$  gelijk zijn, krijgt men voor waarden tussen  $\pi/2$  en  $\pi$  weer dezelfde toestanden terug zij het met verwisselde  $m_1$  en  $m_2$ . Als de integratielimieten  $0$  en  $\pi$  voor  $\theta$  worden aangehouden, moet in het geval van homo-nucleaire moleculen door  $2$  gedeeld worden. Vergelijking (2.10) factoriseert tot:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma h^2} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_{\theta}^2 / 2IkT} dp_{\theta}}_{\sqrt{2\pi IkT}} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} \underbrace{\int_0^{\pi} \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_{\phi}^2 / (2IkT \sin^2 \theta)} dp_{\phi} \right) d\theta}_{\sqrt{2\pi IkT} \sin \theta} . \quad (7.11)$$

$$\underbrace{\int_0^{\pi} \sin \theta d\theta}_{2}$$

waarbij weer standaardintegraal (2.51) is toegepast.

De klassieke toestandssom van rotatie luidt dus:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} . \quad (7.12)$$

De gequantiseerde vorm van  $Z_{\text{rot}}$  gaat uit van (7.5b) waarin worden ingevuld de energie-eigenwaarden van de starre rotator, verkregen uit de oplossing van de schrödingervgl. voor de rotator (zie college Quantummechanica)

$$\epsilon_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) \quad (7.13)$$

en de bijbehorende ontaardingsfactor:

$$\omega_j = 2j+1, \quad \text{met } j = 0, 1, 2, \dots$$

het algemene symbool  $i$  voor de niveau-notatie is hier, voor het geval van rotatieniveaus, vervangen door  $j$ .

De quanteuse toestandssom van rotatie wordt dus gegeven door:

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{\frac{-h^2 j(j+1)}{8\pi^2 I k T}}. \quad (7.14)$$

De separatie tussen successieve termen wordt bepaald door de karakteristieke rotatietemperatuur:

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}. \quad (7.15)$$

vgl. (7.14) kan geschreven worden als

$$Z_{\text{rot}} = 1 + 3e^{-2\theta_r/T} + 5e^{-6\theta_r/T} + \dots \quad (7.16)$$

Deze som moet termgewijze gesommeerd worden. In analogie met de  $Z_{\text{tr}}$  kan men proberen de som door een integraal te vervangen. Dit is toegestaan als het verschil tussen opeenvolgende termen gering is dus als  $T \gg \theta_r$ .

Enkele waarden van  $\theta_r$  uitgedrukt in K.

H <sub>2</sub>	HCl	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
84,971	14,946	2,847	2,059	0,0534

Stel dan dat  $j(j+1) = y$ , dus  $dy = (2j+1)\Delta j$ ,

dan wordt (7.14):

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot}} &= \frac{1}{\Delta j} \int_0^{\infty} e^{-y\theta_r/T} dy, \\ &= \frac{1}{\Delta j} \left(-\frac{T}{\theta_r}\right) \cdot e^{-y\theta_r/T} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{\Delta j} \frac{T}{\theta_r}. \end{aligned} \quad (7.17)$$

Dus, omdat  $\Delta j = 1$ , geldt weer:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}. \quad (7.18)$$

De hoge temperatuurlimiet van (7.14) is gelijk aan de klassieke  $Z_{\text{rot}}$  voor hetero-nucleaire moleculen met  $\sigma = 1$ . Voor homo-nucleaire moleculen is (7.18) een factor 1/2 fout. De oorzaak moet gezocht worden in de symmetrie-eigenschappen van de golffunctie. De golffunctie van het homo-nucleaire molecuul bestaat uit een product van bijdragen die corresponderen met de verschillende termen in de hamiltoniaan (7.1) waaraan hier zijn toegevoegd de interne bijdragen van de electronen en eventueel van de kernspin.

$$\Psi = \Psi_{\text{tr}} \Psi_{\text{rot}} \Psi_{\text{vib}} \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{k.spin}} \quad (7.19)$$

Bekijk de symmetrie van  $\Psi$  als het molecuul  $180^\circ$  draait, hetgeen overeenkomt met een permutatie van de 2 kernen.

$\Psi_{\text{tr}}$  hangt alleen af van de coördinaten van het zwaartepunt en is dus invariant voor rotaties. Bij draaiing behoudt  $\Psi_{\text{tr}}$  zijn teken en is dus symmetrisch in de permutatie van de kernen.

$\Psi_{\text{rot}}$ , als oplossing van de schrödingervgl. voor de rotator, wordt uitgedrukt in z.g. bolfuncties. Hierin komt de hoek  $\theta$  voor in de geassocieerde legendre-polynomen  $P_j^m(\cos\theta)$ : het argument  $\cos\theta$  heeft een oneven macht voor oneven  $j$  en een even macht voor even  $j$ . Dit betekent dat  $\Psi_{\text{rot}}$  van teken wisselt bij een draaiing over een hoek  $\pi$  voor oneven  $j$ : de functie is antisymmetrisch. Voor even  $j$  is  $\Psi_{\text{rot}}$  symmetrisch bij draaiing over de hoek  $\pi$ .

$\Psi_{\text{vib}}$  hangt af van de interatomaire afstanden, is invariant voor rotatie en dus eveneens symmetrisch.

$\Psi_{\text{el}}$ , de electrongolffunctie, is in de grondtoestand symmetrisch voor beide atomen (zie b.v. het  $H_2$ -probleem) en blijft symmetrisch bij de permutatie ervan.

$\Psi_{\text{k.spin}}$  zal voorlopig verwaarloosd worden d.w.z. neem aan dat er geen kernspin aanwezig is.

Uiteindelijk bepaalt dus de rotatiegolffunctie het symmetriekarakter van  $\Psi$ .

