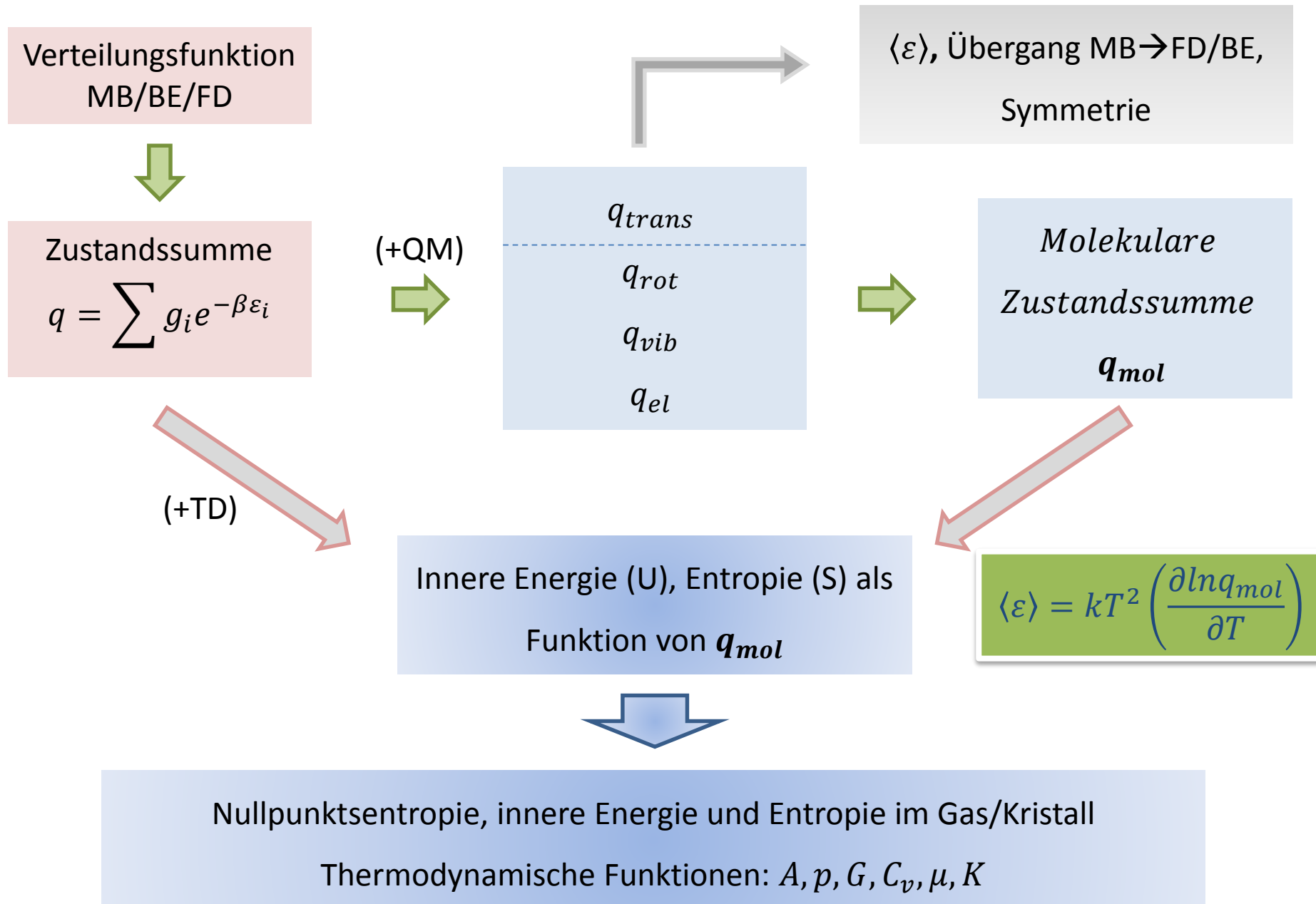


Statistische Thermodynamik



Die molekulare Zustandssumme

$$q_{mol} = q_{el} \left(\frac{V}{\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \right)^3} \right) \left(\frac{T}{\sigma \theta_{rot}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}} \right)$$

q_{el} is associated with g_0 (indicated by a purple arrow).
 $\theta_{rot} = \frac{hcB}{k} = \frac{\hbar^2}{2kl}$ (indicated by a grey arrow).
 $\theta_{vib} = \frac{hc\tilde{\nu}}{k} = \frac{\hbar}{k} \sqrt{\frac{\tilde{k}}{\mu}}$ (indicated by a green arrow).

