

21. Boltzmannngasens fria energi

Vi vill nu bestämma idealgasens fria energi.

$$F = \Omega + \mu N; \quad \Omega = -PV \quad (1)$$

$$\implies F = -PV + \mu N \quad (2)$$

För idealgaser gäller $PV = Nk_B T$ så:

$$F = -N[k_B T - \mu] \quad (3)$$

men å andra sidan vet vi från förra kapitlet att

$$N = \sum_r n_r = \sum_r e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T} = e^{\mu/k_B T} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \quad (4)$$

där vi använt oss av vetskapen om att den kemiska potentialen μ måste vara lika för alla delsystem r om de är i jämvikt.

Med att lösa ut μ -termen ur ekvationen ovan fås

$$e^{\mu/k_B T} = \frac{N}{\sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T}} \quad (5)$$

$$\Rightarrow \mu = -k_B T \ln \left\{ \frac{1}{N} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right\} \quad (6)$$

och därur

$$F = -Nk_B T \left\{ \underbrace{1}_{\ln e} + \ln \frac{1}{N} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right\} \quad (7)$$

$$\boxed{F = -Nk_B T \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right\}} \quad (8)$$

21.1. Partitionsfunktionen

Vi vet från tidigare att

$$F = -k_B T \ln Z \quad (9)$$

$$Z = e^{-F/k_B T} \quad (10)$$

och ur ekvation 8

$$-\frac{F}{k_B T} = N \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right\} \quad (11)$$

$$= \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right\}^N \quad (12)$$

$$= \ln \left\{ \frac{e}{N} \right\}^N \left\{ \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right\}^N \quad (13)$$

Partitionsfunktion per partikel var ju per definition

$$Z_1 \equiv \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \quad (14)$$

så den senare termen i ekvationen för F är Z_1^N . Men vad är

$$\left(\frac{e}{N}\right)^N? \quad (15)$$

Om vi jämför med Stirlings ekvation

$$\ln N! \simeq N \ln N - N = \ln N^N - \ln e^N \quad (16)$$

$$= \ln\left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (17)$$

ser vi att

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad (18)$$

och därmed kan vi skriva

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left[\sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right]^N \quad (19)$$

För en klassisk idealgas har vi på basen av resultaten i förra kapitlet att

$$\sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \rightarrow \text{konstant} \times \int d^3r d^3p e^{-p^2/2k_B T m} \quad (20)$$

$$= \underbrace{\text{konstant}}_{\equiv C} (2\pi m k_B T)^{3/2} \quad (21)$$

så för den gäller

$$Z = \frac{C}{N!} (2\pi m k_B T)^{3N/2} = \frac{C}{N!} (2\pi m)^{3N/2} \beta^{-3N/2} \quad (22)$$

Nu kan vi än en gång beräkna energin för detta medelst

$$E = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \quad (23)$$

$$= -\frac{1}{\frac{C}{N!} (2\pi m)^{3N/2} \beta^{-3N/2}} \frac{C}{N!} (2\pi m)^{3N/2} \frac{-3N}{2} \beta^{-3N/2-1} \quad (24)$$

$$= -\frac{-3N}{2} \beta^{-1} \quad (25)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T \quad (26)$$

21.2. Energifluktuationen

Liknande som vi gjorde i kapitel 5 kan vi beräkna energifluktuationen som

$$(\Delta E)^2 = \overline{E^2} - \overline{E}^2 \quad (27)$$

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z \quad (28)$$

$$= \beta^{3N/2} \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \beta^{-3N/2}}_{-\frac{3N}{2} \left(-\frac{3N}{2} - 1 \right) \beta^{-3N/2-2}} \quad (29)$$

och potensen N kancellerar, och vi får

$$\overline{E^2} = \frac{3N}{2} \left(\frac{3N}{2} + 1 \right) \beta^{-2} \quad (30)$$

och därmed med vår medelenergi $\overline{E} = 3/2 N k_B T$:

$$(\Delta E)^2 = \frac{3N}{2} \left(\frac{3N}{2} + 1 \right) (k_B T)^2 - \left(\frac{3N}{2} k_B T \right)^2 \quad (31)$$

$$= \frac{3N}{2} (k_B T)^2 \quad (32)$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\sqrt{\frac{3N}{2}} k_B T}{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3N}{2}}} k_B T \longrightarrow 0 \text{ d\aa } N \longrightarrow \infty \quad (33)$$

