

Kinetisk gasteori; Statistisk mekanikk

[YF 18; LHL 14, 17.11; HS 9]

Antagelser (kinetisk gasteori) [YF 18.3; LHL 14.1; HS 9.1]

- Lav tetthet,  $V_{\text{molekyl}} \ll V/N = \text{tilgjengelig vol. pr partikkel}$
- OK ved normale betingelser:

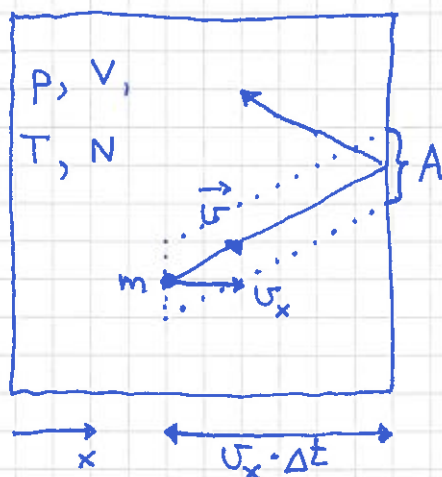
$$V_{\text{molekyl}} \sim (3 \text{ \AA})^3$$

$$V/N \sim k_B T / p \approx (1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 / 10^5) \text{ m}^3 \sim (35 \text{ \AA})^3$$

- Elastiske kollisjoner
- Isotrope forhold: Likt i alle retninger

Mikroskopisk tolkning av p og T [YF 18.3; LHL 14.1; HS 9.1]

Boks med ideell gass:



Trykk mot del av veggen med areal  $A$ :  $p = F_x / A$

Newtons 2. lov:  $F_x = \Delta P_x / \Delta t$

der  $\Delta P_x = \text{impuls overført til } A \text{ i løpet av tiden } \Delta t.$

Impuls overført til veggen pr molekyl som kolliderer med veggen:

$$2 \cdot m u_x \quad (m = \text{molekylmassen})$$

Antall molekyler som treffer A i løpet av  $\Delta t$ :

(93)

$$\underbrace{\frac{1}{2} N} \cdot \underbrace{\frac{A \cdot v_x \Delta t}{V}}$$

= de som har  $v_x > 0$

= andel av molekylene som treffer A i løpet av  $\Delta t$

( $A \cdot v_x \Delta t$  = volum av stiple parallelepiped)

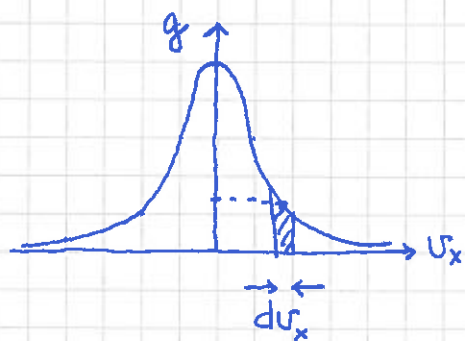
⇒ Total impuls overført til A (veggen) fra gassen i løpet av  $\Delta t$ :

$$\Delta P_x = 2m v_x \cdot \frac{1}{2} N \cdot A \cdot v_x \Delta t / V$$

⇒ Trykket mot A, og dermed trykket i gassen, blir:

$$p = N m v_x^2 / V$$

Har så langt antatt samme  $v_x$  for alle molekylene. Stemmer ikke; molekylene har en fordeling av hastigheter, som pga isotropi må være symmetrisk (for  $\vec{v}$  og komponentene  $v_x, v_y$  og  $v_z$ ):



$g(v_x) dv_x$  = andel molekyler med x-komp. av  $\vec{v}$  i  $(v_x, v_x + dv_x)$  (= skravert areal)

En gitt partikkel må ha en eller annen verdi av  $v_x$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = 1 \quad \left( \begin{array}{l} \text{dvs sannsynlighetsfordelingen} \\ g(v_x) \text{ må være normert} \end{array} \right)$$

Vi kan uten videre slå fast: [ $\langle \dots \rangle$  = midde(verdi av ...)]

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x g(v_x) dv_x = 0$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 g(v_x) dv_x > 0$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (\text{pga isotropi})$$

Dermed:

(94)

$$\text{Trykket i gassen: } p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle K \rangle$$

der  $\langle K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle =$  midlere kinetisk energi pr molekyl

Samtidig har vi  $p = Nk_B T / V$ , ideell gass tilstandsligning.

$$\Rightarrow \boxed{\frac{2}{3} \langle K \rangle = k_B T}; \quad \langle K \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Dvs:  $T$  er et mål på molekylene's midlere kinetiske energi.