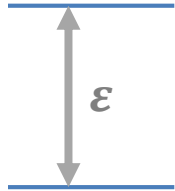


BEISPIELFRAGEN ZUR STATISTISCHEN THERMODYNAMIK

- (1) Von welchen Parametern hängt die Zustandssumme ab?
- (2) In einem 2-Niveau-System, in dem die Niveaus nicht entartet sind, beträgt die Besetzungszahl p des ersten angeregten Zustands bei $T \rightarrow \infty$:
 - i. 0
 - ii. 0,5
 - iii. 1
- (3) Entscheiden Sie ob folgende Aussagen wahr oder falsch sind.
 - I. Für die Boltzmann-Statistik ist der Makrozustand mit dem kleinsten statistischen Gewicht Ω ausschlaggebend.
 - II. Für $T \rightarrow \infty$ ist das höchstliegende Energieniveau am stärksten besetzt.
 - III. Für gasförmiges HCl gilt $q_{trans} > q_{rot} > q_{vib} > q_{el}$.
 - IV. Die thermische Energie bei Raumtemperatur (298 K) beträgt 0.026 eV.
- (4) Welche Forderung trifft für das Vorzeichen der Gesamtwellenfunktion zweier ununterscheidbarer Fermionen zu, wenn die Teilchen vertauscht werden?
 - I. Das Vorzeichen bleibt erhalten.
 - II. Das Vorzeichen ändert sich.
 - III. Es gibt es keine Regel zu beachten – es ist nicht relevant.
- (5) Welche Zustandssumme ändert sich bei isothermer Expansion eines Gases?
 - I. q_{trans}
 - II. q_{rot}
 - III. q_{vib}
 - IV. q_{el}

