ΜΑΘΗΜΑ - VII
ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΙΙ (ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ)
ΑΣΚΗΣΗ Β8 - Θερμοχωρητικοτήτες μετάλλων

Σταύρος Κ. Φαράντος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη
http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2018

Πειράματα μέτρησης θερμοχωρητικότητας μετάλλων

Σκοπός της άσκησης είναι η κατανόηση

1. *της Στατιστικής Μηχανικής των κβαντικών καταστάσεων των μορίων,*
2. *ο υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας μετάλλων με διαφορετικές προσεγγίσεις.*

Ο συντελεστής θερμοχωρητικότητας εισήχθη ως παράμετρος μέτρησης του ποσού θερμότητας που μπορεί να απορροφήσει ένα σώμα κατά τις μεταβολές της θερμοκρασίας.
Ο υπολογισμός της θερμοχωρητικότητας από τις μοριακές καταστάσεις θεωρείται ένα από τα επιτεύγματα της Στατιστικής Μηχανικής. Επομένως, η κατανόηση των βασικών υποθέσεων και αρχών της Στατιστικής Μηχανικής είναι απαραίτητη.

(1) P. W. Atkins, "Φυσικοχημεία", Τόμος II, Κεφάλαια 21 και 22, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
(2) http://en.wikipedia.org/wiki/Debye_model

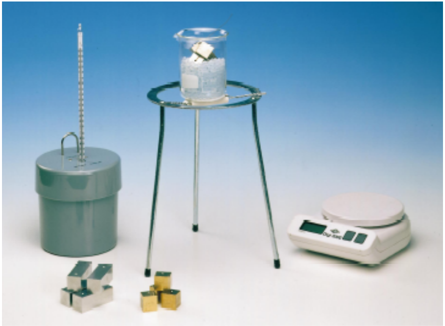
(3) http://www.princeton.edu/~achaney/tmve/wiki100k/docs/Specific_heat_capacity.html

(4) http://www.chemistry.mcmaster.ca/~ayers/chem2PA3/labs/2PA35.pdf

(5) http://tccc.iesl.forth.gr/education/local/Thermodynamics/book.pdf

Πειραματική Διάταξη. Διακρίνονται τα θερμόμετρο στο δοχείο αλουμινίου, ζυγός τριπλής δέσμης, τρίποδας, γυάλινο ποτήρι και οι μεταλλικοί κύλινδροι.

Σχήμα: Πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό της θερμοχωρητικότητας μετάλλων.



ΤΙ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΓΝΩΡΙΖΕΤΕ

1. Πιθανότητες και Κατανομές
2. Μικροκανονική Συλλογή - Μονωμένα Συστήματα ($\boldsymbol{U}$, $\boldsymbol{V}$, $\boldsymbol{N_i}$)
3. Κανονική Συλλογή - Κλειστά Συστήματα ($\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{V}$, $\boldsymbol{N_i}$)
4. Μεγαλοκανονική Συλλογή - Ανοικτά Συστήματα ($\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{V}$, $\boldsymbol{\mu_i}$)
5. Ισόθερμη - Ισοβαρής Συλλογή ($\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{V}$, $\boldsymbol{N_i}$)
6. Κανονική Κατανομή Πιθανοτήτων Boltzmann
7. Συνάρτηση Επιμερισμού
8. Ηλεκτρονιακή - Δονητική - Περιστροφική - Μεταφορική Ενέργεια Μορίων
9. Ο Νόμος της Ισοκατανομής της Ενέργειας Μεταξύ των Βαθμών Ελευθερίας του Συστήματος
10. Εσωτερική Ενέργεια για Ιδανικά μόρια
11. Θερμοχωρητικότητες Ιδανικών Αερίων
12. Εξαγωγή της Καταστατικής Εξίσωσης των Ιδανικών Αερίων με τη Στατιστική Μηχανική

