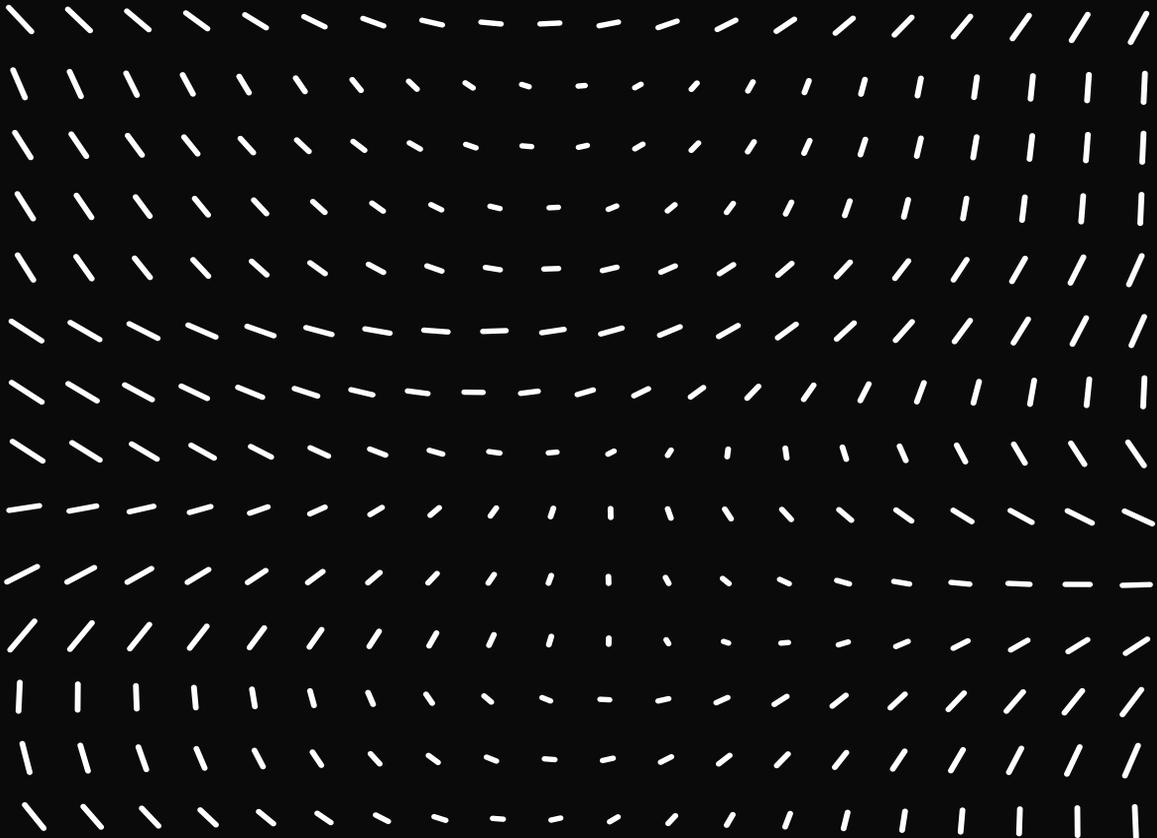


# Statistische Physik Theo Fb

Th. Schwetz-Mangold (KIT SS2021)

VO 03: zweiatomiges ideales Gas I



# Zweiatomiges ideale Gas

- Anwendung Zustandssumme
- klass. Gleichverteilungss.  $\leftrightarrow$  QM Effekte
- therm. harmon. Oszillator
- Spin-Statistik (Ortho-/Parawasserstoff)

Moleküle aus 2 Atomen (keine Mischung)

Bsp.:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $HO$ , ...

