

## Übungen zu den „Grundlagen der Materialwissenschaft“

### Lösungen zu Übung 7: Thermodynamik und Statistik

#### Aufgabe 16: Gleichverteilungssatz und Wärmekapazität

- a) Jedes einzelne Atom und jedes Molekül (unabhängig davon, ob es starr oder schwingungsfähig ist) kann sich in die drei Raumrichtungen mit voneinander unabhängigen Geschwindigkeiten bewegen. Es gibt also in jedem Fall drei Translationsmoden.

Bei den Rotationsmoden ist zu beachten, daß ein einzelnes Atom keine hat, weil man ein „rotierendes“ Atom nicht von einem „ruhenden“ unterscheiden kann: Zum einen ist die Elektronenhülle nicht starr, sondern in ständiger Bewegung (wobei man, quantenmechanisch gesehen, sowieso nicht weiß, „wo“ sich welches Elektron gerade befindet), zum anderen ist der Kern, in dem sich praktisch die gesamte Atommasse befindet, so klein, daß das für die Rotationsenergie relevante Trägheitsmoment  $\theta$  verschwindend gering ist.

Bei der Drehung eines gesamten (als in sich starr angenommenen) Moleküls um zueinander orthogonale Achsen (was hier den unabhängigen Bewegungsmöglichkeiten entspricht) sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Bei gestreckten Molekülen gibt es nur zwei zueinander orthogonale Drehachsen; beide stehen senkrecht auf der Längsachse des Moleküls, die selber keine Drehachse ist – weil ein gestrecktes Molekül, das „sich um seine Längsachse dreht“, von einem „sich nicht um seine Längsachse drehenden“ Molekül nicht zu unterscheiden ist (bzw. weil das relevante Trägheitsmoment  $\theta$  verschwindend gering ist; vgl. die „Drehung“ eines einzelnen Atoms). Es gibt also in diesem Fall zwei Rotationsmoden.
- Gewinkelte Moleküle besitzen drei zueinander orthogonale Drehachsen. Es gibt also in diesem Fall drei Rotationsmoden.

Zu Fall (i): Bei starren (nicht schwingungsfähigen) Molekülen gibt es keine weiteren Moden der Bewegung; durch die starre Kopplung können sich die Atome nicht unabhängig voneinander bewegen. Zur mathematischen Beschreibung von Translation (Bewegung des Molekülschwerpunktes) und Rotation (Drehung um den Schwerpunkt) werden also nur  $3 + 2 = 5$  (gestrecktes Molekül) bzw.  $3 + 3 = 6$  (gewinkeltes Molekül) unabhängige Parameter benötigt. Im Vergleich zur Beschreibung der Bewegung von  $N$  unabhängigen Atomen, wofür  $3N$  voneinander unabhängige Parameter benötigt werden, sind also  $3N - 5$  (gestrecktes Molekül) bzw.  $3N - 6$  (gewinkeltes Molekül) unabhängige Parameter „übrig“; man sagt, diese seien „eingefroren“.

Zu Fall (ii): Bei schwingungsfähigen Molekülen ist eine (im Rahmen der innermolekularen Bindung) unabhängige Bewegung der Atome möglich, also bleibt im allgemeinen Fall die Gesamtzahl der unabhängigen Parameter erhalten. Daher ist die Zahl der „übriggebliebenen“ Parameter gleich der Zahl der Schwingungsmoden (periodische Bewegung einzelner Atome oder Atomgruppen eines Moleküls relativ zueinander), d. h. je nachdem, ob das Molekül gestreckt oder gewinkelt ist, besitzt es eine unterschiedliche Anzahl davon. Das wird in der folgenden Tabelle zusammengefaßt; die Summe ergibt immer  $3N$ .

	Moden für...			$\Sigma$
	Translation	Rotation	Schwingung	
einatomig	3	0	0	3
zweiatomig	3	2	1	6
dreiatomig, gestreckt	3	2	4	9
dreiatomig, gewinkelt	3	3	3	9

Anschaulich betrachtet, ist völlig klar, daß das zweiatomige Molekül nur genau eine Streck-schwingungsmoden besitzt. Bei dreiatomigen Molekülen kommen noch Knickschwingungsmoden hinzu. Das gewinkelte dreiatomige Molekül besitzt zwei unterschiedliche Streck-schwingungsmoden (Auslenkungen symmetrisch bzw. antisymmetrisch zur Mitte) sowie eine Knickschwingungsmoden (Auslenkungen in der Molekülebene). Dagegen besitzt das gestreckte dreiatomige Molekül neben den beiden Streck-schwingungsmoden *zwei* Knickschwingungsmoden, weil das Abknicken in zwei zueinander orthogonale Richtungen erfolgen kann.

