

9 Klassinen ideaalikaasu

9-1 Klassisen ideaalikaasun partitiofunktio

Ideaalikaasu on reaalikaasun idealisaatio, jossa molekyylien väliset keskimääräiset etäisyydet oletetaan hyvin suuriksi molekyylien kokoon verrattuna. Tällöin molekyylien väliset pitkän kantaman vetovoimat (jotka heikkenevät molekyylien välisen etäisyyden r kasvaessa kuten $1/r^7$, $1/r^8$ jne.) ovat merkityksettömän pieniä. Molekyylien välinen vuorovaikutus on voimakasta ainoastaan niiden törmätessä toisiinsa, mutta kullakin ajan hetkellä vain hyvin pieni osa molekyyleistä osallistuu törmäyksiin. Ideaalikaasun molekyylien välisen vuorovaikutuksen potentiaalienergia on siis keskimäärin häviävän pieni niiden liike-energiaan verrattuna. Voidaan sanoa, että *ideaalikaasu on vuorovaikuttamattomien hiukkasten muodostama systeemi*.

Jos hiukkasten välinen vuorovaikutusenergia on nolla, jokainen hiukkanen on omassa kvanttitalassaan, joka on joku tiloista $1, 2, \dots, r, \dots$. Tällaisia *yhden* molekyylin tiloja sanotaan *yksihiukkastiloiksi* (engl. *single-particle state*). Tilassa r olevan molekyylin energia (*yksihiukkasenergia*) on ϵ_r , ja tilojen numerointi voidaan valita siten, että energia kasvaa r :n kasvaessa:

$$\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_r \leq \dots \quad (9.1)$$

Yleensä samaan yksihiukkasenergiaan kuuluu useita yksihiukkastiloja, ts., monilla tiloilla on sama energia.

Hiukkasten muodostaman systeemin *kokonaisenergia* on yksittäisten hiukkasten energioiden summa. Jos yksihiukkastilassa 1 on n_1 hiukkasta (joiden energiat ovat ϵ_1), yksihiukkastilassa 2 on n_2 hiukkasta (joiden energiat ovat ϵ_2), jne., kokonaisenergia on

$$E(n_1, n_2, \dots, n_r, \dots) = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots = \sum_r n_r\epsilon_r, \quad (9.2)$$

missä summataan yli kaikkien yksihiukkastilojen. *Systeemin tila* spesifioidaan siis antamalla kussakin yksihiukkastilassa r olevien hiukkasten lukumäärät n_r , joita sanotaan yksihiukkastilojen *miehitysluvuiksi* (engl. *occupation number*). Jos hiukkasia on yhteensä N kpl, miehityslukujen summan täytyy olla N :

$$\sum_r n_r = N. \quad (9.3)$$

On syytä korostaa, että *yksihiukkastila* ja *koko systeemin tila* ovat aivan eri asioita. *Yhden molekyylin* tila spesifioidaan antamalla yksihiukkastilan indeksi r , mutta ko. molekyyleistä muodostuvan *kaasun* tila spesifioidaan antamalla kaikki miehitysluvut (n_1, n_2, n_3, \dots) .

Seuraavassa tarkastellaan N :n vuorovaikuttamattoman molekyylin muodostamaa ideaali-kaasua, jonka lämpötila on T ja tilavuus on V . Pyrkimyksenä on johtaa kaasun *partitiofunktio* $Z(T, V, N)$ lauseke, sillä systeemin kaikki termodynaamiset tasapaino-ominaisuudet voidaan laskea sen avulla.

Jos kaasussa olisi vain *yksi* molekyyli ($N = 1$), systeemin tilat olisivat yksihiukkastiloja $1, 2, 3, \dots, r, \dots$ ja sen energiat olisivat yksihiukkasenergioita $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_r, \dots$. Tällöin kaasun partitiofunktio olisi sama kuin *yksihiukkaspartitiofunktio* Z_1 , joka voidaan laskea suoraan määritelmän (4.25) avulla:

$$Z_1(T, V) \equiv Z(T, V, 1) = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r}. \quad (9.4)$$

Jos kaasu muodostuu *kahdesta* molekyylistä, systeemin tila voidaan spesifioida antamalla kummankin molekyylin yksihiukkastila, ts. *kaksi* indeksiä. Jos toinen molekyyli on yksihiukkastilassa r ja toinen on yksihiukkastilassa s , systeemin tila spesifioidaan indeksiparilla (r, s) . Jos kumpikin molekyyli voi olla toisesta riippumatta missä tahansa yksihiukkastilassa, systeemin mahdolliset tilat ovat $(r, s) = (1, 1), (1, 2), (1, 3), \dots, (2, 2), (2, 3), \dots$. Näitä tiloja vastaavat systeemin energiat ovat $\epsilon_r + \epsilon_s$. Tässä tapauksessa summaus yli systeemin kaikkien tilojen merkitsee rajoitettua *kaksinkertaista* summausta yli kaikkien yksihiukkastilojen, joten kaasun partitiofunktiksi tulee

$$Z(T, V, 2) = \sum_r \sum_{s \geq r} e^{-\beta(\epsilon_r + \epsilon_s)}. \quad (9.5)$$

Kuten yhtälöön (9.5) on merkitty, summaa laskettaessa indeksit r ja s eivät ole täysin riippumattomia toisistaan. Indeksit r saa kaikki arvot 1:stä lähtien ($r = 1, 2, 3, \dots$), mutta indeksin s ensimmäinen arvo on r ($s = r, r + 1, r + 2, \dots$). Tästä seuraa, että summassa esiintyvät vain indeksiparit $(r, s) = (1, 1), (1, 2), (1, 3), \dots, (2, 2), (2, 3), \dots$. Siinä *eivät* esiintyneet indeksiparit $(r, s) = (2, 1), (3, 1), (3, 2), \dots$, jotka saadaan edellä luetelluista pareista vaihtamalla indeksien järjestystä.

