V. Den klassiska idealgasen

V.1. Idealgasernas statistiska mekanik

Kanonisk fördelning

$p_r = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon r}$

$S = -k_B \Sigma p_r \ln p_r$

$= k_B \Sigma p_r [\ln Z + \beta \epsilon_r]$

$= k_B \ln Z + \beta k_B E$ ty $E = \sum p_r \epsilon_r$

$F = E - TS = E - T[k_B \ln Z + \underbrace{\beta k}_{=1/T} E]$

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z} \qquad (1)$$

Samband mellan partitions-funktionen och den fria energin:

$Z = e^{-\beta F}$

Makrokanonisk fördelning

$p_{nN} = \frac{1}{Z_N} e^{+\beta[\mu N - \epsilon n]}$

$S = -k_B \Sigma p_{nN} \ln p_{nN}$

$= -k_B \Sigma p_{nN} [-\ln Z_N + \beta \mu N - \beta \epsilon_n]$

$= k_B \ln Z_N - k_B \beta \mu < N > + \beta k_B E$

$\bar{N} =< N >= \Sigma p_{nN} N$

$\Longrightarrow TS = E + k_B T \ln Z_N - \mu \bar{N}$

$0 = F + k_B T \ln Z_N - \mu \bar{N}$

$F - \mu \bar{N} \equiv \Omega$

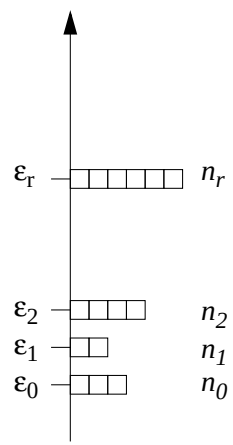
$$\boxed{\Omega = -k_B T \ln Z_N} \qquad (2)$$

Sambandet mellan den stora partitionsfunktionen och den stora potentialen:

$Z_N = e^{-\beta \Omega}$

Betrakta en tunn gas av molekyler som inte växelverkar med varandra (en idealgas). Gasens tillstånd kan då, om alla molekyler är likadana, anges av antalet molekyler n_r i varje molekylär energinivå ϵ_r.

Gasens tillstånd anges av ett histogram:



Betrakta nu det subsystem som består av molekylerna i ϵ_r. Sannolikheten för att det skall innehålla n_r partiklar är

$$p_r = e^{\beta[\mu n_r - n_r \epsilon_r]} \frac{1}{Z_{N,r}} \tag{3}$$

där

$$Z_{N,r} = e^{-\beta\Omega_r} \tag{4}$$

där Ω_r är den stora potentialen för delsystemet $\{\epsilon_r, n_r\}$

Sannolikheten för att delsystemet innehåller *något* antal partiklar är givetvis 1 så:

$$\sum_{n_r} p_{n_r} = 1 \tag{5}$$

Vi skriver nu ut några av sannolikheterna explicit:

$$p_{n_{r=0}} = e^{\beta\Omega_r} \tag{6}$$

$$p_{n_{r=1}} = e^{\beta[\Omega_r+\mu-\epsilon_r]} \tag{7}$$

$$p_{n_{r=2}} = \ldots \tag{8}$$

$$p_{n_{r=n}} = e^{\beta[\Omega_r+n(\mu-\epsilon_r)]} \tag{9}$$

Medelockupationen för tillståndet r är:

$$< n_r >= \Sigma p_{n_r} n_r = p_{n_{r=0}} \cdot 0 + p_{n_{r=1}} \cdot 1 + ... \tag{10}$$

Om gasen är tunn är sannolikheterna för att en exciterad energinivå skall innehålla en molekyl mycket liten:

$$< n_r >< < 1 \tag{11}$$

och om man vidare antar att $\epsilon_2 - \epsilon_1 \gtrapprox \epsilon_1 - \epsilon_0$ gäller

$$p_{n_{r>1}} \simeq 0. \tag{12}$$

Därmed är

$$< n_r > \simeq p_{n_{r=0}} \cdot 0 + p_{n_{r=1}} \cdot 1 = p_{n_{r=1}} = e^{\beta(\Omega_r + \mu - \epsilon_r)} \tag{13}$$

Då

$$p_{n_{r=0}} \simeq 1 \Longrightarrow e^{\beta \Omega_r} \approx 1 \tag{14}$$

p.g.a. ekvation 6.

Detta ger oss **Boltzmann's fördelningsfunktion:**

$$\boxed{< n_r > \simeq e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T}} \tag{15}$$

Notera att alla delsystem är i jämvikt med varandra vilket innebär

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = ... = \mu_r = ... = \mu. \tag{16}$$

(de kemiska potentialerna är lika).

Därmed kan man om man vill betrakta termen med den kemiska potentialen som en konstant med avseende på r och skriva

$$n_r = \text{konst} \times e^{-\epsilon_r/k_B T} \tag{17}$$

V.1.1. Tillståndsekvationen

Vi betraktar vidare detta system och härleder nu dess tillståndsekvation genom att använda lite mindre approximationer än ovan.

Allmänt gäller

$$\Omega = -PV \tag{18}$$

$$\Omega = \sum_r \Omega_r \tag{19}$$

Om vi nu använder oss av Boltzmanns fördelning och betraktar de två lägsta tillståndena 0 och 1 är

$$1 \simeq e^{\beta\Omega_r}[1 + e^{(\mu-\epsilon_r)/k_BT}] \tag{20}$$

Vi löser ut Ω_r ur detta och får:

$$\Omega_r = -k_BT\ln[1 + \underbrace{e^{(\mu-\epsilon_r)/k_BT}}_{\text{litet ty } <n_r><<1}] \tag{21}$$

och med Taylorserien $\ln(1+x) = x + \cdots$ fås

$$\Omega_r \simeq -k_BTe^{(\mu-\epsilon_r)/k_BT} \tag{22}$$

Med denna approximation fås

$$\Omega = \sum_r \Omega_r = -k_B T \sum_r e^{(\mu-\epsilon_r)/k_B T} \tag{23}$$

Å andra sidan är

$$N = \sum_r < n_r >= \sum_r e^{(\mu-\epsilon_r)/k_B T} \tag{24}$$

Jämförelse av dessa två ekvationer visar genast att

$$\Rightarrow \Omega = -k_B T N \tag{25}$$

med då dessutom helt allmänt $\Omega = -PV$ får vi resultatet

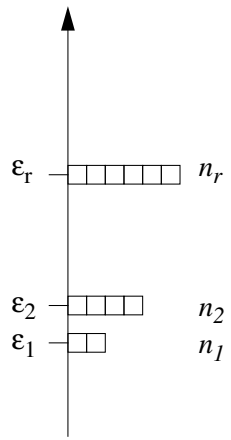
$$\boxed{PV = N k_B T} \tag{26}$$

vilket ju ser ganska bekant ut. Vi har alltså visat att Boltzmann's fördelningsfunktion beskriver en klassisk idealgas!

V.1.2. Alternativ härledning av Boltzmannfördelningen

[Riskas anteckninggar, från Landau-Lifschitz §40]

Vi ser nu pånytt på ett system med energitillstånd ϵ_r och n_r partiklar i detta tillstånd:



Per entropins definition gäller $S = k_B \ln \Omega$

där

$\Omega =$ antal olika mikrotillstånd för en viss fördelning av N partiklar $\{n_r\}$.

Antal sätt att av N partiklar utvälja n_1 för det första energitillståndet:

$$N(N-1)\ldots N-(n_1-1) \tag{27}$$

Antalet olika mikrotillstånd fås genom att dividera detta tal med permutationena av de n_1

partiklarna:

$$\frac{N...N-(n_1-1)}{n_1!} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \tag{28}$$

För tillståndet 2:

$$\frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \tag{29}$$

För tillståndet r

$$\frac{(N-n_1-n_2-...-n_{r-1})!}{n_r!(N-n_1-n_2-...-n_r)!} \tag{30}$$

Därmed är hela antalet mikrotillstånd

$$\Omega = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \times \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \times ... \tag{31}$$

$$= \frac{N!}{n_1!n_2!..n_r!..} \tag{32}$$

och därmed

$$S = k_B \ln N! - k_B \ln(n_1!n_2!..n_r!..) = k_B \ln N! - k_B \sum_r \ln n_r! \tag{33}$$

För att maximera detta använder vi igen variationsberäkning, där variationen är med avseende på antalet partiklar n_r:

$$\delta[S + \alpha N + \beta E] = 0 \tag{34}$$

där

$$N = \Sigma n_r \tag{35}$$

$$E = \Sigma \epsilon_r n_r \tag{36}$$

Vi använder nu Stirlings approximation

$$\ln n_r! \approx n_r \ln n_r - n_r \tag{37}$$

på

$$S = k \ln N! - k \sum_r \ln n_r! \tag{38}$$

och får

$$\delta \left[k_B N \ln N - k_B N - \sum_r k_B n_r \ln n_r + k_B \sum_r n_r + \sum_r \alpha n_r + \beta \sum_r \epsilon_r n_r \right] = 0 \tag{39}$$

N är konstant med avseende på n_r så de två första termerna försvinner . Vi utför variationen/derivatan på n_r och får

$$-\sum_r k_B(\delta n_r)\ln n_r - \sum_r k_B\frac{n_r}{n_r}\delta n_r + k_B\sum_r \delta n_r + \sum_r \alpha\delta n_r + \beta\sum_r \epsilon_r\delta n_r = 0 \quad (40)$$

Termerna $k_B\sum_r \delta n_r$ kancellerar och kvar är

$$-\sum_r k_B(\delta n_r)\ln n_r + \sum_r \alpha\delta n_r + \beta\sum_r \epsilon_r\delta n_r = 0 \quad (41)$$

eller

$$\sum_r \delta n_r\{-k_B\ln n_r + \alpha + \beta\epsilon_r\} = 0 \quad (42)$$

Detta bör gälla för alla variationer δ så vi måste ha att delen inom klamrarna är noll, varur fås

$$\ln n_r = \frac{\alpha + \beta\epsilon_r}{k_B} \quad (43)$$

$$\Longrightarrow n_r = e^{\frac{\alpha}{k_B}+\frac{\beta}{k_B}\epsilon_r} \quad (44)$$

Nu kan man å andra sidan också skriva ekv. 34 som en totaldifferential

$$dS + \alpha dN + \beta dE = 0 \tag{45}$$

Jämförelse med den andra grundlagen för ett system med variabelt partikelantal vid konstant volym

$$dE = TdS + \mu dN \tag{46}$$

indikerar att

$$\beta = -\frac{1}{T} \text{ samt } \frac{\alpha}{\beta} = -\mu \Longrightarrow \alpha = \frac{\mu}{T} \tag{47}$$

Alltså får man

$$n_r = e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T} \tag{48}$$

vilket är igen Maxwell-Boltzmann-fördelningen!

