

Gaz doskonały w polu sił zewnętrznych.

Rozważmy funkcję podziału:

$$Z = \sum_{i=1}^r g_i \exp(-\beta E_i),$$

gdzie r jest liczbą poziomów energetycznych a g_i prawdopodobieństwem, że dany stan energetyczny może być zajmowany. Można też rozumieć g_i jako liczbę mikrostanów odpowiadających danemu poziomowi. Możemy napisać:

$$Z = \sum_{j=1}^{r_{ms}} \exp(-\beta E_j).$$

Dla ciągłego widma energii będzie to:

$$Z = \frac{1}{d\mu} \int \exp(-\beta E) dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \frac{m^3}{d\mu} \int \exp(-\beta E) dx dy dz dv_x dv_y dv_z,$$

a ponieważ:

$$E = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2),$$

więc:

$$Z = \frac{m^3}{d\mu} \int dx dy dz \int \exp\left[-\frac{m}{2kT} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] dv_x dv_y dv_z = \frac{m^3 V}{d\mu} \left[\frac{2\pi kT}{m}\right]^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{d\mu} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}.$$

Dostaliśmy więc identyczny wynik co poprzednio (rozkład Maxwella).

Rozkład cząstek dany jest wzorem:

$$dn_i = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \frac{N}{V} \left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dx dy dz dv_x dv_y dv_z.$$

Całkując po współrzędnych przestrzennych otrzymujemy poprzednio uzyskany wzór:

$$dn = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot 4\pi v^2 dv.$$

Zajmiemy się teraz gazem w jednorodnym polu grawitacyjnym działającym wzdłuż osi Z , gdzie:

$$E_i = \frac{1}{2} mv^2 + mgz.$$

Wtedy:

$$Z = \frac{m^3}{d\mu} \int dx dy \int \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dz \int \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z = \frac{m^3}{d\mu} A \frac{kT}{mg} (2\pi m kT)^{\frac{3}{2}},$$

gdzie A jest powierzchnią podstawy naczynia z gazem. Rozkład cząstek dany jest wzorem:

$$dn = \frac{Nmg}{AkT} \left[\frac{m}{2\pi kT}\right]^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mgz + \frac{1}{2}mv^2}{kT}\right) dx dy dz dv_x dv_y dv_z.$$

Całkując po współrzędnych prędkości mamy:

$$dn = \frac{Nmg}{AkT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) dx dy dz.$$

Ponieważ $\frac{dn}{dx dy dz}$ jest liczbą cząstek na jednostkę objętości oraz $pV = nkN_A T$ więc otrzymujemy:

$$p = \frac{Nmg}{A} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right).$$

Jest to tzw. **wzór barometryczny**.

Dla niewielkich wysokości z można skorzystać z przybliżenia liniowego:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) \approx p_0 \left(1 - \frac{mgz}{kT}\right) \approx p_0 - \rho g z.$$

Rozkłady cząstek w mechanice kwantowej.

Dyskretne stany energetyczne grupujemy w przedziały ε_i . W każdym z takich przedziałów mamy g_i stanów obsadzonych przez n_i cząstek (g_i – czynnik degeneracji).

Cząstki muszą spełniać warunki:

$$\begin{aligned} N &= \sum_k n_k \\ E &= \sum_k n_k \varepsilon_k \end{aligned} \quad (*)$$

Będziemy rozważać na ile sposobów można utworzyć określone rozkłady $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$.

Rozważmy cząstki nierozróżnialne:

- 1) **fermiony** (e, p, n, ^3He) – w każdym stanie możemy mieć tylko jedną cząstkę. Stosuje się do nich **rozkład Fermiego-Diraca (F-D)**.
- 2) **bozony** (fotony, mezony, cząstki α) – nie ma ograniczeń na liczbę cząstek w danym stanie. Stosuje się do nich **rozkład Bosego-Einsteina (B-E)**.