Tämä rajoitus johtuu molekyylien *identtisyydestä*. Esimerkiksi systeemin tila $(1, 2)$ merkitsee sitä, että toinen molekyyli on yksihiukkastilassa 1 ja toinen on yksihiukkastilassa 2. Jos molekyylit ovat identtisiä, on täysin samantekevää, *kumpi* molekyyli on tilassa 1 ja kumpi on tilassa 2. Systeemin tila pysyy täsmälleen samana, jos molekyylit vaihdetaan keskenään. Näin ollen systeemin tilaa $(1, 2)$ voidaan yhtä hyvin kuvata myös indeksiparilla $(2, 1)$. Molemmat parit kuvaavat *samaa* tilaa. Jos siis indeksit r ja s olisivat partitiofunktioita laskettaessa toisistaan riippumattomia, summassa esiintyisivät indeksiparit $(1, 2)$ ja $(2, 1)$, $(1, 3)$ ja $(3, 1)$ jne., joten tilat (r, s) , joilla $r \neq s$, tulisivat mukaan *kahteen kertaan*.

Edellä olevasta tarkastelusta seuraa, että summan (9.5) termit voidaan ryhmitellä seuraavasti:

$$Z(T, V, 2) = \frac{1}{2} \sum_r \sum_{s \neq r} e^{-\beta(\epsilon_r + \epsilon_s)} + \sum_r e^{-2\beta\epsilon_r}. \quad (9.6)$$

Tämän yhtälön oikean puolen ensimmäinen summalauseke muodostuu kaikista niistä termeistä, joilla $r \neq s$. Se on siis summa yli systeemin niiden tilojen $(r, s) = (1, 2), (2, 1), (1, 3), (3, 1), \dots$, joissa molekyylit ovat *eri* yksihiukkastiloissa. Tämä on ainoa summausta rajoittava ehto – muuten indeksit r ja s ovat *toisistaan riippumattomia*. Koska tällaisessa rajoittamattomassa kaksinkertaisessa summauksessa systeemin jokaisen tilan $(r, s) = (s, r)$

antama osuus tulee lasketuksi kahteen kertaan, on summa jaettava 2:lla. Yhtälön (9.6) oikean puolen *jälkimmäinen* summalauseke muodostuu kaikista *muista* termeistä, joilla siis $r = s$. Se on summa yli systeemin niiden tilojen $(r, r) = (1, 1), (2, 2), (3, 3), \dots$, joissa kumpikin molekyyli on *samassa* yksihiukkastilassa $r = 1, 2, 3, \dots$

Jos lämpötila on tarpeeksi korkea, hiukkasten käytettävissä on hyvin suuri joukko yksihiukkastiloja. Tämä tarkoittaa sitä, että hyvin monien yksihiukkastilojen r Boltzmannin tekijät $\exp(-\beta\epsilon_r)$ eroavat merkittävästi nolasta, joten hiukkaset voivat miehittää näitä tiloja. Tällöin summaan (9.6) kuuluu hyvin suuri joukko termejä, jotka eroavat merkittävästi nolasta.

Jos käytettävissä on n yksihiukkastilaa, indeksiparit (r, s) muodostavat $n \times n$ -matriisin. Sen diagonaalilla on n elementtiä ja diagonaalin ulkopuolella on $n^2 - n = n(n - 1)$ elementtiä. Näin ollen yhtälön (9.6) oikean puolen ensimmäiseen summalausekkeeseen kuuluu $n(n - 1)/2$ termiä (kun tekijä $1/2$ otetaan huomioon) ja jälkimmäiseen lausekkeeseen kuuluu n termiä. Kun n kasvaa, jälkimmäisen summalausekkeen merkitys vähenee. Esimerkiksi tapauksessa $n = 100$ ensimmäiseen ja jälkimmäiseen summalausekkeeseen kuuluu 4950 ja 100 termiä (98 % ja 2 % termeistä), ja tapauksessa $n = 1000$ ensimmäiseen ja jälkimmäiseen lausekkeeseen kuuluu 499500 ja 1000 termiä (99,8 % ja 0,2 % termeistä). Rajalla $n \rightarrow \infty$ jälkimmäinen summalauseke voidaan jättää kokonaan huomiotta. Tällöin myös ensimmäisen summalausekkeen rajoitus $r \neq s$ voidaan jättää pois. Tästä rajoituksesta luopuminen merkitsee sitä, että summaan tulee mukaan n uutta termiä, joilla indeksit r ja s ovat samat (ja jotka jaetaan 2:lla). Kun $n \rightarrow \infty$, näillä n :llä termillä ei ole mitään merkitystä summalausekkeen $n(n - 1)/2$:n muun termin joukossa.

Jos siis hiukkasten käytettävissä olevien yksihiukkastilojen lukumäärä on hyvin suuri, summa (9.6) redusoituu muotoon

$$Z(T, V, 2) = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s e^{-\beta(\epsilon_r + \epsilon_s)}, \quad (9.7)$$

missä summausindeksit r ja s ovat *toisistaan riippumattomia*. Tällöin systeemin partitiot-funktio voidaan esittää muodossa

$$\begin{aligned} Z(T, V, 2) &= \frac{1}{2} \sum_r \sum_s e^{-\beta\epsilon_r} e^{-\beta\epsilon_s} = \frac{1}{2} \left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \right) \left(\sum_s e^{-\beta\epsilon_s} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \right)^2 = \frac{1}{2} [Z_1(T, V)]^2, \end{aligned} \quad (9.8)$$

missä $Z_1(T, V)$ on yhtälön (9.4) mukainen yksihiukkaspertitiofunktio.

Jos kaasu muodostuu N :stä molekyylistä, sen eksakti partitiotfunktio voidaan kirjoittaa lausekkeen (9.6) yleistykseenä muodossa

$$Z \equiv Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \underbrace{\sum_{r_1} \sum_{r_2} \dots \sum_{r_N}}_{\text{(kaikki } r_i\text{:t erisuuria)}} e^{-\beta(\epsilon_{r_1} + \epsilon_{r_2} + \dots + \epsilon_{r_N})} + \dots + \sum_r e^{-N\beta\epsilon_r}. \quad (9.9)$$

Tämän yhtälön oikean puolen ensimmäinen lauseke on summa yli systeemin kaikkien niiden tilojen (r_1, r_2, \dots, r_N) , joissa molekyylit ovat *eri* yksihiukkastiloissa. Tällaisessa N -kertaisessa summauksessa systeemin jokaisen tilan antama osuus tulee lasketuksi mukaan

$N!$ kertaa, koska N :n eri indeksin (r_1, r_2, \dots, r_N) keskinäinen järjestys voidaan valita $N!$:lla eri tavalla. Tästä syystä ensimmäinen summalauseke on jaettava $N!$:lla.