„ideal“: Wechselwirkung zw. Molekülen vernachlässigbar  $\Rightarrow$

$$H = \sum_{i=1}^N H^{(i)}$$

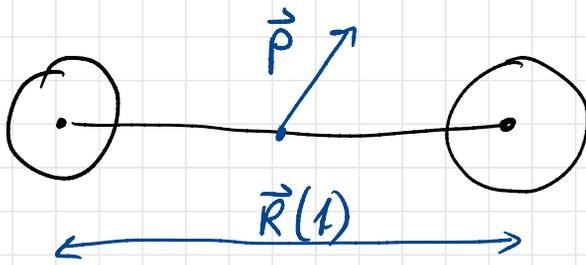
↑ ein-Teilchen Hamiltonian Fkt.

Freiheitsgrade eines Moleküls:

Translation, Rotation, Vibration

$$H^{(i)} = H_{\text{trans}} + H_{\text{rot}} + H_{\text{vib}}$$

Anm.:  $T$ ,  $R$ ,  $V$  beeinflussen s. nicht gegenseitig



## klassische Behandlung

$$\bullet) H_{\text{trans}} = \frac{1}{2M} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$M$  ... Gesamtmasse d. Moleküls

$\vec{p}$  ... Schwerpunktsimpuls

$$\bullet) H_{\text{rot}} = \frac{1}{2\Theta} \left( \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta} + p_\theta^2 \right)$$

$\Theta$  ... Trägheitsmoment  $\Theta = m_r R^2$

$m_r$  ... reduzierte Masse

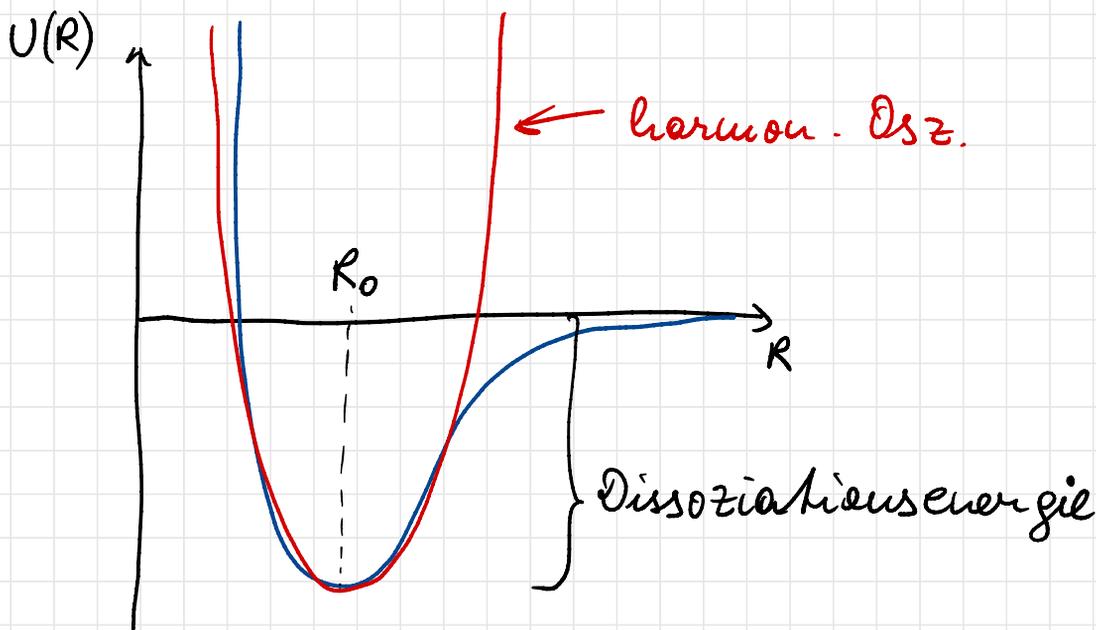
$\phi, \theta$  ... Orientierung d. Verbindungslinie