Ad.1. Rozkład Fermiego-Diraca:

$$W^{FD}(n_k, g_k) = \binom{g_k}{n_k} = \frac{g_k!}{n_k!(g_k - n_k)!}$$

jest liczbą podziałów n_k cząstek pomiędzy g_k stanów ($g_k \geq n_k$). Dla całego rozkładu mamy:

$$W^{FD}\{n_k\} = \prod_k \frac{g_k!}{n_k!(g_k - n_k)!}.$$

Ad.2. Rozkład Bosego-Einsteina:

$$W^{BE}(n_k, g_k) = \binom{n_k + g_k - 1}{n_k} = \frac{(n_k + g_k - 1)!}{n_k!(g_k - 1)!}.$$

Dla całego rozkładu:

$$W^{BE}\{n_k\} = \prod_k \frac{(n_k + g_k - 1)!}{n_k!(g_k - 1)!}.$$

Dla rozkładu Maxwella-Boltzmann (cząstki rozróżnialne) mamy:

$$W^{MB}(n_k, g_k) = g_k^{n_k},$$

czyli g_k różnych permutacji dla n_k cząstek.

Całkowita liczba sposobów rozłożenia tych cząstek jest dana wyrażeniem:

$$W^{MB} \{n_k\} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \prod_k g_k^{n_k}.$$

Aby znaleźć rozkład najbardziej prawdopodobny z dodatkowymi warunkami (*) stosujemy metodę mnożników Lagrange'a:

$$d \ln W \{n_k\} - \alpha \sum_k dn_k - \beta \sum_k \varepsilon_k dn_k = 0. \quad (**)$$

Zakładamy, że $n_k, g_k \gg 1$ i otrzymujemy dla rozkładu Fermiego-Diraca:

$$\ln W^{FD} \{n_k\} = \sum_k \left[g_k \ln g_k - n_k \ln n_k - (g_k - n_k) \cdot \ln(g_k - n_k) \right] = \sum_k \left[n_k \ln \left(\frac{g_k}{n_k} - 1 \right) - g_k \ln \left(1 - \frac{n_k}{g_k} \right) \right]$$

Dla rozkładu Bosego-Einsteina mamy:

$$\begin{aligned} \ln W^{BE} \{n_k\} &= \sum_k \left[(n_k + g_k - 1) \cdot \ln(n_k + g_k - 1) - n_k \ln n_k - (g_k - 1) \ln(g_k - 1) \right] \approx \\ &\approx \sum_k \left[n_k \ln \left(\frac{g_k}{n_k} + 1 \right) + g_k \ln \left(1 + \frac{n_k}{g_k} \right) \right], \end{aligned}$$

przy założeniu, że $g_k - 1 \approx g_k$.

Dla rozkładu Maxwella-Boltzmannna:

$$\ln W^{MB} \{n_k\} = \ln N! + \sum_k \left[n_k \ln g_k - n_k \ln n_k + n_k \right].$$

Ponieważ pierwszy człon jest stały, możemy go pominąć:

$$\ln W^{MB} \{n_k\} = \sum_k \left[n_k \ln \frac{g_k}{n_k} + n_k \right].$$

Można te wyrażenia dla trzech rozkładów zapisać w jednolitej formie:

$$\ln W \{n_k\} = \sum_k \left[n_k \ln \left(\frac{g_k}{n_k} - a \right) - \frac{g_k}{a} \ln \left(1 - a \frac{n_k}{g_k} \right) \right],$$

gdzie stała a jest równa $+1$ dla rozkładu F-D, -1 dla rozkładu B-E i 0 dla rozkładu M-B.

Zastosowanie metody mnożników Lagrange'a daje:

$$\sum_k \left[\ln \left(\frac{g_k}{n_k} - a \right) - \alpha - \beta \varepsilon_k \right] dn_k = 0,$$

a stąd:

$$\ln \left(\frac{g_k}{n_k} - a \right) - \alpha - \beta \varepsilon_k = 0,$$

czyli:

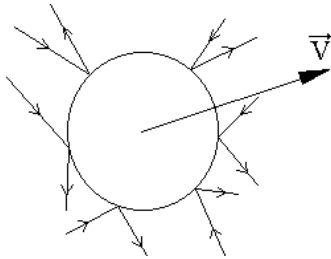
$$\begin{aligned} n_k &= \frac{g_k}{\exp(\alpha + \beta \varepsilon_k) + a}, \\ \frac{g_k}{n_k} &= \exp(\alpha + \beta \varepsilon_k) + a. \end{aligned}$$

Dokonując przybliżenia klasycznego dla $\frac{g_k}{n_k} \gg 1$ możemy pominąć a i widzimy, że rozkłady

F-D i B-E dążą do rozkładu M-B.

Ruchy Browna (1827).

Są one pierwszym eksperymentalnym dowodem kinetycznego obrazu materii.



