

Øving 7

 C_V og en forsmak på kvantemekanikk og statistisk mekanikk

Vi tar for oss de tre hydrogenhalidene HF, HCl og HI. I første omgang beregner vi de karakteristiske temperaturene med hensyn på translasjon, rotasjon og vibrasjon. Dvs, en temperatur slik at termisk energi $k_B T$ er av samme størrelsesorden som energidifferansen mellom de tillatte kvantiserte energinivåene til molekylet.

Translasjon:

Tillatte translasjonsenergier for et molekyl med masse m i en lukket beholder med sidekanter L er

$$E_k^{\text{trans}} = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}.$$

Kvantetallene n_x, n_y, n_z kan ha verdiene $1, 2, 3, \dots$

Rotasjon:

Tillatte rotasjonsenergier for et molekyl med treghetsmoment I med hensyn på en akse gjennom massesenteret er

$$E_k^{\text{rot}} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}.$$

Kvantetallet l kan ha verdiene $0, 1, 2, \dots$

Vibrasjon:

Tillatte vibrasjonsenergier for et toatomig molekyl er

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

Kvantetallet n kan ha verdiene $0, 1, 2, \dots$

Beregn den karakteristiske translasjonstemperaturen

$$T_{\text{trans}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2 k_B}$$

for de tre molekylene når beholderen har sidekanter $L = 1$ cm.

Beregn I med hensyn på en akse gjennom massesenteret og normalt på molekylets akse, og deretter den karakteristiske rotasjonstemperaturen

$$T_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2k_B I}$$

for de tre molekylene.

Egenfrekvensen ν til HF, HCl og HI er henholdsvis 124.0, 86.6 og 66.9 THz. Beregn den karakteristiske vibrasjonstemperaturen

$$T_{\text{vib}} = \frac{\hbar\nu}{k_B}$$

for de tre molekylene.

Du fant antagelig karakteristiske rotasjonstemperaturer hhv ca 30, 15 og 9 K. Det betyr at det klassiske ekvipartisjonsprinsippet – dersom vi antar ideelle gasser som likevektsfase – ikke kan brukes til å bestemme rotasjonsbidraget til C_V ved så lave temperaturer. Bruk de kvantiserte rotasjonsenergiene til å beregne den tilhørende partisjonsfunksjonen Z_{rot} som funksjon av T mellom 0 K og 100 K. For en gitt verdi av l er det $2l + 1$ ulike tilstander, slik at

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \exp[-\beta E_l^{\text{rot}}],$$

der $\beta = 1/k_B T$ som vanlig. Beregn deretter C_V^{rot} og plott C_V^{rot}/k_B som funksjon av T mellom 0 K og 100 K for de tre hydrogenhalidene HF, HCl og HI.

Tips (vi dropper indeks rot her):

- Beregn Z numerisk ved å erstatte øvre grense i summen med en passende (tilstrekkelig stor) maksimal verdi l_{max} .
- Bruk $U = -(1/Z)(\partial Z/\partial \beta)$ og $C_V/k_B = (1/k_B)(\partial U/\partial T) = \beta^2 [(1/Z)(\partial^2 Z/\partial \beta^2) - U^2]$. Dvs, finn et analytisk uttrykk for C_V/k_B med utgangspunkt i den endelige analytiske summen for Z .

Sjekk de tre stoffenes sublimasjonstrykk ved lave temperaturer, og bruk dette til å konkludere med at ekvipartisjonsprinsippet *alltid* kan brukes for rotasjonsfrihetsgradene til disse forbindelsene.