

C_V og en forsmak på kvantemekanikk og statistisk mekanikk

De tre hydrogenhalidene HF, HCl og HI har molekylmasse hhv $3.32 \cdot 10^{-26}$ kg, $6.05 \cdot 10^{-26}$ kg og $2.12 \cdot 10^{-25}$ kg. I et kubisk volum med sidekanter $L = 1$ cm blir den karakteristiske temperaturen for translasjonsfrihetsgradene hhv 1.2 fK, 0.65 fK og 0.19 fK (der f = femto = 10^{-15}). Det skal med andre ord svært lave temperaturer til for at det klassiske ekvipartisjonsprinsippet ikke kan brukes for translasjonsfrihetsgradene. Eller: Ved så lave temperaturer må trykket være forsvinnende lite for at disse stoffene skal være i gassfase.

Bindingslengden d til HF, HCl og HI er hhv 0.92, 1.28 og 1.61 Å. Siden halogenatomet i alle tre er betydelig tyngre enn hydrogenatomet, kan vi med brukbar tilnærming sette $I = m_H d^2$ for molekylets treghetsmoment. Med $m_H = 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg blir gode estimater for den karakteristiske temperaturen for rotasjonsfrihetsgradene hhv 28 K, 15 K og 9 K. Spektroskopiske data gir verdiene 30.2 K, 15.2 K og 9.25 K. Dermed skal det også lave temperaturer til før ekvipartisjonsprinsippet ikke kan brukes for rotasjonsfrihetsgradene. Siden disse forbindelsene er i fast fase ved så lave temperaturer, vil ekvipartisjonsprinsippet alltid kunne brukes så lenge de er i gassform i likevekt. Nedenfor skal vi likevel, som en teoretisk øvelse, anta gassform i likevekt helt ned mot det absolutte nullpunkt og bruke de kvantiserte energiverdiene til å beregne C_V fra 0 K opp til 100 K.

Innsetting av de oppgitte egenfrekvensene gir karakteristiske temperaturer for vibrasjonsfrihetsgradene hhv 5954 K, 4158 K og 3212 K. Det betyr at vibrasjonsbidraget til C_V må beregnes med kvantemekanikk ved normale temperaturer og opp mot noen tusen kelvin.

Fra forelesningene vet vi at partisjonsfunksjonen for en enkel harmonisk oscillator kan uttrykkes på en enkel analytisk form. For en stiv rotator, dvs for de oppgitte rotasjonsenergiene, er dette ikke mulig. Men for lave temperaturer vil leddene i

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp[-\beta l(l+1)\hbar^2/2I]$$

bli neglisjerbare allerede for moderate verdier av kvantetallet l . Dermed kan vi bryte av summen ved en passende verdi $l_{\max}$ og beregne Z numerisk. Deretter kan vi bruke kjente sammenhenger mellom Z og termodynamiske størrelser og beregne U (indre energi) og til slutt $C_V = \partial U / \partial T$. Som kjent er

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

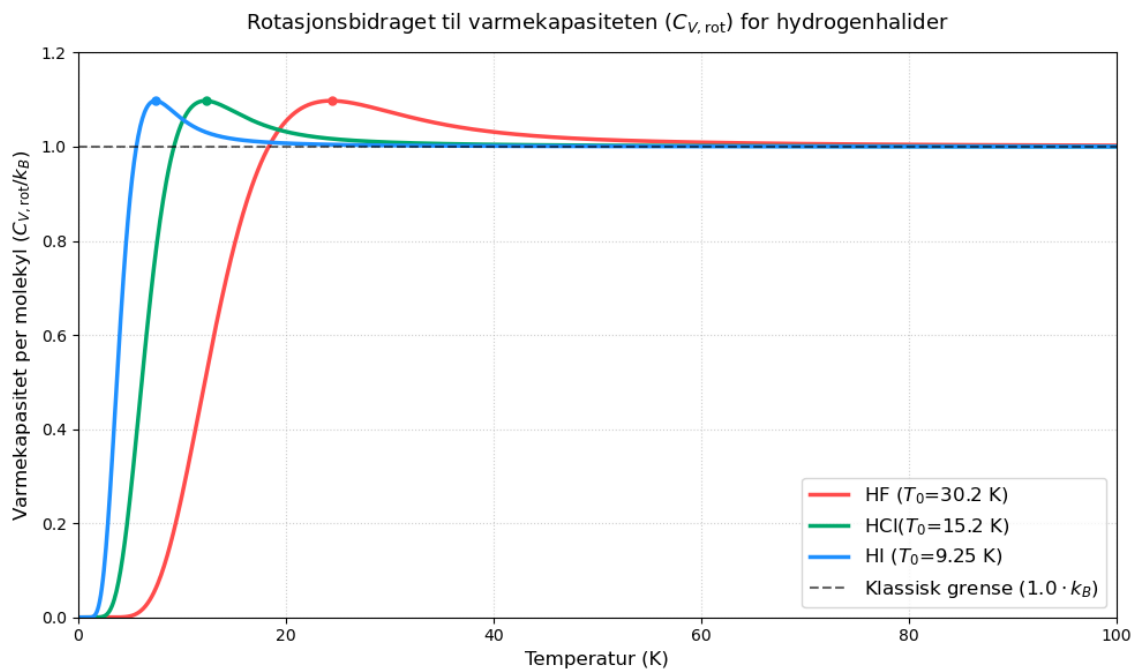
Det betyr at

$$C_V = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right)$$

Med eksponenten i Z på formen $-\beta l(l+1)k_B T_0$ får vi

$$U = \frac{1}{Z} k_B T_0 \sum_l (2l+1)(l^2+l) \exp[-\beta l(l+1)k_B T_0].$$

Herfra finner vi i neste omgang C_V/k_B .



I figuren er C_V/k_B beregnet med $l_{\max} = 30$. Vi ser at varmekapasiteten går raskt mot null for T under stoffets karakteristiske rotasjonstemperatur, og at ekvipartisjonsprinsippet gir riktig resultat for høye T . Topp-punktet i C_V skyldes at for T omkring karakteristisk temperatur blir antall tilgjengelige tilstander med litt høyere energi stort, pga degenerasjonsgraden $2l+1$, dvs antall tilstander med en viss rotasjonsenergi.

Trippelpunktet for HF, HCl og HI er ved hhv (4350 Pa, 189.8 K), (13800 Pa, 158.8 K) og (11400 Pa, 222.3 K). Et eksempel på sublimasjonstrykket for hver av dem ved en lavere temperatur er hhv (290 Pa, 165.0 K), (13.3 Pa, 122.3 K) og (133 Pa, 171.9 K). Disse verdiene gir klare indikasjoner på at gassfasen ikke er likevektsfase ved så lave temperaturer som 10 – 30 K. Trykket i gassen måtte i såfall ha vært så lavt at det med dagens teknologi ikke er målbart.