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ - 1

Η Χαμιλτονιανή που περιγράφει **όλα** τα μόρια του συστήματος συμβολίζεται με $\hat{H}$. Οι ιδιοσυναρτήσεις (Ψ_ν) και οι ιδιοενέργειες του συστήματος (E_ν) δίδονται από την χρονοανεξάρτητη Εξίσωση του Schrödinger

$$\hat{H}\Psi_\nu = E_\nu \Psi_\nu, \quad \nu = 0, 1, 2, \ldots, \nu, \ldots \tag{1}$$

και με **συνθήκη κανονικοποίησης**

$$< \Psi_\kappa | \Psi_\nu >= \delta_{\kappa\nu}, \quad \kappa, \nu = 0, 1, 2, \ldots \tag{2}$$

Η συνάρτηση δ του Kronecker ορίζεται ως

$$\begin{aligned} \delta_{\kappa\nu} &= 1, \quad \kappa = \nu & (3) \\ &= 0, \quad \kappa \neq \nu. & (4) \end{aligned}$$

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ - 2

Ισχύει (ΑΠΟΔΕΙΞΤΕ ΤΟ)

$$e^{\hat{H}}\Psi_\nu = e^{E_\nu}\Psi_\nu \tag{5}$$

και επομένως

$$e^{E_\nu} = <\Psi_\nu|e^{\hat{H}}|\Psi_\nu> \tag{6}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\Psi_\nu^*(e^{\hat{H}}\Psi_\nu)d\tau \tag{7}$$

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ - 3

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz για μια κανονική συλλογή καταστάσεων είναι

$$\begin{aligned} \beta A &= -\ln Z \\ &= -\ln\left(\sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}\right) \\ &= -\ln\left(\sum_{\nu} < \Psi_{\nu}|e^{-\beta\hat{H}}|\Psi_{\nu} >\right) \\ &= -\ln\left(Tr\left[e^{-\beta\hat{H}}\right]_{\kappa,\nu}\right) \\ & \kappa, \quad \nu = 0, 1, 2, \ldots \end{aligned} \tag{8}$$

όπου $\beta = 1/k_B T$.

Επομένως η Συνάρτηση Επιμερισμού Z δίνεται από το **ΙΧΝΟΣ** του Χαμιλτονιανού εκθετικού πίνακα.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ - 4

Το ***Tr*** συμβολίζει το ίχνος του πίνακα

$$\left[\begin{array}{ccccc} <\Psi_1|e^{-\beta\hat{H}}|\Psi_1> & <\Psi_1|e^{-\beta\hat{H}}|\Psi_2> & \dots & <\Psi_1|e^{-\beta\hat{H}}|\Psi_\nu> & \dots \\ <\Psi_2|e^{-\beta\hat{H}}|\Psi_1> & <\Psi_2|e^{-\beta\hat{H}}|\Psi_2> & \dots & <\Psi_2|e^{-\beta\hat{H}}|\Psi_\nu> & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ <\Psi_\nu|e^{-\beta\hat{H}}|\Psi_1> & <\Psi_\nu|e^{-\beta\hat{H}}|\Psi_2> & \dots & <\Psi_\nu|e^{-\beta\hat{H}}|\Psi_\nu> & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array}\right] \tag{9}$$

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ - 5

Η εύρεση των ιδιοτιμών και των ιδιοσυναρτήσεων ενός μοριακού Χαμιλτονιανού τελεστή και από αυτές του τελεστή όλων των μορίων του συστήματος είναι αρμοδιότητα της Κβαντικής Χημείας. Επίσης, οι ιδιοσυναρτήσεις Ψ_ν πρέπει να έχουν την κατάλληλη συμμετρία με την αντιμετάθεση **των θέσεων και των σπιν δύο ομοίων σωματιδίων** (parity).