Tak mogła by wyglądać droga pojedynczej cząstki zawiesiny. Gdyby zaznaczyć położenia cząstki w krótszych odstępach czasu to krzywa trochę by się wygładziła.

Siły działające na cząstkę zawiesiny można przedstawić jako sumę dwóch sił:

\vec{F}_C - siła będąca wypadkową nierównomiernego bombardowania cząstki zawiesiny przez cząsteczki ośrodka,

\vec{F}_L - siła oporu ośrodka o której zakładamy, że:

$$\vec{F}_L = -6\pi\eta r_0 \frac{d\vec{r}}{dt} = -K \frac{d\vec{r}}{dt} \text{ - prawo Stokesa.}$$

Rozważmy ruch cząstki wzdłuż dowolnie wybranej osi (np. X). Siła działająca na cząstkę wzdłuż tej osi da się zapisać wzorem:

$$F_x = X - K \frac{dx}{dt},$$

zakładając, że $\vec{F}_C = (X, Y, Z)$ i $\vec{F}_L = \left(-K \frac{dx}{dt}, -K \frac{dy}{dt}, -K \frac{dz}{dt}\right)$.

Korzystając z twierdzenia o wiriale dostajemy:

$$m \langle v_x^2 \rangle = -\langle F_x \cdot x \rangle = -\langle X \cdot x \rangle + \langle K \cdot x \cdot v_x \rangle,$$

gdzie $v_x = \frac{dx}{dt}$. Obliczając średnią w czasie znacznie dłuższym niż czas między kolejnymi uderzeniami cząstki zawiesiny przez cząsteczki ośrodka ($10^{-10} - 10^{-14}$ s) otrzymujemy, że $\langle X \cdot x \rangle = 0$, gdyż kierunek i wartość sił pochodzących od bombardujących cząstek zmienia się całkowicie przypadkowo. Tak więc:

$$m \langle v_x^2 \rangle = \langle K \cdot x \cdot v_x \rangle. \quad (*)$$

Ponieważ ruch cząstki jest przypadkowy, więc:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle.$$

Zakładając, że cząstka zawiesiny jest w równowadze termodynamicznej z cząstkami ośrodka:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \Rightarrow m \langle v_x^2 \rangle = kT.$$

Można też zauważyć, że:

$$2xv_x = 2x \frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} x^2 \text{ oraz } \left\langle \frac{d}{dt} x^2 \right\rangle = \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle,$$

stąd więc prawa strona równania (*) może być zapisana jako:

$$\langle K \cdot x \cdot v_x \rangle = \frac{1}{2} K \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle.$$

Mamy więc:

$$kT = \frac{1}{2} K \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle,$$

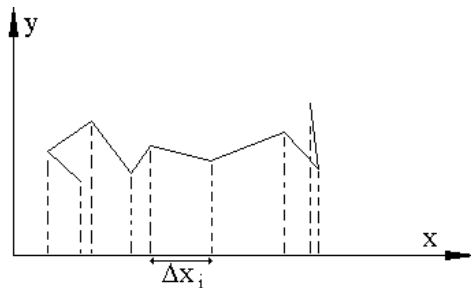
co po scałkowaniu daje:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{K} t = \frac{kT}{3\pi\eta r_0} t = \frac{RT}{3\pi\eta r_0 N_A} t,$$

równanie Einsteina - Smoluchowskiego.

Wynika z niego, że średni kwadrat przemieszczenia cząstki wzrasta proporcjonalnie do czasu i nie zależy od masy cząstki zawiesiny. Zostało ono potwierdzone przez (???) – badał on cząstki, których masy różniły się o czynnik 10^4 .

Jak prowadzi się pomiary:



Startujemy w chwili $t=0$.

Notujemy położenia cząstki w chwilach $t, 2t, 3t, \dots$, wyznaczając każdorazowo Δx i obliczamy:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_i (\Delta x_i)^2, \text{ dla określonego } t.$$

Teoria ciepła właściwego.

Pokazaliśmy, że ciepło właściwe dla gazu doskonałego wynosi:

$$C_V = \frac{3}{2} R \approx 12,47 \frac{J}{mol \cdot K},$$

$$C_p = \frac{5}{2} R \approx 20,97 \frac{J}{mol \cdot K}.$$

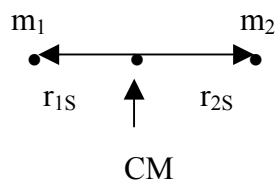
Natomiast wartości eksperymentalne C_p ($t=25^\circ C, p=1025 \text{ hPa}$):

Argon (Ar) : 20,79 [J·mol⁻¹·K⁻¹]

Tlen (O₂) : 29,36 [J·mol⁻¹·K⁻¹]

Benzen (C₆H₆) : 81,73 [J·mol⁻¹·K⁻¹]

W celu wyjaśnienia tej rozbieżności ograniczmy się początkowo tylko do gazów dwuatomowych.



