22. Monatomära idealgaser

Den allmänna formeln för en idealgas fria energi är

$$F = F_{tr} + F_{int} \tag{1}$$

$$F_{tr} = -Nk_BT \ln\{\frac{eV}{N}(\frac{mk_BT}{2n\hbar^2})^{3/2}\} \tag{2}$$

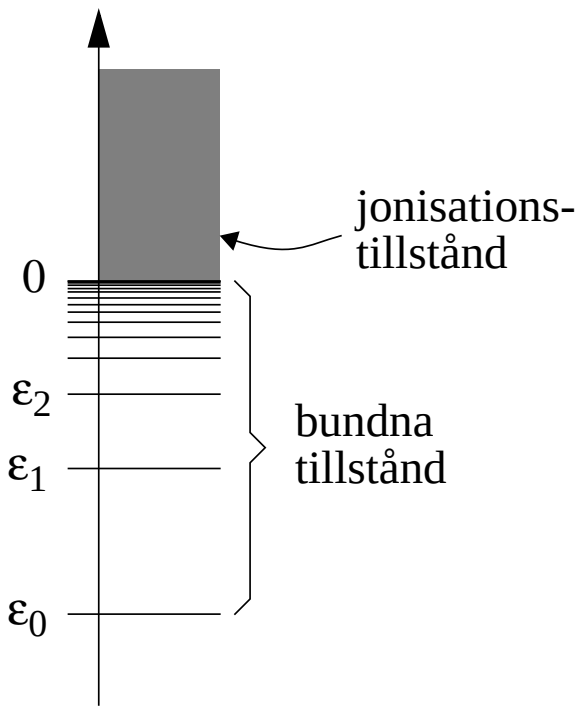
$$F_{int} = -Nk_BT \ln\{\underbrace{\sum_r e^{-\epsilon_{int}^r/k_BT}}_{Z_{int}}\} \tag{3}$$

$$Z_{int} = \sum_k e^{-\epsilon_k^{int}/k_BT} \tag{4}$$

Om den atomära energinivån är degenererad måste degenerationsfaktorn g_k tas med i partitionsfunktionens uttryck:

$$Z_{int} = \sum_k g_k e^{-\epsilon_k/k_BT} \tag{5}$$

Energinivåerna bestäms direkt av det atomära (eller molekylära) energispektret:



För att begreppet monatomär gas skall vara meningsfullt måste jonisationssannolikheten vara försvinnande liten. Detta innebär att temperaturen måste vara liten i jämförelse med jonisationse-

nergin.

$$n_k = \frac{1}{Z} e^{-\epsilon_k / k_B T} \tag{6}$$

$$n_k << 1 \rightarrow k_B T << \epsilon_k \tag{7}$$

De molekylära nivåskillnaderna är av storleksordningen $\sim$ eV $\sim 10^4$ K, medan

$$\text{rumstemperatur} \ \sim 300\text{K} \sim \frac{1}{40\text{eV}} \tag{8}$$

Alltså är då de flesta gasmolekylerna i sitt grundtillstånd vid rumstemperatur och

$$\tilde{Z}_{int} \simeq e^{-\epsilon_0' / k_B T} \tag{9}$$

Med en energiskala där $\epsilon_0' = 0$ gäller

$$\tilde{Z}_{int} = 1 \tag{10}$$

och

$$F_{int} = -N k_B T \ln \tilde{Z}_{int} = 0 \tag{11}$$

Då gäller de tidigare härledde resultaten för en idealgas utan inre frihetsgrader

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \quad \text{och} \quad C_P = \frac{5}{2} N k_B; \tag{12}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} \simeq 1.67 \tag{13}$$

23. Polyatomära idealgaser

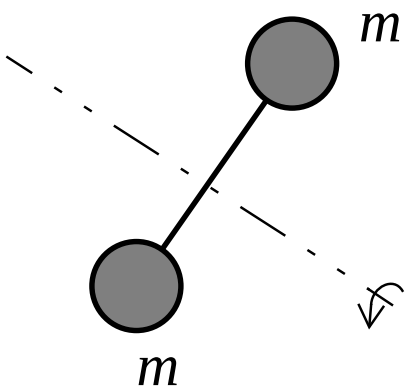
Dissociationsenergin för typiska (kovalent bundna) diatomära molekyler är av storleksordningen 1 - 10 eV eller $10^4 - 10^5$ K och är således av samma storleksordning som de elektroniska excitationsenergierna. Den termodynamiska beskrivningen av diatomära gaser kan därför antas vara korrekt vid rumstemperatur och lägre temperaturer där dissociations- och jonisationssannolikheterna är små.