Εάν $\hat{P}_{(i,j)}$ είναι ο τελεστής της αντιμετάθεσης (θέσεων και σπιν) δύο ομοίων σωματιδίων (i,j) και $\hat{I}$ είναι ο ταυτοτικός τελεστής, τότε ο τελεστης $\hat{P}_{(i,j)}$ ικανοποιεί τις σχέσεις

$$[\hat{H},\hat{P}_{(i,j)}] = \hat{H}\hat{P}_{(i,j)} - \hat{P}_{(i,j)}\hat{H} = 0, \tag{10}$$

και

$$\hat{P}^2_{(i,j)} = \hat{I} \tag{11}$$

Συμπεραίνουμε ότι, οι ιδιοσυναρτήσεις Ψ_ν του συστήματος είναι ιδιοσυναρτήσεις και του τελεστή $\hat{P}_{(i,j)}$ με ιδιοτιμές p

$$\begin{aligned} \hat{P}^2_{(i,j)}\Psi_\nu &= \hat{I}\Psi_\nu \\ \hat{P}_{(i,j)}(\hat{P}_{(i,j)}\Psi_\nu) &= \hat{P}_{(i,j)}(p\Psi_\nu) \\ p^2\Psi_\nu &= \Psi_\nu \end{aligned} \tag{12}$$

Δηλαδή

$$p^2 = 1, \quad p = \pm 1 \tag{13}$$

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ - 6

Δηλαδή, οι ιδιοσυναρτήσεις $\boldsymbol{\Psi}_{\nu}$

πρέπει να είναι είτε **αντισυμμετρικές** και αυτό συμβαίνει για σωματίδια με ολικό σπιν ημιακέραιο αριθμό **(στατιστική Fermi-Dirac**)

ή

να είναι **συμμετρικές** για σωματίδια με ακέραιο σπιν **(στατιστική Bose-Einstein**).

Στην πρώτη περίπτωση τα σωματίδια ονομάζονται **φερμιόνια** και στη δεύτερη **μποζόνια**.
Για όμοια φερμιόνια μία κβαντική κατάσταση μπορεί να καταλυφθεί **μόνο από ένα** σωματίδιο. Για μποζόνια όμως δεν υπάρχει περιορισμός στον αριθμό των σωματιδίων που μπορούν να βρίσκονται στην ίδια κβαντική κατάσταση.

Ενέργεια των μοριακών ιδιοκαταστάσεων

Στην προσέγγιση N μη αλληλεπιδρώντων μορίων και με ενέργεια κάθε μορίου στην κατάσταση j που μπορεί να προσεγγισθεί ως το άθροισμα της μεταφορικής (T), περιστροφικής (R), δονητικής (V) και ηλεκτρονιακής (E) ενέργειας του μορίου (προσέγγιση Born-Oppenheimer)

$$\epsilon_j = \epsilon_j^T + \epsilon_j^R + \epsilon_j^V + \epsilon_j^E, \tag{14}$$

η ολική ενέργεια του συστήματος των $1, 2, \ldots, N$ μορίων στην κατάσταση j είναι τότε

$$E_j = \epsilon_j(1) + \epsilon_j(2) + \cdots + \epsilon_j(N). \tag{15}$$

Συναρτήσεις Επιμερισμού Ν μορίων

Όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή τότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα μόρια ακολουθούν τη στατιστική Boltzmann.

Από το σημείο αυτό θα ακολουθήσουμε το συμβολισμό του Atkins και η Συνάρτηση Επιμερισμού για N μόρια γράφεται ως Q

$$Q = q^N, \tag{16}$$

όπου q είναι η Συνάρτηση Επιμερισμού για ένα μόριο. Ο παραπάνω τύπος ισχύει όταν το σύστημα αποτελείται από N διακριτά μόρια. Όταν όμως έχουμε N όμοια μόρια (μη διακριτά) τότε η Συνάρτηση Επιμερισμού για όλο το σύστημα γράφεται

$$Q = \frac{q^N}{N!} \tag{17}$$

Η Μοριακή Συνάρτηση Επιμερισμού

Συγκεντρωνόμαστε τώρα στον υπολογισμό της συνάρτησης επιμερισμού για ένα μόριο

$$
\begin{aligned}
q &= \sum_j e^{-\beta\epsilon_j} = \sum_j e^{-\beta(\epsilon_j^T+\epsilon_j^R+\epsilon_j^V+\epsilon_j^E)} \\
&= \left(\sum_k e^{-\beta\epsilon_k^T}\right)\left(\sum_l e^{-\beta\epsilon_l^R}\right)\left(\sum_m e^{-\beta\epsilon_m^V}\right)\left(\sum_n e^{-\beta\epsilon_n^E}\right) \\
&= q^T q^R q^V q^E \qquad (18)
\end{aligned}
$$