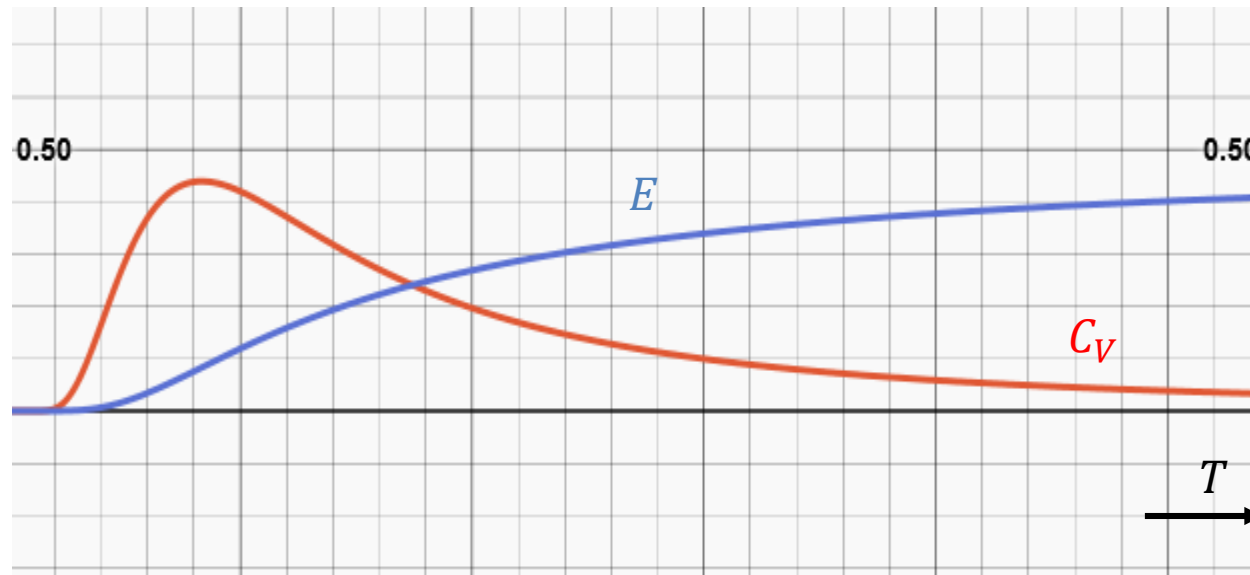


2-Niveausystem: Innere Energie und C_V



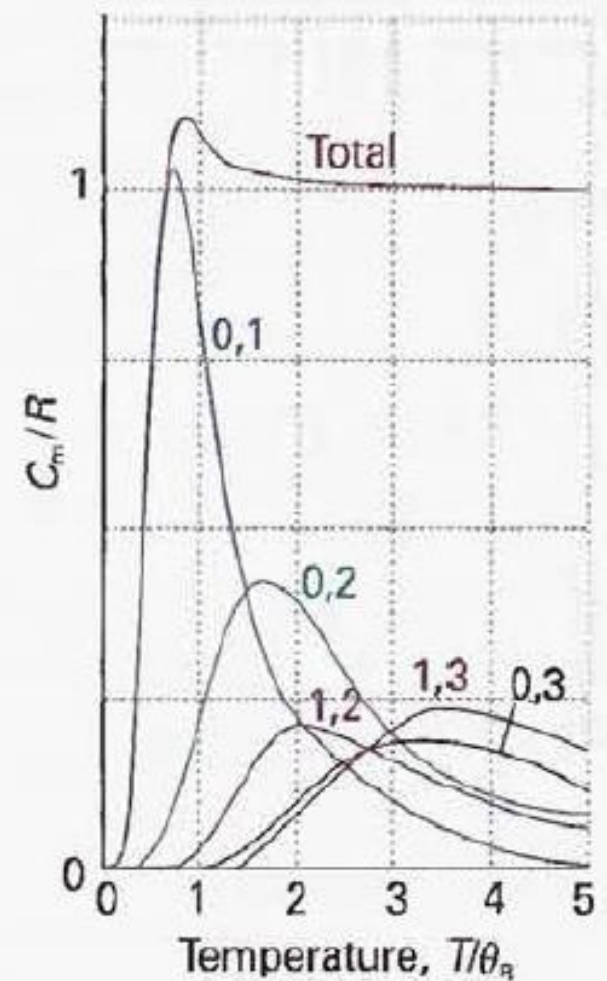
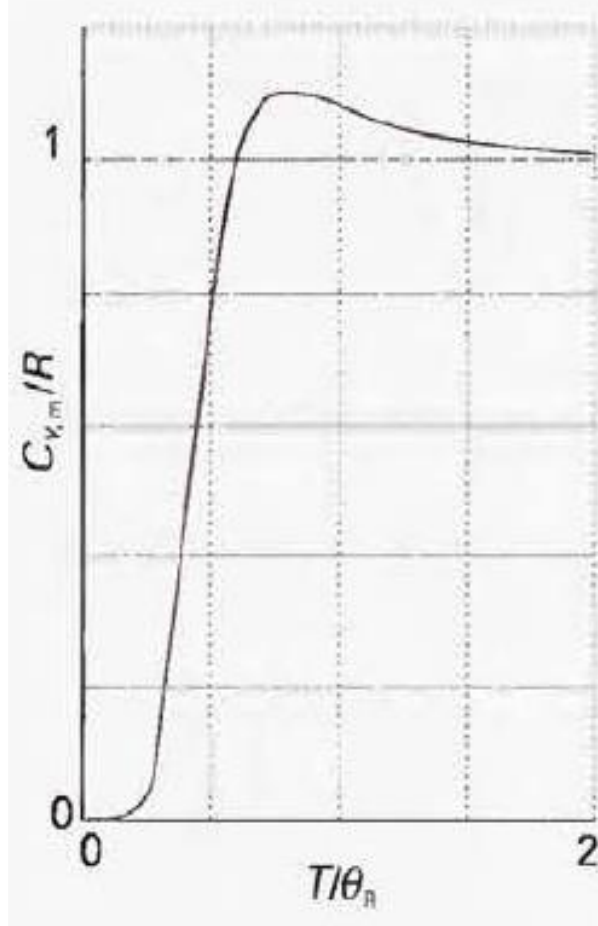
$$E = \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}$$