For enatomige gasser (f.eks. edelgasser som He, Ne etc.), som kan betraktes som punktpartikler uten gjensidig vekselvirkning, dvs ideell gass, er det ikke andre bidrag til indre energi enn atomenes kin. energi:

$$U = N \langle K \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\Rightarrow C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R$$

(se s. 81)

$$c_{vm} = C_V / n = \frac{3}{2} R$$

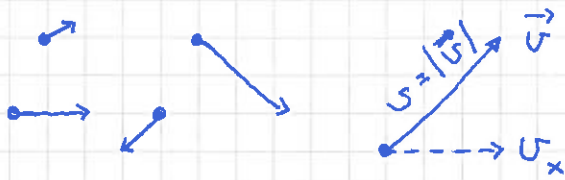
Som stemmer bra med eksperimenter.

For toatomige molekyler er det ikke fullt så enkelt; vi kommer straks tilbake til det.

# Maxwells hastighetsfordeling

[YF 18.5; LHL 14.3; HS 9.2.1]

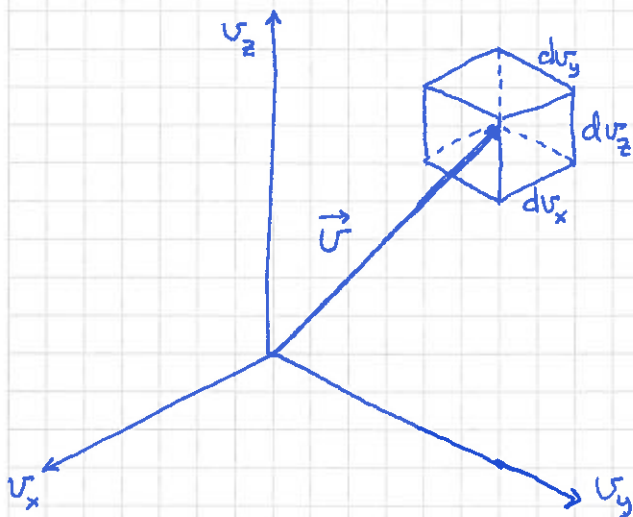
(95)



$g(v_x) dv_x =$  sanns. for x-komp. av  $\vec{v}$  i  $(v_x, v_x + dv_x)$

$F(\vec{v}) d^3v =$  " " " hastighet i  $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$

$f(v) dv =$  " " " "fart" ( $|\vec{v}|$ ) i  $(v, v + dv)$



$F(\vec{v}) d^3v = F(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$   
 $=$  sanns. for hastighet  
i boksen med volum  
 $d^3v = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$

Antagelser:

- ① Isotropi. Da er  $g(v_x) = g(-v_x)$  (uavh. av fortegn, som allerede fastslått s. 93) og  $F(\vec{v}) = F(v)$  (uavh. av retningen på  $\vec{v}$ , kun avh. av  $v = |\vec{v}|$ ).
- ② Uavhengige komponenter  $v_x, v_y, v_z$ . Drs: Hvis du måler  $v_x$  for en partikkel, kan du ikke bruke resultatet til å si noe om  $v_y$  og  $v_z$ .



$$\textcircled{1} + \textcircled{2} \Rightarrow F(v) d^3v = [g(v_x)dv_x] \cdot [g(v_y)dv_y] \cdot [g(v_z)dv_z] \quad \textcircled{96}$$

dvs:

$$F(v) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z)$$

[Analogt eksempel: Sanns. for å slå 3 6-ere med 3 terninger =  $\frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6}$ ]

Ta ln på begge sider:

$$\ln F(v) = \ln g(v_x) + \ln g(v_y) + \ln g(v_z)$$

Siden  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ , er det her ikke mange mulige funksjoner  $g$  som kan oppfylle denne ligningen. Det er faktisk bare en eneste mulighet:

$$\ln g(v_x) = a - bv_x^2$$

[Høyre side blir da:  $3a - b(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = 3a - bv^2$ , dvs en funksjon av  $v$ , som vi skulle ha, siden venstre side er en funksjon av  $v$ .]