V.1.3. Den klassiska Maxwell-Boltzmann fördelningen i 3 dimensioner

Nu vill vi härleda hastighetsdistributionen för partiklar i en idealgas, alltså sannolikheten att en partikel har en hastighet i intervallet $[v, v + dv]$ för alla hastigheter v.

Vi har alltså det centrala resultatet

$$n_r = e^{(\mu - \epsilon_r)/k_B T} \tag{49}$$

där

$$\sum n_r = N = e^{\mu/k_B T} \underbrace{\sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T}}_{Z_1 = \text{partitionsfunktion för en molekyl}} \tag{50}$$

Nu kan vi lösa detta med avseende på exponenten på μ:

$$e^{\mu/k_B T} = \frac{N}{Z_1} = \frac{N}{\sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T}} \tag{51}$$

varvid n_r kan skrivas utan μ-beroende som

$$\boxed{n_r = \frac{N}{Z_1} e^{-\epsilon_r/k_B T}} \tag{52}$$

Nu tillämpar vi detta på en klassisk partikel med kinetisk, potential- och inre energi i ett konservativt kraftfält (sådant där potentialenergin bara beror på r men inte hastigheterna). Då blir

$$\epsilon_r \to \epsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \epsilon_{int} \tag{53}$$

Nu motsvaras det diskreta indexet r av alla möjliga punkter i den kontinuerliga rymd som bildas av rörelsemängderna $\mathbf{p}$ och platserna $\mathbf{r}$. Denna $6N$-dimensionella rymd kallas **fasrymden** ("phase space").

Nu vill vi alltså bestämma n_r som nu motsvaras av $n(\mathbf{p}, \mathbf{r})$: partikeltätheten i fasrymden. Detta gör vi med att notera att man bör ha

$$\int d^3p d^3r \, n(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = N \tag{54}$$

men å andra sidan vet vi att

$$n(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{N}{Z_1} e^{-\epsilon(\mathbf{p},\mathbf{r})/k_B T} \tag{55}$$

Z_1 fås genom att integrera över alla möjliga punkter i fasrymden:

$$Z_1 = \int d^3p d^3r e^{-\epsilon(\mathbf{p},\mathbf{r})/k_B T} \tag{56}$$

För en idealgas gäller vidare $V(\mathbf{r}) \equiv 0$ så

$$n(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \frac{N}{Z_1} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T} e^{-\epsilon_{int}/k_B T} \tag{57}$$

Dessutom kan vi säga att integralen över d^3r ger rymdens volym V så:

$$Z_1 = e^{-\epsilon_{int}/k_B T} V \underbrace{\int d^3p e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T}}_{[\int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-p_x^2/2mk_B T}]^3} \tag{58}$$

Denna integral kan beräknas med det klassiska tricket för att beräkna den gaussiska integralen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha^2 x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-\alpha^2 y^2}} \tag{59}$$

$$= \sqrt{\int dx dy e^{-\alpha^2 (x^2+y^2)}} \tag{60}$$

$$x = \rho \cos \varphi \tag{61}$$

$$y = \rho \sin \varphi \tag{62}$$

$$= \sqrt{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} d\rho \rho e^{-\alpha^2 \rho^2}} \tag{63}$$

$$\sqrt{2\pi \int_0^{\infty} d\rho (\frac{1}{2\alpha^2}) \frac{d}{d\rho} e^{-\alpha^2 \rho^2}} \tag{64}$$

$$= \sqrt{-\frac{2\pi}{2\alpha^2} \Big/ \int_0^\infty e^{-\alpha^2\rho^2}} \tag{65}$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} \tag{66}$$

Alltså fås

$$Z_1 = e^{-\epsilon_{int}/k_BT} V (2\pi m k_B T)^{3/2} \tag{67}$$

och därmed

$$n(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_BT} = N(\mathbf{p}) \tag{68}$$

$$dN(\mathbf{p}) = \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_BT} d^3p \tag{69}$$

$=$ antal partiklar med rörelsemängd i fasrymdselementet d^3p

V.1.3.1. Hastighetsfördelning

Från detta resultat kan man nu med enkla variabelbyten få hastighetsfördelningen som vi önskade ha:

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} \rightarrow d^3p = m^3 d^3v \tag{70}$$

vilket ger

$$dN(\mathbf{v}) = \frac{N}{V}(\frac{m}{2\pi k_B T})^{3/2} e^{-mv^2/2k_BT} \underbrace{d^3v}_{d\phi \sin\theta d\theta v^2 dv} \tag{71}$$

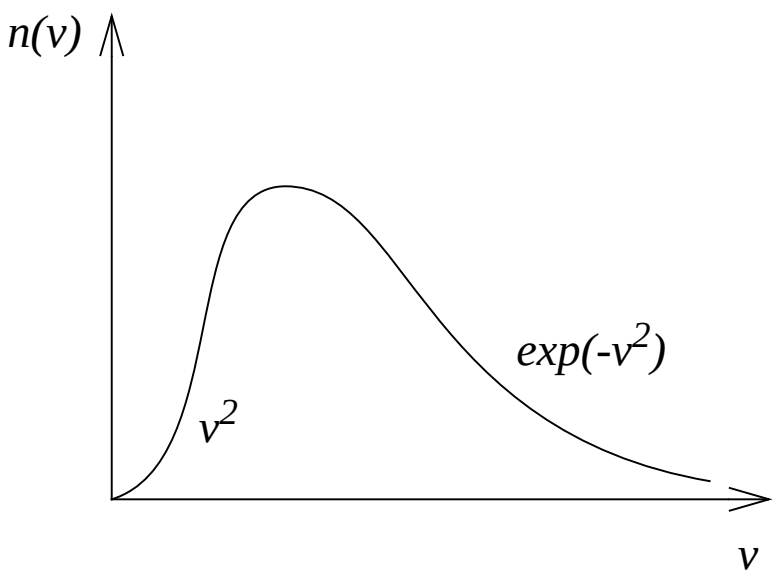
Integralen över rymdvinkeln $d\phi \sin\theta d\theta$ ger som känt 4π och vi kan alltså skriva antalet (tätheten av) molekyler med v i intervallet $(v, v + dv)$:

$$dN(v) = 4\pi(\frac{N}{V})(\frac{m}{2\pi k_B T})^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_BT} dv \tag{72}$$

Detta ger oss det centrala resultatet för $n(v)$: Maxwells fördelningsfunktion

$$\boxed{n(v) = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_BT}} \tag{73}$$

Denna har följande form:



För att kontrollera att denna härledning gick rätt, kan vi nu räkna om den uppfyller det uppenbara kravet

$$\int dv n(v) = \frac{N}{V} = \int dN(v) \tag{74}$$

$$\int dvn(v) = 4\pi\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \underbrace{\int dvv^2 e^{-mv^2/2k_BT}}_{\alpha\equiv\frac{m}{2k_BT}} \tag{75}$$

$$\underbrace{\int dvv^2 e^{-\alpha v^2}}_{=-\frac{\partial}{\partial\alpha}\underbrace{\int_0^\infty dve^{-\alpha v^2}}_{\underbrace{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}}_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}}}}$$

$$= 4\pi\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} \tag{76}$$

$$= 4\pi\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\frac{1}{4}\sqrt{\pi}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{3/2} = \pi\frac{N}{V}\pi^{-3/2}\pi^{1/2} = \frac{N}{V} \text{ v. s. b.} \tag{77}$$

Den mest sannolika hastigheten är maximet i distributionen, där derivatan bör givetvis vara 0:

$$v_{max} \rightarrow \frac{\partial}{\partial v} v^2 e^{-mv^2/2k_BT} = 0 \tag{78}$$

$$= 2v - v^2 2v \frac{m}{2k_BT} = 0 \tag{79}$$

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}} \tag{80}$$

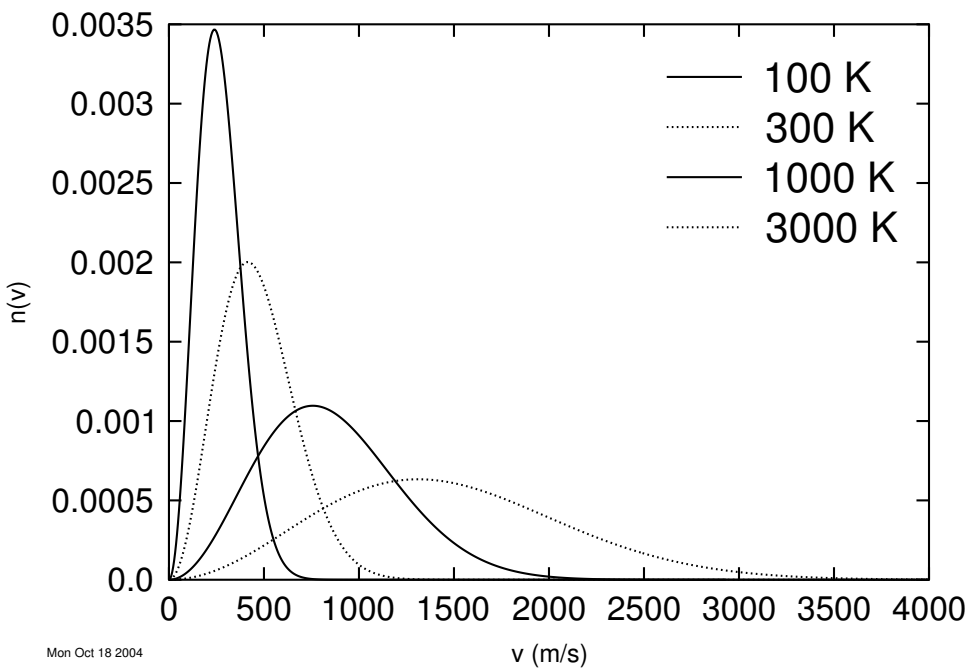
V.1.3.2. Exempel

Exempel 1: mest sannolika hastigheten för neutroner i en kärnreaktor vid 300 K:

$$v_m = \sqrt{\frac{2 \cdot 300\text{K} \cdot 1.4 \cdot 10^{-23}\text{J/K}}{1.67 \cdot 10^{-27}\text{kg}}} \tag{81}$$