Het gevolg is dat voor een homo-nucleair molecuul met 2 fermionkernen de eis (zie par. VI.1) van een antisymmetrische  $\Psi$  m.b.t. de permutatie van de 2 kernen resulteert in een  $Z_{\text{rot}}$  die alleen de sommatie over de oneven waarden van  $j$  mag bevatten.

$$Z_{\text{rot}}^{\text{antis.}} = \sum_{j=1,3,5..} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r/T} \quad (7.20)$$

Eveneens zal het homo-nucleaire molecuul met 2 bosonkernen een  $Z_{\text{rot}}$  hebben waarin alleen over even  $j$  gesommeerd is:

$$Z_{\text{rot}}^{\text{symm.}} = \sum_{j=0,2,4..} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r/T} \quad (7.21)$$

Bij hoge temperatuur  $T \gg \theta_r$  zullen beide vgl. (7.20) en (7.21), die analoog aan (7.17) zijn te schrijven met  $\Delta j = 2$ , de helft van het eerder verkregen resultaat (7.18) opleveren.

$$Z_{\text{rot}}^{\text{(homon.)}} = \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2},$$

en dit is weer in overeenstemming met de klassieke  $Z_{\text{rot}}$  voor homo-nucleaire moleculen (7.12).

De afleiding van de algemene uitdrukking voor  $Z_{\text{rot}}$  voor een willekeurig molecuul met 3 v.g. van rotatie wordt kort aangegeven. De orientatie van het molecuul wordt bepaald door de positie van de hoofd-assen,  $O_1, O_2, O_3$ , (traagheidsproducten nul) t.o.v. het ruimtelijke assenstelsel  $Ox, Oy, Oz$ . Dit geschiedt door specificatie van de 3 eulerhoeken  $\theta, \phi$  en  $\psi$  (zie fig. 40). De geconjugeerde impulsen zijn  $p_\theta, p_\phi$

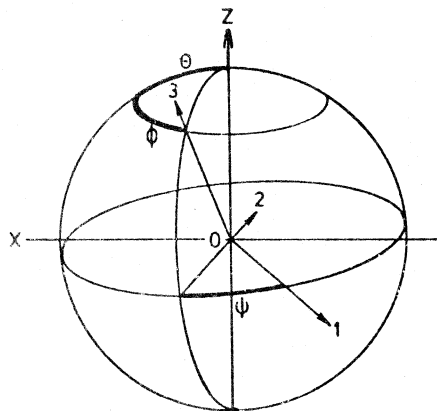


Fig. 40

en  $p_\psi$ . De berekening van de rotatiehamiltoniaan leidt tot:

$$H_{\text{rot}} = \frac{1}{2A} \left[ p_\theta \sin\psi - \frac{\cos\psi}{\sin\theta} (p_\phi - p_\psi \cos\theta) \right]^2 + \frac{1}{2B} \left[ p_\theta \cos\psi + \frac{\sin\psi}{\sin\theta} (p_\phi - p_\psi \cos\theta) \right]^2 + \frac{1}{2C} p_\psi^2. \quad (7.22)$$

A, B, C zijn de hoofd-traagheidsmomenten. Voor de evaluatie van de integralen in (7.7), wordt de substitutie gemaakt:

$$\xi = p_\theta \sin\psi - \frac{\cos\psi}{\sin\theta} (p_\phi - p_\psi \cos\theta),$$

$$\eta = p_\theta \cos\psi + \frac{\sin\psi}{\sin\theta} (p_\phi - p_\psi \cos\theta),$$

$$\zeta = p_\psi.$$

Dan wordt (7.22)

$$H_{\text{rot}} = \frac{1}{2A} \xi^2 + \frac{1}{2B} \eta^2 + \frac{1}{2C} \zeta^2, \quad (7.23)$$

terwijl  $dp_\theta dp_\psi dp_\phi$  transformeert in  $d\xi d\eta d\zeta / J$ . De jacobiaan J wordt gegeven door:

$$J = \frac{\partial(\xi, \eta, \zeta)}{\partial(p_\theta, p_\phi, p_\psi)} = \begin{vmatrix} \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ -\cos\psi & \sin\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sin\theta}.$$

aan invullen van (7.23) in (7.7) kunnen de integralen berekend worden en verkrijgt men:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{\pi^{1/2} (8\pi^2 kT)^{3/2} (ABC)^{1/2}}{oh^3} \quad (7.24)$$

waarin  $\sigma$  een symmetriefactor is die aangeeft het aantal niet onderscheidbare configuraties als  $0 < \theta < \pi$ ,  $0 < \phi < 2\pi$ ,  $0 < \psi < 2\pi$ .

### ii. Toestandssom van vibratie: $Z_{\text{vib}}$

Het eenvoudigste voorbeeld van een inter-atomaire trilling is die van het twee-atomige molecuul waarin de twee atomen zich ten opzichte van elkaar verplaatsen en dien verstaande dat de positie van het zwaartepunt en de orientatie van het molecuul ongewijzigd blijven.

Een dergelijke trilling laat zich goed beschrijven met het model van de harmonische oscillator (H.O.). Dit houdt in dat de chemische binding tussen beide atomen, voor kleine uitwijkingen, benaderd wordt door een elastische kracht

$$F = -k_r r, \quad (7.25)$$

waarin  $r$  de uitwijking uit de evenwichtsconfiguratie is en  $k_r$  de elastische- of veerconstante. De hamiltoniaan van de H.O. (zie werkcollege) luidt:

$$H = p_r^2/2\mu + \frac{1}{2}\omega^2 r^2. \quad (7.26)$$

hierin is de eerste term de kinetische bijdrage met  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ , de gereduceerde massa, en de tweede term geeft de potentiële energie aan van de elastische kracht. De harmonische trilling wordt gekenmerkt door een trillingsfrequentie  $\nu$ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_r}{\mu}}, \quad (7.27)$$

of door een hoekfrequentie  $\omega$

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k_r}{\mu}}. \quad (7.28)$$

Door (7.26) toe te passen in (7.8) verkrijgt men de klassieke toestandssom van vibratie ( $n = 2$ ):