- b) Die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen,  $C_{V,\text{mol}} = (\partial U_{\text{mol}}/\partial T)_{V=\text{const}}$ , folgt aus der molaren inneren Energie, die nach dem Gleichverteilungssatz  $U_{\text{mol}} = N_A \times U_{\text{Teilchen}} = N_A \frac{1}{2} f k_B T = \frac{f}{2} R T$  beträgt (mit  $R = N_A k_B$ ). Die Ableitung von  $U_{\text{mol}}$  nach  $T$  liefert also einfach  $C_{V,\text{mol}} = \frac{f}{2} R$ .

Zunächst zu Fall (ii): Mikroskopisch tragen zur inneren Energie bei einzelnen Atomen nur die kinetische Energie, bei Molekülen kinetische und potentielle Energie bei:  $U_{\text{mol}} = E_{\text{kin, mol}} + E_{\text{pot, mol}}$ . Zur kinetischen Energie tragen alle  $3N$  Bewegungsmoden bei, zur potentiellen Energie nur die  $3N - 5$  bzw.  $3N - 6$  Schwingungsmoden. Daraus ergibt sich folgende Anzahl thermodynamischer Freiheitsgrade: Für einzelne Atome ist  $f = 3$ , für gestreckte Moleküle ( $N \geq 2$ ) ist  $f = 3N + 3N - 5 = 6N - 5$ , und für gewinkelte Moleküle ( $N \geq 3$ ) ist  $f = 3N + 3N - 6 = 6N - 6$ . Insgesamt kann  $f$  auch so gedeutet werden:  $f = f_{\text{Trans}} + f_{\text{Rot}} + f_{\text{Schwing}}$ , wobei  $f_{\text{Schwing}} = 2 \cdot (3N - f_{\text{Trans}} - f_{\text{Rot}}) = 2 \cdot \text{Schwingungsmodenanzahl}$ , denn weil die Schwingungsmoden sowohl zur kinetischen als auch zur potentiellen Energie beitragen, zählen sie bei den thermodynamischen Freiheitsgraden doppelt<sup>1</sup> mit. Insgesamt ergibt sich  $f = 6N - f_{\text{Trans}} - f_{\text{Rot}}$ .

Energieterm(e)	$\frac{1}{2} m v_i^2$	$\frac{1}{2} \theta \omega_i^2$	$\frac{1}{2} m v_i^2, \frac{1}{2} k_{\text{Fed}} x_i^2$	$\frac{1}{2} k_B T$
				$f_{\text{Trans}} + f_{\text{Rot}} + f_{\text{Schwing}}$
zugeh. Freiheitsgrade	$f_{\text{Trans}}$	$f_{\text{Rot}}$	$f_{\text{Schwing}}$	$= 6N - (f_{\text{Trans}} + f_{\text{Rot}})$
einatomig	3	0	$2 \cdot (3 - 3) = 0$	3
zweiatomig	3	2	$2 \cdot (6 - 5) = 2$	7
dreiatomig, gestreckt	3	2	$2 \cdot (9 - 5) = 8$	13
dreiatomig, gewinkelt	3	3	$2 \cdot (9 - 6) = 6$	12

Zu Fall (i): Beim starren Molekül tragen nur die Translations- und Rotationsmoden bei ( $f_{\text{starr}} = f_{\text{Trans}} + f_{\text{Rot}}$ ). Damit ergeben sich folgende molare Wärmekapazitäten (mit der universellen Gaskonstante  $R = N_A \cdot k_B = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ ; die expliziten Zahlwerte sind auf vier gültige

<sup>1</sup> Für harmonische Schwingungen gilt das exakt, weil bei diesen die Gesamtenergie gleich der Summe der Mittelwerte von kinetischer und potentieller Energie ist und diese beiden Mittelwerte gleich groß sind; bei anharmonischen Schwingungen treten Abweichungen auf.