Dermed:

$$g(v_x) = e^a \cdot e^{-bv_x^2}$$

Eliminerer / Fastlegger konstanten  $e^a$  med normeringskravet:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} g(v_x) dv_x = e^a \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bv_x^2} dv_x$$

Triks for å bestemme dette integralet:

$$I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy$$

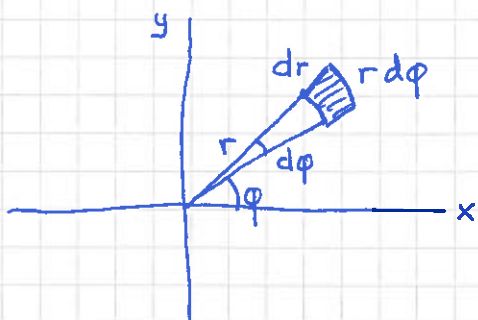
$$\Rightarrow I_0^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-b(x^2+y^2)} dx dy$$

Geometrisk kan dette dobbeltintegralet oppfattes som volumet

mellom xy-planet og flaten  $z = \exp(-b(x^2+y^2))$ .

Vi kan like gjerne bruke polarkoordinater  $r, \varphi$ .

Da er  $x^2+y^2 = r^2$ , og flateelementet blir  $dr \cdot r d\varphi$  istedetfor  $dx \cdot dy$ :



For å dekke hele xy-planet, må vi la  $r$  gå fra 0 til  $\infty$  og  $\varphi$  fra 0 til  $2\pi$ .

$$\begin{aligned} \Rightarrow I_0^2 &= \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-br^2} \cdot dr \cdot r d\varphi \\ &= \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \underbrace{\int_0^\infty r e^{-br^2} dr}_{= \int_0^\infty -\frac{1}{2b} e^{-br^2} = \frac{1}{2b}} = 2\pi \cdot \frac{1}{2b} = \frac{\pi}{b} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow I_0 = \sqrt{\pi/b}$$

$$\Rightarrow 1 = e^a \int_{-\infty}^\infty e^{-bv_x^2} dv_x = e^a \cdot \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

$$\Rightarrow \underline{e^a = \sqrt{\frac{b}{\pi}}}$$

Fra s93,94 :  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \cdot \frac{2 \langle K \rangle}{m} = \frac{k_B T}{m}$ ,

som vi kan bruke til å fastlegge  $b$ :

$$\frac{k_B T}{m} = \langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^\infty v_x^2 g(v_x) dv_x = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \int_{-\infty}^\infty v_x^2 e^{-bv_x^2} dv_x$$

Triks for å bestemme dette integralet:

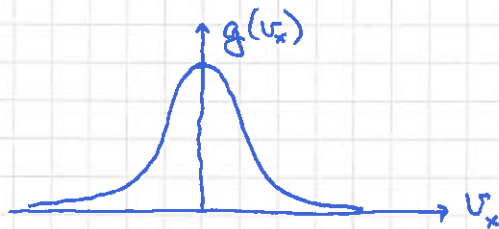
(98)

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-bx^2} dx = -\frac{d}{db} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx \right\}$$
$$= -\frac{d}{db} I_0 = -\frac{d}{db} \sqrt{\frac{\pi}{b}} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} b^{-3/2}$$

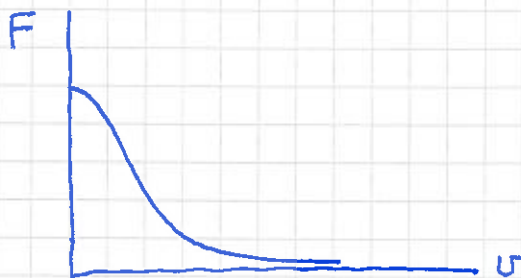
$$\Rightarrow \frac{k_B T}{m} = \sqrt{\frac{b}{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \cdot b^{-3/2} \quad \Rightarrow \quad \underline{b = \frac{m}{2k_B T}}$$

Dermed har vi Maxwells hastighetsfordeling, for komponentene  $v_x, v_y, v_z$ , for hastigheten  $\vec{v}$ , og for  $v = |\vec{v}|$ :

$$g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T}$$



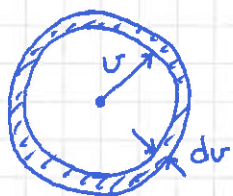
$$F(v) = g(v_x) g(v_y) g(v_z) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$



Fartfordelingen  $f(v)$  bestemmes fra hastighetsfordelingen

$F(\vec{v}) \stackrel{\text{isotropi!}}{=} F(v)$  ved å summere (integrere!) over alle mulige retninger:

$$f(v)dv = \text{andel molekylar med } |\vec{v}| \text{ i } (v, v+dv)$$



kuleskall med radius  $r$  og tykkelse  $dr$ , dens volum  $4\pi r^2 \cdot dr$

$$F(v)d^3v = \text{andel molekylar med } \vec{v} \text{ i } (\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$$