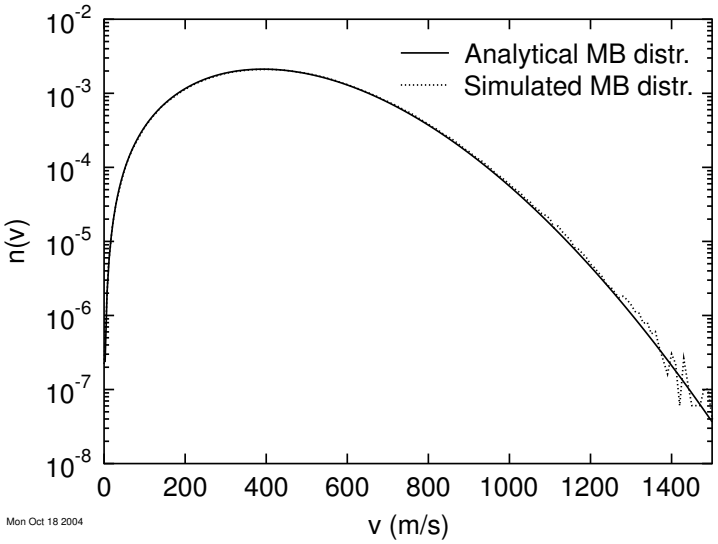
$$= \sqrt{\frac{2 \cdot 3 \cdot 1.4}{1 \cdot 67}} 10^3 \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} \simeq 2200 \mathrm{m/s} \tag{82}$$

Exempel 2: distributionernas form. Vi ritar nu hastighetsdistributionerna för partiklar med massan $29u$, som är ganska exakt medelmassan för molekyler i luft.



Exempel 3: fasta ämnen

Ett i högsta grad ickeintuitivt resultat är att Maxwell-Boltzmann- hastighetsdistributionen gäller med stor noggrannhet också i fasta ämnen. Detta kan man lätt testa med datorsimuleringar. Här är en jämförelse över analytisk och simulerad hastighetsdistribution i koppar vid 300 K [kursen i atomistiska simuleringar 2003 rö 7]:



Skillnaderna är extremt små och i själva verket statistiskt betydelselösa.

V.1.3.3. Energidistributionen

Vi kan också skriva distributionen

$$n(v)dv = 4\pi\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv \tag{83}$$

som en (kinetisk) energidistribution genom att använda

$$E = 1/2mv^2 \Longleftrightarrow dE = mvdv \Longrightarrow dv = \frac{dE}{mv} = \frac{dE}{m\sqrt{\frac{2E}{m}}} \tag{84}$$

och får

$$n(E)dE = 4\pi\frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \frac{2E}{m} e^{-E/k_B T} \frac{dE}{m\sqrt{\frac{2E}{m}}} \tag{85}$$

$$n(E)dE = 4\pi\frac{N}{V}\left(\frac{1}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} m^{3/2} 2Em^{-1} e^{-E/k_B T} \frac{dE}{\sqrt{2E}} m^{-1/2} \tag{86}$$

Alla m-termer försvinner bekvämt nog och med att kombinera 2:orna och π:na får vi

$$\boxed{n(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{N}{V}\frac{\sqrt{E}}{(k_BT)^{3/2}}e^{-E/k_BT}dE} \tag{87}$$

V.1.3.4. Medelenergin

Nu kan vi också beräkna idealgasens partiklars medelenergi med att integrera ekvationen ovan vägt med E och normalisera eller enklare med den gamla trick-formeln:

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(\beta) \tag{88}$$

Nu fås med resultatet för Z_1 ovan:

$$\frac{E}{N} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1(\beta); \quad Z_1(\beta) = V(2\pi m k_BT)^{3/2} = V(\frac{2\pi m}{\beta})^{3/2} \tag{89}$$

Alltså

$$\frac{E}{N} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln V(\frac{2\pi m}{\beta})^{3/2} \tag{90}$$

$$= \frac{-1}{V(\frac{2\pi m}{\beta})^{3/2}} V(2\pi m)^{3/2}(-\frac{3}{2})\beta^{-5/2} \tag{91}$$

$$= \frac{3}{2}\beta^{-1} = \frac{3}{2}k_B T \tag{92}$$

Alltså har vi härlett energin för partiklar i en idealgas:

$$\boxed{E = \frac{3}{2}Nk_B T} \tag{93}$$

Detta bevisar explicit vårt tidigare resultat att energin i en idealgas är endast en variabel av temperaturen: $E = E(T)$, men ger samtidigt också funktionsformen för temperaturberoendet.

Nu kan vi också beräkna vilken hastighet detta motsvarar:

$$E_1 = \frac{1}{2}\overline{mv^2} = \frac{E}{N} \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{2E/N}{m}} \tag{94}$$

$$= \sqrt{\frac{2}{m}\frac{3}{2}k_B T} \tag{95}$$

$$= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \tag{96}$$

Det är viktigt att inse att denna hastighet är inte samma som den mest sannolika hastigheten som härleddes tidigare! Denna hastighet kallas $v_{\text{root-mean-square}} = v_{rms}$.

V.1.4. Den klassiska Maxwell-Boltzmann fördelningen i 1 dimension

Det är också instruktivt att se vad hastighetsfördelningen blir i en dimension. Vi kan nu först upprepa härledningen ovan i en dimension, för rörelsemängder p_x och hastigheter v_x.

Nu är vår energi (för en idealgas med $V(x) = 0$ och ingen inre energi)

$$\epsilon(p_x) = \frac{p_x^2}{2m} \tag{97}$$

och vår partikeltäthet

$$n(p_x) = \frac{N}{Z_{1,x}} e^{-\epsilon(p_x)/k_B T} \tag{98}$$

och partitionsfunktionen fås med

$$Z_{1,x} = \underbrace{\int dx}_{\equiv L} \int dp e^{-\epsilon(p_x)/k_B T} = L \int dp e^{-p_x^2/2mk_B T} = L\sqrt{\frac{\pi}{1/(2mk_B T)}} = L(2\pi m k_B T)^{1/2} \tag{99}$$

Alltså är

$$dN(p_x) = \frac{N}{L} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} e^{-p_x^2/2mk_B T} dp_x \tag{100}$$

$=$ antal partiklar med rörelsemäng i fasrymdselementet dp.

Hastighetsdistributionen får man med $p_x = mv_x$ till

$$\boxed{dN(v_x) = \frac{N}{L}\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2k_BT} dv_x} \tag{101}$$

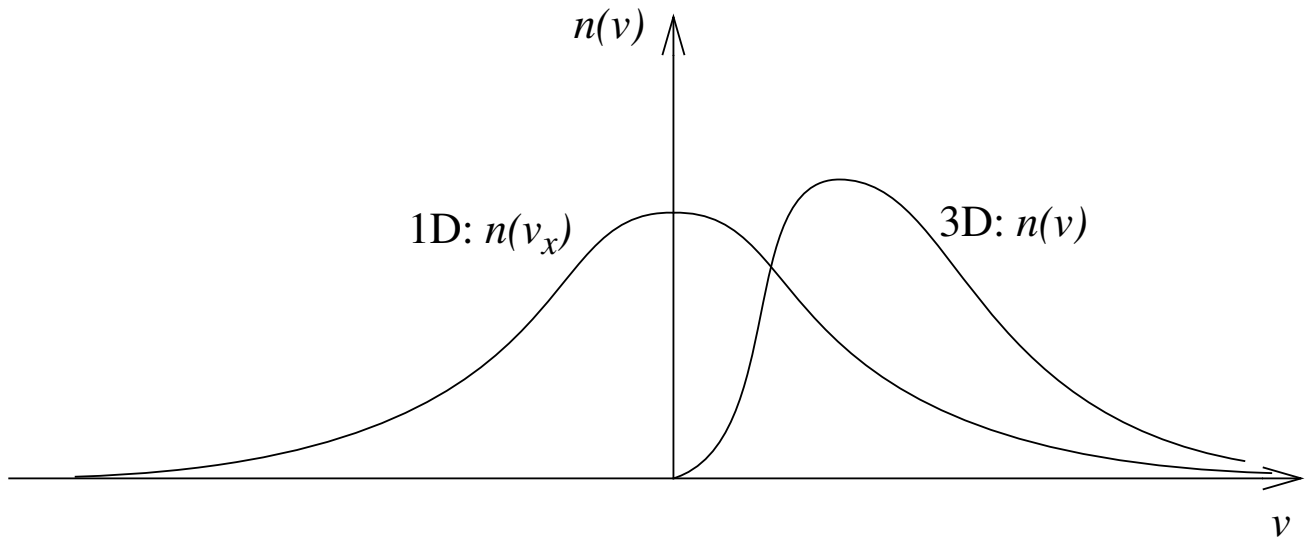
Detta är ju bara en Gaussisk distribution centrerad vid $v_x = 0$!

Alternativt kunde man ha härlett samma distribution från den 3-dimensionella genom att skriva

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \tag{102}$$

och faktorisera den 3-dimensionella distributionen i 3 identiska delar.

Men nyttan av att göra den 1-dimensionella härledningen skilt är att vi ser uppkomsten av en viktig skillnad i formen på denna distribution visavi den 3-dimensionella. Jämför nu formerna:



I varje enskild dimension är distributionen alltså centrerad vid 0. Hur är det då möjligt att den tredimensionella distributionen inte är det?

Jämförelse av härledningarna för 3D vs. 1D visar klart orsaken: i den tredimensionella hade vi ju ett differentialt volymelement

$$d^3p = p^2 \sin\theta d\phi d\theta dp \tag{103}$$

medan den endimensionella har bara en term

$$dp \tag{104}$$

Termen p^2 visar att volymelementets storlek ökar med p, vilket ger upphov till att $n^{3D}(p) = 0$ då $p = 0$ och därmed ett maximi större än noll.