Cząstka może się poruszać ruchem postępowym, obracać się i oscylować wzdłuż linii łączącej atomy. Całkowita energia cząstki wynosi:

$$E = E_{post} + E_{obr} + E_{osc}.$$

Podobnie energię wewnętrzną gazu można zapisać jako:

$$U = U_{post} + U_{obr} + U_{osc}.$$

Energia ruchu postępowego:

$$E_{post} = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{1}{2} M (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2),$$

gdzie $M=m_1+m_2$ a v jest prędkością środka masy. Średnia energia:

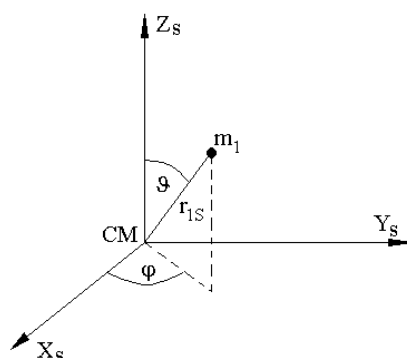
$$\langle E_{post} \rangle = \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle,$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle,$$

stąd:

$$\frac{1}{2} M \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} kT \quad - \text{średnia energia ruchu postępowego na jeden stopień swobody.}$$

Ruch obrotowy:



$$x_{1s} = r_{1s} \sin \theta \cos \varphi$$

$$y_{1s} = r_{1s} \sin \theta \sin \varphi$$

$$z_{1s} = r_{1s} \cos \theta$$

Energia ruchu obrotowego pierwszego atomu:

$$E_{obr}(m_1) = \frac{1}{2} m_1 \left[\left(\frac{dx_{1s}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy_{1s}}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_{1s}}{dt} \right)^2 \right] = \frac{1}{2} m_1 r_{1s}^2 \left[\left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right].$$

Podobnie dla drugiego atomu (o współrzędnych $(\pi - \theta, \varphi + \pi)$):

$$E_{obr}(m_2) = \frac{1}{2} m_2 r_{2s}^2 \left[\left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right].$$

Dla obu atomów razem (cała cząstka) mamy:

$$E_{obr} = \frac{1}{2} I \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} I \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \sin^2 \theta,$$

gdzie $I = m_1 r_{1s}^2 + m_2 r_{2s}^2$ - jest to moment bezwładności cząstki względem prostopadłej do niej osi.

Energia kinetyczną związaną z oscylacjami można zapisać jako:

$$E_{K,osc} = \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{dr_{1s}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{dr_{2s}}{dt} \right)^2,$$

co można też przedstawić jako:

$$E_{K,osc} = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dr}{dt} \right)^2,$$

gdzie $r = r_{1S} - r_{2S}$, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

Należy też uwzględnić energię potencjalną oscylacji. Załóżmy, że cząstka drga jak oscylator harmoniczny:

$$E_{P,osc} = \frac{1}{2} K \rho^2, \quad \rho = \Delta r.$$

Z tw. o wiriale mamy:

$$\langle E_{K,osc} \rangle = \langle E_{P,osc} \rangle,$$

co dla naszej cząstki można zapisać jako:

$$\frac{1}{2} \mu \left\langle \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2} K \langle \rho^2 \rangle.$$

Średnią wartość całkowitej energii cząsteczki dwuatomowej można zapisać następująco:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} M \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} M \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} M \langle v_z^2 \rangle + \frac{1}{2} I \left\langle \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right\rangle + \frac{1}{2} I \left\langle \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \sin^2 \theta \right\rangle + \frac{1}{2} \mu \left\langle \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right\rangle + \frac{1}{2} K \langle \rho^2 \rangle$$

(*)

Przyjęliśmy to założenie upraszczające, że rotacja i oscylacja cząstki są od siebie niezależne. Wzór (*) można ogólnie zapisać w postaci:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^f a_i \langle g_i^2 \rangle,$$

gdzie g_i są współrzędnymi (lub prędkościami) uogólnionymi a a_i to stałe współczynniki.