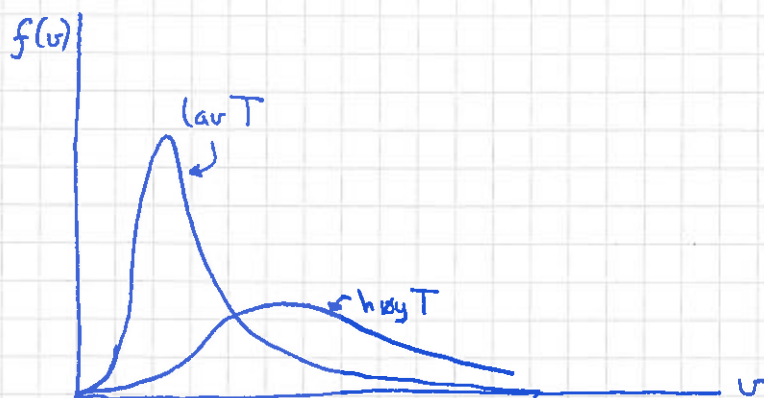


$d^3v =$  liten del av kuleskallet ovenfor

Vi ser at hvis vi summerer (integrerer)  $F(v)d^3v$  over alle mulige retninger, så må vi få  $F(v) \cdot \text{kuleskallvolumet} = F(v) \cdot 4\pi v^2 dv$ , og dette må være andelen molekylar med  $|\vec{v}|$  mellom  $v$  og  $v+dv$ :

$$\Rightarrow F(v) \cdot 4\pi v^2 dv = f(v) \cdot dv$$

$$\Rightarrow f(v) = 4\pi v^2 F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T}$$





## Eksempler:

(100)

- $\langle v_x \rangle = 0$  (pga symmetri)
- $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle = 3k_B T/m$   
 $\Rightarrow v_{\text{rms}} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T/m}$  ("root mean square")

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv$$

$$\int_0^{\infty} v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv = -\frac{d}{db} \int_0^{\infty} v e^{-bv^2} dv \quad (b = m/2k_B T)$$

$$= -\frac{d}{db} \left\{ \int_0^{\infty} -\frac{1}{2b} e^{-bv^2} \right\} = -\frac{d}{db} \left( \frac{1}{2b} \right) = \frac{1}{2b^2} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2$$

$$\Rightarrow \langle v \rangle = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot 2 \cdot \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2 = \dots = \sqrt{8k_B T/\pi m}$$

Dvs:  $v_{\text{rms}} > \langle v \rangle$

- Lydbølger i en gass forplanter seg med hastighet

$$v_{\text{lyd}} = \sqrt{\gamma k_B T/m} \quad (\gamma = C_p/C_v = \text{adiabatkonst.})$$

dvs

$$\underbrace{v_{\text{rms}} \sim \langle v}}_{\text{partikkelhastighet}} \sim \underbrace{v_{\text{lyd}}}_{\text{bølgehastighet}}$$

$$[\text{Luft ved } 300 \text{ K: } v_{\text{lyd}} \approx \sqrt{1.4 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 / 0.029 \cdot 6 \cdot 10^{-23}} \approx \underline{346 \text{ m/s}}]$$

$$\text{med } \gamma = 7/5 = 1.4 \quad \text{og} \quad m = 29 \text{ g/mol} = 0.029 \cdot 6 \cdot 10^{-23} \text{ kg pr molekyl}]$$

# Statistisk mekanikk

[LHL 17.11; HS 9.2]

(101)

Kinetisk teori for ideell gass har vist oss at sannsynligheten for at en partikkel har energi  $E$  i et system ved temperatur  $T$  er

$$F(v) d^3v \sim e^{-E(v)/k_B T} d^3v$$

med  $E(v) = K = \frac{1}{2} m v^2$

Dette er et spesialtilfelle av et generelt resultat:

Sannsynligheten for at en gitt partikkel, i et system ved temperatur  $T$ , har energi  $E$ , er proporsjonal med Boltzmann-faktoren

$$\exp\{-E/k_B T\}$$

Herav følger umiddelbart det såkalte

Klassiske ekvipartisjonsprinsippet:

[ekvi = lik ; partisjon = fordeling]

Hver frihetsgrad (dvs: uavhengig variabel) som bidrar kvadratisk i energifunksjonen  $E$ , bidrar med  $\frac{1}{2} k_B T$  til midlere energi.