Yhtälön (9.9) muut summalausekkeet muodostuvat termeistä, joissa osa molekyyleistä (tai viimeisessä lausekkeessa *kaikki* molekyylit) ovat samassa yksihiukkastilassa. Jos molekyylien käytettävissä olevien yksihiukkastilojen lukumäärä on paljon suurempi kuin molekyylien lukumäärä N , näiden muiden summalausekkeiden antama osuus kokonaissummaan (9.9) on merkityksetön. Tässä tapauksessa myös yhtälön (9.9) ensimmäistä summalauseketta rajoittava ehto (jonka mukaan kaikkien indeksien r_1, r_2, \dots, r_N on oltava erisuuria) on merkityksetön. Tällöin kaasun partitiofunktion lauseke (9.9) redusoituu hyvin yksinkertaiseen muotoon

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \sum_{r_1} \sum_{r_2} \dots \sum_{r_N} e^{-\beta(\epsilon_{r_1} + \epsilon_{r_2} + \dots + \epsilon_{r_N})} = \frac{1}{N!} \sum_{r_1} \sum_{r_2} \dots \sum_{r_N} e^{-\beta\epsilon_{r_1}} e^{-\beta\epsilon_{r_2}} \dots e^{-\beta\epsilon_{r_N}} \\ &= \frac{1}{N!} \left(\sum_{r_1} e^{-\beta\epsilon_{r_1}} \right) \left(\sum_{r_2} e^{-\beta\epsilon_{r_2}} \right) \dots \left(\sum_{r_N} e^{-\beta\epsilon_{r_N}} \right) = \frac{1}{N!} \left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \right)^N \\ &= \frac{1}{N!} [Z_1(T, V)]^N. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Lauseke (9.10) on *klassisen* ideaalikaasun partitiofunktio. *Idealikaasua sanotaan klassiseksi, jos yksihiukkastilojen lukumäärä kullakin energia-alueella on hyvin suuri verrattuna ko. energian omaavien molekyylien lukumäärään.* Tällöin useimmat yksihiukkastilat ovat tyhjiä, joissakin on yksi molekyyli, ja *vain häviävän pieni määrä yksihiukkastiloja sisältää enemmän kuin yhden molekyylin.* Tällaisissa *klassisissa olosuhteissa* (engl. *classical regime*) ideaalikaasun kaikista mahdollisista tiloista (n_1, n_2, n_3, \dots) ovat siis merkityksellisiä vain ne, joissa suurin osa miehitysluvuista on *nollia* ($n_r = 0$) ja N :n miehitysluvun arvo on *yksi* ($n_r = 1$), mutta muita miehityslukuja ($n_r = 2, 3, \dots$) ei esiinny.

9-2 Yksihiukkaspertitiofunktio

Idealikaasun molekyylin yksihiukkasenergia ϵ_r voidaan jakaa kahteen toisistaan riippumattomaan osaan:

$$\epsilon_r \equiv \epsilon_{s\alpha} = \epsilon_s^{\text{tr}} + \epsilon_\alpha^{\text{int}}. \quad (9.11)$$

Ensimmäinen osa ϵ_s^{tr} on molekyylin massakeskipisteen etenemisliikkeen (translaatioliikkeen) liike-energia, *translaatioenergia*, joka voidaan spesifioida translaatiotilan indeksillä s . Molekyylin kaikki muu energia sisältyy toiseen osaan, molekyylin *sisäiseen energiaan* $\epsilon_\alpha^{\text{int}}$, joka spesifioidaan sisäisen tilan indeksillä α . Siihen kuuluvat mm. molekyylin pyörimis- ja värähdysenergia sekä sen elektroninen energia.

Tästä seuraa, että yksihiukkaspertitiofunktio Z_1 voidaan separoida kahden tekijän tuloksi:

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = \sum_s \sum_\alpha e^{-\beta(\epsilon_s^{\text{tr}} + \epsilon_\alpha^{\text{int}})} = \left(\sum_s e^{-\beta\epsilon_s^{\text{tr}}} \right) \left(\sum_\alpha e^{-\beta\epsilon_\alpha^{\text{int}}} \right) = Z_1^{\text{tr}} Z_{\text{int}}. \quad (9.12)$$

Ensimmäinen tekijä

$$Z_1^{\text{tr}} = Z_1^{\text{tr}}(T, V) = \sum_s e^{-\beta\epsilon_s^{\text{tr}}} \quad (9.13)$$

on molekyylin *translaatiopartitiofunktio* (engl. *translational partition function*), joka on summa yli molekyylin kaikkien translaatiotilojen. Toinen tekijä

$$Z_{\text{int}} = Z_{\text{int}}(T) = \sum_{\alpha} e^{-\beta\epsilon_{\alpha}^{\text{int}}} \quad (9.14)$$

on molekyylin *sisäinen partitiofunktio* (engl. *internal partition function*), joka on summa yli molekyylin kaikkien sisäisten tilojen.

Sisäisen partitiofunktion Z_{int} lauseke riippuu vain molekyylin sisäisistä ominaisuuksista. Se on siis eri molekyyille erilainen, mutta *ei riipu kaasusäiliön tilavuudesta* V : $Z_{\text{int}} = Z_{\text{int}}(T)$. Sen sijaan translaatiopartitiofunktion $Z_1^{\text{tr}} = Z_1^{\text{tr}}(T, V)$ lauseke on kaikille molekyyille sama. Se voidaan siis määrittää *yleisessä muodossa*, tuntematta molekyylin sisäisiä ominaisuuksia.

Translaatiopartitiofunktion Z_1^{tr} (9.13) lausekkeen määrittämiseksi on laskettava termien $\exp(-\beta\epsilon_s^{\text{tr}})$ summa yli kaikkien translaatiotilojen. Näissä termeissä esiintyvän massakeskipisteen liike-energian lauseke on sekä klassisessa mekaniikassa että kvanttimekaniikassa

$$\epsilon_s^{\text{tr}} = \frac{p_s^2}{2m}, \quad (9.15)$$

missä $p_s = |\mathbf{p}_s|$ on molekyylin liikemäärän itseisarvo tilassa s ja m on sen massa.

