

22. Monatomära idealgaser

Den allmänna formeln för en idealgas fria energi är

$$F = F_{tr} + F_{int} \quad (1)$$

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

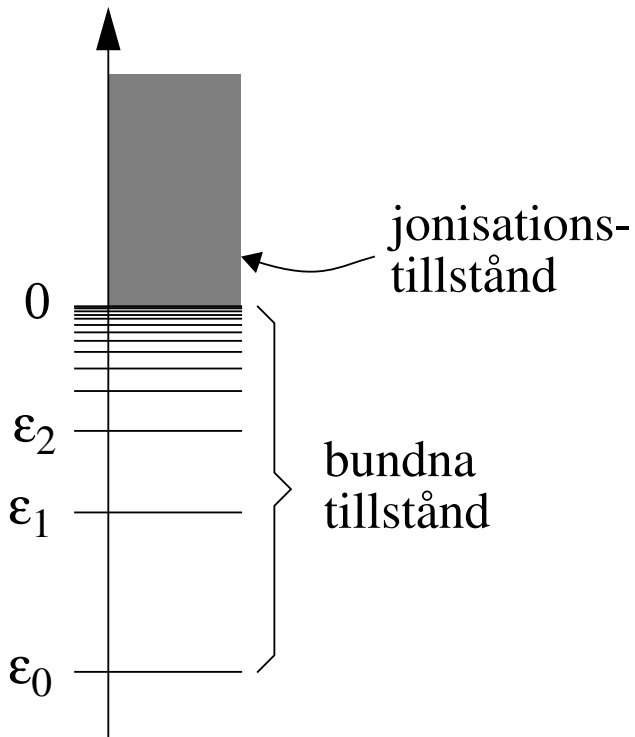
$$F_{int} = -Nk_B T \ln \left\{ \underbrace{\sum_r e^{-\epsilon_{int}^r/k_B T}}_{Z_{int}} \right\} \quad (3)$$

$$Z_{int} = \sum_k e^{-\epsilon_k^{int}/k_B T} \quad (4)$$

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

$$Z_{int} = \sum_k g_k e^{-\epsilon_k/k_B T} \quad (5)$$

Energivåerna 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-

nergien.

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

$$n_k \ll 1 \rightarrow k_B T \ll \epsilon_k \quad (7)$$

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

$$\text{rumstemperatur} \sim 300\text{K} \sim \frac{1}{40\text{eV}} \quad (8)$$

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

$$\tilde{Z}_{int} \simeq e^{-\epsilon'_0/k_B T} \quad (9)$$

Med en energiskala där $\epsilon'_0 = 0$ gäller

$$\tilde{Z}_{int} = 1 \quad (10)$$

och

$$F_{int} = -Nk_B T \ln \tilde{Z}_{int} = 0 \quad (11)$$

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

$$C_V = \frac{3}{2} Nk_B \quad \text{och} \quad C_P = \frac{5}{2} Nk_B; \quad (12)$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} \simeq 1.67 \quad (13)$$

23. Polyatomära idealgaser

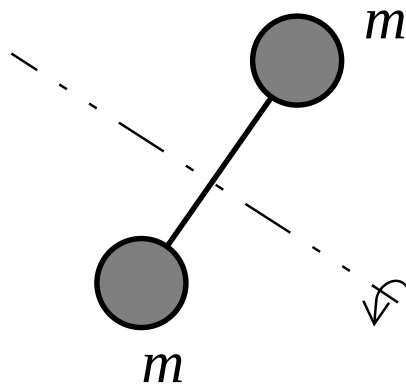
Dissociationsenergin för typiska (kovalent bundna) diatomära molekyler är av storleksordningen $1 - 10 \text{ eV}$ eller $10^4 - 10^5 \text{ K}$ och är således av samma storleksordning som de elektroniska excitationsenergierna. Den termodynamiska beskrivningen av diatomära gaser kan därför antas vara 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: $\simeq 10^{-4} \text{ eV}$ och kan inte lämnas obeaktade vid rumstemperatur ($\sim 1/40 \text{ eV} \approx 0.03 \text{ eV}$). Vibrationsenergierna är något större - av storleksordningen $10^{-3} \text{ eV} - 10^{-1} \text{ eV}$ och bör också betraktas vid rumstemperatur.

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

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_{vib} + \epsilon_{rot}. \quad (14)$$

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

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

impulsmomentet är kvantiserat!

