

## Lösungen zu Blatt 7

### Aufgabe 22: Gleichverteilungssatz

a) Freiheitsgrade

	$f_{Translation}$	$f_{Rotation}$	$f_{Schwingung}$	$\Sigma$
Energieterm	$\frac{1}{2}mv_i^2$	$\frac{1}{2}J\omega_i^2$	$\frac{1}{2}mv_i^2$ $\frac{1}{2}cx_i^2$	
einatomig	3	0	0 ( $\cdot 2$ )	3
zweiatomig, linear	3	2	1 ( $\cdot 2$ )	7
dreiatomig, linear	3	2	4 ( $\cdot 2$ )	13
dreiatomig, gewinkelt	3	3	3 ( $\cdot 2$ )	12
			↑ in der Schwingung kinetische und potentielle Anteile	

Ein Molekül mit  $N$  Atomen hat  $3N$  Freiheitsgrade.

- Translation: Bewegung des gesamten Moleküls in die drei Raumrichtungen.
  - $f_{Translation}$ :  
3 Koordinaten sind nötig zur Beschreibung der Molekülschwerpunktes.
- Rotation: Drehung des gesamten Moleküls um die drei Drehachsen (vgl. Abb. 2).
  - $f_{Rotation}$ :  
2 Koordinaten zur Beschreibung der Rotation von linearen Molekülen  
3 Koordinaten zur Beschreibung der Rotation von gewinkelten Molekülen
- Schwingung: Periodische Bewegung einzelner Atome oder Atomgruppen eines Moleküls relativ zueinander (vgl. Abb. ??).
  - $f_{Schwingung}$ : und es bleiben übrig  
für lineare Moleküle: Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade =  $3N - 5$   
für nichtlineare Moleküle: Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade =  $3N - 6$

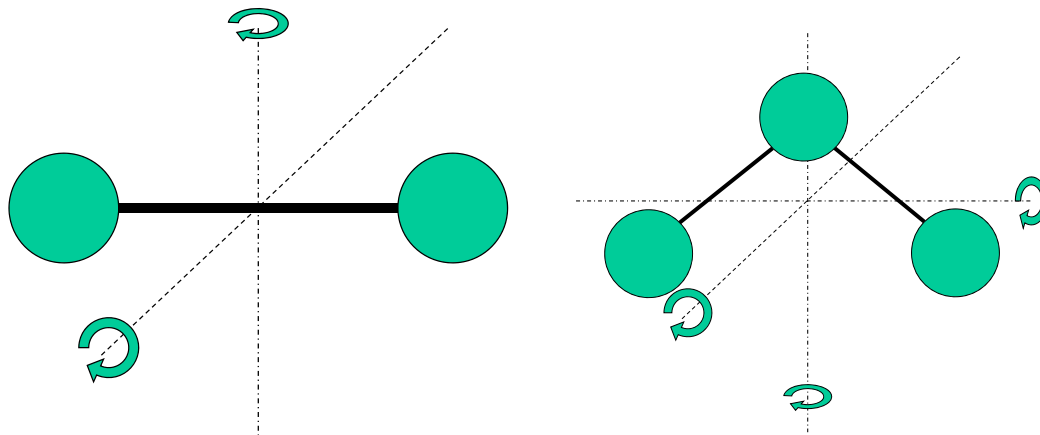


Abbildung 1: Drehachsen eines zweiatomigen linearen Moleküls (links) und eines dreiatomigen gewinkelten Moleküls (rechts).

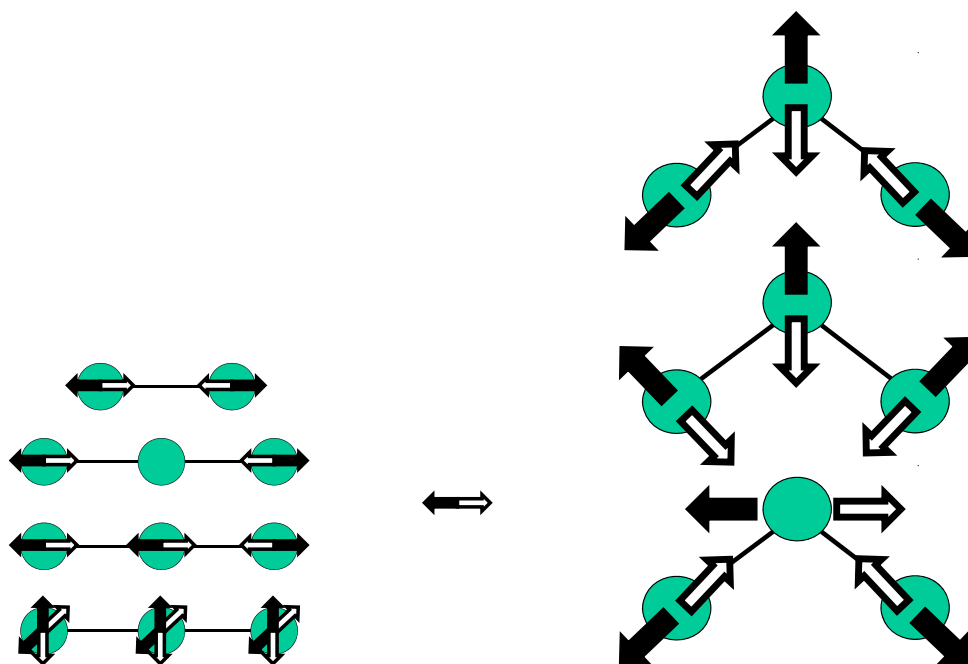


Abbildung 2: Schwingungsmoden zwei- und dreiatomiger Moleküle.