Kvanttimekaniikan mukaan p_s voi saada vain tiettyjä diskreettejä arvoja. Voidaan osoittaa, että niiden translaatiotilojen lukumäärä, joissa tilavuuteen V rajoitetun hiukkasen liikemäärän itseisarvo on pienellä välillä $(p, p + dp)$, on

$$f(p) dp = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3}, \quad (9.16)$$

missä h on Planckin vakio. Tämä tulos on voimassa, jos $f(p) dp$ on *suuri*, ts., jos välillä $(p, p + dp)$ kuuluu hyvin monta translaatiotilaa.

Jos lämpötila on riittävän korkea, hiukkasen liikemäärä p on käytännöllisesti katsoen aina niin suuri, että yhtälö (9.16) on voimassa. Tällöin translaatiotilat ovat niin lähellä toisiaan, että Boltzmannin tekijä $\exp(-\beta\epsilon_s^{\text{tr}})$ muuttuu hyvin hitaasti s :n arvon kasvaessa. Näin ollen kaikki liikemäärävälillä $(p, p + dp)$ olevat Boltzmannin tekijät voidaan korvata indeksistä s riippumattomalla *vakiolla*, joka on $\exp(-\beta p^2/2m)$. Niiden *lukumäärä* tällä välillä on sama kuin translaatiotilojen lukumäärä, siis $f(p) dp$. Tästä syystä välillä $(p, p + dp)$ olevien Boltzmannin tekijöiden *summa* saadaan kertomalla yksittäisen tekijän arvo $\exp(-\beta p^2/2m)$ niiden lukumäärällä $f(p) dp$:

$$dZ_1^{\text{tr}} = \underbrace{\sum_s}_{p_s \in (p, p+dp)} e^{-\beta\epsilon_s^{\text{tr}}} = f(p) dp e^{-\beta\epsilon_s^{\text{tr}}} = f(p) e^{-\beta p^2/2m} dp. \quad (9.17)$$

Translaatiopartitiofunktion Z_1^{tr} lauseke (9.13) on yhtälön (9.17) mukaisten osuuksien summa yli kaikkien liikemääräväliden $(p, p + dp)$, ts., integraali

$$Z_1^{\text{tr}} = \sum_s e^{-\beta\epsilon_s^{\text{tr}}} = \int_0^{\infty} f(p) e^{-\beta p^2/2m} dp = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 e^{-\beta p^2/2m} dp. \quad (9.18)$$

Kun integrointi suoritetaan, saadaan tulos

$$Z_1^{\text{tr}} = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{m}{2\beta} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} = V \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (9.19)$$

Kun yhtälöiden (9.12) ja (9.19) mukainen yksihiukkaspertitiofunktio sijoitetaan klassisen ideaalikaasun partitiofunktion lausekkeeseen (9.10), se saa muodon

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z_1(T, V)]^N = \frac{1}{N!} [Z_1^{\text{tr}}(T, V) Z_{\text{int}}(T)]^N = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} [Z_{\text{int}}(T)]^N. \quad (9.20)$$

Koska kaasun molekyylien lukumäärä N on hyvin suuri, lauseketta (9.20) voidaan yksinkertaistaa käyttämällä Stirlingin approksimaatiota (5.3), joka voidaan kirjoittaa muodossa

$$N! \sim \left(\frac{N}{e} \right)^N, \quad (9.21)$$

missä e on Neperin luku. Tällöin klassisen ideaalikaasun lopulliseksi partitiofunktion lausekkeeksi tulee

$$Z(T, V, N) = \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} Z_{\text{int}}(T) \right]^N. \quad (9.22)$$

9-3 Klassisuusehdon toteutuminen

Klassisen ideaalikaasun partitiofunktion lauseketta (9.22) johdettaessa oletettiin, että kaasu esiintyy olosuhteissa, joita voidaan luonnehtia *klassiseksi*. Tällöin kaasun lämpötila on niin korkea, että molekyylien tavoitettavissa on niiden lukumäärään N verrattuna hyvin paljon yksihiukkastiloja. Tästä seuraa, että suurin osa yksihiukkastiloista on *tyhjiä* ja käytännöllisesti katsoen kaikki molekyylit miehittävät *eri* tiloja. Näin ollen kaikkien yksihiukkastilojen r miehityslukujen n_r keskiarvot $\langle n_r \rangle$ ovat hyvin *pieniä*: $\langle n_r \rangle \ll 1$. Milloin tämä ehto on voimassa?

Boltzmannin jakaumafunktion (4.23) mukaan todennäköisyys sille, että yksi tietty molekyyli on yksihiukkastilassa $r = s\alpha$, on yhtälöiden (9.11) ja (9.12) mukaan

$$p_{s\alpha} = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta \epsilon_{s\alpha}} = \frac{1}{Z_1^{\text{tr}} Z_{\text{int}}} e^{-\beta(\epsilon_s^{\text{tr}} + \epsilon_\alpha^{\text{int}})} = \frac{1}{Z_1^{\text{tr}} Z_{\text{int}}} e^{-\beta \epsilon_s^{\text{tr}}} e^{-\beta \epsilon_\alpha^{\text{int}}}. \quad (9.23)$$

Tämä on siis todennäköisyys sille, että ko. molekyylin translaatiotila on s ja samalla sen sisäinen tila on α . Kokonaistodennäköisyys sille, että molekyyli on translaatiotilassa s (riippumatta sen sisäisestä tilasta), on todennäköisyyksien (9.23) summa yli kaikkien sisäisten tilojen:

$$p_s = \sum_{\alpha} p_{s\alpha} = \frac{1}{Z_1^{\text{tr}} Z_{\text{int}}} e^{-\beta \epsilon_s^{\text{tr}}} \underbrace{\sum_{\alpha} e^{-\beta \epsilon_\alpha^{\text{int}}}}_{Z_{\text{int}}} = \frac{1}{Z_1^{\text{tr}}} e^{-\beta \epsilon_s^{\text{tr}}}. \quad (9.24)$$

Tässä on käytetty hyväksi sisäisen partitiofunktion määritelmää (9.14). Todennäköisyys p_s ei siis riipu mitenkään molekyylin sisäisestä rakenteesta.