21.3. Fria energin med inre frihetsgrader

Vi har alltså från tidigare

$$F = -Nk_B T \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right\} \quad (34)$$

men ser nu på fallet där

$$\epsilon_r = \epsilon_p + \epsilon_r^{int} \quad (35)$$

där

$$\epsilon_p : \text{molekylens totala kinetiska energi} \quad (36)$$

$$\epsilon_r^{int} : \text{molekylens interna rotations och vibrationsenergi} \quad (37)$$

Alltså fås

$$\sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} = \sum_p e^{-\epsilon_p/k_B T} \sum_r e^{-\epsilon_r^{int}/k_B T} \quad (38)$$

Vi definierar partitionsfunktionen för de inre frihetsgraderna

$$Z_{int} \equiv \sum_r e^{-\epsilon_r^{int}/k_B T} \quad (39)$$

och kan skriva detta som

$$F = -Nk_B T \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_{\mathbf{p}} e^{-\epsilon_{\mathbf{p}}/k_B T} Z_{int} \right\} \quad (40)$$

$$= F_{tr} + F_{int} \quad (41)$$

där

$$F_{tr} \equiv -Nk_B T \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_{\mathbf{p}} e^{-\epsilon_{\mathbf{p}}/k_B T} \right\} \quad (42)$$

och

$$\boxed{F_{int} \equiv -Nk_B T \ln Z_{int}} \quad (43)$$

Nu antar vi att skillnaden mellan tillstånd är tät, dvs. $k_B T \gg -\epsilon_{\mathbf{p}}$, så man kan ersätta summan över antalet tillstånd =

$$\sum_{\mathbf{p}} \quad (44)$$

med en integral:

$$\int \underbrace{\frac{d^3 p d^3 r}{h^3}}_{\frac{1}{h^3}: \text{tillståndstäthet i fasrymden}} = V \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \quad (45)$$

där Planck's konstant h dyker upp för att enligt kvantmekaniken kan en volym h^3 innehålla exakt ett kvantmekaniskt tillstånd (se Mandl sid. 170-174).

Alltså fås

$$F_{tr} = -Nk_B T \ln \frac{e}{N} \underbrace{\int_V d^3 r}_{V} \underbrace{\int \frac{d^3 p}{h^3} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T}}_{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi mk_B T)^{3/2}} \quad (46)$$

och därmed

$$\boxed{F_{tr} = -Nk_B T \ln \left\{ \frac{eV}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right\}} \quad (47)$$

21.4. Inre energi

$$E = F + TS = F_{tr} + F_{int} + T \left[-\left(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F_{int}}{\partial T}\right)_V \right] \quad (48)$$

(notera att $F_{int} = F_{int}(T)$).

$$E = F_{tr} - T\left(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T}\right)_V + F_{int} - T\left(\frac{dF_{int}}{dT}\right) \quad (49)$$

$$F_{tr} = -Nk_B T \ln \left\{ \frac{eV}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right\} \quad (50)$$

$$\left(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T}\right)_V = -Nk_B \ln \left\{ \frac{eV}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right\} - Nk_B T \frac{1}{\frac{eV}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}} \frac{eV}{N} \frac{3}{2} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \quad (51)$$

som efter alla förkortningar ger

$$\left(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T}\right)_V = -Nk_B \ln \left\{ \frac{eV}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right\} - Nk_B \frac{3}{2} \quad (52)$$

Då detta sätts in i ekvationen för E kancellerar F och den första termen i dess derivata behändigt nog och kvar blir

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T + F_{int} - T\left(\frac{dF_{int}}{dT}\right) \quad (53)$$

21.5. Specifikt värme

Med denna ekvation för E fås också

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk_B + \frac{dF_{int}}{dT} - \left(\frac{dF_{int}}{dT}\right) - T\left(\frac{d^2 F_{int}}{dT^2}\right) \quad (54)$$

$$\boxed{C_V = \frac{3Nk_B}{2} - T\frac{d^2 F_{int}}{dT^2}} \quad (55)$$

Alltså molekylernas inre frihetsgrader bidrar till det specifika värmnet.