Rent kvalitativt kan man förstå detta som att trots att sannolikheten att hastigheten är 0 är maximi i en dimension är stor, är sannolikheten att hastigheten är 0 i alla tre dimensioner *samtidigt* försvinnande liten

---

Rms-värdet för den endimensionella hastighetsdistributionen är p.g.a. de normala egenskaperna på Gaussiska profiler helt enkelt

$$v_{x,rms} = \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{1/2} \tag{105}$$

Detta är konsistent med vårt rms-värde för den tredimensionella distributionen

$$v_{rms} = \left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{1/2} \tag{106}$$

ty

$$v_{x,rms}^2 + v_{y,rms}^2 + v_{z,rms}^2 = 3\left(\frac{k_B T}{m}\right) = v_{rms}^2 \tag{107}$$

V.1.5. Exempel: barometerformeln

Nu ser vi för exempels skull på ett fall där potentialenergin inte är = 0 som för idealgasen.

Om atmosfärens temperatur är konstant = T är potentialenergin hos en molekyl med massan m på en höjd h över den plana jordytan

$$V = mgh \tag{108}$$

Boltzmann's fördelningsfunktion blir därmed $e^{(E_{kin}+V)/k_BT}$:

$$n(\mathbf{p}, h) = \text{konstant} \times e^{-\bar{p}^2/2k_BT} e^{-mgh/k_BT} \tag{109}$$

Om uttrycket integreras över alla hastigheter (rörelsemängder) blir

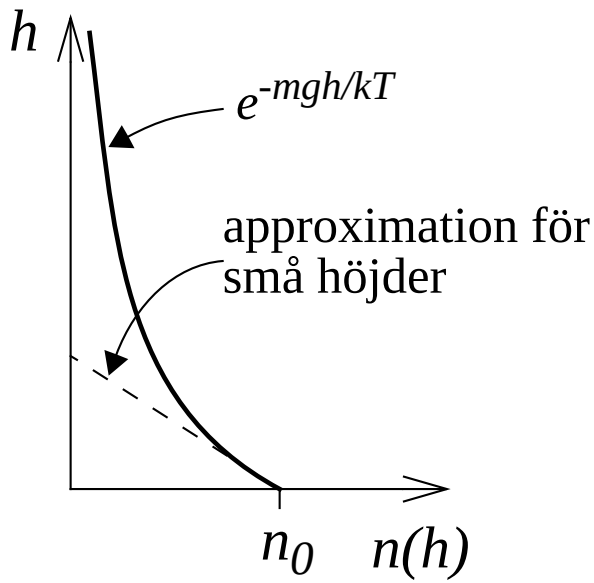
$$n(h) = \text{konstant} \times e^{-mgh/k_BT} \tag{110}$$

n_0: partikelantal/ytenhet på jordytan $h = 0$

$$n(h) = n_0 e^{-mgh/k_BT} \tag{111}$$

$$\boxed{\frac{n(h)}{n_0} = e^{-mgh/k_BT}} \tag{112}$$

Detta säger alltså att atmosfärens partikeltäthet faller exponentiellt med med höjden över jordytan. Detta kallas **barometerformeln.**



Det är också intressant och se på ekvationens beteende på små höjder, $mgh << k_BT$:

$$\frac{n(h)}{n_0} = e^{-mgh/k_BT} \approx 1 - \frac{mgh}{k_BT} \tag{113}$$

Massan på molekylerna i luften kan beräknas om man minns att luften består av ung. 78% kväve N_2, 21 % syre O_2 och 1% argon Ar:

$$m \approx 0.78 * 14 * 2 + 0.21 * 16 * 2 + 0.01 * 40 = 29.0 \tag{114}$$

och därmed fås

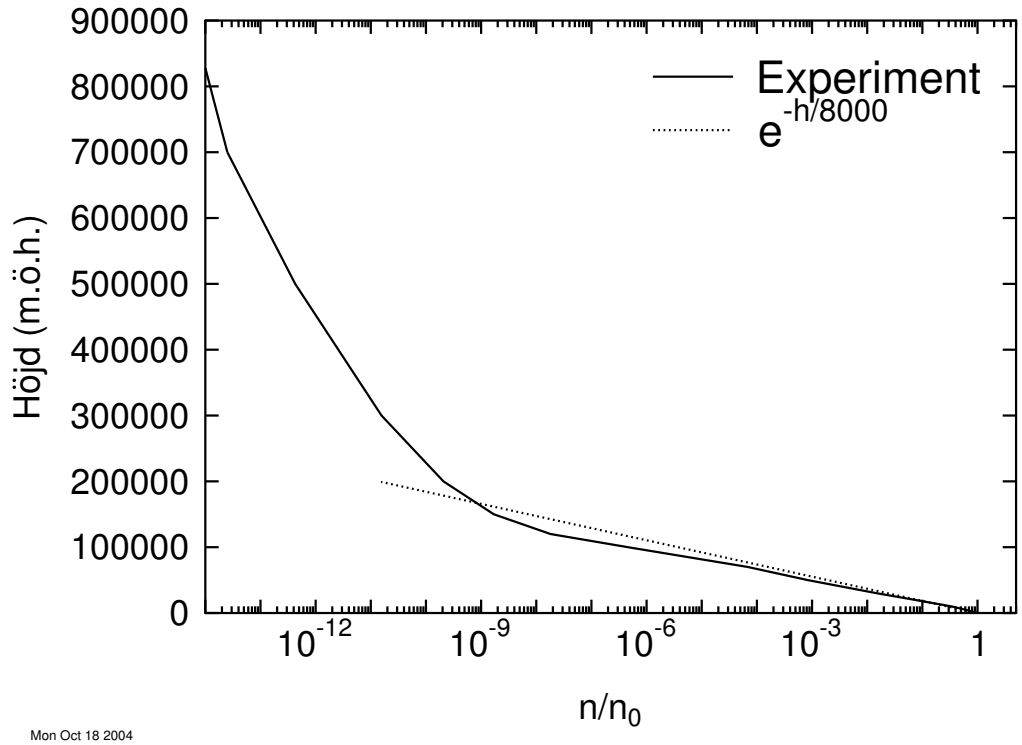
$$h_0 = \frac{1}{\frac{mg}{k_BT}} = \frac{k_B \times 273}{29u \times 9.81} = 7980\text{m} \approx 8000\text{m} \tag{115}$$

så vi kan skriva

$$\frac{n(h)}{n_0} = e^{-h/h_0} \approx 1 - \frac{h}{h_0} \tag{116}$$

Nu har vi alltså härlett den gamla tumregeln att lufttrycket sjunker med 1 mbar för varje 8 m man stiger uppåt!

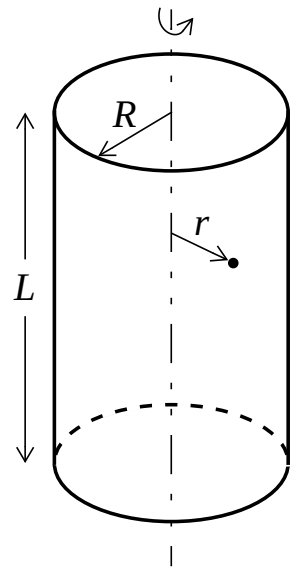
Men samtidigt vet vi nu att det verkliga beteendet är exponentiellt.



Jämförelse med experimentellt data (se CRC) visar att denna formel gäller som god första approximation till överraskande stora höjder, ungefär 100 km eller så. Den bryter till slut ihop i den joniserade delen av atmosfären, "jonosfären" (lägre delen av rymden från ungefär 70 km uppåt) där atmosfären joniseras av solvinden och blir ett dynamiskt plasma med mycket komplicerat beteende.

V.1.6. Partikeltätheten i en roterande cylinder

Vi betraktar som ett annat exempel en roterande cylinder där man antar att gasen roterar med cylindern.



Centripetalacceleration:

$a = \frac{v^2}{r} \quad \omega = v/r$

$F = m\frac{v^2}{r} = mr\omega^2$

$V(r) = -\int F dr$ eller

$F = -\frac{\partial V}{\partial r} \rightarrow$

$V = -\frac{1}{2}mr^2\omega^2$

Nu bör enligt Boltzmann-distributionen

$$n(r) = Ae^{\frac{1}{2}mr^2\omega^2/k_BT} \tag{117}$$

men konstanten A är okänd. För att bestämma den använder vi villkoret:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^R r dr \int_0^L dz n(r) = N \tag{118}$$

$$\Longrightarrow 2\pi L A \int_0^R dr \underbrace{r e^{\frac{1}{2}mr^2\omega^2/k_BT}}_{\frac{k_BT}{m\omega^2}\frac{\partial}{\partial r}e^{\frac{1}{2}mr^2\omega^2/k_BT}} = N \tag{119}$$

$$2\pi L A \frac{k_BT}{m\omega^2}[e^{\frac{1}{2}mR^2\omega^2/k_BT} - 1] = N \tag{120}$$

$$A = \frac{Nm\omega^2}{2\pi LkT[e^{\frac{1}{2}mR^2\omega^2/k_BT} - 1]} \tag{121}$$

V.2. Boltzmanngasens fria energi

Vi vill nu bestämma idealgasens fria energi.

$$F = \Omega + \mu N; \quad \Omega = -PV \tag{122}$$

$$\Longrightarrow F = -PV + \mu N \tag{123}$$

För idealgaser gäller $PV = Nk_BT$ så:

$$F = -N[k_BT - \mu] \tag{124}$$

men å andra sidan vet vi från förra kapitlet att

$$N = \sum_r n_r = \sum_r e^{(\mu-\epsilon_r)/k_BT} = e^{\mu/k_BT} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_BT} \tag{125}$$

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

$$e^{\mu/k_BT} = \frac{N}{\sum_r e^{-\epsilon_r/k_BT}} \tag{126}$$

$$\Longrightarrow \mu = -k_BT \ln\left\{\frac{1}{N}\sum_r e^{-\epsilon_r/k_BT}\right\} \tag{127}$$

och därur

$$F = -Nk_BT\left\{\underbrace{1}_{\ln e} + \ln\frac{1}{N}\sum_r e^{-\epsilon_r/k_BT}\right\} \tag{128}$$

$$\boxed{F = -Nk_BT \ln\left\{\frac{e}{N}\sum_r e^{-\epsilon_r/k_BT}\right\}} \tag{129}$$