Jos molekyylien lukumäärä N olisi paljon *suurempi* kuin yksihiukkastilojen $r = s\alpha$ lukumäärä ja ne käyttäytyisivät toisistaan riippumattomasti, tilassa $s\alpha$ olisi todennäköisyyden frekvenssitulkinnan mukaan yhteensä $n_{s\alpha} = Np_{s\alpha}$ molekyyliä. Tällöin siis tilan $s\alpha$ miehitysluku olisi $Np_{s\alpha} \gg 1$. *Klassisen* ideaalikaasun tapauksessa N on kuitenkin niin pieni, että $Np_{s\alpha} \ll 1$. Tässä tapauksessa $Np_{s\alpha}$ voidaan tulkita miehitysluvun $n_{s\alpha}$ keskiarvoksi $\langle n_{s\alpha} \rangle$.

Ideaalikaasu käyttäytyy siis klassisesti, jos seuraava ehto on voimassa:

$$\langle n_{s\alpha} \rangle = Np_{s\alpha} \ll 1 \text{ kaikilla } s\text{:n ja } \alpha\text{:n arvoilla.} \quad (9.25)$$

Tämän epäyhtälön vasen puoli kasvaa, jos se korvataan summalla yli molekyylin kaikkien sisäisten tilojen. Näin saadaan yksinkertaisempi, mutta ankarampi ehto

$$\langle n_s \rangle = \sum_{\alpha} \langle n_{s\alpha} \rangle = N \sum_{\alpha} p_{s\alpha} = Np_s \ll 1 \text{ kaikilla } s\text{:n arvoilla.} \quad (9.26)$$

Tämä epäyhtälö vaatii, että kaikkien *translaatiotilojen* s keskimääräiset miehitysluvut $\langle n_s \rangle$ ovat hyvin pieniä. Kyseessä on tiukempi ehto kuin epäyhtälössä (9.25) esitetty, sillä jokaiseen translaatiotilaan kuuluu yleensä *useita* yksihiukkastiloja (molekyyli voi olla monessa erilaisessa sisäisessä tilassa).

Käyttämällä p_s :n lauseketta (9.24) ja sijoittamalla siihen Z_1^{tr} :n lauseke (9.19) epäyhtälö (9.26) saadaan muotoon

$$\langle n_s \rangle = Np_s = \frac{N}{Z_1^{\text{tr}}} e^{-\beta\epsilon_s^{\text{tr}}} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} e^{-\beta\epsilon_s^{\text{tr}}} \ll 1. \quad (9.27)$$

Tämä ehto on voimassa *kaikille* translaatiotiloille, jos se on voimassa *perustilalle*, jossa translaatioenergia on nolla ($\epsilon_s^{\text{tr}} = 0$). Tästä saadaan ehto

$$\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \ll 1. \quad (9.28)$$

Epäyhtälö (9.28) antaa matemaattisesti formuloituna *riittävän ehdon sille, että ideaalikaasu käyttäytyy klassisesti*. Se on automaattisesti voimassa klassisella rajalla $h \rightarrow 0$. Tästä syystä kappaleissa 9-1 ja 9-2 johdettua statistiikkaa kutsutaan *klassiseksi* tai *Maxwell-Boltzmann-statistiikaksi*. Kuten voidaan odottaa, ehto (9.28) on sitä paremmin voimassa, mitä pienempi on kaasun hiukkastiheys $\rho = N/V$, mitä suurempi on molekyylin massa m , ja mitä korkeampi on lämpötila T .

Epäyhtälölle (9.28) saadaan selkeä fysikaalinen tulkinta esittämällä se hiukkasen kvanttimekaanisen aaltofunktion aallonpituuden λ avulla. Jos hiukkasen liikemäärä on p , sen aallonpituus on

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\epsilon^{\text{tr}}}}, \quad (9.29)$$

missä p on esitetty hiukkasen translaatioenergian $\epsilon^{\text{tr}} = p^2/2m$ funktiona. Myöhemmin osoitetaan, että klassisessa ideaalikaasussa molekyylin translaatioenergian keskiarvo on $\langle \epsilon^{\text{tr}} \rangle = \frac{3}{2}kT$. Näin ollen aallonpituus on suuruusluokkaa

$$\lambda \approx \frac{h}{\sqrt{2m\langle \epsilon^{\text{tr}} \rangle}} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}. \quad (9.30)$$

Kun tämä tulos sijoitetaan epäyhtälöön (9.28), se saa muodon

$$\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{N}{V} \lambda^3 \ll 1. \quad (9.31)$$

Koska V/N on tilavuus yhtä molekyyliä kohti, se voidaan kirjoittaa muodossa $V/N = l^3$, missä l on lähimpien naapurimolekyylien keskimääräinen etäisyys toisistaan. Jättämällä lisäksi epäyhtälön (9.31) kannalta merkityksetön tekijä $(3/2\pi)^{3/2} \approx 0,330$ huomiotta saadaan yksinkertainen lopputulos

$$\lambda^3 \ll l^3. \quad (9.32)$$

Ideaalikaasu käyttäytyy klassisesti, jos molekyylien aallonpituus on pieni niiden välimatkoihin verrattuna. Tällöin molekyylien kvanttimekaanisella aaltoluonteella ei ole merkitystä ja ne käyttäytyvät kuten klassista mekaniikkaa noudattavat hiukkaset.

Esimerkki

Ideaalikaasun hiukkastiheys on *normaaliolosuhteissa* (lämpötilassa 0 °C ja paineessa 1 atm) tilanyhtälön $PV = NkT$ mukaan $\varrho = N/V = P/kT = 2,6868 \times 10^{25}$ molekyyliä/m³. Tällöin lähimpien naapurimolekyylien keskimääräinen etäisyys toisistaan on $l = (V/N)^{1/3} = 3,34 \times 10^{-9}\text{ m} = 3,34\text{ nm}$. Kevyimmän kaasun, vedyn (H_2), moolimassa on $M_m = 2,016\text{ g/mol}$, joten H_2 -molekyylin massa on $m = M_m/N_A = 3,347 \times 10^{-27}\text{ kg}$. Yhtälöllä (9.30) laskettu H_2 -molekyylin aallonpituus lämpötilassa 0 °C on $\lambda = 1,08 \times 10^{-10}\text{ m} = 0,108\text{ nm}$. Koska $\lambda = 0,11\text{ nm} \ll 3,34\text{ nm} = l$ ja $(\lambda/l)^3 = 3,4 \times 10^{-5} \ll 1$, voidaan päätellä, että normaaleissa olosuhteissa kevytkin kaasu käyttäytyy varsin matalissakin lämpötiloissa klassisesti.

