

PC III

17.06.

7.5 Atomare / Molekulare Zustandssumme

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \\
 &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \quad (\text{unabhängige Teilchen}) \\
 &= N \sum_j \epsilon_j \frac{e^{-\epsilon_j/kT}}{q(V,T)} \quad \begin{array}{l} \text{unterscheidb.: } Q = \frac{q^N}{N!} \\ \text{unterscheidb.: } Q = q^N \end{array} \\
 &= N \langle \epsilon \rangle
 \end{aligned}$$

↑
mittlere Energie eines Atoms / Moleküls

Annahme: $\epsilon = \epsilon_i^{\text{trans}} + \epsilon_j^{\text{rot}} + \underbrace{\epsilon_k^{\text{vib}}}_{\substack{\text{E} \\ \text{sollen unabh. voneinander sein}}} + \epsilon_l^{\text{elek}}$

$$q(V,T) = q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{vib}} \cdot q_{\text{elek}}$$

z.B. $q_{\text{trans}}(V,T) = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i(\text{trans})}{kT}}$

bisher: Summierung über Energiezustände

$$q(V,T) = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (\text{Zustände } i)$$

jetzt: Summierung über Energieniveaus

$$q(V,T) = \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Niveaus } i, \\ \text{Entartung } g_i \end{array} \right)$$

Bsp: Starrer Rotator (HCl) ϵ_j

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{j=0}^{\infty} \underbrace{(2j+1)}_{g_j} e^{-\frac{hcBj(j+1)}{kT}}$$

Zustandssumme der Translation

$$q(V,T) = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

ES der Translation für Atom / Molekül der Masse m

Zustandssumme der Rotation

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-hcBJ(J+1)/kT}$$

$$= \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\Theta_{\text{rot}} J(J+1)/T}$$

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{hcB}{k}$$

Charakteristische
Rotationstemperatur

$\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}$ ist üblicherweise sehr klein:

$B \approx \frac{1}{I}$ Summe \rightarrow Integral
 : hohe Masse $\rightarrow \Theta_{\text{rot}}$ klein

$$q_{\text{rot}}(T) = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\Theta_{\text{rot}} J(J+1)/T} dJ$$

Substitution: $x = J(J+1)$ $\frac{dx}{dJ} = 2J+1$ $dJ = \frac{dx}{(2J+1)}$

$$q_{\text{rot}}(T) = \int_0^{\infty} e^{-\Theta_{\text{rot}} x/T} dx$$

$$= -\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} [0 - 1]$$

$$= \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}$$

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{kT}{hcB}$$

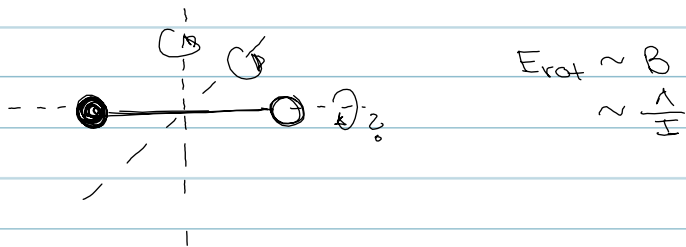
ZS der Rotation für
2-atom. Molekül (heteroatom. nukleus !)

BSP.: $\langle E \rangle$ der Rotation für id. Gas (N Moleküle)

$$\langle E_{\text{rot}} \rangle = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) = NkT^2 \frac{1}{T} = NkT$$

vgl. Gleichverteilungssatz für 2 Freiheitsgrade der Rotation:
 $N \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} kT = NkT$

Warum nur 2 Freiheitsgrade ?



Rotation um eigene Achse: kleines I , großes E_{rot}
 ↳ hohe Energie nötig um Freiheitsgrad überhaupt anzuregen

Zustandssumme der Rotation: Symmetriezahl

allg.:

$$q_{rot}(T) = \frac{k \cdot T}{h c B \sigma}$$

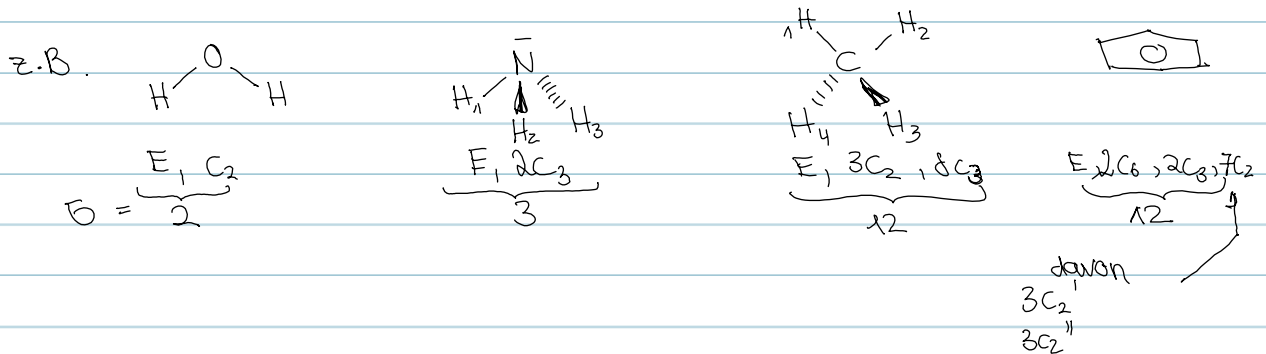
\uparrow
 Symmetriezahl
 (= Zahl der nicht-unterscheidbaren Orientierungen)

ZS der Rotation für 2-atom. Molekül

z.B. heteronukleare 2-atomige Moleküle (HCl, CO): $\sigma = 1$
homonukleare 2-atomige Moleküle (H_2, N_2): $\sigma = 2$

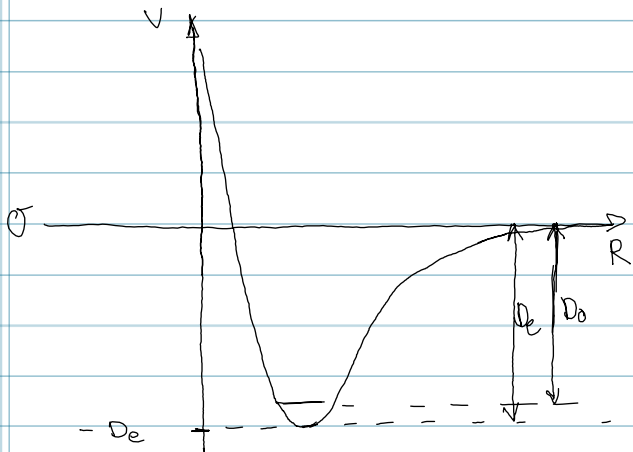


Symmetriezahl \rightarrow Gruppentheorie
 \rightarrow Ordnung der Rotationsuntergruppe



Zustandssumme der Schwingung

Nullpunkt der Schwingung: Minimum des Potentialtopfes



$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} h\nu$$

$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-h\nu(v+\frac{1}{2})\beta} = e^{-\frac{1}{2}h\nu\beta} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-h\nu\beta v}$$

geometr. Reihe: $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ für $|x| < 1$

$$x = e^{-h\nu\beta}$$

$$\sum_{v=0}^{\infty} (e^{-h\nu\beta})^v = \frac{1}{1-e^{-h\nu\beta}}$$

$$q_{\text{vib}}(T) = \frac{e^{-\frac{1}{2}h\nu\beta}}{1-e^{-h\nu\beta}}$$

Zustandssumme für Schwingung
eines 2-atom. Moleküls

$$\Theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu}{k} \quad \text{charakterist. Schwingungstemperatur}$$

$$q_{\text{vib}}(T) = \frac{e^{-\frac{1}{2}\Theta_{\text{vib}}/T}}{1-e^{-\Theta_{\text{vib}}/T}}$$

Elektron. Beitrag zur Zustandssumme

Nullpunkt: elektron. Grundzustand

$$q_{\text{elek}}(T) = \sum_i g_{ei} e^{-\frac{E_{ei}}{kT}}$$

elektron. Beitrag zur Zustandssumme

g_{ei} = Entartung des i -ten Niveaus
 E_{ei} = Energie

$$q_{\text{elek}}(T) = \underbrace{g_{e1} + g_{e2} \cdot e^{-\frac{E_{e2}}{kT}} + \dots}_{\text{meist ausreichend}}$$

z.B. F-Atom	Entartung	Energie
Multiplizität $\rightarrow 2 p_{3/2}$	4	0
Bahndrehimpuls $\rightarrow 2 p_{1/2}$	2	404 cm^{-1}
Gesamtdrehimpuls \rightarrow		

$$q_{\text{elek}}(T) = 4 + 2 \cdot e^{-\frac{404 \text{ cm}^{-1}}{205 \text{ cm}^{-1}}} \quad \text{bei RT}$$