Den inre molekylära partitionsfunktionen Z_{int} är nu

$$Z = \sum_k e^{-\epsilon_k^{int}/k_B T} = e^{-\epsilon_0/k_B T} \sum_k e^{-\epsilon_k^{rot}/k_B T} \sum_{k'} e^{-\epsilon_{k'}^{vib}/k_B T} \quad (16)$$

$$= e^{-\epsilon_0/k_B T} Z_{rot} Z_{vib} \quad (17)$$

Nu vet vi vad rotationsnivåerna är, och kan direkt skriva

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

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

$$l_z = -\hbar l, -\hbar(l - 1), \dots \hbar l \quad (19)$$

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 ω är vibrationens vinkelfrekvens och n är vibrationskvanttalet.

Partitionsfunktionen för vibrationsrörelsen är

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

Den fria energin är

$$F = F_{tr} + F_{int} \quad (21)$$

$$F_{int} = -Nk_B T \ln Z_{int} \quad (22)$$

$$= -Nk_B T \ln Z_{rot} \cdot Z_{vib} \quad (23)$$

$$= -Nk_B T \ln Z_{rot} - Nk_B T \ln Z_{vib} \quad (24)$$

$$= F_{rot} + F_{vib} \quad (25)$$

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

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B + C_V^{rot} + C_V^{vib} \quad (26)$$

där vi definierat

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

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

23.1. Beräkning av rotationspartitionsfunktionen

Vi vill nu beräkna

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

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

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} = \frac{\hbar^2}{mR^2k_B} \quad (30)$$

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 $\theta_r \ll T$. 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**:

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

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

$$= -\frac{T}{\theta_r} \left/ \right|_0^{\infty} e^{-l(l+1)\theta_r/T} \quad (33)$$

$$= \frac{T}{\theta_r} \quad (34)$$

Därmed fås

$$F_{rot} = -Nk_B T \ln Z_{rot} = -Nk_B T \ln \frac{T}{\theta_r} \quad (35)$$

och

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

$$= Nk_B \quad (37)$$

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

$C_v^{rot} = C_{rot}/N = k_B$: 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 exponentialsamman som är betydelsefulla:

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

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

$$F_{rot} \simeq -Nk_B T \underbrace{\ln[1 + 3e^{-2\theta_r/T}]}_{\simeq 3e^{-2\theta_r/T}} \quad (41)$$

$$= -3Nk_B T e^{-2\theta_r/T} \quad (42)$$

och därmed

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

så

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

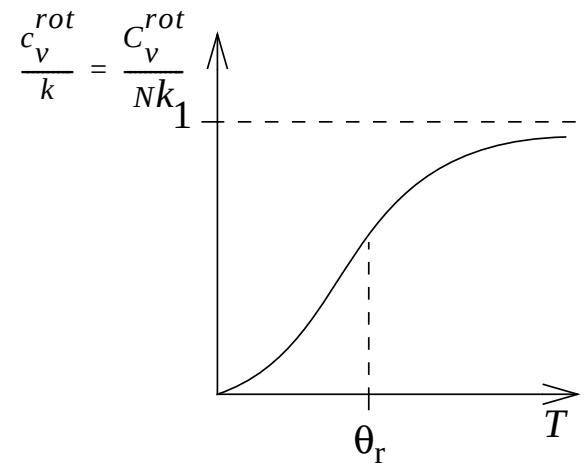
och då $\theta_r \equiv \hbar^2/2Ik_B$ fås

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

$$= 3Nk_B \left(\frac{\hbar^2}{Ik_B T} \right)^2 e^{-\hbar^2/Ik_B T} \quad (46)$$

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

$$C_V^{rot} \longrightarrow 0 \text{ då } T \rightarrow 0 \quad (47)$$



23.2. Vibrationspartitionsfunktionen

Nu beräknar vi motsvarande vibrationernas kontribution till värmekapaciteten.

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

$$= e^{-\hbar\omega/2k_B T} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/k_B T}}_{\text{geometrisk serie :}} \quad (49)$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}}$$

$$= \frac{1}{e^{\hbar\omega/2k_B T}} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \quad (50)$$

$$= \frac{1}{e^{\hbar\omega/2k_B T} - e^{-\hbar\omega/2k_B T}} \quad (51)$$

$$= \frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} \quad (52)$$

och därmed

$$F_{vib} = -Nk_B T \ln \frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} \quad (53)$$

och vidare

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

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

$$= Nk_B T \frac{d}{dT} \left\{ \ln \frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} + T \frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} \right] \right\} \quad (56)$$

$$= Nk_B T \frac{d}{dT} \left\{ \ln \frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} + T \frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} \frac{-1}{2^2 \sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} 2 \cosh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}) \left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T^2} \right) \right\} \quad (57)$$

$$= Nk_B T \frac{d}{dT} \left\{ \ln \frac{1}{2 \sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} + \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})}_{\equiv B} \right\} \quad (58)$$