9-4 Termodynaamiset ominaisuudet

Klassisen ideaalikaasun partitiofunktioista (9.22) saadaan systeemin Helmholtzin vapaan energian (5.9) lausekkeeksi

$$F = F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} Z_{\text{int}}(T) \right]. \quad (9.33)$$

Näin saatu funktio F on suoraan verrannollinen molekyylien lukumäärään N ja muut siinä esiintyvät tilamuuttujat (lämpötila T ja hiukkastiheys N/V) ovat systeemin koosta riippumattomia (intensiivisiä) suureita. Näin ollen F on *ekstensiivinen* suure, kuten relaatio $F = E - TS$ vaatiikin. Tämä tulos on seurausta molekyylien identtisyydestä johtuvan tekijän $1/N!$ mukanaolosta klassisen ideaalikaasun partitiofunktion lausekkeessa (9.10).

Helmholtzin vapaa energia (9.33) voidaan esittää kahden termin summana:

$$F(T, V, N) = F_{\text{tr}}(T, V, N) + F_{\text{int}}(T, N). \quad (9.34)$$

Ensimmäinen termi

$$F_{\text{tr}}(T, V, N) = -NkT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \quad (9.35)$$

on molekyylien translaatioenergian antama osuus Helmholtzin vapaaseen energiaan. Sen lauseke ei riipu molekyylien sisäisestä rakenteesta. Jälkimmäinen termi

$$F_{\text{int}}(T, N) = -NkT \ln [Z_{\text{int}}(T)] \quad (9.36)$$

on molekyylien sisäisen energian antama osuus, jonka lauseke on erityyppisille molekyyille erilainen.

Tilanyhtälö

Klassisen ideaalikaasun *tilanyhtälö* saadaan paineen lausekkeesta (5.19) tai (7.39), $P = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$. Koska F :n jälkimmäinen termi $F_{\text{int}}(T, N)$ ei riipu tilavuudesta V , tilanyhtälöksi saadaan *kaasumolekyylien sisäisestä rakenteesta riippumatta*

$$P = - \left(\frac{\partial F_{\text{tr}}}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}. \quad (9.37)$$

Tuloksena on klassiselle ideaalikaasulle kokeellisesti saatu tilanyhtälö $PV = NkT$ (1.12), jonka avulla on kappaleessa 1-3 määritelty *ideaalikaasulämpötila* T . Yhtälössä (9.37) esiintyvä T on *termodynaaminen lämpötila*, joka perustuu kappaleessa 4-4 tehtyyn valintaan

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}. \quad (4.9)$$

Tulos (9.37) osoittaa, että yhtälöllä (4.9) määritelty termodynaaminen lämpötila-asteikko on identtinen ideaalikaasulämpötila-asteikon kanssa. Samaan johtopäätökseen päädyttiin aikaisemmin (kappaleessa 6-2) Carnot'n kiertoprosessia analysoimalla.

Sisäinen energia

Makroskooppisen systeemin *sisäisellä energialla* E tarkoitetaan sen *keskiarvoa* $\langle E \rangle$, joka on yhtälön (4.30) mukaan $E = \langle E \rangle = -(\partial \ln Z/\partial \beta)_{V,N}$. Toisaalta yhtälön (5.9) mukaan $\ln Z = -F/kT$. Näin ollen klassisen ideaalikaasun sisäinen energia on kahden termin summa:

$$E = E_{\text{tr}} + E_{\text{int}}. \quad (9.38)$$

Molekyylien translaatioenergian antama osuus kaasun energiaan on

$$E_{\text{tr}}(T, N) = \left(\frac{\partial (F_{\text{tr}}/kT)}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{3}{2}NkT. \quad (9.39)$$

Tämä tulos osoittaa, että *yhden* molekyylin translaatioenergian keskiarvo on

$$\langle \epsilon^{\text{tr}} \rangle = \frac{3}{2}kT, \quad (9.40)$$

mikä on sopusoinnussa aikaisemmin esitetyn tuloksen (2.39) kanssa.

Molekyylien sisäisen energian antama osuus on

$$E_{\text{int}}(T, N) = \left(\frac{\partial (F_{\text{int}}/kT)}{\partial \beta} \right)_{V,N} = -N \frac{d \ln [Z_{\text{int}}(T)]}{d\beta}. \quad (9.41)$$

Yhden molekyylin sisäisen energian keskiarvo on siis $\langle \epsilon^{\text{int}} \rangle = -d \ln Z_{\text{int}}/d\beta$, kuten yhtälö (4.30) edellyttääkin. On syytä korostaa, että E_{int} ei ole sama kuin kaasun sisäinen energia E , vaan *molekyylien* sisäisen energian siihen antama osuus.

Yhtälöt (9.39) ja (9.41) osoittavat, että sekä E_{tr} että E_{int} ovat kaasun tilavuudesta V riippumattomia. Näin ollen tietyn kaasumäärän (N kiinnitetty) sisäinen energia on vain lämpötilan funktio: $E = E(T)$. Sama tulos johdettiin aikaisemmin (kappaleessa 2-3) matematiikkaa käyttämättä suoraan ideaalikaasun yleisistä ominaisuuksista.

Lämpökapasiteetti

Koska $E = E(T)$, myös tietyn kaasumäärän *lämpökapasiteetti* vakiotilavuudessa, $C_V = (\partial E/\partial T)_{V,N}$ (2.11), on kaikilla klassisilla ideaalikaasuilla vain lämpötilan funktio (molekyylien sisäisestä rakenteesta riippumatta): $C_V = C_V(T)$.