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_r^2/2\mu kT} dp_r \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu\omega^2 r^2/2kT} dr. \quad (7.29)$$

de grenzen voor de 2e integraal zijn onrealistisch maar wel toelaatbaar omdat voor grote  $r$  de integraal toch verwaarloosbaar klein is. Toepassing van standaardintegraal (2.51) geeft:

$$Z_{\text{vib}} = \frac{kT}{h\nu} \quad (7.30)$$

de oplossing van de Schrödinger-vgl. voor de H.O. (college Q.M.) geeft de welbekende energie-eigenwaarden

$$\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.31)$$

het algemene symbool voor de quantumtoestand,  $m$ , is hier vervangen door  $n$ . Door de substitutie van vgl. (7.5a) verkrijgt men de quanteuse toestandssom van vibratie:

$$Z_{\text{vib}} = e^{-h\nu/2kT} \sum_n e^{-nh\nu/kT} \quad (7.32)$$

de eerste factor is de bijdrage van de energie,  $\frac{1}{2}h\nu$ , die correspondeert met  $n = 0$  (7.31). Het is de z.g. nulpuntsenergie van de H.O., de grondtoestand, waarin de H.O. zich bevindt bij het absolute nulpunt. De tweede factor in het rechterlid van (7.32) stelt de som voor van een meetkundige rij met reden  $y = \exp(-h\nu/kT)$ . Deze som heeft de waarde  $1/(1-y)$ , zodat

$$Z_{\text{vib}} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (7.33)$$

ok hier kan men een karakteristieke vibratietemperatuur  $\theta_{\text{vib}}$  definiëren:

$$\theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu}{k} \quad (7.34)$$

voor twee-atomige moleculen liggen de waarden van  $\theta_{\text{vib}}$  vrij hoog.

Enkele waarden van  $\theta_{\text{vib}}$  uitgedrukt in K.

H <sub>2</sub>	HCl	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
6100	4140	3340	2230

Dit betekent dat bij gewone temperaturen de klassieke limiet nooit bereikt wordt en dat alleen de quanteuze vorm (7.32) van toepassing is. Laat zien dat wanneer  $T \gg \theta_{\text{vib}}$  (7.33) overgaat in de klassieke vorm (7.30).

### VII.3. Normaaltrillingen

Het uitgangspunt voor de berekening van de thermodynamische eigenschappen is de relatie (7.6):

$$Z = Z_{\text{tr}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} .$$

De substitutie hierin van  $Z_{\text{tr}}$  en  $Z_{\text{rot}}$  levert geen verdere moeilijkheden op. Wat betreft  $Z_{\text{vib}}$  is tot dusver alleen het geval van één enkele vibratie v.g. in het twee-atomige molecuul (par. VII.2.) ter sprake gekomen. De vraag is nu hoe de veel meer gecompliceerde vibraties van het meeratomige molecuul behandeld kunnen worden.

Beschouw het molecuul in een toestand van evenwicht en stel dat de atomen uit deze evenwichtspositie kleine verplaatsingen maken die aangeduid worden met de gegeneraliseerde coördinaten:  $q_1 \dots q_j \dots q_s$ . Bij deze verplaatsingen zullen de chemische bindingskrachten tussen de atomen arbeid verrichten zodat de potentiële energie een functie is van de  $q_j$ :  $V = V(q_j)$ . Ontwikkel  $V$  in een Taylorreeks naar  $q_j$ :

$$V(q_j) = V_0 + \sum_j \left( \frac{\partial V}{\partial q_j} \right) q_j + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_k} \right) q_j q_k + \dots . \quad (7.35)$$

$V_0$ , de evenwichtsenergie, is een constante die geen rol speelt bij de berekening van de eigenschappen van het molecuul. Hij wordt opgeteld bij het 0-niveau van  $V$  en verder weggelaten. De lineaire term is nul op grond van de evenwichtsconditie, zodat voor (7.35) geldt, als hogere termen worden verwaarloosd:

$$V(q_j) = \frac{1}{2} \sum_j \sum_k b_{jk} q_j q_k , \quad (7.36)$$

met

$$b_{jk} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_k} , \quad (7.37)$$

de coëfficiënten-matrix.

De kinetische energie van de beweging luidt:

$$T = \frac{1}{2} \sum_j m_j \dot{q}_j^2 . \quad (7.38)$$

De conclusie is dat in de totale energie de kinetische bijdrage optreedt als een som van kwadraten, de potentiële energieterm echter als een bilineaire vorm:



$$2T = \sum_j m_j \dot{q}_j^2 \quad ; \quad 2V = \sum_j \sum_k b_{jk} q_j q_k \quad . \quad (7.39)$$

In de matrixalgebra wordt nu algemeen bewezen dat beide uitdrukkingen gelijktijdig kunnen worden getransformeerd tot een som van kwadraten door invoering van normaal-coördinaten:  $r_i$ . Dit zijn lineaire combinaties van de  $q_j$  zodanig dat (7.39) overgaat in:

$$2T = \sum_i \mu_i \dot{r}_i^2 \quad ; \quad 2V = \sum_i \lambda_i r_i^2 \quad . \quad (7.40)$$

De transformatie staat bekend als orthogonale of hoofdas transformatie. Hierin zijn de coëfficiënten  $\mu_i$  gereduceerde massa's, terwijl de coëfficiënten  $\lambda_i$  de eigenwaarden zijn van de karakteristieke vergelijking:

$$|\lambda \delta_{jk} - b_{jk}| = 0 \quad . \quad (7.41)$$

$\delta_{jk}$  is de kroneckerdelta. De relatie tussen de  $q_j$ 's en de  $r_i$ 's luidt:

$$q_j = \sum_i \alpha_{ji} r_i \quad , \quad (7.42)$$

waarin de matrix  $\alpha_{ji}$  gevormd wordt door de eigenvectoren van (7.41).

Het essentiële punt in deze analyse is dat het complexe patroon van vibraties kan worden vervangen door een stelsel van  $(3n - 5$  of  $3n - 6)$  onafhankelijke harmonische oscillatoren, de z.g. normaaltrillingen. De hamiltoniaan van dit stelsel:  $H_{\text{vib}} = T + V$ , is volgens (7.40):

$$H_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3n-5 \text{ of } 3n-6} \left( p_{r_i}^2 / 2\mu_i + \frac{1}{2} \mu_i \omega_i^2 r_i^2 \right) \quad , \quad (7.43)$$

waarbij naar analogie met (7.26) de coëfficiënten  $\lambda_i$  zijn uitgedrukt in de frequenties  $\omega_i$

$$\omega_i = \sqrt{\frac{\lambda_i}{\mu_i}} \quad . \quad (7.44)$$

Men moet zich voorstellen dat bij een normaaltrilling alle atomen gelijktijdig in fase bewegen, zij het in verschillende richtingen. De berekening van dit trillingspatroon is ingewikkeld en vereist voor de meer complexe moleculen toepassing van de groepentheorie. Het geval van  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  is schematisch weergegeven in fig. 41. Het molecuul  $\text{CO}_2$ , met  $n = 3$ , is lineair en heeft dus  $3n-5 = 4$  vibratie v.g. De berekening volgens bovenvermelde methode leert dat bij de normaaltrillingen twee 0 atomen bewegen volgens de lijn van de bindingskrachten: dit zijn z.g. valentietrillingen  $\nu_1$  en  $\nu_2$ . De twee andere frequenties  $\nu_3$  en  $\nu_4$  zijn gelijk en corresponderen met bewegingen uit de lengte-as van het molecuul in twee vlakken  $\perp$  op elkaar: dit zijn z.g. deformatietrillingen. Het molecuul  $\text{H}_2\text{O}$  is niet lineair en heeft  $3n-6 = 3$  normaaltrillingen die allen van het deformatietype zijn.

