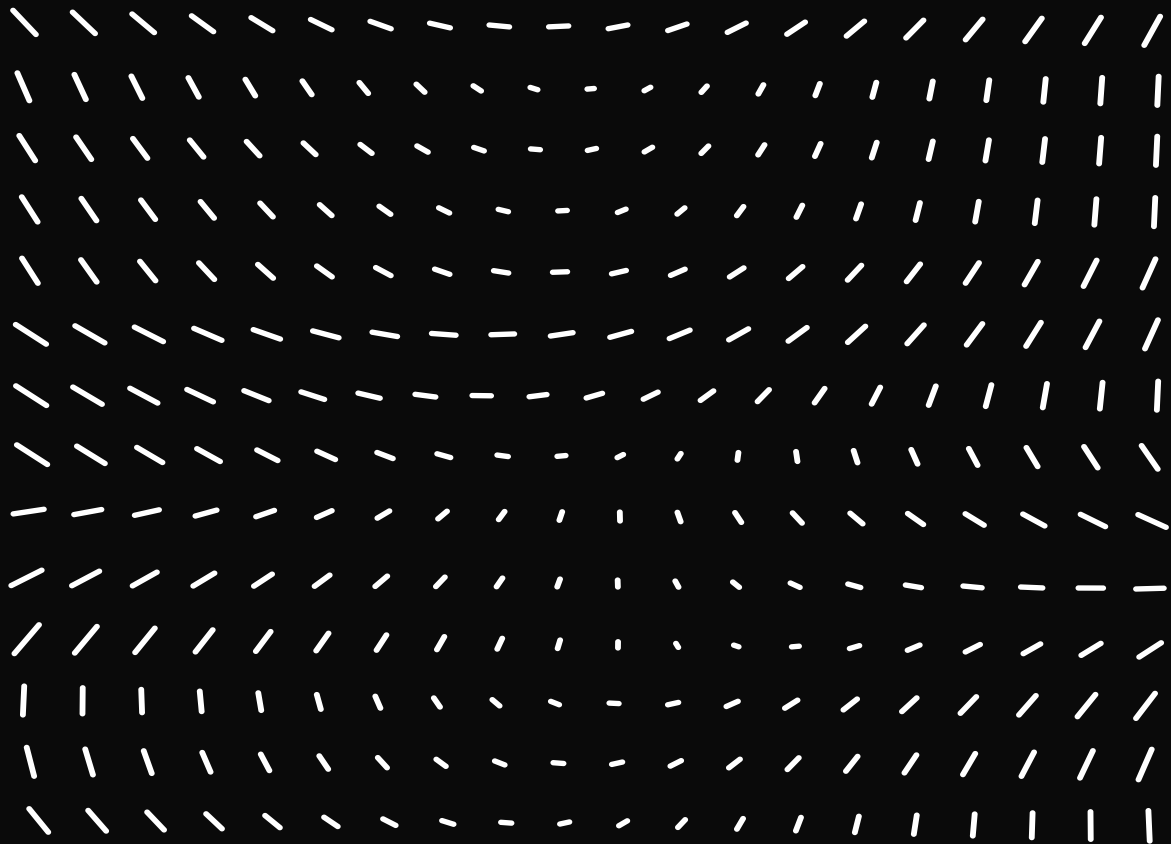


Statistische Physik Theo Fb

Th. Schwetz-Mangold (KIT SS2021)

VO 04: zweiatomiges ideales Gas II



Fortsetzung: zweiatomiges ideales Gas

Wdh.:

•) Translationen:

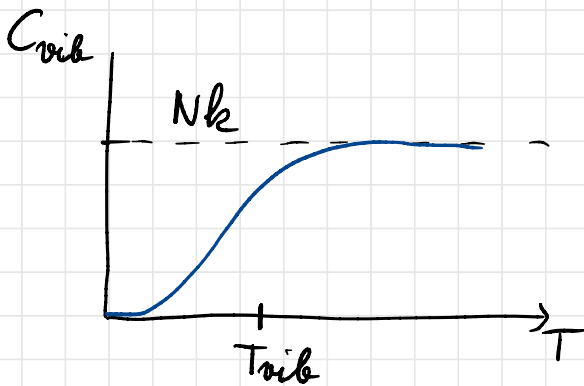
$$\epsilon_n^{\text{tr}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2ML^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{analog einat. id. Gas}$$

$$E_n = \frac{3}{2} NkT, \quad C_V^{\text{tr}} = \frac{3}{2} Nk$$

•) Vibrationen:

$$\epsilon_n^{\text{vib}} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$T_{\text{vib}} = \frac{\hbar \omega}{k}$$