De polyatomära molekylerna har inre energier associerade med vibration av atomerna mot varandra och rotation av molekylerna kring någon axel. Rotationsenergierna är mycket små: $\simeq 10^{-4}$ eV och kan inte lämnas obeaktade vid rumstemperatur ($\sim$ 1/40 eV $\approx$ 0.03 eV). Vibrationsenergierna är något större - av storleksordningen 10^{-3} eV - 10^{-1} eV och bör också betraktas vid rumstemperatur.

En första approximation för att beskriva är att skriva den inre molekylära energin i formen

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_{vib} + \epsilon_{rot}. \tag{14}$$

För vidare behandling av termerna ϵ_{vib} och ϵ_{rot} begränsar vi diskussionen till diatomära molekyler.



Det klassiska uttrycket för en diatomär molekyls rotationsenergi kring en axel genom mittpunkten är

$\epsilon_{rot} = L^2/2I$

$I =$ tröghetsmomentet $= mR^2/2$,

$R =$ molekylens atomavstånd.

Kvantmekaniskt gäller att

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, ... \tag{15}$$

impulsmomentet är kvantiserat!

Den inre molekylära partitionsfunktionen Z_{int} är nu

$$Z = \sum_k e^{-\epsilon_k^{int}/k_BT} = e^{-\epsilon_0/k_BT} \sum_k e^{-\epsilon_k^{rot}/k_BT} \sum_{k'} e^{-\epsilon_{k'}^{vib}/k_BT} \tag{16}$$

$$= e^{-\epsilon_0/k_BT} Z_{rot} Z_{vib} \tag{17}$$

Nu vet vi vad rotationsnivåerna är, och kan direkt skriva

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\hbar^2 l(l+1)/2Ik_BT} \tag{18}$$

där vi tagit i beaktande det kvantmekaniska resultatet att varje L-nivå är $(2l+1)$ gånger degenererad, för att

$$l_z = -\hbar l, -\hbar(l-1), ...\hbar l \tag{19}$$

Molekylens vibration kan i första approximation, då vibrationerna är relativt nära energiminimum som kan approximeras med en parabel, beskrivas som en harmonisk oscillator. Då gäller enligt kvantmekaniken att $\epsilon_{vib} = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ där är vibrationens vinkelfrekvens och n är vibrationskvanttalet.

Partitionsfunktionen för vibrationsrörelsen är

$$\tilde{Z}_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+\frac{1}{2})/k_B T} \tag{20}$$

Den fria energin är

$$F = F_{tr} + F_{int} \tag{21}$$

$$F_{int} = -Nk_B T \ln Z_{int} \tag{22}$$

$$= -Nk_B T \ln Z_{rot} \cdot Z_{vib} \tag{23}$$

$$= -Nk_B T \ln Z_{rot} - Nk_B T \ln Z_{vib} \tag{24}$$

$$= F_{rot} + F_{vib} \tag{25}$$

Då $C_V = \frac{3}{2}Nk_B - T\frac{d^2 F_{int}}{dT^2}$ (jämför kapitel 20) är

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B + C_V^{rot} + C_V^{vib} \tag{26}$$

där vi definierat

$$C_V^{rot} = -T\frac{d^2 F_{rot}}{dT^2} \tag{27}$$

$$C_V^{vib} = -T\frac{d^2F_{vib}}{dT^2} \tag{28}$$

23.1. Beräkning av rotationspartitionsfunktionen

Vi vill nu beräkna

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\hbar^2 l(l+1)/2Ik_BT} \tag{29}$$

För att uppskatta vilka vibrationsnivåer som är exciterade vid rumstemperatur definierar vi **rotationstemperaturen:**

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} = \frac{\hbar^2}{mR^2k_B} \tag{30}$$

som man ju kan beräkna bara atomernas massa och inbördes avstånd är känt. Notera att θ_r sjunker med atomernas massa (de interatomära avstånden är alltid av storleksordningen 1 - 2 Å). Här är några exempelvärden:

molekyl	θ_r
H_2, HD, D_2	85 K, 64 K, 43 K
HCl	15 K
HI	9 K
N_2, O_2	2-3 K

Vid rumstemperatur är $\theta_r << T$. Därigenom avtar exponentialfunktionen i Z_{rot} *inte* särskilt snabbt med ökande l.