Rot. um Verbindungslinie vernachlässigb.,  
weil  $R \gg$  Größe d. Atome

$$\bullet) H_{\text{vib}} \approx \frac{p_{\xi}^2}{2\mu_r} + \underbrace{\frac{\mu_r \omega^2}{2} \xi^2}_{U(R)} \dots \text{harmon. Oszillator}$$

$$\vec{\xi} = \vec{R}(t) - \vec{R}_0$$

$R_0 \dots$  Gleichgewichtsabstand



Ann.:  $\Theta = \mu_r R^2 \approx \mu_r R_0^2 = \text{const}$

„starrer Kreisell“  $\Leftrightarrow$  WW zw. Rotat.

und Vibration vernachlässigen

7 Variablen gehen quadratisch in  $H^{(1)}$ :

$$p_x, p_y, p_z, p_\theta, p_\phi, p_\xi, \xi$$

klass. Gleichverteilungssatz:

$$E = \frac{7}{2} NkT, \quad C_V = \frac{7}{2} Nk$$

in realen Gasen: oft Abweichungen von diesen Vorhersagen  $\Rightarrow$  QM-Effekte wichtig

## Quantenmechanische Behandlung

•) Translation:  $\vec{p} \rightarrow -i\hbar \vec{\nabla}$

$$H_{\text{trans}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta$$

betrachte kubisches Volumen  $V = L^3$

$$\Rightarrow \text{Energie-EW: } E_n^{\text{tr}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2ML^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$n_{x,y,z} = 1, 2, 3, \dots$$

$\Rightarrow$  analog zum einatomigen id. Gas!

•) Vibration:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2m_r} \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{m_r \omega^2}{2} \xi^2$$

QM harmon. Oszillator

$$\underline{E_n^{\text{vib}} = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

•) Rotation:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{L}^2}{2\Theta} = -\frac{\hbar^2}{2\Theta} \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right)$$

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

Quantenzahlen  $\ell = 0, 1, 2, \dots$

$$m = -\ell, \dots, +\ell$$

EW unabh. von  $m \Rightarrow (2\ell+1)$ -fach entartet

$$\Rightarrow \underline{E_{\ell, m}^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\Theta}}$$

Ziel: berechnen kanonische Zustandssumme  
→ daraus Thermodyn. Größen ( $E, C_v, \dots$ )

Ann. wahren:

$$(1) \quad H = \sum_{v=1}^N H^{(1)} \quad : \quad \text{"ideales Gas"}$$

keine WW d. Molek.

$$(2) \quad H^{(1)} = H_{tr} + H_{vib} + H_{rot}$$

Freiheitsgr. sel. unabh. voneinander

$H_{tr}, H_{vib}, H_{rot}$  kommutieren

$$\Rightarrow Z \stackrel{(1)}{=} \frac{1}{N!} z_1^N \stackrel{(2)}{=} \frac{1}{N!} (z_{tr} z_{vib} z_{rot})^N$$

↑ ununterscheidbare Molek.

$$\Rightarrow \ln Z = N (\ln z_{tr} + \ln z_{vib} + \ln z_{rot}) - \ln N!$$

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = E_{tr} + E_{vib} + E_{rot}$$

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{v,N} = C_{tr} + C_{vib} + C_{rot}$$

$$E_\alpha = -N \frac{\partial \ln z_\alpha}{\partial \beta}, \quad C_\alpha = \frac{\partial E_\alpha}{\partial T}$$

$\alpha = \text{tr, vib, rot}$

$$z_\alpha = \sum_x e^{-\beta E_x^\alpha} \quad x = \begin{cases} n_x n_y n_z & \text{tran} \\ n & \text{vib} \\ l, m & \text{rot} \end{cases}$$

Quanteneffekte:  $E^\alpha$  sind diskret

werden wichtig, wenn  $\Delta E \gtrsim kT$   
 (dann kann Summe  $\sum_x e^{-E_x/kT}$  nicht  
 durch Integral ersetzt werden)

klassische Näherung gilt wenn

Translat.:  $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \lambda$  s. ideales  
 einatom. Gas  
 Therm. de Broglie Wellenl.