Stellen gerundet angegeben, weil die Rechengenauigkeit durch den hier verwendeten Zahlenwert von  $R$  auf vier gültige Stellen beschränkt ist):

	(i) starres Molekül	(ii) schwingungsfähiges Molekül
einatomig	$\frac{3}{2} \cdot R = 12,47 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$\frac{3}{2} \cdot R = 12,47 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
zweiatomig	$\frac{5}{2} \cdot R = 20,79 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$\frac{7}{2} \cdot R = 29,10 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
dreiatomig, gestreckt	$\frac{5}{2} \cdot R = 20,79 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$\frac{13}{2} \cdot R = 54,04 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
dreiatomig, gewinkelt	$\frac{6}{2} \cdot R = 24,94 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$\frac{12}{2} \cdot R = 49,88 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

**Anmerkung:** Im Vergleich mit den beiden für jeden Molekültyp theoretisch ermittelten Werten stellt man fest, daß die experimentellen  $C_{V,\text{mol}}$ -Werte nicht konstant sind, sondern eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, wobei in vielen Fällen der Wert für das schwingungsfähige Molekül nur bei sehr hohen Temperaturen vorliegt, bei niedrigen Temperaturen dagegen der für das starre Molekül; bei sehr niedrigen z. T. sogar ein noch kleinerer (weiter unten noch ergänzendes Anschauungsmaterial dazu). Diese Beobachtung kann nur durch eine quantenmechanische Rechnung verstanden werden; dies geht aber über den hier behandelten Stoff hinaus.

- c) Im Sinn der bisherigen Rechnung ist ein Festkörper ein einzelnes großes Molekül, bestehend aus  $N = N_A \cdot 1 \text{ mol} = 6 \cdot 10^{23}$  Atomen. Dabei beziehen sich die Translations- und Rotationsmoden auf den Festkörper als Ganzes (Bewegung seines Schwerpunktes, Drehung um den Schwerpunkt), aber das bedeutet, daß sie nicht zur Wärmekapazität beitragen – denn bei Wärmezufuhr fängt der Festkörper nicht an, sich als Ganzes zu drehen oder sich im Raum zu bewegen. Zur Wärmekapazität tragen also nur die Schwingungsfreiheitsgrade bei, d. h. wir haben  $f = f_{\text{Schwing}} = 2 \cdot (3N - f_{\text{Trans}} - f_{\text{Rot}})$ . Wegen der großen Anzahl der Atome ist nun  $f_{\text{Schwing}} = 6N - 12 \approx 6N$ . Damit läßt sich die molare Wärmekapazität sofort angeben als  $C_{V,\text{mol}} = 3R$ .
- d) 1 cal = Energie, die man benötigt, um 1 g Wasser von 14,5 °C bei Normaldruck um 1 K zu erwärmen: 1 cal = 4,1855 J. Damit hat man für die spezifische Wärmekapazität:

$$c_p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1 \text{ cal}}{\text{g} \cdot \text{K}} = 4,1855 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}.$$

Umrechnung  $c_p(\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow C_{p,\text{mol}}(\text{H}_2\text{O})$  und Vergleich mit dem Theoriewert:

$$\text{Molare Masse } M \text{ von } \text{H}_2\text{O} = 2 \cdot M_{\text{H}} + 1 \cdot M_{\text{O}} = (2 \cdot 1 + 1 \cdot 16) \text{ g/mol} = 18 \text{ g/mol}$$

$$C_{p,\text{mol}}(\text{H}_2\text{O}) = M \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}) = 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 4,1855 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} = 75,34 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$C_{\text{mol, theo}} = 49,88 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad [\text{aus b): schwingungsf. gew. Molekül}]$$

Die Abweichung erklärt sich zum Teil aus dem Unterschied der Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen (hier: der theoretische Wert) und konstantem Druck (hier: die tatsächliche spezifische Wärmekapazität), denn  $C_{p,\text{mol}}$  ist immer größer<sup>2</sup> als  $C_{V,\text{mol}}$ , weil sich bei konstantem Druck das Volumen ändert (positiver thermischer Ausdehnungskoeffizient), was mit

<sup>2</sup> Allgemein gilt:  $C_{p,\text{mol}} = C_{V,\text{mol}} + TV_{\text{mol}} \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$ , mit dem molaren Volumen  $V_{\text{mol}}$ , dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  und der isothermen Kompressibilität  $\kappa_T$ .