Μεταφορική Κίνηση του Μορίου

Η σχέση αυτή αποδείχθηκε στο όριο της κλασικής μηχανικής στο προήγουμενο μάθημα και αποδεικνύεται επίσης στον Atkins (21.2(γ)) χρησιμοποιώντας το κβαντικό μοντέλο του σωματιδίου σε απειρόβαθο κουτί.

$$q^T = \frac{V}{\Lambda^3} \tag{19}$$

όπου V ο όγκος του συστήματος και Λ το **θερμικό μήκος κύματος**

$$\Lambda = h\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{1/2} = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}, \tag{20}$$

m η μάζα του μορίου, h η σταθερά Planck, k_B η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

ΔΕΙΞΤΕ ότι όντως το Λ έχει διαστάσεις μήκους.

Περιστροφική Κίνηση του Μορίου

Εδώ πρέπει να γνωρίζετε τη λύση της εξίσωσης του Schrödinger για ένα περιστροφόμενο μόριο Atkins (18.4).

$$q^R = \sum_j (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}, \tag{21}$$

όπου J ο κβαντικός αριθμός στροφορμής ενός μη-συμμετρικού γραμμικού στροφέα, $B = \hbar/(4\pi cI)$ η σταθερά περιστροφής και c η ταχύτητα του φωτός, $\hbar$ η σταθερά του Planck $(\hbar = h/2\pi)$, I η ροπή αδρανείας ως προς τον άξονα περιστροφής.

Για ένα μη-γραμμικό μόριο η συνάρτηση επιμερισμού γράφεται

$$q^R = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{k_B T}{hc}\right)^{3/2}\left(\frac{\pi}{ABC}\right)^{1/2}, \tag{22}$$

σ περιγράφει τη συμμετρία του μορίου, και (A, B, C) είναι οι τρεις διαφορετικές περιστροφικές σταθερές του μορίου.

Δονητική Κίνηση του Μορίου. Τα μόρια στις δονητικές τους καταστάσεις συμπεριφέρονται ως μποζόνια-1

Μόριο με $M-$άτομα έχει $3M-6$ **κανονικούς τρόπους δόνησης**. Επομένως, η δονητική ενέργεια του μορίου είναι

$$\epsilon_j^V = \sum_{i=1}^{3M-6} \left(v_i(j) + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_i, \tag{23}$$

και η συνάρτηση επιμερισμού γράφεται

$$q^V = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j^V} = \sum_j e^{-\beta \sum_{i=1}^{3M-6} (v_i(j)+\frac{1}{2}) hc\tilde{\nu}_i} = \prod_{i=1}^{3M-6} q_i^V, \tag{24}$$

όπου

$$q_i^V = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta (v_i(j)+\frac{1}{2}) hc\tilde{\nu}_i}. \tag{25}$$

$\tilde{\nu}_i$ είναι η σταθερή συχνότητα δόνησης του αρμονικού ταλαντωτή μετρούμενη σε **κυματάριθμους (cm^{-1})**.