Vib.:  $\epsilon_n^{vib} = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) \Rightarrow$

$$h\nu \ll kT \text{ od. } T \gg T_{vib} \equiv \frac{h\nu}{k}$$

---

Rot.:  $\epsilon_{l,m}^{rot} = \frac{h^2}{2\Theta} l(l+1) \Rightarrow$

$$\frac{h^2}{2\Theta} \ll kT \text{ od. } T \gg T_{rot} \equiv \frac{h^2}{\Theta k}$$

---

Translationen: analog zu einatomigen idealen Gas (klassisch)

$$z_{tr} = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{MkT}} h$$

$$E_{tr} = \frac{3}{2} NkT \quad C_V^{tr} = \frac{3}{2} Nk$$

Druck:  $F = -kT \ln Z$ ,  $P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T}$

$\epsilon^{\text{rot}}$ ,  $\epsilon^{\text{vib}}$  sind unabh. von  $V$

nur  $\epsilon^{\text{trans}} \Rightarrow$  daher auch nur  $Z^{\text{tr}}$

$\Rightarrow P = P_{\text{tr}}$  Vibration u. Rotation  
geben keinen Beitrag zum  
Druck.

$P_{\text{tr}}$ : einatomigen id.-Gas  $\Rightarrow$   $PV = NkT$

therm. Zustandsgl. ident. zu einat. id. G.  
(gilt nicht für kalorische Zust.-gl.)

$\Rightarrow$  nur für transl. Freiheitsgrade ist  
Unterscheidung zw.  $C_V$  u.  $C_P$  wichtig,  
für  $C_{\text{vib}}$  und  $C_{\text{rot}}$  gilt  $C_V = C_P$

$\Rightarrow C_P - C_V = C_P^{\text{tr}} - C_V^{\text{tr}} = Nk$   
 $\uparrow$   
einatom. id.-Gas

# Vibrationen

Bsp. für thermischen harmon. Oszillator

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n^{\text{vib}}} = e^{-\beta \frac{h\nu}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu n}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}$$

$$Z_{\text{vib}} = \frac{e^{-\beta \frac{h\nu}{2}}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

$$= \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)}$$

$$E_{\text{vib}} = -N \frac{\partial \ln Z_{\text{vib}}}{\partial \beta} = N h\nu \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)$$

mittlerer Quantenzahl d. harm. Osz.:

$$E_{\text{vib}} = \sum_n h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) = N h\nu \left( \bar{n} + \frac{1}{2} \right)$$

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

therm. Besetzungszahl  
des QM harm. Osz  
„Bosegas“

$$\bar{n} \approx \begin{cases} \frac{kT}{\epsilon\omega} = \frac{T}{T_{\text{vib}}} & \text{für } T \gg T_{\text{vib}} \\ e^{-\frac{\epsilon\omega}{kT}} & \text{für } T \ll T_{\text{vib}} \end{cases}$$

$$T \gg T_{\text{vib}}: \frac{E_{\text{vib}}}{N} = kT + \frac{\epsilon\omega}{2} \approx kT$$

klass. Gleichverteilungsgesetz

$T \ll T_{\text{vib}}$ :  $\bar{n}$  exponentiell unterdrückt

→ Syst. im Grundzustand

höhere  $n$  können nicht angeregt werden → Freiheitsgrade sd. „eingefroren“

$$C_{\text{vib}} = \frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial T} = Nk \left( \frac{T_{\text{vib}}}{T} \right)^2 \frac{e^{T_{\text{vib}}/T}}{(e^{T_{\text{vib}}/T} - 1)^2}$$

$$C_{\text{vib}} \approx \begin{cases} Nk & \text{für } T \gg T_{\text{vib}} \\ Nk \left( \frac{T_{\text{vib}}}{T} \right)^2 e^{-T_{\text{vib}}/T} & \text{für } T \ll T_{\text{vib}} \end{cases}$$

$\Rightarrow T \gg T_{\text{trib}}$  : klass. Grenzfall

$T \ll T_{\text{trib}}$  : Vibrationsfreiheitssgr.

eingefroren  $\rightarrow$  kein Beitrag zu  $C_V$