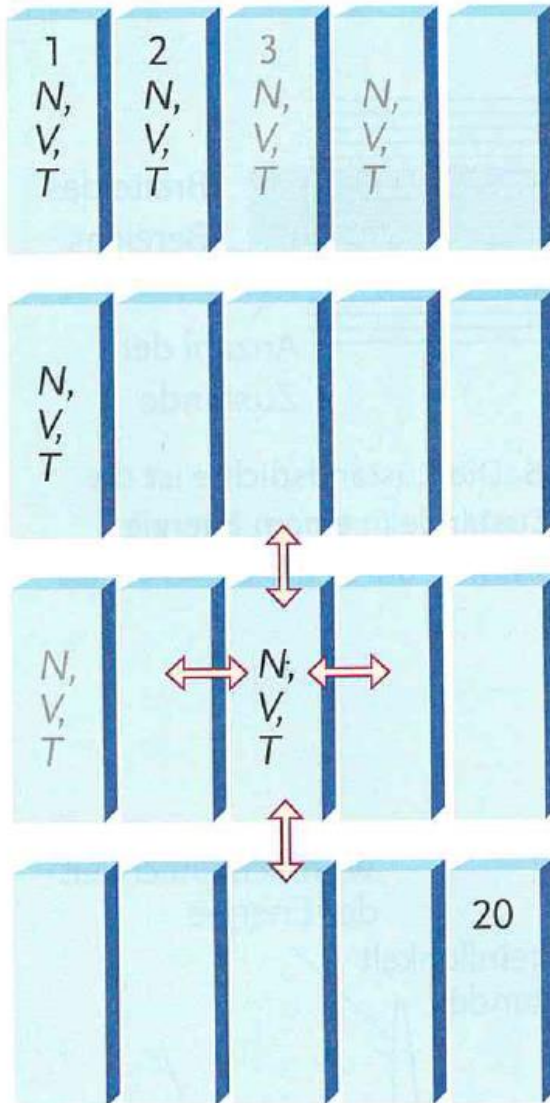
Wärmekapazität der Rotation

$$q_{\text{rot}} = \sum (2J + 1)e^{-J(J+1)\theta_{\text{rot}}/kT}$$



Der Rotationsbeitrag zur Wärmekapazität eines linearen Moleküls kann als Summe von Beiträgen vieler Zweiniveausysteme betrachtet werden.

Das kanonische Ensemble



Viele einzelne Systeme (\tilde{N}_i) im thermischen Kontakt bilden ein Ensemble („Gesamtheit“) aus \tilde{N} Systemen

Energieaustausch (Wärme) zwischen den Systemen ist möglich, Gesamtenergie des Ensembles $\tilde{E} = \text{const}$

Statistisches Gewicht einer Konfiguration des Ensembles:

$$\tilde{\Omega} = \frac{\tilde{N}!}{\tilde{N}_1! \tilde{N}_2! \tilde{N}_3! \dots}$$

Wahrscheinlichste Konfiguration:

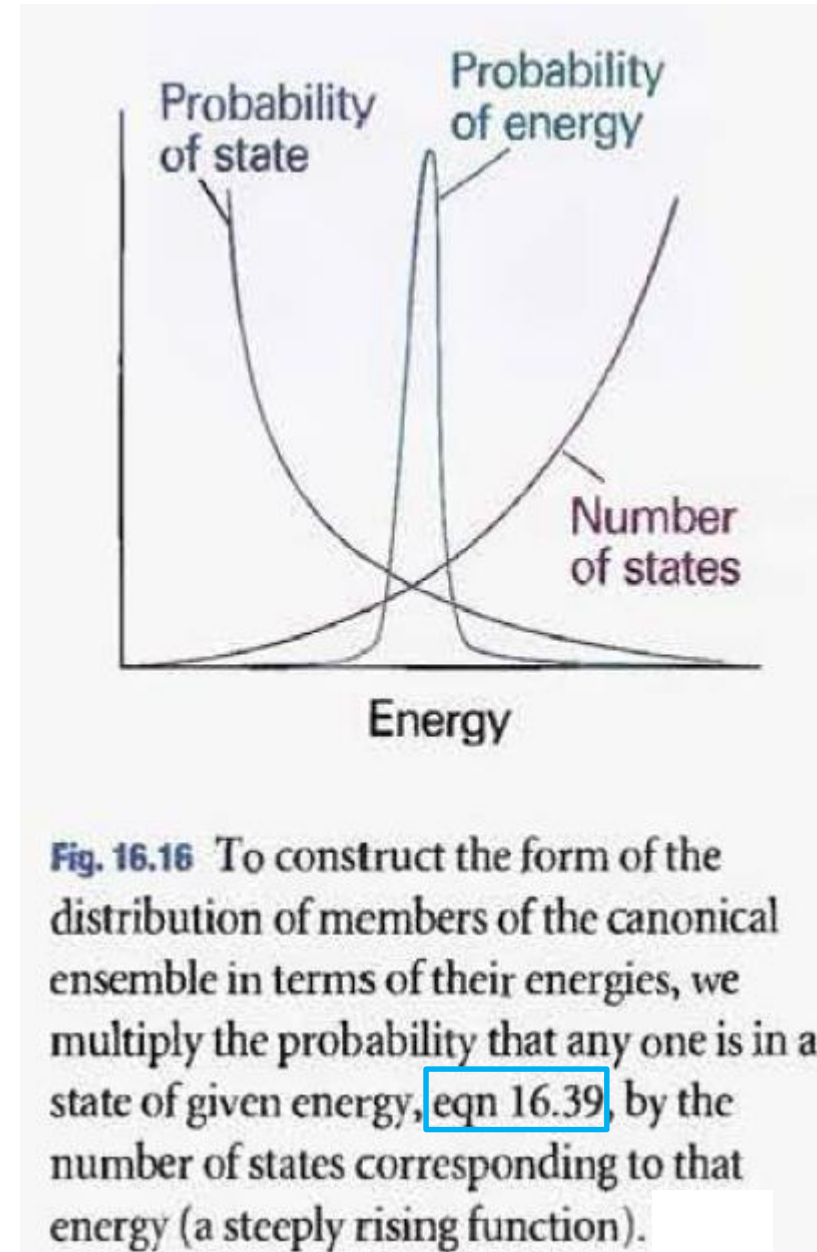
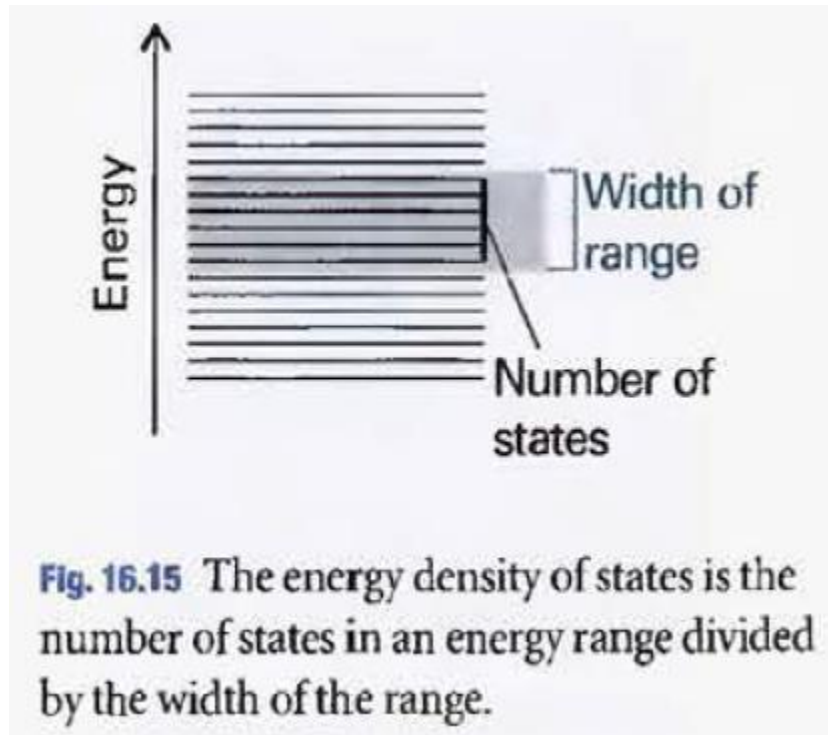
$$\frac{\tilde{N}_s}{\tilde{N}} = \frac{e^{-E_s / kT}}{Q} \quad \text{mit} \quad Q = \sum e^{-E_i / kT}$$

kanonische Verteilung, Systemzustandssumme Q

(„kanonisches Ensemble“: $N, V, T = \text{const.}$)