V.2.1. Partitionsfunktionen

Vi vet från tidigare att

$$F = -k_B T \ln Z \tag{130}$$

$$Z = e^{-F/k_B T} \tag{131}$$

och ur ekvation 129

$$-\frac{F}{k_B T} = N \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right\} \tag{132}$$

$$= \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right\}^N \tag{133}$$

$$= \ln \left\{ \frac{e}{N} \right\}^N \left\{ \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \right\}^N \tag{134}$$

Partitionsfunktion per partikel var ju per definition

$$Z_1 \equiv \sum_r e^{-\epsilon_r/k_B T} \tag{135}$$

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

$$(\frac{e}{N})^N? \tag{136}$$

Om vi jämför med Stirlings ekvation

$$\ln N! \simeq N \ln N - N = \ln N^N - \ln e^N \tag{137}$$

$$= \ln(\frac{N}{e})^N \tag{138}$$

ser vi att

$$N! \approx (\frac{N}{e})^N \tag{139}$$

och därmed kan vi skriva

$$\boxed{Z = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left[\sum_r e^{-\epsilon_r / k_B T} \right]^N} \tag{140}$$

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

$$\sum_r e^{-\epsilon_r/k_BT} \rightarrow \text{konstant } \times \int d^3r d^3p e^{-p^2/2k_BTm} \tag{141}$$

$$= \underbrace{\text{konstant}}_{\equiv C}(2\pi m k_B T)^{3/2} \tag{142}$$

så för den gäller

$$Z = \frac{C}{N!}(2\pi m k_B T)^{3N/2} = \frac{C}{N!}(2\pi m)^{3N/2}\beta^{-3N/2} \tag{143}$$

Nu kan vi än en gång beräkna energin för detta medelst

$$E = -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial\beta}Z \tag{144}$$

$$= -\frac{1}{\frac{C}{N!}(2\pi m)^{3N/2}\beta^{-3N/2}}\frac{C}{N!}(2\pi m)^{3N/2}\frac{-3N}{2}\beta^{-3N/2-1} \tag{145}$$

$$= -\frac{-3N}{2}\beta^{-1} \tag{146}$$

$$= \frac{3}{2}Nk_BT \tag{147}$$

V.2.2. Energifluktuationen

Liknande som vi gjorde i kapitel II.2. kan vi beräkna energifluktuationen som

$$(\Delta E)^2 = \overline{E^2} - \overline{E}^2 \tag{148}$$

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}Z \tag{149}$$

$$= \beta^{3N/2} \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\beta^{-3N/2}}_{-\frac{3N}{2}\left(-\frac{3N}{2}-1\right)\beta^{-3N/2-2}} \tag{150}$$

och potensen N kancellerar, och vi får

$$\overline{E^2} = \frac{3N}{2}(\frac{3N}{2}+1)\beta^{-2} \tag{151}$$

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

$$(\Delta E)^2 = \frac{3N}{2}(\frac{3N}{2}+1)(k_BT)^2 - (\frac{3N}{2}k_BT)^2 \tag{152}$$

$$= \frac{3N}{2}(k_B T)^2 \tag{153}$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\sqrt{\frac{3N}{2}} k_B T}{\frac{3N}{2} k_B T} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3N}{2}}} \longrightarrow 0 \text{ då } N \to \infty \tag{154}$$

Det centrala resultatet att $\frac{\Delta E}{E} \propto 1/\sqrt{N}$ är exakt det samma som härleddes tidigare under kursen!

V.2.3. Fria energin med inre frihetsgrader

V.2.3.1. Tillståndstätheten

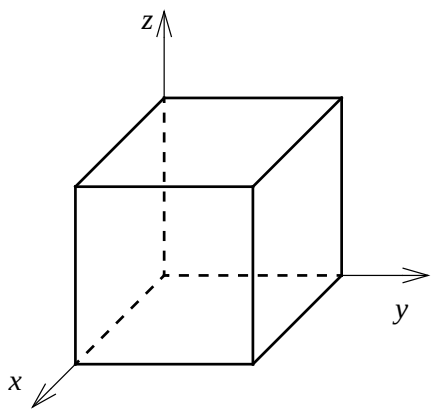
[t.ex. Mandl appendix B]

Vi härleder nu ett mycket centralt begrepp i våg- och kvantfysiken: tillståndstätheten eller hur många vågtal som är möjliga i en ändlig volym V.

En stående våg kan behandlas matematiskt med sinus eller kosinus-funktioner eller mer allmänt som

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \tag{155}$$

Vi vill nu räkna hur många sådana vågor kan finnas i en volym V. För enkelhets skulle betraktar vi en kub med sidan L, så $V = L^3$.



För att en våg skall kunna existera i x-led, krävs det att antalet vågor som finns i inneslutningen är ett heltal. Annars skulle vågens amplitud inte vara kontinuerlig vid gränserna 0 eller L.

Detta ger som gränsvillkor för innesluten strålning:

$$e^{ik_x \cdot 0} = e^{ik_x L} \Rightarrow e^{ik_x L} = 1 \qquad (156)$$

I.o.m. att

$$e^{ik_x L} = \cos(k_x L) + i \sin(k_x L) \qquad (157)$$

och $\cos x = 1$ då $x = n2\pi$ där n är ett heltal, leder detta till villkoret

$$k_x L = n_x 2\pi \Longrightarrow k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \;\; n_x = \pm 1, \;\pm 2, .. \qquad (158)$$

(fallet $n_x = 0$ är uteslutet för då finns det ju ingen våg!).

Vidare gäller på samma sätt att

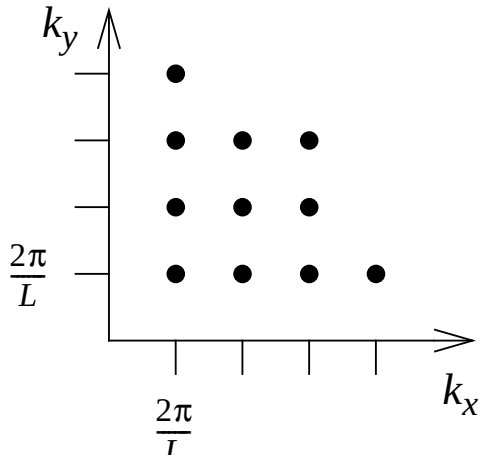
$$k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad n_y = \pm 1,\ \pm 2, \ldots \tag{159}$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, \quad n_z = \pm 1,\ \pm 2, \ldots \tag{160}$$

och de tillåtna vågtalen är alltså

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \{ n_x \mathbf{i} + n_y \mathbf{j} + n_z \mathbf{k} \} \tag{161}$$

Om vi nu betraktar vågtalen k som en 3-dimensionell rymd (känd som k-**rymden** eller **vågvektorrymden** eller **Fourier-rymden** eller **reciproka** rymden) kan vi beräkna hur många vågtal som ryms i en viss volym.



Man kan se resultatet genast om man ritar ut de tillåtna vågtalen i ett k_x, k_y-diagram:

Vi ser att tätheten av kvanttillstånd i vågvektorrummet är

$$\frac{1}{(\frac{2\pi}{L})^3} \tag{162}$$

Antalet kvanttillstånd i ett volymelement d^3k är alltså

$$\frac{d^3k}{(\frac{2\pi}{L})^3} = L^3\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = V\frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tag{163}$$

Detta är tillståndstätheten i tre dimensioner!

Om man använder den kvantmekaniska definitionen för rörelsemängd $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ kan detta alternativt skrivas

$$\frac{d^3k}{(\frac{2\pi}{L})^3} = L^3\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = V\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = V\frac{d^3p}{h^3} \tag{164}$$

Notera att trots att vi gjorde härledningen för en kub, kunde man väl generalisera det för en godtycklig form genom att betrakta ett antal allt mindre rätblock som följer den godtyckliga formen. Det slutliga resultatet skulle i varje fall uppenbart bli det samma.

V.2.3.2. Fria energin

Vi har alltså från tidigare

$$F = -Nk_BT \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_r e^{-\epsilon_r/k_BT} \right\} \tag{165}$$

men ser nu på fallet där

$$\epsilon_r = \epsilon_{\mathbf{p}} + \epsilon_r^{int} \tag{166}$$

där

$$\epsilon_{\mathbf{p}} : \text{molekylens totala kinetiska energi} \tag{167}$$

$$\epsilon_r^{int} : \text{molekylens interna rotations och vibrationsenergi} \tag{168}$$

Alltså fås

$$\sum_r e^{-\epsilon_r/k_BT} = \sum_{\mathbf{p}} e^{-\epsilon_{\mathbf{p}}/k_BT} \sum_r e^{-\epsilon_{int}^r/k_BT} \tag{169}$$

Vi definierar partitionsfunktionen för de inre frihetsgraderna

$$Z_{int} \equiv \sum_r e^{-\epsilon_{int}^r/k_BT} \tag{170}$$

och kan skriva detta som

$$F = -Nk_BT \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_{\mathbf{p}} e^{-\epsilon_{\mathbf{p}}/k_BT} Z_{int} \right\} \tag{171}$$

$$= F_{tr} + F_{int} \tag{172}$$

där

$$F_{tr} \equiv -Nk_BT \ln \left\{ \frac{e}{N} \sum_{\mathbf{p}} e^{-\epsilon_{\mathbf{p}}/k_BT} \right\} \tag{173}$$

och

$$\boxed{F_{int} \equiv -Nk_BT \ln Z_{int}} \tag{174}$$

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

$$\sum_{\mathbf{p}} \tag{175}$$

med en integral:

$$\int \underbrace{\frac{d^3p d^3r}{h^3}}_{\frac{1}{h^3}\text{: tillståndstäthet i fasrymden}} = V \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \tag{176}$$

där vi använt oss av tillståndstätheten som härleddes ovan.