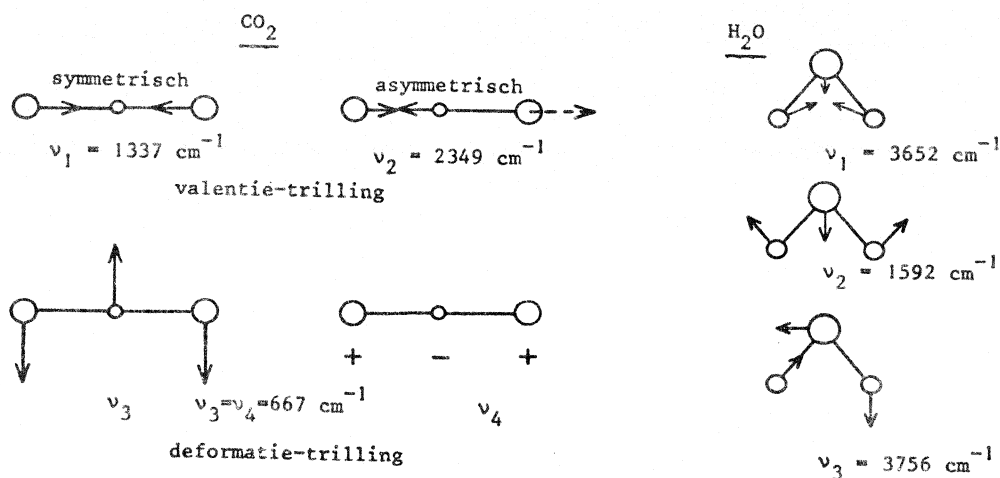


Fig. 41

Een uitgewerkte analyse van de vibratiebeweging is van belang voor de spectroscopische studie van het molecuul maar niet voor de statistische berekeningen. Men hoeft hierbij immers alleen rekening te houden met de hamiltoniaan (7.43) die tot uiting brengt dat het molecuul beschreven kan worden als een systeem van onafhankelijke H.O.'s. De enige karakteristieke grootheid die optreedt in de toestandsom van vibratie, hetzij (7.30) of (7.33), is de trillingsfrequentie  $\nu = \omega/2\pi$ , die rechtstreeks uit spectroscopische metingen bepaald wordt.

#### VII.4. Thermodynamische eigenschappen van meeratomige moleculen.

Op grond van de algemene relatie  $Z = Z_{\text{tr}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}$  (7.6) kan men drie soorten bijdragen verwachten.

##### i. Translatie.

Wat betreft de 3 translatievrijheidsgraden gedraagt het meeratomige molecuul zich als een puntmassa geconcentreerd in het zwaartepunt van het molecuul. De desbetreffende factor in (7.6) is volgens (4.30):

$$Z_{\text{tr}} = \left( 2\pi kT \sum_{i=1}^n m_i / h^2 \right)^{3/2} V \quad . \quad (7.45)$$

De thermodynamische functies voor de translatie v.g. blijven ongewijzigd:  $S_{\text{tr}}$  (4.40),  $F_{\text{tr}}$  (4.45),  $P$  (4.46). In het bijzonder is de energie (4.51) voor translatie weer:

$$E_{\text{tr}} = NkT^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{tr}}}{\partial T} = \frac{3}{2} NkT \quad , \quad (7.46)$$

de translatie-equipartitie waarde. Hieruit volgt de soortelijke warmte van translatie:

$$c_V^{\text{tr}} = \left( \frac{\partial E_{\text{tr}}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk \quad ; \quad \text{per mol } c_V^{\text{tr}} = \frac{3}{2} R \quad . \quad (7.47)$$

ii. Rotatie.

Het lineaire molecuul heeft 2 vrijheidsgraden van rotatie. De bijdrage in (7.6) is - in de klassieke limiet - de toestandssom van rotatie (7.12), die m.b.v. de karakteristieke rotatie-temperatuur (7.15) kan geschreven worden als:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \theta_r}, \text{ met } \theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \quad (7.48)$$

De energie van rotatie bedraagt dan:

$$E_{\text{rot}}^{\text{lin}} = NkT^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{rot}}}{\partial T} = NkT \quad (7.49)$$

Hiermede is de equipartitie van rotatie v.g. bewezen: iedere v.g. van rotatie draagt per molecuul  $\frac{1}{2} kT$  bij tot de energie. Men verifieert gemakkelijk dat dit ook geldt voor het algemene geval van een niet-lineair molecuul. Door (7.24) te gebruiken volgt dan dat:

$$E_{\text{rot}}^{\text{n.lin}} = \frac{3}{2} NkT, \quad (7.50)$$

voor 3 v.g. van rotatie. De klassieke soortelijke warmte van rotatie luidt dus:

$$C_V^{\text{rot}} = \left( \frac{\partial E_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_V = \begin{cases} \text{lin. molec.:} & Nk; \text{ per mol } c_V^{\text{rot}} = R \\ \text{niet-lin. molec.:} & 3/2 Nk; \text{ per mol } c_V^{\text{rot}} = 3/2 R \end{cases} \quad (7.51)$$

Deze klassieke resultaten zijn alleen geldig als  $T \gg \theta_r$  zoals in par. VII.2. reeds aangestipt werd. Voor lage temperatuur moet  $C_V$  berekend worden uit de quanteuse rotatie-toestandssom (7.14). Zo geldt voor het geval van de starre rotator (lin. molec.) door toepassing van (4.51):

$$C_V^{\text{rot}} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[ \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_r/T} \right] \right\} \quad (7.52)$$

Deze reeks moet termgewijs gesommeerd worden. Het resultaat voor één mol is weergegeven in fig. 42. Men ziet duidelijk dat bij lage temperatuur de rotatie "ingevroren" is. Bij hoge temp.,  $T \gg \theta_r$ , geldt de klassieke  $c_V^{\text{rot}}$  waarde voor het lineaire molecuul.