•) Rotationen

$$\epsilon_{\ell, m}^{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1), \quad T_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{I k}$$

$$\begin{aligned}
 z_{\text{rot}} &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\beta \epsilon_{lm}^{\text{rot}}} = \\
 &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l^2 l(l+1)}{2 \Theta k T}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{T} \frac{l(l+1)}{2}}
 \end{aligned}$$

keine geschlossene Form

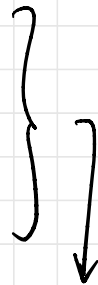
$T \ll T_{\text{rot}}$: nur die ersten Terme tragen bei:

$$z_{\text{rot}} \approx 1 + 3 e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{T}} + \dots$$

$$E_{\text{rot}} = -N \frac{\partial \ln z_{\text{rot}}}{\partial \beta} \approx -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left(3 e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{T}} \right)$$

$$= 3 N k T_{\text{rot}} e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{T}}$$

$$C_{\text{rot}} = 3 N k \left(\frac{T_{\text{rot}}}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_{\text{rot}}}{T}}$$



exponentielle Unterdrückung
Freiheitsgrade sind „eingefroren“

$T \gg T_{rot}$: Eulersche Summenformel
(s. Fließbach / UE 2)

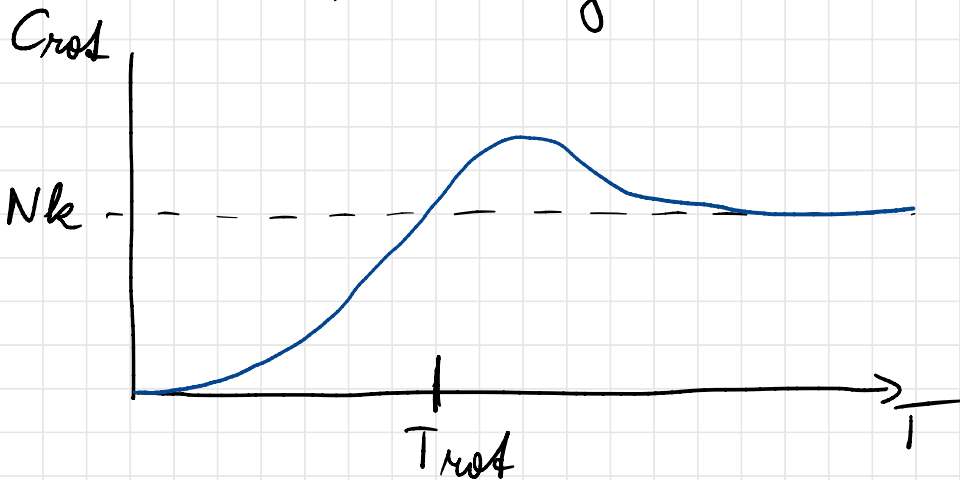
$$\lambda \equiv T/T_{rot}$$

$$z_{rot} = 2\lambda + \frac{1}{3} + \frac{1}{30\lambda} + \dots$$

$$E_{rot} \approx NkT \left(\underbrace{1}_{\uparrow} - \frac{1}{6\lambda} - \frac{1}{180\lambda^2} \dots \right)$$

$$C_{rot} \approx Nk \left(\underbrace{1}_{\uparrow} + \frac{1}{180\lambda^2} + \dots \right)$$

klassische Ergebnis



Gesamt wärme kapazität

$$C_V(T) = \underbrace{C_{\text{trans}}}_{\frac{3}{2} Nk} + C_{\text{vib}}(T) + C_{\text{rot}}(T)$$

Verhältnis von T_{rot} zu T_{vib}

$$T_{\text{vib}} = \frac{\hbar \omega}{k} :$$

Wellenfkt. des harmon. Osz.

z.B.: Grundzustand.:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{x^2}{x_0^2}\right)$$

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m \omega}}$$

charakteristische
Auslenkung d. Wellenfkt.