Pierwsze trzy wyrazy równania (*) są równe i każdy z nich wynosi $\frac{1}{2} kT$. Dwa ostatnie wyrazy też są równe. W ramach fizyki statystycznej można udowodnić twierdzenie zwane **zasadą ekwipartycji**:

Każda składowa energii cząsteczki proporcjonalna do g^2 lub \dot{g}^2 dla układu w stanie równowagi jest równa $\frac{1}{2} kT$.

Można ten fakt zapisać następująco:

$$\langle E \rangle = \frac{f}{2} kT.$$

Dla gazów dwuatomowych takich jak H_2, O_2, N_2 $f=7$, a zatem $\langle E \rangle = \frac{7}{2} kT$. Energia wewnętrzna takiego gazu wynosi:

$$U = N_A \frac{7}{2} kT = \frac{7}{2} RT,$$

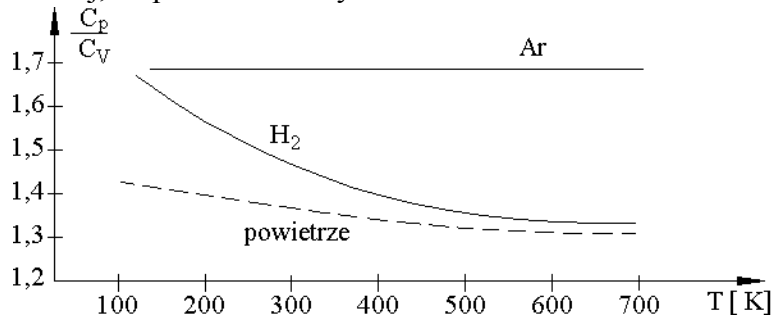
więc ciepło właściwe C_V jest równe:

$$C_V = \frac{7}{2} R.$$

Wynik ten jest sprzeczny z doświadczeniem przy temperaturach $T \ll 1000$ K. Zakładając, że wzór Mayera ($C_p = C_V + R$) jest słuszny, powinniśmy mieć:

$$C_p = \frac{9}{2} R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{9}{7} \approx 1,286$$

Tymczasem jest inaczej, co przedstawia wykres:



Prawidłowy opis zachowania się ciepła właściwego gazów znajdujemy dopiero w fizyce kwantowej.

Zakładamy, że energia ruchu rotacyjnego i oscylacyjnego jest skwantowana, ale odstęp między dozwolonymi poziomami energii dla gazu w makroskopowym naczyniu są znikomo małe, niemierzalne.

Obroty cząstek:

Energia ruchu obrotowego:

$$E_l(obr) = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1),$$

gdzie $l=0,1,2,\dots$. Rozkład liczby cząsteczek pomiędzy różne poziomy energii w stanie równowagi dany jest rozkładem Boltzmanna:

$$n_l(obr) = \frac{N}{Z_{obr}} (2l+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2}{2IkT} l(l+1)\right],$$

$$N = \sum n,$$

$$Z_{obr} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IkT}\right],$$

oraz $g_l = 2l+1$ - dla każdej wartości l istnieje $2l+1$ możliwych ustawień osi rotacji względem wybranego kierunku. Wprowadzamy parametr:

$$\theta_{obr} = \frac{\hbar^2}{2Ik} - \text{temperatura rotacji,}$$

wtedy:

$$n_l(obr) = \frac{N}{Z_{obr}} (2l+1) \exp\left[-\frac{\theta_{obr}}{T} l(l+1)\right].$$

Można teraz zapisać przyczynkę do energii wewnętrznej gazu od ruchu obrotowego:

$$U_{obr} = \sum_l n_l(obr) E_l(obr).$$

Jest to trudne do obliczenia, bo trudno policzyć Z_{obr} .