b) Molare Wärmekapazität

Für die Wärmekapazitäten ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 He : \quad & \frac{3}{2}k \text{ für ein Molekül (Atom) bzw. } \frac{3}{2}R \text{ für } 1 \text{ mol.} \\
 & \Rightarrow \frac{3}{2}8,314 \frac{J}{K \cdot mol} = 12,47 \frac{J}{K \cdot mol} \\
 Cl_2 : \quad & \frac{7}{2}R = 29,099 \frac{J}{K \cdot mol} \\
 CO_2 : \quad & \frac{13}{2}R = 54,04 \frac{J}{K \cdot mol} \\
 H_2O : \quad & \frac{12}{2}R = 49,88 \frac{J}{K \cdot mol}
 \end{aligned}$$

c) Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität

Für hohe Temperaturen gilt das Gesetz von Dulong-Petit aus dem Gleichverteilungssatz (gilt streng nur in Näherung, experimentell wird ein leichter Anstieg beobachtet):

$$C(T) = f \frac{1}{2}R.$$

Im Festkörper:  $C = 3R$  ( $f_{\text{Schwingung}} = 6$ )

Für  $T \rightarrow 0$  folgt  $C(T) \rightarrow 0$  (und  $\frac{dC(T)}{dT} = 0$ ) aus QM Rechnungen.

Debye-Modell (das  $T^3$ -Gesetz):

$$C = \frac{4\pi^4}{5} Nk \frac{T^3}{\theta^3}$$

d) Wärmekapazität eines Festkörpers

$$U = 2 \cdot \frac{1}{2}kT \cdot 3 = 3kT \text{ bzw. für } 1 \text{ mol: } U = 3RT$$

$\uparrow$                        $\uparrow$   
                              Normalschwingungen

Schwingungen beinhalten sowohl kinetische als auch potentielle Energie

$$C_{mol} = \frac{dU}{dT} = 3R$$

e) Wärmekapazität des Wassers

$$C_{H_2O} = \frac{1 \text{ cal}}{g \cdot K} = 4185 \frac{J}{kg \cdot K} = 4,185 \frac{J}{g \cdot K}$$

(1 cal = Energie, die man benötigt, um 1g Wasser bei 14,5°C um 1K zu erwärmen:  
1 cal  $\hat{=}$  4,185J)

Umrechnung  $C_{H_2O} \Rightarrow C_{H_2O, \text{mol}}$ :

$$1 \text{ mol } H_2O \hat{=} (1 + 16 + 1) g = 18g$$

$$C_{H_2O, \text{mol}} = 18g \frac{4,185J}{g \cdot K \cdot \text{mol}} = 75,33 \frac{J}{K \text{mol}}$$

$$C_{H_2O, \text{mol}, \text{theo}} = 49,89 \frac{J}{K \text{mol}} \quad (\text{s. Teil b})$$

Die Abweichungen verursachen die Wasserstoffbrückenbindungen, die ebenfalls Energie aufnehmen können.

### Aufgabe 23: Zustandsbetrachtungen

Hier gilt: Die Wand muss schnell weggenommen werden, damit keine Arbeit verrichtet wird, die  $U$  verringert.

a) Innere Energie

$$U = \sum_{\nu=1}^{400} \frac{1}{2} m \overline{v_{\nu}^2} = \text{const.}$$

b) Temperatur

$$\sum_{\nu=1}^{400} \frac{1}{2} m \overline{v_{\nu}^2} = \frac{3}{2} k T \cdot 400$$



Folge des Gleichverteilungssatzes

$$\Rightarrow T = \frac{\sum_{\nu=1}^{400} \frac{1}{2} m \overline{v_{\nu}^2}}{3 \cdot 400 \cdot k} = \text{const.} \quad \text{wegen a)}$$

c) Druck

$$\begin{aligned}pV &= NkT \\p_1 V_1 &= NkT_1 = NkT_2 = p_2 V_2 \text{ mit Teil b.) } T_1 = T_2 \\p_2 &= \frac{V_1}{V_2} p_1 \Rightarrow p_2 = \frac{1}{2} p_1, \text{ wenn } V_2 = 2 V_1\end{aligned}$$

d) freie Energie

$$\begin{aligned}F &= U - TS \\ \Delta F &= \Delta U - T \Delta S - \Delta TS\end{aligned}$$

Da nach Ergebnis von a)  $U = \text{const.}$   $\Rightarrow \Delta U = 0$   
und nach b) ist  $T = \text{const.}$   $\Rightarrow \Delta T = 0$ , so dass folgt:

$$\Delta F = -T \Delta S$$

Berechnung von  $\Delta S$ :

$$\begin{aligned}\Delta S &= k \ln(\text{Anordnungsmöglichkeiten nachher}) - k \ln(\text{Anordnungsmöglichkeiten vorher}) \\ &= k \ln \left( \frac{N_r}{N_\nu} \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}N_\nu &= 1 \quad \text{alle Teilchen links} \\ N_r &= 2^{400}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \Delta S &= k \ln 2^{400} = 400 k \ln 2 \\ \Rightarrow \Delta F &= -418,17 \text{ K} \cdot 400 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \ln 2 = -1,6 \cdot 10^{-18} \text{ J}\end{aligned}$$