Bewis for "E.P.P." :

Se på generelt kvadratisk bidrag  $E(s) = A s^2$

Da er, ifølge Boltzmann,

$$g(s)ds = C \cdot e^{-As^2/k_B T} ds$$

sanns. for at  $s$  skal ligge i  $(s, s+ds)$ .

Normering av sanns. gir

$$1 = C \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-As^2/k_B T} ds}_{= \sqrt{\pi/(A/k_B T)}} \Rightarrow C = \sqrt{\frac{A/k_B T}{\pi}}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E(s)g(s)ds = \int_{-\infty}^{\infty} A s^2 \sqrt{\frac{A}{\pi k_B T}} e^{-As^2/k_B T} ds$$

$$= \dots = \underline{\underline{\frac{1}{2} k_B T}} \quad [se s. 98] \quad \underline{ged.}$$

Eks: Hva blir  $U$  og  $C_V$  for ideell gass med  $N$  punktpartikler?  
[Jf. eks. s. 94]

Løsning:  $E = K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$   
dvs 3 kvadr. ledd (uavhengige!) pr partikkel  
i energifunksjonen  $E$  (dvs: "3 kvadr. frihetsgrader")

Dermed, ifølge EPP:  $\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T$  pr partikkel

$$\Rightarrow U = N \langle E \rangle = \underline{\underline{\frac{3}{2} N k_B T}}$$

$$C_V = \partial U / \partial T = \underline{\underline{\frac{3}{2} N k_B}} = \underline{\underline{\frac{3}{2} n R}}$$

# Kvantemekanikk ("QM") og partisjonsfunksjonen (Z)

103

Ifølge klassisk mekanikk (Newtonmekanikk) kan målbare fysiske størrelser (f.eks. impuls  $\vec{p}$ , dreieimpuls  $\vec{L}$ , energi  $E$ ) for et gitt system ha alle mulige verdier, dvs de er kontinuerlige størrelser.

Ifølge kvantemekanikk (QM) kan målbare fysiske størrelser for et gitt system bare ha bestemte verdier, dvs de er kvantiserte størrelser.

Eks: Elektronet i et hydrogenatom har energi

$$E_j = -E_0 / j^2 \quad \text{med } E_0 \approx 13.6 \text{ eV} \quad \text{og } j = 1, 2, 3, \dots$$

Generelt for et "kvantemekanisk system":

Tillatte energinivåer er  $E_1, E_2, E_3, \dots$

Systemet kan beskrives med klassisk mekanikk hvis temp.  $T$  er "tilstrekkelig høy", dvs hvis termisk energi  $k_B T$  er stor i forhold til avstanden mellom energinivåene:

$$k_B T \gg \Delta E ; \quad \Delta E = E_j - E_{j-1}$$

Vi er da i "den klassiske grensen", og energien kan betraktes som en kontinuerlig funksjon (av hastigheter etc.). Vi er ikke lenger i stand til å måle at energien er kvantisert.



Hvis vi nå har et QM system, vil sanns. for at en gitt partikkel har energien  $E_j$  (ifølge Boltzmann!) være:

$$\pi_j = G \cdot e^{-E_j/k_B T} \quad j=1,2,3,\dots$$

[Merk at med kvantiserte verdier  $E_j$  blir sannsynligheten "endelig" (dvs: ikke lik null) for en bestemt energi. Med kontinuerlig  $E$  blir sanns. strengt tatt lik null for en bestemt energiverdi; vi må betrakte et lite intervall for å kunne snakke om en endelig sannsynlighet.]

Normering:  $1 = \sum_j \pi_j = G \cdot \sum_j e^{-E_j/k_B T}$

$$\Rightarrow G = \left\{ \sum_j e^{-E_j/k_B T} \right\}^{-1}$$

Partisjonsfunksjonen (Tilstandssum; "Zustandsum"):

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \sum_j e^{-E_j/k_B T}$$

Dermed:

$$\pi_j = \frac{1}{Z} e^{-E_j/k_B T} = \frac{e^{-E_j/k_B T}}{\sum_j e^{-E_j/k_B T}}$$