En lämplig approximation som tar i beaktande höga l-värden är den **klassiska approximationen**:

$$Z_{rot} \approx \int_0^\infty dl(2l+1)e^{-l(l+1)\theta_r/T} \tag{31}$$

$$= \int_0^\infty dl \frac{d}{dl} e^{-l(l+1)\theta_r/T}(-\frac{T}{\theta_r}) \tag{32}$$

$$= -\frac{T}{\theta_r} \Big/_0^\infty e^{-l(l+1)\theta_r/T} \tag{33}$$

$$= \frac{T}{\theta_r} \tag{34}$$

Därmed fås

$$F_{rot} = -Nk_BT \ln Z_{rot} = -Nk_BT \ln \frac{T}{\theta_r} \tag{35}$$

och

$$C_{rot} = -T\frac{d^2F_{rot}}{dT^2} = Nk_BT \underbrace{\frac{d^2}{dT^2}T\ln\frac{T}{\theta_r}}_{\underbrace{\frac{d}{dT}\left[\ln\frac{T}{\theta_r} + \underbrace{T\frac{\theta_r}{T}\frac{1}{\theta_r}}_{=1}\right]}_{\frac{\theta_r}{T}\frac{1}{\theta_r}}} \tag{36}$$

$$= Nk_B \tag{37}$$

$$C_{rot} = Nk_B; \quad \text{jämför med} \quad C_{tr} = \frac{3}{2}Nk_B \tag{38}$$

$C_v^{rot} = C_{rot}/N = k_B$: molekylernas rotationsfrihetsgrad ökar det molekylära specifika värmet med k_B (vid "höga" temperaturer $\gg \theta_r$)

Låga temperaturer: $T \ll \theta_r$

Nu är det bara de två första termerna i exponentialsumman som är betydelsefulla:

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\theta_r/T} \tag{39}$$

$$\simeq 1 + 3e^{-2\theta_r/T} \tag{40}$$

$$F_{rot} \simeq -Nk_BT \underbrace{\ln[1 + 3e^{-2\theta_r/T}]}_{\simeq 3e^{-2\theta_r/T}} \tag{41}$$

$$= -3Nk_BTe^{-2\theta_r/T} \tag{42}$$

och därmed

$$C_V = -T\frac{d^2F_{rot}}{dT^2} = 3Nk_BT \underbrace{\frac{d^2}{dT^2}Te^{-2\theta_r/T}}_{\underbrace{\frac{d}{dT}\left(e^{-2\theta_r/T} + Te^{-2\theta_r/T}\left(\frac{2\theta_r}{T^2}\right)\right)}_{\underbrace{\frac{d}{dT}\left(1+\frac{2\theta_r}{T}\right)e^{-2\theta_r/T}}_{\underbrace{\left[-\frac{2\theta_r}{T^2} + \left(1+\frac{2\theta_r}{T}\right)\frac{2\theta_r}{T^2}\right]e^{-2\theta_r/T}}_{\frac{2^2\theta_r^2}{T^3}e^{-2\theta_r/T}}}}} \tag{43}$$

så

$$C_V = 3Nk_B\left(\frac{2\theta_r}{T}\right)^2 e^{-2\theta_r/T} \tag{44}$$

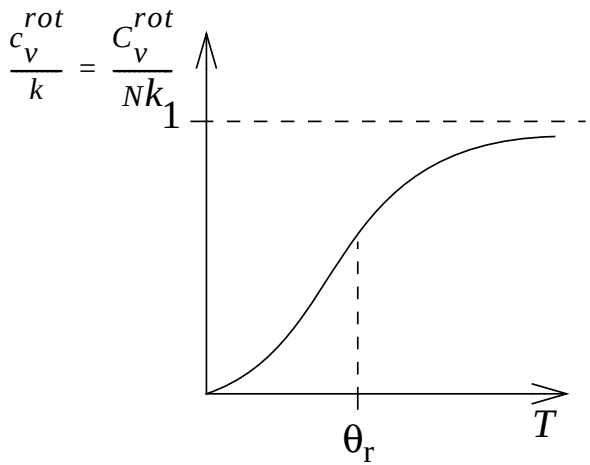
och då $\theta_r \equiv \hbar^2/2Ik_B$ fås