C_P kan man efter att ha beräknat C_V lätt få med det tidigare härledda sambandet

$$H = E + PV = E + Nk_B T \rightarrow C_P = C_V + Nk_B \quad (56)$$

som gällde allmänt för en idealgas (vare sig den har inre frihetsgrader eller inte).

21.6. Idealgasens entropi

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F_{int}}{\partial T}\right) \quad (57)$$

$$= -\left(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T}\right)_V + S_{int} \quad (58)$$

$$F_{tr} = -Nk_B T \ln \frac{eV}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (59)$$

Derivatan $\partial F_{tr}/\partial T$ är samma som tidigare beräknat och man får

$$S = S_{int} + Nk_B \ln \frac{eV}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} + \frac{3}{2}Nk_B \quad (60)$$

Genom att dela upp logaritmen i lämpligt valda delar fås

$$= S_{int} + Nk_B \left\{ \underbrace{\ln e}_1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \right\} \quad (61)$$

och därmed

$$S = S_{int} + Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \right\} + Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk_B \ln T \quad (62)$$

vilket är känt som **Sackur-Tetrode-ekvationen**.

Notera att $S \not\rightarrow 0$ då $T \rightarrow 0$ vilket innebär att idealgasteorin bryter mot termodynamikens III grundlag(!).

Orsaken är att då vi flyttade över från en summa över tillstånd till en integral i ekv. 45, antog vi att $kT \ll \varepsilon$. Men nära 0 K gäller detta givetvis inte.

21.7. Ångtryckets beroende av T

[Mandl sd. 182-183]

Med ångtrycket ("vapour pressure") menas det tryck $P(T)$ vid vilken en vätska är i jämvikt med en omgivande gas.

Vi antar att ånga $\sim$ idealgas (i verkligheten är ånga en blandning av vatten i gasform och heta vattendroppar men vi ignorerar nu denna komplikation).

$$PV = Nk_B T \implies \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P} \quad (63)$$

$$\frac{S_{\text{ånga}}}{Nk_B} = \frac{S_{\text{int}}}{Nk_B} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} + \underbrace{\ln k_B T}_{=\ln k_B + \ln T} - \ln P + \frac{3}{2} \ln T \quad (64)$$

Vi använder oss av att $S_{\text{int}} = 0$ för monatomära idealgaser, och får

$$\ln P = -\frac{S_{\text{ånga}}}{Nk} + \frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln T + \ln(k_B^{5/2} (\frac{m}{2\pi\hbar^2})^{3/2}) \quad (65)$$

För att $\Delta S = \Delta Q/T$ kan man skriva

$$\frac{S_{\text{ånga}}}{N} - \frac{S_{\text{vatten}}}{N} = \frac{l}{T} \quad l = \text{latent värme per partikel} \quad (66)$$

Vid låga temperaturer är dessutom S_{vatten} mycket mindre än $S_{\text{ånga}}$ och då får man detta i den enkla formen

$$\frac{S_{\text{ånga}}}{N} \approx \frac{l}{T}; \quad (67)$$

och därmed

$$\ln P \simeq -\frac{l}{kT} + \frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln T + \ln k_B^{5/2} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (68)$$

Detta är Sackur-Tetrode-ekvationen för ångtryck.

Detta är intressant för att ångtrycket ju är en mätbar storhet, så med att jämföra denna ekvation med experiment kan man direkt testa Sackur-Tetrode-ekvationen för entropin. Jämförelsen ger ofta mycket bra överrenstämmelse!

Här är t.ex. data för några idealgaser vid kokpunkten [Paakkari]

Gas	T_b (K)	S (J/mol K) (expt)	S (J/mol K) (teor)
Ne	27.2	96.40	96.45
Ar	87.29	129.75	129.24
Kr	119.93	144.56	145.06