Molekyylien translaatioenergian antama osuus kaasun lämpökapasiteettiin vakiotilavuudessa on

$$C_V^{\text{tr}}(N) = \left(\frac{\partial E_{\text{tr}}}{\partial T} \right)_N = \frac{3}{2} kN, \quad (9.42)$$

joka on *lämpötilasta riippumaton*. Tämän lisäksi molekyylien sisäinen energia antaa lämpökapasiteettiin osuuden

$$C_V^{\text{int}}(T, N) = \left(\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial T} \right)_N, \quad (9.43)$$

joka on yleisessä tapauksessa lämpötilan funktio.

Yksiatomisilla kaasuilla (jalokaasuilla) C_V^{int} on normaaleissa lämpötiloissa *nolla*. Tämä johtuu siitä, että yksittäisen atomin sisäinen energia on sen *elektronisysteemin* energiaa. Atomin siirtäminen elektronisysteemin perustilasta (energiasta ϵ_1^{int}) mihin tahansa korkeampaan energiatilaan (energiaan $\epsilon_\alpha^{\text{int}}$) vaatii tavallisesti vähintään *usean eV:n energian*. Termistä energiaa ei kuitenkaan ole normaaleissa lämpötiloissa saatavissa näin suurina annoksina. Esimerkiksi 300 K:n lämpötilassa molekyylin translaatioenergian keskiarvo on yhtälön (9.40) mukaan $\langle \epsilon^{\text{tr}} \rangle = \frac{3}{2} kT = 0,039$ eV. Yhtälön (7.47) mukaan energioiden $\epsilon_\alpha^{\text{int}}$ ja ϵ_1^{int} esiintymistodennäköisyyksien suhde on suoraan verrannollinen Boltzmannin tekijään $\exp[-(\epsilon_\alpha^{\text{int}} - \epsilon_1^{\text{int}})/kT]$, joka on hyvin lähellä nollaa, kun $(\epsilon_\alpha^{\text{int}} - \epsilon_1^{\text{int}}) \gg kT$. Terminen energia ei siis normaaleissa lämpötiloissa riitä atomin siirtämiseen perustilan yläpuolelle. Tällöin atomin sisäisen energian keskiarvo $\langle \epsilon^{\text{int}} \rangle$ on sama kuin perustilan energia ϵ_1^{int} , joka ei riipu lämpötilasta. Näin ollen atomien sisäisen energian antama osuus kaasun energiaan, $E_{\text{int}} = N \langle \epsilon^{\text{int}} \rangle = N \epsilon_1^{\text{int}}$, on lämpötilasta riippumaton, ja sen derivaatta $C_V^{\text{int}} = (\partial E_{\text{int}}/\partial T)_N$ on nolla.

Yksiatomisten ideaalikaasujen lämpökapasiteetti vakiotilavuudessa on siis yhtälön (9.42) mukaan $C_V = C_V^{\text{tr}} = \frac{3}{2} kN$. Jos kaasua on *yksi mooli*, $C_V = C_V^{\text{m}} = \frac{3}{2} kN_A = \frac{3}{2} R = 12,47$ J/(mol K). Tämä teoreettinen tulos vastaa erittäin hyvin (noin 1 %:n tarkkuudella) kokeellisesti määritettyjä jalokaasujen lämpökapasiteetteja.

Moniatomisen molekyylin sisäinen energia muodostuu elektronisen energian lisäksi molekyylin *pyörimis-* ja *värähdyksiikkeen* energioista. Näiden liikkeiden (erityisesti pyörimisliikkeen) energiatasot ovat paljon lähempänä toisiaan kuin elektronisysteemin energiatasot. Tästä syystä terminen energia riittää jo huoneen lämpötilassa siirtämään osan molekyyleistä perustilan yläpuolelle (lähinnä pyörimisliikkeen viritettyihin tiloihin). Tällöin molekyylin sisäisen energian keskiarvo $\langle \epsilon^{\text{int}} \rangle$ on lämpötilan funktio ja C_V^{int} *eroaa nollasta*. Tätä tapausta tarkastellaan kappaleessa 10.

Entropia

Klassisen ideaalikaasun *entropian* lauseke saadaan yhtälöstä $S = -(\partial F/\partial T)_{V,N}$ (7.39). Yhtälön (9.34) mukaan sekä on kahden termin summa, $S(T, V, N) = S_{\text{tr}}(T, V, N) + S_{\text{int}}(T, N)$. Molekyylien translaatioliikkeen antama osuus on

$$S_{\text{tr}}(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F_{\text{tr}}}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]. \quad (9.44)$$

Entropia voidaan esittää myös muuttujien E , V ja N funktiona sijoittamalla $S(T, V, N)$:n lausekkeeseen T :n paikalle funktio $T = T(E, N)$. *Yksiatomisen* ideaalikaasun energia on yhtälöiden (9.38) ja (9.39) mukaan $E = E_{\text{tr}} = \frac{3}{2}NkT$, missä molekyylien sisäisen energian antama osuus $E_{\text{int}} = N\langle \epsilon^{\text{int}} \rangle = N\epsilon_1^{\text{int}}$ on lämpötilasta riippumaton vakio, joka on valittu nollassa. Tällöin $T = 2E/(3Nk)$ ja yhtälöstä (9.44) saadaan $S(E, V, N)$:n lausekkeeksi

$$S(E, V, N) = Nk \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) \right]. \quad (9.45)$$

Tämä on muotoa $S(E, V, N) = Nk \ln(V E^{3/2}) + C$, kuten aikaisemmin johdettu yhtälö (5.32) edellyttää. Yhtälöstä (9.45) nähdään, että lausekkeen (5.32) integroimisvakio on $C = \frac{1}{2}Nk[-5 \ln N + 5 + 3 \ln(4\pi m/3h^2)]$.

Termodynamiikan kolmannen pääsäännön (kappale 7-4) mukaan systeemin entropia lähestyy lämpötilan laskiessa ei-negatiivista vakiota, joka on yhtälön (7.48) mukaan $k \ln g(E_1)$. Yhtälön (9.44) mukainen entropia ei kuitenkaan käyttäydy tällä tavoin, sillä se tulee matalissa lämpötiloissa *negatiiviseksi* ja itse asiassa *divergoi* absoluuttisessa nollassa (tällöin $S_{\text{tr}} \rightarrow -\infty$). Yhtälön (9.42) mukainen *lämpökapasiteetti* ei myöskään käyttäydy odotusten mukaisesti, sillä yhtälön (7.52) vastaisesti se *ei* lähesty lämpötilan laskiessa *nollaa*. Tämä johtuu siitä, että *klassisuusehto ei toteudu* alhaisissa lämpötiloissa. Esimerkiksi epäyhtälö (9.28) ei voi olla voimassa, jos $T \rightarrow 0$.