$\hat{=}$ Auslenkung d. Schwingung



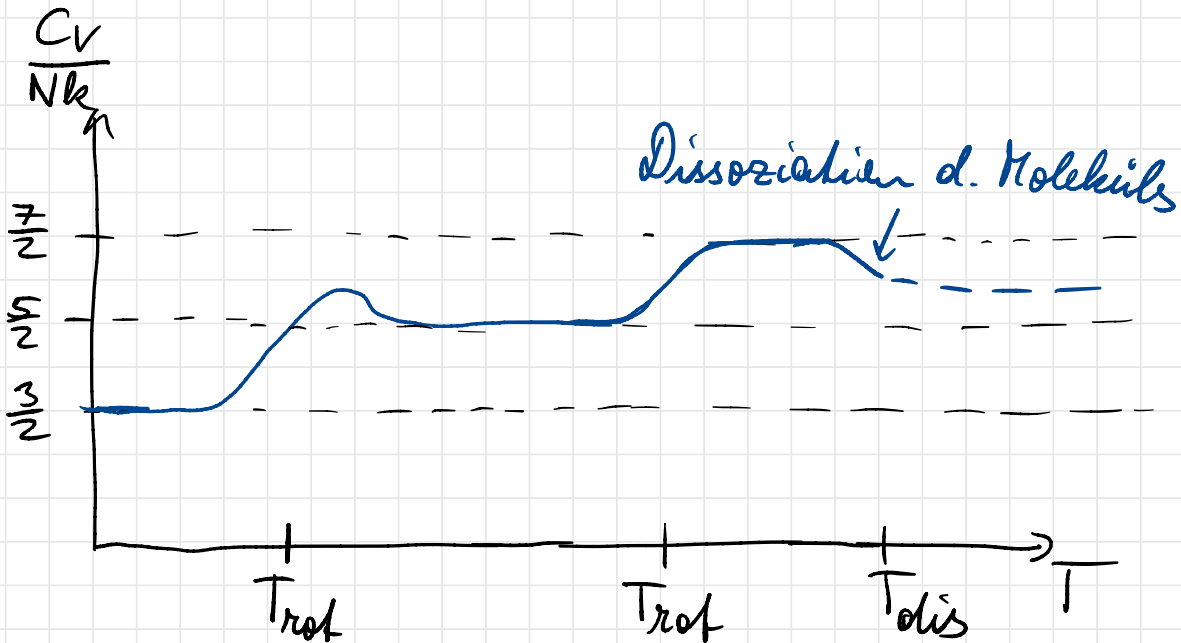
$$T_{\text{vib}} = \frac{h^2}{m_n k x_0^2}$$

$$T_{\text{rot}} = \frac{h^2}{\textcircled{+} k} = \frac{h^2}{m_n R_0^2 k}$$

Auslenkung d.
Schwingung $\ll$

Abstand zw.
d. Atomen

$$\Rightarrow \frac{T_{\text{vib}}}{T_{\text{rot}}} = \left(\frac{R_0}{x_0} \right)^2 \gg 1$$



[K]	H ₂	HCl	NO	CO	Cl ₂	N ₂
T _{rot}	170	30	5	5.6	0.7	6
T _{vib}	6140	4230	2720	3100	808	3370

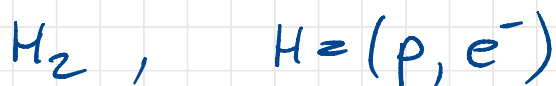
T_{rot} sehr niedrig: fast immer $<$
Siedetemperatur $\Rightarrow$ dann ist
Ausstieg $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$ nicht beobachtbar
und $C_V \approx \frac{5}{2} Nk$ in weiten Bereichen

Ausnahme: H_2, HD : Siedetemp.: $\approx 20\text{K}$

Beur.: bisherige Diskussion der Rotat.
gilt für unterscheidbare Atome
z.B.: HD

für identische Atome (z.B.: $\text{H}_2, \text{D}_2, \text{T}_2$)
muss Fermion / Boson Symmetrie
berücksichtigt werden
(Symmetrieeigenschaft d. Wellenfkt.)