Δονητική Κίνηση του Μορίου. Τα μόρια στις δονητικές τους καταστάσεις συμπεριφέρονται ως μποζόνια-2

Συνήθως μετράμε την ενέργεια από το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο ($\epsilon_0 = \frac{1}{2}hc\tilde{\nu}$) και επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε ότι

$$q_i^V = \sum_{v_i=0}^{\infty} e^{-\beta v_i hc\tilde{\nu}_i} = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}_i}}. \tag{26}$$

Η Εξίσωση 26 αποδεικνύεται εφαρμόζοντας τον τύπο άθροισης μιας γεωμετρικής προόδου με όρους $(x)^{v_i} = (e^{-\beta hc\tilde{\nu}_i})^{v_i}$. Δηλαδή,

$$q_i^V = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots + \cdots = \frac{1}{1 - x}. \tag{27}$$

Στη στατιστική Bose-Einstein η ελεύθερη ενέργεια για τις δονήσεις ισούται

$$\beta A^V = -\ln q^V = -\sum_{i=1}^{M} \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}_i}}\right) = \sum_{i=1}^{M} \ln(1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}_i}) \tag{28}$$

Δονητική Κίνηση του Μορίου. Τα μόρια στις δονητικές τους καταστάσεις συμπεριφέρονται ως μποζόνια-3

Εάν συμπεριλάβουμε και τη θεμελιώδη δονητική κατάσταση η συνάρτηση επιμερισμού γράφεται πιο κομψά ως

$$q_i^V = \sum_{v_i=0}^{\infty} e^{-\beta(v_i+1/2)hc\tilde{\nu}_i} = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}_i/2}}{1-e^{-\beta hc\tilde{\nu}_i}} = \frac{1}{e^{\beta hc\tilde{\nu}_i/2}-e^{-\beta hc\tilde{\nu}_i/2}}. \qquad (29)$$

ή

$$q_i^V = \frac{1}{2\sinh(\beta hc\tilde{\nu}_i/2)} = \frac{1}{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_BT}\right)} \qquad (30)$$

Ηλεκτρονιακές καταστάσεις του μορίου

$$q^E = \sum_l g_l e^{-\beta \epsilon_l^E}, \tag{31}$$

όπου g_j ο αριθμός εκφυλισμού της ηλεκτρονιακής κατάστασης j με ενέργεια ϵ_j^E.

Συνήθως, οι χημικές αντιδράσεις γίνονται σε θερμοκρασίες στις οποίες τα μόρια βρίσκονται στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση με εκφυλισμό $g_j = 1$. Άρα, $q^E = 1$ εάν υποθέσουμε $\epsilon_0^E = 0$.

Τα ηλεκτρόνια θεωρούμενα ως ιδανικό αέριο συμπεριφέρονται ως φερμιόνια.

Κάθε φερμιόνιο μπορεί να βρίσκεται μόνο σε μία κατάσταση. Επομένως, κάθε κατάσταση i μπορεί να είναι ή να μην είναι κατειλημμένη ($n_i = 0, 1$) και η συνάρτηση επιμερισμού υπολογίζεται από

$$q_i^e = \sum_{n_i=0}^{1} e^{-\beta n_i \epsilon_i} = 1 + e^{-\beta \epsilon_i} \tag{32}$$

Για ένα σύνολο M καταστάσεων έχουμε

$$q^e = \prod_{i=1}^{M} q_i^e . \tag{33}$$

Για παράδειγμα στη στατιστική Fermi-Dirac η ελεύθερη ενέργεια δίνεται από τον τύπο

$$\beta A = -\ln q^e = -\sum_{i=1}^{M} \ln(1 + e^{-\beta \epsilon_i}). \tag{34}$$

Εάν τα φερμιόνια συμπεριφέρονται ως αρμονικοί ταλαντωτές με ιδιοσυχνότητες $\pm\omega_i/2$, τότε η συνάρτηση επιμερισμού γράφεται

$$q_i^e = e^{\beta \omega_i \hbar/2} + e^{-\beta \omega_i \hbar/2} = 2\cosh(\beta \omega_i \hbar/2) \tag{35}$$