Maxwellin nopeusjakauma

Yhtälöiden (9.27) ja (9.15) mukaan *yhdessä* translaatiotilassa s olevien molekyylien keskimääräinen lukumäärä on

$$\langle n_s \rangle = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} e^{-p_s^2/2mkT}. \quad (9.46)$$

Kaikki kapealla liikemäärävälillä $(p, p + dp)$ olevat $\langle n_s \rangle$:n ja p_s :n arvot voidaan korvata indeksistä s riippumattomilla vakioilla $\langle n \rangle$ ja p . Kertomalla yhtälön (9.46) mukainen keskimääräinen miehitysluku $\langle n_s \rangle = \langle n \rangle$ yhtälön (9.16) mukaisella *tilojen lukumäärällä* liikemäärävälillä $(p, p + dp)$, $f(p) dp$, saadaan tällä välillä olevien molekyylien keskimääräiseksi lukumääräksi

$$\langle n \rangle f(p) dp = \frac{4\pi N p^2 dp}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-p^2/2mkT}. \quad (9.47)$$

Todennäköisyys sille, että jonkin tietyn molekyylin liikemäärä on välillä $(p, p + dp)$, saadaan jakamalla tällä välillä olevien molekyylien lukumäärä (9.47) molekyylien kokonaislukumäärällä N . Tälle todennäköisyydelle käytetään merkintää $P(p) dp$, missä $P(p)$ on tarkasteltavan jakauman *todennäköisyystiheys*:

$$P(p) dp = \frac{\langle n \rangle f(p) dp}{N} = \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-p^2/2mkT}. \quad (9.48)$$

Jos molekyylin liikemäärä p esitetään yhtälössä (9.48) muodossa $p = mv$, missä v on molekyylin nopeuden itseisarvo (*vauhti*, engl. *speed*), saadaan todennäköisyys sille, että molekyylin vauhti on välillä $(v, v + dv)$:

$$P(p) dp = P(v) dv = 4\pi v^2 dv \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}. \quad (9.49)$$

Tälle todennäköisyydelle käytetään merkintää $P(v) dv$, missä esiintyvä todennäköisyystiheys $P(v)$ on *Maxwellin* (tai *Maxwell-Boltzmannin*) *vauhtijakaumafunktio* (engl. *Maxwell speed distribution function*).

Todennäköisyys sille, että tarkasteltavan molekyylin *nopeusvektorin* \mathbf{v} komponentit v_x , v_y ja v_z ovat pienillä väleillä $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$ ja $(v_z, v_z + dv_z)$, on

$$P(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \equiv P(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}, \quad (9.50)$$

missä määritelty $P(\mathbf{v})$ on *Maxwellin* (tai *Maxwell-Boltzmannin*) *nopeusjakaumafunktio* (engl. *Maxwell velocity distribution function*). Tämän funktion voidaan kuvitella esiintyvän nopeusvektorien \mathbf{v} muodostamassa kolmiulotteisessa avaruudessa, *nopeusavaruudessa*, jonka koordinaatit ovat v_x , v_y ja v_z . Tulo $dv_x dv_y dv_z = d^3\mathbf{v}$ on tällaisen avaruuden tilavuuselementin tilavuus. Näin ollen $P(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ on todennäköisyys sille, että nopeusvektorin kärkipiste osuu nopeusavaruudessa pisteen \mathbf{v} ympärillä olevan tilavuuselementin $d^3\mathbf{v}$ alueelle.

Todennäköisyys sille, että nopeusvektorin *itseisarvo* on pienellä välillä $(v, v + dv)$ *vektorin suunnasta riippumatta*, on todennäköisyyksien $P(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$ summa (integraali) yli nopeusavaruuden ohuen pallonkuoren, jonka säde on v ja paksuus on dv :

$$P(v) dv = \int_{(v, v+dv)} P(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}. \quad (9.51)$$

Koska tämän täytyy olla sama kuin yhtälöllä (9.49) määritelty vauhdin esiintymistodennäköisyys $P(v) dv$, sille käytetään tätä merkintää.

Ideaalikaasu käyttäytyy *kaikissa suunnissa samalla tavalla*, joten nopeusvektorin \mathbf{v} esiintymistodennäköisyys ei voi riippua \mathbf{v} :n *suunnasta*. Tämä merkitsee sitä, että nopeusjakauman $P(\mathbf{v})$ täytyy olla \mathbf{v} :n suunnasta riippumaton (*pallosymmetrinen* eli *isotrooppinen*) funktio. Sen täytyy saada sama arvo nopeusavaruuden kaikissa niissä pisteissä, jotka ovat samalla etäisyydellä v origosta. Näin ollen yhtälössä (9.51) esiintyvä funktio $P(\mathbf{v})$ voidaan siirtää integraalimerkin eteen:

$$P(v) dv = P(\mathbf{v}) \int_{(v, v+dv)} d^3\mathbf{v} = 4\pi v^2 dv P(\mathbf{v}). \quad (9.52)$$

Jäljelle jäänyt integraali on tarkasteltavan *pallonkuoren tilavuus*, joka on $4\pi v^2 dv$.

Kun tulosta (9.52) verrataan yhtälöön (9.49), voidaan todeta, että Maxwellin nopeusjakaumafunktio on

$$P(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}. \quad (9.53)$$

Koska $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, nopeusjakaumafunktio $P(\mathbf{v})$ separoituu kolmen tekijän tuloksi: $P(\mathbf{v}) = P(v_x)P(v_y)P(v_z)$, missä $P(v_x)$, $P(v_y)$ ja $P(v_z)$ ovat nopeuden x -, y - ja z -komponenttien jakaumafunktiot. Ne ovat kaikki muotoa

$$P(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_i^2/2kT}. \quad (9.54)$$