Alltså fås

$$F_{tr} = -Nk_BT \ln \frac{e}{N} \underbrace{\int d^3r}_{V} \underbrace{\int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_BT}}_{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi mk_BT)^{3/2}} \tag{177}$$

och därmed

$$\boxed{F_{tr} = -Nk_BT \ln \left\{ \frac{eV}{N} \left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \right\}} \tag{178}$$

V.2.4. Inre energi

$$E = F + TS = F_{tr} + F_{int} + T\left[-(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T})_V - (\frac{\partial F_{int}}{\partial T})_V\right] \tag{179}$$

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

$$E = F_{tr} - T(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T})_V + F_{int} - T(\frac{dF_{int}}{dT}) \tag{180}$$

$$F_{tr} = -Nk_BT\ln\left\{\frac{eV}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right\} \tag{181}$$

$$(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T})_V = -Nk_B\ln\left\{\frac{eV}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right\} - Nk_BT\frac{1}{\frac{eV}{N}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}}\frac{eV}{N}\frac{3}{2}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \tag{182}$$

som efter alla förkortningar ger

$$(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T})_V = -Nk_B \ln \left\{ \frac{eV}{N} \left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right\} - Nk_B\frac{3}{2} \tag{183}$$

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

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT + F_{int} - T(\frac{dF_{int}}{dT}) \tag{184}$$

V.2.5. Specifikt värme

Med denna ekvation för E fås också

$$C_V = (\frac{\partial E}{\partial T})_V = \frac{3}{2}Nk_B + \frac{dF_{int}}{dT} - (\frac{dF_{int}}{dT}) - T(\frac{d^2F_{int}}{dT^2}) \tag{185}$$

$$\boxed{C_V = \frac{3Nk_B}{2} - T\frac{d^2F_{int}}{dT^2}} \tag{186}$$

Alltså molekylernas inre frihetsgrader bidrar till det specifika värmet.

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

$$H = E + PV = E + Nk_BT \rightarrow C_P = C_V + Nk_B \tag{187}$$

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

V.2.6. Idealgasens entropi

$$S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T})_V - (\frac{\partial F_{int}}{\partial T}) \tag{188}$$

$$= -(\frac{\partial F_{tr}}{\partial T})_V + S_{int} \tag{189}$$

$$F_{tr} = -Nk_BT \ln \frac{eV}{N}(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3/2} \tag{190}$$

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

$$S = S_{int} + Nk_B \ln \frac{eV}{N}(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2})^{3/2} + \frac{3}{2}Nk_B \tag{191}$$

Genom att dela upp logaritmen i lämpligt valda delar fås

$$= S_{int} + Nk_B \left\{ \underbrace{\ln e}_{1} + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \frac{3}{2} + \frac{3}{2}\ln \frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \right\} \tag{192}$$

och därmed

$$\boxed{S = S_{int} + Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \right\} + Nk_B \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk_B \ln T} \tag{193}$$

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

Notera att $S \not\to 0$ då $T \to 0$ 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. 176, antog vi att $kT >> \varepsilon$. Men nära 0 K gäller detta givetvis inte.

V.2.7. 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).

$$PV = Nk_BT \Longrightarrow \frac{V}{N} = \frac{k_BT}{P} \tag{194}$$

$$\frac{S_{\text{ånga}}}{Nk_B} = \frac{S_{int}}{Nk_B} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2}\ln\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} + \underbrace{\ln k_BT}_{=\ln k_B + \ln T} - \ln P + \frac{3}{2}\ln T \tag{195}$$

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

$$\ln P = -\frac{S_{\text{ånga}}}{Nk} + \frac{5}{2} + \frac{5}{2}\ln T + \ln(k_B^{5/2}(\frac{m}{2\pi\hbar^2})^{3/2}) \tag{196}$$

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

$$\frac{S_{\text{ånga}}}{N} - \frac{S_{\text{vatten}}}{N} = \frac{l}{T} \quad l = \text{latent värme per partikel} \tag{197}$$

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

$$\frac{S_{\text{ånga}}}{N} \approx \frac{l}{T}; \tag{198}$$

och därmed

$$\boxed{\ln P \simeq -\frac{l}{kT} + \frac{5}{2} + \frac{5}{2}\ln T + \ln k_B^{5/2}(\frac{m}{2\pi\hbar^2})^{3/2}} \tag{199}$$

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

V.3. Monatomära idealgaser

Den allmänna formeln för en idealgas fria energi är

$$F = F_{tr} + F_{int} \tag{200}$$

$$F_{tr} = -Nk_BT \ln\{\frac{eV}{N}(\frac{mk_BT}{2n\hbar^2})^{3/2}\} \tag{201}$$

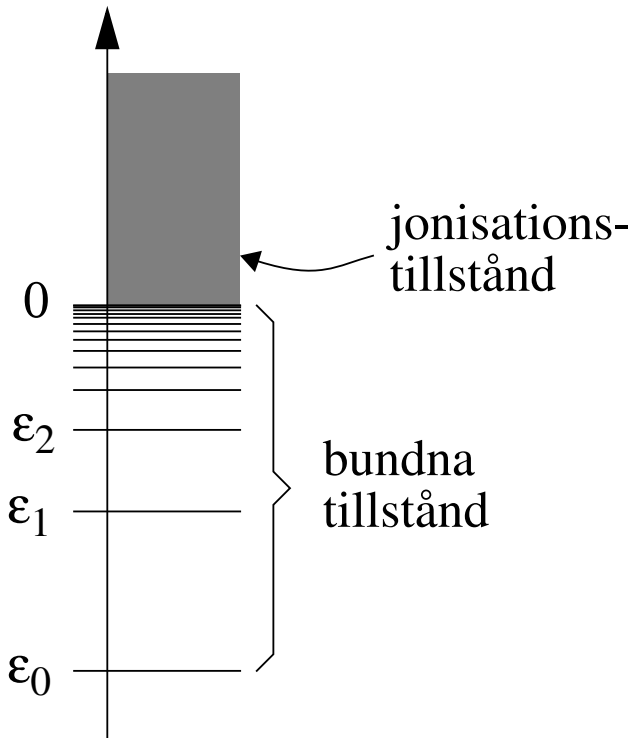
$$F_{int} = -Nk_BT \ln\{\underbrace{\sum_r e^{-\epsilon_{int}^r/k_BT}}_{Z_{int}}\} \tag{202}$$

$$Z_{int} = \sum_k e^{-\epsilon_k^{int}/k_BT} \tag{203}$$

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

$$Z_{int} = \sum_k g_k e^{-\epsilon_k/k_BT} \tag{204}$$

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.

$$n_k = \frac{1}{Z} e^{-\epsilon_k / k_B T} \tag{205}$$

$$n_k << 1 \rightarrow k_B T << \epsilon_k \tag{206}$$

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

$$\text{rumstemperatur} \ \sim 300\text{K} \sim \frac{1}{40}\text{eV} \tag{207}$$

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

$$\tilde{Z}_{int} \simeq e^{-\epsilon_0' / k_B T} \tag{208}$$

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

$$\tilde{Z}_{int} = 1 \tag{209}$$

och

$$F_{int} = -N k_B T \ln \tilde{Z}_{int} = 0 \tag{210}$$

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

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B \quad \text{och} \quad C_P = \frac{5}{2} N k_B; \tag{211}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} \simeq 1.67 \tag{212}$$

V.4. Polyatomära idealgaser

Även polyatomära molekyler kan anses utgöra idealgaser, i approximationen att molekylerna inte alls växelverkar sinsemellan (trots att de nog kan ha starka inbördes växelverkingnar som håller molekylen ihop).

Fysikaliskt (kemikaliskt) sätt är det helt rimligt att behandla ett sådant system: en massa molekyler har nämligen starka kovalenta kemiska bindningar som håller molekylen ihop. Men alla elektroner är bundna till dessa bindningar, så den resterande växelverkningen utanför molekylen är ofta faktiskt storleksordningar svagare.

• Speciellt om molekylen är opolär: då kvarstår bara van der Waal's växelverkningar (inducerade dipol-dipol- växelverkningar, även kallade dispersionsväxelverkan) som är mycket svaga.

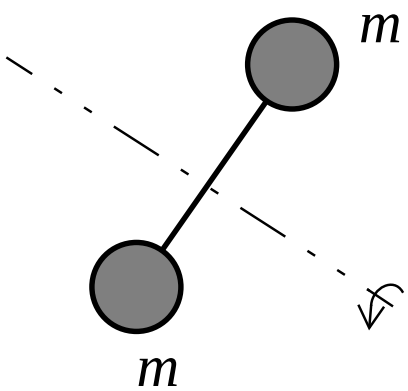
Dissociationsenergin för typiska (kovalent bundna) diatomära molekyler är av storleksordningen 1 - 10 eV eller $10^4 - 10^5$ K och är således av samma storleksordning som de elektroniska excitationsenergierna. Den termodynamiska beskrivningen av diatomära gaser kan därför antas vara korrekt vid rumstemperatur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

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_{vib} + \epsilon_{rot}. \tag{213}$$

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

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, ... \tag{214}$$

impulsmomentet är kvantiserat!