Θεωρία Einstein για κρυστάλλους

Κάθε κρύσταλλος θεωρείται ως ένα γιγαντιαίο μόριο με ένα σύνολο από επιτρεπτές κβαντομηχανικές καταστάσεις που έχουν ενέργειες E_j. Η περιγραφή αυτή ισχύει τόσο για μέταλλα όσο και για ομοιοπολικούς και ιοντικούς κρυστάλλους. ΄Ολες η θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός κρυστάλλου μπορούν να προκύψουν από τη δονητική συνάρτηση επιμερισμού:

$$q^C = \prod_{i=1}^{3M-6} q_i^C = \prod_{i=1}^{3M-6}\left(\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{(v+\frac{1}{2})h\nu_i}{k_B T}}\right) = \prod_{i=1}^{3M-6}\left(\frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2k_B T}}}{1-e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}}\right) \tag{36}$$

Θεωρώντας όλες τις συχνότητες των **φωνονίων** ίσες με $\nu_i = \nu_E$ και αγνοώντας τον παράγοντα 6 ο λογάριθμος της συνάρτησης επιμερισμού γράφεται ως

$$\ln q^C = -\frac{3Mh\nu_E}{2k_B T} - 3M\ln\left(1-e^{-\frac{h\nu_E}{k_B T}}\right) \tag{37}$$

ή

$$\ln q^C = -\frac{3M\Theta_E}{2T} - 3M\ln\left(1-e^{-\frac{\Theta_E}{T}}\right) \tag{38}$$

$$\Theta_E = \frac{h\nu_E}{k_B}$$

Υπολογισμός Εσωτερικής Ενέργειας και Θερμοχωρητικότητας

ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ

$$U_C = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q^C}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} k_B M \Theta_E + \frac{3 k_B M \Theta_E}{e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1} \tag{39}$$

ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ

$$C_V = \left(\frac{\partial U_C}{\partial T} \right)_{V,N} = 3 M k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2} \tag{40}$$

Για υψηλές θερμοκρασίες μπορούμε να προσεγγίσουμε τη θερμοχωρητικότητα ως

$$C_V = 3 M k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{1 + \frac{\Theta_E}{T} + \ldots}{\left(1 + \frac{\Theta_E}{T} + \cdots - 1 \right)^2} \approx 3 M k_B \tag{41}$$

Δηλαδή, ισχύει ο νόμος της ισοκατανομής για τη δονητική ενέργεια όπως δίνεται για σύστημα αποτελούμενο από $3M$ αρμονικούς ταλαντωτές.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η C_V γίνεται ανάλογη προς $e^{-\frac{\Theta_E}{T}}/T^2$, και για $T \longrightarrow 0$ ο εκθετικός παράγοντας υπερτερεί και έτσι $C_V \longrightarrow 0$ σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.
2. Για ενδιάμεσες θερμοκρασίες η συνάρτηση αυξάνει όσο αυξάνεται η T πλησιάζοντας το όριο του νόμου της ισοκατανομής, $3Mk_B$.
3. Στη θεωρία Debye και σε χαμηλές θερμοκρασίες βρίσκουμε

$$C_V = \frac{12}{5} M k_B \pi^4 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \approx T^3 \tag{42}$$

(http://en.wikipedia.org/wiki/Debye_model)

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Μελετείστε προσεκτικά τα δύο κεφάλαια του Atkins για τη μοριακή στατιστική μηχανική
   P. W. Atkins, "Φυσικοχημεία", Τόμος ΙΙ, Κεφάλαια 21 και 22, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
2. Εξηγείστε τη συμμετρία της ομοτιμίας (***parity***) των ιδιοκαταστάσεων ενός κβαντικού συστήματος.
3. Τι ονομάζουμε Μποζόνια και τι Φερμιόνια.
4. Εξηγείστε τι συμβαίνει στη δονητική συνάρτηση επιμερισμού όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν και στο άπειρο.
5. Υπολογίστε τη συνάρτηση επιμερισμού για τα δύο πρώτα κβαντικά επίπεδα του αρμονικού ταλαντωτή και βρείτε τη συμπεριφορά της σε θερμοκρασία μηδέν και άπειρο.