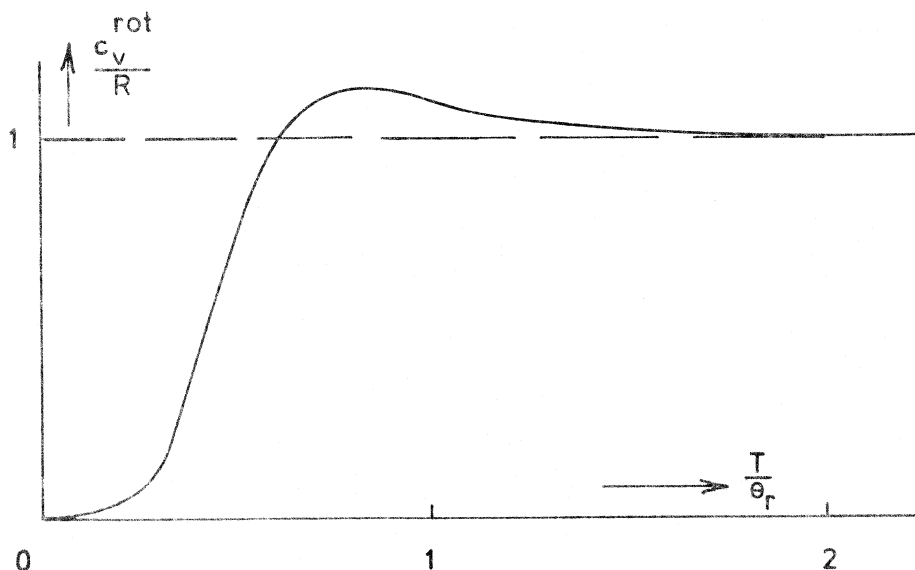


Fig. 42

Tenslotte nog een uitdrukking voor de klassieke rotatie-entropie van het lineaire molecuul. Substitutie van  $Z_{\text{rot}}$  (7.12) en (7.49) in (4.14) geeft:

$$S_{\text{rot}} = Nk \left( \ln \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} + 1 \right); \quad S_{\text{rot}} = R \ln \frac{I T}{\sigma} + 877.393 \text{ J.mol.}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (7.53)$$

Dit is het equivalent van Sackur-Tetrode voor translatie.

### iii. Vibratie.

De resterende  $(3n-5)$  of  $(3n-6)$  vibratie v.g. resp. voor het lineaire en het niet-lineaire molecuul leveren ieder de bijdrage van één harmonische oscillator in (7.6), namelijk in het klassieke gebied:

$$Z_{\text{vib}} = \frac{kT}{h\nu} = \frac{T}{\theta_v}, \quad \text{met } \theta_v = \frac{h\nu}{k} \quad (7.54)$$

Hieruit volgt voor de klassieke energie van vibratie:

$$E_{\text{vib}} = (3n-5 \text{ of } 3n-6) NkT^2 \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial T} = (3n-5 \text{ of } 3n-6) NkT; \quad n \geq 2 \quad (7.55)$$

Equipartitie van vibratie betekent dus dat iedere v.g. van vibratie  $2 \times \frac{1}{2} kT$  bijdraagt tot de energie nl. één term resp. voor de kinetische en voor de potentiële energie. Algemeen geldt: iedere kwadratische term in de moleculaire hamiltoniaan draagt  $1/2 kT$  bij tot de energie. De klassieke soortelijke warmte van vibratie:

$$C_V^{\text{vib}} = \left( \frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_V = (3n-5 \text{ of } 3n-6) Nk; \quad \text{per mol } c_V^{\text{vib}} = (3n-5 \text{ of } 3n-6) R, \quad (7.56)$$

die onafhankelijk is van  $T$ , wordt haast nooit bereikt want vrijwel altijd is  $T < \theta_{\text{vib}}$ , zoals blijkt uit onderstaande waarden voor enkele twee-atomige moleculen.

Karakteristieke vibratietemperatuur  $\theta_v$  in K.

H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO
6100	3340	2230	3070

In de praktijk zal dus altijd de quanteuze toestandssom (7.33) worden gebruikt. Deze leidt tot de energie:

$$E_{\text{vib}} = NkT^2 \sum_{i=1}^{3n-5 \text{ of } 3n-6} \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}^{(i)}}{\partial T} = NkT^2 \sum_i \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[ \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \right] \quad (7.57)$$

$$= N \sum_i \frac{1}{2} h\nu_i + N \sum_i \left[ \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \right]$$

De eerste term is de nulpuntsenergie, de tweede term gaat naar 0 als  $T \rightarrow 0$ .

Vgl. (7.57) kan ook geschreven worden als het product van de klassieke waarde (7.55) en een quantummechanische correctiefactor resp. door deling en vermenigvuldiging met  $kT$

$$E_{\text{vib}} = NkT \underbrace{\sum_i}_{\text{klassiek}} \left[ \frac{1}{2} \theta_v^{(i)}/T + \underbrace{\frac{\theta_v^{(i)}/T}{e^{\theta_v^{(i)}/T} - 1}}_{\text{Q.M. factor}} \right] \quad \text{met } \theta_v^{(i)} = \frac{h\nu_i}{k} \quad (7.58)$$

Verifieer d.m.v. een reeksontwikkeling dat de Q.M.factor bij hoge T tot 1 nadert. Door differentiatie naar T verkrijgt men de soortelijke warmte:

$$c_V^{\text{vib}} = \left( \frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_V = Nk \sum_i \left[ \left( \frac{\theta_v^{(i)}}{T} \right)^2 \frac{e^{-\theta_v^{(i)}/T}}{\left( e^{-\theta_v^{(i)}/T} - 1 \right)^2} \right] \quad (7.59)$$

In fig. 43 is de soortelijke warmte per mol,  $c_V^{\text{vib}}$ , uitgezet tegen  $T/\theta_v$  voor één enkele v.g. van vibratie.