Das kanonische Ensemble

$$\frac{\tilde{N}_s}{\tilde{N}} = \frac{e^{-E_s / kT}}{Q}$$




Das Gibbs'sche Gedankenexperiment

Der Zustand des Systems mit der Energie \tilde{E}_S und bestehend aus N Teilchen kann aus der Summe der Energien $\varepsilon_S^{(j)}$ einzelner Teilchen beschrieben werden:

$$\tilde{E}_S = \varepsilon_S^{(1)} + \varepsilon_S^{(2)} + \varepsilon_S^{(3)} + \dots + \varepsilon_S^{(N)}$$

Die Zustandssumme des Ensembles ist die Summe aller möglichen Systemenergien E_i :


$$Q = \sum e^{-E_i/kT} = \sum_i e^{-(\varepsilon_i^{(1)} + \varepsilon_i^{(2)} + \varepsilon_i^{(3)} + \dots + \varepsilon_i^{(N)})/kT}$$

Dies ist auch die Summe über alle i Energiezustände jedes einzelnen Moleküls:

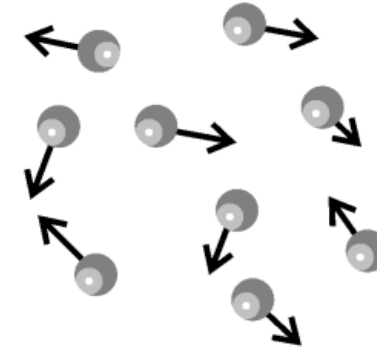
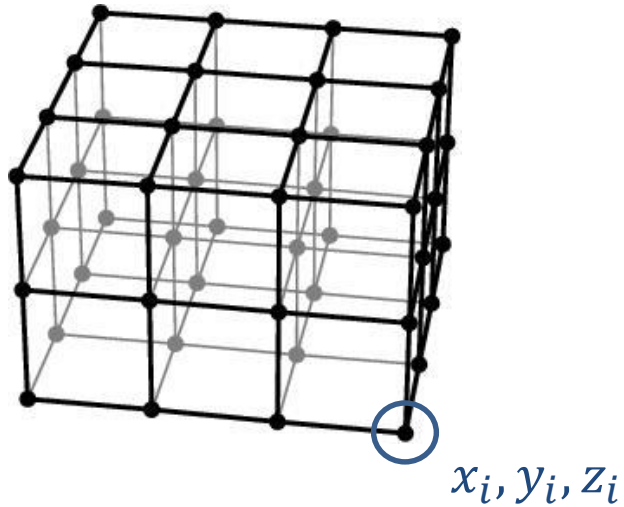
$$Q = \sum e^{-\left(\frac{\varepsilon_i^{(1)}}{kT}\right)} \sum e^{-\left(\frac{\varepsilon_i^{(2)}}{kT}\right)} \dots \sum e^{-\left(\frac{\varepsilon_i^{(N)}}{kT}\right)}$$

Für N Teilchen mit gleichen Energieniveaus:

$$Q = \left(\sum e^{-\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)} \right)^N = q_{mol}^N$$

(für unterscheidbare Teilchen)

$$Q \leftrightarrow q_{mol}$$



$$Q = (q_{mol})^N$$

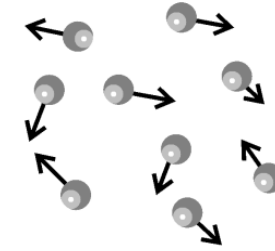
$$Q = \frac{1}{N!} (q_{mol})^N$$

$$q_{mol} = q_{el} \left(\frac{V}{\left(\frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \right)^3} \right) \left(\frac{T}{\sigma \theta_{rot}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}} \right)$$

$$Q = (q_{mol})^N$$



$$Q = \frac{1}{N!} (q_{mol})^N$$



$$U = U(0K) + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

$$S = \frac{1}{T} (U - U(0K)) + k \ln Q$$