Można jednak skorzystać z pewnej własności funkcji podziału:

$$U = \sum_i n_i E_i = \frac{N}{Z} \sum_i g_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

Zauważmy, że:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \right] = \frac{E_i}{kT^2} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

Możemy energię wewnętrzną zapisać jako:

$$U = \frac{N}{Z} kT^2 \sum_i g_i \frac{\partial}{\partial T} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \frac{NkT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T},$$

zatem:

$$U = NkT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \Rightarrow \langle E \rangle = \frac{U}{N} = kT^2.$$

Dla ruchu obrotowego można rozważyć dwa graniczne przypadki:

$T \ll \theta_{obr}$:

Mamy:

$$Z_{obr} = 1 + 3 \exp\left(-\frac{2\theta_{obr}}{T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{6\theta_{obr}}{T}\right) + \dots$$

Możemy ograniczyć się do dwóch wyrazów rozwinięcia, ponieważ nawet dla $2T = \theta_{obr}$ trzeci wyraz jest kilka rzędów wielkości mniejszy niż drugi. Energia wewnętrzna w takim przybliżeniu wynosi:

$$U_{obr} = N_A kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(1 + 3 \exp\left(-\frac{2\theta_{obr}}{T}\right) \right) \right] \approx 6R\theta_{obr} \exp\left(-\frac{2\theta_{obr}}{T}\right).$$

Stąd wynika przyczynek do ciepła właściwego:

$$C_V(obr) = \left(\frac{\partial U_{obr}}{\partial T} \right)_V \approx 12R \left(\frac{\theta_{obr}}{T} \right)^2 \exp\left(-\frac{2\theta_{obr}}{T}\right).$$

Wynika z tego, że przy $T \rightarrow 0$, przyczynek do ciepła właściwego pochodzący od obrotów cząstek też maleje do zera. Fizycznie odpowiada to temu, że przeważająca większość cząstek jest w stanie $l=0$. Wzbudzenie do wyższego poziomu rotacyjnego jest mało prawdopodobne, bowiem leży on wysoko w porównaniu ze średnią energią ruchu postępowego.

$T \gg \theta_{obr}$:

Wtedy odległości między poziomami rotacyjnymi są małe w porównaniu ze średnią energią ruchu postępowego (kT). Dokonajmy następujących przybliżeń:

$$l(l+1) \rightarrow l^2, 2l+1 \rightarrow 2l,$$

oraz zamieńmy sumowanie na całkowanie. Wtedy:

$$Z_{obr} = \int_0^{\infty} 2l \exp\left(-\frac{\theta_{obr}}{T} l^2\right) dl = \frac{T}{\theta_{obr}},$$

$$\ln Z_{obr} = \ln T - \ln \theta_{obr},$$

$$U_{obr} = kN_A T^2 \frac{1}{T} = RT \Rightarrow C_V(obr) = R.$$

Wynik ten jest zgodny z przewidywaniami teorii klasycznej.

Oscylacje cząstek:

Cząstkę dwuatomową traktujemy jako oscylator harmoniczny:

$$E_n(osc) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0,$$

gdzie $n=0,1,2,\dots$, a $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$. Wprowadzamy temperaturę charakterystyczną oscylacji:

$$\theta_{osc} = \frac{\hbar\omega_0}{k}.$$

Możemy zapisać Z_{osc} jako:

$$Z_{osc} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_n(osc)}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\theta_{osc}}{2T}\right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\theta_{osc}}{T}\right)\right),$$

korzystając ze wzoru:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \text{ dla } |x| < 1$$

dostajemy:

$$Z_{osc} = \frac{\exp\left(-\frac{\theta_{osc}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_{osc}}{T}\right)}.$$

Podobnie jak poprzedni możemy rozważyć dwa przypadki graniczne:

$$\underline{T \ll \theta_{obr} :}$$

Mamy:

$$Z_{osc} \approx \exp\left(-\frac{\theta_{osc}}{2T}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{\theta_{osc}}{T}\right)\right].$$

Zatem energia oscylacji wyniesie:

$$U_{osc} = N_A k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\theta_{osc}}{2T} + \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{\theta_{osc}}{T}\right)\right) \right] = N_A k \theta_{osc} \left[\frac{1}{2} + \exp\left(-\frac{\theta_{osc}}{T}\right) \right],$$

z tego względu wkład do ciepła właściwego wyniesie:

$$C_V(osc) = R \left(\frac{\theta_{osc}}{T} \right) \exp\left(-\frac{\theta_{osc}}{T}\right).$$

Jeżeli temperatura maleje do zera, to $C_V(osc)$ również.

$$\underline{T \gg \theta_{obr} :}$$

W tym przypadku mamy:

$$Z_{osc} \approx \left(1 - \frac{\theta_{osc}}{2T}\right) \frac{T}{\theta_{osc}} = \frac{T}{\theta_{osc}} - \frac{1}{2},$$

$$U_{osc} \approx RT \Rightarrow C_V(osc) = R.$$

Wynik ten jest zgodny z przewidywaniami klasycznymi.