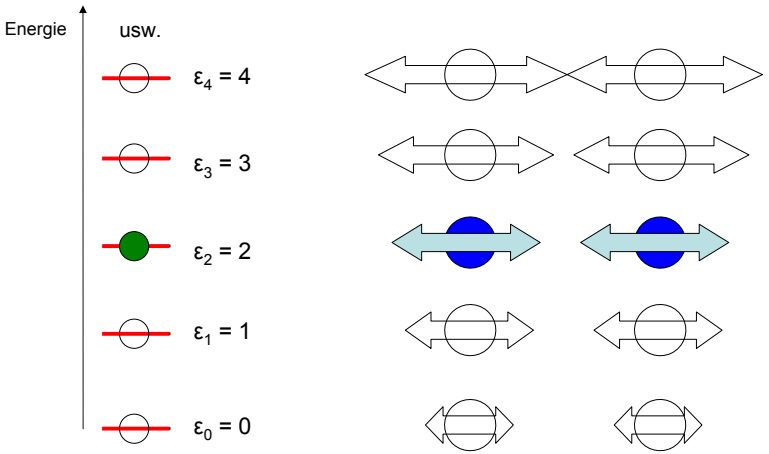
Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)

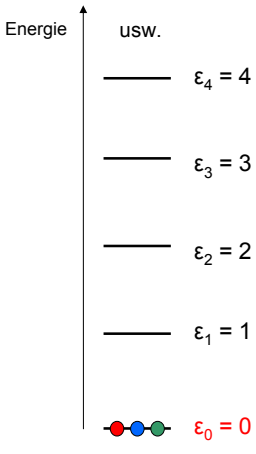


Gesucht: wahrscheinlichste Besetzung der Energieniveaus

Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)



1. Bsp.:

Ensemble aus 3 Molekülen, N = 3

Gesamtenergie E = 3

a) jedes habe Energie ε_0 – Wie viele Möglichkeiten ?

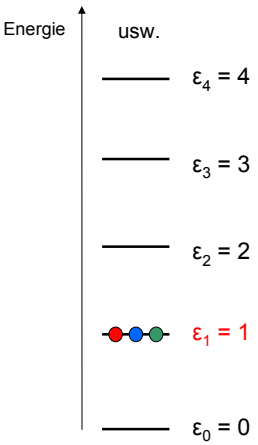
keine ! $3 \cdot \varepsilon_0 = 0$, Widerspruch zur Randbedingung Gesamtenergie E = 3 !

Gesucht: wahrscheinlichste Besetzung der Energieniveaus

Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)



1. Bsp.:

Ensemble aus 3 Molekülen, N = 3

Gesamtenergie E = 3

a) jedes habe Energie ε_0 – Wie viele Möglichkeiten ?

keine ! $3 \cdot \varepsilon_0 = 0$, Widerspruch zur Randbedingung Gesamtenergie E = 3 !

b) jedes habe Energie ε_1 – Wie viele Möglichkeiten ?

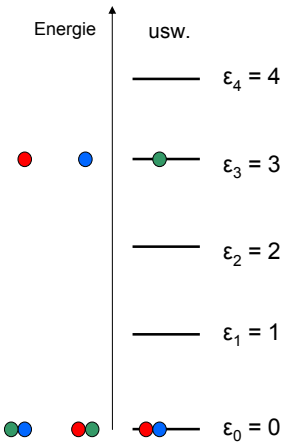
eine ! $3 \cdot \varepsilon_1 = 3$, Randbedingung Gesamtenergie E = 3 erfüllt

Gesucht: wahrscheinlichste Besetzung der Energieniveaus

Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)



1. Bsp.:

Ensemble aus 3 Molekülen, N = 3

Gesamtenergie E = 3

a) jedes habe Energie e_0 – Wie viele Möglichkeiten ?

keine ! $3 * e_0 = 0$, Widerspruch zur Randbedingung Gesamtenergie E = 3 !

b) jedes habe Energie e_1 – Wie viele Möglichkeiten ?