$$= 3Nk_B \left(\frac{2\hbar^2}{2Ik_BT}\right)^2 e^{-2\theta_r/T} \tag{45}$$

$$= 3Nk_B \left(\frac{\hbar^2}{Ik_BT}\right)^2 e^{-\hbar^2/Ik_BT} \tag{46}$$

I.o.m. att exponentialler alltid går snabbare mot noll än polynom ser vi att

$$C_V^{rot} \longrightarrow 0 \text{ då } T \to 0 \tag{47}$$



23.2. Vibrationspartitionsfunktionen

Nu beräknar vi motsvarande vibrationernas kontribution till värmekapaciteten.

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+\frac{1}{2})/k_BT} \tag{48}$$

$$= e^{-\hbar\omega/2k_BT} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/k_BT}}_{\underbrace{\text{geometrisk serie :}}_{= \frac{1}{1-e^{-\hbar\omega/k_BT}}}} \tag{49}$$

$$= \frac{1}{e^{\hbar\omega/2k_BT}} \frac{1}{1-e^{-\hbar\omega/k_BT}} \tag{50}$$

$$= \frac{1}{e^{\hbar\omega/2k_BT} - e^{-\hbar\omega/2k_BT}} \tag{51}$$

$$= \frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} \tag{52}$$

och därmed

$$F_{vib} = -Nk_BT\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} \tag{53}$$

och vidare

$$C_V^{vib} = -T\frac{d^2F_{vib}}{dT^2} \tag{54}$$

$$= Nk_BT\frac{d}{dT}\left\{\left[\frac{d}{dT}T\right]\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} + \underbrace{T\left[\frac{d}{dT}\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}\right]}_{\equiv A}\right\} \tag{55}$$

$$= Nk_BT\frac{d}{dT}\left\{\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} + T2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})\frac{d}{dT}\left[\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}\right]\right\} \tag{56}$$

$$= Nk_BT\frac{d}{dT}\left\{\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}+T2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})\frac{-1}{2^2\sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}2\cosh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})(-\frac{\hbar\omega}{2k_BT^2})\right\} \tag{57}$$

$$= Nk_BT\frac{d}{dT}\left\{\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}+\underbrace{\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\coth(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}_{\equiv B}\right\} \tag{58}$$

Genom att följa den senare delen av denna derivering ser vi att $A = B$ d.v.s.

$$\frac{d}{dT}\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} = \frac{1}{T}\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\coth(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}) \tag{59}$$

Nu kan vi använda oss av detta för att direkt skriva ner resultatet av det första steget av det andra deriveringssteget! Dessutom är $D\coth = -1/\sinh^2$ och vi får

$$C_V = Nk_BT\left\{\frac{\hbar\omega}{2k_BT^2}\coth(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}) - \frac{\hbar\omega}{2k_BT^2}\coth(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}). + \frac{\hbar\omega}{2k_BT}\frac{-1}{\sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}\frac{-\hbar\omega}{2k_BT^2}\right\} \tag{60}$$

$$= Nk_B(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})^2\frac{1}{\sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} \tag{61}$$

Alltså är värmekapaciteten från vibrationsmoderna per molekyl

$$c_v^{vib} = k_B\frac{(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})^2}{\sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} \tag{62}$$

Gränsvärdena för detta blir ($\sinh(x) \approx x$ för små x och $\sinh(x) \approx e^x$ för stora x):

$$c_v^{vib} \longrightarrow 0 \quad \text{då} \quad T << \frac{\hbar\omega}{2k_B} \equiv \theta_{vib} \tag{63}$$

$$c_v^{vib} \longrightarrow k_B \quad \text{då} \quad T >> \frac{\hbar\omega}{2k_B} \tag{64}$$

Här är några värden på $2\theta_{vib}$:

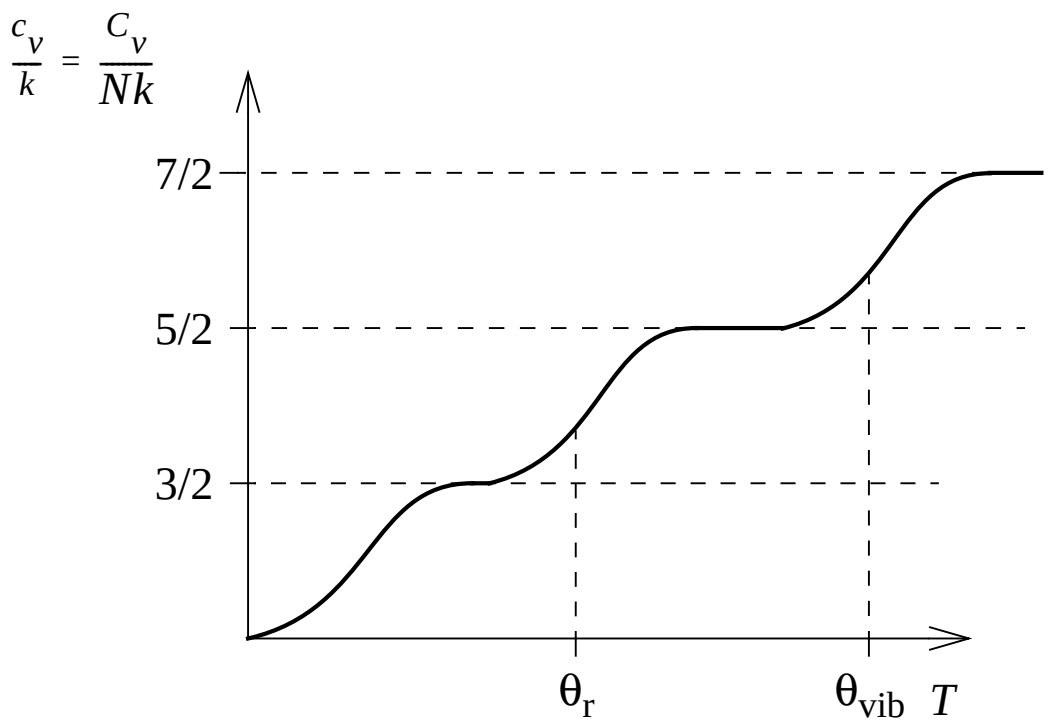
molek.	vibrationsenergi $\hbar\omega/k_B$
H_2	6100 K
N_2	3340 K
O_2	2230 K
NO	2690 K
HCl	4140 K

23.3. Hela värmekapaciteten

Alltså ser vi sammanfattningsvis att hela värmekapaciteten är

$$c_v^{tot} = \frac{3}{2}k_B + c_v^{rot} + c_v^{vib} \rightarrow (\frac{3}{2} + 1 + 1)k_B = 7/2k_B \text{ vid höga temperaturer} \tag{65}$$

Men vidare kan vi uppskatta formen emellan genom att se på de karakteristika temperaturerna då rotations- och vibrationsmoderna aktiveras θ_r respektiva θ_{vib}. Våra tabeller visar att $\theta_{vib} \gg \theta_r$ så den allmänna formen är:



Detta har även observerats experimentellt !

Man kan jämföra resultaten i detta kapitel med experiment genom att betrakta värden på γ som

för idealgaser ju är

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + k_B}{c_v} \tag{66}$$

För monatomära idealgaser var ju det teoretiska resultatet att $c_v = 3/2k_B$ och därmed

$$\gamma(\text{rumstemperatur, monatomär molekyl}) = \frac{\frac{3}{2}k_B + k_B}{\frac{3}{2}k_B} = \frac{5}{3} \approx 1.666... \tag{67}$$

Ur värdena på θ_r och θ_{vib} ovan ser vi att vid rumstemperatur skulle man förvänta sig att rotationsgraderna är exciterade medan vibrationsgraderna inte är det. Då blir alltså det teoretiska resultatet

$$\gamma(\text{rumstemperatur, diatomär molekyl}) = \frac{\frac{5}{2}k_B + k_B}{\frac{5}{2}k_B} = \frac{7}{5} = 1.4 \tag{68}$$

Här är några experimentella värden [Paakkari]:

Molekyl	$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$
He	1.659
Ne	1.64
Ar	1.668
H_2	1.410
O_2	1.401
N_2	1.404
CO	1.404
Cl_2	1.355

Överensstämmelsen med experiment är alltså mycket bra. Detta förklarar också det som vi tidigare konstaterat på kursen, att $\gamma = 1.40$ för luft!