Den inre molekylära partitionsfunktionen Z_{int} är nu

$$Z = \sum_k e^{-\epsilon_k^{int}/k_B T} = e^{-\epsilon_0/k_B T} \sum_k e^{-\epsilon_k^{rot}/k_B T} \sum_{k'} e^{-\epsilon_{k'}^{vib}/k_B T} \tag{215}$$

$$= e^{-\epsilon_0/k_BT} Z_{rot} Z_{vib} \tag{216}$$

Nu vet vi vad rotationsnivåerna är, och kan direkt skriva

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\hbar^2 l(l+1)/2Ik_BT} \tag{217}$$

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

$$l_z = -\hbar l, -\hbar(l-1), ...\hbar l \tag{218}$$

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

$$\tilde{Z}_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+\frac{1}{2})/k_BT} \tag{219}$$

Den fria energin är

$$F = F_{tr} + F_{int} \tag{220}$$

$$F_{int} = -Nk_BT \ln Z_{int} \tag{221}$$

$$= -Nk_BT \ln Z_{rot} \cdot Z_{vib} \tag{222}$$

$$= -Nk_BT \ln Z_{rot} - Nk_BT \ln Z_{vib} \tag{223}$$

$$= F_{rot} + F_{vib} \tag{224}$$

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

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B + C_V^{rot} + C_V^{vib} \tag{225}$$

där vi definierat

$$C_V^{rot} = -T\frac{d^2F_{rot}}{dT^2} \tag{226}$$

$$C_V^{vib} = -T\frac{d^2F_{vib}}{dT^2} \tag{227}$$

V.4.1. Beräkning av rotationspartitionsfunktionen

Vi vill nu beräkna

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\hbar^2 l(l+1)/2Ik_BT} \tag{228}$$

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

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} = \frac{\hbar^2}{mR^2k_B} \tag{229}$$

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**:

$$Z_{rot} \approx \int_0^\infty dl(2l+1)e^{-l(l+1)\theta_r/T} \tag{230}$$

$$= \int_0^\infty dl \frac{d}{dl} e^{-l(l+1)\theta_r/T}(-\frac{T}{\theta_r}) \tag{231}$$

$$= -\frac{T}{\theta_r} \Big/_0^\infty e^{-l(l+1)\theta_r/T} \tag{232}$$

$$= \frac{T}{\theta_r} \tag{233}$$

Därmed fås

$$F_{rot} = -Nk_BT \ln Z_{rot} = -Nk_BT \ln \frac{T}{\theta_r} \tag{234}$$

och

$$C_{rot} = -T\frac{d^2F_{rot}}{dT^2} = Nk_BT \underbrace{\frac{d^2}{dT^2}T\ln\frac{T}{\theta_r}}_{\underbrace{\frac{d}{dT}\left[\ln\frac{T}{\theta_r} + \underbrace{T\frac{\theta_r}{T}\frac{1}{\theta_r}}_{=1}\right]}_{\frac{\theta_r}{T}\frac{1}{\theta_r}}} \tag{235}$$

$$= Nk_B \tag{236}$$

$$C_{rot} = Nk_B; \quad \text{jämför med} \quad C_{tr} = \frac{3}{2}Nk_B \tag{237}$$

$C_v^{rot} = C_{rot}/N = k_B$: 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:

$$Z_{rot} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)\theta_r/T} \tag{238}$$

$$\simeq 1 + 3e^{-2\theta_r/T} \tag{239}$$

$$F_{rot} \simeq -Nk_BT \underbrace{\ln[1 + 3e^{-2\theta_r/T}]}_{\simeq 3e^{-2\theta_r/T}} \tag{240}$$

$$= -3Nk_BTe^{-2\theta_r/T} \tag{241}$$

och därmed

$$C_V = -T\frac{d^2F_{rot}}{dT^2} = 3Nk_BT \underbrace{\frac{d^2}{dT^2}Te^{-2\theta_r/T}}_{\underbrace{\frac{d}{dT}\left(e^{-2\theta_r/T} + Te^{-2\theta_r/T}\left(\frac{2\theta_r}{T^2}\right)\right)}_{\underbrace{\frac{d}{dT}\left(1+\frac{2\theta_r}{T}\right)e^{-2\theta_r/T}}_{\underbrace{\left[-\frac{2\theta_r}{T^2} + \left(1+\frac{2\theta_r}{T}\right)\frac{2\theta_r}{T^2}\right]e^{-2\theta_r/T}}_{\frac{2^2\theta_r^2}{T^3}e^{-2\theta_r/T}}}}} \tag{242}$$

så

$$C_V = 3Nk_B\left(\frac{2\theta_r}{T}\right)^2 e^{-2\theta_r/T} \tag{243}$$

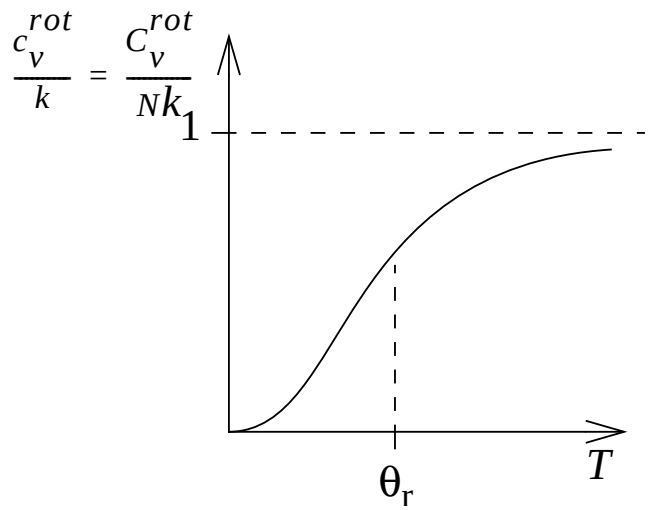
och då $\theta_r \equiv \hbar^2/2Ik_B$ fås

$$= 3Nk_B \left(\frac{2\hbar^2}{2Ik_BT}\right)^2 e^{-2\theta_r/T} \tag{244}$$

$$= 3Nk_B \left(\frac{\hbar^2}{Ik_BT}\right)^2 e^{-\hbar^2/Ik_BT} \tag{245}$$

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

$$C_V^{rot} \longrightarrow 0 \text{ då } T \to 0 \tag{246}$$



.

V.4.2. Vibrationspartitionsfunktionen

Nu beräknar vi motsvarande vibrationernas kontribution till värmekapaciteten.

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+\frac{1}{2})/k_BT} \tag{247}$$

$$= e^{-\hbar\omega/2k_BT} \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega n/k_BT}}_{\underbrace{\text{geometrisk serie :}}_{= \frac{1}{1-e^{-\hbar\omega/k_BT}}}} \tag{248}$$

$$= \frac{1}{e^{\hbar\omega/2k_BT}} \frac{1}{1-e^{-\hbar\omega/k_BT}} \tag{249}$$

$$= \frac{1}{e^{\hbar\omega/2k_BT} - e^{-\hbar\omega/2k_BT}} \tag{250}$$

$$= \frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} \tag{251}$$

och därmed

$$F_{vib} = -Nk_BT \ln \frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} \tag{252}$$

och vidare

$$C_V^{vib} = -T\frac{d^2F_{vib}}{dT^2} \tag{253}$$

$$= Nk_BT\frac{d}{dT}\left\{\left[\frac{d}{dT}T\right]\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} + \underbrace{T\left[\frac{d}{dT}\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}\right]}_{\equiv A}\right\} \tag{254}$$

$$= Nk_BT\frac{d}{dT}\left\{\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} + T2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})\frac{d}{dT}\left[\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}\right]\right\} \tag{255}$$

$$= Nk_BT\frac{d}{dT}\left\{\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} + T2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})\frac{-1}{2^2\sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}2\cosh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})(-\frac{\hbar\omega}{2k_BT^2})\right\} \tag{256}$$

$$= Nk_BT\frac{d}{dT}\left\{\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} + \underbrace{\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\coth(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}_{\equiv B}\right\} \tag{257}$$

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

$$\frac{d}{dT}\ln\frac{1}{2\sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} = \frac{1}{T}\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\coth(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}) \tag{258}$$

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

$$C_V = Nk_BT\left\{\frac{\hbar\omega}{2k_BT^2}\coth(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}) - \frac{\hbar\omega}{2k_BT^2}\coth(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}). + \frac{\hbar\omega}{2k_BT}\frac{-1}{\sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})}\frac{-\hbar\omega}{2k_BT^2}\right\} \tag{259}$$

$$= Nk_B(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})^2\frac{1}{\sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} \tag{260}$$

Alltså är värmekapaciteten från vibrationsmoderna per molekyl

$$c_v^{vib} = k_B \frac{(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})^2}{\sinh^2(\frac{\hbar\omega}{2k_BT})} \tag{261}$$

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

$$\text{Då} \quad T << \frac{\hbar\omega}{2k_B} \quad \text{är} \quad \sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}) \approx e^{\frac{\hbar\omega}{2k_BT}} \Longrightarrow c_v^{vib} \longrightarrow 0 \tag{262}$$

$$\text{Då} \quad T >> \frac{\hbar\omega}{2k_B} \quad \text{är} \quad \sinh(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}) \approx \frac{\hbar\omega}{2k_BT} \Longrightarrow c_v^{vib} \longrightarrow k_B \tag{263}$$

Vi definierar

$$\frac{\hbar\omega}{2k_B} \equiv \theta_{vib} \tag{264}$$

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

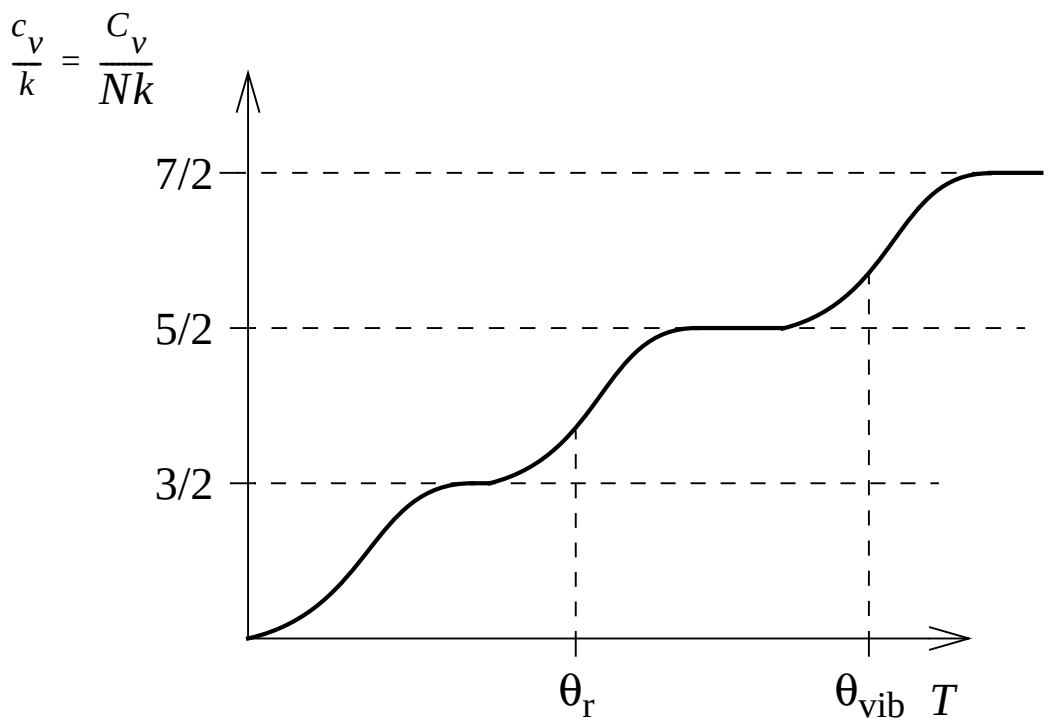
molek.	vibrationsenergi $\hbar\omega/k_B$
H_2	6100 K
N_2	3340 K
O_2	2230 K
NO	2690 K
HCl	4140 K