eine ! $3 * e_1 = 3$, Randbedingung Gesamtenergie E = 3 erfüllt

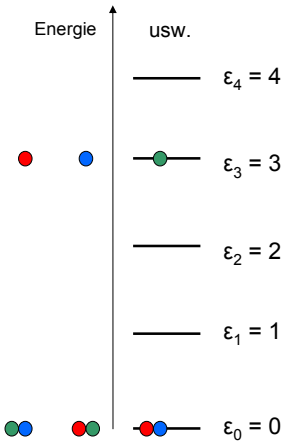
c) eines habe Energie ε_3 – Wie viele Möglichkeiten ?

drei ! $1 \cdot \varepsilon_3 + 2 \cdot \varepsilon_0 = 3$, Randbedingung E = 3 erfüllt

Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)



1. Bsp.:

Ensemble aus 3 Molekülen, N = 3

Gesamtenergie E = 3

allg. Formel für die Zahl der Möglichkeiten

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!n_3!...}$$

n_i **= Anzahl Moleküle in Energieniveau ε_i**

mit den Randbedingungen

$$\sum n_i = N, \qquad \sum n_i \varepsilon_i = E$$

hier also:

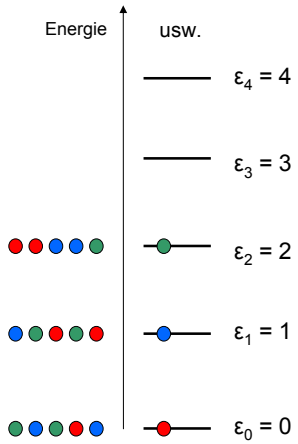
$$W = \frac{3!}{2!0!0!1!0!...} = \frac{6}{2} = 3$$

Gesucht: wahrscheinlichste Besetzung der Energieniveaus

Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)



1. Bsp.:

Ensemble aus 3 Molekülen, N = 3

Gesamtenergie E = 3

allg. Formel für die Zahl der Möglichkeiten

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!n_3!...}$$

n_i **= Anzahl Moleküle in Energieniveau ε_i**

mit den Randbedingungen

$$\sum n_i = N, \qquad \sum n_i \varepsilon_i = E$$

Welches ist die Kombination mit den meisten Möglichkeiten?

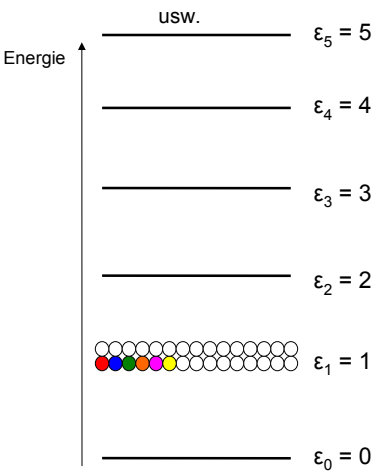
$$W = \frac{3!}{1!1!1!0!0!...} = 6$$

Gesucht: wahrscheinlichste Besetzung der Energieniveaus

Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)



2. Bsp.:

Ensemble aus 30 Molekülen, N = 30

Gesamtenergie E = 30

a) jedes habe Energie ε_1 – Wie viele Möglichkeiten ?

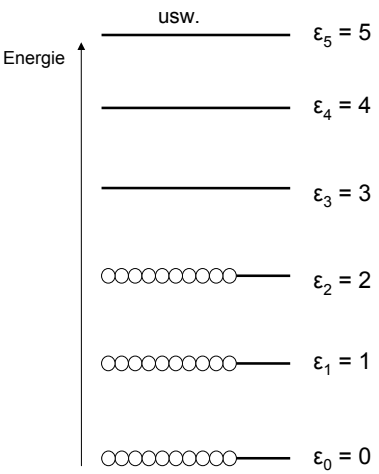
$$W = \frac{30!}{0!30!0!0!0!...} = 1$$

Gesucht: wahrscheinlichste Besetzung der Energieniveaus

Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)