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

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

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

$$C_V = Nk_B T \left\{ \frac{\hbar\omega}{2k_B T^2} \coth(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}) - \frac{\hbar\omega}{2k_B T^2} \coth(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}) \cdot + \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \frac{-1}{\sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} \frac{-\hbar\omega}{2k_B T^2} \right\} \quad (60)$$

$$= Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_B T})} \quad (61)$$

Alltså är värmekapaciteten från vibrationsmoderna per molekyl

$$c_v^{vib} = k_B \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2}{\sinh^2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \quad (62)$$

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

$$\text{Då } T \ll \frac{\hbar\omega}{2k_B} \text{ är } \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \approx e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \implies c_v^{vib} \longrightarrow 0 \quad (63)$$

$$\text{Då } T \gg \frac{\hbar\omega}{2k_B} \text{ är } \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \approx \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \implies c_v^{vib} \longrightarrow k_B \quad (64)$$

Vi definierar

$$\frac{\hbar\omega}{2k_B} \equiv \theta_{vib} \quad (65)$$

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

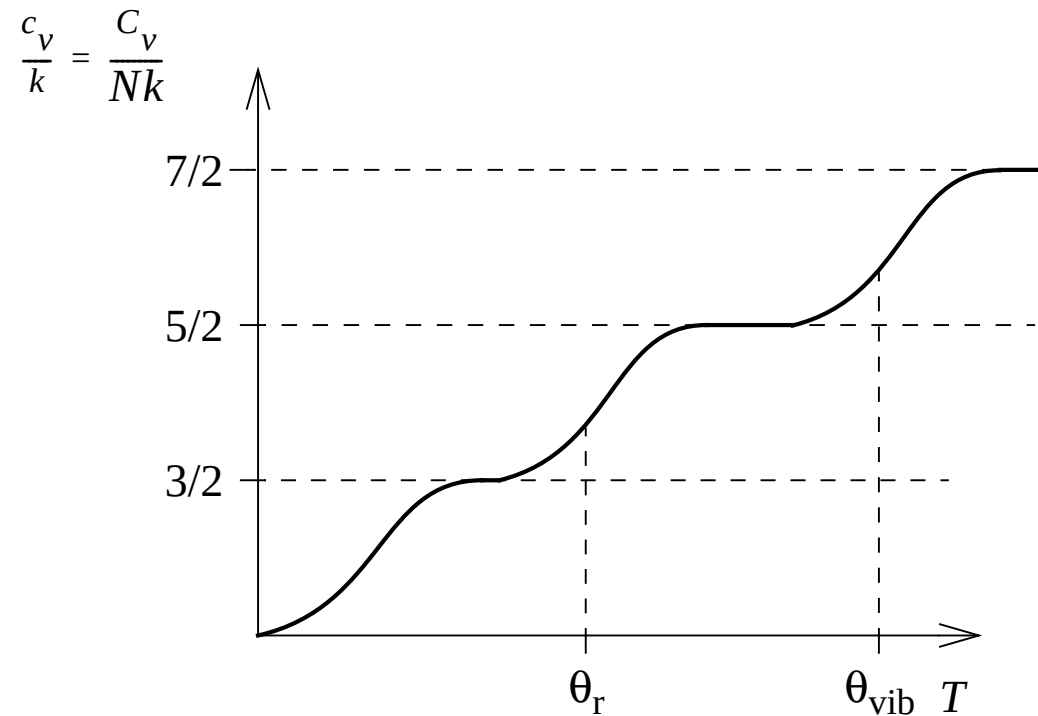
molek.	vibrationsenergi $\hbar\omega/k_B$
H ₂	6100 K
N ₂	3340 K
O ₂	2230 K
NO	2690 K
HCl	4140 K

23.3. Hela värmekapaciteten

Alltså ser vi sammanfattningsvis att hela värmekapaciteten är

$$c_v^{tot} = \frac{3}{2}k_B + c_v^{rot} + c_v^{vib} \rightarrow \left(\frac{3}{2} + 1 + 1\right)k_B = 7/2k_B \text{ vid höga temperaturer} \quad (66)$$

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



(Värmekapaciteten måste gå mot noll vid mycket låga T p.g.a. III grundlagen, jfr. kapitel 11).

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

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + k_B}{c_v} \quad (67)$$

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

$$\gamma(\text{rumstemperatur, monatomär molekyl}) = \frac{\frac{3}{2}k_B + k_B}{\frac{3}{2}k_B} = \frac{5}{3} \approx 1.666... \quad (68)$$

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

$$\gamma(\text{rumstemperatur, diatomär molekyl}) = \frac{\frac{5}{2}k_B + k_B}{\frac{5}{2}k_B} = \frac{7}{5} = 1.4 \quad (69)$$

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!