V.4.3. Hela värmekapaciteten

Alltså ser vi sammanfattningsvis att hela värmekapaciteten är

$$c_v^{tot} = \frac{3}{2}k_B + c_v^{rot} + c_v^{vib} \rightarrow (\frac{3}{2} + 1 + 1)k_B = 7/2k_B \text{ vid höga temperaturer} \tag{265}$$

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:



(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

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + k_B}{c_v} \tag{266}$$

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

$$\gamma(\text{rumstemperatur, monatomär molekyl}) = \frac{\frac{3}{2}k_B + k_B}{\frac{3}{2}k_B} = \frac{5}{3} \approx 1.666... \tag{267}$$

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

$$\gamma(\text{rumstemperatur, diatomär molekyl}) = \frac{\frac{5}{2}k_B + k_B}{\frac{5}{2}k_B} = \frac{7}{5} = 1.4 \tag{268}$$

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!

V.5. Ekvipartitionsprincipen

V.5.1. Härledning av ekvipartitionsprincipen

Betrakta en frihetsgrad för vilken energin är en kvadratisk funktion av koordinaten som beskriver frihetsgraden:

$$\epsilon = ax^2 \tag{269}$$

Denna form är mycket vanlig, praktiska exempel är bl.a.

$$\epsilon_{tr} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}; \epsilon_{vib} = \frac{1}{2}kx^2; \epsilon_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 \tag{270}$$

Motsvarande klassiska partitionsfunktion är

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2/k_B T} \tag{271}$$

Vi gör ett variabelbyte:

$$\frac{x^2}{T} = y^2 \Leftrightarrow y = \frac{x}{\sqrt{T}} \Rightarrow dx = \sqrt{T}dy \tag{272}$$

och får

$$Z = \sqrt{T}\int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-ay^2/k_B} \tag{273}$$

Integralen är en temperaturoberoende konstant $\equiv C$, varav följer att

$$Z = C\sqrt{T} \tag{274}$$

$$F = -Nk_BT\ln C\sqrt{T} \tag{275}$$

och därmed

$$C_V = -T\frac{d^2F}{dT^2} = TNk_B \underbrace{\frac{d^2}{dT^2}T\ln C\sqrt{T}}_{\frac{d}{dT}\left(\ln C\sqrt{T} + T\frac{1}{C\sqrt{T}}C\frac{1}{2}T^{-1/2}\right) = \underbrace{\frac{d}{dT}\left(\ln C\sqrt{T} + \frac{1}{2}\right)}_{\frac{1}{C\sqrt{T}}C\frac{1}{2}T^{-1/2} = \frac{1}{2T}}} \tag{276}$$

$$C_V = \frac{1}{2}Nk_B. \tag{277}$$

Då enligt definitionen

$$C_V = (\frac{\partial E}{\partial T})_V \tag{278}$$

leder detta direkt till att energibidraget per frihetsgrad och molekyl är

$$\frac{1}{2}k_B T \tag{279}$$

V.5.2. Följder av ekvipartitionsprincipen

Resultatet ovan kallas **ekvipartitionsprincipen** och kan uttryckas i formen

> Varje molekylär frihetsgrad vars energi ger ett kvadratiskt bidrag till energin, bidrar med $\frac{1}{2}k_BT$ till en idealgas inre energi per molekyl.

Vi såg i förra kapitlet att värmekapaciteten tenderade att öka med temperaturen i steg på $\frac{1}{2}k_B$, i enlighet med när rotations- och vibrationsfrihetsgraderna 'aktiverades'. Denna observation får nu en naturlig förklaring ur ekvipartitionsteoremet.

Men härledning av lagen som gjordes ovan var helt klassisk. I den klassiska mekaniken förekommer inga kvantiserade energinivåer, och därmed förutspår ekivipartitionstemperaturen att detta skulle gälla vid $alla$ temperaturer. Men i förra stycket såg vi hur kvantisering leder till att frihetsgraderna aktiveras enbart vid sådana temperaturer för vilkaa $k_BT \gg \Delta E$ där ΔE är den typiska magnituden på de kvantiserade energinivåernas skillnad. Oförmågan att förklara detta var historiskt sett en av de första av den klassiska mekanikens tillkortakommanden.

För att korrigera detta kan man uttrycka lagen i formen

Varje molekylär frihetsgrad vars energi ger ett kvadratiskt bidrag till energin, bidrar *vid tillräckligt höga temperaturer* med $\frac{1}{2}k_BT$ till en idealgas inre energi per molekyl.

vilket dock kräver vetskap om vad "tillräckligt hög" innebär från fall till fall.

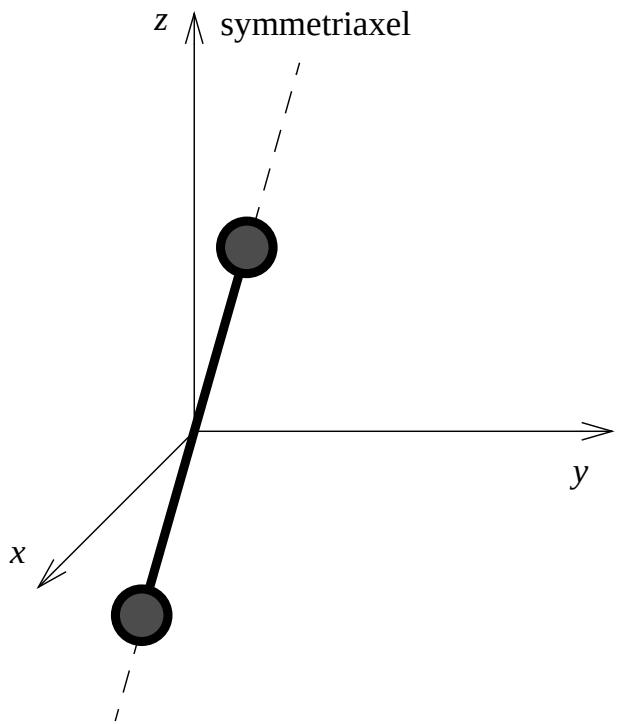
Vi ser nu på hur de olika frihetsgraderna uppkommer.

En molekyl som rör sig i 3 dimensioner har 3 translationsfrihetsgrader: rörelse i x-, y-, och z-riktningarna. Härav följer att

$$E_{transl.}/N = 3 \times \frac{1}{2}k_BT = \frac{3}{2}k_BT \tag{280}$$

och därmed

$$C_{v,transl.} = \frac{3}{2}k_B \tag{281}$$



En diatomär molekyls orientering kan fastställas med hjälp av två vinkelvariabler som anger symmetriaxelns riktning. Rotation kring symmetriaxeln kan inte iakttas!

Därigenom är två frihetsgrader associerade med rotationen: två vinkelrätt mot varandra och mot symmetriaxeln stående rotationsaxlar.

$$E_{rot}/N = 2 \times \frac{1}{2} k_B T = k_B T \tag{282}$$

och

$$C_{v,rot} = k_B \tag{283}$$

vilket är konsistent med resultatet vi fick med explicit beräkning ovan.

En polyatomär molekyl som inte har axialsymmetri har 3 rotationsfrihetsgrader och

$$E_{rot}/N = \frac{3}{2} k_B T; \tag{284}$$

$$C_{v,rot} = \frac{3}{2}k_B. \tag{285}$$

Vibrationsrörelse i en diatomär molekyl har två frihetsgrader: rörelsen sker blott i en riktning men den omfattar både kinetisk energi och potentialenergi. Härav följer att

$$E_{vib}/N = 2 \times \frac{1}{2}k_B T = k_B T \tag{286}$$

och att

$$C_{vib} = k_B \tag{287}$$

Därmed får vi för en diatomär molekyls inre energi vid höga temperaturer

$$E_{diat}/N = \frac{3}{2}k_B T + k_B T + k_B T = \frac{7}{2}k_B T \tag{288}$$

vilket är konsistent med resultatet som härleddes i förra kapitlet!

Polyatomära molekyler kan ha många olika vibrationsfrihetsgrader. Om det totala antalet rotations-

och vibrationsfrihetsgrader är f gäller att

$$E_{polyat}/N = \frac{3}{2}k_BT + f\frac{k_BT}{2} = (\frac{3+f}{2})k_BT, \tag{289}$$

och därmed

$$C_v = \frac{3+f}{2}k_B, \tag{290}$$

$$C_p = \frac{3+f}{2}k_B + k_B = \frac{5+f}{2}k_B, \tag{291}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5+f}{3+f}, \tag{292}$$

För monatomära gaser äf $f = 0$ och vi har det från tidigare bekanta resultatet

$$\gamma_{monat} = \frac{5}{3} = 1.66. \tag{293}$$

För polyatomära molekyler ser man från ekv. 292 direkt att

$$\gamma \longrightarrow 1 \text{ då } f \rightarrow \infty \tag{294}$$

och därmed gäller alltid för idealgaser

$$\frac{5}{3} > \gamma > 1 \tag{295}$$

Nedan är några experimentella värden:

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
HS	1.3
H_2O	1.32
NH_4	1.31
CO_2	1.30

Ekvipartitionsteoremet förutspådde ju att

$$\gamma_{diat}: \quad f = 4 \tag{296}$$

$$\gamma = \frac{5+4}{3+4} = \frac{9}{7} = 1.28... \tag{297}$$

Vi ser alltså att detta *inte* stämmer bra, det är först de triatomära molekylerna som har $\gamma \approx 1.3$. Men från förra kapitlet vet vi orsaken: vibrationsfrihetsgraderna har ännu inte aktiverats vid rumstemperatur!