2. Bsp.:

Ensemble aus 30 Molekülen, N = 30

Gesamtenergie E = 30

a) jedes habe Energie ε_1 – Wie viele Möglichkeiten ?

$$W = \frac{30!}{0!30!0!0!0!...} = 1$$

b) je 10 haben Energie $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$

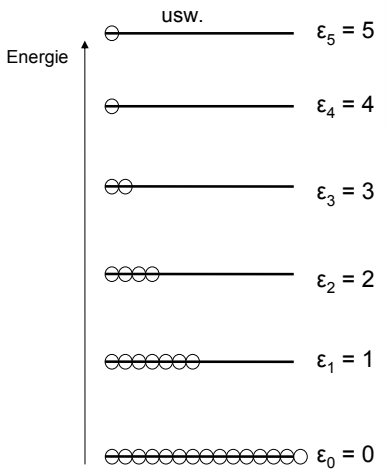
$$W = \frac{30!}{10!10!10!0!0!...} = \frac{2.65 \cdot 10^{32}}{4.78 \cdot 10^{19}} = 5.55 \cdot 10^{12}$$

Gesucht: wahrscheinlichste Besetzung der Energieniveaus

Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)



2. Bsp.:

Ensemble aus 30 Molekülen, N = 30

Gesamtenergie E = 30

a) jedes habe Energie ε_1 – Wie viele Möglichkeiten ?

$$W = \frac{30!}{0!30!0!0!0!...} = 1$$

b) je 10 haben Energie $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$

$$W = \frac{30!}{10!10!10!0!0!...} = \frac{2.65 \cdot 10^{32}}{4.78 \cdot 10^{19}} = 5.55 \cdot 10^{12}$$

c) Kombination mit den meisten Möglichkeiten?

Randbedingungen erfüllt:

N = 15+7+4+2+1+1= 30

E = 15*0+7*1+4*2+2*3+1*4 +1*5= 30

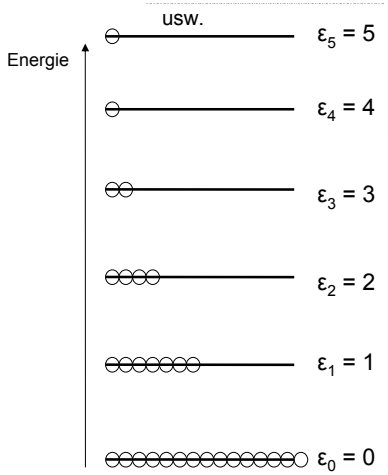
Gesucht: wahrscheinlichste Besetzung der Energieniveaus

Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)

Für große Systeme (große N) dominiert die Kombination mit den meisten Möglichkeiten komplett, d.h. die anderen Kombinationen können ignoriert werden!



2. Bsp.:

Ensemble aus 30 Molekülen, N = 30

Gesamtenergie E = 30

a) jedes habe Energie ε_1 – Wie viele Möglichkeiten ?

$$W = \frac{30!}{0!30!0!0!0!...} = 1$$

b) je 10 haben Energie $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$

$$W = \frac{30!}{10!10!10!0!0!...} = \frac{2.65 \cdot 10^{32}}{4.78 \cdot 10^{19}} = 5.55 \cdot 10^{12}$$

c) Kombination mit den meisten Möglichkeiten?

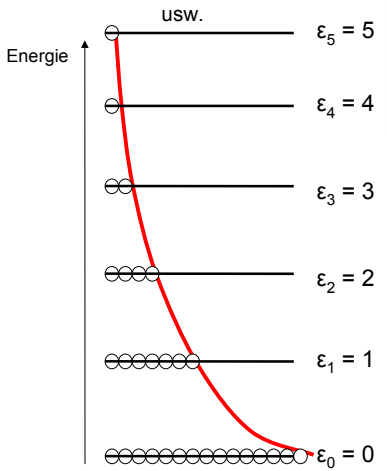
$$W = \frac{30!}{15!7!4!2!1!1!...} = \frac{2.65 \cdot 10^{32}}{3.17 \cdot 10^{17}} = 8.4 \cdot 10^{14}$$