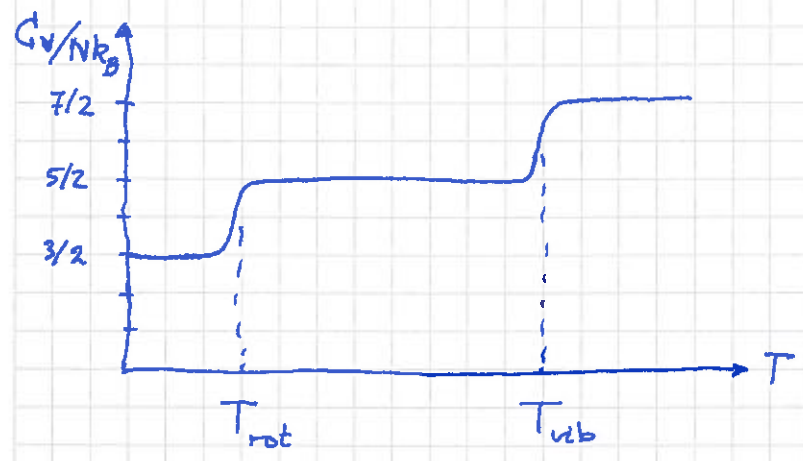
= sanns. for å måle ("finne") gitt partikkel, i system med temp.  $T$ , med energi  $E_j$

# Toatomige molekyler



Eks:  $O_2, H_2, HCl$

$C_{V}$  eksperimentelt:

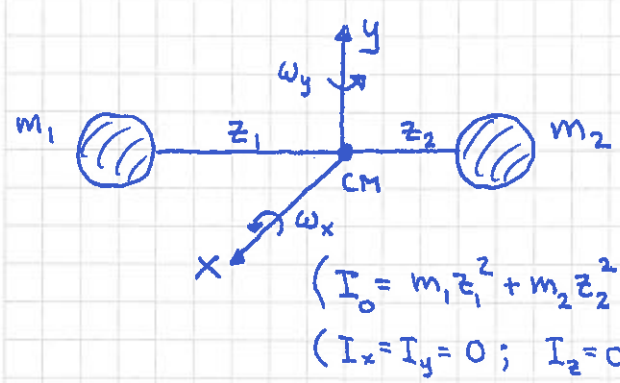


	$T_{rot}$	$T_{vib}$ (K)
$O_2$	2.1	2230
$N_2$	2.9	3340
$H_2$	85.4	6210

Hvordan kan vi forklare den målte  $C_V(T)$  ?

Trenger et par QM-resultater og litt stat. mek.

Rotasjon av toatomig molekyl:



$$K_{rot} = \frac{1}{2} I_0 \omega^2 = \frac{1}{2} I_0 (\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

$$\vec{L} = I_0 \vec{\omega} \Rightarrow \omega^2 = L^2 / I_0$$

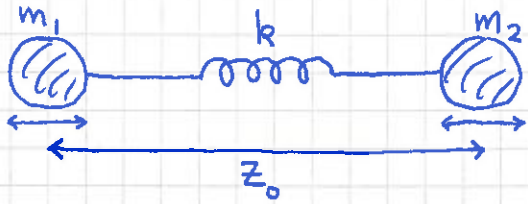
$$\Rightarrow K_{rot} = \frac{L^2}{2I_0}$$

Klassisk: kontinuerlig dreieimpuls  $L$  (alle verdier er mulig)

QM:  $L^2 = l(l+1) \hbar^2$ ;  $l = 0, 1, 2, \dots$ ;  $\hbar = h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  (Plancks konstant)

$$\Rightarrow K_{rot}^{(l)} = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I_0}; \quad \dots$$

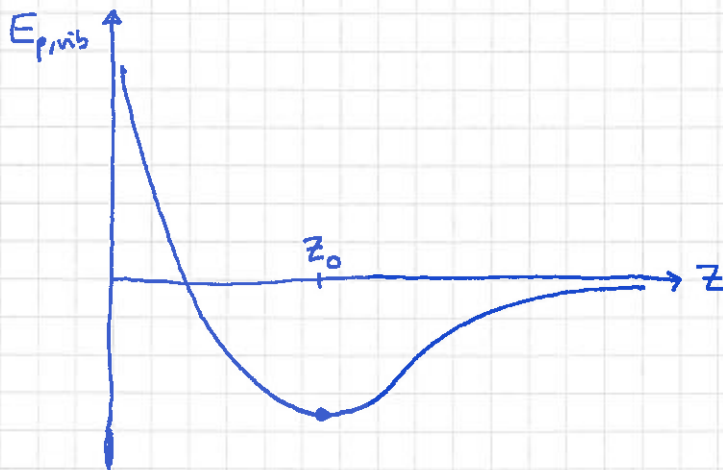
# Vibrasjon i toatomig molekyl:



I molekylets CM-system (dvs der CM er i ro) er det ingen translasjon av molekylet, men derimot kin.energi knyttet til rotasjon om CM ( $K_{rot}$ , se s. 105), og vibrasjon,  $K_{vib}$ , som skyldes at  $m_1$  og  $m_2$  svinger fram og tilbake omkring sine likevektsposisjoner.