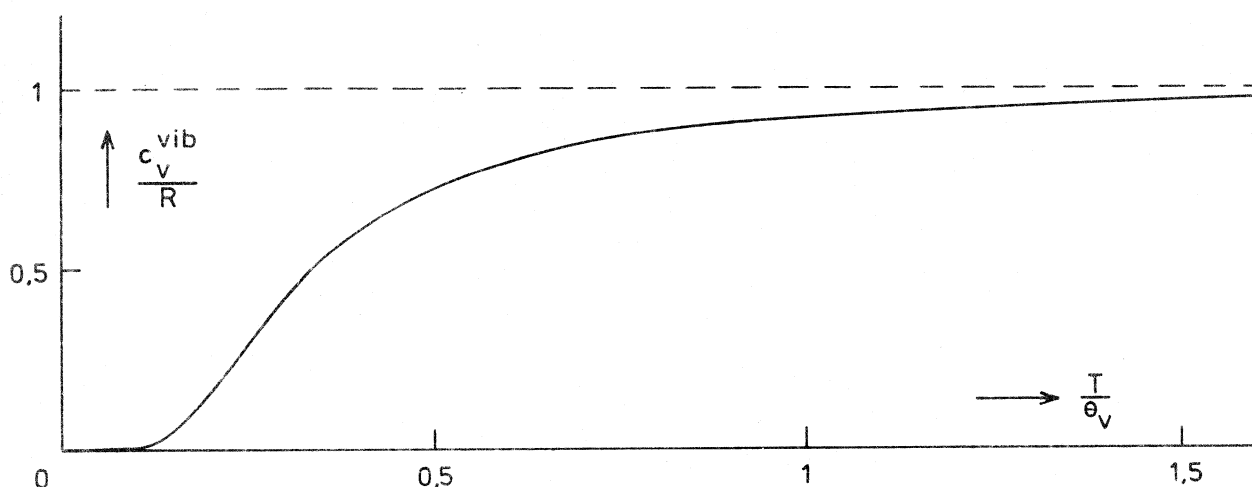


Fig. 43

Ga na m.b.v. één term in (7.59) dat bij  $T/\theta_v = \frac{1}{2}$  de s.w. bedraagt  $c_V^{\text{vib}} = 0,724 R$  en dat bij  $T/\theta_v = 1$  de s.w. bedraagt  $c_V^{\text{vib}} = 0,920 R$ , hetgeen betekent dat de klassieke waarde bijna bereikt is.

De metingen van de soortelijke warmte in gasvormige waterstof,  $H_2$ , geven een goed beeld van de 3 bijdragen zoals die hierboven berekend werden. Dit is geïllustreerd in fig. 44. De 3 transl. v.g. leveren altijd, ook bij lage temperatuur, de bijdrage  $3/2 R$ . De 2 rotatie v.g. "ontdooien" geleidelijk bij toenemende temperatuur en leveren bij ongeveer  $T/\theta_r = 1$  hun klassieke waarde  $R$ . De vibratie v.g. tenslotte blijft over een groot temperatuurgebied "ingevroren"; pas bij  $T/\theta_v = 1$  komt de volledige vibratie-s.w.,  $R$ , vrij.

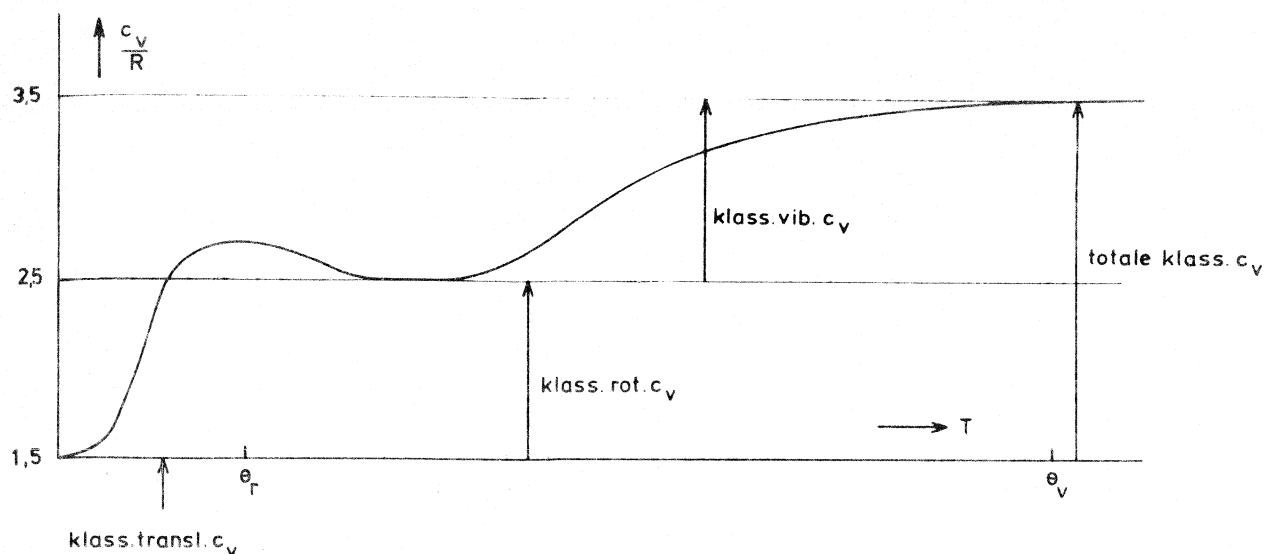


Fig. 44

Bij dit voorbeeld dient nog opgemerkt te worden dat  $H_2$  zich gedraagt als een mengsel van 2 gassen de z.g. ortho-waterstof en para-waterstof. Deze complicatie is het gevolg van het feit dat het proton een draai-impuls heeft waarvan de quantisatie wordt beschreven m.b.v. het kernspingetal :  $I = 1/2$ . Ten opzichte van een voorkeursrichting, b.v. een magnetisch veld, kan de draai-impulsvector van het proton slechts 2 standen innemen: met de aangegeven richting mee of tegen deze richting in. Bij para- $H_2$  staan de 2 kernspins anti-parallel dus tegen elkaar in, bij ortho- $H_2$  staan ze parallel aan elkaar.