Gesucht: wahrscheinlichste Besetzung der Energieniveaus

Quantenmechanik:

jedes Molekül hat diskrete Energieniveaus

Bsp. Schwingung: Niveaus näherungsweise äquidistant (vgl. Sprossen einer Leiter)



2. Bsp.:

Ensemble aus 30 Molekülen, N = 30

Gesamtenergie E = 30

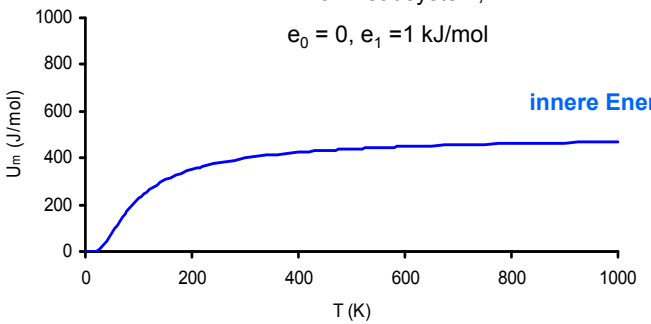
Kombination mit den meisten Möglichkeiten zeigt exponentiellen Abfall zu steigenden Energien !

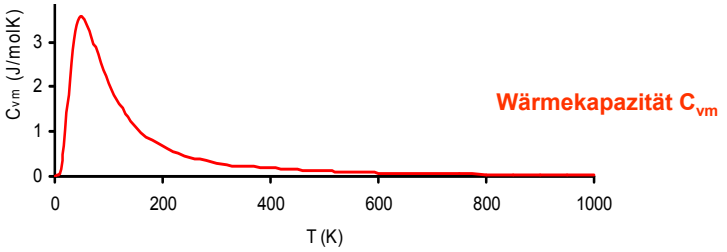
$$n_i = \text{const} \cdot \exp(-\varepsilon_i \cdot \beta)$$

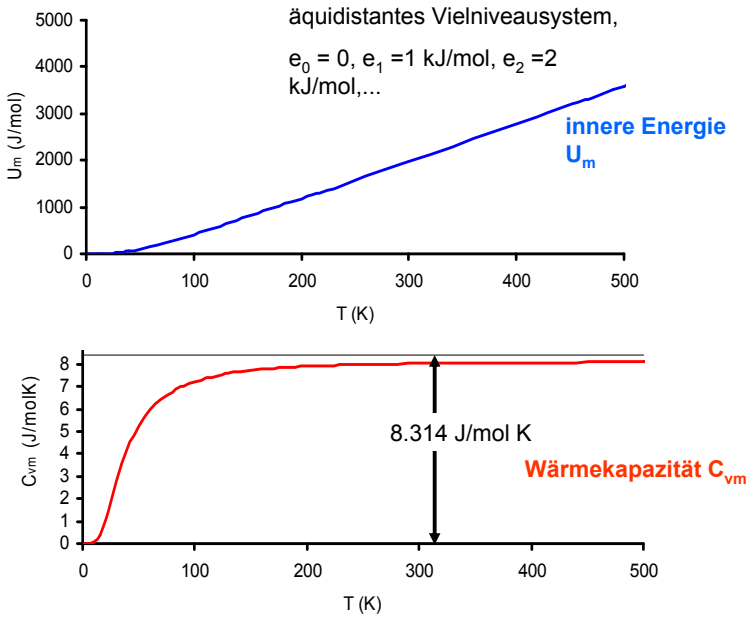
exakter Beweis: suche Maximum von W unter Beachtung der Randbedingungen (Atkins, 4.Aufl., Kap. 16, Zusatzinformation 16.1)