Bindingen mellom  $m_1$  og  $m_2$  skyldes vekselvirkningen mellom dem. Denne kan beskrives med en potensiell energi

$E_{p,vib}$ , som inneholder en sterk frastøtende kraft hvis avstanden  $z$  mellom  $m_1$  og  $m_2$  blir mindre enn likevektsavstanden  $z_0$ , og en svakere tiltrekkende kraft hvis  $z$  blir større enn  $z_0$ :



[Kvalitativt samme som for atomer og molekyler som ikke danner kjemisk binding, jf. van der Waals tilstandsligning, s. 69 og 70.]

For vibrasjon med liten amplitude er  $z$  hele tiden nær  $z_0$ , og vi kan tilnærme  $E_{p,vib}$  med harmonisk oscillator:

$$E_{p,vib} \approx \frac{1}{2} k (z - z_0)^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 (z - z_0)^2 \quad [\omega^2 = k/m]$$

Her er  $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  molekylets "reduuerte masse". (107)

I tillegg kommer kinetisk vibrasjonsenergi,

$$K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{z}_2^2,$$

der  $z_1$  og  $z_2$  er avstanden fra CM til hhv  $m_1$  og  $m_2$ , se figur s. 105. Dette kan ved første øyeblikk se ut som to kvadratiske bidrag til  $K_{\text{vib}}$ , men her er  $\dot{z}_1$  og  $\dot{z}_2$  ikke uavhengige variable: Siden CM er i ro i  $z=0$  i CM-systemet, er  $m_1 z_1 + m_2 z_2 = 0$ , dvs  $\dot{z}_2 = -(m_1/m_2) \dot{z}_1$ , altså ikke uavhengige variable. Dermed representerer  $K_{\text{vib}}$  bare ett kvadratisk bidrag til total energi:

$$K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(-\frac{m_1}{m_2} \dot{z}_1\right)^2 = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1^2}{m_2} \dot{z}_1^2 = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 \cdot \frac{m_1}{m}$$

$$\text{(evt. } K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m_2 \dot{z}_2^2 \cdot \frac{m_2}{m} \text{)}$$

Hvis  $m_1 = m_2$ , er  $m = m_1/2$ , og  $K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 \cdot 2$ , OK.

Hvis  $m_2 \gg m_1$ , er  $m \approx m_1$ , og  $K_{\text{vib}} \approx \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2$ , OK. [ $m_2 \approx$  uregg!]

Klassisk: ingen restriksjoner på total energi  $E = K_{\text{vib}} + E_{p,\text{vib}}$ ,  
dvs kontinuerlig energifunksjon  $E$

$$\text{QM: } E_{\text{vib}}^{(j)} = (j + 1/2) \hbar \omega \quad ; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

$$\omega^2 = \left\{ \frac{d^2 E_{p,\text{vib}}}{dz^2} \right\}_{z=z_0} / m$$



Med klassisk mekanikk forventer vi nå følgende for våre toatomige molekyler: Vi har 7 uavhengige kvadratiske ledd i energifunksjonen pr molekyl:

$$\text{Translasjon: } K_{\text{trans}} = \frac{1}{2} (m_1 + m_2) (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\Rightarrow 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T \text{ pr molekyl}$$

$$\text{Rotasjon: } K_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 = \frac{1}{2} I_0 (\omega_x^2 + \omega_y^2)$$

$$\Rightarrow 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T \text{ pr molekyl}$$

[Merk: Ikke noe bidrag til  $K_{\text{rot}}$  pga rotasjon om z-aksen,  $\omega_z$ , fordi treghetsmomentet  $I_z$  mhp z-aksen er lik null for to punktpartikler som ligger på z-aksen.]

$$\text{Vibrasjon: } E_{\text{vib}} = K_{\text{vib}} + E_{p,\text{vib}}, \text{ med}$$

$$K_{\text{vib}} = \frac{1}{2} m_1 \dot{z}_1^2 \cdot \frac{m_1}{m}, \quad E_{p,\text{vib}} = \frac{1}{2} m \omega^2 (z - z_0)^2$$

$(z = z_2 - z_1)$

$$\Rightarrow 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T \text{ pr molekyl}$$

$$\Rightarrow U_{\text{klassisk}} = N \cdot \frac{7}{2} k_B T$$

$$\Rightarrow C_V^{\text{klassisk}} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{7}{2} N k_B = \frac{7}{2} n R$$

Fra  $C_V(T)$  s. 105 ser vi at dette kun stemmer for riktig høye temperaturer,  $T > T_{\text{vib}}$ .