Ortho- und Parawasserstoff



-) Elektronen im Grundzustand
die 2e^- von H_2 kombinieren zu
Spin 0 und $\ell = 0$

Anregungen $\sim \text{eV} \approx 11\,600\text{ K}$
 $\rightarrow$ vernachlässigbar

-) Proton: je Spin $\frac{1}{2}$

2 Möglichkeiten Spin zu kombinieren:

$$\text{Para-}\text{H}_2, \underline{S=0}: \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle) \quad S_z = 0$$

$$\text{Ortho-}\text{H}_2, \underline{S=1}: \begin{cases} |\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle & S_z = +1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle) & S_z = 0 \\ |\downarrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle & S_z = -1 \end{cases}$$

Bahndrehimpuls : $Y_{lm}(\theta, \phi)$

$\Rightarrow$ Drehimpulsanteil d. Gesamtwellenfkt.:

$$\Psi_{lmss_z} = Y_{lm}(\theta, \phi) |ss_z\rangle$$

H... Fermion: Gesamtwellenfkt. muss antisymmetrisch unter Vertauschung von 2 Teilchen sein

Spin-Statistisches Theorem:

$$\Psi(12) = -\Psi(21)$$

wie verhält sich Ψ_{lmss_z} unter
 $12 \leftrightarrow 21$

sei $\vec{R}$ Relativkoord. der 2 Atome:

$$12 \leftrightarrow 21 \Rightarrow \vec{R} \rightarrow -\vec{R}$$

R, θ, ϕ ... Polarkoord. von $\vec{R} \Rightarrow$

$\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$ entspr.: $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\phi \rightarrow \pi + \phi$
es gilt: $Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi)$

Spin-Anteil: $|SS_z\rangle \rightarrow -|SS_z\rangle$ f. $S=0$
 $|SS_z\rangle \rightarrow +|SS_z\rangle$ f. $S=1$

$$\Rightarrow \psi(12) \rightarrow \psi(21) = (-1)^{l+S+1} \psi(12) \stackrel{!}{=} -\psi(12)$$

$\Rightarrow S=0, l=0, 2, 4, \dots$ Para- H_2
 $S=1, l=1, 3, 5, \dots$ Ortho- H_2

$$Z_{\text{Para}} = \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_{\text{rot}}}{T} \frac{l(l+1)}{2}\right)$$

$$Z_{\text{Orth}} = \sum_{l=1,3,5,\dots} (2l+1) \exp\left(-\frac{T_{\text{rot}}}{T} \frac{l(l+1)}{2}\right)$$

im Gleichgewicht:

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{S_z=-S}^S \exp\left(-\frac{T_{\text{rot}}}{T} \frac{l(l+1)}{2}\right)$$

$\swarrow \quad \nwarrow$

$$= Z_{\text{Para}} + 3 Z_{\text{Orth}}$$

3 Spinzust.
für $S=1$

Verhältnis von Ortho- und Para- H_2
im Gleichgewicht:

Summe d. Wahrscheinlichkeiten aller
Ortho-Zustände: $\frac{3 Z_{\text{Ortho}}}{Z_{\text{rot}}}$

Para-Zustände: $\frac{Z_{\text{Para}}}{Z_{\text{rot}}}$

$$\Rightarrow \eta(T) = \frac{3 Z_{\text{Ortho}}}{Z_{\text{Para}}} = \begin{cases} 3 & T \gg T_{\text{rot}} \\ 9 \exp\left(-\frac{T_{\text{rot}}}{T}\right) & T \ll T_{\text{rot}} \end{cases}$$

$T \gg T_{rot}$: $\approx$ gleich viele gerade und ungerade Beiträge $\Rightarrow$ 75% : 25%

$T \ll T_{rot}$: Grundzustand bevorzugt
 $\downarrow$
 $l=0 \Rightarrow S=0 \Rightarrow$

Ortho- H_2 - Anteil exponentiell unterdrückt

Bem.:

Relaxationszeit zw. Ortho/Para- H_2 ist sehr lang ($\sim$ Jahre)

Probe bei T_0 gelagert $\rightarrow$

Gleichgewicht bei T_0 : $y(T_0)$

Messung d. Wärmekapazität $C_V(T)$ auf Zeitskalen $\ll$ Jahr

$$C_{rot}(T) = \frac{y(T_0)}{1-y(T_0)} C_{orth}(T) + \frac{1}{1-y(T_0)} C_{para}(T)$$

$\Rightarrow$ für $T_0 \ll T_{rot}$: $C_{rot}(T) \approx C_{para}(T)$

$T_0 \gg T_{rot}$: $C_{rot}(T) \approx 0.75 C_{orth} + 0.25 C_{para}$

Bem: T_2 analog H_2 (Fermionen)
 D_2 Boson!