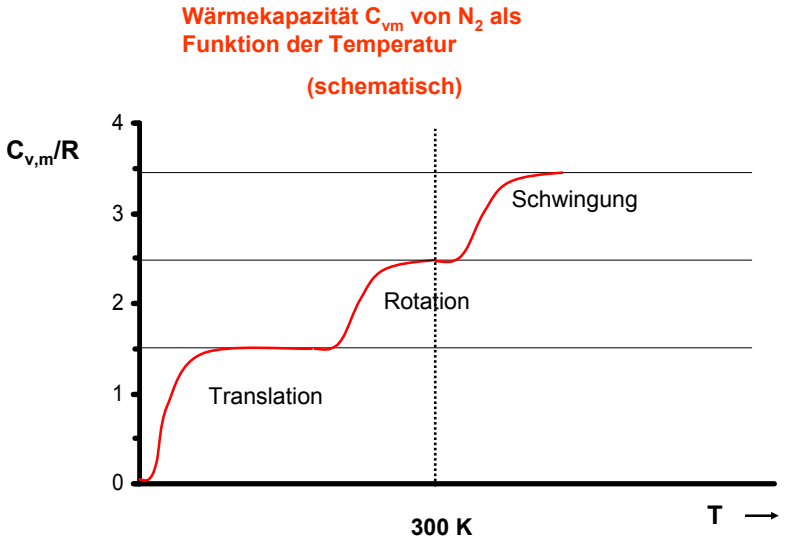
Zweiniveausystem,

$e_0 = 0$, e_1 =1 kJ/mol









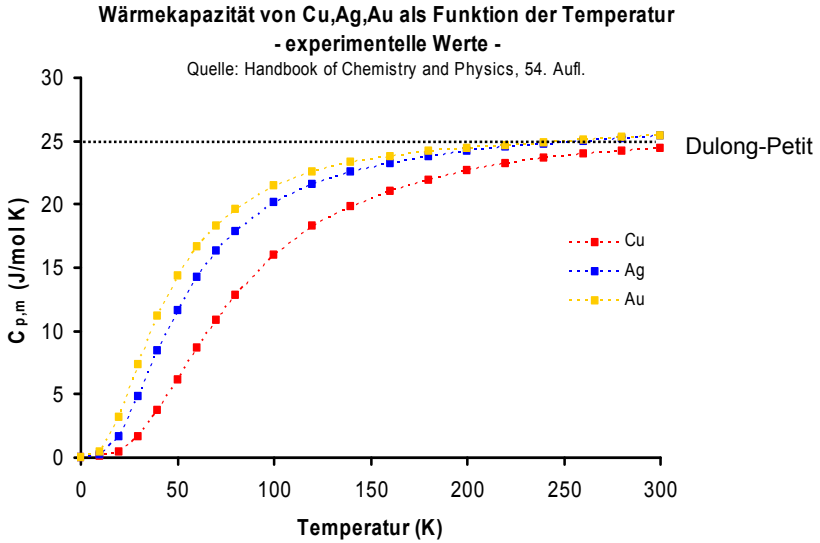
Regel von Dulong-Petit:

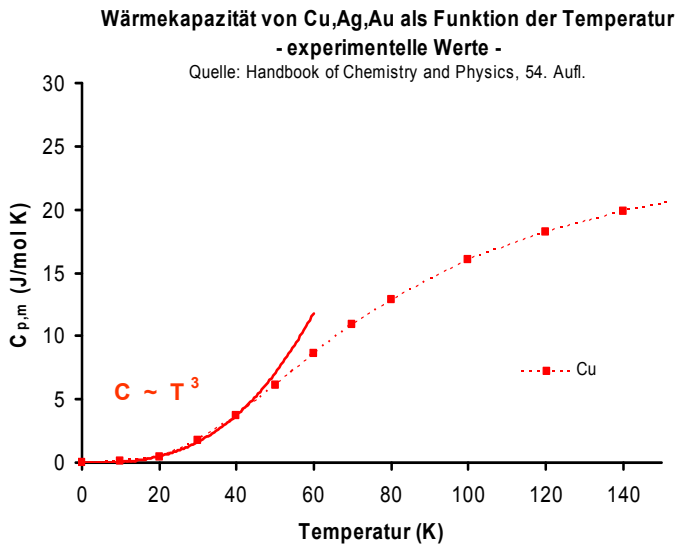
molare Wärmekapazität vieler Festkörper bei Raumtemperatur:

≈3 R (≈ 25 J/mol K)

experimentelle Werte (Atkins,3. Aufl., Tabelle 2.12.)