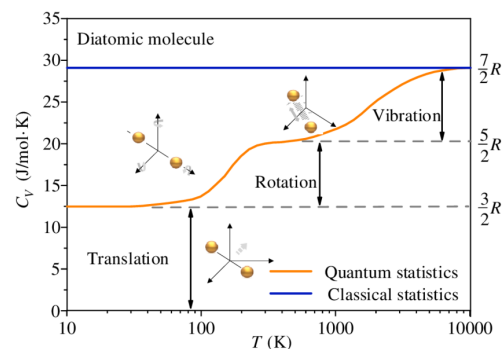
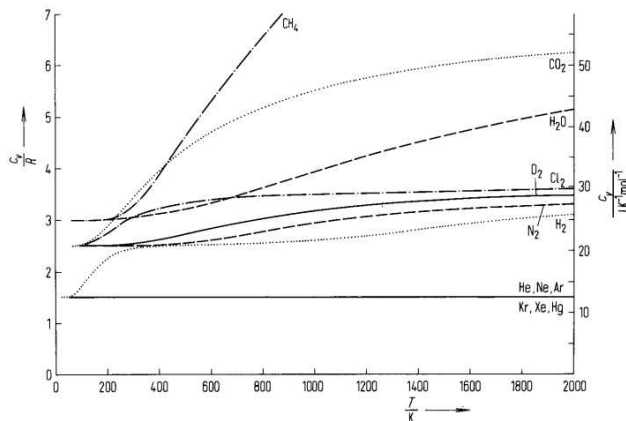
Arbeit gegen den äußeren Druck verbunden ist. Außerdem tragen insbesondere die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen zur Wärmekapazität bei, da sie ebenfalls Energie aufnehmen können. Alle bislang betrachteten Energiebeiträge resultierten ja nur aus innermolekularen Vorgängen, d. h. effektiv wurde ein ideales Gas behandelt. Bei realen Gasen und Flüssigkeiten kommt bei der inneren Energie noch die aus der Wechselwirkung der Moleküle resultierende potentielle Energie hinzu. Sofern diese temperaturabhängig ist, liefert sie einen Beitrag zur Wärmekapazität.

- e) Der Zahlenwert der Wärmekapazität von Wasser ist etwa  $9R = 74,83 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$  und läßt sich damit als Vorhandensein von 18 Freiheitsgraden interpretieren – was bedeutet, daß die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung stark ist, denn sie führt zu Beiträgen potentieller Energie, welche offenbar die gleiche Relevanz wie die der innermolekularen Bindung haben.

Man kann auch sagen, daß zu den 12 *innermolekularen* Freiheitsgraden des gewinkelten dreiatomigen Moleküls 6 weitere *intermolekulare* hinzukommen – was so interpretiert werden kann, daß jedes Wassermolekül quasi als Ganzes in alle 3 Raumrichtungen schwingt; das führt zu 6 Freiheitsgraden, weil Schwingungen doppelt zählen.

Man kann auch sagen, daß  $9R$  das Dreifache des Festkörperwertes  $3R$  ist, was dadurch zustande kommt, daß das Wassermolekül drei Atome enthält (Wasser enthält  $3N_A$  Atome pro Mol) und effektiv alle Atome um ihre jeweilige Ruhelage schwingen – was bedeutet, daß sich Wasser bezüglich seiner Wärmekapazität effektiv wie ein Festkörper verhält (was letztlich nicht weiter überraschend ist).

In Ergänzung zu Aufgabenteil b) wird hier eine Abbildung von temperaturabhängig gemessenen Wärmekapazitäten gezeigt (links; kopiert aus <http://www.vorweg-net.de/Chemie/3.Physikalische%20Chemie/3.3.S.5.Die%20thermodynamische%20Definition.pdf><sup>3</sup>). Nur die Edelgase verhalten sich exakt so, wie es die Theorie erwarten läßt; bei allen anderen Stoffen treten Abweichungen auf. Diese können auf quantenmechanischer Grundlage (diskrete Anregungszustände statt kontinuierlicher Werte) verstanden werden (rechts; Quelle: <https://arxiv.org/pdf/2303.01305>, Abb. 2).