Een toepassing van de symmetrie-eigenschappen, zoals die in par. VII.2 werden uiteengezet, leert dat  $Z_{\text{rot}}^{\text{ortho}}$  antisymmetrisch moet zijn dus  $j = 1, 3, 5, \dots$  en  $Z_{\text{rot}}^{\text{para}}$  symmetrisch met  $j = 0, 2, 4, \dots$ . De verhouding van beide variëteiten is bij hoge temperatuur:

$$\frac{\text{ortho-}H_2}{\text{para-}H_2} = \frac{3}{1} ,$$

hetgeen te wijten is aan de verhouding van de ontaardingsfactoren van de kernspinfunctie. Deze verhouding blijft ook behouden bij lage temperatuur omdat kernspinovergangen zeer langzaam zijn. Uiteindelijk geldt dan voor de soortelijke warmte

$$c_V = \frac{3}{4} c_V^{\text{o-}H_2} + \frac{1}{4} c_V^{\text{p-}H_2} . \quad (7.60)$$

Dit is in overeenstemming met het experimentele resultaat van fig. 44.

### VII.5 Het einstein- en het debyekristal.

Het lijkt paradoxaal dat bij de behandeling van systemen van deeltjes zonder interacties het kristal ter sprake kan komen. Immers het bestaan zelf van de kristallijne toestand hangt af van de attractieve krachten die er voor zorgen dat de bouwstenen worden gerangschikt volgens de symmetrie van het kristalrooster. De tegenstelling verdwijnt als men het kristal, dat voor de eenvoud éénatomig wordt verondersteld, beschouwt als één reusachtig supermolecuul samengesteld uit  $N$ -atomen.

De reeksontwikkeling (7.35) van de potentiële energie kan dan worden toegepast. Deze leidt tot de hamiltoniaan (7.43) zij het nu met  $i$  lopend van 1 tot  $3N-6$ .

$$H_{kr} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{p_{ri}^2}{2\mu_i} + \frac{1}{2} \mu_i \omega_i^2 r_i^2 \right) \quad (7.61)$$

Dit houdt in dat het kristal kan opgevat worden, in deze benadering, als een systeem van  $3N-6$  onafhankelijk harmonische oscillatoren of normaaltrillingen.

#### i. Einsteinkristal.

De approximatie van Einstein bestaat er in het frequentiespectrum van de normaaltrillingen te vervangen door één enkele frequentie  $\nu_E$ , de einsteinfrequentie van het kristal. Naar analogie met (7.58), maar nu voor 1 supermolecuul met  $3N-6 \approx 3N$  gelijke vibratietermen, wordt de kristalenergie:

$$E = 3 NkT \left[ \frac{1}{2} \theta_E/T + \frac{\theta_E/T}{e^{\theta_E/T} - 1} \right] \quad \text{met } \theta_E = \frac{h\nu_E}{k} \quad (7.62)$$

Hierin is  $\theta_E$  de karakteristieke einsteintemperatuur. De soortelijke warmte wordt aangegeven door (zie (7.59))

$$C_V = 3 Nk \left[ (\theta_E/T)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \right] \quad (7.63)$$

Met deze vergelijking kon Einstein in 1907 voor het eerst verklaren dat de s.w. van vaste stoffen afneemt bij lage temperatuur en naar nul gaat als  $T \rightarrow 0$ . De grafiek van (7.63) voor één mol is analoog aan die van fig. 43 waarin echter de hoge- $T$ -limiet vervangen dient te worden door  $3R$ . Deze waarde is in goede overeenstemming met het bekende experimentele resultaat, dat bij hoge temp. de soortelijke warmte van metalen ongeveer  $25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  bedraagt: de wet van Dulong en Petit.

$\nu_E$  of  $\theta_E$  blijft als parameter in de uitdrukkingen en wordt aangepast m.b.v. de experimentele gegevens. Voor lood is  $\theta_E \approx 100 \text{ K}$ , voor diamant echter is  $\theta_E \approx 2000 \text{ K}$ .

#### ii. Debyekristal

De einsteinvgl. (7.63) geeft bij lage temperatuur de experimentele waarden

niet kwantitatief weer. P. Debye (1912) probeerde de theorie te verbeteren door i.p.v. een enkele frequentie  $\nu_E$ , het hele frequentiespectrum van het kristal effectief in rekening te brengen. Hij gebruikte daartoe volgend model.

Verwaarloos de kristalstructuur en beschouw het kristal als een continu medium.

De normaaltrillingen zijn dan op te vatten als elastische trillingen in een elastisch medium. Het probleem van de toegestane frequenties is identiek met het aftellen van de eigentrillingen in de stralingsruimte (par. VI.4). Wel moet in rekening worden gebracht dat naast 2 transversale elastische trillingen met snelheid  $C_t$  ook nog een longitudinale geluidstrilling met snelheid  $C_l$  optreedt. Volgens (6.41) geldt dan:

$$\omega(\nu)d\nu = 4\pi V \left( \frac{2}{3} \frac{1}{C_t} + \frac{1}{3} \frac{1}{C_l} \right) \nu^2 d\nu . \quad (7.64)$$

Het totale aantal trillingen is echter beperkt tot  $3N-6 \approx 3N$ . Dus

$$4\pi V \left( \frac{2}{3} \frac{1}{C_t} + \frac{1}{3} \frac{1}{C_l} \right) \int_0^{\nu_m} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V}{3} \left( \frac{2}{3} \frac{1}{C_t} + \frac{1}{3} \frac{1}{C_l} \right) \nu_m^3 = 3N , \quad (7.65)$$

waarin  $\nu_m$  de maximale frequentie (afsnijfrequentie) is die uiteindelijk de discrete kristalstructuur ( $3N$  H.O.'s) in rekening brengt. Substitutie van (7.65) in (7.64)

geeft:

$$\omega(\nu)d\nu = 9N \frac{\nu^2}{\nu_m^3} d\nu , \quad \nu < \nu_m . \quad (7.66)$$

In de energie-uitdrukkingen (7.58) kan de sommatie over  $i$ , lopend van 1 tot  $3N$ , vervangen worden door een integratie m.b.v. (7.66)

$$\begin{aligned} E &= \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \left[ \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \right] \nu^2 d\nu \\ &= \frac{9}{8} Nk\theta_D + 3 NkT D(\theta_D/T) . \end{aligned} \quad (7.67)$$

Hierin is:

$$\theta_D = \frac{h\nu_m}{k} \quad (7.68)$$

en

$$D(\theta_D/T) = \frac{3}{(\theta_D/T)^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad \text{met } x = \frac{h\nu}{kT} . \quad (7.69)$$

$\theta_D$  is de debytemperatuur en  $D(\theta_D/T)$  de bekende debyefunctie die uitvoerig getabelleerd is.