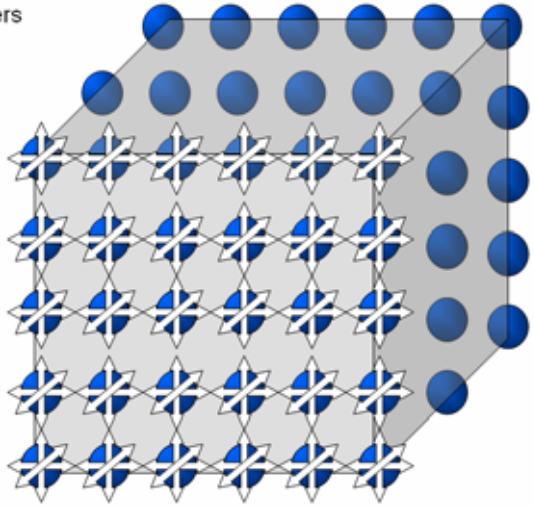
Eisen	25.1 J/mol K	3.02 R
Kupfer	24.4 J/mol K	2.93 R
Silber	25.4 J/mol K	3.06 R
Gold	25.4 J/mol K	3.06 R
Phosphor (weiß)	23.8 J/mol K	2.86 R
Antimon	25.2 J/mol K	3.03 R



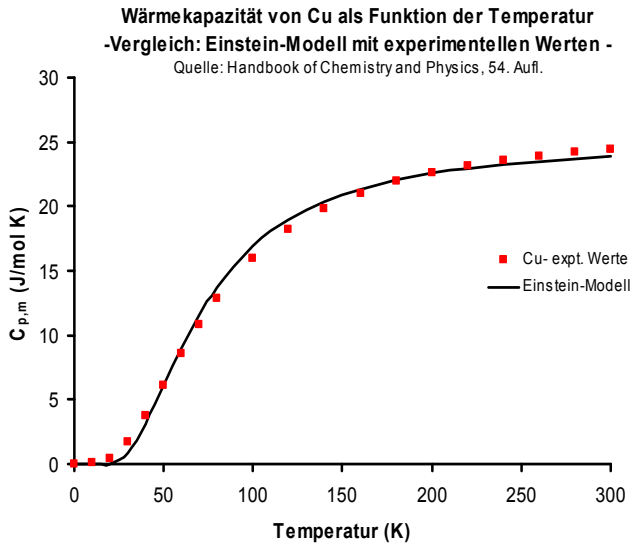
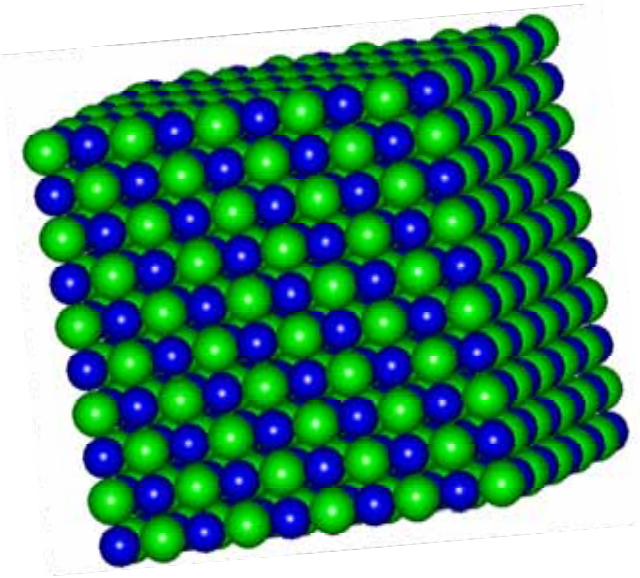


Einstein-Modell

des Festkörpers



Atome schwingen um ihre Gitterplätze mit einer festen Frequenz



NaCl