

6. Średnia energia i średnie ciśnienie gazu doskonałego

Obliczenia przeprowadzimy przy założeniach, że:

- energia oddziaływań jest dużo mniejsza od energii kinetycznej;
- gaz jest niezdegenerowany, czyli danej konfiguracji odpowiada dokładnie jeden stan i jedna energia;
- cząstki są rozróżnialne, każdą możemy śledzić oddzielnie.

$$\varepsilon_r = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

funkcja rozdziału:
$$Z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right]$$

Powyższą funkcję rozdziału można przedstawić w postaci niezależnych iloczynów:

$$Z = \sum_{n_x} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] \cdot \sum_{n_y} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \sum_{n_z} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right]$$

Pierwszy czynnik oznaczamy jako Z_x

$$Z_x = \sum_{n_x} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right]$$

Obliczenia Z_x można łatwo wykonać, jeżeli skorzystamy z faktu, że dla dowolnego zbiornika o rozmiarach makroskopowych, czyli o dużych L_x , współczynnik przy n_x^2 jest bardzo mały (o ile tylko β nie jest duże, czyli jest to słuszne dla wysokich temperatur).

A zatem kolejne wyrazy tej sumy będą się bardzo mało różnić, czyli z dużym przybliżeniem możemy ją zastąpić całką: $z_x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] dn_x$

podstawiamy zmienne:

$$u = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} \frac{\pi \hbar}{L_x} n_x$$

$$du = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} \frac{\pi \hbar}{L_x} dn_x$$

$$Z_x = \int \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \frac{L_x}{\pi \hbar} \exp[-u^2] du = \sqrt{\frac{2m}{\beta}} \frac{L_x}{\pi \hbar} \underbrace{\int_0^{\infty} \exp[-u^2] du}_{\sqrt{\pi}/2}$$

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\sqrt{2m}}{\pi \hbar} = \text{const} = b$$

$$Z_x = b \frac{L_x}{\sqrt{\beta}}; \quad Z_y = b \frac{L_y}{\sqrt{\beta}}; \quad Z_z = b \frac{L_z}{\sqrt{\beta}}$$

$$Z = Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z = b^3 \frac{L_x \cdot L_y \cdot L_z}{\beta^{\frac{3}{2}}}$$

Ostatecznie dla gazu doskonałego w przybliżeniu klasycznym (tj. wysokich temperatur) otrzymujemy:

$$Z = b^3 \frac{V}{\beta^{\frac{3}{2}}}$$

Mając funkcję rozdziału, możemy policzyć średnią energię cząsteczek gazu:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

$$\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \underbrace{3 \ln b}_{\text{const}}$$

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta \right) = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta}; \quad \beta = \frac{1}{kT}; \quad \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

Średnia energia N cząsteczek gazu (n moli):

$$\bar{E} = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nN_A kT$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} nRT$$

Średnie ciśnienie gazu doskonałego.

Oznaczmy przez F siłę, z jaką działa cząsteczka w kierunku x na prawą ściankę pudła, w którym gaz jest zamknięty (tzn. ścianę $x=L_x$). F_r – wartość tej siły dla cząsteczki znajdującej się w określonym stanie kwantowym r , w którym energia wynosi ε_r . Przypuśćmy, że przesunęlibyśmy prawą ściankę zbiornika bardzo powoli w prawą stronę o odcinek dL_x . W takim procesie praca, którą wykonałaby cząsteczka na tej ścianie $-F_r dL_x$ – musiałaby być równa ubytkowi energii $-d\varepsilon_r$ tej cząsteczki.

$$F_r dL_x = -d\varepsilon_r \Rightarrow F_r = -\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x}$$

Średnią siłę \bar{F} wywieraną przez cząsteczkę na ścianę naczynia otrzymamy uśredniając siłę F_r po wszystkich możliwych stanach cząsteczki

$$\bar{F} = \sum_r P_r \cdot F_r, \quad P_r = \frac{1}{Z} \exp[-\beta \varepsilon_r]$$

$$\begin{aligned} \bar{F}_x &= \frac{1}{Z} \sum_r \exp[-\beta \varepsilon_r] \left(-\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial L_x} \right) = \frac{1}{Z} \sum_r \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} (\exp[-\beta \varepsilon_r]) = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial L_x} \underbrace{\sum_r \exp[-\beta \varepsilon_r]}_Z = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial L_x} Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} \\ \bar{F}_x &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} \end{aligned}$$

Pamiętając, że $\ln Z = \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + 3 \ln b$

$$\bar{F}_x = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x} = \frac{k_B T}{L_x}$$

Dla N cząsteczek wynik musimy pomnożyć przez N

Obliczamy średnie ciśnienie na ściankę naczynia dzieląc siłę przez powierzchnię $S=L_y L_z$

$$\bar{P} = \frac{N}{L_y L_z} \frac{k_B T}{L_x} = \frac{N k_B T}{V}$$

Jest to równanie stanu dla niezdegenerowanego gazu doskonałego