Door differentiatie van (7.67) naar de temperatuur volgt de debye-soortelijke warmte:

$$C_V = 3 Nk \left[ 4 D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3 \theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] . \quad (7.70)$$



Lage-temperatuur

Omdat  $\int_0^{\infty} x^3/(e^x-1)dx = \pi^4/15$  ziet de lage-temperatuur reeks voor  $C_V$  er als volgt uit:

$$C_V = 3 Nk \left[ \frac{4\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 + \dots \right] \quad (7.71)$$

Dit is de beroemde cubische temperatuurafhankelijkheid voor de soortelijke warmte bij zeer lage temperatuur, gegeven door Debye.

Hoge-temperatuur

De hoge-temperatuur reeksontwikkeling voor  $C_V$  wordt verkregen door in (7.70) te substitueren:

$$D(\theta_D/T) = 1 - \frac{3}{8} (\theta_D/T) + \frac{1}{20} (\theta_D/T)^2 - \frac{1}{1680} (\theta_D/T)^4 + \dots \quad (7.72)$$

en

$$\frac{\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} = 1 - \frac{1}{2} (\theta_D/T) + \frac{1}{12} (\theta_D/T)^2 - \frac{1}{720} (\theta_D/T)^4 + \dots \quad (7.73)$$

Dit geeft:

$$C_V = 3 Nk \left[ 1 - \frac{1}{20} (\theta_D/T)^2 + \frac{1}{560} (\theta_D/T)^4 - \dots \right] \quad (7.74)$$

Deze geeft bij  $T \rightarrow \infty$  de klassieke equipartitiewaarde  $3 Nk$  (per mol  $3 R$ ).

$\theta_D$  wordt weer optimaal aan de beschikbare experimentele gegevens aangepast. Zoals blijkt uit fig. 45, voor één mol in eenheden cal/graad ( $1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$ ), is er een uitstekende overeenstemming met de meetwaarden voor een reeks van vaste stoffen.

Het debyemodel kent vele andere toepassingen in de vaste stof fysica.

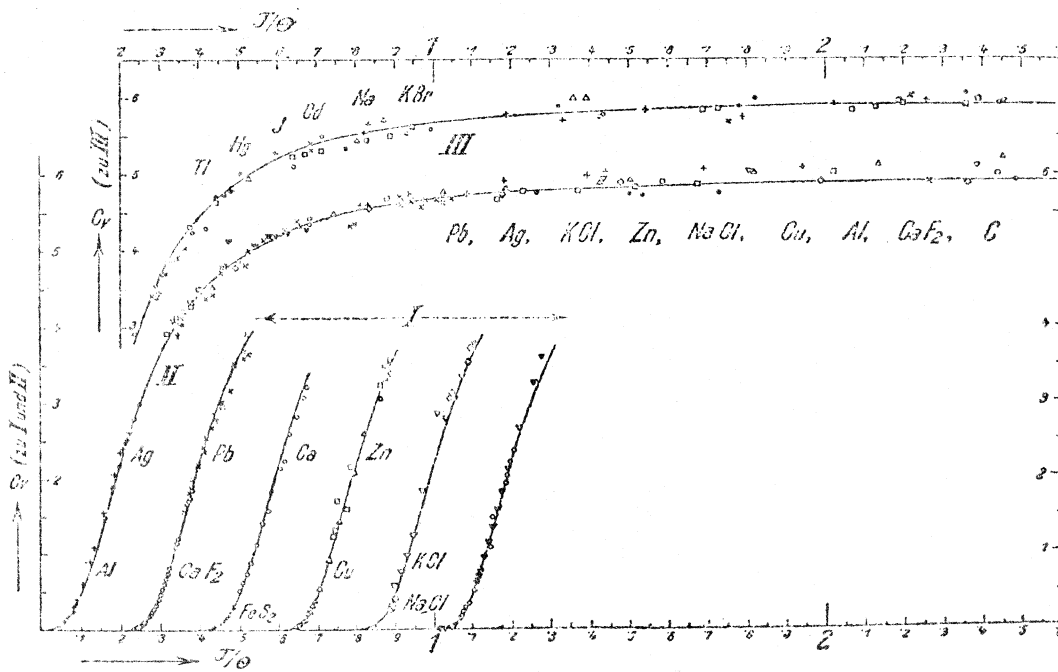


Fig. 45

ENKELE FYSISCHE KONSTANTEN

lichtsnelheid in vacuüm	$c = 2,997\ 924\ 6\ 10^8$	$\text{m s}^{-1}$
getal van Avogadro	$N_A = 6,022\ 05\ 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
konstante van Boltzmann	$k = 1,380\ 66\ 10^{-23}$	$\text{J K}^{-1}$
gaskonstante	$R = 8,314\ 4$	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
molaire volume ideaal gas	$V_m = 2,241\ 38\ 10^{-2}$	$\text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$
$V_m = RT_0/P_0$ ; $T_0 = 273,15\ \text{k}$ ; $P_0 = 101325\ \text{Pa}$		
konstante van Planck	$h = 6,626\ 18\ 10^{-34}$	$\text{J}\cdot\text{s}$
rustmassa waterstofatoom	$m(^1\text{H}) = 1,673\ 559\ 10^{-27}$	$\text{kg}$
rustmassa proton	$m_p = 1,672\ 648\ 10^{-27}$	$\text{kg}$
rustmassa neutron	$m_n = 1,674\ 954\ 10^{-27}$	$\text{kg}$
rustmassa electron	$m_e = 9,109\ 53\ 10^{-31}$	$\text{kg}$

Versnelling van de zwaartekracht in het Van der Waals-laboratorium

1,78 m boven N.A.P.

$$g = 9,812\ 753\ 4\ \text{m s}^{-2}$$