# Oppklaring med kvantemekanikk:

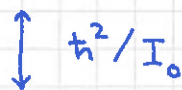
$$K_{\text{rot}}^{(l)} = l(l+1) \hbar^2 / 2I_0 = 0, 2\hbar^2/2I_0, 6\hbar^2/2I_0, 12\hbar^2/2I_0, \dots$$

$l=3$  \_\_\_\_\_

$l=2$  \_\_\_\_\_

$l=1$  \_\_\_\_\_

$l=0$  \_\_\_\_\_



Hvis  $k_B T \ll \hbar^2 / I_0$ , er det ikke nok termisk energi tilgjengelig til å eksitere molekylens rotasjonsbevegelse.

Da vil  $\pi_0^{\text{rot}} = Z_{\text{rot}}^{-1} \cdot \exp(-K_{\text{rot}}^{(0)} / k_B T) \approx 1$

(og  $\pi_l^{\text{rot}} \approx 0$  for  $l=1, 2, \dots$ ), dvs alle molekylene

har rotasjonsenergi  $K_{\text{rot}}^{(0)} = 0$ . Alle molekylene er i

grunntilstanden ( $l=0$ ) med hensyn på rotasjon, og

vi sier at rotasjonsfrihetsgradene er frosset ut.

Men da blir  $K_{\text{rot}}$  uavhengig av  $T$ , dvs  $\Delta K_{\text{rot}} / \Delta T = 0$ ,

dvs selv om vi øker temperaturen med  $\Delta T$ , blir det ingen

endring i  $K_{\text{rot}}$ ! Da bidrar  $K_{\text{rot}}$  ikke til  $C_V$ !

Det klassiske ekuipartisjonspriippet bryter sammen!

Tilsvarende:  $E_{\text{vib}}^{(j)} = (j + 1/2)\hbar\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega, \frac{3}{2}\hbar\omega, \frac{5}{2}\hbar\omega, \dots$

$j=2$  \_\_\_\_\_

$j=1$  \_\_\_\_\_

$j=0$  \_\_\_\_\_



Hvis  $k_B T \ll \hbar\omega$ , er  $\pi_0^{\text{vib}} \approx 1$ , og alle

molekyler i grunntilstanden ( $j=0$ ) mhp

vibrasjon. Og  $E_{\text{vib}}$  bidrar ikke til  $C_V$ .

Hvis derimot  $T \gtrsim T_{\text{rot}}$ , vil  $K_{\text{rot}}$  gi bidrag  $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$  til  $\frac{U}{N}$ , og hvis  $T \gtrsim T_{\text{vib}}$ , vil  $E_{\text{vib}}$  gi bidrag  $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$  til  $\frac{U}{N}$ . (110)

Translasjon fryses ikke ut for  $T \approx 0$ . Dermed blir  $G_V = \frac{3}{2} N k_B$  fra  $T \approx 0$  til  $T \sim T_{\text{rot}}$ ,  $\frac{5}{2} N k_B$  mellom  $T_{\text{rot}}$  og  $T_{\text{vib}}$ , og  $\frac{7}{2} N k_B$  for  $T \gtrsim T_{\text{vib}}$ .

Dvs,  $G_V(T)$  for toatomige molekyler er forklart!

Tallmessig er det enkelt å estimere  $I_0$  for ulike molekyler, ved å slå opp/google bindingslengder og atommasser. Dette gir estimater for  $T_{\text{rot}} \sim [K_{\text{rot}}^{(1)} - K_{\text{rot}}^{(0)}] / k_B$ , som stemmer noenlunde med tall gitt på s. 105.

Vibrasjonsfrekvensen  $\omega$  er bestemt av krumningen til  $E_{\text{vib}}$  samt atomenes masse.

Typisk er  $\hbar\omega$  for vibrasjonsbevegelsen mye større enn  $\hbar^2/I_0$  for rotasjonsbevegelsen.

Ved romtemperatur vil som regel rotasjonsbevegelsen være eksitert ( $T_{\text{rot}} \ll T_{\text{rom}} \sim 300 \text{ K}$ ), mens vibrasjonsbevegelsen typisk er frosset ut ( $T_{\text{vib}} \gg T_{\text{rom}}$ ):