### Aufgabe 17: Zustandsbetrachtungen beim idealen Gas – Entropie und Gleichgewicht

- a) Innere Energie: Die idealen Gasteilchen haben nur kinetische Energie. Da die Wand „extremst schnell“ weggenommen wird, wird dabei weder Arbeit verrichtet noch Wärme aus-

<sup>3</sup> Die eigentliche Quelle (Buch, Zeitschrift) ist unklar.

getauscht; damit wird  $U$  nicht verändert (keine Wechselwirkung zwischen Wand und Gas-  
teilchen während des Herausziehens). Also gilt:

$$U = \sum_{i=1}^{400} \frac{1}{2} m |\vec{v}_i|^2 = \text{const.}$$

- b) Temperatur: Der Gleichverteilungssatz liefert für die mittlere Energie pro Teilchen (hier ist  $f = 3$ ; der Querstrich bedeutet die Mittelwertsbildung):

$$\frac{1}{400} U = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \text{const} = \frac{f}{2} k_B T \Rightarrow T = \frac{m \overline{v^2}}{3 k_B} = \text{const.}$$

- c) Druck: Mit der Idealgasgleichung in der Form  $pV = Nk_B T$  und dem Ergebnis von b) ( $T_2 = T_1$ ) hat man:

$$p_1 V_1 = Nk_B T_1 = Nk_B T_2 = p_2 V_2 \Rightarrow p_2 = \frac{V_1}{V_2} p_1 = \frac{1}{2} p_1, \text{ weil } V_2 = 2V_1.$$

- d) Freie Energie: Die Änderung von  $G = U - TS$  folgt aus

$$\Delta G = \Delta(U - TS).$$

Das läßt sich offensichtlich auch schreiben als

$$\Delta G = \Delta U - \Delta(TS).$$

Da die innere Energie  $U$  konstant ist [siehe a)], ist  $\Delta U = 0$ . Die Temperatur  $T$  ist ebenfalls konstant [siehe b)], somit ist  $\Delta(TS) = T\Delta S$ . Deshalb ergibt sich für die freie Gibbs-Energie folgender Zusammenhang:

$$\Delta G = -T\Delta S.$$

Für die Berechnung von  $\Delta S$  wird die gegebene Formel verwendet:

$$\Delta S = k_B \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{nachher}}}{p_{\text{vorher}}}\right).$$

Nun zur Berechnung der Anordnungsmöglichkeiten für das System:

- Zustand vorher: alle 400 Teilchen in  $V_1 \Rightarrow p_{\text{vorher}} = 1 \Rightarrow \Delta S = k_B \cdot \ln\left(\frac{p_{\text{nachher}}}{p_{\text{vorher}}}\right) = k_B \cdot \ln(p_{\text{nachher}}).$
- Zustand nachher: 400 gleichartige Teilchen, die sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit im gesamten Volumen aufhalten können.

$\Rightarrow$  Jedes Teilchen hatte vorher eine, jetzt zwei Anordnungsmöglichkeiten – sich im ersten Teilvolumen aufzuhalten oder nicht; die Wahrscheinlichkeiten sind für beide Möglichkeiten gleich groß. Weil es keine gegenseitige Beeinflussung der Teilchen gibt, sind diese Anordnungsmöglichkeiten für alle 400 Teilchen unabhängig voneinander. Daher ergibt sich die Gesamtzahl der Anordnungsmöglichkeiten durch Multiplikation der 400 Einzelwerte:  $p_{\text{nachher}} = 2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \dots \cdot 2 = 2^{400}.$

$$\Rightarrow \Delta S = k_B \cdot \ln(p_{\text{nachher}}) = k_B \cdot \ln(2^{400}) = k_B \cdot 400 \cdot \ln(2).$$

Daraus ergibt sich  $\Delta G = -418 \text{ K} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 400 \ln(2) = -1,6 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -10 \text{ eV}$ . Das negative Vorzeichen von  $\Delta G$  bedeutet, daß das System in einen thermodynamisch stabileren Zustand übergegangen ist; dies entspricht dem Minimierungsprinzip für  $G$  zur Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts.