

Statistische Thermodynamik

Programmpaket

Einführung

Anleitung

WinMCad

DOS

Chemsoft 1995

Prof. Ernst Schumacher

Inhaltsverzeichnis

1 Makrokosmos \Leftrightarrow Mikrokosmos	1
2 Energie- und Quantenzustände, Boltzmann's Verteilungsgesetz	3
2.1 Problemstellung, Begriffe: EZ, QZ, Freiheitsgrad	3
2.2 Kombinatorik, Vorzugskonfiguration(en)	6
2.3 Verteilungsgesetz	11
2.3.1 Boltzmann's Verteilungsgesetz	11
2.3.2 Allgemeine Herleitung des Verteilungsgesetzes	15
2.3.3 Zustandssumme, Boltzmann Faktor	18
2.3.4 Vereinigung zweier Systeme mit gleichem β	19
2.3.5 Vereinigung zweier Systeme mit ungleichem β	20
2.3.6 Chemisch reagierendes System bei gleichem β	24
3 Statistische Interpretation der Entropie	28
4 Thermodynamische Funktionen aus der Zustandssumme ..	34
4.1 Herleitung von U, C_v, S, F, H, G	34
4.2 Kombination verschiedener Freiheitsgrade	35
4.3 Äussere Kraftfelder, nichtideale Gase	36
5 Zustandssummen vieler Teilchen und Freiheitsgrade	38
5.1 Systemzustandssumme	38
5.2 Erste Korrektur der Boltzmann-Statistik	38
6 Gleichgewichte für chemische Reaktionen	41
6.1 Herleitung der allgemeinen Formel	41
6.2 Berechnung von Gasgleichgewichten	44
6.2.1 Berechnung von Gleichgewichten zweiatomiger Moleküle	44
6.2.2 Berechnung von Gleichgewichten polyatomarer Moleküle	49
7 Nichtunterscheidbarkeit, Quanten-Statistiken	54
7.1 Abzählverfahren in den Quantenstatistiken	54
7.1.1 Notwendigkeit anderer Abzählverfahren	54
7.1.2 Antisymmetrisierung, Pauli-Prinzip	55
7.1.3 Fermionen, Bosonen	57
7.2 Zweite Korrektur der MB-Statistik	59
7.3 Fermi-Dirac Statistik	59
7.4 Bose-Einstein Statistik	61
7.5 Konvergenz zur Boltzmann-Statistik	62
8 Literatur	66
9 Aufgaben	67

1 Makrokosmos \Leftrightarrow Mikrokosmos

Die **Thermodynamik** geht von den Hauptsätzen als Postulaten oder empirischen Sachverhalten aus, um die beobachtbaren makroskopischen Eigenschaften der Materie miteinander zu verknüpfen. Die Kenntnis weniger Eigenschaften erlaubt die Berechnung vieler anderer. Dazu ist es unnötig, die atomare und molekulare Struktur der Materie zu berücksichtigen.

Die **statistische Mechanik** ist die Brücke zwischen der mikroskopischen Welt der Moleküle, Atome und Elektronen und der makroskopischen Welt der Materialeigenschaften. Wenn die (Quanten-) Zustände der mikroskopischen Partikel bekannt sind, z.B. aus spektroskopischen Beobachtungen, vermag die statistische Mechanik die thermische Zustandsgleichung und alle thermodynamischen Beziehungen zwischen Zustandsfunktionen und deren Parametern quantitativ zu bestimmen. Sie ist sogar in der Lage, die thermodynamischen Hauptsätze *aus mechanischen Prinzipien herzuleiten*. Dies ist jedoch für die wissenschaftliche Axiomatik wichtiger als für die Praxis, da wir die Thermodynamik, welche zu den mechanischen Grundgrößen der Physik die Konzepte *Wärme*, *Temperatur* und *Entropie* zusätzlich einführt, längst als gleichwertige Wissenschaft akzeptiert haben. Es ist aber wichtig, sich daran zu erinnern, dass eine mechanische Theorie der Wärme existiert. Besonders die entscheidende Rolle der *Temperatur* wird dann in einem neuen, grundsätzlicheren Licht als in der Thermodynamik erscheinen. Ferner machen abstrakte Begriffe der Thermodynamik, z.B. *Zustandsfunktion*, *Entropie*, *freie Enthalpie*, immer wieder Schwierigkeiten für das Verständnis. Im Rahmen der statistischen Mechanik werden diese Konzepte leicht zugänglich, weil sie auf mikrophysikalische Modelle abbildbar sind.-

Aus makroskopischen Beobachtungen mikroskopische Interpretationen in der Form von "Gesetzen" zu *erfinden*, und dann, umgekehrt, aus so entstandenen mikroskopischen Modellen makroskopisches Verhalten zu *deduzieren*, ist **das Paradigma der Chemie**. Beispiele:

- Makroskopisch beobachtete *Stöchiometrien* chemischer Reaktionen werden erfolgreich mit der *atomaren Zusammensetzung*, also Identität und Masse der mikroskopischen Partikel der beteiligten Stoffe gedeutet;
- *Strukturlehre* und *Stereochemie* sind aus den möglichen Varianten der *mikroskopischen Anordnungsmöglichkeiten* von Atomen in Molekülen entwickelt worden in Übereinstimmung mit der zugehörigen Unterscheidbarkeit makroskopischer Stoffe (Isomerien);
- Eigenschaften (z.B. Anisotropie) und alle *Gittertypen* kristalliner Materie werden aus der Anordnung und Raumerfüllung *mikroskopischer Bausteine* so erhalten wie sie die empirische Kristallographie und Mineralogie finden und die Röntgenstrukturanalyse bestätigt;

- *Chemische Gleichgewichte* haben mit der Stabilität, Art und Anzahl der besetzten und zugänglichen unbesetzten *Energiezustände* der beteiligten *mikroskopischen Partikel* zu tun. Diesen Konnex aufzuzeigen ist im wesentlichen Ziel dieser Anleitung und der Programme;
- Umgekehrt können mit Hilfe der statistischen Mechanik *aus makroskopischen Beobachtungen* qualitative und quantitative Eigenschaften mikroskopischer Partikel erschlossen werden, z.B. die *mittlere Energie* pro Freiheitsgrad einer Partikel, *Symmetrie* der Teilchen.

Während die *Thermodynamik* nur quantitative Aussagen im Falle eines *Gleichgewichtszustands* machen kann, ist die *statistische Mechanik* in der Lage, auch Ungleichgewichte, z.B. *chemische Reaktionen* zu behandeln. Diese Anleitung gibt eine elementare Einführung in die Statistische Mechanik des Gleichgewichts d.h. in die ***Statistische Thermostatik(dynamik)***. Das Programmpaket ***CHEMKIN*** erschliesst zeitabhängige Prozesse der chemischen Reaktionskinetik.

Dieser faszinierende Stoff wird am leichtesten zugänglich, wenn jeweils die im Text erwähnten Programme auf der *STATTHER* Diskette auch ausgeführt werden.

2 Energie- und Quantenzustände, Boltzmann's Verteilungsgesetz

2.1 Problemstellung, Begriffe: EZ, QZ, Freiheitsgrad

Die Masse eines Stücks Materie ist die Summe der Masse der darin enthaltenen Einzelteilchen. Analog können wir seinen Energieinhalt als Summe der Energien seiner Partikel und der zwischen diesen vorhandenen Wechselwirkungsenergie auffassen. In dieser Einführung werden wir uns zunächst auf das *ideale* (perfekte) *Gas* beschränken (siehe aber 4.3 und 7). Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Partikeln ist dann Null, sodass die Gesamtenergie die exakte Summe der Teilchenenergien ist. Da eine Partikel nur *einen* "Massenzustand" m annehmen kann, der z.B. im Massenspektrometer gemessen werden kann, ist die Summenbildung zur Gesamtmasse einfach eine Multiplikation mit der Anzahl N der (gleichen) Teilchen: $M = N \cdot m$. Aus der Spektroskopie wissen wir jedoch, dass ein Atom, ein Molekül, ein Komplex *verschiedene Energiezustände* annehmen kann, die sich z.B. als Spektrallinien oder Absorptionsbanden beobachten lassen. Die makroskopisch bestimmte innere Energie (z.B. mit dem Kalorimeter erhalten) dividiert durch die Anzahl N ergibt nur den *Mittelwert* $\bar{\varepsilon}$ der Energie eines Teilchens.

Problemstellung: Zur mikroskopischen Deutung der inneren Energie müssen wir Methoden entwickeln, um diesen Mittelwert $\bar{\varepsilon}$ aus den Energiezuständen ε_i der mikroskopischen Partikel und deren Besetzungshäufigkeit N_i zu bestimmen: Es gilt für unser makroskopisches System von N gleichen Teilchen (reiner Stoff, Erhaltungsgesetze für Energie und Masse sollen unabhängig voneinander gültig sein):

$$\text{Masse: } M = Nm \quad \begin{array}{l} M \text{ makroskopische Masse} \\ N \text{ Anzahl Teilchen der Masse } m \end{array} \quad (2.1)$$

$$\text{Energie: } E = N\bar{\varepsilon} \quad \begin{array}{l} E \text{ makroskopische Energie} \\ \bar{\varepsilon} \text{ mittlere Energie des Einzelteilchens} \end{array} \quad (2.2)$$

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i \quad \begin{array}{l} \varepsilon_i \text{ Energiezustand des Einzelteilchens} \\ N_i \text{ Anzahl Teilchen im Energiezustand } \varepsilon_i \end{array} \quad (2.3)$$

$$\text{wobei } N = \sum_i N_i \quad \sum_i \text{ Summe über alle Energiezustände} \quad (2.4)$$

Wegen $N\bar{\varepsilon} = \sum_i N_i \varepsilon_i$ aus (2.2) und (2.3) kann man mit (2.4) schreiben:

$$\bar{\varepsilon} = \sum_i \frac{N_i}{N} \cdot \varepsilon_i = \sum_i w(\varepsilon_i) \varepsilon_i \quad (2.5)$$

Hierbei bedeutet $w(\varepsilon_i)$ die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Quantenzustands i , der zum Energiezustand ε_i im System der N Teilchen gehört; denn

die **Wahrscheinlichkeit** für das Auftreten eines bestimmten Wertes x_i einer Grösse x ist definiert als

$$w(x_i) = \frac{\text{Zahl } N_i \text{ der Beobachtungen mit Resultat } x_i}{\text{Zahl } N \text{ aller Beobachtungen von } x} \leq 1,$$

falls N über alle Grenzen wächst. Die Summe der Wahrscheinlichkeiten aller Fälle ist 1:

$$\sum_{i=1}^{\infty} w(x_i) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{\infty} N_i = 1.$$

Unsere Problemstellung erweitert sich nun auf die beiden Teilprobleme:

- Bestimmung der Energiezustände ε_i
- Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten $w(\varepsilon_i)$

Energiezustände: Unsere Welt ist so konstruiert, dass sich jedes Einzelteilchen und auch jedes makroskopische System *endlicher Grösse*, das zeitlich unveränderlich ist, nur in diskreten Energiezuständen aufhalten kann. Zwischen diesen gibt es keine kontinuierlichen Übergänge. Diese Erkenntnis wird in der Quantenmechanik konsequent beschrieben. Für die *Masse* als Variable ist den Chemikern schon seit DALTON die Vorstellung geläufig, dass jedes makroskopische System *nur diskrete Werte* haben kann, nämlich ganzzahlige Vielfache der Partikelmasse des betrachteten Stoffs (dank der Tatsache, dass die Wechselwirkungsenergien zwischen den Atomen gegenüber ihrer Massenenergie mc^2 vernachlässigt werden dürfen!). Da die Partikel so ungeheuer klein und deren Anzahl in jedem makroskopischen Körper so riesig ist, etwa 10^{25} , merken wir im täglichen Leben und auch bei den meisten chemischen Experimenten nichts von der Massen"körnigkeit". DALTON's Annahme ist daher makroskopisch-empirisch nicht direkt gesichert! Ihre Konsequenzen haben jedoch zur Voraussage der atomaren Zusammensetzung reiner (stöchiometrischer) Stoffe geführt, welche mit der besten Präzision der Wägetechnik übereinstimmen. Es war viel schwieriger, die *Energie als diskrete Variable* zu akzeptieren. MAX PLANCK führte diese Vorstellung 1900 ein, um die Experimente über das thermische Strahlungsgleichgewicht in einem abgeschlossenen Hohlraum verstehen zu können. Dazu war es nötig, die Quantennatur des Lichts mit $E=h\nu$ einzuführen, die in der früheren Auffassung von NEWTON einen Vorläufer hatte. Seit 1926 wissen wir, dass nicht nur Photonen sondern auch materielle Teilchen den Quantengesetzen gehorchen.

Quantenzustände: Ein stationärer (d.h. zeitunabhängiger) Zustand eines Systems ist durch die Angabe seiner Energie noch nicht festgelegt, sondern erst durch die Werte aller seiner Quantenzahlen. Jedem Freiheitsgrad (s.u.) entspricht eine Quantenzahl. Die Menge aller Quantenzahlen charakterisiert den

Quantenzustand. Zum gleichen Energiezustand gibt es oft mehrere Quantenzustände. Beispiel: Atomare p-Zustände mit $l=1$ haben denselben Energiezustand, kommen jedoch dreifach vor mit den drei verschiedenen Werten von $m_l = 1, 0, -1$ (dreifache *Entartung*).

Freiheitsgrade: Jede unabhängige Variable, die zur Systemkennzeichnung nötig ist, heisst Freiheitsgrad. Diesen Variablen sind quadratisch abhängige Energieterme, die "*quadratischen Freiheitsgrade*" zugeordnet.

- Zur Ortsangabe des Schwerpunkts eines Teilchens sind drei Koordinaten x, y, z nötig. Er hat deshalb drei *Translationsfreiheitsgrade*. Die "quadratischen" Terme sind die folgenden Komponenten der kinetischen Energie:

$$\epsilon_{\text{trans}} = \frac{m}{2} v_x^2 + \frac{m}{2} v_y^2 + \frac{m}{2} v_z^2$$

m ist die Masse des Teilchens, die quadratischen Variablen sind die Geschwindigkeitskomponenten v in x, y, z -Richtung (siehe Anhang TRANSL).

- Nichtlineare Moleküle können um drei unabhängige Achsen rotieren (Variable: Drehwinkel ϕ_x, ϕ_y, ϕ_z), haben also *drei Rotationsfreiheitsgrade*. Für lineare Moleküle genügen zwei Winkel zur Definition der Orientierung des Stäbchens (Länge und Breite auf Umkugel), weshalb nur *zwei* Rotationsfreiheitsgrade existieren. Wenn z die Achse eines linearen Moleküls ist, so sind nur die ersten zwei der folgenden "quadratischen" Terme eines allgemeinen Rotators nötig:

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2$$

I_x, \dots sind die Komponenten des Trägheitsmoments in x, y, z -Richtung, $\omega_x = \frac{d\phi_x}{dt}$ etc., die Winkelgeschwindigkeit (siehe Anhang ROTATION).

- Dazu kommen *3K-6* (*3K-5* bei linearen Molekülen), K = Anzahl Atomkerne im Molekül, *Schwingungsfreiheitsgrade* der Kerne (Variable: Ortsabweichungen der Kerne von der Gleichgewichtslage). Eine dieser Verschiebungs koordinaten sei in x -Richtung. Dann gilt für die *zwei* "quadratischen" Terme jedes Schwingungsfreiheitsgrads:

$$\epsilon_{\text{vib},x} = \frac{1}{2} \mu_x v_x^2 + \frac{1}{2} f_x x^2$$

μ ist die reduzierte Masse des Oszillators ($=m_1 * m_2 / (m_1 + m_2)$), wobei m_1, m_2 die beiden gegeneinander schwingenden Massen), v die Geschwindigkeit der Massenbewegung bei der Schwingung, f die Kraftkonstante und x die Schwingungsrichtung (siehe Anhang VIBRATIO) sind. Der erste Term entspricht der *kinetischen Energie* des Oszillators, der zweite der *potentiellen*

Energie. In der einfachsten Näherung hat unter den drei erwähnten Arten von Freiheitsgraden der Kernbewegung nur die Schwingung potentielle Energie.

- Schliesslich hat jedes *Elektron* im Molekül *vier Freiheitsgrade*, drei Ortskoordinaten und eine Spinkoordinate. Die Atomkerne haben noch weitere Freiheitsgrade, z.B. die *Kernspinkoordinaten*.

Pro Mol IF_3 müssen beispielsweise $380 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}$ Quantenzahlen festgelegt werden, damit der Quantenzustand des Systems bestimmt ist. Für das Einzelmolekül sind es "nur" 380. Bei diesen grossen Zahlen muss man offensichtlich Statistik betreiben, da es prinzipiell unmöglich ist, Information über alle Zahlen beizubringen. Wenn wir nur Orte x, y, z von $6 \cdot 10^{23}$ Molekülen aufschreiben wollten, 1000 pro Seite und pro Minute, bräuchten wir eine Million mal das Alter der Erde und einen Güterzug voller Blätter der 40'000 mal von der Erde zur Sonne und zurück reichte. Die Information wäre zudem völlig wertlos, weil das System schon in einer billionstel Sekunde nach einem Momentbild in einem anderen Zustand ist.

Beispiel: IF_3 Molekül	1 Kern ^{127}I , Kernspin $5/2$, 53 Elektronen
	3 Kerne ^{19}F , Kernspin $1/2$, 9 Elektronen
Pro Molekül	3 Translationsfreiheitsgrade des Schwerpunkts
	3 Rotationsfreiheitsgrade der Kerne
	6 Schwingungsfreiheitsgrade der Kerne
	320 Elektronenfreiheitsgrade = $4 \cdot (53 + 3 \cdot 9)$
	48 Kernspinfreiheitsgrade = $\left(2 \cdot \frac{5}{2} + 1\right) \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right)^3$
Total	380

Die Energie- und Quantenzustände des Einzelteilchens werden in den vier Anhängen TRANSL, ROTATION, VIBRATIO und ELECTRON mit vielen Programmen und Übungen je einzeln erschlossen. Wir verwenden im Haupttext Formeln aus den Anhängen, die dann jeweils dort erarbeitet werden sollten.

Im nächsten Abschnitt behandeln wir das zweite Teilproblem, die Bestimmung der Besetzungswahrscheinlichkeiten einzelner Niveaus.

2.2 Kombinatorik, Vorzugskonfiguration(en)

Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten $w(\epsilon_i)$:

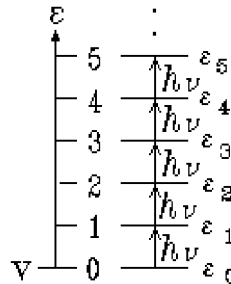
Voraussetzungen: N Partikel bekannter Art im Volumen V mit einer Gesamtenergie E seien gegeben und vom übrigen Universum durch isolierende Wände *abgeschlossen* (kein Materie- und kein Energieaustausch). Dieses System mit den Invarianten $[N, V, E]$ nennt J. WILLARD GIBBS "**mikrokanonische Gesamtheit**".

Wir wählen als "Partikel bekannter Art" N gleiche eindimensionale, harmonische Oszillatoren, die im Raum fixiert seien, z.B. an den Punkten eines Raumgitters. Sie sollen nur Schwingungsenergie enthalten und voneinander unabhängig sein. Eine ganz schwache Kopplung soll den Austausch von Schwingungsquanten über

das ganze System ermöglichen, ähnlich gekoppelten Pendeln. Jeder einzelne Oszillator kann die folgenden, gleichabständigen Energiezustände annehmen, wobei es für die einzelnen Niveaus keine Besetzungsbegrenzung gibt:

$$\epsilon_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

wobei die Schwingungsquantenzahl $v = 0, 1, 2, \dots$ seinen Quantenzustand v festlegt.

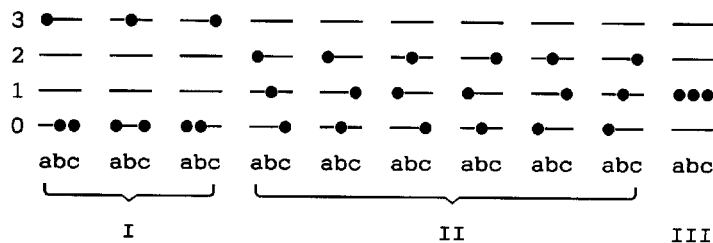


Da das System abgeschlossen ist, sind die Zahl N der Teilchen sowie die Zahl Q der Quanten konstant. Wie viele Teilchen N_v sind dann im Energiezustand ϵ_v zu erwarten? Da die Quanten im System wandern können, ist es möglich, dass einmal alle beim Oszillator a und keine bei allen anderen sind, oder dass alle Oszillatoren gleich viele Quanten haben, oder irgendeine andere Verteilung. Wenn die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Quantenzustands mit der Schwingungsquantenzahl v unabhängig von v ist, können wir das Problem auf die elementare Kombinatorik zurückführen. Wir postulieren:

- ***Es besteht die gleiche a priori Wahrscheinlichkeit für die Besetzung jeden erreichbaren Quantenzustands.***

Das ist das einzige neue Postulat, das die statistische Mechanik zu den mechanischen Grundgesetzen hinzufügt (in bester Übereinstimmung mit dem Experiment, wie wir sehen werden). Was bedeutet es ?

Wir betrachten das Teilsystem von drei Oszillatoren a, b, c , die zusammen 3 Quanten haben sollen. Auf wie viele unterscheidbare Arten können diese Quanten verteilt werden? Wir zählen ab:



Es gibt 10 Möglichkeiten, die wir **Mikrozustände** nennen. Sie gehören drei verschiedenen **Konfigurationen = Makrozuständen** an:

I	II	III	Konfiguration
3 —●—	—	—	
2 —	—●—	—	
1 —	—●—	—●●—	
0 —●●—	—●—	—	
(3,0,0)	(2,1,0)	(1,1,1)	Partitionen der 3
$\frac{3!}{2!} = 3$	$\frac{3!}{1!} = 6$	$\frac{3!}{3!} = 1$	Mikrozustände

Die Konfiguration II kann auf 6 Arten realisiert werden: Das 2-Quantenpaket können wir irgendeinem der drei Oszillatoren geben, ein Quant entweder dem einen oder dem anderen verbleibenden, das Nullpaket schliesslich dem letzten, also $3 \cdot 2 \cdot 1 = 3!$ Möglichkeiten. Bei I haben wir drei Wahlmöglichkeiten, das 3-Quantenpaket einem Oszillator zu geben, zwei das erste Nullpaket und eine das zweite Nullpaket zu verteilen. Da aber die letzten beiden Pakete *gleich* sind, kommt es nicht darauf an, in welcher *Reihenfolge* wir sie verteilen, d.h. die beiden $2 \cdot 1 = 2!$ Zuordnungen ergeben nur *einen* Mikrozustand, deshalb $3!/2! = 3$. Dasselbe geschieht bei III, wo wir von den $3!$ Möglichkeiten wegen der Gleichheit der Pakete nur $3!/3! = 1$ unterscheidbaren Mikrozustand erhalten.

Bemerkung für tiefer Interessierte: Die zweite Zeile im obigen Diagramm zeigt, dass diese drei Fälle auch durch die Zerlegung = Partition der Zahl 3 in ganzzahlige Summanden erzeugt werden können. Dies trifft deshalb zu, weil die Gesamtheit der Zerlegungen einer Zahl N alle irreduziblen Darstellungen der Permutationsgruppe der Ordnung N erzeugen.

Wir können diese Überlegung leicht auf eine grosse Zahl N von Oszillatoren verallgemeinern. Für eine *Konfiguration* gilt:

$$W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\dots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (2.6)$$

W ist die Anzahl Mikrozustände, wenn N_0, N_1, \dots Teilchen je die gleiche Anzahl Quanten besitzen. Nun ist (2.6) eine ganz allgemeine Beziehung, die nicht vom gewählten Partikelmodell (Oszillatoren) oder der Gleichheit der Energiequanten $h\nu$ abhängt (s. Übungsblatt 1). Die Partikel müssen nur *unterscheidbar* (d.h. *individualisierbar*) sein! Wären sie das nicht, so gäben nur noch die Konfigurationen und nicht mehr die ihnen zugeordneten Mikrozustände unterscheidbare Verteilungen. Mehr darüber in Abschnitt 7.

Beim 3-Oszillatoren-, 3-Quantenbeispiel enthält Konfiguration II mehr Mikrozustände als die anderen beiden. Wenn wir das System sich selbst überlassen, was ja durch die Definition des abgeschlossenen Systems impliziert wird, so werden alle möglichen Mikrozustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit durch

zufälligen Austausch der Quanten immer wieder einmal entstehen. Das entspricht dem Postulat gleicher *a priori* Wahrscheinlichkeit. Bei wiederholter Beobachtung des Systems wird jedoch Konfiguration II zweimal häufiger als I und sechsmal häufiger als III gefunden werden:

$$w_{II} = 0.6; \quad w_I = 0.3; \quad w_{III} = 0.1 \quad .$$

Wird die Zahl N sehr gross, so gibt es *eine* Konfiguration nach Gleichung (2.6), die mehr Mikrozustände als alle andern enthält; wir nennen sie **Vorzugs-konfiguration VK**.

Beispiel: Es seien nur zwei Quantenzustände des Einzelteilchens möglich. Dann können wir ein System von N Teilchen durch Werfen einer Münze simulieren. Wir legen den Zustand jedes Teilchens als **Zahl** oder **Bild** durch N -maliges Werfen oder durch Schütteln einer Schachtel mit N Münzen fest. **Zahl** und **Bild** haben die gleiche Wahrscheinlichkeit, d.h. bei $N \Rightarrow \infty$ wird **Z** und **B** mit $w(\mathbf{B}) = w(\mathbf{Z}) = 0.5$ auftreten. Für irgendeine Konfiguration k von **Z** und **B** erhalten wir bei N Münzen als Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten:

$$W_k = \frac{N!}{\prod_i N_i!} = \frac{N!}{N_i!(N-N_i)!} = \binom{N}{N_i} = \binom{N}{N-N_i}$$

$$N_i = \text{Anzahl } \mathbf{Z} \text{ bzw. } \mathbf{B}, \text{ da } N_i + (N-N_i) = N$$

also die Binomialkoeffizienten, die durch die Funktion

$$(1+x)^N = \binom{N}{1} + \binom{N}{2}x + \binom{N}{3}x^2 + \dots + \binom{N}{N}x^N = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} x^k$$

(Newton's Binomischer Lehrsatz) erzeugt und durch das Pascal'sche Zahlen-dreieck unten dargestellt werden können. Tragen wir die Wahrscheinlichkeiten als Funktion des Konfigurationsmerkmals $x = \text{Anzahl } \mathbf{Z}/N$ mit Ordinate

$$w'(x) = \frac{\text{Anzahl Mikrozustände der Konfiguration } x}{\text{Anzahl Mikrozustände der Vorzugskonfiguration } x = 0.5}$$

und N als Parameter auf, so ergibt sich **Fig. 1**:

Man erkennt deutlich, wie mit steigendem N die Vorzugskonfiguration ein steiles Maximum erzeugt, das bei $n \Rightarrow \infty$ zu einer äusserst schmalen Linie wird, entsprechend der Tatsache, dass dann die relative Häufigkeit für **B** gleich derjenigen für **Z** gleich 0.5 wird, wie es die Definition der gleichen *a priori* Wahrscheinlichkeit von **B** und **Z** verlangt. Da sich die Binomialverteilung asymptotisch der Gauss (Normal)-Verteilung annähert, was bei $N=20$ schon sehr gut erfüllt ist, kann man den *Standard-Fehler* für die Abweichung von $w'(x) = 1.0$ für jede Probe mit N Teilchen sogleich angeben: $s = 0.5/\sqrt{N}$. Die Schwankungen vom *Gleichverteilungswert* 0.5 werden also mit $1/\sqrt{N}$ kleiner, ein sehr wichtiger Zusammenhang.

wird und deshalb ganz unmagnetisch (diamagnetisch) erscheint! Das Auftreten eines makroskopischen magnetischen Moments wäre mit einer starken Abweichung von der Vorzugskonfiguration, also mit eindeutigem Überwiegen einer Spinrichtung verbunden. Da man dies noch nie als spontanen Prozess beobachtet hat - reines Wasser *ist* diamagnetisch - scheinen derartige Schwankungen von der Gleichverteilung der Spinrichtungen äusserst unwahrscheinlich zu sein. Können Sie sich ein Experiment vorstellen, mit dem man bei Wasser diese ungewöhnliche Situation erzwingen würde? Wie steht es mit dem elektronischen Magnetismus bei Ferromagneten, bei denen unterhalb des Curie-Punktes Domänenbildung und spontane Magnetisierung auftritt?

Verallgemeinert man dieses Beispiel auf ein System mit vielen, verschiedenen Quantenzuständen des Einzelteilchens, so ergibt die Analyse, dass sich ebenfalls *eine* Konfiguration als Vorzugskonfiguration (VK) entpuppt, wenn die Zahl N der Teilchen sehr gross wird. Der *Multinomialkoeffizient* (2.6) (2. Aufgabe) verhält sich in dieser Beziehung wie der eben betrachtete *Binomialkoeffizient* (Sie können das mit den Programmen **PART** und **PARTPLOT** verifizieren, 3. Aufg.). Wiederum würde sich bei häufiger Beobachtung ergeben, dass sich das System mit grösster Wahrscheinlichkeit in unmittelbarer Nähe der VK aufhält. Die Vorzugsverteilung verdient deshalb den Namen **Gleichgewichtskonfiguration**. Wie gross ist dann die (Besetzungs-)Wahrscheinlichkeit der Quantenzustände, also $w(\varepsilon_i)$? Offenbar ist W_{VK} ein Maximum! Wir müssen also Gleichung (2.6) nach den Besetzungszahlen N_i differenzieren und die Ableitungen Null setzen, um die funktionale Form von W_{VK} zu finden.

2.3 Verteilungsgesetz

2.3.1 Boltzmann's Verteilungsgesetz

Es ist bemerkenswert, dass man die mathematische Form der Verteilung der Gleichgewichtskonfiguration ermitteln kann, ohne das eben angedeutete Vorgehen formell auszuführen (siehe dazu jedoch 2.3.2).

Wir machen dazu Gebrauch von der Tatsache, dass in einem sehr grossen System nicht nur N sondern auch alle $N_i \gg 1$ sind. Wenn wir dann vom $(j+1)$ -sten Niveau ein Teilchen auf das j -te Niveau herunternehmen, können wir gleichzeitig das freiwerdende Quant einem Teilchen des $(j-1)$ -sten Niveaus geben, wodurch dieses in das j -te angehoben wird.

$$N'_{j+1} = N_{j+1} - 1; \quad N'_j = N_j + 2; \quad N'_{j-1} = N_{j-1} - 1.$$

Da es sich hierbei nur um eine infinitesimale Änderung der Besetzungszahlen handelt und die Gesamtzahl der Teilchen und der Quanten konstant bleibt, gilt:

$$W_{VK} = \frac{N!}{N_a! \cdots N_{j-1}! N_j! N_{j+1}! \cdots N_z!} =$$

$$= \frac{N!}{N_a! \cdots N'_{j-1}! N'_j! N'_{j+1}! \cdots N_z!}$$

denn W_{VK} soll ja ein Maximum sein; d.h.

$$N_{j-1}! N_j! N_{j+1}! = (N_{j-1} - 1)! (N_j + 2)! (N_{j+1} - 1)!,$$

$$N_{j-1} * N_{j+1} = (N_j + 2) * (N_j + 1).$$

Da wir nach Voraussetzung 1 und 2 gegenüber N_j vernachlässigen können (das entspräche in einem Kontinuum dem Übergang zum Differentialquotient, weil wir mit der Verschiebung um ± 1 Teilchen zwischen je zwei Niveaus eigentlich die Verteilung nach dN_i differenziert haben !) erhalten wir:

$$N_{j-1} * N_{j+1} = N_j^2 \quad \text{oder} \quad \frac{N_j}{N_{j-1}} = \frac{N_{j+1}}{N_j}$$

Nun sind die drei gewählten irgendwelche aufeinanderfolgende, äquidistante Niveaus. Daher gilt dieser Ausdruck für die Populationsverhältnisse aller benachbarten Niveaus *im Gleichgewicht* bei der Vorzugskonfiguration:

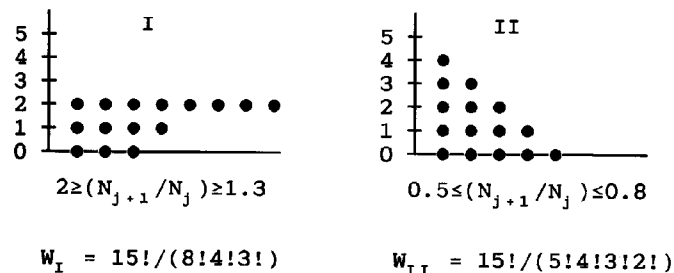
$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{N_3}{N_2} = \cdots = \text{Konstante} \quad (a)$$

also eine *geometrische Reihe*, ein *Exponentialgesetz* !

Man kann ferner durch Prüfung einiger Multinomialkoeffizienten der gleichen Modellverteilung leicht erkennen, dass es sich um eine *absteigende* geometrische Reihe handelt, d.h. die Konstante ist < 1 oder

$$\frac{N_{j+1}}{N_j} = \gamma < 1. \quad (b)$$

Prüfen Sie dies selbst am folgenden Beispiel



$$W_{II} / W_I = 168$$

Versuchen Sie das Ergebnis so zu verallgemeinern, dass Sie vom speziellen Beispiel zu abstrahieren vermögen.

Man kann auch einsehen, dass die geometrische Reihe als Verteilungsgesetz unabhängig von unserem Oszillatorenmodell mit gleichgrossen Quanten gilt, wie in der 2. Aufgabe demonstriert.

Im allgemeinen Fall sind benachbarte Energieniveaus nicht äquidistant und auch nicht vom gleichen Freiheitsgrad. Ergibt sich dann dieselbe Gesetzmässigkeit?

Wir betrachten dazu eine isolierte, makroskopische Menge von gleichen, unterscheidbaren Teilchen mit beliebigem (aber nicht allzu grossem) Abstand dreier Energieniveaus l, m, n mit den Energien $\varepsilon_l < \varepsilon_m < \varepsilon_n$. Es sei ferner mit guter Näherung der folgende Ausdruck gültig

$$\frac{\varepsilon_n - \varepsilon_m}{\varepsilon_m - \varepsilon_l} = \frac{p}{q},$$

wobei p und q kleine, positive, ganze Zahlen seien (klein in Relation zur Besetzungszahl der betrachteten Niveaus, die wie oben, sehr gross gegen 1 sei). Wir machen wieder eine sehr kleine Veränderung an diesem makroskopischen System, welche seine Teilchenzahl und Gesamtenergie invariant lässt: Wir nehmen $(p+q)$ Partikel vom Niveau m weg und geben davon p in das Niveau l und q in das Niveau n . Gemäss der eben postulierten Beziehung ist

$$q \cdot (\varepsilon_n - \varepsilon_m) + p \cdot (\varepsilon_l - \varepsilon_m) = 0 \quad (c)$$

also keine Änderung der Energie oder Teilchenzahl. Wenn die ursprüngliche Konfiguration die Vorzugskonfiguration war, also $dW/dx = 0$ (x sei die eben eingeführte Abweichung von dieser Verteilung) bekommt man:

$$\frac{N!}{N_l! \cdots N_l! N_m! N_m! \cdots N_m! N_n! \cdots N_n!} = \frac{N!}{N_l! \cdots (N_l + p)! (N_m - p - q)! (N_n + q)! \cdots N_n!}$$

d.h. es gilt

$$\begin{aligned} \frac{(N_l + p)! (N_m - p - q)! (N_n + q)!}{N_l! N_m! N_n!} &= 1 \\ \frac{(N_l + p) \cdots (N_l + 1) [N_l!] [(N_m - p - q)!] (N_n + q) \cdots (N_n + 1) [N_n!]}{[N_l!] (N_m) (N_m - 1) \cdots (N_m - p - q + 1) [(N_m - p - q)!] [N_n!]} &= 1 \\ \frac{(N_l + p) (N_l + p - 1) \cdots (N_l + 1) \times (N_n + q) (N_n + q - 1) \cdots (N_n + 1)}{(N_m) (N_m - 1) \cdots (N_m - p - q + 1)} &= 1 \end{aligned}$$

Da $N_l, N_m, N_n \gg p, q$ wird aus diesem Ausdruck:

$$\frac{(N_l)^p \cdot (N_n)^q}{(N_m)^{p+q}} = 1 \quad (d)$$

Im speziellen Fall $p=q$ geht diese Gleichung in die frühere (a) über, wie es für äquidistante Niveaus zu erwarten ist. (d) kann aber nicht so einfach interpretiert werden wie (a). Wir suchen ja die *Verteilungsfunktion*, also eine Beziehung der Art $N_j = f(\epsilon_j)$, wobei N_j die Besetzungszahl des j ten Energieniveaus mit der Energie ϵ_j ist. Multipliziere (d) aus:

$$(N_l)^p \cdot (N_n)^q = (N_m)^{p+q}$$

und substituiere die zu findende funktionale Beziehung:

$$[f(\epsilon_l)]^p \cdot [f(\epsilon_n)]^q = [f(\epsilon_m)]^{p+q}.$$

Wegen der Energieerhaltung sind nur zwei der ϵ_j unabhängig wählbar. Wir bestimmen ϵ_m aus den beiden andern mit Gl.(c):

$$\epsilon_m = \frac{p\epsilon_l + q\epsilon_n}{p+q}.$$

Substituiere diesen Ausdruck in die vorherige Gleichung und logarithmiere:

$$p \cdot \ln[f(\epsilon_l)] + q \cdot \ln[f(\epsilon_n)] = (p+q) \cdot \ln \left[f \left(\frac{p\epsilon_l + q\epsilon_n}{p+q} \right) \right].$$

Differenziere partiell nach ϵ_n , während ϵ_l konstant bleibt:

$$q \cdot \frac{d \ln f(\epsilon_n)}{d\epsilon_n} = (p+q) \left[\frac{d \ln f \left(\frac{p\epsilon_l + q\epsilon_n}{p+q} \right)}{d\epsilon_n} \right]_{\epsilon_l}.$$

Wende die Kettenregel auf den Differentialquotienten in der eckigen Klammer an:

$$q \cdot \frac{d \ln f(\epsilon_n)}{d\epsilon_n} = (p+q) \cdot \left\{ \frac{d \ln f \left(\frac{p\epsilon_l + q\epsilon_n}{p+q} \right)}{d \left(\frac{p\epsilon_l + q\epsilon_n}{p+q} \right)} \right\} \left[d \left(\frac{p\epsilon_l + q\epsilon_n}{p+q} \right) \right]_{\epsilon_l}$$

Die *totale* Ableitung in geschweiften Klammern symbolisieren wir mit σ :

$$q \cdot \frac{d \ln f(\epsilon_n)}{d\epsilon_n} = (p+q) \cdot \sigma \cdot \left[\frac{d \left(\frac{p\epsilon_l + q\epsilon_n}{p+q} \right)}{d\epsilon_n} \right]_{\epsilon_l}.$$

Bei konstantem ϵ_l wird die noch vorhandene Ableitung = $q/(p+q)$, sodass nun schliesslich erhalten wird:

$$q \cdot \frac{d \ln f(\epsilon_n)}{d\epsilon_n} = (p+q) \cdot \sigma \cdot \frac{q}{p+q} \quad \text{oder} \quad \frac{d \ln f(\epsilon_n)}{d\epsilon_n} = \sigma.$$

Die partielle Ableitung nach ϵ_l ergibt natürlich das gleiche Resultat (nachprüfen!):

$$\frac{d \ln f(\epsilon_l)}{d\epsilon_l} = \sigma.$$

Da zwei Ausdrücke, die der gleichen Grösse gleich sind, auch einander gleich sind, gilt:

$$\frac{d \ln f(\varepsilon_n)}{d \varepsilon_n} = \frac{d \ln f(\varepsilon_i)}{d \varepsilon_i}.$$

Nun sind aber nach Voraussetzung ε_i und ε_n unabhängig voneinander. Die linke Seite der obigen Gleichung enthält nur ε_n , die rechte nur ε_i . Für beliebige Werte dieser Energieniveaus kann deshalb diese Gleichung nur erfüllt werden, wenn beide Ableitungen gleich einer Konstante sind. Wir nennen diese $-\beta$ ($=\sigma$ von vorher):

$$\frac{d \ln f(\varepsilon_n)}{d \varepsilon_n} = -\beta.$$

Durch Integration erhalten wir endlich die gesuchte Funktion:

$$\ln f(\varepsilon_n) = -\beta \varepsilon_n + \alpha \quad \text{oder}$$

$$f(\varepsilon_n) = e^{-\beta \varepsilon_n} e^\alpha,$$

wobei α der Integrationskonstante entspricht. Durch Bildung des Populationsverhältnisses zweier Niveaus, kann man diese eliminieren:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j} e^\alpha}{e^{-\beta \varepsilon_i} e^\alpha} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{e^{-\beta \varepsilon_i}} = e^{-\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}. \quad (e)$$

Da Energien nur relativ zu einem Referenzpunkt gemessen werden können, setzen wir $\varepsilon_0 \equiv 0$ für das tiefste Niveau mit der Population N_0 und erhalten aus (e):

$$\frac{N_j}{N_0} = e^{-\beta \varepsilon_j}. \quad (2.7)$$

Dieser Ausdruck oder auch (e) heissen ***Boltzmann's Energieverteilungsgesetz***. Für äquidistante Niveaus ist es identisch mit Gl.(b).

Dieses Gesetz ist die entscheidende Grundlage der gesamten Statistischen Thermodynamik. Wir werden es für alles folgende brauchen.

Um die Herleitung von (scheinbar) speziellen Annahmen zu befreien, geben wir im nächsten Abschnitt nun noch eine allgemein gültige Entwicklung.

2.3.2 Allgemeine Herleitung des Verteilungsgesetzes

Da $N!$ schnell sehr gross wird (schon $70! > 10^{100}$, also grösser als die geschätzte Zahl 10^{90} aller Atome des beobachteten Universums!) und wir in der makroskopischen Welt mit $N \cong 10^{24}$ zu tun haben, wollen wir das Maximum von $\ln W$, statt von W suchen:

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln N_i! \quad (2.6a)$$

Für $\ln N!$ gibt es für grosse N eine sehr gute Näherungsformel von Stirling (Herleitung in TRANSL-2.4), die wir sowohl auf $N!$ wie auf $N_i!$ anwenden können, weil bei sehr grossem N auch alle $N_i \gg 1$ sind, oder dann verschwindend wenig zu W beitragen:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

also

$$\ln W = N \ln N - N - \left(\sum_i N_i \ln N_i - \sum_i N_i \right)$$

d.h.

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \quad \text{da } \sum_i N_i = N$$

Das Maximum von $\ln W$ ist für unser abgeschlossenes System mit den schon bekannten *Nebenbedingungen*

$$\sum_i N_i = N \quad \text{Materierhaltung}$$

$$\sum_i \varepsilon_i N_i = E \quad \text{Energieerhaltung}$$

verbunden, die wir zu berücksichtigen haben.

Wir benützen die Methode von LAGRANGE, um das Extremum von $\ln W$ bei Anwesenheit dieser beiden Nebenbedingungen zu finden:

Wir schreiben

$$f = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i$$

Nebenbedingungen:

$$g = \sum_i N_i - N = 0$$

$$h = \sum_i \varepsilon_i N_i - E = 0$$

und suchen nun das Maximum der Funktion

$$F = f - \alpha g - \beta h = F(N_0, N_1, \dots, N_n, \alpha, \beta)$$

α ist eine reine Zahl, β hat die Dimension [1/Energie];

es sind die "Lagrange'schen Multiplikatoren".

Hiermit sind die Nebenbedingungen automatisch berücksichtigt (vgl. 4. Aufgabe). Wir differenzieren partiell nach allen Variablen und setzen die Ableitungen = Null (Beachte: die ε_i sind dabei als teilchenspezifische Energieeigenwerte konstant, die Besetzungszahlen N_i die zu optimierenden Variablen!)

$$\left| \begin{array}{l} \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{N_j, \alpha, \beta} = -\ln N_i - 1 - \alpha - \beta \cdot \varepsilon_i = 0 \\ \dots \dots \dots \\ \dots \dots \dots \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{N_i, \beta} = \sum_i N_i - N = 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_{N_i, \alpha} = \sum_i \varepsilon_i \cdot N_i - E = 0 \end{array} \right|$$

Dies ergibt $n+3$ Bestimmungsgleichungen für die $n+1$ N_i -Werte ($i=0$ bis $i=n$), für α und für β . Aus den ersten $n+1$ Gleichungen erhalten wir

$$\ln N_i = -\alpha - 1 - \beta \varepsilon_i, \quad \text{also}$$

$$N_i = e^{-\alpha-1} \cdot e^{-\beta \varepsilon_i}; \quad (2.8)$$

und mit den letzten beiden Gleichungen können wir im Prinzip α und β bestimmen:

$$\sum_i N_i = N = e^{-\alpha-1} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \Rightarrow e^{-\alpha-1} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

$$\sum_i \varepsilon_i N_i = E = \sum_i \varepsilon_i e^{-\alpha-1} e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\alpha-1} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} = N \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

also

$$\frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = \frac{E}{N} = \bar{\varepsilon}; \quad (2.9)$$

Ausgeschrieben ist dies:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1 e^{-\beta \varepsilon_1} + \varepsilon_2 e^{-\beta \varepsilon_2} + \dots}{1 + e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + \dots}$$

Aus dieser Gleichung könnten wir β bestimmen, da E , N und die systeminhärenten ε_i alle bekannt sind. Es ist eine transzendente Gleichung der Form $\beta = f(\bar{\varepsilon})$. Da $\bar{\varepsilon}$ von allen ε_i abhängt, ist $f(\bar{\varepsilon})$ sicher eine systemspezifische Funktion und damit β nur gerade für das betrachtete spezielle Beispiel interessant. Wir kehren deshalb das Problem um: Statt (2.9) nach β aufzulösen, betrachten wir umgekehrt E oder $\bar{\varepsilon}$ als abhängige und β als unabhängige Variable. $\bar{\varepsilon}$ wird insofern durch die Grösse von β bestimmt, als β die Besetzungszahlen N_i regelt: **β ist der "Verteilungsmodul" der Gesamtheit der N Teilchen auf das ihr eigene System der ε_i , so dass E der vorgegebenen Totalenergie entspricht, und gleichzeitig die wahrscheinlichste Konfiguration entsteht.** Das muss aber eine ganz allgemein gültige Variable von viel grösserer Bedeutung sein, als ein spezielles System von ε_i es ist. Da wir aus vielen Erfahrungen schon wissen, dass sich die innere Energie eines Systems aus vielen Teilchen mit der Temperatur symbar ändert und in (2.9) nur noch β interpretiert werden muss, das allein von $\bar{\varepsilon}$ abhängt, vermuten wir, dass β mit der Temperatur zusammenhängt. Wir können sogar etwas mehr über diesen Zusammenhang sagen: $\bar{\varepsilon} \rightarrow 0$ mit $T \rightarrow 0$ ($\varepsilon_0 = 0$), also

$$T \rightarrow 0, \quad \Rightarrow \quad \beta \rightarrow \infty;$$

wenn T über alle Grenzen wächst, muss dies auch $\bar{\varepsilon}$ tun. Das ist dann der Fall, wenn $e^{-\beta} \rightarrow 1$ oder

$$T \rightarrow \infty, \quad \Rightarrow \quad \beta \rightarrow 0;$$

d.h. β stellt eine *der Temperatur inverse Funktion* dar.

2.3.3 Zustandssumme, Boltzmann Faktor

Aus zweien der Gleichungen (2.8) gewinnen wir durch Division den Ausdruck (2.7) wieder:

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_i)} \quad (2.8a)$$

also das ***Boltzmann'sche Energieverteilungsgesetz***. Im Falle, dass sich unser System in der Vorzugskonfiguration mit maximalem W , also im (thermischen) Gleichgewicht befindet, ist das Verhältnis der Besetzungszahlen der Quantenzustände j und i exponentiell von den Energieunterschieden $\varepsilon_j - \varepsilon_i$ und der Variablen β abhängig. Bei konstantem $\Delta\varepsilon$ ist dies eine geometrische Reihe. Es ist zweckmässig, die immer wiederkehrende Summe von Exponentialausdrücken mit einem Namen zu versehen: Wir definieren:

$$Z := \sum_{QZ} e^{-\beta\varepsilon_i} \quad \text{Zustandssumme} \quad (2.10)$$

Summe über alle **Quantenzustände**

Ist $i=0$, so wird

$$\frac{N_j}{N_0} = e^{-\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_0)} .$$

Die Wahl eines Energienullpunkts für den 0.ten Quantenzustand mit $\varepsilon_0 := 0$ wie oben ergibt:

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\beta\varepsilon_i} \quad \text{oder} \quad N_i = N_0 e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (2.8b)$$

Da ferner

$$\sum_i N_i = N = N_0 \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = N_0 Z$$

ist die **Zustandssumme** Z

$$Z = \frac{N}{N_0} = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (2.11)$$

gleich der Gesamtzahl der Teilchen, dividiert durch die Anzahl Teilchen im tiefsten Zustand. Damit können wir die Anzahl Teilchen in irgendeinem Zustand i wie folgt angeben:

() heisst **Boltzmann-Faktor** (Name oft für e-Ausdruck allein verwendet)

$$N_i = N \cdot \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta\varepsilon_i} \right) \quad (2.8c)$$

Unser Problem, $w(\varepsilon_i)$ zu finden, ist jetzt gelöst: Dies ist offensichtlich eine Grösse welche bei gegebener Teilchenzahl N und gegebenen Energienivaus ε_i nur durch die allgemein gültige Funktion β bestimmt wird:

$$w(\varepsilon) = \frac{N_\varepsilon}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{Z} < 1 \quad \text{also gleich dem Boltzmann-Faktor} \quad (2.12)$$

Wir müssen nun β identifizieren, wozu wir in irgendeiner Weise unser Resultat mit makroskopischen experimentellen Erfahrungen zu konfrontieren haben.

2.3.4 Vereinigung zweier Systeme mit gleichem β

Wir wenden unsere Ergebnisse auf drei verschiedene Systeme an, nämlich:

$$\begin{array}{l} \text{System} \quad C \quad D \quad F = C + D \\ \text{Niveaus} \quad \gamma_i \quad \delta_j \quad \varepsilon_k = \gamma_i + \delta_j \end{array}$$

Dabei seien C,D irgend zwei verschiedene Systeme, wie wir sie bisher betrachtet haben (z.B. Gesamtheiten von Oszillatoren), während das dritte aus je einer Kopie von C und D bestehen soll, welche in einen losen Energiekontakt gebracht worden sind, so dass in F das allgemeine Energieniveau gleich der Summe aus irgendeinem γ_i und irgendeinem δ_j ist, wobei der Index k eigentlich für das Indexpaar (i,j) steht).

$$\sum_k e^{-\beta\varepsilon_k} = \sum_i \sum_j e^{-\beta(\gamma_i + \delta_j)} = \sum_i e^{-\beta\gamma_i} \cdot \sum_j e^{-\beta\delta_j}. \quad (2.13)$$

Daher ergibt sich die allgemeine Besetzungszahl $N_k = N(i,j)$ zu

$$N_k = N_F \frac{e^{-\beta(\gamma_i + \delta_j)}}{\sum_i e^{-\beta\gamma_i} \cdot \sum_j e^{-\beta\delta_j}}. \quad (2.14)$$

Wir fragen nun, wie gross die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten von $F=C+D$ ist, bei denen sich das Teilsystem C in einem bestimmten Quantenzustand γ_i befindet. Man ermittelt diese Zahl einfach, indem man in (2.14) bei festgehaltenem i über alle j summiert, wobei sich im Zähler die gleiche Summe über die $e^{-\beta\delta_j}$ ergibt, wie sie schon im Nenner steht. Nach Kürzung erhalten wir:

$$\sum_j N(i,j) = N_F \frac{e^{-\beta\gamma_i}}{\sum_i e^{-\beta\gamma_i}}$$

Das ist aber nichts anderes als die statistische Verteilung im C-System (inklusive des Mittelwerts der Energie E_C) wie sie darin *allein* vorliegen würde, wenn wir dieses bei **gleichem** β betrachten. Da wir die gleiche Überlegung auf das Teilsystem B anwenden können, so folgt: Bringt man die Systeme C und D in losen Kontakt miteinander und ausserdem in ein Wärmebad, so verhält sich jedes von ihnen genau so, wie wenn es in ein getrenntes Wärmebad ge-

bracht worden wäre, vorausgesetzt nur, dass die drei Wärmebäder (für C,D und C+D) so gewählt werden, dass die β -Werte in den drei Fällen gleich sind. Mit anderen Worten: Hat man das getan, so ist der Energiekontakt überflüssig, und es findet keine gegenseitige Beeinflussung und kein (beobachtbarer) Energieaustausch statt. Das lässt sich kaum anders deuten, als dass **gleiches β gleiche Temperatur** bedeutet. Ferner können wir C als "Standardsystem" ein für allemal wählen - ein "**Thermometer**" - und es mit irgend einem System D in Kontakt bringen. β **muss** daher **eine universelle Funktion der Temperatur** sein. Zwei Systeme haben dann die gleiche Temperatur, wenn bei Kontakt keine (Netto-) Energie vom einen zum anderen fließt.

In diesem Fall haben wir die *mikrokanonische Gesamtheit* von GIBBS auf eine Gesamtheit erweitert, bei der die Besetzung der Niveaus durch die Temperatur eines Wärmebades geregelt wird. Die Invarianten des Systems sind dann $[N, V, T]$, was GIBBS "**kanonische Gesamtheit**" nennt.

Aus der Gleichung (2.13) bekommen wir noch einen wichtigen Hinweis, welcher mithilft, den funktionellen Zusammenhang zwischen β und der Temperatur T zu finden: Da sich im Falle $F = C + D$ die Zustandssumme von F **multiplikativ** aus den Zustandssummen von C und D ergibt, verhält sich der Logarithmus der Zustandssummen von C und D **additiv**, wenn man sie zu einem schwach energiegekoppelten System vereinigt.

2.3.5 Vereinigung zweier Systeme mit ungleichem β

Aus der makroskopischen Welt wissen wir, dass beim thermischen Kontakt zweier Systeme mit verschiedenen Anfangstemperaturen ein Temperaturausgleich stattfindet. Dies benützen wir ja z.B., wie eben angedeutet, um die Temperatur zu messen. Die Thermodynamik vermag diesen spontanen, irreversiblen Vorgang zwar nicht im einzelnen zu beschreiben. Sie gibt aber die Richtung ("Tendenz") des Wärmeflusses an durch die Bedingung, dass für den spontanen Prozess

$$dS = -\delta Q/T_h + \delta Q/T_c > 0, \quad \text{solange } T_h > T_c$$

die Entropie S zunehmen muss, wobei δQ eine infinitesimale Wärmemenge ist, welche dem heißen System bei der Temperatur T_h entzogen und dem kalten System bei T_c zugeführt wird. Die gesamte Entropieänderung wird, wie stets, berechnet, in dem man den Prozess über infinitesimal kleine Änderungen, also durch Integration der obigen Gleichung, *reversibel* ablaufen lässt. Der 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik erlauben dann, herzuleiten, dass der Vorgang in der beobachteten Richtung ablaufen *muss*, wie gross die totale Entropieänderung und die sich im neuen Gleichgewicht einstellende Mitteltemperatur ist. Sie können diese Rechnung mit dem Pascal-Programm **TEMPAUSG** im Unterverzeichnis \PAS Ihrer Diskette ausführen. Da die Entropie

Zustandsfunktion ist, bekommen wir alle von der Thermodynamik lieferbaren Informationen lediglich aus der Betrachtung der beiden Ausgangssysteme, die je bei T_h und T_c im Gleichgewicht sind, und dem vereinigten Endsystem bei der zu bestimmenden neuen Gleichgewichtstemperatur T_m . Vorgabe der Massen m_h , m_c sowie der spezifischen Wärmen und deren Temperaturabhängigkeit der beiden (evt. verschiedenen) Stoffe ist alles, was wir zur Berechnung brauchen. *Die Stärke der Thermodynamik ist die ausserordentliche Sparsamkeit der zu ihrer Anwendung nötigen Informationen über die am Vorgang beteiligten Systeme.*

Starten Sie nun (Aufgabe 5!) Ihren Computer und tippen Sie im Unterverzeichnis \PAS TEMPAUSG<cr>. Geben Sie m_h, m_c , sowie t_h, t_c ein. Es ist Wasser als Stoffart vorgegeben (wofür spezifische Wärme und Enthalpie von 0° bis 100°C (Intervall 1°) eingelesen werden). Damit ist alles festgelegt. Die Resultate erscheinen durch Drücken von \leftarrow . Es wird die Mitteltemperatur nach dem Vermischen der beiden Teilsysteme und die Entropieänderung ausgerechnet. Dieser entspricht die dritte Zahl, welche uns die Wahrscheinlichkeit angibt, dass sich die Temperatur beim Mischen *nicht* ausgleicht. Verkleinern Sie nun die Probengrößen und die Temperaturunterschiede und beobachten Sie, wie sich diese Wahrscheinlichkeit ändert (gehen Sie bis zu etwa 10^{-20} g und 1° Temperaturunterschied).

Die Schlussfolgerung von TEMPAUSG wird im Kapitel 3 erklärt, wo wir die Entropie einführen und mit der Zustandssumme verknüpfen.

Wir führen jetzt das gleiche Experiment mit unserem Modell aus Teilchen und (je gleichgrossen) Schwingungsquanten (als einziger innerer Energieform) aus:

" Heisses System " :	500 Teilchen	$N = 500$	
	750 Quanten	$Q = 750$	$Q/(N+Q) = 0.600 = \gamma_h$
" Kaltes System " :	500 Teilchen	$N = 500$	
	250 Quanten	$Q = 250$	$Q/(N+Q) = 0.333 = \gamma_c$
" Misch-System " :	1000 Teilchen	$N = 1000$	
	1000 Quanten	$Q = 1000$	$Q/(N+Q) = 0.500 = \gamma_m$

Diese Aufstellung erfüllt Masse- und Energieerhaltung. Nach Gleichung (2.9) kennen wir in allen drei Fällen auch den β -Wert, da sich die Systeme am Anfang und am Ende im Gleichgewicht befinden sollen. Somit können wir die Anzahl der Mikrozustände W_h , W_c , W_m ausrechnen.

Im Anschluss an Gl.(b) im Abschnitt 2.3.1 wollen wir den Zusammenhang zwischen N , Q und γ geben, der im unten erwähnten Rechenprogramm STATMECH verwendet wird:

$$N = \sum_{i=0}^{i=n} N_i = N_0 + N_1 + N_2 + \dots$$

Mit Gleichung 2.3.1 (b) wird

$$\begin{aligned} N &= N_0 + \gamma N_0 + \gamma^2 N_0 + \dots \\ &= N_0(1 + \gamma + \gamma^2 + \gamma^3 + \dots) \\ &= N_0 \left(\frac{1}{1 - \gamma} \right). \end{aligned}$$

Analog für Q :

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{i=0}^{i=n} i \cdot N_i \\ &= 0 \cdot N_0 + 1 \cdot N_1 + 2 \cdot N_2 + \dots \\ &= 1 \cdot \gamma N_0 + 2 \cdot \gamma^2 N_0 + \dots \\ &= N_0 \gamma (1 + 2\gamma + 3\gamma^2 + \dots) \end{aligned}$$

Auch diese Reihe konvergiert zu einer einfachen Summe:

$$Q = N_0 \gamma \left(\frac{1}{1 - \gamma} \right)^2.$$

Ferner ist die Summe

$$N + Q = N_0 \left(\frac{1}{1 - \gamma} \right)^2$$

und somit der Quotient

$$\frac{Q}{N + Q} = \frac{N_0 \gamma [1/(1 - \gamma)]^2}{N_0 [1/(1 - \gamma)]^2} = \gamma = e^{-\beta}$$

Bevor wir das Mischsystem im Gleichgewicht erhalten, vereinigen wir in der gleichen isolierenden Hülle die beiden Teilsysteme je mit ihren verschiedenen Temperaturen T_h und T_c , bzw. β_h und β_c , als ein *Nichtgleichgewichtssystem*. Jedes hat zu Beginn noch die *seinem* β zugehörige Verteilung der Mikrozustände, sodass die Konfiguration des Mischsystems einfach durch Addition der Anzahlen von Teilchen in gleichen Quantenzuständen der beiden Teilsysteme entsteht. Die gesamte Zahl der Mikrozustände dieser Ungleichgewichtskonfiguration ist daher das Produkt $W_{hc} = W_h * W_c$, wie in 2.3.4 oben beschrieben; denn jeder Mikrozustand des heißen Systems kann mit jedem Mikrozustand des kalten Systems kombiniert werden, um einen Mik-

rozustand des vereinigten Systems zu bilden. Doch diese Konfiguration ist nicht die Vorzugskonfiguration des Mischsystems *im Gleichgewicht*; denn die Addition zweier Boltzmann-Verteilungen bei *verschiedenen* β , bzw. Temperaturen, ergibt keine Boltzmann-Verteilung. Die "Tendenz" für den Ausgleich der Temperaturen muss darin bestehen, dass die neu zu bildende Boltzmann-Verteilung, d.h. die Vorzugskonfiguration des Systems mit $\gamma_m = 0.5$, eine viel grössere Anzahl Mikrozustände besitzt als vor dem "Mischen" der Quanten auf die Teilchen des vereinigten Systems vorhanden waren: $W_m \gg W_{hc}$. Auf Figur 2 sind die Resultate des Rechenprogramms "STATMECH" für dieses Beispiel zusammengestellt:

$$W_c = 10^{202}; \quad W_h = 10^{355}; \quad \Rightarrow \quad W_{hc} = W_h * W_c = 10^{557}$$

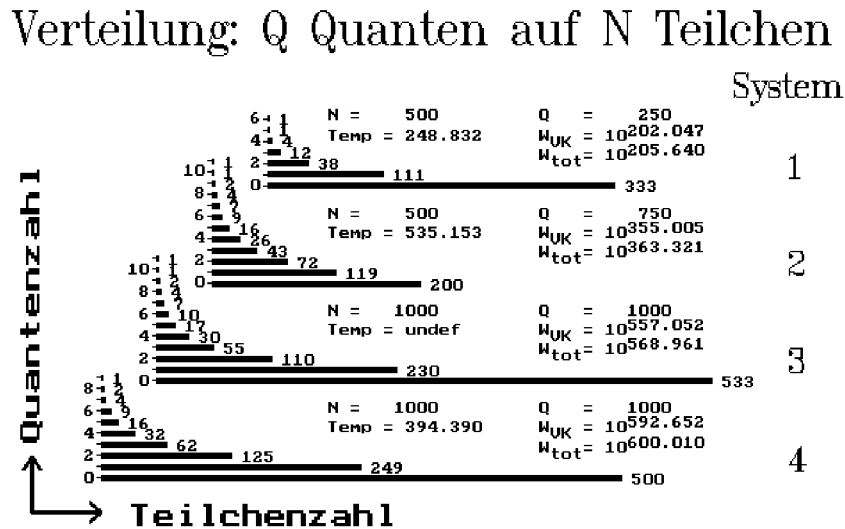
während die Boltzmann-Verteilung im Mischsystem $W_m = 10^{592}$ ergibt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Mischsystem die Temperaturen des heissen und kalten Teilsystems *nicht* ausgleicht beträgt 10^{-35} ! Damit haben wir die thermodynamische "Tendenz" für die Richtung des spontanen Vorgangs *quantitativ* angegeben. Das Erstaunliche daran ist, dass schon bei einem so kleinen System eine derartig überwältigende Bevorzugung der Konfiguration mit maximaler Zahl von Mikrozuständen, also der Boltzmann-Verteilung, zum Vorschein kommt. Vergrössert man die Anzahl Teilchen bei gleichen γ -Werten der drei Ensembles, so ergibt sich für jeden Faktor 10 der Teilchenzahl ungefähr ein Faktor 10 im Zehnerexponenten für den Überschuss der Mikrozustände im ausgeglichenen Mischsystem. Bei 10 Millionen Teilchen ist das schon 10^{300000} , obwohl diese Teilchenzahl bei einer Atommasse von 100 (~ Palladium) erst 10^{-15} g beträgt und einen Kubus von $0.05 \mu\text{m}$ Kantenlänge füllt (mit Auge allein unsichtbar).

Auf Fig.2 ist die Temperatur angegeben, welche den angenommenen γ Werten entspricht. Wir werden im nächsten Kapitel β als $1/kT$ identifizieren, wobei k die Boltzmann Konstante, d.h. die ideale Gaskonstante pro Molekül R/N_a ist. Setzt man Oszillatoren einer bestimmten Frequenz voraus, so sind die ε_i (im Beispiel $\tilde{\nu} = 190 \text{ cm}^{-1}$ wie in metallischem Pd) und damit die Beziehung zwischen β bzw. T mit ε festgelegt. Die gewählten γ 's geben eine Temperaturdifferenz von 286 K. Macht man diese kleiner, so wird die Tendenz zum Ausgleich ebenfalls kleiner. Das 500+500 Teilchen System der Fig.2 wird man etwa bei jeder 10. Beobachtung in einem Zustand antreffen, bei dem eine Hälfte um 3 K kälter, die andere um 3 K wärmer als der Mittelwert ist. Bei 10 Mio Teilchen hat jedoch das Erscheinen einer spontanen Temperaturdifferenz von $\Delta T = 6 \text{ K}$ nur eine Wahrscheinlichkeit von 10^{-109} , während $\Delta T = 0.1 \text{ K}$ noch mit 3% auftritt u.s.w. (wie kann man Temperaturen so kleiner Teilchen messen ?).

Die Überprüfung der Teilchenzahlverhältnisse in jeder der Gleichgewichtsverteilungen 1,2, und 4 der Fig.2 zeigt eine geometrische Reihe, also Boltzmann Verhalten, während dies für das heiss-kalte Mischsystem 3 nicht zutrifft. Man

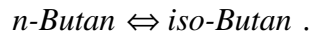
kann mit diesem Modell noch eine Reihe weiterer Zusammenhänge erkunden. Es gibt dazu mehrere Übungsaufgaben, bei denen Sie die Herleitung der Algorithmen und die Funktion des Rechenprogramms kennenlernen werden.

Fig.2 : Ausdruck aus dem Programm STATMECH



2.3.6 Chemisch reagierendes System bei gleichem β

Mit dem bisherigen Rüstzeug können wir uns bereits das Wesentliche einer chemischen Reaktion, welche zu einem Gleichgewicht führt, klar machen. Wir wählen zwei Isomere, welche sich voneinander nur in einer einzigen Schwingungsfrequenz und in der Bildungsenthalpie unterscheiden sollen. Dies trifft ganz grob zu für die reversible Isomerisierung



Die Anzahl Moleküle des *n*-Butans sei N_a , jene des *iso*-Butans N_b und $N = N_a + N_b = \text{const}$. Das relevante Schwingungsquant für *n*-Butan sei q_a , das andere q_b . Wir beginnen zunächst mit einer *kanonischen Gesamtheit* für ein bestimmtes β . Beide Isomere **a** und **b** seien im gemeinsamen Volumen V vorhanden. Da dies genau der Sachlage nach 2.3.4 entspricht, besitzt jedes Teilsystem eine Zustandssumme, die gleich gross ist, wie wenn **a** und **b** je einzeln vorhanden wären. Erst wenn "die Chemie eingeschaltet wird" ändert sich das. Um in der Nähe des Experiments zu bleiben, stellen wir uns vor, dass die sehr langsame Reaktion durch die Zugabe eines Isomerisierungskatalyten so beschleunigt wird, dass sie in kurzer Zeit zum Gleichgewicht führt. Dass sich jetzt **a** fortwährend in **b** umwandelt und umgekehrt, bewirkt die Bildung einer für beide Stoffe gültigen **gemeinsamen** Boltzmann-Verteilung. Diese enthält nach

wie vor die verschiedenen Energieniveaus der beiden Spezies **a** und **b**, aber jetzt auf der gemeinsamen Leiter. Das Ineinanderschieben der beiden Niveaulisten wird im allgemeinen nicht bei der gleichen Höhe des Nullniveaus erfolgen, weil die beiden Stoffe einen Unterschied der Bildungsenthalpie am absoluten Nullpunkt der Temperatur aufweisen, siehe Fig.3. Der Unterschied der Nullquantenniveaus (Nullpunktsenergie­differenz) ist gerade die Bildungsenergie von **b** aus **a** bei $T=0$ K, die wir als $\Delta\varepsilon_0^0$ bezeichnen. Dies bewirkt, dass

$$N_b(0) = N_a(0)e^{-\beta\Delta\varepsilon_0^0}$$

wobei wir Gl.(2.8) anwenden. Nach wie vor gilt aber

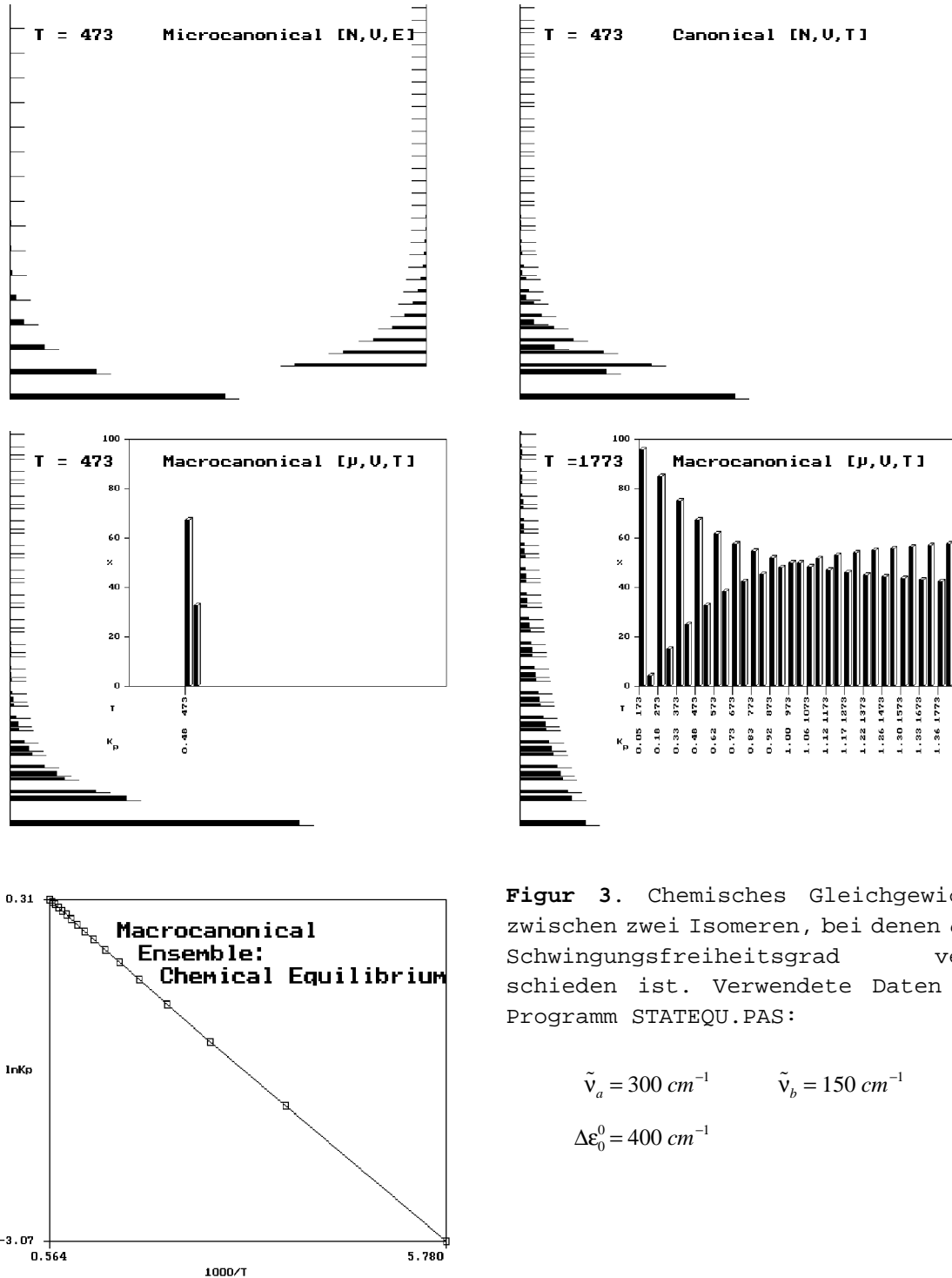
$$N_a = N_a(0) \cdot Z_a \quad \text{und}$$

$$N_b = N_b(0) \cdot Z_b = N_a(0) \cdot Z_b \cdot e^{-\beta\Delta\varepsilon_0^0}$$

Wir dividieren die untere durch die obere Gleichung und erhalten:

$$\frac{N_b}{N_a} = \frac{Z_b}{Z_a} \cdot e^{-\beta \cdot \Delta\varepsilon_0^0}$$

Bei gegebenem β ist die rechte Seite eine Konstante, d.h. das Verhältnis der beiden Teilchenzahlen von **b** und **a** im gemeinsamen Volumen V , also das Verhältnis der **Konzentrationen** der beiden Isomeren, ist eine Konstante, die chemische **Gleichgewichtskonstante**, bei der Temperatur, die β entspricht. Diese Gleichgewichtskonstante können wir numerisch bestimmen, wenn wir die charakteristischen Energieniveaus der beiden Stoffe aus der Spektroskopie kennen. Die folgende Figur 3 zeigt fünf Teilbilder aus dem Programm **STATTEQU**, welche dies für die charakteristischen Schwingungsniveaus der beiden Isomeren belegen:



Figur 3. Chemisches Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren, bei denen ein Schwingungsfreiheitsgrad verschieden ist. Verwendete Daten im Programm STATEQU.PAS:

$$\tilde{\nu}_a = 300 \text{ cm}^{-1} \quad \tilde{\nu}_b = 150 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \epsilon_0^0 = 400 \text{ cm}^{-1}$$

Wir haben soeben statistisch-mechanisch die *Existenz* eines chemischen Gleichgewichts hergeleitet und uns gleichzeitig ein Werkzeug verschafft, die Gleichgewichtskonstante, ohne Messung an einem chemischen Reaktionssystem (!), zu berechnen. Für das Beispiel einer Isomerisierungsreaktion führt das Programm STATEQU (7. Aufgabe) alle Schritte dazu vor. Ein Teil der

Resultate zeigt Fig.3. Sie können q_a, q_b und $\Delta\varepsilon_0^0$ und die Anfangsteilchenzahlen beliebig variieren, wobei Sie die typischen Eigenschaften einer exo-/endothemen (Prinzip von Le Châtelier) und exo-/endoergonischen (enthalpisch/entropisch kontrollierten) Reaktion quantitativ einsehen werden. Für kompliziertere stoffliche Beispiele kommen wir im Kapitel 6 ausführlich auf die Berechnung chemischer Gleichgewichte zurück.

Da wir im chemischen Gleichgewicht eine für die Reaktionsteilnehmer gemeinsame Boltzmann-Verteilung mit den charakteristischen Niveaus aller Spezies realisieren, wird die stoffliche Identität eines Teilchens durch die Art des Niveaus festgelegt, auf dem es gerade sitzt: Wenn es ein für das Isomere **a** charakteristisches Niveau ist, dann ist das Teilchen ein **a**-, im umgekehrten Fall ein **b**-Isomeres. GIBBS nennt diese reagierende die "**makrokanonische Gesamtheit**" mit den Invarianten $[\mu, V, T]$, wobei μ das *chemische Potential* bezeichnet. Beim Verlassen eines **a**-Niveaus und Übergang zu einem **b**-Niveau findet die chemische Umwandlung statt. Wir werden in der *Chemischen Kinetik* lernen, dass bei diesem (zeitabhängigen) Übergang eine Folge deformierter Niveaus durchlaufen wird, welche von der einen zur anderen Spezies leitet (die *Reaktionskoordinate* auf der potentiellen *Reaktions(hyper)fläche*). Die makrokanonische Gesamtheit und das chemische Potential werden uns im 6. Kapitel beschäftigen.

3 Statistische Interpretation der Entropie

Zur Definition eines allgemein brauchbaren Gleichgewichtszustands müssen wir das *abgeschlossene* System (mikrokanonisches Ensemble) in ein grosses Wärmebad bestimmter Temperatur T stecken und es mit für die Energie durchlässigen Wänden versehen. Es ist jetzt ein *geschlossenes* System (Materie undurchlässig, Energie durchlässig) geworden, ein **kanonisches Ensemble** $[N, V, T]$. Es wird sich in kurzer Zeit bei der Temperatur T beliebig wenig von der Vorzugskonfiguration mit maximaler Zahl von Mikrozuständen des abgeschlossenen Systems (mikrokanonische Gesamtheit) mit gleicher Energie unterscheiden. Die Temperatur T bestimmt die mittlere Energie des Systems und damit auch wieviele Quanten im System stecken. Das maximale W_{VK} wird durch die Boltzmann'sche Energieverteilungsfunktion, also wiederum durch die Temperatur festgelegt. Dies ergibt die Wahrscheinlichkeit $w(\epsilon_i)$, ein Teilchen im Quantenzustand mit ϵ_i zu finden. Aus (2.6a)

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i .$$

Gesucht ist die Beziehung zwischen W_{VK} und Z :

Wir erhalten mit $N_i = N_0 \exp(-\beta \epsilon_i)$ und natürlich $W = W_{VK}$

$$\begin{aligned} \ln W_{VK} &= N \ln N - (N_0 \ln N_0 + N_1 \ln N_0 + \dots + N_n \ln N_0) \\ &\quad + \beta(N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + \dots + N_n \epsilon_n) \quad (\epsilon_0 := 0) \\ \ln W_{VK} &= N \ln N - \ln N_0 (N_0 + N_1 + \dots + N_n) + \beta E \\ &= N \ln N - N \ln N_0 + \beta E = N \ln Z + \beta E \\ &= N \ln Z - N \frac{d \ln Z}{d \ln \beta} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Zwischenrechnung für $\beta E = -N \frac{d \ln Z}{d \ln \beta}$:

$$\begin{aligned} \text{Mit } Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{wird} \quad \frac{dZ}{d\beta} = -\sum_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad \text{und da} \quad E = N \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} = -\frac{dZ}{d\beta} \cdot \frac{N}{Z} = -N \frac{d \ln Z}{d \ln \beta} \\ \text{wird} \quad \beta E = -N \frac{d \ln Z}{d \ln \beta} \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Wir definieren nach LUDWIG BOLTZMANN (1877)

$$S := k \ln W_{VK} \quad k > 0 \quad (3.2)$$

und können nun leicht zeigen, dass dieser Ausdruck alle Eigenschaften der **Zustandsfunktion Entropie** besitzt.

1. Da wir W als W_{VK} zu einem Maximum für das Gleichgewicht im abgeschlossenen System gemacht haben und somit

$$d \ln W_{VK} = 0$$

gilt für das Gleichgewicht im abgeschlossenen System auch

$$dS = 0 \quad \text{und}$$

$S = \text{Extremum}$ wie für die Entropie.

2. Die Quantenzustände sind Konstanten des betrachteten molekularen Systems. Jede Veränderung in einer makroskopischen Gesamtheit dieser Moleküle bei konstanten äusseren Bedingungen (z.B. V, p) muss deshalb auf einer Veränderung der N_i bzw. w_i beruhen:

S ist deshalb *Zustandsfunktion*.

Daraus folgt:

3.

$$dS = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right) dN_i = -k \sum_i \left(\frac{\partial(N_i \ln N_i)}{\partial N_i} \right) dN_i = -k \sum_i (\ln N_i + 1) dN_i$$

In der Nähe des Gleichgewichtes gilt die Taylor-Entwicklung:

$$dS = \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right) dN_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 S}{\partial N_i \cdot \partial N_j} dN_i dN_j + \dots$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right) \propto (\ln N_i + 1)$ ist nur eine Funktion von N_i ; somit sind alle Kreuzableitungen

unter der Doppelsumme Null ausser für $i=j$:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N_i^2} \right) = -k \frac{\partial}{\partial N_i} (\ln N_i + 1) = -\frac{k}{N_i}$$

da $k > 0$ und $N_i > 0$ ist die 2. Ableitung < 0 ; folglich für das Gleichgewicht in der **mikrokanonischen Gesamtheit**:

$$dS = 0 \quad \text{und}$$

$$S = \text{Maximum} \tag{3.3}$$

4. Die Entropie ist nach der Thermodynamik eine *extensive Funktion*: Sie ist der Materiemenge proportional. Da

$$\ln W_{VK} = N \left[\ln Z - \frac{d \ln Z}{d \ln \beta} \right]$$

der Anzahl Teilchen N proportional ist, gilt das auch für unsere Funktion (3.2):

$$S \text{ ist extensiv} \quad (3.4)$$

5. Die thermodynamische Entropie ist wie folgt definiert:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.5)$$

wobei sich die absolute Temperatur T von allen monotonen Funktionen $f(T)$ dadurch auszeichnet, dass sie als *integrierender Nenner* von dQ dS zu einem vollständigen Differential und damit S zu einer Zustandsfunktion macht. Wenn das Volumen des Systems konstant ist und es nach aussen keine Arbeit leistet ($pdV = 0$), gilt

$$dV = 0: \quad dQ = dU = dE = TdS \quad \text{oder}$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial \ln W_{VK}}{\partial E} = k\beta \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Thermodynamik Statistische Mechanik Identifikation
(3.5) (3.1) - (3.4)

Durch diese Gleichsetzung der thermodynamischen Entropie mit der Boltzmann'schen Funktion S haben wir β als der thermodynamischen Temperatur T umgekehrt proportionale Variable identifiziert.

$$k = R/N_a \quad R = \text{ideale Gaskonstante} = 8.314510 \text{ [JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{]}$$

$$N_a = \text{Avogadro Konstante} = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]}$$

$$k = \text{Boltzmann'sche Konstante} = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ [JK}^{-1}\text{]}$$

Da die Temperatur als physikalische Grösse über die thermische Zustandsgleichung idealer Gase (oder über den Carnot-Prozess, oder als integrierender Nenner (3.5)) schon vereinbart worden war, bevor man die statistische Thermodynamik verstanden hatte, wurde die Gelegenheit verpasst, β direkt als physikalische Grösse zu definieren oder wenigstens $kT = \mathbf{T}$, Dim[*Energie pro Partikel*], zu wählen. Hätte man das erste getan, so wären mit einer zweckmässigen Definition der Grösse von β alle unsere Formeln aus $e^{-x/kT}$ zu e^{-x} vereinfacht worden, z.B. auch direkt $\Delta G = -\ln K_p$, oder mindestens $\Delta G = -\ln K_p$ statt $\Delta G = -RT \ln K_p$, wie heute gebräuchlich.

Wir können nun die endgültigen Formeln angeben:

Boltzmann'sches Verteilungsgesetz:

$$N_i = N_0 e^{-\epsilon_i/kT} \quad (2.14)$$

Zustandssumme: Der Begriff stammt von MAX PLANCK (englisch: **partition function** nach R.H. FOWLER)

$$Z = \sum_{QZ} e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{N}{N_0} \quad (2.15)$$

Mittlere Energie eines Teilchens und Wahrscheinlichkeit $w(\epsilon)$

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{d \ln Z}{dT} \quad (2.16)$$

$$w(\varepsilon) = \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{Z}; \quad (2.17)$$

denn bei (2.9) erkennt man, dass

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} = - \frac{d \ln Z}{d\beta}$$

da

$$\beta = \frac{1}{kT}; \quad \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} \quad \text{und} \quad \frac{dT}{d\beta} = -kT^2$$

entsteht

$$\bar{\varepsilon} = - \frac{d \ln Z}{d\beta} = - \frac{d \ln Z}{dT} \cdot \frac{dT}{d\beta} = kT^2 \cdot \frac{d \ln Z}{dT}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = 2kNT \frac{d \ln Z}{dT} + kNT^2 \frac{d^2 \ln Z}{dT^2} \quad (3.6)$$

Die thermodynamische Entropie ist wie folgt definiert:

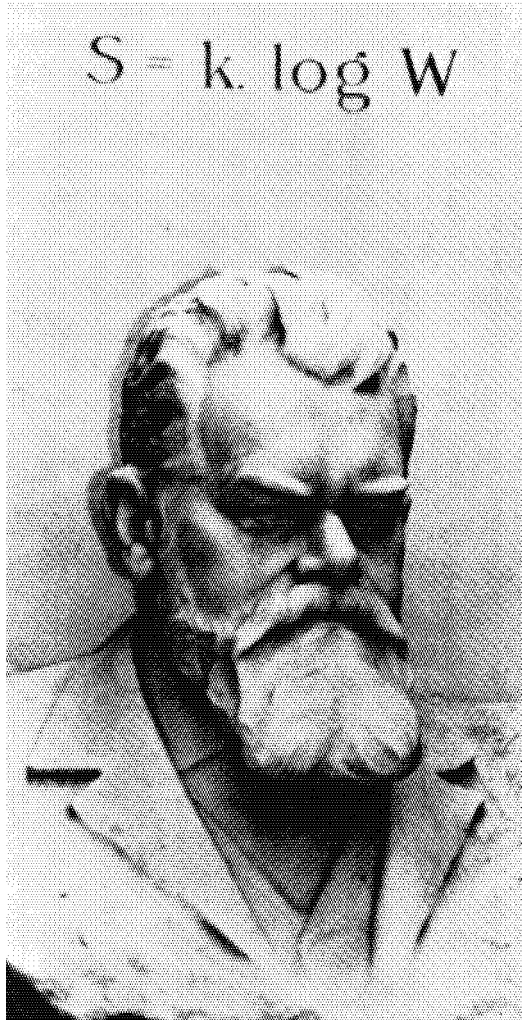
$$S = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT = 2kN \int_0^T \frac{d \ln Z}{dT} dT + kN \int_0^T T \frac{d^2 \ln Z}{dT^2} dT$$

$$\int_0^T T \frac{d^2 \ln Z}{dT^2} dT = \left[T \frac{d \ln Z}{dT} \right]_0^T - \int_0^T \frac{d \ln Z}{dT} dT = T \frac{d \ln Z}{dT} - \ln Z$$

Somit

$$S = 2kN \ln Z + kNT \frac{d \ln Z}{dT} - kN \ln Z = kN \left[\ln Z + \frac{d \ln Z}{d \ln T} \right] \quad (3.7)$$

(3.7) ist identisch mit (3.1); also ist unsere Funktion S auch mit dem Integral über die spezifische Wärme mit $\ln T$ als Variable identisch.



Die Entropie ist somit eine extensive Zustandsfunktion, welche bei einer mikrokanonischen Gesamtheit im Gleichgewicht einen Maximalwert annimmt. Sie ist dem natürlichen Logarithmus der Anzahl Mikrozustände der Vorzugskonfiguration = Gleichgewichtskonfiguration des Systems proportional. Die Proportionalitätskonstante ist gleich der Boltzmann'schen Konstanten. Statt "Anzahl Mikrozustände" kann man auch "Anzahl Realisierungsmöglichkeiten" der Konfiguration sagen. Boltzmann verwendete den Begriff "*thermodynamische* Wahrscheinlichkeit", welche sehr gross gegen 1 und eben keine *mathematische* Wahrscheinlichkeit ist. Andere Autoren nennen W_{VK} "statistisches Gewicht". Für W_{VK} findet man in der Literatur oft das Symbol Ω oder Ω_{max} .

Auf dem abgebildeten Grabstein Boltzmann's (1844-1906) auf dem Zentralfriedhof in Wien ist seine berühmte Entropie-Formel eingemeisselt, "*einer der allertiefsten, schönsten Sätze der theoretischen Physik, ja der gesamten Naturwissenschaften*": F. HASENÖHRL; oder "*wahre Perle der theoretischen Physik*": H.A. LORENTZ. (Zitiert im Vorwort von E. Broda zu "Ludwig Boltzmann: Populäre Schriften", Vieweg, Wien, 1979).

Obwohl wir uns bisher auf *eine* Vorzugskonfiguration mit maximaler Anzahl Mikrozuständen bezogen haben, ist natürlich diese spezielle Konfiguration nur der Bezugspunkt für eine grosse Zahl von Verteilungen in der Nähe der VK, die praktisch damit zusammenfallen. Das Maximum ist aber nicht eine Linie, sondern hat eine endliche Breite, wie man anhand des Beispiels der Evolution der Binomialentwicklung als Funktion von N auf S.10 schliessen kann. Die endliche Breite der Konfigurationsverteilungen bestimmt die mögliche Schwankungsbreite physikalischer Zustandsgrössen. Bei Teilchenzahlen von "makroskopischer Grösse" ist diese viel kleiner als jeder Messfehler, wie auf S.10 gezeigt worden ist.

In der Thermodynamik selbst wird nichts bekannt über die Grenze der Gültigkeit ihrer Gesetze, wenn man zu Systemen kleiner Teilchenzahlen übergeht. Die dann auftretenden Schwankungen lassen sich jedoch statistisch mechanisch in Übereinstimmung mit den tatsächlich beobachteten Schwankungen quantitativ angeben. Z.B. ist das Himmelsblau eine Auswirkung der statistischen Dichteschwankungen der Lufthülle, welche als Streuzentren für das Sonnenlicht wirken. Da blaues Licht $\propto \nu^4$ sieben mal stärker gestreut wird als rotes, ist seine Intensität senkrecht zur Verbindungsgeraden Sonne-Auge besonders hoch.

Die *statistischen Systeme*, die GIBBS'schen **Ensembles** oder **Gesamtheiten**, die wir bisher genannt haben, können nun etwas genauer abgegrenzt werden (wir geben in dieser Einführungsvorlesung nur eine qualitative Beschreibung dieser Begriffe, siehe z.B. D. Chandler's oder F. Reif's Bücher, Kapitel 8):

Gesamtheit	Eigenschaften
mikrokanonisch	<i>invariant</i> : [N,V,E], abgeschlossen; <i>Stabilität</i> : Maximum der Entropie bei der Vorzugskonfiguration (wahrscheinlichste Verteilung der Teilchen auf die Niveaus)
kanonisch	<i>invariant</i> : [N,V,T], Energieaustausch mit Wärmebad der Temperatur T <i>Stabilität</i> : Minimum der freien Energie; T legt den mittleren Energieinhalt fest
makrokanonisch grosskanonisch	<i>invariant</i> : [μ ,V,T], Mehrstoffsystem mit chemischer Umwandlungsmöglichkeit der Spezies; μ_i chemisches Potential <i>Stabilität</i> : Chemisches Gleichgewicht mit $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$, siehe Kap.6

Diese Anleitung und Programmsammlung behandelt nur die Statistische Thermodynamik von Quantensystemen. Für einmal ist diese viel einfacher als jene der klassischen Physik mit kontinuierlicher Energieverteilung!

4 Thermodynamische Funktionen aus der Zustandssumme

4.1 Herleitung von U , C_v , S , F , H , G

Innere Energie: (aus (2.2) und (2.16))

$$U = kNT^2 \frac{d \ln Z}{dT} = kT^2 \frac{dN \ln Z}{dT} = kT^2 \frac{d \ln(Z^N)}{dT} \quad (3.8)$$

Spezifische Wärme bei konstantem Volumen:

$$C_v = kN \frac{d}{dT} T^2 \frac{d \ln Z}{dT} = kNT \left(2 \frac{d \ln Z}{dT} + T \frac{d^2 \ln Z}{dT^2} \right) \quad (3.9)$$

Entropie:

$$S = kN \left[\ln Z + T \frac{d \ln Z}{dT} \right] \quad (3.7)$$

Freie Energie:

$$F = U - TS = -kNT \ln Z \quad (3.10)$$

Enthalpie:

$$\begin{aligned} H = U + pV = U + nRT = U + \frac{N}{N_a} RT = U + NkT \\ = kNT^2 \frac{d \ln Z}{dT} + kNT = kNT \left(T \frac{d \ln Z}{dT} + 1 \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Freie Enthalpie:

$$G = H - TS = kNT - kNT \ln Z = -kNT(\ln Z - 1) \quad (3.12)$$

Für *molare Größen* gilt $N_a k = R$, $N_a =$ Konstante von Avogadro

$$\underline{U} = RT^2 \frac{d \ln Z}{dT} \quad (4.1)$$

$$\underline{C}_v = R \frac{d}{dT} T^2 \frac{d \ln Z}{dT} \quad (4.2)$$

$$\underline{S} = R \left[\ln Z + \frac{d \ln Z}{d \ln T} \right] \quad (4.3)$$

$$\underline{F} = -RT \ln Z \quad (4.4)$$

$$\underline{H} = RT^2 \frac{d \ln Z}{dT} + RT \quad (4.5)$$

$$\underline{G} = -RT \ln Z + RT \quad (4.6)$$

Aus der Zustandssumme $Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$ sind demnach alle makroskopischen

Zustandsfunktionen zugänglich. Darin steckt also *in nuce* die gesamte Ther-

modynamik! In den Anhängen TRANSL, ROTATION, VIBRATIO und ELECTRON (mit Übungen) wird gezeigt, wie man Z für alle Freiheitsgrade gewinnt.

4.2 Kombination verschiedener Freiheitsgrade

Wir müssen noch zeigen, wie sich die Zustandssumme aus den Beiträgen für verschiedene Freiheitsgrade zusammensetzt. Dazu betrachten wir ein System mit zwei Freiheitsgraden, z.B. mit einem Rotations- und einem Schwingungs- oder Vibrations-Freiheitsgrad:

$$Z_r = e^{-\varepsilon_{r0}/kT} + e^{-\varepsilon_{r1}/kT} + e^{-\varepsilon_{r2}/kT} + \dots = \sum_i e^{-\varepsilon_{ri}/kT}$$

$$Z_v = e^{-\varepsilon_{v0}/kT} + e^{-\varepsilon_{v1}/kT} + e^{-\varepsilon_{v2}/kT} + \dots = \sum_i e^{-\varepsilon_{vi}/kT}$$

Wir können für jeden Freiheitsgrad die Zustandssumme aufsummieren und die zugehörigen Beiträge zu den thermodynamischen Funktionen nach Gl. (4.1 bis 4.6) bestimmen. Dabei setzen wir offenbar voraus, dass sich die Energie in den verschiedenen Freiheitsgraden unabhängig verteilt. Das stimmt recht gut. Wir wissen aber aus der Spektroskopie, dass z.B. Schwingung und Rotation nicht völlig unabhängig voneinander sind. Man kann das durch spektroskopisch bekannte Korrekturen in den entsprechenden Energiezuständen ε_i berücksichtigen, die kleine Korrekturen an den thermodynamischen Grössen ergeben (Programm **STAX2** in Abschnitt 6.).

Unter der Voraussetzung der Unabhängigkeit der Freiheitsgrade folgt aus den beiden Summen oben, dass ein System ohne Einschränkungen gleichzeitig im Energiezustand ε_{v0} , aber in irgendeinem Rotationszustand ε_{ri} und umgekehrt sein kann (siehe Vereinigung zweier Systeme mit gleichem β in 2.3.4 !):

$$\begin{aligned} Z_{r+v} &= e^{-(\varepsilon_{r0} + \varepsilon_{v0})/kT} + e^{-(\varepsilon_{r0} + \varepsilon_{v1})/kT} + e^{-(\varepsilon_{r0} + \varepsilon_{v2})/kT} + \dots \\ &+ e^{-(\varepsilon_{r1} + \varepsilon_{v0})/kT} + e^{-(\varepsilon_{r1} + \varepsilon_{v1})/kT} + e^{-(\varepsilon_{r1} + \varepsilon_{v2})/kT} + \dots \\ &= \sum_{r=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_{ri}/kT} * \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_{vi}/kT} = Z_r * Z_v \end{aligned}$$

Allgemein gilt also:

$$Z_{tot} = Z_{trans} * Z_{rota} * Z_{vib} * Z_{electr} * \dots \quad (4.7)$$

Man kann deshalb z.B. dieses Produkt erst bestimmen und dann die thermodynamischen Funktionen berechnen, oder diese je für alle Freiheitsgrade einzeln ermitteln und anschliessend summieren. Das Resultat ist gleich.

Wenn *entartete Zustände* existieren, was bei den Elektronen-, den Rotations- und den Vibrationszuständen oft vorkommt, gilt:

$$Z = \sum_{QZ} e^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_{EZ} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad g_i: \text{ Entartungsgrad} \quad (4.8)$$

QZ: Quantenzustand, EZ: Energiezustand

4.3 Äussere Kraftfelder, nichtideale Gase

Für das reale Gas, für Flüssigkeiten und Festkörper müssen in Z auch die Wechselwirkungsenergien *zwischen* den Teilchen berücksichtigt werden. Für reale Gase und ideale Festkörper hat man sehr gute Ansätze dafür. Wir behandeln ein Beispiel in Aufgabe TRANSL-2.212. Bei Flüssigkeiten ist es etwas schwieriger. Aber es gibt sehr gute Flüssigkeitsmodelle. Selbst bei Hochpolymeren und Biopolymeren sind gute Z -Berechnungen möglich, vgl. z.B. die statistische Theorie der Kautschukelastizität von P. Flory (Nobelpreis 1974) und diejenige der Muskel-Arbeit (W. Kuhn, 1960-63).

Befindet sich das System in einem äusseren Kraftfeld, z.B. in einem elektrischen, magnetischen oder Gravitations-Feld, das sich über die Ausdehnung des Systems merklich ändert, so wird Z eine Funktion der Ortskoordinaten in diesem Feld. Beispielsweise sei ein ideales Gas in einer isothermen Atmosphäre im Gravitationspotential der Erde. Die Boltzmann-Verteilung ergibt dann die *barometrische Druckverteilung*. Eine Ionenlösung erzeugt lokale elektrische Felder um jedes Ion, welche die Verteilung der Ionen beeinflussen. Die statistische Behandlung dieses Effekts führt zur Herleitung der *Debye-Hückel Gleichung* starker Elektrolyte. Die Ausrichtung von paramagnetischen Teilchen in einem äusseren Magnetfeld kann statistisch behandelt werden und führt zur *Langevin-Funktion* der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität. Mit Hilfe dieses Effekts kann man tiefste Temperaturen erzeugen: Mit paramagnetischen Teilchen kommt man auf 10^{-3} K, mit den kernmagnetischen Teilchen bis auf 10^{-6} K.

Diese äusserst spannenden Entwicklungen und viele weitere, vor allem auch in den "Life-Sciences", sind in weiterführender Literatur, Verzeichnis in Kapitel 8, in laufenden Journalen u.a. auch J. Chem. Education und in Monographien nachzulesen. Zu den oben genannten Anwendungen folgen hier einige Zitate aus der Lehrbuch-Literatur:

Statistische Behandlung realer Gase: z.B. G.M. Barrow, Physikalische Chemie, Uni-text, Bohmann-Vieweg, Wiesbaden, 1985, Teil II, S.81-89. F.C. Andrews, Equilibrium Statistical Mechanics, Wiley, New York, 1963, Kapitel 26.

Barometrische Verteilung: in vielen Büchern, z.B. Andrews (ibidem), Kapitel 21.

Debye-Hückel-Gesetz in vielen Büchern, z.B. G.M. Barrow (ibidem), p. 290-295.

Flory, Kuhn: Konfigurationelle Statistik von (Bio-)Polymeren Ketten: z.B. C.R. Cantor & P.R. Schimmel, Biophysical Chemistry, Freeman, San Francisco, 1980, Part III, Chapter 18; P.J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, Wiley, N.Y., 1969 (vorgerückte Beschreibung)

Langevin-Funktion, andere statistische Festkörpereigenschaften: z.B. N.W. Ashcroft & N.D. Mermin, Solid State Physics, HRW Intern. Ed, Philadelphia, 1976.

Da das Hauptanliegen dieser Programmsammlung eine möglichst zielstrebige Heranführung an die Berechnung chemischer Gleichgewichte ist, werden viele

Gegenstände, welche zum "Inventar" einer "Statistischen Mechanik" gehören, nicht behandelt. Dazu gehören z.B. die Phasenänderungen in Einstoffsystemen, siehe etwa Chandler's Buch, Kapitel 8.

5 Zustandssummen vieler Teilchen und Freiheitsgrade

5.1 Systemzustandssumme

Bei unserer Einführung haben wir ein System lokalisierter Oszillatoren betrachtet. Jeder Oszillator ist im Prinzip durch seine Ortsangabe identifizierbar also unterscheidbar. Dies ist auch möglich für den Rotator. Man nennt die Vibrations-, Rotations-, elektronischen und Kernspinfreiheitsgrade *innere Freiheitsgrade*. Für diese gibt es bei schwach wechselwirkenden Teilchen die Möglichkeit der Identifizierung (s.u.), ausser wenn Symmetrien vorliegen. Z.B. kann ein $^{16}\text{O}_2$ -Molekül von seiner um 180° gedrehten Form nicht unterschieden werden. Dies hat zur Folge, dass im Rotationspektrum jede zweite Linie fehlt! Diese Art Symmetrieeinschränkungen werden im Pauli-Prinzip berücksichtigt (siehe ROTATION-2.8).

Bei der Translation von Teilchen ist jedoch eine Unterscheidung gleicher Moleküle nicht möglich. Diese Freiheitsgrade heissen *äussere Freiheitsgrade*. Die bisher verwendete Zustandssumme des Einzelteilchens $Z=Z^1$ ist die *Molekülzustandssumme*. Sie kann für ein N-Teilchensystem auch als *Systemzustandssumme* angegeben werden. Bei inneren Freiheitsgraden ist die Systemzustandssumme für das N-Teilchensystem einfach die N-te Potenz von Z^1 :

$$Z_{\text{Sys}} = (Z^1)^N$$

Innere Freiheitsgrade:

$$Z_{\text{tot},N} = (Z_{\text{int}}^1)^N = (Z_{\text{rot}}^1)^N \cdot (Z_{\text{vib}}^1)^N \cdot (Z_{\text{el}}^1)^N \dots \quad (5.1)$$

Wo immer $N \ln Z$ auftritt, können wir unsere Formeln - (3.7) bis (3.12) und (4.1) bis (4.6) - mit Z^1 oder mit Z_{sys} lesen:

$$\ln Z_{\text{Sys}} = N \ln Z^1 = \ln (Z^1)^N$$

Berechnet wird immer Z^1 .

5.2 Erste Korrektur der Boltzmann-Statistik

Die ersten Rechnungen von Boltzmann und anderen ergaben gegenüber dem Experiment ganz falsche statistische molare Entropien, nämlich um $k \ln N_a! = 446.9 \text{ [JK}^{-1}\text{mol}^{-1}]$ zu grosse Werte. Die Standard molare Entropie von gasförmigem Sauerstoff von $205.037 \text{ [JK}^{-1}\text{mol}^{-1}]$ bei 298.15 K wurde zu $651.94 \text{ [JK}^{-1}\text{mol}^{-1}]$ berechnet ! Die eventuelle Notwendigkeit dieser Korrektur hatte Boltzmann natürlich vorbedacht. Sie wurde aber erst nach Erfindung der Quantenmechanik verstanden. Man wusste im letzten Jahrhundert nicht, ob man Gasmoleküle wie Münzen *"im Prinzip"* mit individuellen Etiketten versehen könne, oder ob diese faktische Unmöglichkeit eine prinzipielle sei. Mit Münzen *einer Sorte* hätte ein reines Gas gemeinsam, dass alle Teilchen **gleich** sind. Mit Münzen unvergleichbar ist aber die uns fremde Einsicht, dass die

Gasmoleküle **identisch**, also nicht einmal "im Prinzip" individuell markierbar sind. Indem diese Frage durch die notwendige Korrektur an der Translationsentropie durch Boltzmann und andere empirisch zugunsten der Nichtunterscheidbarkeit beantwortet worden war, hatte man einen der ersten Blicke in die hinter den Gesetzen der klassischen Physik schlummernde Quantenphysik getan. Es ist interessant, dass man die Grundpostulate der Quantenmechanik aus der Boltzmann-Korrektur der Translationsentropie (oder dem Verschwinden der Mischungsentropie bei Nichtunterscheidbarkeit der Teilchen) entwickeln kann, wie es von Landé (1952) gezeigt worden ist.

Für die Translation gilt nun für die *Systemzustandssumme* (vgl. TRANSL)

$$Z_{\text{auss}} = Z_{\text{trans}} = \frac{1}{N!} (Z_{\text{trans}}^1)^N ; \quad (5.2)$$

$1/N!$ vermindert die Zustandssumme um die Permutationen der nichtunterscheidbaren Teilchen. $N!$ ist die Anzahl Möglichkeiten N *unterscheidbare* Teilchen auf N *verschiedene* Quantenzustände zu setzen. In TRANSL-2.2 wird gezeigt, dass die ungeheuer grosse Zahl von Translationszuständen bis zu sehr hohen Gasdichten (bis über die Kondensation zur Flüssigkeit hinaus) nur zu einem sehr geringen Ausmass (bei $T=300$ K, $p=1$ atm zu etwa 10^{-7}) besetzt sind (s.u.). Somit ist jedes der N Teilchen mit grosser Wahrscheinlichkeit in einem eigenen Quantenzustand. Wir bekommen deshalb um $N!$ zuviele Mikrozustände, wenn wir Vertauschungen der Gasmoleküle untereinander auf der Leiter der Quantenzustände mitzählen.

Wie steht es denn mit der "Isotopenmarkierung" einzelner Moleküle? Was geschieht beim Einzelnachweis eines Gasmoleküls im Massenspektrometer? Übrigens ergab die um $N_a!$ falsche Translationszustandssumme korrekte Werte für die daraus hergeleiteten molaren Energiegrössen ΔU , ΔH und für die spezifische Wärme, nicht aber für ΔF , ΔG . Warum ?

Wenn wir die Korrektur für Nichtunterscheidbarkeit ausgeführt haben - wir sind dann bei der korrigierten **Boltzmann-Statistik** angekommen - , sind die Teilchen in Hinblick auf die Behandlung aller Freiheitsgrade unterscheidbar geworden. Deshalb gilt z.B. für die inneren Freiheitsgrade die Formel (5.1).

Bei Temperaturen von wenigen Kelvin und in kondensierter Materie ist die Zahl der Translationszustände oft nicht sehr viel grösser als die Zahl der Teilchen. Dann trifft unsere Feststellung, dass sich jedes Gasmolekül in "seinem privaten" Niveau aufhält, nicht mehr zu. Es treten Abweichungen zur Boltzmann-Statistik auf, die nicht mehr mit dem Problem der Nichtunterscheidbarkeit direkt sondern damit zu tun haben, dass die Natur dieses auf zwei verschiedene Arten löst. Es gibt nämlich für die nun offenbar in Betracht kommende *Mehrfachbesetzung* von Niveaus bestimmte Regeln, welche wir bei der Abzählung der Mikrozustände bisher nicht beachtet haben. An Stelle der Boltzmann-Statistik (bisherige Zählart) muss man entweder die **Bose-Einstein-(BE)** oder die **Fermi-Dirac-**

Statistik (FD) benutzen, je nachdem, ob die Teilchen des Ensembles ganzzahligen, **Bosonen**, oder halbganzen Spin, **Fermionen**, haben. Bei der FD-Statistik dürfen Quantenzustände des Makrosystems nur einfach besetzt sein, bei der BE-Statistik jedoch beliebig häufig. Wir rechnen ein Beispiel der FD-Statistik von Elektronen in Metallen in ELECTRON-2.2 aus. Das Pauli-(Ausschluss-)Prinzip sorgt für das richtige Abzählen von Elektronenzuständen gemäss FD-Statistik, was uns von der Atom- und Molekülspektroskopie und -Theorie her längst geläufig ist.

Wir fügen im Kapitel 7 eine Herleitung der statistisch mechanischen Grundgesetze an, welche direkt auf die richtigen Statistiken führt. Wir werden dort sehen, dass die korrigierte Boltzmann Statistik bei Temperaturen oberhalb von etwa 10 Kelvin und bei Drucken, die kleiner sind als einige dutzend kilobar ausgezeichnete Resultate liefert, also bei fast allen Fragestellungen, welche einem Chemiker begegnen, brauchbar ist.

6 Gleichgewichte für chemische Reaktionen

6.1 Herleitung der allgemeinen Formel

Per definitionem können die Komponenten *idealer Gase* keine Wechselwirkungen zeigen, welche die charakteristischen Energiezustände einer Spezies stören würden. Folglich dürfen wir die Zustandssumme jeder Komponente so ermitteln, wie wenn diese allein vorhanden wäre (dies ist umgekehrt die genaueste Definition eines idealen Gases!). Bei chemischen Reaktionen sind normalerweise mehrere Spezies beteiligt. Der bisher für das Einzelteilchen verwendete Energienullpunkt $\varepsilon_0 := 0$ ist für ein System verschiedener Spezies neu zu definieren, da ja jede Spezies ihr eigenes ε_0 besitzt. Man wählt als *Standardzustand der Energie* eines chemischen Reaktionssystems die sogenannte *GRA-Basis* (vgl. VIBRATIO): die Energie der **Getrennten, Ruhenden Atome**, also das vollständig *atomisierte System*. Dieser Nullpunkt wird auch in der molekularen Quantenchemie verwendet, wo er als *Dissoziationsgrenze* bei beliebig grossem Abstand der ruhenden Atome im elektronischen Grundzustand erscheint (vgl. mit der Asymptote $R \rightarrow \infty$ des Morse-Potentials für ein zweiatomiges Molekül). Wir schreiben für die Zustandssumme in der GRA-Basis \tilde{Z} . Dieser Nullpunktwechsel betrifft nur die Vibrationszustandssumme, weil wir jetzt die Vibrationsenergie statt auf den bisherigen individuellen Nullpunkt $\varepsilon_0 = 0$ auf den allgemein verwendbaren GRA-Punkt beziehen. Wenn der Energieunterschied zwischen dem vibratorischen Nullpunktsniveau und dem Dissoziationsniveau = Atomisierungsenergie bei 0 Kelvin als ε_d bezeichnet wird, gilt:

$$Z_{\text{vib}} = \tilde{Z}_{\text{vib}} e^{-\varepsilon_d/kT}$$

oder

$$\tilde{Z}_{\text{vib}} := Z_{\text{vib}} e^{+\varepsilon_d/kT}$$

Damit erhalten wir die folgenden thermodynamischen Parameter: Mit

$$\tilde{Z}_{\text{tot}} = \frac{1}{N!} (Z_{\text{trans}}^1)^N (Z_{\text{rot}}^1)^N (\tilde{Z}_{\text{vib}}^1)^N \dots = \frac{1}{N!} (\tilde{Z}_{\text{tot}}^1)^N$$

wird die freie Energie nach Helmholtz:

$$F = -kT \ln \tilde{Z}_{\text{tot}} = -kT \ln \left(\frac{1}{N!} (\tilde{Z}_{\text{tot}}^1)^N \right) = kT \ln N! - NkT \ln \tilde{Z}_{\text{tot}}^1$$

Mit der Stirling-Näherung für $\ln N!$ wird daraus:

$$F = NkT(\ln N - 1) - NkT \ln \tilde{Z}_{\text{tot}}^1 = -NkT - NkT \ln(\tilde{Z}_{\text{tot}}^1/N)$$

und für ein Mol mit $kN_a = R$ und $pV = RT$:

$$\underline{F} = -RT \ln(\tilde{Z}_{\text{tot}}^1/N_a) - RT$$

$N_a =$ Konstante von Avogadro

Die Gibbs'sche molare freie Enthalpie ist $\underline{G} = \underline{F} + p\underline{V}$

$$\text{also} \quad \underline{G} = -RT \ln(\tilde{Z}_{\text{tot}}^1/N_a) \quad (6.1)$$

Um chemische Gleichgewichte zu behandeln, müssen wir noch eine zweite Vereinbarung treffen, welche sich auf das zu verwendende Konzentrationsmass bezieht. Für Gasgleichgewichte wählt man dafür den Partialdruck und K_p als Gleichgewichtskonstante. Die inneren Freiheitsgrade sind druckunabhängig. In Z_{trans} kommt jedoch das Volumen oder, über die thermische Zustandsgleichung, der Druck vor. Wir wählen als *Standardzustand des Drucks* für das ideale Gas z.B. $p = 1 \text{ atm}$ (oder 1 bar etc.). Mit dem Standarddruck und dem Standard Energienullpunkt haben wir genau wie in der Thermodynamik den *Standardzustand* vollständig definiert. In der Thermodynamik sind jedoch für die Festlegung des Standardzustands makroskopische Informationen nötig: Man wählt als Energiebezugspunkt für jeden Reaktionsteilnehmer z.B. seine stabilste Phase bei 298.15 K und für den Druck $p=1 \text{ atm}$. Für Elemente wird die Standardbildungsenthalpie und die freie Standardbildungsenthalpie *per definitionem* = Null gesetzt. Wenn man den Energienullpunkt bei 0 Kelvin annimmt, entspricht er der Wahl von $(\varepsilon_0)_i = 0$ für jede Komponente i des Systems. Die Thermodynamik kennt den *gemeinsamen* GRA-Punkt natürlich nicht, weshalb diese Definitionen nötig werden.

Unter Verwendung der Formeln in TRANSL erhalten wir nun für die Standard molare freie Enthalpie:

$$\begin{aligned} \underline{G} &= -RT \ln \frac{\tilde{Z}_{\text{tot}}^1}{N_a} = -RT \ln \frac{Z_{\text{trans}}^1}{N_a} - RT \ln \tilde{Z}_{\text{int}}^1 \\ &= -RT \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N_a} - RT \ln \tilde{Z}_{\text{int}}^1 \\ &= -RT \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p N_a} - RT \ln \tilde{Z}_{\text{int}}^1 \\ &= -RT \ln \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{N_a} \tilde{Z}_{\text{int}}^1 \right] + RT \ln p \end{aligned}$$

also für \underline{G}^0 mit $p=1 \text{ atm}$ und GRA-Basis

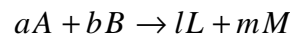
$$\underline{G}^0 = -RT \ln \frac{\tilde{Z}^0}{N_a} = -RT \ln \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{N_a} \tilde{Z}_{\text{int}}^1 \right] \quad (6.2)$$

Entsprechend ist \tilde{Z}^0 die *Standardzustandssumme des Einzelteilchens*.

Für das Gleichgewicht in einem chemischen Reaktionssystem gilt als Kriterium, dass die freie Enthalpieänderung bei infinitesimalen Molzahländerungen verschwindet, deren zweite Ableitung aber positiv ist. Dies garantiert ein Minimum der freien Enthalpie, in welches das System nach einer Störung immer wieder zurückkehrt. In der *kanonischen Gesamtheit* (siehe S.34) ist nicht das *Entropiemaximum* Stabilitätskriterium wie in der mikrokanonischen Gesamtheit, sondern, weil sich die Niveaus und damit die Enthalpie auch ändern können (z.B. bei Phasenübergängen), das *Minimum der freien Enthalpie*. Da sich bei einer chemischen Reaktion aber auch die Teilchenzahlen der einzelnen Spezies verändern können, ist das chemische Gleichgewichtssystem ein *makrokanonisches Ensemble*. Die freie Enthalpie ist hierbei nicht nur von den äusseren Variablen p, T (oder V, T für die freie Energie) sondern vom Molenbruch der einzelnen Komponenten abhängig. Die Gesamtzustandssumme Z des Systems aus A, B, \dots ist:

$$Z(N_A, N_B, \dots, V, T) = Z(N_A, V, T) \cdot Z(N_B, V, T) \dots = \frac{Z_A(V, T)^{N_A}}{N_A!} \cdot \frac{Z_B(V, T)^{N_B}}{N_B!} \dots$$

Wie in der Thermodynamik bedeutet dies, dass für eine Reaktion



im Gleichgewicht (λ ist die Reaktionslaufzahl):

$$dF = \sum_j \mu_j dn_j = \left(\sum_j \nu_j \mu_j \right) d\lambda \quad (T, V \text{ konstant}) \quad \text{oder}$$

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j = \left(\sum_j \nu_j \mu_j \right) d\lambda \quad (T, p \text{ konstant})$$

verschwinden, also $\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{T, V} = 0$ bzw. $\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{T, p} = 0$ also

$$\sum_j \nu_j \mu_j = \nu_L \mu_L + \nu_M \mu_M - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0. \quad (E)$$

mit $\mu_A = -kT \left(\frac{\partial Z}{\partial N_A} \right)_{N_j, V, T} = -kT \ln \frac{Z_A(V, T)}{N_A}$.

Hierbei ist μ das *chemische Potential*, nun thermodynamisch definiert:

$$\mu_X := \left(\frac{\partial G}{\partial N_X} \right)_{T, p, N_{A, B \neq X}} = -kT \ln \frac{\tilde{Z}_X}{N_X} \quad \text{und}$$

$$\mu_X^0 := -kT \ln \frac{\tilde{Z}_X^0}{N_X}$$

$$\mu_X = \mu_X^0 + RT \ln p_X$$

(natürlich ist $n_x = N_x/N_a$).

Wir erhalten daher mit dem Partialdruck als Konzentrationsmass aus (E):

$$RT(\ln(p_L^l) + \ln(p_M^m) - \ln(p_A^a) - \ln(p_B^b)) = -l\mu_L^0 - m\mu_M^0 + a\mu_A^0 + b\mu_B^0 \quad \text{oder}$$

$$RT \ln K_p = -\Delta G_r^0$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln \frac{(\tilde{Z}_L^0/N_a)^l (\tilde{Z}_M^0/N_a)^m}{(\tilde{Z}_A^0/N_a)^a (\tilde{Z}_B^0/N_a)^b} \quad (6.3)$$

Für jede gegebene Temperatur sind alle $()$ -Ausdrücke auf der rechten Seite von (6.3) Konstante, weil alle Z^0 nicht für den Gleichgewichtspartialdruck sondern eben für den Standarddruck von 1 atm bestimmt werden, wie es die 0 -Marke kennzeichnet.

Da wie oben
$$\tilde{Z}^0/N_a = (Z^0/N_a) e^{+\varepsilon_d/kT}$$

mit $\varepsilon_d = \text{Atomisierungsenergie}$ am abs. Nullpunkt des betrachteten Stoffes, wird aus (6.3):

$$K_p = \frac{(Z_L^0/N_a)^l (Z_M^0/N_a)^m}{(Z_A^0/N_a)^a (Z_B^0/N_a)^b} e^{(l\varepsilon_{dL} + m\varepsilon_{dM} - a\varepsilon_{dA} - b\varepsilon_{dB})/kT}$$

$$\frac{l\varepsilon_{dL} + m\varepsilon_{dM} - a\varepsilon_{dA} - b\varepsilon_{dB}}{kT} = -\frac{\Delta\varepsilon_0^0}{kT} = -\frac{\Delta E_0^0}{RT} \quad .$$

Das Vorzeichen des Energieeffekts entsteht folgendermassen:

Die Wahl der GRA-Basis bedeutet, dass den Edukt-Molekülen die Energie $+(a\varepsilon_{dA} + b\varepsilon_{dB})$ zugeführt werden muss, während bei der Bildung der Produktmoleküle aus dem GRA-Niveau die Energie $-(l\varepsilon_{dL} + m\varepsilon_{dM})$ frei wird. Daraus ergibt sich als Differenz

$$\Delta\varepsilon_0^0 = +(a\varepsilon_{dA} + b\varepsilon_{dB}) - (l\varepsilon_{dL} + m\varepsilon_{dM})$$

$$= -(l\varepsilon_{dL} + m\varepsilon_{dM} - a\varepsilon_{dA} - b\varepsilon_{dB}) \quad .$$

ΔE_0^0 ist der molare Energieunterschied der Edukte und Produkte bei $T=0$, oder die Bildungswärme bei $T=0$, die man aus den spektroskopisch bekannten Dissoziationsenergien der Moleküle leicht bestimmen kann. Es wird dann endgültig:

$$K_p = \frac{(Z_L^0/N_a)^l (Z_M^0/N_a)^m \cdots}{(Z_A^0/N_a)^a (Z_B^0/N_a)^b \cdots} e^{-\Delta E_0^0/RT} \quad (6.4)$$

6.2 Berechnung von Gasgleichgewichten

6.2.1 Berechnung von Gleichgewichten zweiatomiger Moleküle

Setzt man für die verschiedenen Z und die Naturkonstanten die Formeln oder Werte ein, so erhält man für ***zweiatomige Moleküle*** (siehe Anhänge)

$$\frac{\tilde{Z}^0}{N_a} = \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{39.05} \cdot \frac{T}{\sigma \Theta_r} \cdot \frac{e^{\varepsilon_d/kT}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \cdot g$$

wobei	M	Molekularmasse in atomaren Masseneinheiten $^{12}\text{C}/12$
	σ	Symmetriezahl siehe ROTATION
	Θ_r	charakt. Rotationstemperatur
	ε_d	Dissoziationsenergie am abs. Nullpunkt
	Θ_v	charakt. Vibrationstemperatur siehe VIBRATIO
	g_0	Entartungsgrad des elektronischen Zustands siehe ELEC-TRON

$$\frac{1}{39.05} \text{ ist Abkürzung von } \frac{1}{39.05050} = \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{3/2} \frac{R}{N_a^{5/2}}$$

CGS-Einheiten:

$$R = 82.05784 \text{ [cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$$

$$k = 1.380658 \cdot 10^{-16} \text{ [erg K}^{-1}\text{]}$$

$$h = 6.6260755 \cdot 10^{-27} \text{ [erg} \cdot \text{s]}$$

$$N_a = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]}$$

Masse in [g mol⁻¹] → amu

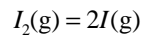
SI-Einheiten:

$$R = 8.205784 \cdot 10^{-5} \text{ [m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$$

$$k = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ [JK}^{-1}\text{]}$$

$$h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ [J} \cdot \text{s]}$$

$$N_a = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]}$$

Masse in [kg mol⁻¹] → amu**Beispiel:** Dissoziationsgleichgewicht von

Komponente 2 1

$$K_p = \frac{(Z_1^0/N_a)^2}{(\tilde{Z}_2^0/N_a)}$$

$$\frac{Z_1^0}{N_a} = \frac{M_1^{3/2} T^{5/2}}{39.05} (g_0)_1$$

$$M_1 = 126.90447$$

$$(g_0)_1 = 4: \left({}^2P_{3/2}: 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 \right)$$

$$\frac{\tilde{Z}_2^0}{N_a} = \frac{M_2^{3/2} T^{5/2}}{39.05} \cdot \frac{T}{\sigma \Theta_r} \cdot \frac{e^{\varepsilon_d/kT}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} (g_0)_2$$

$$M_2 = 253.80895$$

$$\sigma = 2; \Theta_r = 0.05369; \Theta_v = 306.854;$$

$$(g_0)_2 = 1: {}^1\Sigma_g^+$$

$$\varepsilon_d = 1.54238[eV] = 148.8170[kJ mol^{-1}]$$

bei 1000°C: $1 - e^{-\Theta_v/T} = 0.2142$;

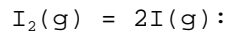
$$e^{-\varepsilon_d/kT} = \exp(-14.0584)$$

$$K_p = \frac{126.9^3}{253.8^{3/2}} \cdot \frac{1273^{3/2}}{39.05} \cdot \frac{4^2}{1} \cdot 2 \cdot 0.05369 \cdot 0.2142 \cdot e^{-14.0585}$$

$$= 0.170[atm] \text{ (berechnet)}$$

$$= 0.165[atm] \text{ (experimentell)}$$

Wir können leicht andere Temperaturen einsetzen und erhalten:



$$\Delta H_0^0 = 148.89 [kJ/mol] \text{ (berechnet)}$$

$$148.78 [kJ/mol] \text{ (experimentell)}$$

°C	K _p (ber)	K _p (ber)*	K _p (exp)	K _p [atm]
800	0.0111	0.01081	0.0114	
1000	0.1697	0.1641	0.165	
1200	1.2504	1.203	1.23	

Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist sehr gut. Die folgenden Näherungen sind gemacht worden:

1. Kolonne : ideales Gasgesetz; starrer Rotator; harmonischer Oszillator.

2. Kolonne*: nur ideales Gasgesetz.

Es stehen Ihnen das Pascal-Programm **STAX2.PAS** oder das MathCad-Programm **STAX2.MCD** zur Verfügung, die alle Gasgleichgewichte $2X = X_2$, $X_2 + Y_2 = 2XY$ und $UX + YZ = XZ + UY$ (nur .MCD) bei jeder beliebigen Temperatur oberhalb von etwa 20 K (80 K: Einschränkung nur für H₂) bis zu etwa 2500 K zu berechnen erlaubt. Die einzige Annahme ist die des idealen Gasverhaltens. Es wird der nichtstarre Rotator, der anharmonische Oszillator und die Rotations-Schwingungskopplung (Zentrifugalstreckung der Bindung) berücksichtigt. Siehe die Kommentare im Programm-Listing. Bei Gebrauch müssen die spektroskopisch bestimmten molekularen Konstanten für X₂ usw. aus dem Buch von Huber & Herzberg, "Constants of Diatomic Molecules", New York, 1979, herausgesucht werden, sofern sie nicht in der automatisch eingelesenen Datei **STAX.DAT** oder **STAX2.PRN** vorhanden sind, vgl. 9. Aufg. Die Berechnungsmethode und die Symbolik im Programm ist in K.S. Pitzer and L. Brewer, "Thermodynamics", New York 1961, Chapter 27, beschrieben. In der heutigen Literatur sind alle tabellierten Gasgleichgewichte für nicht zu komplizierte polyatomare Moleküle statistisch-mechanisch berechnet und

nicht experimentell bestimmt worden! Siehe z.B. Barin & Knacke: "Thermodynamische Konstanten Anorganischer Stoffe".

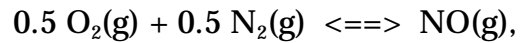
Die folgenden beiden Tabellen sind vom Programm STAX2 ausgedruckt worden.

Einige Zahlenwerte davon sind auf S. 46 übernommen worden.

Reaktion: $I(g) + I(g) = I_2(g)$			
	$-\Delta H_o^\circ$	35.568 kcal/mol	
Temperatur	ΔG_r	Kp	log Kp
298.15	-28.931	1.609e21	21.207
273.15	-29.532	4.251e23	23.628
473.15	-24.669	2.479e11	11.394
673.15	-19.716	2.518e6	6.401
873.15	-14.707	4.798e3	3.681
1073.15	-9.655	9.252e1	1.966
1273.15	-4.570	6.089e0	0.785
1473.15	0.541	0.831e0	-0.080

	cal/K/mol	I(g)	I(g)	I ₂ (g)
298.15	S°	43.183	43.183	62.277
	$-(G^\circ - H_o^\circ)/T$	38.215	38.215	54.170
273.15	S°	42.748	42.748	61.507
	$-(G^\circ - H_o^\circ)/T$	37.780	37.780	53.463
473.15	S°	45.477	45.477	66.376
	$-(G^\circ - H_o^\circ)/T$	40.509	40.509	57.983
673.15	S°	47.229	47.229	69.536
	$-(G^\circ - H_o^\circ)/T$	42.261	42.261	60.973
873.15	S°	48.521	48.521	71.879
	$-(G^\circ - H_o^\circ)/T$	43.553	43.553	63.214
1073.15	S°	49.546	49.546	73.744
	$-(G^\circ - H_o^\circ)/T$	44.578	44.578	65.009
1273.15	S°	50.395	50.395	75.295
	$-(G^\circ - H_o^\circ)/T$	45.427	45.427	66.506
1473.15	S°	51.119	51.119	76.623
	$-(G^\circ - H_o^\circ)/T$	46.151	46.151	67.792

Rechnen Sie mit STAX2.MCD einige Beispiele aus, etwa



drucken Sie das ganze File auf Ihrem Drucker und versuchen Sie, die Teilschritte der Berechnung auf Grund der oben gegebenen Herleitungen zu verstehen. Für einige Atome ist die elektronische Zustandssumme g etwas komplizierter, weil sich in der Nähe des Grundzustands noch angeregte elektronische Zustände befinden, die bei chemisch relevanten Temperaturen bereits populiert sind, vgl. ELECTRON-1,2. Dasselbe trifft für das NO-Molekül zu.

6.2.2 Berechnung von Gleichgewichten polyatomarer Moleküle

Für Gleichgewichte zwischen mehratomigen Molekülen werden im folgenden Anleitungen zu den MathCad Programmen im Verzeichnis \THERMO gegeben. Sie können diese hernach als "Maske" für Ihre eigenen Berechnungen brauchen, z.B. für die Lösungen der 10. Aufgabe.

Die verwendeten Formeln sind mit Hilfe der Herleitungen unter 6.1 und mit den Aufgaben und Lösungen in den Anhängen alle erklärt.

1. Beispiel

Im Anschluss an die einfache Herleitung des chemischen Gleichgewichts zweier Moleküle, die sich in *einem* Freiheitsgrad unterscheiden, S. 24-27 mit STATEQU, beschreibt das erste Beispiel die Isomerisierungsreaktion



zwischen Acetonitril und Methylisonitril.

Benützen Sie das Programm **NOROTBAR.MCD**.

Dieses ist für die Berechnung der thermodynamischen Funktionen $g(T)$, $h(T)$ und $S(T)$ für O_2 vorprogrammiert. Dies sind die in Datensammlungen häufig tabellierten freien Enthalpie- und Enthalpie-Funktionen:

$$g(T) = -\frac{(G_T^0 - E_0^0)}{T}$$

$$h(T) = \frac{(H_T^0 - E_0^0)}{T} \quad \text{und}$$

$$S_T^0 = \frac{H_T^0 - E_0^0}{T} - \frac{G_T^0 - E_0^0}{T} \quad \text{mit} \quad E_0^0 = H_0^0$$

(die ersten zwei Funktionen werden auch als Gibbs-Funktionen bezeichnet). Sie lassen sich viel genauer interpolieren als die G_T - und H_T -Funktionen selbst. Setzen Sie nun in NOROTBAR für CH_3CN die folgenden Molekül-daten statt jener von O_2 ein:

$$n:=6 \quad l:=2 \quad \sigma:=3 \quad \text{und} \quad g:=1.$$

Lesen Sie die vorbereiteten spektroskopischen und Strukturdaten von CH_3CN mit

D:=READPRN(ch3cnd)

ein, indem Sie 'o2d' in 'ch3cnd' abändern. Drücken Sie jetzt $\boxed{\text{F9}}$, worauf das ganze Dokument berechnet wird. Sie können sich jetzt die eingegebenen 12 Vibrationsfrequenzen ansehen (aus G. Herzberg: Infrared- and Raman-Spectra, Van Nostrand, Toronto, 1945, S.332), und die Strukturdaten in Form der kartesischen Koordinaten der sechs Atome kontrollieren. Wenn Sie zur letzten Seite "scrollen", sehen Sie (evtl. nach weiterem Drücken von $\boxed{\text{F9}}$) die berechneten Felder, welche Sie mit Literaturdaten vergleichen sollten. Für die

Gleichgewichtsberechnung brauchen wir die oben angegebenen Stot(T), Htot(T) und Gtot(T)-Felder. Ändern Sie die letzte Gleichung in

WRITEPRN(ch3cn):=N (nach dem N ist ein kleines Quadrat)

ab und aktivieren Sie sie durch anklicken von 'Math' 'Toggle Equation'. Hierbei verschwindet der quadratische Marker. Wir haben die Gleichung für Sie deaktiviert, um zu verhindern, dass berechnete Werte abgespeichert werden, welche evtl. mit dem gleichen Namen schon existieren und bewahrt werden sollten. Natürlich können Sie statt 'ch3cn' einen beliebigen Namen aus 8 Buchstaben und/oder Zahlen verwenden. Wenn Sie jetzt nochmals $\boxed{F9}$ drücken, wird die Wertematrix N als CH3CN.PRN gespeichert.

Nun scrollen Sie wieder zum Anfang und machen dieselbe Rechnung mit CH_3NC . Da n, l, σ und g gleichgross sind, ist nur READPRN(ch3cn) in READPRN(ch3nc) abzuändern. Bevor Sie die Rechnung mit $\boxed{F9}$ starten, ist am Schluss dieselbe Änderung bei WRITEPRN(ch3nc) auszuführen. Nach der Berechnung des Dokuments sind die thermodynamischen Daten von CH_3NC in CH3NC.PRN gespeichert.

Öffnen Sie jetzt CH3NCGL.MCD im Verzeichnis \THERMO. Dies ist ein vorbereitetes MathCad-Programm für die Gleichgewichtsbestimmung für diese zwei Isomere: Am Anfang werden die stöchiometrischen Koeffizienten definiert und die eben erzeugten CH3CN.PRN und CH3NC.PRN eingelesen. Aus einer Datensammlung, z.B. dem CRC-Handbook, sind die Bildungsenthalpien $\Delta H_f^0(298)$ für beide Stoffe herauszusuchen und damit durch Subtraktion die Reaktionsenthalpie bei 298.15° zu bestimmen ($35.9 - 21.0$ kcal/mol, schon eingesetzt). Nun sind alle Daten vorhanden, um die Gleichgewichtskonstante als Temperaturfunktion zu bestimmen. Wir machen aber noch eine Anknüpfung an das Programm STATEQU, die Sie anhand der Beschreibung im Programm leicht verfolgen können (evt. STATEQU wiederholen!).

Anschliessend werden die eigentlichen Molekül Daten verwendet. Um auf die GRA-Basis zu kommen, müssen wir aus DelHf298 mit Hilfe der Htot(T)-Funktion auf DelHf0, die Reaktionsenthalpie bei 0 Kelvin zurückrechnen. Durch Differenzbildung wird nun die freie Enthalpieänderung bei jeder Temperatur erhalten, worauf die Gleichgewichtskonstante numerisch feststeht. Da sich Acetonitril und das Isonitril in der Stabilität stark unterscheiden, ist für die Umwandlung $\text{CH}_3\text{CN} \Rightarrow \text{CH}_3\text{NC}$ eine grosse Reaktionsenthalpie aufzuwenden. Das Gleichgewicht ist deshalb im Temperaturbereich, der für die Reaktion in Frage kommt, im wesentlichen enthalpisch bestimmt. Diese ausführliche Anleitung kann für alle Gasreaktionen zwischen beliebig vielen Reaktanden verwendet werden. NOROTBAR.MCD dient dabei als "Maske" für die Berechnung der thermodynamischen Funktionen jedes Re-

aktanden, CH3NCGL.MCD oder (wegen des besonderen Einschubs in Verknüpfung mit STATEQU) ein anderes Gleichgewichtsprogramm in \THERMO als Vorlage für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten.

2. Beispiel

Als zweites Beispiel berechnen wir die thermodynamischen Funktionen für ein Molekül mit gehinderter innerer Rotation, CH_3CH_3 . In der Programmsammlung finden Sie das analoge Problem auch für CH_3OH , CH_3SH , CH_3NH_2 und CH_3OCH_3 gelöst.

Bei diesen Molekülen gibt es (mindestens) *eine* wichtige, niederfrequente Schwingung der Methyl-, OH-, SH- oder Amin-Gruppe um eine Einfachbindung. Diese Schwingung entspricht bei tiefen Temperaturen einer periodischen Verdrehung dieser Gruppen um eine CC-, CO- oder CN-Achse. Bei höheren Temperaturen kann diese Bewegung "durchdrehen", sodass daraus eine innere Rotation, z.B. der einen gegen die andere Methylgruppe in Ethan, entsteht. Diese Sachverhalte werden seit langem in der *Konformationsanalyse* berücksichtigt, wo man durch Betrachtung der Potentialbarrieren, denen solche inneren Drehungen unterworfen sind, plausibel machen kann, welche Konformationen bei "beweglichen" Molekülgerüsten bevorzugte Stabilität besitzen und deshalb eine überwiegende Population aufweisen. Jedes Lehrbuch der Organischen Chemie betont die hervorragende Bedeutung dieser Überlegungen für die chemische Reaktivität, insbesondere für den sterischen Ablauf von Reaktionen. Es ist deshalb interessant, festzustellen, dass die "Urväter" der Konformationsanalyse, z.B. KENNETH S. PITZER ("Pitzer-Spannung"), die Grösse der Potentialbarrieren gegenüber der freien Drehbarkeit um Einfachbindungen mit Hilfe der hier vorgeführten Rechnungen gewonnen haben. Heute verwendet man dazu meist NMR-kinetische Beobachtungen als Funktion der Temperatur, bei denen die Potentialbarriere als eine Aktivierungsenergie für die freie Drehung bestimmt wird (z.B. H. Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart, 3. Aufl., 1992, Seite 307ff.). Ferner hat die quantenchemische Berechnung solcher Barrieren in den letzten Jahren sehr grosse Fortschritte gemacht, sodass man den Werten vertrauen kann (eine recht gute, frühe Berechnung der Barriere in Ethan hat A. Veillard ausgeführt, Theor.chim.acta 18(1970)21).

Laden Sie jetzt **ROTBAR.MCD**. Dieses Programm ist ähnlich zu NOROTBAR.MCD, enthält jedoch die zur Behandlung der gehinderten inneren Rotation nötigen Ergänzungen. Das Programm ist wiederum allgemein brauchbar. Die spezifischen Molekül-daten, jetzt ergänzt um die Grösse der Rotationsbarriere, die Symmetriezahl der inneren Drehung(en) und um die Bestimmung ihrer Trägheitsmomente, werden durch 'File' 'Insert Document' in das Programm eingelesen. Die für die oben angegebenen Moleküle vorbereiteten Einschübe sind in Dateien NAME.DAT gespeichert. Wenn Sie nun Ethan

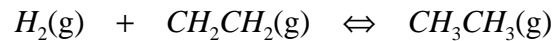
berechnen wollen, so setzen Sie den Cursor unter die Zeilen mit dem fettgedruckten INSERT... und holen mit 'File' 'Insert Document' CH3CH3.dat. Jetzt sind alle spezifischen Daten eingelesen. Schauen Sie sich insbesondere das folgende an: Die Anzahl der Schwingungsfrequenzen ist jetzt um eine kleiner als ohne die innere Rotation, weil die innere Rotation als weitere "entartete" Schwingung zählt. Hat das Molekül zwei unabhängige innere Rotationen, sind es zwei Schwingungsfrequenzen weniger, z.B. bei Dimethylether CH_3OCH_3 . Unter den Frequenz- und Strukturdaten wird V_f , die Potentialbarriere und σ_f , die Symmetriezahl der inneren Rotation angegeben. Zu den *Symmetriezahlen* finden Sie im Anhang ROTATION alle notwendigen Erklärungen. Hier ist es die Anzahl gleicher Potential"buckel" oder "-senken", welche bei einer vollen Drehung der Methylgruppe auftreten. $\sigma_f = 3$ für Ethan, weil bei einer Weiterdrehung um jeweils 120° die Wasserstoffatome der beiden Methylgruppen in der gleichen gegenseitigen Lage zueinander stehen, also z.B. ekliptisch sind (Maximum des Hinderungspotentials). Die Methylgruppe besitzt in der CC-Bindung eine dreizählige Rotationsachse. Dann folgt die Bestimmung des reduzierten Trägheitsmoments für die inneren Rotoren, die (Hochtemperatur-) Zustandssumme Z für den freien inneren Rotator und die beiden Parameter v und fs , welche weiter unten gebraucht werden. Der Rest des Programms ist gleich wie bei NOROTBAR.MCD mit dem Unterschied, dass für den *gehinderten* inneren Rotator nun Korrekturen an der Zustandssumme des *freien* Rotators angebracht werden müssen. Diese hängen von den eben erwähnten Parametern v und fs ab. K.S. Pitzer und Mitarbeiter haben die Energieniveaus für den gehinderten Rotator in Cosinus-artigen Rotationsbarrieren berechnet und dazu Tabellen erstellt, welche die Korrekturen für die thermodynamischen Funktionen $S(T)$, $h(T)$ und $g(T)$ mit Hilfe der beiden Parameter zu interpolieren erlauben. Wir benützen die Interpolationsfunktion von MathCad, um die relevanten Größen aus den gespeicherten Pitzer-Tabellen herauszulesen. Dies muss dreimal ausgeführt werden und liefert dann die Korrekturvektoren sf , gf und hf . Auf der letzten Seite des Programms werden diese Korrekturgrößen zu $Stot$, $Gtot$ und $Htot$ addiert. Nun bekommen wir mit **F9** wieder die berechneten thermodynamischen Daten, die Sie nach Eingabe des richtigen Namens in WRITEPRN(...) abspeichern können.

Es ist nicht sinnvoll, hier die ganze Theorie der gehinderten Rotation abzuhandeln (die übrigens immer noch im Fluss ist). Im Programmtext wird beim Beginn der Interpolationen ein relevantes Literaturzitat angegeben, wo Sie die Erklärungen finden.

Pitzer und seine Kollegen haben nun *Rotationsbarrieren* so bestimmt, dass sie z.B. eine statistisch-thermodynamische Berechnung von Ethan ohne Barriere (also mit einem NOROTBAR.MCD analogen Verfahren) ausführten und die berechnete Entropie mit dem experimentell bestimmten Wert verglichen. Die

Differenz musste vom unberücksichtigten Beitrag der gehinderten Rotation herrühren. Nun nahmen Sie eine Rechnung vor, die dem Programm ROTBAR.MCD entspricht, und veränderten das Rotationspotential V_f solange, bis die berechnete mit der experimentellen molaren Entropiefunktion übereinstimmte. Die so erhaltenen Werte von V_f waren die ersten quantitativen Grössen, welche die Grundlage der gesamten Konformationsanalyse sind. Diese thermodynamisch bestimmten Barrieren haben sich als vorzügliche Daten bis heute bewährt. Mit den hier offerierten Programmen können Sie diese Daten ebenfalls bestimmen. Jede einzelne Rechnung, die Sie jetzt mit dem Computer in wenigen Minuten machen können, war noch vor 35 Jahren eine ganze Doktordissertation in Physikalischer Chemie!

Benützen Sie jetzt die für Ethan bestimmten thermodynamischen Funktionen zur Berechnung eines Gleichgewichts, z.B. der wichtigen Hydrierung von Ethen zu Ethan. Laden Sie CH3CH3gl.mcd (im Verzeichnis \THERMO)



und führen Sie es aus. Am Schluss erhalten Sie eine Graphik, welche experimentelle Gleichgewichtskonstanten mit Ihren Berechnungen vergleicht. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet!

Wenn Sie den Einfluss der gehinderten Rotation der beiden Methylgruppen auf die Lage des Gleichgewichts beurteilen möchten, können Sie ch3ch3.prn mit NOROTBAR.MCD berechnen und dieses Gleichgewichtsprogramm nochmals laufen lassen. Der Einfluss ist erstaunlich gross! Man könnte auch mit dem Hydrierexperiment die Grösse der Rotationsbarriere ermitteln.

7 Nichtunterscheidbarkeit, Quanten-Statistiken

7.1 Abzählverfahren in den Quantenstatistiken

7.1.1 Notwendigkeit anderer Abzählverfahren

Wir haben uns in Kapitel 5 überzeugen können, dass die Boltzmann-Verteilung für ein Gas von sich unabhängig bewegenden Molekülen eine um $k \cdot \ln(N!)$ zu hohe Translationsentropie liefert, wenn man naiv voraussetzt, dass die Teilchen unterscheidbar seien. Erst wenn man diese Idee aufgibt, bekommt man aus der von MAXWELL und BOLTZMANN entwickelten **MB**-Statistik eine mit dem Experiment perfekt übereinstimmende Translationsentropie (siehe Tabelle in TRANSL-2.4).

Bei sehr tiefen Temperaturen (meist < 10 K) oder bei der Beschreibung von Elektronen werden die Resultate der MB-Statistik auch mit der vorhergehenden Korrektur wieder ungenau. Dies hat zwar bei fast allen Problemen der Chemie nur sehr geringe Bedeutung, d.h. die MB-Statistik ist hinreichend genau. Aber die Situation ist ungemütlich. Die Frage besteht jetzt, ob man die unschöne *ad hoc* Korrektur für die Translationsentropie nicht durch eine grundsätzlichere Überlegung beim Abzählen der Mikrozustände vermeiden kann, die auch gleich das Tieftemperatur- und Elektronenproblem löst. Dies ist in der Tat möglich, was erstmals durch SATYENDRANATH BOSE (1924 für Lichtquanten), verallgemeinert (1924) durch ALBERT EINSTEIN, sowie ENRICO FERMI (1926), verallgemeinert durch PAUL ADRIEN MAURICE DIRAC (1926), gezeigt worden ist. Die beiden "Wellen- oder Quanten"-Statistiken sind die **BE**- und **FD**-Statistiken. Sie sind korrekt, schliessen einander gegenseitig aus, sind aber zusammen auf alle Erscheinungen anwendbar. Bei hinreichend hoher Temperatur gehen beide in die MB-Statistik über.

Notwendigkeit anderer Abzählverfahren bei den Quantenstatistiken:

Die folgenden Überlegungen werden ausgelöst durch die prinzipielle Nichtunterscheidbarkeit der mikroskopischen Partikel und der daraus hervorgehenden Invarianz aller mikroskopischen Gesetze gegenüber der Vertauschung je zweier (identischer) Teilchen. Wir haben uns an den einen Teil dieser Folgen als Chemiker längst "gewöhnt", nämlich an das Pauli-Prinzip, das meist als zusätzliches Postulat zur Quantenmechanik der Elektronensysteme eingeführt und nicht näher begründet wird. Um zu sehen, dass das Pauli-Prinzip nur eine der beiden möglichen Lösungen der "Austauschinvarianz" darstellt, wollen wir es an einem speziellen Beispiel herleiten (es ist nicht schwieriger, dies für den allgemeinen Fall zu tun; die Herleitung braucht aber viel mehr Platz und ist nicht durchsichtiger).

7.1.2 Antisymmetrisierung, Pauli-Prinzip

Wir wählen ein System von zwei Elektronen mit den Ortskoordinaten $x_1y_1z_1$ und $x_2y_2z_2$, für die wir die Abkürzung (1) und (2) wählen. Mit diesen Etiketten tun wir offenbar so, wie wenn die beiden Elektronen individuell markiert werden könnten. Diesen Fehler müssen wir anschliessend wieder eliminieren, wobei das Pauli-Prinzip und eben noch etwas Zweites herauskommen. Das erste Elektron besetze das Orbital $\phi(1)$ und habe den Energieeigenwert $\varepsilon(1)$, das andere besetze das Orbital $\chi(2)$ und habe den Eigenwert $\varepsilon(2)$. Das *Systemorbital* oder die *Gesamteigenfunktion* des Systems ist dann durch das *Produkt* der beiden Orbitale und die Gesamtenergie durch die *Summe* der beiden Einzelenergieen gegeben:

$$\Phi(1,2) = \phi(1)\chi(2) \quad (7.1)$$

$$E(1,2) = \varepsilon(1) + \varepsilon(2). \quad (7.2)$$

Vertauscht man die beiden Elektronen, was dadurch vollzogen wird, dass wir die Etiketten, d.h. die individuellen Ortskoordinaten, austauschen, bleibt zwar die Gesamtenergie erhalten, aber die Gesamteigenfunktion des Systems ändert sich wie folgt:

$$\Phi(2,1) = \phi(2)\chi(1) \quad (7.3)$$

$$E(2,1) = \varepsilon(2) + \varepsilon(1) = E(1,2), \quad (7.4)$$

d.h. die beiden Lösungen (7.1) und (7.3) der Schrödingergleichung sind miteinander entartet - sie haben den gleichen Energieeigenwert. Nach der Theorie der Differentialgleichungen sind bei Vorliegen von Entartung nicht nur (7.1) und (7.3) gültige Lösungen für die Gesamteigenfunktion, sondern alle Linearkombinationen der Form:

$$\Phi = A\Phi(1,2) + B\Phi(2,1) \quad (A,B \text{ beliebige Konstanten } < \infty) \quad (7.5)$$

sind gleichzeitig Lösungen der Schrödingergleichung. Vertauscht man in (7.5) die Elektronen, so darf sich das Quadrat von Φ , d.h. das Integral über den ganzen Raum von Φ^2 , der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, nicht ändern, weil wir damit ja den Erhaltungssatz der Materie verletzen würden! Nun könnte sich aber Φ^2 , wenn überhaupt, nur dann ändern, wenn die Elektronen unterscheidbar wären. Die Invarianz von Φ^2 gegenüber Vertauschung hebt also den durch die Etikettierung eingeführten Fehler wieder auf! Daraus folgt durch Normierung:

$$\int_v \Phi^2 dv = \int_{v_1} \int_{v_2} [A\Phi(1,2) + B\Phi(2,1)]^2 dv_1 dv_2 = 1, \quad (7.6)$$

und da alle in der Quantenmechanik vorkommenden Orbitale orthogonal sind (oder orthogonalisiert werden können):

$$\int_{v_1} \int_{v_2} \Phi(1,2)\Phi(2,1)dv_1dv_2 = 0 \quad (7.7)$$

ergibt sich als Resultat

$$A = \pm B = \pm 1/\sqrt{2}. \quad (7.8)$$

Denn die beiden verbleibenden Integranden von (6) sind gleich gross:

$$A^2\Phi^2(1,2)dv_1dv_2 = B^2\Phi^2(2,1)dv_1dv_2$$

weil die Wahrscheinlichkeit, Elektron 1 im Raumelement dv_1 und Elektron 2 im Raumelement dv_2 anzutreffen wegen der Nichtunterscheidbarkeit gleich-gross ist wie für den umgekehrten Fall. Daraus folgt $A = \pm B$ und mit der Normierung (7.6) der Zahlenfaktor in (7.8).

Damit lauten die *zwei* möglichen, sinnvollen *Systemorbitale*:

$$\Phi_{symm} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(1)\chi(2) + \phi(2)\chi(1)], \quad (7.9)$$

$$\Phi_{anti} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(1)\chi(2) - \phi(2)\chi(1)]. \quad (7.10)$$

Die erste Kombination heisst *symmetrisches Systemorbital*, weil

$$\hat{P}_{12}(\Phi_{symm}) = \Phi_{symm}$$

die zweite *antisymmetrisch*, weil

$$\hat{P}_{12}(\Phi_{anti}) = -\Phi_{anti}$$

\hat{P}_{12} ist der Vertauschungsoperator. Sowohl Φ_{symm} wie Φ_{anti} ergeben beim Quadrieren das gleiche Φ^2 .

Trotzdem sind die Wellenfunktionen (7.9) und (7.10) noch nicht richtig. Es fehlt noch eine Eigenschaft der Elektronen, damit die spektroskopischen Experimente korrekt gedeutet werden können: W. PAULI musste den *Elektronenspin* erfinden mit zwei möglichen Spinorientierungen \uparrow und \downarrow und zwei Spineigenfunktionen α (\uparrow) und β (\downarrow). Für diese gibt es, ähnlich zu den Raum-orbitalen (aber nicht gleich!), die vier Linearkombinationen:

$\alpha(1)\alpha(2)$	drei	Spin-
$\beta(1)\beta(2)$	gegen Vertauschung	
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$	symmetrische	Funktionen
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$	eine antisymmetrische	

Die vollständigen *Systemfunktionen* erhalten wir durch Produktbildung aus den Raumorbitalen Φ mit den obigen Spinfunktionen. Dies dürfen wir immer tun, wenn die Kopplung zwischen der Elektronenbewegung in den Raumeigenfunktionen = "Bahn"-Orbitalen mit dem Elektronenspin (Spin-Bahn Kopplung) vernachlässigt werden kann.

Wenn wir nun verlangen, dass die **Gesamteigenfunktionen antisymmetrisch** sein müssen, so können wir entweder Φ_{symm} mit der antisymmetrischen Spinfunktion oder Φ_{anti} mit den drei symmetrischen Spinfunktionen kombinieren, womit wir die folgenden vier Lösungen erhalten:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(1)\chi(2) + \phi(2)\chi(1)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (7.11)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi(1)\chi(2) - \phi(2)\chi(1)] \cdot \begin{pmatrix} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{pmatrix} \quad (7.12)$$

Falls wir die **Gesamtwellenfunktion symmetrisch** wählen, so erhalten wir vier weitere Lösungen, bei denen Φ_{symm} mit den drei symmetrischen, Φ_{anti} mit der antisymmetrischen Spineigenfunktion kombiniert werden müssen; denn bei der Multiplikation von über den ganzen Raum definierten Funktionen gilt

$$\begin{aligned} symm * symm &= symm, & anti * anti &= symm, \\ symm * anti &= anti, & anti * symm &= anti. \end{aligned}$$

7.1.3 Fermionen, Bosonen

Die entscheidende Einsicht der obigen Überlegungen sei zusammengefasst: Damit die Resultate der Mikrophysik gegenüber der Vertauschung identischer Teilchen invariant sind, kann nur **entweder** die **symmetrische** oder die **antisymmetrische Gesamtwellenfunktion** (Orts- und Spinfunktion) jedoch

nichts Drittes gültig sein; denn, damit bei der Vertauschung nicht unterscheidbarer Teilchen das gleiche, vertauschungsinvariante Φ^2 entsteht, gilt

$$\Phi^2 = (\hat{P}_{12}(\Phi) \rightarrow -\Phi)^2 \quad \text{oder} \quad (\hat{P}_{12}(\Phi) \rightarrow +\Phi)^2 \quad (7.13)$$

und nichts weiteres! Die **Natur** (die Schöpfung, der liebe Gott...) wählt nun für die **Fermionen** genannten Teilchen die **antisymmetrische** Lösung und nur diese, während sie für die **Bosonen** die **symmetrische** und nur diese zulässt (die "Natur" ist nicht frei, diese Wahl zu treffen oder nicht zu treffen; denn die Notwendigkeit der Wahl ist der Nichtunterscheidbarkeit immanent). Fermionen sind alle "Elementarteilchen" mit Spin $1/2 \hbar$, also z.B. das Elektron, Proton, Neutron und jedes aus einer ungeraden Zahl dieser Teilchen zusammengesetzte System, z.B. das Deuteron (1 Elektron, 1 Proton, 1 Neutron), HD, ^3He , ^{13}C , HDO, $^{13}\text{CH}_4$ etc. Bosonen sind alle Systeme mit ganzzahligem Totalspin inklusive Spin 0, z.B. das H-Atom, $^1\text{H}_2$, D_2 , ^4He , H_2^{16}O , $^{12}\text{CH}_4$, $^{16}\text{O}_2$ und die Photonen mit Spin $1 \hbar$.

Die Fermionen gehorchen dem Pauli-Prinzip; denn die Wahl der antisymmetrischen Totalwellenfunktion impliziert automatisch, dass jedes Raumorbital nur mit *zwei* Fermionen, z.B. *Elektronen*, mit *verschiedenem* Spin besetzt sein kann. Dies sehen wir mit den Gleichungen (7.11) und (7.12) sofort ein: Befinden sich zwei Elektronen im gleichen Raumorbital, $\phi = \chi$, so beschreibt nur (7.11) das System richtig, weil (7.12) in diesem Fall verschwindet, also kein Orbital liefert. Wenn umgekehrt zwei Elektronen in verschiedenen Raumorbitalen sind, können alle vier Funktionen (7.11) und (7.12) existieren, d.h. es gibt *Singletts* $\uparrow\downarrow$ ($S=0$) (7.11) und *Tripletts* $\uparrow\uparrow$, $(1/\sqrt{2})(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)$, $\downarrow\downarrow$ ($S=1$ mit m_s +1,0,-1) (7.12), in vollständiger Übereinstimmung mit der spektroskopischen Erfahrung, welche 1925 W.PAULI veranlasste, sein Postulat aufzustellen, das noch viel kompliziertere Entartungsfälle löst. Der Atombau, das Periodensystem der Elemente, der Aufbau der Moleküle, Festkörper, Planeten, Sterne... wäre ohne das Pauli-Prinzip völlig anders. Das ganze bekannte Universum würde kollabieren (es gäbe keine Biologie und keinen homo sapiens), weil sich alle Elektronen im tiefsten, dem 1s-Zustand der Atome, anhäufen würden. Diese Einsicht gehört zum Bildungsgut. Die FD-Statistik berücksichtigt sie, in dem sie jeden Energiezustand höchstens mit zwei Teilchen entgegengesetzten Spins (also jeden *Quantenzustand* einfach oder nicht) besetzt, womit ein gegenüber der Boltzmann-Statistik verändertes Abzählverfahren entsteht, dessen Konsequenzen wir zu untersuchen haben. Bei der Verallgemeinerung auf ein beliebiges Mehrelektronenproblem berücksichtigt man das Pauli-Prinzip in der Determinantenform der Wellenfunktion (Slater-Determinante). Diese verschwindet, wenn je zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen, siehe Vorlesungen über Quantenchemie.

Die Besetzungsbeschränkung eines Orbitals = Zustands besteht nicht für *Bosonen*, was bei Vorliegen von Entartung zu einer anderen Zahl von Mikrozuständen als bei der FD-Statistik führt, siehe 7.4.

7.2 Zweite Korrektur der MB-Statistik

Das Neue für die meisten Chemiker sind die Bosonen, also Teilchen, welche nur symmetrische Totalwellenfunktionen haben können. Natürlich begegnet man diesen ubiquitär, sodass man das Bosonenverhalten als nichts Besonderes hält. Die speziellen Eigenschaften manifestieren sich auch nur bei sehr tiefen Temperaturen, z.B. in der Tatsache, dass ^4He eine "Quantenflüssigkeit" (sic!) bildet: ^4He siedet bei 4.2 K und zeigt bei 2.18 K einen Phasenübergang zweiter Art, bei dem es *superfluid* wird. In dieser bis zu 0 K (getestet bis 10^{-6} K) existierenden Phase besitzt es keine Viskosität. Dies erlaubt, ohne Druckdifferenz einen grossen Flüssigkeitstransport durch ein sehr kleines Loch von 0.1 mm zu erreichen. Da ^3He als Fermion diese Eigenschaft erst bei 1 mK (0 atm) bzw. 2.5 mK (25 atm) erreicht, kann man diese beiden Isotope einfach durch Absaugen des flüssigen ^4He durch ein Löchlein trennen. Übrigens bilden aus dem gleichen Grund flüssiges ^3He und ^4He zwei nicht mischbare flüssige Phasen! Dieses Phänomen ist nur bei Helium bekannt. Es müsste z.B. bei H_2/HD , $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ und vielen anderen Systemen auch auftreten. Bei Helium ist die van der Waals-Wechselwirkung am kleinsten. Alle anderen Gase haben grössere intermolekulare Wechselwirkungen, welche eine normale Kondensation, also Phasenumwandlung erster Art, erzwingen, sodass es zu einer "Kondensation" zum Bosonen-Grundzustand mit Superfluidität nicht mehr kommen kann. Ferner ist die *Supraleitung* ein Bosonen-Phänomen. Bei hinreichend tiefer Temperatur werden (einsame) Elektronenpaare mit kompensiertem Spin in geeigneten metallischen Systemen stabil (Cooper-Paare), welche natürlich Bosonen sind. Sie können den elektrischen Strom widerstandslos transportieren. Schliesslich sind die Photonen Bosonen. Bei ihnen sind diese Eigenschaften nicht erst bei tiefer Temperatur zu erkennen (weil die Photonen keine Ruhemasse haben, können sie keine thermische Energie speichern). Man kann beliebig viele, z.B. 1 Mol, Photonen in den absolut gleichen Quantenzustand stecken: Die stehende Welle eines "Mono-Mode" *Lasers* in seinem Resonanzhohlraum zwischen zwei Spiegeln ist so ein Zustand.

Bei der Herleitung der MB-Statistik mit einem System von Oszillatoren haben wir implizite Bosonenverhalten vorausgesetzt. Jetzt müssen wir die Konsequenzen dieser Annahme überdenken.

7.3 Fermi-Dirac Statistik

Antisymmetrische Wellenstatistik: Jeder Quantenzustand hat zwei Möglichkeiten: Entweder ist er besetzt oder leer. Dies entspricht der kombinatorischen Aufgabe des Münzenwurfs, den wir auf S. 8ff behandelt haben. Die beiden

verschiedenen Seiten der Münze, **Zahl/Bild**, entsprechen jetzt besetzt/leer. Die Spinorbitale sind alle voneinander verschieden. Bei Vorliegen von Entartung können g_i Orbitale zum gleichen Energie(eigen)wert ε_i gehören. Den Spinorbitalen entsprechen Zellen, in die man eine Münze werfen kann; **Z**-Wurf heisst Besetzung, **B**-Wurf Freibleiben der Zelle. Für die Anzahl der möglichen Verteilungen auf einen Makrozustand mit Entartungsgrad g_i ergibt sich deshalb der Binomialkoeffizient (Kombinationen von g_i Elementen (Orbitalen oder Quantenzuständen) zur N_i -ten Klasse (Teilchen im Energieniveau ε_i) *ohne Wiederholung*):

$$W_i = \binom{g_i}{N_i} = \frac{g_i(g_i-1)(g_i-2)\cdots(g_i-N_i+1)}{1\cdot 2\cdot 3\cdots N_i} = \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!} \quad (7.14)$$

Beispiel: Atomare p-Zustände sind im Einelektronen-Atom dreifach entartet, haben demnach 6 Spinorbitale, die voneinander verschiedene Raum/Spin-Funktionen sind. Wieviele Möglichkeiten gibt es, zwei Elektronen einzufüllen? Dieser Fall entspricht der offenen p-Schale des C-Atoms mit der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$! Nach (7.14) gibt es $\binom{6}{2} = 15$ Mikro-

zustände, welche die Terme ${}^1D_2, {}^3P_{2,1,0}, {}^1S_0$ erzeugen. Dies kann man leicht durch Abzählen bestätigen und im Spektrum des C-Atoms verifizieren; denn die Elektronenabstossungsenergie ist für jeden der drei Terme verschieden gross, hebt also die Entartung des Niveaus des Einelektronen-Atoms auf, sodass die Verteilung teilweise sichtbar wird. Mit einem zusätzlichen Magnetfeld erkennt man im Zeeman-Effekt noch feinere Einzelheiten der 15 Mikrozustände.

Sind nun gleichzeitig ("und" oder "sowohl-als-auch" Wahrscheinlichkeit) N_0 Teilchen in ε_0 mit Entartungsgrad g_0 , N_1 in ε_1 mit g_1, \dots so gibt es insgesamt

$$W = W_0 W_1 \cdots W_i \cdots W_n, \text{ also}$$

$$\text{FD} \quad W = \prod_{i=0}^n W_i = \prod_{i=0}^n \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}$$

Anordnungsmöglichkeiten. Jetzt müssen wir wieder die wahrscheinlichste Verteilung unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen der Materie- und der Energieerhaltung suchen, also

$$\ln W - \alpha \left(N - \sum_i N_i \right) - \beta \left(E - \sum_i N_i \varepsilon_i \right) \Rightarrow \text{Maximum!}$$

Nullsetzen der partiellen Ableitung liefert wie auf S. 16/17

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

Ersetzen wir $\ln W$ durch die logarithmierte Gl.(7.14), in der die Fakultäten durch die Stirling-Näherung ersetzt sind, so bekommen wir nach Differenzieren nach den N_i :

$$-(\ln N_i + 1) - \left[(g_i - N_i) \frac{(-1)}{(g_i - N_i)} + (-1) \ln(g_i - N_i) \right] - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

Daraus wird der einfache Ausdruck:

$$\ln \left(\frac{g_i - N_i}{N_i} \right) - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{FD} \quad N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} \quad (7.15)$$

Bis auf die noch unbestimmten Multiplikatoren α , β haben wir damit das FD-Verteilungsgesetz gefunden. (7.15) bestimmt, wieviele Teilchen sich im i -ten Energieniveau befinden dürfen, wenn das Termschema, die Teilchenzahl und die Gesamtenergie vorgegeben werden. Bevor wir näher auf die Parameter α , β eingehen, wollen wir mit der BE-Verteilung zum gleichen Stand der Herleitung gelangen.

7.4 Bose-Einstein Statistik

Symmetrische Wellenstatistik: Hier kann jetzt jedes Niveau beliebig häufig besetzt werden, sodass wir die Anzahl der Kombinationen mit g_i Elementen (Orbitalen = Quantenzuständen) zur N_i -ten Klasse (Teilchen) *mit Wiederholung* suchen:

$$\mathbf{BE} \quad W_i = \binom{g_i + N_i - 1}{N_i} = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad (7.16)$$

Beispiel: Zwei Bosonen seien auf vier entartete Orbitale a , b , c , d zu verteilen. Da Mehrfachbesetzung erlaubt ist, gibt es die Kombinationen aa , ab , ac , ad , bb , bc , bd , cc , cd , dd , also 10. Das gleiche FD-Beispiel hätte nur $\binom{4}{2} = 6$ Möglichkeiten gegeben, da die vier Doppelbesetzungen verboten sind.

Wie bei der FD-Statistik ist dieses W_i wieder die Anzahl Möglichkeiten, N_i Teilchen auf ein Niveau mit dem Entartungsgrad g_i zu verteilen. Die Zahl aller Kombinationen erhalten wir analog durch Multiplikation von $W_0 W_1 \dots W_n$, also

$$\mathbf{BE} \quad W_i = \prod_i \binom{g_i + N_i - 1}{N_i} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad (7.16a)$$

Wir nehmen den Logarithmus, wenden die Stirling'sche Näherung an, setzen die bekannten Nebenbedingungen ein und bestimmen durch Aufsuchen des Maximums von (7.16a) (mit Nebenbedingungen) die wahrscheinlichste Verteilung. Die Rechnung verläuft genau gleich wie bei der FD-Statistik und liefert als Ergebnis:

$$\mathbf{BE} \quad N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \quad (7.17)$$

Beachten Sie, dass sich FD- und BE-Statistik nur im Vorzeichen des Summanden 1 im Nenner der Verteilungsgleichung unterscheiden.

7.5 Konvergenz zur Boltzmann-Statistik

Wir suchen jetzt den Grenzfall, bei dem die Anzahl Zustände oder Orbitale viel grösser ist als die Zahl der vorhandenen Teilchen, also $g_i \gg N_i$. Dann ist im Nenner von (7.15) und (7.17) ± 1 klein gegenüber $\exp(\alpha + \beta \epsilon_i)$, sodass wir es als Summand vernachlässigen können. Damit konvergieren FD- und BE-Verteilungen zum gleichen Ausdruck, der mit der Boltzmann-Verteilung übereinstimmt:

$$\mathbf{MB} \quad N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}} \quad (7.18)$$

Division zweier Ausdrücke (7.18) liefert nämlich Gl.(2.8a) S.18, da wir ohne weiteres $g_i/g_j = 1$ setzen dürfen, in dem wir uns auf Quantenzustände und nicht auf Energiezustände mit einem Entartungsgrad g beziehen. Wenn wir uns jedoch auf Energiezustände beziehen wollen, so entsteht der modifizierte MB-Faktor:

$$\frac{N_i}{N_j} = \left(\frac{g_i}{g_j} \right) e^{-\beta(\epsilon_i - \epsilon_j)}$$

Damit haben wir eine bessere Vorstellung über die Gültigkeit der MB-Statistik gewonnen: Die Bedingung $g_i \gg N_i$ ist natürlich umso besser erfüllt, je höher die Temperatur ist, da die Anzahl zugänglicher Zustände bei steigender Temperatur exponentiell wächst, wie es die Zustandssumme ausdrückt. Bei der Herleitung der Boltzmann-Statistik auf S.15ff haben wir keine Beschränkung der Besetzungszahl eines Niveaus vorausgesetzt (was für Oszillatoren immer richtig ist), also wie bei der BE-Statistik operiert. Wir sehen jetzt auch qualitativ ein, dass es bei nur sehr geringer Besetzung der Niveaus gleichgültig ist, ob diese beliebig häufig (BE) oder nur mit zwei Teilchen (FD) besetzt sein dürfen: Wenn im Mittel weniger als jedes millionste Niveau überhaupt besetzt ist, wie dies in TRANSL-2.2 für die Translationszustände gezeigt wird, so kann sich die Besetzungsbeschränkung der FD-Statistik gar nicht auswirken, da sogar Doppelbesetzung nicht vorkommt. Deshalb konvergieren alle drei Statistiken bei normalen Temperaturen.

Die folgende Figur 4 zeigt die drei Verteilungsgesetze im Vergleich, wobei (N_i/g_i) gegen $(\epsilon_i - \mu)/kT$ aufgetragen ist. μ ist das *Chemische Potential*. Der Zusammenhang zwischen α und μ ist wie folgt:

Auf S.17 haben wir den Multiplikator α eliminiert und ihn in der Folge nicht mehr gebraucht. Seine Interpretation war bisher nicht nötig, während β nach wie vor der entscheidend wichtige Energieverteilmolul ist, $\beta = 1/kT$. Die der Gl. (2.8) auf S.17 folgende Formelzeile gibt den Zusammenhang (wir setzen $\alpha+1 \rightarrow \alpha$):

$$\exp(-\alpha) = N/Z \quad \text{da ja } Z = \sum \exp(-\beta\epsilon_i), \text{ oder}$$

$$\alpha = \ln(Z/N).$$

Aus Gl.(3.7) und (3.8) erhalten wir

$$S = (U/T) + kN \ln Z = (U/T) + kN \ln(Z/N) + kN \ln N, \text{ und}$$

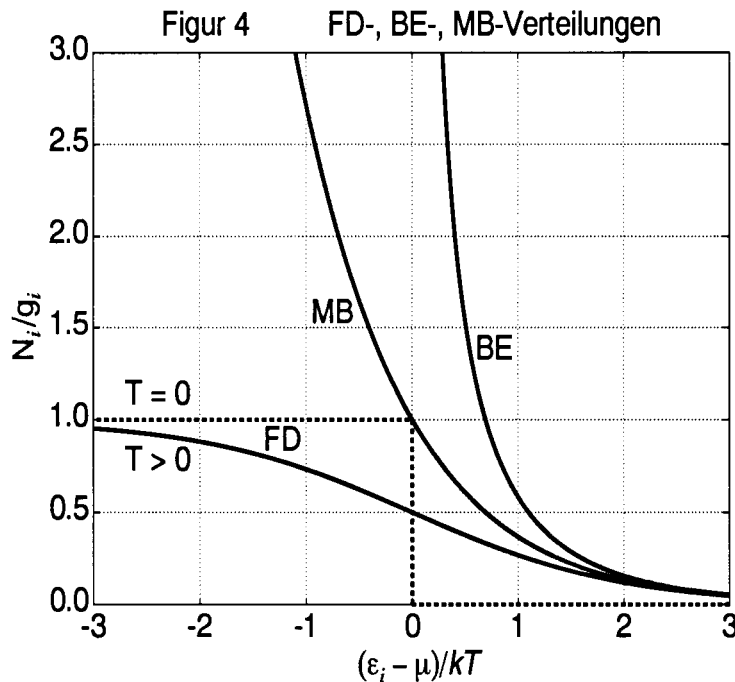
$$(\partial S/\partial N)_{U,V} = k \ln(Z/N) - kN \ln N + kN \ln N = k\alpha;$$

nun ist aber auch

$$-(1/T)(\partial F/\partial N)_{T,V} = (\partial S/\partial N)_{U,V} \quad \text{(nach (3.7) und (3.10)).}$$

Mit $\mu := (\partial F/\partial N)_{T,V}$, dem *Chemischen Potential*, wird daher

$$\alpha = -\mu/kT.$$



Interpretation der **Figur 4**:

$-\mu/kT$ also α wird auf der Abszisse der Fig.4 zu ϵ_i/kT addiert. An der Stelle 0

der Abszisse ist $\varepsilon_i = \mu$ (für alle T), was bei $T = 0$ (gestrichelte Gerade) bedeutet, dass dann alle Zustände der *FD-Verteilung* bis zur obersten Grenze μ voll aufgefüllt sind. Man nennt diese Grenzenergie die *Fermi-Energie* oder das *Fermi-Niveau*. Sie ist identisch mit dem Chemischen Potential! Eine detaillierte Herleitung der konkreten Ausdrücke finden Sie in der Aufgabe 2.2 auf Anhang ELECTRON. Bei höherer Temperatur gehen die Teilchen auch in Zustände mit $\varepsilon_i > \mu$ (ausgezogene FD-Kurve) über.

Die *BE-Verteilung* geht asymptotisch gegen ∞ wenn die Energie ε_i so klein wie die systemcharakteristische Energie μ wird. Das chemische Potential der Bosonen muss deshalb im Gegensatz zur FD-Verteilung *unterhalb* aller Energiezustände liegen. Bei hinreichend tiefen Temperaturen gehen alle Bosonen in den tiefsten Zustand des Systems und werden dort so stark konzentriert, dass eine Art von Kondensation eintritt, wie wir für superfluides Helium und für die Elektronen in Supraleitern beschrieben haben. Übrigens erhält man für die Temperatur des Phasenübergangs (II. Art) zu superfluidem ^4He (genannt λ -Übergang wegen der wie ein umgekehrtes λ aussehenden Diskontinuität in der spezifischen Wärme $C_v(T)$) für He als *ideales BE-Gas* 3.14 K, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Korrektur für nichtideales Verhalten führt zum exakten Wert 2.18 K (siehe D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper, New York, 1976, p. 176-177).

Die *MB-Verteilung* verläuft schliesslich als Funktion von $(\varepsilon_i - \mu)/kT$ etwa in der Mitte der beiden Quantenstatistiken. Bei hohen Temperaturen konvergieren alle drei Verteilungen. Dies beginnt etwa dann, wenn $\varepsilon_i \geq 2\mu$ wesentlich populiert werden und $N_i/g_i \leq 0.1$ ist, also mindestens 10 mal mehr Zustände als Teilchen zur Verfügung stehen. Dies trifft für alle chemischen Probleme bei Temperaturen von > 10 K zu. Nur die Elektronen in Metallen muss man nach wie vor nach der FD-Statistik behandeln. Dies gilt auch für alle weiteren Fälle von elektronischen Entartungen, bei denen wir die FD-Statistik richtig anwenden, wenn wir das Pauli-Prinzip beachten.

Damit haben wir die Verkehrsregeln der Natur für die Handhabung der verschiedenen Statistiken vollständig behandelt. Sie finden weitere Anwendungen dazu in ELECTRON-2.2, ferner in ROTATION-2.3,2.8.

Grenzen der Gültigkeit der MB-Statistik: Streng genommen ist die MB-Statistik falsch! Für fast alle Belange der praktischen Anwendung der Statistischen Thermodynamik ist sie jedoch eine ausgezeichnete Näherung. Dies ist sehr ähnlich zur Newton'schen klassischen Mechanik: Sie ist eigentlich falsch und müsste überall durch die Relativitäts- und Quantenmechanik ersetzt werden. Bei hinreichend kleinen Geschwindigkeiten $v \ll c$ und bei hinreichend grossen Systemen (Länge $\geq 10^{-8} \text{ m}$) ist sie jedoch eine ausgezeichnete Näherung. Wir verstehen jetzt auch, weshalb wir die Translationszustandssumme durch

den Faktor $N!$ dividieren mussten. Da nur die FD- und BE-Statistiken exakt sind, müssen wir die Mikrozustände der MB-Statistik so abzählen, dass Permutationen unter identischen Teilchen nicht als neue Zustände gezählt werden. Dies geschieht natürlich nur einmal, nämlich bei der Translationszustandssumme. Für die Zustandssummen der inneren Freiheitsgrade gilt hernach Unterscheidbarkeit, ausser wenn Symmetrien vorliegen. Diesen letzteren Fall haben wir aber bereits richtig zu behandeln gelernt mit Hilfe der Symmetriellehre für das "Innere" von Molekülen und Kristallen, der *Gruppentheorie*, angewendet auf die Quantenmechanik.

8 Literatur

Nach dieser elementaren Einführung empfiehlt sich die Lektüre folgender Bücher:

- L.K. Nash: Elements of Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley 1968, 126 S. Einfache Darstellung, leicht lesbar. Abschnitt 2.3.1 ist daran angelehnt.
- R.W. Gurney: Introduction to Statistical Mechanics, Dover 1949. Didaktisch ausgezeichnet.
- F.C. Andrews: Equilibrium Statistical Mechanics, Wiley, 1963. Sehr klare Darstellung, leicht lesbar.
- E. Schrödinger: Statistische Thermodynamik, Barth 1952. Sehr kritische Auseinandersetzung mit den Konzepten, einfach geschrieben.
- K. Wiberg: Physical Organic Chemistry, Wiley 1964, Part II, Kapitel 2.2. Zeigt Anwendungen in der Org. Chemie
- R.S. Berry, S.A. Rice, J. Ross: Physical Chemistry, 1980, Part 2; Sehr ausführlich und unkonventionell. Behandelt Thermodynamik und Statistik völlig verzahnt, so dass ein zusammenhängendes Bild makroskopischer und mikroskopischer Theorie entsteht.
- J. Mayer & M.G. Mayer: Statistical Mechanics, Wiley 1950; Ein hartes aber vollständiges Buch.
- K. Pitzer & L. Brewer: Thermodynamics, McGraw-Hill, 1961, Kapitel 27. Geht von der Thermodynamik aus.
- G.M. Barrow: Physikalische Chemie, Bd.II, Vieweg, 1985;
- D.A. McQuarrie: Statistical Mechanics, Harper, 1976; ein voll-vollständiges Buch;
- G. Kortüm & H. Lachmann: Einführung in die chemische Thermodynamik, Phänomenologische und statistische Behandlung, 7. Auflg., Verlag Chemie, Weinheim 1981, Kapitel 8.
- P.W. Atkins Physikalische Chemie, 1. Auflg., Verlag Chemie, Weinheim 1987, Kapitel 21, 22 (viele Fehler !)
- G. Wedler Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3. Auflg., Verlag Chemie, Weinheim 1987, Kapitel 1.3, 2.6.6, 4.
- H.-D. Försterling & H. Kuhn: Moleküle und Molekülanhäufungen, Springer, Berlin, 1983, ein sehr anregendes Buch ! Kapitel 11,13,17.
- D. Chandler Introduction to Modern Statistical Mechanics, Oxford University Press, 1987; zusammen mit dem Lösungsbuch der Aufgaben ein sehr wertvolles Buch; geht wesentlich über den Stoff dieser Anleitung hinaus.
- F. Reif Statistische Physik und Theorie der Wärme, bearbeitet von W. Muschik, de Gryter, Berlin, 1987; ein vollständiges Buch.

9 Aufgaben

1. Aufgabe: zu Abschnitt 2.2

Wenn in einem abgeschlossenen System von N Oszillatoren Q Quanten zu verteilen sind, entstehen für jede Konfiguration k

$$(1) \quad W_k = \frac{N!}{N_0!N_1!\cdots N_i!} \quad \text{Mikrozustände}$$

Die Populationen N_j sind charakteristisch für die Konfiguration k . Man könnte dies mit einem Doppelindex N_{jk} kennzeichnen.

N_0 Population des Energiezustands 0

N_1 Population des Energiezustands 1

etc.

Wie gross ist die Gesamtzahl der Mikrozustände, wenn über alle möglichen Konfigurationen summiert wird?

Antwort:

$$\sum W_k = \binom{N+Q-1}{Q} = \binom{N+Q-1}{N-1} = \frac{(N+Q-1)!}{Q!(N-1)!}$$

Herleitung? Beispiel: $N = 7$; $Q = 4$. Man findet durch Abzählen und mit (1) 5 Konfigurationen mit 7, 42, 21, 105 und 35 Mikrozuständen. Deren Summe beträgt:

$$210 = \binom{7+4-1}{4} = \binom{7+4-1}{6} = \frac{10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4}$$

Ihr Verständnis dieser Anleitung wird erheblich erleichtert, wenn Sie Ihre Kenntnisse über "Kombinatorik" auffrischen (vgl. S.26-28 in "Formeln und Tafeln", Mathematik-Physik, Orell Füssli, Zürich, 3.Auflg., 1984).

Benützen Sie die Programme PART.PAS und PARTPLOT.PAS, um noch etwas mehr Einblick in das Verhalten des Multinomialkoeffizienten (1) zu gewinnen.

2. Aufgabe: zu Abschnitt 2.2

Um zu zeigen, dass Gleichung (1) unabhängig von der Annahme gleicher Quanten (oder anderer Objekte) gilt, ist folgendes Problem instruktiv: Wieviele Möglichkeiten gibt es, auf einem Schachbrett mit 8×8 Quadraten die schwarzen und weissen Figuren zu verteilen? Die Farbe der Quadrate wird nicht beachtet, jene der Figuren aber wohl. Gleiche Figuren gleicher Farbe seien ununterscheidbar. Der Bestand an zu verteilenden Objekten ist also:

schwarz: 1 König, 1 Dame; je 2 Türme, Läufer, Springer; 8 Bauern.

weiss : 1 König, 1 Dame; je 2 Türme, Läufer, Springer; 8 Bauern.

Die Felder sind durch ihre Koordinaten unterscheidbar.

Zum vorherigen Beispiel ist

ähnlich:	Felder des Bretts Figuren	Oszillatoren verschiedene Quanten, von denen je 1,1,2,2,2,8 für beide Farben nicht unterscheidbar sind.
unähnlich:	Pro Feld kann nur <i>eine</i> Figur plaziert werden, während normalerweise Oszillatoren mehrere Quanten aufnehmen können.	

3. Aufgabe: zu Abschnitt 2.3.1

Zeigen Sie mit Programm PART.EXE, dass die Populationen der Vorzugskonfiguration bei der Verteilung von 20 Quanten auf 20 Teilchen eine gute Annäherung an eine Exponentialfunktion darstellen.

4. Aufgabe: zu Abschnitt 2.3.2

Zur LAGRANGE'schen "Multiplikatoren-Methode" zur Bestimmung von Extrema bei Anwesenheit von Nebenbedingungen dient das folgende Beispiel:

Es sei $f = xyz$ zu einem Maximum zu machen mit der Nebenbedingung $x + y + z = 12$.

Geometrisch: Welcher Quader mit gegebener Summe von Länge x , Breite y , Höhe z hat das grösste Volumen? Wir führen die Nebenbedingung mit dem "Multiplikator" α als weitere Variable in die zu maximierende Funktion ein:

$$F = f + \alpha g = f(x, y, z, \alpha) \quad \text{wobei} \quad g = x + y + z - 12$$

Setze erste Ableitung = 0 :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z,\alpha} \equiv F_x = yz + \alpha = 0$$

$$F_y = xz + \alpha = 0$$

$$F_z = xy + \alpha = 0$$

$$F_\alpha = x + y + z - 12 = 0$$

Aus den ersten drei Gleichungen folgt

$$yz = xz \quad \Rightarrow \quad x = y;$$

$$xz = xy \quad \Rightarrow \quad y = z \quad \Rightarrow \quad x = z \quad \Rightarrow \quad x = y = z$$

Einsetzen in die letzte Gleichung ergibt, dass der Kubus mit der Kantenlänge 4 bei der gegebenen Nebenbedingung maximalen Inhalt hat. Es ist hier unnötig, zu prüfen, ob das Extremum ein Maximum, Minimum oder Sattelpunkt ist. Das Ausrechnen von α erübrigt sich ebenfalls. Beachten Sie, dass die Lagrange-Methode die Lösung sehr erleichtert, weil die Symmetrie der Gleichungen nicht zerstört wird, wie es bei der Substitution einer der Variablen durch die Nebenbedingung

geschieht: Lösen Sie diese Aufgabe ohne die Lagrange-Methode. Es gibt auf alle Fälle mehr Arbeit! Gelingt die Substitution einer Variablen aus einer Nebenbedingung nicht, weil sich die Nebenbedingung nach keiner der Variablen auflösen lässt, so bleibt nur die Lagrange-Methode zur Lösung des Extremalproblems. Dies ist bei der Anwendung zum Auffinden der wahrscheinlichsten Verteilung in der Statistischen Thermodynamik der Fall. Eine mathematische Herleitung der Lagrange-Methode findet man in P.W. Atkins, Physikalische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1987, S. 535-536.

5. Aufgabe: zu Abschnitt 2.3.5

Spontaner Ausgleich der Temperaturen beim Mischen zweier Systeme mit verschiedener Temperatur: Benützen Sie das Pascal-Programm TEMPAUSG (S. 21). Verkleinern Sie die Probengrößen von 20 bzw. 10 gramm um den Faktor $1e-10$ bis $1e-22$ sowie den Temperaturunterschied von 100/25 bis auf $1\text{ }^\circ\text{C}$, z.B. $46/45\text{ }^\circ\text{C}$. Was bedeuten die Resultate? Ist das "Gesetz der grossen Zahlen" erkennbar? Sind die Schwankungen von der erwarteten Grösse?

6. Aufgabe: zu Abschnitt 2.3.5

Unter Benutzung des Pascal-Programms STATMECH sind die folgenden Fragen zu beantworten:

a) Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit, dass in einem System aus 2000 Teilchen, von denen im thermischen Gleichgewicht jedes im Mittel 1 Schwingungsquant besitzt, eine Temperaturdifferenz von 10 K zwischen den beiden Hälften von je 1000 Teilchen spontan auftritt? Setzen Sie dabei wie im Programm voraus, dass ein Quant die Energie von $\tilde{\nu} = 190\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ besitzt (entspricht der mittleren Frequenz eines Pd-Atoms im Metall).

b) Wie verändert sich diese Wahrscheinlichkeit als Funktion der Grösse des Systems? Extrapolieren Sie über 10^4 , 10^5 ,... schliesslich auf 1 Mol.

c) Wie verändern sich die Wahrscheinlichkeiten, wenn die Energie pro Quant verdoppelt oder halbiert wird? Sie müssen dazu die Konstante ν am Anfang des Programms mit einem Editor ändern und wieder compilieren, einfach `RUN<cr>` in TURBO-Pascal.

d) Im Teilchen-Quanten-Modell des Programms sollten Sie mehrere Fälle des Temperatenausgleichs ausprobieren und sich jeweils die Daten der beiden Ausgangssysteme sowie die Endtemperaturen aufschreiben. Wieso entspricht die Ausgleichstemperatur nicht genau dem gewichteten Mittel (dem arithmetischen Mittel bei gleicher Teilchenzahl) der Systeme?

7. Aufgabe: zu Abschnitt 2.3.6

Studieren Sie mit dem Programm STATEQU.PAS die folgenden vier Fälle einer Isomerisierungsreaktion: Frequenzen und Energieunterschied sind in cm^{-1} angegeben. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ stehen in der folgenden Relation zu Energieeinheiten: $\epsilon = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$.

Nr.	Isomer a	Isomer b	$\Delta\epsilon_0^0$
1)	400 cm^{-1}	150 cm^{-1}	$+ 300 \text{ cm}^{-1}$
2)	400	150	$- 300$
3)	200	450	$+ 300$
4)	200	450	$- 300$

8. Aufgabe: zu Kapitel 4/5

Studieren Sie jetzt die Beispiele und Anwendungen

TRANSLATION 1, 2.1 - 2.8

ROTATION 1, 2.1 - 2.7, 2.9

VIBRATION 1, 2.1 - 2.6

Lösen Sie analoge Beispiele eigener Wahl.

9. Aufgabe: zu Kapitel 6

Mit Hilfe der Programme STAX2.PAS oder STAX2.MCD kann eine grosse Zahl einfacher Gasgleichgewichte zwischen Atomen und zweiatomigen Molekülen berechnet werden. Die Gleichgewichtskonstante, Entropie und Freie Enthalpie-Funktion sollen im Temperaturbereich 200-2000 K für die folgenden Reaktionen berechnet und anschliessend mit der Literatur verglichen werden:

$\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, oder Br_2 , oder I_2

gleiche Reaktionen mit D_2

$\text{Li}_2 + \text{Na}_2$ zu LiNa

Interhalogenreaktionen, z.B. $\text{I}_2 + \text{Cl}_2$ zu ICl und analoge mit F, Cl, Br, I

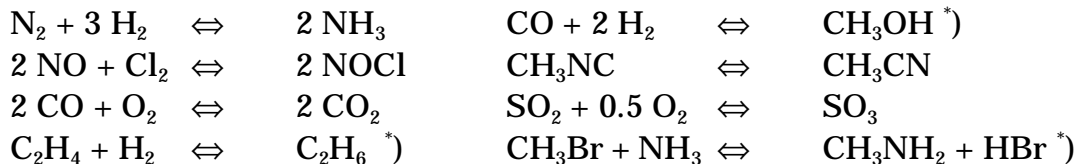
Wählen Sie die Beispiele aus, die Sie interessieren.

10. Aufgabe: zu Abschnitt 6

Mit den MathCad Programmen aus dem Verzeichnis \THERMO können Gasgleichgewichte zwischen 2- bis 10-atomigen Molekülen berechnet werden, wenn dazu in Tabellenwerken die Schwingungsfrequenzen, Bildungsenthalpien und Strukturparameter gefunden werden. Berechnen Sie Gleichgewichte, die mindestens ein 3- bis 8-atomiges Molekül enthält, damit Sie die Leistungsfähigkeit der Methode beurteilen können. Entropie, Freie Enthalpie-Funktion und die Gleichgewichtskonstante sollen im Temperaturbereich 200-2000 K berechnet und

anschliessend mit der Literatur verglichen werden. Sie werden erkennen, dass die Abweichung meist weniger als 0.1 kcal/mol beträgt. Ist sie grösser, so ist häufig der experimentelle Wert unzuverlässig!

Beispiele:



*) Systeme, bei denen eine oder mehrere interne, gehinderte Rotation(en) als weitere Freiheitsgrade auftreten, sind etwas schwieriger. Sie können die thermodynamischen Funktionen mit ROTBAR.MCD bestimmen. Datensätze sind für CH₃OH, CH₃SH, CH₃NH₂, CH₃CH₃ und CH₃OCH₃ im Verzeichnis \THERMO enthalten.

11. Aufgabe: zu Abschnitt 7

ROTATION-2.8, VIBRATION-2.7, 2.8, ELECTRON 1,2.1-2.3

In den Anhängen TRANSL, ROTATION und VIBRATIO wird in die Mehrzahl der Programme dieser Sammlung eingeführt. Deren Ausführung ist entscheidend für das Verständnis der Statistischen Thermodynamik! Wenn Sie sich nach Ausführung der MathCad-Programme je einen Ausdruck auf Ihrem Drucker machen und diesen der Anleitung beifügen, so haben Sie eine erheblich bereicherte Einführung in das Thema. Besonders wirksam ist es natürlich, wenn Sie mit den MathCad-Programmen arbeiten. Ändern Sie die Inputdaten ab, erweitern Sie z.B. den Temperaturbereich usw., um zu sehen, wie die Resultate darauf reagieren. Dann machen Sie vollen Gebrauch von der nützlichen Eigenschaft von MathCad, dass die mathematische Beschreibung immer wieder mit neuen Daten gefüttert und damit hinterfragt werden kann.

Inhalts-Verzeichnis

1 Translation von Molekülen; Translationsenergie	1
2 Translationszustände: Probleme, Anwendungen	3
2.1 Zustandsgleichung eines Gases	3
2.2 Anzahl der Translationszustände	4
2.3 U und C_v für Translation allein	4
2.4 Translationsentropie	4
2.5 Herleitung eines Integrals	5
2.6 Zustände des Teilchens im Kastenpotential	6
2.7 Verteilungsgesetz des Geschwindigkeits-Betrags	7
2.8 Verteilungsgesetz der Geschwindigkeit	9

1 Translation von Molekülen; Translationsenergie

Beobachtung: Keine direkte spektroskopische Beobachtung
 Beugungserscheinungen mit H, He, H₂, Ne, Ar Teilchen
 Streuexperimente an und mit Molekularstrahlen
 Makroskopische Erscheinungen: Zustandsgleichung, Diffusion, Effusion, (BROWN'sche Bewegung), barometrische Dichteverteilung, Geschwindigkeitsverteilung, Schallausbreitung in Gasen, Volumenarbeit, Druckwirkung

Information: Teilchenmasse, mittlere kinetische Energie (T)

Beschreibung: Bewegung des Schwerpunkts = Massenpunkt. Zur Ortsangabe sind drei Koordinaten nötig = drei Freiheitsgrade.

Klassisch: Kinetische Energie eines Teilchens der Masse m

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{1}{2} m (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)$$

u_x, u_y, u_z und u sind *kontinuierliche Variable*.

Quantenmechanisch: (Herleitung in 2.6) Eine molekulare Partikel, die in einem Gefäß eingeschlossen ist, kann nur *diskrete Zustände* der kinetischen Energie annehmen. Das Gefäß sei quaderförmig mit den Längen: L_x, L_y, L_z . Dann ist die stehende Materiewelle eines in x-Richtung fliegenden Teilchens durch die DE BROGLIE-Wellenlänge

$$\lambda_x = \frac{h}{m u_x} = \frac{2}{n_x} L_x \quad n_x = 1, 2, \dots$$

gekennzeichnet; die kinetische Energie wird

$$\varepsilon_{trans,x} = \frac{m u_x^2}{2} = \frac{m^2 u_x^2}{2m} = \frac{1}{2m} \frac{h^2}{4L_x^2} n_x^2 = \frac{h^2}{8mL_x^2} n_x^2$$

und die Zustandssumme für einen Freiheitsgrad und 1 Teilchen:

$$Z_{trans,x}^1 = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mL_x^2 kT} n_x^2\right) \approx \int_{n_x=0}^{\infty} e^{-\gamma n_x^2} dn_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$$

$$\text{mit} \quad \gamma := \frac{h^2}{8mL_x^2 kT}$$

$$Z_{trans,x}^1 = \frac{(2\pi m kT)^{1/2}}{h} L_x$$

Für drei Translationsfreiheitsgrade bekommt man durch multiplikative Verknüpfung der unabhängigen x, y und z Bewegungen:

$$Z_{trans}^1 = Z_{tr,x}^1 \cdot Z_{tr,y}^1 \cdot Z_{tr,z}^1 = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} L_x L_y L_z = \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h^3} V$$

Für N Teilchen schliesslich

$$Z_{trans} = \frac{1}{N!} (Z_{trans}^1)^N .$$

Wie in 5.2 und Abschnitt 7 ausgeführt wird, verhalten sich Moleküle (Atome) eines Gases nicht so, dass man sie als Individuen markieren könnte. Dazu müsste jedes Teilchen im Raum lokalisiert (wie die Gitterbausteine eines Kristalls), oder seine Flugbahn dauernd verfolgt werden können. Da jedes mikroskopische Teilchen durch eine Materiewelle beschrieben wird, wie wir es oben mit den Teilchen in einem quaderförmigen Volumen gemacht haben, so sind höchstens Wahrscheinlichkeitsaussagen über den Ort eines Teilchens und keinesfalls solche über den Ort eines *bestimmten* Teilchens möglich. Das individualisierende Adjektiv "bestimmt" ist sinnlos. Deshalb gehören alle $N!$ Möglichkeiten, N Individuen auf N verschiedene Quantenzustände zu verteilen, einem einzigen Zustand an. Die Translationszustandssumme für N in einem Volumen V eingeschlossene ideale Gasteilchen muss deshalb um den Faktor $N!$ verkleinert werden:

$$Z_{trans} = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} V^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} V^N$$

$$\ln Z_{trans} = -\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + N \ln V$$

Um von der Quaderform des angenommenen Volumens frei zu werden, kann man sich vorstellen, dass jedes beliebig geformte Volumen durch infinitesimale kubische Volumenelemente $dx dy dz$ angenähert wird. Die Integration der Schrödinger-Gleichung in einem beliebigen Volumen ist nicht grundsätzlich anders als jene, die in 2.6 hergeleitet wird.

2 Translationszustände: Probleme, Anwendungen

2.1 Zustandsgleichung eines Gases

2.1.1: Bestimmen Sie den Druck eines idealen Gases mit Hilfe der translativen Zustandssumme.

Vorbereitung:

Wir erinnern uns, dass (Kapitel 3 im StatManual)

$$F := U - TS \quad \text{mit} \quad dU = TdS - pdV \quad \Rightarrow$$

$$dF = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

Da dF ein totales Differential ist, heisst dieser Ausdruck auch

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT = -pdV - SdT \\ &\Rightarrow p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \end{aligned}$$

Lösung:

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad \text{mit (3.10)} \\ &= kT \frac{\partial}{\partial V} \left(-\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + N \ln V \right) \end{aligned}$$

Falls $N_a = \text{Avogadro's Konstante}$, ist $kN_a = R$; $N = nN_a$; $n = \text{Anzahl Mole}$
Ausführung der Differentiation betrifft nur den dritten Term in der Klammer, wodurch man erhält:

$$p = \frac{NkT}{V} = \frac{nN_a kT}{V} = \frac{nRT}{V} \quad \text{oder} \quad pV = nRT$$

also die *ideale Gasgleichung*, die nun als Zustandsgleichung *hergeleitet* worden ist.

2.1.2: Durch näherungsweise Einbezug attraktiver Wechselwirkungen und des Eigenvolumens der Moleküle kann man die folgende Zustandssumme des *realen* Gases herleiten:

$$Z_{trans}^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} (V - Nb)^N \exp \left(\frac{aN^2}{VkT} \right)$$

Bestimmen Sie auf die gleiche Weise wie in 2.1.1 die Zustandsgleichung und identifizieren Sie die Rolle der Konstanten a, b sowie der Terme der Zustandssumme rechts vom Ausdruck für das ideale Gas.

2.2 Anzahl der Translationszustände

Führen Sie das Programm ANZUST.MCD im Verzeichnis \MCD aus.

2.3 U und C_v für Translation allein

Wie gross ist die "innere" Energie U eines Mols eines idealen Gases (nur Translationsanteil)? Wie gross ist die molare spezifische Wärme bei konstantem Volumen?

Lösung: Mit (4.1) erhält man

$$U_{trans} = kNT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{v,T} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(-\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V \right)$$

$$= \frac{3kNT}{2} = \frac{3}{2} nRT \quad \text{wie beobachtet. Mit } N = nN_a$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} nR \quad \text{wie an einatomigen Gasen beobachtet}$$

2.4 Translationsentropie

Wie gross ist die Translationsentropie?

Lösung:

$$S_{trans} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left[kT \left(-\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V \right) \right]$$

$$= k \left[-\ln N! + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) + \frac{3N}{2} \ln T + \frac{3N}{2} + N \ln V \right]$$

Für $\ln N!$ leiten wir die für sehr grosse N gute Näherung von Stirling her:

$$\ln N! = \sum_{v=1}^N \ln v \approx \int_1^N \ln v dv = [v \ln v - v]_1^N = N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N$$

Damit wird

$$S_{trans} = k \left[-N \ln N + N + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + N \ln V \right]$$

Da ferner $N \ln V = N \ln \frac{Nk_v T}{p}$ mit $k_v = \frac{R_v}{N_a}$ $dim[R_v] = [cm^3 atm K^{-1} mol^{-1}]$

wird $S_{trans} = k \left[\frac{5N}{2} + N \ln \left(\frac{(2\pi mk)^{3/2} k_v T^{5/2}}{h^3 \cdot p} \right) \right]$ und da $kN = nR$

$$S_{trans} = nR \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{(2\pi mk)^{3/2} k_v T^{5/2}}{h^3 \cdot p} \right) \right] \quad (\text{Sackur und Tetrode 1912}).$$

Fasst man die Konstanten in geschweiften Klammern zusammen, so erhält man:

$$S_{trans} = nR \left(\frac{3}{2} \ln m + \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\left(\frac{2\pi k}{h^2 N_a} \right)^{3/2} \frac{R_v}{N_a} \right] \right\} \right)$$

Im Programm KONST.MCD werden diese und einige andere, immer wiederkehrende, Konstanten erklärt und für verschiedene Einheitensysteme numerisch angegeben.

Molare Translationsentropie (Konstanten in einem Term):

$$\underline{S}_{trans} = R \left(\frac{3}{2} \ln m + \frac{5}{2} \ln T - \ln p - 1.1648556 \right) \quad \dim[S] = \dim[R]$$

Molare Standard Translationsentropie: ideales Gas bei $p = 1 \text{ atm}$,

$$S_{trans}^0 = R \left(\frac{3}{2} \ln m + \frac{5}{2} \ln T - 1.1648556 \right).$$

Mit dieser Formel werden im Programm STRANS.MCD für alle Edelgase in einem Schritt die molaren Standardentropien bei sechs verschiedenen Temperaturen ausgerechnet und für einige Werte mit der Literatur verglichen.

2.5 Herleitung eines Integrals

Zu zeigen ist, dass

$$\int_0^{\infty} e^{-\gamma x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$$

Lösung:

Wir quadrieren:

$$A^2 = \int_0^{\infty} e^{-\gamma x^2} dx \int_0^{\infty} e^{-\gamma y^2} dy = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\gamma(x^2+y^2)} dx dy$$

Transformiere auf Polarkoordinaten:

$$r^2 = x^2 + y^2; \quad dx dy \rightarrow r dr d\phi;$$

bedenke, dass das Doppelintegral nur über den 1. Quadranten geht:

$$A^2 = \int_0^{\infty} e^{-\gamma r^2} r dr \int_0^{\pi/2} d\phi = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} e^{-\gamma r^2} r dr$$

Substituiere $t = r^2$; $dt = 2r dr$

$$A^2 = \frac{\pi}{4} \int_0^{\infty} e^{-\gamma t} dt = \frac{\pi}{4} \left[-\frac{1}{\gamma} e^{-\gamma t} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{4\gamma}; \quad \text{also} \quad A = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$$

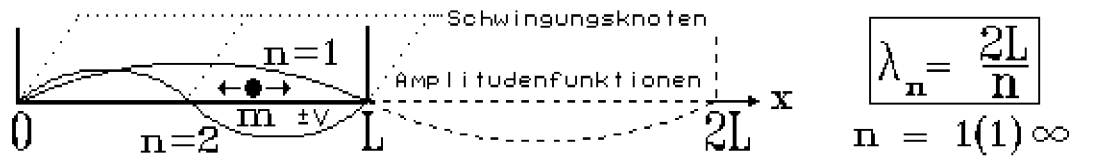
2.6 Zustände des Teilchens im Kastenpotential

Leiten Sie die stationären Zustände des Teilchens in einem linearen Kastenpotential her; verallgemeinern Sie die Resultate auf den 2-D und 3-D Fall.

Lösung: Lineares Kastenpotential:

Stationäre Materiewellen müssen bei $x=0$ und $x=L$ einen Knoten haben, da die Wände bei hinreichend tiefem Kasten für die Teilchen undurchlässig sind. Wir stellen hier eine anschauliche Herleitung mit Hilfe der Beziehung von DE BROGLIE vor, da die quantenmechanisch vollständige Behandlung in anderen Vorlesungen stattfindet.

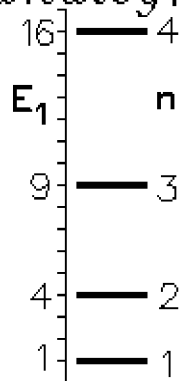
Saitenmodell einer eindimensionalen Materiewelle

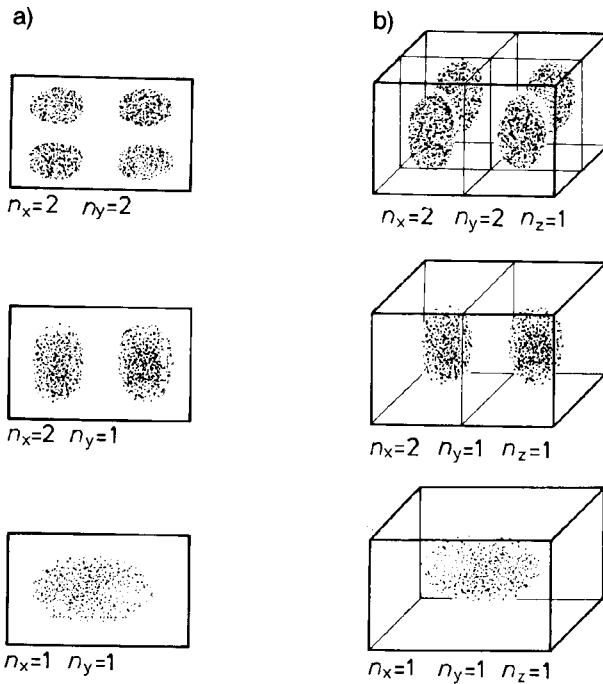


harmonische Grund- und Obertöne \rightarrow analog:

Teilchen im linearen Kasten hat $\lambda_n = \frac{2L}{n}$
 de Broglie Welle: $\frac{h\nu}{\lambda} = mv^2 \rightarrow mv = \frac{nh}{2L}$

$$E_n = \frac{m^2 v^2}{2m} = \frac{1}{2m} \frac{n^2 h^2}{4L^2} = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} = n^2 E_1$$





Beim zwei- und dreidimensionalen Kasten führt die analoge Herleitung zu unabhängigen Bewegungen in x,y bzw. in x,y,z (dies wird bei S.R. La-Paglia, Introductory Quantum Chemistry, Haper & Row, New York, 1971, p.75-76, streng bewiesen). Es gibt dann zwei bzw. drei Randbedingungen für die harmonischen Wellen, also zwei bzw. drei Quantenzahlen n_x, n_y bzw. n_x, n_y, n_z , was wir in 2.2 bereits benutzt hatten.- Bei nebenstehender Figur sind unter a) Wahrscheinlichkeitsdichten einiger Zustände für den 2-D, unter b) solche für einen 3-D-Kasten gezeichnet.

2.7 Verteilungsgesetz des Geschwindigkeits-Betrags

Wie lautet das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz in einem idealen Gas im thermischen Gleichgewicht?

Lösung:

Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit $w(u)du$ dafür, dass der Betrag der Geschwindigkeit eines Teilchens zwischen u und $u+du$ liegt? Da die Richtung von \vec{u} beliebig sein kann, gibt es viele Quantenzustände, für welche u innerhalb der genannten Grenzen liegt. Ihre Zahl sei pdu . Ist diese bekannt, so folgt für die gesuchte Wahrscheinlichkeit:

$$w(u)du = \frac{pdu}{Z_{tr}^1} \cdot e^{-mu^2/2kT} du$$

Nun ist aber

$$\epsilon(u) = \frac{mu^2}{2} = \frac{h^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right] \quad n_i = 1, 2, \dots$$

Diese Quantenzustände kann man sich als Punkte in einem dreidimensionalen rechtwinkligen Koordinatensystem ξ, η, ζ vorstellen mit

$$\xi = \frac{n_x}{L_x}; \quad \eta = \frac{n_y}{L_y}; \quad \zeta = \frac{n_z}{L_z}$$

Da die n_i ganzzahlig sind, so sind die Abstände benachbarter Punkte in diesem "Phasenraum"

in ξ -Richtung $\frac{1}{L_x}$, in η -Richtung $\frac{1}{L_y}$, in ζ -Richtung $\frac{1}{L_z}$,

weshalb auf das Volumen des Phasenraums

$$\frac{1}{L_x} \cdot \frac{1}{L_y} \cdot \frac{1}{L_z} = \frac{1}{V}$$

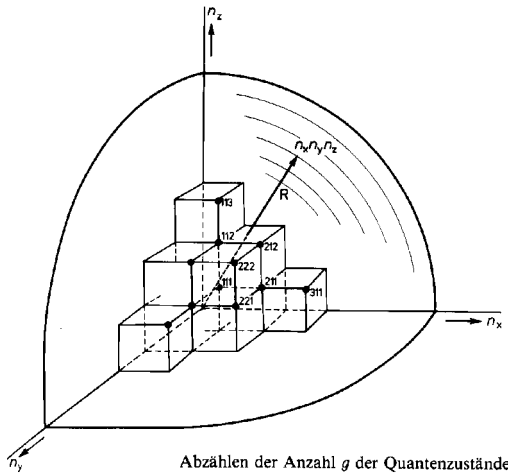
gerade *ein* Quantenzustand kommt.

Die Bildpunkte der Quantenzustände im Phasenraum, für welche der Betrag der Geschwindigkeit gerade u wäre, liegen auf einer Kugel mit dem Radius ρ vgl. Figur (in welcher R statt ρ ; n_x statt ξ ; n_y statt η ; n_z statt ζ):

$$\varepsilon(u) = \frac{mu^2}{2} = \frac{h^2}{8m} [\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2] = \frac{h^2}{8m} \rho^2$$

$$\rho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$$

und somit folgt der Kugelradius $\rho = \frac{2mu}{h}$.



Die Bildpunkte der Quantenzustände mit Geschwindigkeiten des Teilchens zwischen u und $u+du$ liegen im Volumen der Kugelschale:

$$4\pi\rho^2 d\rho = 4\pi \frac{4m^2 u^2}{h^2} \cdot \frac{2m}{h} du = 4\pi \frac{8m^3 u^2}{h^3} du$$

Weil aber nur positive Quantenzahlen vorkommen, entsprechen nur diejenigen Bildpunkte wirklichen Quantenzuständen, die sich im gezeichneten Oktant mit $\xi > 0, \eta > 0, \zeta > 0$ befinden; also ist die gesuchte Zahl von Quantenzuständen

$$p du = \left[\frac{1}{8} \cdot 4\pi \frac{8m^3 u^2 du}{h^3} \right] \left[\frac{1}{1/V} \right] = V \cdot \frac{4\pi m^3 u^2}{h^3} du$$

Die erste Klammer enthält das Volumen des Phasenraums, in dem die gesuchten Bildpunkte liegen; die zweite teilt dieses Volumen durch dasjenige, in dem *ein* Bildpunkt vorkommt. Daraus folgt jetzt mit der ersten Gleichung oben:

$$\begin{aligned}
 w(u)du &= \frac{1}{Z_{tr}^1} V \frac{4\pi m^3 u^2}{h^3} e^{-mu^2/2kT} du \\
 &= \frac{h^3}{(2\pi m kT)^{3/2} V} \cdot V \frac{4\pi m^3 u^2}{h^3} e^{-mu^2/2kT} du \\
 w(u)du &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} u^2 e^{-mu^2/2kT} du
 \end{aligned}$$

das **Maxwell'sche Verteilungsgesetz** für den *Betrag der Geschwindigkeit* in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Zeichnen Sie diese Funktion mit dem Programm MAX.MCD für verschiedene Massen und Temperaturen auf, z.B. für Argon und den Temperaturbereich $300 \leq T \leq 2200$ K.

Kenngrossen:

Häufigste Geschwindigkeit: Maximum von $w(u)$, also $dw/du = 0$:

$$u_h = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Mittlere Geschwindigkeit:

$$\langle u \rangle = \int_{u=0}^{\infty} u \cdot w(u) du = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Mittleres Geschwindigkeitsquadrat:

$$\langle u^2 \rangle = \int_{u=0}^{\infty} u^2 \cdot w(u) du = \frac{3kT}{m}$$

Diese drei Kenngrossen sind in eine der erzeugten Verteilungskurven einzutragen.

Der Beitrag der Translationsenergie zur inneren Energie U ist

$$U = N \frac{m \langle u^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} N k T$$

$$\text{und für 1 mol : } \underline{U} = \frac{3}{2} R T$$

in Übereinstimmung mit der Beobachtung und dem Resultat bei direkter Anwendung der Zustandssumme, siehe 2.3.

2.8 Verteilungsgesetz der Geschwindigkeit

Maxwell's Verteilungsgesetz für die Geschwindigkeit eines idealen Gasmoleküls: Wir betrachten jetzt eine andere fundamentale Verteilung, die in den Lehrbüchern selten gezeigt wird, obwohl sie einfacher und mindestens so interessant ist wie die vorhergehende. Wie sind die *Komponenten* der *Geschwindigkeitsvektoren* verteilt ?

Der Mittelwert jeder Vektorgrösse eines Gasteilchens kann natürlich Null gesetzt

werden durch Subtrahieren des entsprechenden Werts für den Schwerpunkt des Systems. Daraus folgt, dass der Mittelwert jeder Geschwindigkeitskomponente v_x, v_y, v_z einzeln verschwindet und dass im kräftefreien Raum die Verteilung um den Nullpunkt symmetrisch sein muss. Äquivalent dazu ist die Aussage, die Verteilung sei unabhängig vom Radiusvektor. Man sieht leicht ein, dass von der vorhergehenden Herleitung alles gültig bleibt mit Ausnahme der Integration über die Kugel $4\pi u^2$. Somit wird das Verteilungsgesetz:

$$\Phi(\vec{v})d\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} d\vec{v}$$

Für eine einzelne Komponente können wir dies leicht nach der folgenden Formel aufzeichnen:

$$\Phi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} \quad \text{und ebenso für } v_y, v_z$$

also die *Gauss'sche Glockenkurve*. Der wahrscheinlichste Wert für jede Geschwindigkeitskomponente ist Null. Nach der Verteilungsfunktion für den *Betrag* der Geschwindigkeit ist es jedoch beliebig unwahrscheinlich, dass der Wert Null bei endlicher Temperatur vorkommt. Daraus müssen wir folgern, dass der Fall, bei dem alle drei Geschwindigkeitskomponenten gleichzeitig präzise Null sind, nicht vorkommt. Zeichnen Sie auch diese Gauss'sche Fehlerfunktion für einige Temperaturen auf. Wie gross ist die Halbwertsbreite der Verteilungen und deren Temperaturabhängigkeit? Wie heisst diese Grösse in der Fehlerrechnung?

Die nächste Frage, die man hier anknüpfen könnte, betrifft die Veränderung der Verteilung durch ein äusseres Kraftfeld, z.B. ein Gravitationsfeld in z-Richtung. Die mathematische Behandlung dieses Problems ist in der Literatur, Kapitel 8, nachzuschauen. Sie wird im Programmpaket GASSIM des Autors demonstriert und erklärt. Die modellierte *barometrische Verteilung* in einer isothermen Atmosphäre ist die *Projektion der Boltzmann-Verteilung der Translation auf die z-Achse*. Da ein Exponentialgesetz der Form

$$N(z) = N(0)e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

herauskommt und mit dem barometrischen Höhenmesser auch bestätigt werden kann, ist dies die einfachste Erlebnismöglichkeit der Boltzmann-Verteilung!

Die wirkliche Atmosphäre ist freilich näherungsweise adiabatisch, weshalb sie mit zunehmender Höhe (in der Troposphäre) kälter wird. Die Wettererscheinungen sorgen aber dafür, dass gelegentlich bis über 3000 m hinauf nahezu gleiche Temperatur herrscht. Ferner lässt sich die barometrische Ablesung natürlich mit der Gleichung des Idealen Gases leicht auf die gleiche Referenztemperatur umrechnen, wodurch das eben gegebene Gesetz unter der Annahme der Isothermie verifiziert werden kann.

Inhaltsverzeichnis

1	Rotation von Molekülen; Rotationsenergie	1
2	Rotationszustände: Probleme, Anwendungen	3
2.1	Die drei äquivalenten Rotationsachsen von CX_4	3
2.2	Die drei verschiedenen Hauptachsen von H_2O	3
2.3	Das Trägheitsmoment des HCl Moleküls	3
2.4	NH_3 , ein symmetrischer Kreisel	4
2.5	Rotationsentropie des gasförmigen H_2O	4
2.6	Das Rotationsspektrum von HCl	4
2.7	Herleitung der Hochtemperatur-Rotationszustandssumme	5
2.8	Grosse Rotationskonstante: Aufsummieren der Zustandssumme ...	5
2.9	Die Herleitung der quantenmechanischen Rotationszustände	8

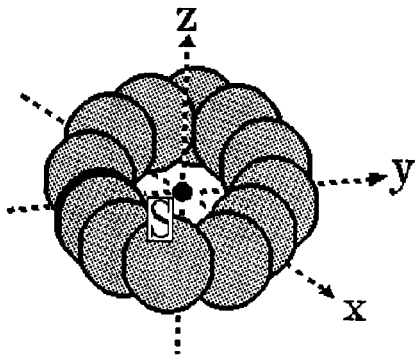
1 Rotation von Molekülen; Rotationsenergie

Beobachtung: Mikrowellenspektrum (Gas): Reine Rotation (Dipolmoleküle)
 Ramanspektren (Gas): Reine Rotation (ohne Dipol)
 Raman-, Infrarotspektren: Rotation-Schwingung
 Elektronenspektren (Gas): Rovibronische Übergänge
 Spezifische Wärme: Rotationsanteil

Information: Hauptträgheitsmomente → Massenverteilung im Molekül → sehr genaue Strukturparameter

Beschreibung:

Hauptträgheitsmomente und Rotationsachsen (Hauptachsen):



Rotationsachsen x,y,z (max. drei Freiheitsgrade)

S Schwerpunkt, Koordinaten aus der Bedingung

$$\sum_i m_i x_i = \sum_i m_i y_i = \sum_i m_i z_i = 0$$

(die Summe aller Drehmomente verschwindet)

Hauptträgheitsmomente I_{xx} , I_{yy} , I_{zz} mit

$$I_{xx} = \sum_i m_i r_x^2 \text{ etc.}$$

wobei r_x Abstand der Masse m_i von der x-Achse etc. Die Hauptträgheitsmomente sind durch eine Hauptachsentransformation (sic!) so gewählt worden, dass Mischprodukte der Koordinatenachsen verschwinden, z.B. $I_{xy} = 0$ etc.

Molekulare Rotatoren:

asymmetrischer Kreisel:	$I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$	Beispiel
symmetrischer Kreisel:	$I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}$	H_2O
linearer Rotor :	$I_{xx} = I_{yy}; I_{zz} = 0$	NH_3
sphärischer Kreisel :	$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$	CO_2
		CH_4

Energie der Rotation: Starre Rotatoren: Nur kinetische Energie!

Klassisch (1 Achse) :

$$\varepsilon = \frac{m}{2} u^2 = \frac{m}{2} (r\omega)^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

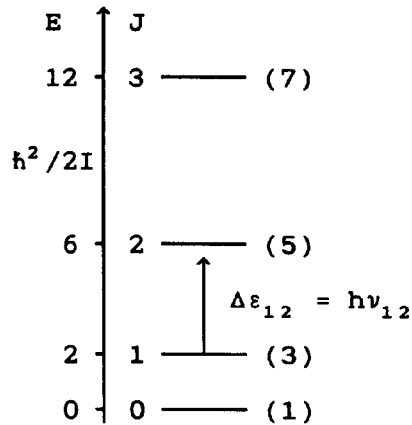
$\omega = 2\pi\nu$ Kreisfrequenz, beliebige Werte

Quantenmechanisch: Periodische Bewegung → Rotationsquanten

$$\varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \text{ mit } J = 0, 1, 2, \dots \text{ Rotationsquantenzahl}$$

Multiplizität jedes Quantenzustands: $2J+1$ (wie atomare s,p,d,f,g...Zustände, welche je $2l+1$ Drehimpulseigenzustände = Rotationszustände des Elektrons um den schweren Kern symbolisieren. Die J-Quantenzahl entspricht der l-Quantenzahl).

Rotationsniveaus:



() Multiplizität

Rotationsübergänge:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = \frac{\hbar^2}{2I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)]$$

$$= \frac{\hbar^2}{I} (J+1) = h\nu$$

$$\nu = \frac{\hbar}{2\pi I} (J+1) \quad [\text{Hz}] = 2B(J+1) \quad [\text{cm}^{-1}]$$

B Rotationskonstante $\text{dim}[\text{cm}^{-1}]$

Rotationszustandssumme:

linearer Rotor: (Herleitung in 2.7)

$$Z_{\text{rot}} = \sum_0^\infty (2J+1) e^{-\varepsilon_J/kT} \approx \frac{2IkT}{\hbar^2 \sigma} \quad (T > 80K)$$

σ Symmetriezahl

Z_{rot} für den asymmetrischen Kreisel:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{2}{\hbar^3 \sigma} (2\pi I_{xx} I_{yy} I_{zz})^{1/2} (kT)^{3/2} \quad (T > 50K)$$

mit den Rotationskonstanten $A, B, C \text{ dim}[\text{cm}^{-1}]$ je für die drei Hauptachsen. Mit diesen erhält man den äquivalenten Ausdruck:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{kT}{hc} \right)^{3/2} (\pi/ABC)^{1/2} \quad \text{mit } k/hc = 1/1.4387686 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$$

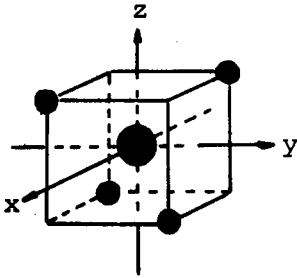
$\sigma = \text{Symmetriezahl}$ ist die Anzahl der nicht unterscheidbaren Stellungen, in welche ein Molekül durch starre Rotationen gebracht werden kann. Bei einem homonuklearen zweiatomigen Molekül ist $\sigma = 2$, weil das Molekül von seiner um 180° gedrehten Kopie nicht unterschieden werden kann. Bei einem heteroatomaren zweiatomigen Molekül ist $\sigma = 1$. Etwas schwieriger sind die Symmetriezahlen polyatomarer Moleküle zu bestimmen. Sie hängen von den Symmetrieelementen der starren Punktgruppe ab. In den $\mathbf{C}_{n(\text{hv})}$ Gruppen ist $\sigma = n$. In den $\mathbf{D}_{n(\text{dh})}$ -Gruppen ist $\sigma = 2 \cdot n$, bei $\mathbf{T}_{(\text{d})}$ $\sigma = 12$ (jede der vier Ecken des Tetraeders kann einmal oben, und dann jede der drei Kanten einmal vorne sein = 12 nicht unterscheidbare Stellungen); analog ist bei \mathbf{O}_h $\sigma = 24$. Division durch diese Zahlen muss aus dem gleichen Grund eingeführt werden wie bei der Translationszustandssumme Division durch $N!$. Die durch Symmetrieeoperationen verknüpften Stellungen der Moleküle sind nicht unterscheidbar, sodass die dadurch erzeugten Mikrozustände nur als *ein* Makrozustand = Konfiguration zählen.

2 Rotationszustände: Probleme, Anwendungen

2.1 Die drei äquivalenten Rotationsachsen von CX_4

Zeichnen Sie die drei äquivalenten Rotationsachsen des sphärischen Kreisels CX_4 in das Molekülgerüst ein.

Lösung: CX_4 :



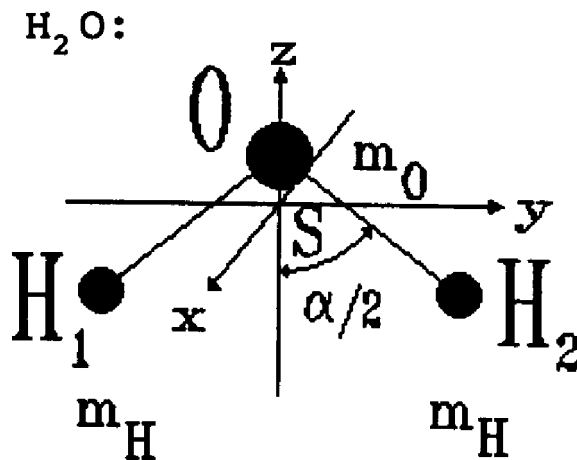
x, y, z sind die drei äquivalenten C_2 -Achsen. Der Schwerpunkt liegt im Zentrum des Kubus.

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$$

2.2 Die drei verschiedenen Hauptachsen von H_2O

Zeichnen Sie die drei verschiedenen Hauptachsen in das Gerüst des H_2O -Moleküls ein und bestimmen Sie die drei Hauptträgheitsmomente.

Lösung: $d_{OH} = 95.84 \text{ pm}$;
 $\angle HOH = 104.45^\circ$;
 C_{2v} Molekül;
 Ebene (y, z)



Die Rechnung wird mit allen Einzelheiten im MathCad-Programm IN-ERTH2O.MCD vorgeführt.

2.3 Das Trägheitsmoment des HCl Moleküls

Führen Sie das analoge Programm INERTHCl.MCD aus.

2.4 NH₃, ein symmetrischer Kreisel

Zeigen Sie, dass NH₃ ein symmetrischer Kreisel ist.

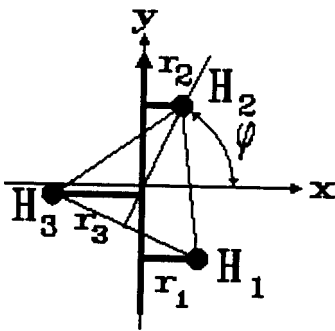
Lösung:

Zu beweisen: $I_{xx} = I_{yy} (\neq I_{zz})$; wir wählen die C₃-Achse als z-Achse. Der Schwerpunkt liegt wegen der C_{3v}-Symmetrie auf der z-Achse. Der NH₃-Kreisel ist symmetrisch, wenn eine Rotationsachse senkrecht zu z unabhängig von deren Lage über dem Dreieck der drei H-Atome immer das gleiche Trägheitsmoment ergibt.

Zur folgenden Figur: Die Rotationsachse geht durch den Schwerpunkt, der oberhalb der gezeichneten x,y-Ebene liegen soll. Der senkrechte Abstand der H₁, H₂, H₃ zur gewählten Drehachse ist je gleich gross. Wir müssen deshalb nur die Projektionen der Abstände zur Achse in der x,y-Ebene, also r₁, r₂, r₃ betrachten.

Zu beweisen: $r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 \neq f(\phi)$

Anfangskoordinaten mit $\phi = 0$:



	x	y
H ₃	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	0.5
H ₂	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	0.5
H ₁	0	-1

Statt die Achse zu drehen, bewegen wir das Polygon um die z-Achse und halten die senkrechte Projektion der Drehachse z.B. auf der y-Achse fixiert. Die Summe der Quadrate der x-Koordinaten muss dann vom Drehwinkel unabhängig sein, damit der Kreisel symmetrisch ist. Das MathCad-Programm SYMTOP.MCD erledigt diese Aufgabe gerade für alle regulären Polygone, also alle molekularen Symmetriegruppen C_{n(vh)}, D_{n(dh)}.

Die Symmetriegruppen mit n = 1,2 geben asymmetrische, z.B. H₂O, C₂H₄, alle n > 2 symmetrische Kreisel.

2.5 Rotationsentropie des gasförmigen H₂O

Im Programm ROTH2O.MCD werden alle erforderlichen Rechenschritte gezeigt.

2.6 Das Rotationsspektrum von HCl

Dieses wird mit dem Programm ROTHCl.MCD berechnet.

2.7 Herleitung der Hochtemperatur-Rotationszustandssumme

Versuchen Sie, die Hochtemperatur-Rotationszustandssumme herzuleiten.

Lösung:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-BJ(J+1)hc/kT}$$

Für grosse J wird J als kontinuierliche Variable angesehen und die Summe durch ein Integral ersetzt:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)b} dJ \quad b := \frac{Bhc}{kT} = \frac{\Theta_r}{T}$$

Substituiere $z = J(J+1)$ $dz = (J+1)dJ + JdJ = (2J+1)dJ$

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} e^{-bz} dz = \frac{1}{b\sigma} \Rightarrow Z_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma Bhc} = \frac{1}{\sigma} \frac{2IkT}{\hbar^2}$$

Die folgenden MathCad-Programme zeigen verschiedene Systeme und erlauben es, u.a. die Qualität der Rotationszustandssumme durch Integration mit jener durch korrekte Summenbildung zu vergleichen:

HTROTHCL.MCD HTROF2C.MCD HTROTI2.MCD
HTROHCIC.MCD HTROTCI2.MCD

Die Integralform kann durch eine einfache additive Konstante auch bei tiefen Temperaturen in praktisch völlige Übereinstimmung mit der exakten Form gebracht werden. Wenn man die Zustandssumme mit dem Computer erzeugt, ist es natürlich belanglos, ob man aufsummiert oder die fertige Integrallösung (die klassische Lösung) einsetzt.

Am Schluss des Programms HTROHCIC.MCD und anderer wird die Populationsmatrix der Rotationszustände als Funktion der Temperatur dreidimensional dargestellt. Die Summe der Ordinaten über jeden Schnitt in J-Richtung ist die Zustandssumme bei der betreffenden Temperatur, wie man durch Vergleich mit ROTHCL.MCD sieht.

2.8 Grosse Rotationskonstante: Aufsummieren der Zustandssumme

Wenn B, die Rotationskonstante, gross ist (kleines I), werden die Rotationsquanten gross, so dass die Rotationswärme selbst bei 300 K evt. noch nicht voll "angeregt" ist. Gleichverteilung ist erreicht, wenn für ein nicht lineares Molekül $C_r = (3/2)R$, für ein lineares $C_r = R$ gemessen wird.

Abweichungen von diesem Wert sind vor allem für H_2 , D_2 und HD beobachtet worden. Bestimmen Sie die Rotationszustandssumme für H_2 durch direkte Summierung der Terme für Temperaturen bis etwa 300 K. Bestimmen Sie die spezifische Wärme, innere Energie, Entropie und freie Energie für die Rotation.

Lösung:

Mit der Rotationszustandssumme

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \sum_0^{\infty} (2J + 1) e^{-J(J+1) \cdot \Theta/T}$$

wird für H₂-Moleküle die im MathCad Programm CPH2.MCD gezeigte Rechnung durchgeführt. Die Rotationskonstante B₀ stammt aus den Tabellen der schon mehrfach zitierten Publikation von Huber und Herzberg (1979)

Da für H₂ σ = 2 gilt, ist nur jedes zweite Rotationsniveau erlaubt. Frage:

Ist die Reihe J = 0,2,4,6 ... oder J = 1,3,5,7 ... besetzt? Beide! aber...

Die Wellenfunktionen für die Rotationszustände des zweiatomigen homonuklearen Moleküls sind für J = gerade symmetrisch, für J = ungerade antisymmetrisch (wie atomare Zustände mit l = gerade, ungerade). Da das Proton den Kernspin 1/2 ħ hat, ist es ein Fermi-Dirac-Teilchen (wie das Elektron). Seine Kern-Wellenfunktion: ψ = ψ_{rot}ψ_{Kern} muss deshalb antisymmetrisch sein.

	ψ _{rot}	ψ _{Kernspin}	ψ _{tot}	Gewicht
para -H ₂	symm.	antisymm. (↑↓ - ↓↑)	antisymm.	1
ortho-H ₂	antisymm.	↑↑ symm. (↑↓ + ↓↑) ↓↓	antisymm.	3

Es gibt deshalb zwei Modifikationen des Wasserstoffs, die weder durch Stoss noch durch optische Anregung (d.h. elektrische Dipolübergänge) ineinander überführbar sind. Die eine besetzt nur die ungeradzahigen Rotationszustände (ortho-H₂), die andere nur die geradzahigen (para-H₂). Der Hochtemperaturwasserstoff (Rotationsenergie voll angeregt) besteht zu 1/4 aus p-H₂ und 3/4 o-H₂ gemäss den Quanten-Gewichten. Die beiden Zustandssummen sind verschieden.

$$\begin{array}{l}
 \text{p-H}_2: Z_{\text{rot}} = 1 + 5 \exp(-6\Theta/T) + 9 \exp(-20\Theta/T) + 13 \exp(-42\Theta/T) \dots \\
 \quad \quad \quad J \quad \quad 0 \quad \quad 2 \quad \quad \quad 4 \quad \quad \quad 6 \quad \quad \quad \dots \\
 \text{o-H}_2: Z_{\text{rot}} = 3 + 7 \exp(-10\Theta/T) + 11 \exp(-28\Theta/T) + 15 \exp(-54\Theta/T) \dots \\
 \quad \quad \quad J \quad \quad 1 \quad \quad 3 \quad \quad \quad 5 \quad \quad \quad 7 \quad \quad \quad \dots
 \end{array}$$

Die Exponenten der ortho-Reihe sind absolut um 2Θ grösser als aus J(J+1)Θ folgt, weil der Energienullpunkt für o-H₂ auf J=1 zu beziehen ist.

1) Das Rechenprogramm CPH2.MCD summiert diese Terme für p-H₂, o-H₂ und gewöhnlichen H₂ (1/4 p-H₂ + 3/4 o-H₂). Es wird anschliessend die spezifische Wärme C_{rot} für fünf Fälle berechnet und gegen T aufgetragen. Alle diese Werte konvergieren gegen die Hochtemperaturgrenze von R (für zwei Rotationsfreiheitsgrade des linearen Moleküls), welche bei 320 K noch nicht ganz erreicht ist. Die fünf Kurven werden in CPH2.MCD mit Symbolen benannt, die folgende Bedeutung haben:

a) Kurve "Cpg" mit höchstem Maximum bei ca. 50 K: Spezifische Rotationswärme

("Rotationswärme") der sich bei jeder Temperatur einstellenden Gleichgewichtsmischung von o-/p-H₂. Das hohe Maximum wird durch die bei 50 K am stärksten erfolgende Umwandlung von p- nach o-H₂ und die damit verbundene Wärmeaufnahme erzeugt, welche mit den Funktionen δ_e und z berechnet wird. Diese Kurve ist beobachtbar, wenn der Gasmischung ein Katalysator für die o-/p-Umwandlung zugesetzt wird.

b) Doppelkurve, die untere "Cpc" mit Messpunkten von Clusius & Hiller: Rotationswärme von para-H₂ allein, der an der Gleichgewichtseinstellung durch peinliche Entfernung aller Katalysatoren (Quartzwände ohne paramagnetische Verunreinigungen!) gehindert wird. Weil dies praktisch nicht vollständig gelingt ("dangling bonds" an der Oberfläche), hatten Clusius & Hiller nur einen ca. 95 %igen p-H₂ zur Verfügung. Die obere Kurve "Cpp" ist für 100 %, die untere "Cpc" für 95% berechnet.

c) Die nächste Kurve "Cpm" entspricht der Rotationswärme für die Gleichgewichtshochtemperaturmischung 1:3 von p-/o-H₂. Auch diese Kurve kann man experimentell ermitteln, wenn man den gewöhnlichen Wasserstoff aus der Bombe unter Vermeidung der o-/p-Umwandlung im Kalorimeter misst.

d) "Cpo": Rotationswärme von reinem o-H₂. Diese Kurve lässt sich nicht messen, weil es keine Bedingungen gibt, bei denen man reinen o-H₂ machen kann. Sie lässt sich aber dadurch errechnen, dass man aus der experimentell bestimmten Kurve "Cpm" 1/4 der experimentellen Werte "Cpp" mit 100 % p-H₂ bei jeder Temperatur subtrahiert.

Analoge Messungen sind an H₂ (Proton: Fermion), D₂ (Deuteron: Boson, mit CPD2.MCD nachvollziehbar) und T₂ (Triton: Fermion, mit CPT2.MCD zu berechnen) ausgeführt und in bester Übereinstimmung mit der Theorie gefunden worden. Für die richtige Voraussage dieser Sachverhalte mit Hilfe der von ihm erfundenen Quantenmechanik hat 1932 WERNER HEISENBERG den Nobelpreis bekommen! Das ganz andere Ergebnis für das Boson D, das Sie mit CPD2.MCD erhalten, zeigt den Unterschied zu den Fermionen H und T.

Es ist ferner CPN2.MCD interessant, weil die viel grössere Masse des Stickstoffatoms die durch die ortho- und para-Stickstoff Modifikationen ausgelösten Phänomene in die untersten 20 K verschiebt, wo sie schwierig zu beobachten sind.

Das Programm VP_OH2EX.MCD zeigt das Verhältnis von o-H₂/p-H₂ im Gleichgewicht als Funktion der Temperatur. Das Gleichgewicht zwischen den ortho-/para-Modifikationen lässt sich unter hohem Druck (A. EUCKEN) oder mit Hilfe der paramagnetischen Zentren in Aktivkohle (K.F. BONHOEFFER UND P. HARTECK) katalytisch einstellen. Daher ist die in diesem Programm berechnete Kurve auch gemessen worden. Weil die spezifische Wärme von p-H₂ in der Nähe von 160 K fast 4 mal grösser ist als jene von o-H₂ kann man die Anteile dieser beiden Modifikationen leicht durch Wärmeleitung (proportional Cp!) im Gas bestimmen. Fast reinen p-H₂ gewinnt man durch Adsorption von Wasserstoff unterhalb 20 K an Aktivkohle. Nach dem Desorbieren hat man reines p-H₂-Gas,

das lange haltbar ist, wenn man den Kontakt mit paramagnetischen Zentren (freie Radikale) vermeidet. Mit Hilfe von magnetischer Dipolstrahlung kann man die Kernspins umklappen, wodurch sich das o-/p-Gleichgewicht ebenfalls einstellt.

2) Die Rechenprogramme ROTEL.PAS und ROTX2.PAS summieren die Terme für p-H₂, o-H₂, gewöhnlichen H₂ (1/4 p-H₂ + 3/4 o-H₂) und für ein "H₂"-Molekül", das alle Rotationszustände besetzen würde. Die Summe wird abgebrochen, wenn der nächste Term <10⁻⁶ ist. Man wählt das Intervall der reduzierten Temperatur T'=Θ/T, z.B. zwischen 0.1 und 2, was bei H₂, bei dem T'=87.55/T ist, 875.5 > T > 43.77 K entspricht. Es wird anschliessend die spezifische Wärme C_{rot}/R, die innere Energie (U_{rot}-E₀)/RT, die Entropie S_{rot}/R und die freie Energie (F_{rot}-E₀)/RT graphisch dargestellt. ROTEL benutzt die reduzierte, ROTX2 die normale Temperaturskala. Versuchen Sie, die Daten zu deuten.

ROTX2 erlaubt auch, für andere zweiatomige Moleküle den Rotationsanteil der thermodynamischen Funktionen zu berechnen. Was ist wohl vorzukehren für HD (C_{∞v}-Molekül, σ = 1), für ¹⁴N₂ (D_{∞h}-Molekül, σ = 2, aber Kernspin 1, also Bose-Einstein-Teilchen) und für ¹⁶O₂ (D_{∞h}, Boson, Kernspin = 0)?

2.9 Die Herleitung der quantenmechanischen Rotationszustände

Die Herleitung der quantenmechanischen Rotationszustände lässt sich mit dem linearen Kastenmodell leicht verständlich machen. Man muss den Kasten zu einem geschlossenen Ring verbiegen und die stationären DE BROGLIE-Wellen des Teilchens aufsuchen, das sich auf dem Ring bewegt.

Lösung:

Das zweiatomige Molekül bewegt sich als reduzierter Massenpunkt, Masse μ, mit Abstand d um die x- oder y-Achse (s. 2.3) in der y,z- oder x,z-Ebene auf einem Kreis. Stationäre DE BROGLIE-Wellen auf dem Kreisumfang müssen der Bedingung genügen:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\mu u} = \frac{h}{\mu d \omega} = \frac{2\pi d}{l} \quad \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (0 \text{ erlaubt !})$$

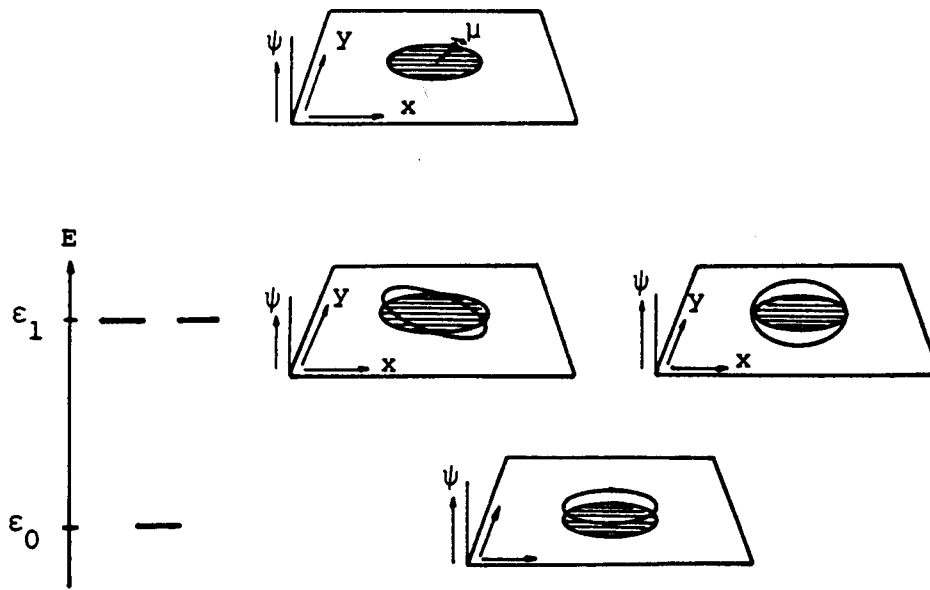
Somit
$$\omega_l = l \frac{\hbar}{\mu d^2} = l \frac{\hbar}{I}$$

und
$$\epsilon_l = \frac{m}{2} \mu^2 = \frac{I}{2} \omega^2 = \frac{\hbar^2}{2I} l^2 \quad \text{wie auf ROTATION-1}$$

Für den räumlichen Rotator wird $\ell = J(J+1)$, J = 0, 1, 2, ... und der Entartungsgrad (Multiplizität) wird statt 2 für l > 0 2J+1. Die Formeln auf ROTATION-1.2 werden durch direkte Lösung der Schrödingergleichung erhalten (siehe jedes Buch über Quantenchemie).

Das Teilchen auf der Kreisbahn ist auch ein interessantes Modell für Elektronen,

ANHANG Rotation 9



die sich in p,d,f...-Zuständen zweiatomiger Moleküle frei um die Bindungsachse drehen können oder für die " π "...-Elektronenzustände von ebenen konjugierten Ringen, bei denen die Elektronen ~frei umlaufen (Abschirmung der Kernspins durch den Ringstrom-Effekt in der Kernresonanz-Spektroskopie, z.B. bei Benzen).

Inhaltsverzeichnis

1 Schwingung von Molekülen und Kristall-Gittern	1
2 Schwingungszustände: Probleme, Anwendungen	3
2.1 Die vibratorische Zustandssumme	3
2.2 Energiebetrag für einen Schwingungsübergang	3
2.3 Wirkliche Potentialkurven	4
2.4 Kopplung von Schwingung und Rotation	4
2.5 Vibratorische Zustandssumme bei festen Körpern	6
2.6 Vibratorische Zustandssumme: Harmonische Näherung	8
2.7 Dissoziationsenergie von $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	9
2.8 Vibratorische Nullpunktsenergie	9

1 Schwingung von Molekülen und Kristall-Gittern

Beobachtung: Schwingungs-Rotationsspektroskopie im Infrarot und mit Raman-Effekt

Rovibronische (= Rotations-Vibrations-Elektronen) Spektren im Ultraviolett und sichtbaren Bereich

Schwingungsspektren von Molekülonen in der Photoelektronenspektroskopie

Phononen-Spektren in Festkörpern

Spezifische Wärme von Festkörpern und Gasen

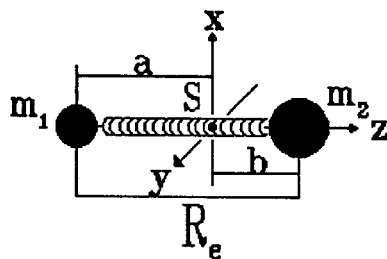
Ausdehnung beim Erwärmen

Schallfortpflanzung

Information: Symmetrie von Molekülen; Identifizierung anhand von Teiloszillatoren (Gruppenschwingungen)

Beschreibung:

Klassisch:



S Schwerpunkt

$R_e = a + b$: "vibratorischer"

Gleichgewichtsabstand

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{reduzierte Masse}$$

z Molekülachse

Kinetische und potentielle Energie!

Hooke's Kraftgesetz:

$$\vec{F} = -f(\overline{R - R_e}) = -f\vec{q} : \quad \text{Harmonischer Oszillator}$$

f Federkonstante $R - R_e$ Auslenkung vom Gleichgewichtsabstand

Potentielle Energie : $V = - \int_0^q -f\vec{q} d\vec{q} = +f \left[\frac{q^2}{2} \right]_0^q = f \frac{q^2}{2} \quad (\text{Parabel!})$

Kraft $F = -f\vec{q} = \mu \frac{d^2 \vec{q}}{dt^2}$: Lösung: Frequenz ν des Oszillators beliebig

$$q = A \cos(2\pi\nu t + \delta) \Rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

Quantenmechanisch: Diskrete Schwingungsniveaus

$$\epsilon_\nu = \hbar \sqrt{\frac{f}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad \text{Vibrationsquantenzahl}$$

Schwingungs-Zustandssumme: (Herleitung in 2.1 und 2.6)

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-h\nu(v+1/2)/kT} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad \Theta_{\text{vib}} := \frac{h\nu}{k} \quad \text{Vibrationstemperatur}$$

Für mehratomige Moleküle mit N Atomen: $3N-6$ oder $3N-5$ (lineare Moleküle) Schwingungsfreiheitsgrade, die als Normalschwingungen ihre eigene Frequenz haben:

$$Z_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} Z_{i,\text{vib}} \quad Z_{i,\text{vib}} = \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}$$

Der Energienullpunkt der so formulierten Z_{vib} bezieht sich auf den Grund der Potentialkurve, entsprechend dem für Z_{el} gewählten Nullpunkt.

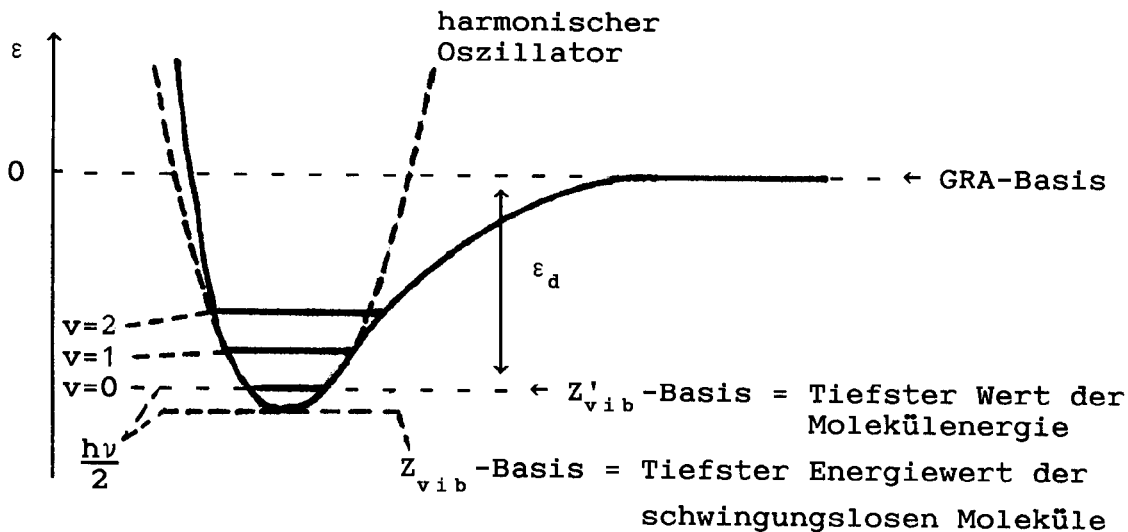
Wenn man den tiefsten Vibrationszustand $\epsilon_0 = h\nu/2$ als Nullpunkt wählt, so wird

$$Z'_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \right)$$

Man kann auch den Grundzustand der getrennten, ruhenden Atome (**GRA**-Basis) als Energienullpunkt wählen, was bei der Beschreibung der Molekülstabilität üblich ist. Ist ϵ_d die Dissoziationsenergie, so wird

$$\tilde{Z}_{\text{vib}} = Z'_{\text{vib}} \cdot e^{+\epsilon_d/kT}$$

die auf diesen Nullpunkt bezogene Zustandssumme.



Die ausgezogene Kurve entspricht einer wirklichen Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls. Nur in der Nähe des Minimums wird der Verlauf durch den gestrichelt gezeichneten harmonischen Oszillator angenähert. Die ausgezogene Kurve gilt also für den anharmonischen Oszillator (siehe 2.3).

2 Schwingungszustände: Probleme, Anwendungen

2.1 Die vibratorische Zustandssumme

Leiten Sie die vibratorische Zustandssumme her (unendliche geometrische Reihe) für Z , Z' , und \tilde{Z} .

Lösung:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-h\nu(v+1/2)/kT} = e^{-h\nu/2kT} + e^{-3h\nu/2kT} + e^{-5h\nu/2kT} \dots \\ &= e^{-h\nu/2kT} (1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + e^{-3h\nu/kT} \dots) \\ &= e^{-u/2} (1 + e^{-u} + e^{-2u} + e^{-3u} \dots) \quad u := h\nu/kT \\ \Sigma' &= 1 + e^{-u} + e^{-2u} + e^{-3u} \dots 0 \\ e^{-u} \Sigma' &= e^{-u} + e^{-2u} + e^{-3u} \dots 0 \\ \Sigma' - e^{-u} \Sigma' &= 1 = \Sigma' (1 - e^{-u}) \Rightarrow \Sigma' = \frac{1}{1 - e^{-u}} \end{aligned}$$

(Summe einer absteigenden, nichtabbrechenden geometrischen Reihe mit Quotient $e^{-u} < 1$)

$$\begin{aligned} Z &= \frac{e^{-u/2}}{1 - e^{-u}} & Z' &= \frac{1}{1 - e^{-u}} \\ \tilde{Z} &= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(\epsilon_d + v h\nu)/kT} = e^{+\epsilon_d/kT} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v h\nu/kT} = Z' e^{\epsilon_d/kT} \end{aligned}$$

2.2 Energiebetrag für einen Schwingungsübergang

Wie gross ist der Energiebetrag für einen Schwingungsübergang? Beispiel N_2 : $f = 22.7$ [Newton m^{-1}] von $v=0$ nach $v=1$; Spektralgebiet?

Lösung:

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon &= \frac{3}{2} h\nu - \frac{1}{2} h\nu = h\nu \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{22.7 \cdot 10^5}{1.163 \cdot 10^{-23}}} \quad \mu_{N_2} = \frac{14.0067}{2 \cdot 6.02204 \cdot 10^{23}} = 1.163 \cdot 10^{-23} \\ &= 7.031 \cdot 10^{13} \text{ [Hz]} \quad \Rightarrow \quad \lambda = 4.264 \cdot 10^{-4} \text{ [cm]} = 4.26 \text{ [\mu m]} \\ & \quad \tilde{\nu} = 2345 \text{ [cm}^{-1}] \end{aligned}$$

Diese Frequenz liegt im Infrarot. N_2 hat aber, wie jedes homonukleare zweiatomige Molekül, kein Dipolmoment. Deshalb ist die Schwingung nur im Raman- oder Elektronen-Spektrum beobachtbar.

2.3 Wirkliche Potentialkurven

Wirkliche Potentialkurven, d.h. $V(R)$ wo R Bindungsabstand zweier Atome, verlaufen nur bei sehr kleinen Auslenkungen vom Gleichgewichtsabstand nach einem Hooke'schen Potential (harmonischer Oszillator). Ihre Form entspricht dem Verhalten eines anharmonischen Oszillators. Die "Verstimmung" folgt näherungsweise der Gleichung

$$\varepsilon(v) = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right]$$

ω_e Frequenz [cm^{-1}] der harmonischen Näherung

$\omega_e x_e$ Anharmonizitätskorrektur [cm^{-1}]

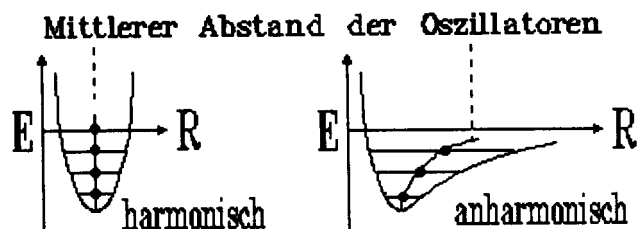
Diese Konstanten erhält man aus den Schwingungsspektren (s. Herzberg).

Auswahlregel für Vibrationsübergänge $\Delta v = \pm 1$ (harmonisch) und $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$ (anharmonisch); + Absorption; - Emission: $v > 0$. Sprünge um 1 hv heissen Grund-, grössere Sprünge Ober"töne" (viel schwächer).

Die Schwingungen in festen Körpern sind ebenfalls anharmonisch. Es gibt eine einfache makroskopische Erscheinung, die das beweist. Welche?

Lösung:

Wenn die Teilchen eines Festkörpers harmonische Schwingungen ausführten, so wäre das Volumen einer bestimmten Masse oder die Dichte unabhängig von der Temperatur (bei nicht zu hohen Temperaturen!). Ein harmonischer Oszillator behält im Mittel über die Schwingung die gleiche Position. Ein anharmonischer Oszillator verschiebt seinen Schwingungsmittelpunkt mit höherer Frequenz (höherer Vibrationszustand) zu grösseren Abständen von den Nachbarpartikeln. Ein Festkörper aus anharmonischen Oszillatoren dehnt sich deshalb mit steigender Temperatur aus, in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

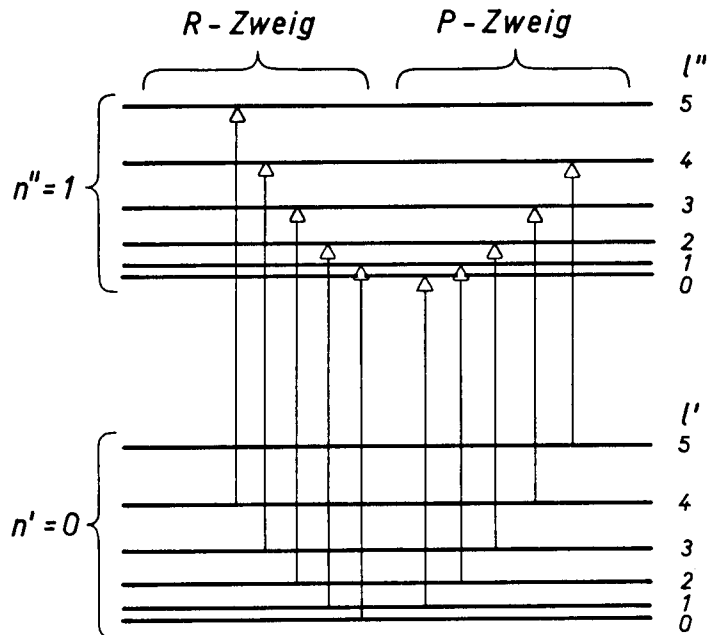


2.4 Kopplung von Schwingung und Rotation

Die Schwingung von Molekülen ist mit der Rotation gekoppelt, derart, dass reine Schwingungsübergänge ohne Änderung der Rotationsquantenzahl verboten sind (während das umgekehrte erlaubt ist!). Der Grund dafür ist, dass Schwingungszustände allein *gerade Parität* haben, wie die atomaren *s-Zustände*. Die Rotationszustände haben jedoch *gerade oder ungerade Parität* je nachdem *J* gerade oder ungerade ist. Da elektromagnetische Übergänge nur zwischen Zuständen erfolgen können, welche verschiedene Parität haben, z.B. atomaren

$3p \leftarrow 3s$ Zuständen, nicht jedoch $2s \leftarrow 1s$ oder $3p \leftarrow 2p$, beobachtet man nur *Schwingungs-Rotationsspektren* (Infrarot, Raman). Versuchen Sie, das auf der Figur nächste Seite dargestellte IR-Spektrum von HBr mit dem Schema unten zu verstehen (Auswahlregel auch hier: $\Delta J = \pm 1$).

Zur Entstehung des Rotations-Schwingungsspektrums eines zweiatomigen Moleküls:



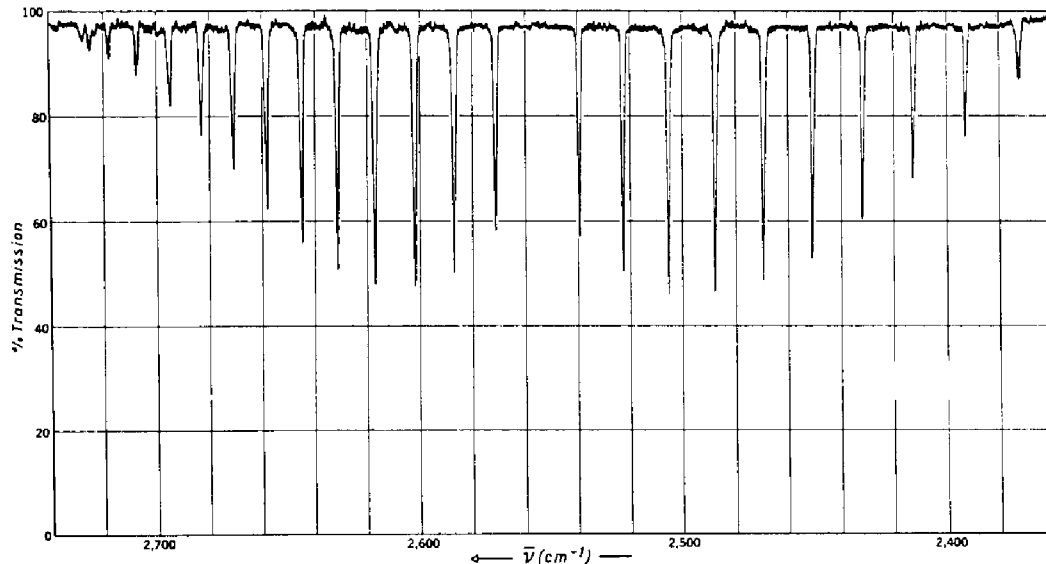
Lösung:

Die zentrale Lücke im obigen Spektrum entspricht dem nicht erlaubten 0-0 Schwingungs-Übergang ohne Änderung der Rotationsquantenzahl.

Diese Aufgabe kann mit dem Programm VIBXX.MCD anhand eines direkt aufgenommenen Infrarot-Spektrums von HCl, DCl oder HBr bzw. DBr quantitativ gelöst werden. Man erhält die Bindungsabstände in den beiden am Schwingungsübergang beteiligten Zustände sehr genau.

Zu beachten: In der obigen Figur entsprechen n'' und n' unseren v'' und v' , l'' und l' unseren J'' und J' Quantenzahlen; $''$ und $'$ bezeichnen den oberen und unteren Zustand, zwischen denen elektromagnetische Schwingungs-Rotationsübergänge angeregt werden.

Rotations-Schwingungsspektrum von HBr bei 300 K



Die Auswertung eines Rotations-Schwingungsspektrums können Sie selbst mit den Programmen VIBXX.MCD ausführen. Verschiedene von Studenten der Uni Bern gemessene oder aus der Literatur stammende Datensätze sind auf der Diskette vorhanden. Die fünf VIBXX.MCD Programme unterscheiden sich in der Art der Inputdaten und deren Umrechnung in die vom Programm benötigten Daten:

- VIB1: Obertonspektrum von H^{35}Cl $v=0 \rightarrow v=2$; mm von Spektrum \rightarrow nm Umrechnung; Daten von Uni Bern
- VIB2: Grundton von H^{35}Cl $v=0 \rightarrow v=1$; Daten in $[\text{cm}^{-1}]$ aus der Literatur
- VIB21: Grundton von D^{35}Cl $v=0 \rightarrow v=1$; Daten in $[\text{cm}^{-1}]$ von Uni Bern
- VIB3: Grundton von H^{79}Br ; Daten in mm \rightarrow $[\text{cm}^{-1}]$, direkt ab obiger Figur
- VIB4: Grundton von H^{35}Cl ; Daten in Terahertz/ $1.0\text{e}+12 \rightarrow$ $[\text{cm}^{-1}]$

Beachten Sie in der obigen Figur die Intensitätsverhältnisse der Rotationslinien jeweils in den P- und R-Zweigen. Sie entsprechen der Population der Rotationsniveaus, die Sie im ANHANG Rotation-2.6 mit dem Programm ROTHCL.MCD ausgerechnet haben. Ändern Sie dessen Daten auf die Berechnung von HBr und $T=300$ K ab, sodass Sie mit der Figur direkt vergleichen können.

2.5 Vibratorische Zustandssumme bei festen Körpern

Wie lautet die vibratorische Zustandssumme bei hoher Temperatur $T \gg \Theta_{\text{vib}}$?

Vibrationstemperatur: $\Theta_{\text{vib}} = h\nu/k$.

Lösung:

$$Z' = \frac{1}{1 - e^{-\Theta/T}}$$

mit $\Theta \ll T$ genügt das lineare Glied der Taylor-Entwicklung:

$$e^{-\Theta/T} \approx 1 - \frac{\Theta}{T}, \quad \text{so dass}$$

$$Z' = \frac{T}{\Theta} = \frac{kT}{h\nu} \quad T \gg \Theta$$

Für $3N$ Oszillatoren (in einem Festkörper mit N Teilchen)

$$Z' = \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3N} \Rightarrow \ln Z' = 3N(\ln T - \ln \Theta)$$

Molwärme:

$$C_v = k \frac{d}{dT} T^2 \frac{d}{dT} \ln Z' \qquad \frac{d \ln Z'}{dT} = \frac{3N}{T} \qquad \frac{d}{dT} 3NT = 3N$$

$$C_v = 3Nk \quad \text{und falls } N = N_a, T \gg \Theta:$$

$$\underline{C}_v = 3R \approx 6 \text{ [cal} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}] \quad (T \gg \Theta)$$

DULONG & PETIT (1819): Atom"gewicht" mal spezifische Wärme ist ungefähr 6.

Bei *Festkörpern* leichter Elemente wie Diamant, Aluminium, Silicium findet man bei 300 K erheblich kleinere C_v Werte als die Dulong-Petit'sche Regel erwarten liesse. Diese lösten vor der Entdeckung der Quantenmechanik ernsthafte Zweifel an der Gültigkeit der Atomtheorie aus. Woher diese Abweichungen? A. EINSTEIN erklärte sie 1907 mit der Quantenhypothese. Ohne die obige Näherung $T \gg \Theta$ findet man aus $\ln Z'$ durch zweimalige Ableitung nach T :

$$\underline{C}_v = 3R \left[\left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} \right]$$

Diese Einstein-Funktion setzt voraus, dass alle Atome des Festkörpers mit derselben Frequenz oszillieren, also nur *ein* Θ besitzen. Sie beschreibt trotz dieser drastischen Vereinfachung alle festen Körper bis zu sehr tiefen Temperaturen gut und erklärt die Abweichungen vom Dulong-Petit'schen Wert vollständig. Dies war ein Triumph der "alten" Quantentheorie. Das Pascal-Programm EINSTEIN führt dies vor.

Unterhalb 25K müssen Korrekturen für das spezielle Phononenspektrum (= kollektive Gitterschwingungen) des Festkörpers angebracht werden. P. DEBYE setzt statt *eines* ν , ν_{\max} eines Modell-Phononen-Spektrums ein, das eine parabolische Verteilung hat. ν_{\max} wird dort abgelesen, wo $3N$ Oszillatoren aufsummiert worden sind (vgl. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik), und findet bei

tieften Temperaturen für C_v das beobachtete T^3 -Gesetz. Noch genauere C_v -Funktionen erhielt BLACKMAN durch korrekte Summierung über das experimentelle Phononenspektrum.

Leiten Sie die Einstein'sche Formel her und erzeugen Sie einen Graphen mit einigen experimentellen Werten für Diamant, Aluminium, Kupfer und Blei (C_v -Werte aus Barin & Knacke oder Landolt-Börnstein), a) mit T als Abszisse, b) mit T/Θ als Abszisse, wobei für jeden Festkörper das ihm zukommende Θ einzusetzen ist (Programm EINSTEIN liest von vielen Festkörpern spezifische Wärmen ein, bestimmt damit Θ automatisch und gibt die Werte aus, bevor es die universelle Interpretation aller Daten durch eine einzige Einstein-Funktion vorführt).

2.6 Vibratorische Zustandssumme: Harmonische Näherung

Bestimmen Sie die vibratorische Zustandssumme (harmonische Näherung) für $H_2O(g)$ (Z') und berechnen Sie die Entropie S_{vib} für $T = 298.15\text{ K}$, 500 K , 1000 K und 1273 K ; Die Frequenzen sind

$$\tilde{\nu}_1 = 3657[cm^{-1}] \approx \text{H-O-H symm. Streckschwingung}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 1595[cm^{-1}] \approx \text{H-O-H symm. Biegeschwingung}$$

$$\tilde{\nu}_3 = 3756[cm^{-1}] = \text{antisymm. H-O-H Streckschwingung}$$

Lösung:

$$Z' = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_1/T}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\Theta_2/T}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\Theta_3/T}}$$

$$\Theta = h\nu/k = hc\tilde{\nu}/k = 1.439\tilde{\nu} \quad \dim[\tilde{\nu}] = cm^{-1} = K(\text{ayser})$$

$$\Theta_1 = 5262K; \quad \Theta_2 = 2295K; \quad \Theta_3 = 5404K$$

$$S_{vib} = R \frac{d}{dT} T \ln Z' = R \sum_1^3 \left[\frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_i/T}) \right]$$

T	ln Z'	S_{vib}
298.15	4.5446-04	7.8509-03
500	1.0252-02	1.1491-01
1000	1.1591-01	0.84431
1273	2.1072-01	1.3821

Benützen Sie die gefundenen

S_{vib} -Werte zur Ergänzung

der früher bestimmten S_{trans}

und S_{rot} von H_2O zum Vergleich

der erhaltenen S_{tot} mit Lit.

2.7 Dissoziationsenergie von $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$

Bestimmen Sie die Unterschiede in der Dissoziationsenergie ϵ_d für $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$. $\tilde{\nu}(^{16}\text{O}_2) = 4.7379 \cdot 10^{13}$ [Hz], $\tilde{\nu}(^{18}\text{O}_2) = 4.4669 \cdot 10^{13}$ [Hz], $\tilde{\nu}(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) = 4.6042 \cdot 10^{13}$; d_0 für alle gleich! $\Delta\epsilon_d$ folgt aus der Differenz der vibratorischen Nullpunktenergie $h\nu_i/2$.

Lösung:

Nullpunktenergie (s. 2.8)

	$h\nu_i/2$ [J]	[kJ/Mol]	Differenzen
$^{16}\text{O}_2$	$1.5697 \cdot 10^{-20}$	4.759	
			133 J/Mol
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$1.5254 \cdot 10^{-20}$	4.626	
			139 J/Mol
$^{18}\text{O}_2$	$1.4799 \cdot 10^{-20}$	4.487	

2.8 Vibratorische Nullpunktenergie

Zeigen Sie, dass die vibratorische Nullpunktenergie $h\nu/2$ von der Heisenberg'schen Unschärferelation gefordert wird.

Lösung:

Ort und Impuls eines Teilchens können nach HEISENBERG nicht gleichzeitig beliebig genau gemessen werden. Wenn die eine Grösse genau bekannt ist, muss die andere sehr unscharf sein:

$$\langle p^2 \rangle \langle q^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

$\langle p^2 \rangle$ Erwartungswert des Impulsunschärfequadrats

$\langle q^2 \rangle$ Erwartungswert des Ortsunschärfequadrats

Ein Oszillator kann deshalb seine Schwingung auch bei $T = 0$ K nicht ganz einstellen, weil sonst sein Impuls ($=0$) und sein Ort, Auslenkung $q=0$, genau bekannt wären. Die kinetische und potentielle Energie ergeben die Gesamtenergie:

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = \langle E \rangle$$

Nach dem Virialprinzip gilt für den Oszillator

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle = \langle E \rangle / 2$$

wie beim makroskopischen Pendel im Schwerfeld der Erde. (Kraft $\propto q$)

$\langle E \rangle = E_0$ sei die Nullpunktenergie.

$$\frac{E_0}{2} = \langle T \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2\mu}; \quad \frac{E_0}{2} = \langle V \rangle = \frac{f}{2} \langle q^2 \rangle$$

$$\langle p^2 \rangle \langle q^2 \rangle = E_0 \mu \frac{E_0}{f} = \frac{\hbar^2}{4} \quad " = " \text{ für tiefste Energie}$$

$$E_0^2 = \frac{f \hbar^2}{\mu 4} \Rightarrow E_0 = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \Rightarrow E_0 = \frac{h}{2 \cdot 2\pi} \cdot 2\pi v = \frac{h v}{2} \quad \text{q.e.d.}$$

Der Rotator (siehe dort) kann seine Rotationsenergie bei $T=0$ ganz abgeben. Er ist dann in Ruhe. Widerspricht das nicht der Heisenberg'schen Unschärferelation? Nein! Im einfachsten Fall des linearen Rotators braucht man zwei Winkelangaben zur Beschreibung seiner Lage. Wenn der Kreisel still steht, sind beide Drehwinkel völlig unbestimmt, so dass die Energie beliebig genau sein darf, also z.B. = Null.

Inhaltsverzeichnis

1 Elektronische Energie	1
2 Elektronenzustände: Probleme, Anwendungen	3
2.1 Kinetische Nullpunktsenergie der Elektronen	3
2.2 Metallische Leitfähigkeit	3
2.3 Kochsalz in der Bunsenflamme: Warum leuchten Na- Atome ?	7

1 Elektronische Energie

- Beobachtung:** Existenz von Atomen, Molekülen, Komplexen, kondensierter Materie: Stabilitätskriterium!
Elektronenspektren (rovibronische Spektren) im Ultraviolett und sichtbaren Spektralbereich
Photoelektronenspektren
Röntgenemissionsspektren, EXAFS
Photo- und Elektronenstoss-Ionisierung
Redoxpotential; Dissoziationsenergie; Bindungsenergien
- Information:** Energiezustände, insbesondere HOMO/LUMO; Reaktivität, Farbe, elektrische, magnetische Eigenschaften
- Beschreibung:** Keine klassische Beschreibung ist zutreffend! vgl. Vorlesungen und Bücher über Atomphysik und Quantenchemie.

Die meisten stabilen Moleküle, ausser vielen Übergangsmetall-Komplexen, haben Grundzustände, bei denen alle Elektronenspins gepaart sind, also Singlett-Zustände. Diese haben die Multiplizität, das Quantengewicht, $g_0 = 1$. Die nächst höheren angeregten Zustände liegen einige eV höher, so dass sie thermisch normalerweise nicht erreichbar sind; denn

$$kT = 1 \text{ [eV]} = 1.6^{-19} \text{ [J]} \Rightarrow T \cong 10^4 \text{ [K]}$$

einem eV entspricht also eine Temperatur von 10'000 K! Somit ist $Z_{el} = 1$ (nur 1 Zustand, der Grundzustand).

Bei Radikalen mit einem ungepaarten Elektron hat man Dublett-Grundzustände, somit $Z_{el} = 2$ (zwei Zustände mit \uparrow oder \downarrow Spin).

Biradikale, z.B. O_2 , ergeben Tripletzustände mit $Z_{el} = 3$. Bei NO mit ${}^2\Pi_{1/2}$ Grundzustand liegt oberhalb des Grundzustands der ${}^2\Pi_{3/2}$ Zustand im Abstand von $120.9 \text{ cm}^{-1} = \varepsilon = 2.38 \cdot 10^{-21} \text{ [J]}$, wodurch $Z_{el}(\text{NO}) = 2(1 + \exp(-\varepsilon/kT))$. Die Entartung der Zustände ist 2.

Bei Atomen als Reaktionskomponenten muss man die Multiplizität des Grundzustands und evtl. die Energie nahe darüber befindlicher Terme berücksichtigen: Bei den Halogenen ist der Grundzustand ${}^2P_{3/2}$ 4-fach entartet $g=2J+1$ mit $J=3/2$ (nicht verwechseln mit der Rotationsquantenzahl J ; die Quantenzahl J der Mehrelektronenatome ist die Totalspin-Quantenzahl). Darüber befindet sich der elektronisch angeregte Zustand ${}^2P_{1/2}$ mit 2-facher Entartung. Die Ursache der Aufspaltung dieser beiden Zustände (dieselbe wie oben beim NO) heisst "Spin-Bahn"-Kopplung. Sie ist umso grösser, je höher die Ladung des Atomkerns ist, also je schwerer das Atom ist ("heavy atom effect"). Man erhält dann:

$$Z_{el}(X) = 2(2 + e^{-\varepsilon/kT}) \quad \text{mit } X = \text{Halogenatom und } \varepsilon = \text{Spin-Bahn Kopplungsenergie}$$

X	$\Delta(^2P_{1/2} - ^2P_{3/2})$	
F	407 cm ⁻¹	schon bei Raumtemperatur wichtig! ab etwa 1000 K merklich
Cl	881	
Br	3685	
I	7680	

Bei den Alkalimetallatomen führt die Spin-Bahn Kopplung bei den angeregten Zuständen zu den bekannten Dubletts, z.B. der Na-D Linien. In diesem Fall ist der tiefere Zustand der $^2P_{1/2}$, der energetisch höhere der $^2P_{3/2}$, die zueinander im Verhältnis 2 zu 4 zu gewichten sind. Der Grundzustand ist natürlich der $^2S_{1/2}$ Zustand mit $g_0=2$, während die Alkaliionen 1S_0 mit $g_0=1$ haben wie die benachbarten Edelgasatome.

Besonders grosse thermische Anteile der elektronischen Zustandssumme treten ausser bei den Halogenen auch bei C mit $^3P_{0,1,2}$ und O mit $^3P_{2,1,0}$ auf:

Für das C-Atom: Grundterm ist 3P_0

$$Z_{el} = 1 + 3 \cdot \exp(-23.596/T) + 5 \cdot \exp(-62.587/T)$$

Für das O-Atom: Grundterm ist 3P_2

$$Z_{el} = 5 + 3 \cdot \exp(-228.05/T) + \exp(-325.9/T)$$

Diese Zusammenhänge sind in den Programmen STAX2.PAS und STAX2.MCD alle berücksichtigt, damit chemische Gleichgewichte zwischen Atomen und zweiatomigen Molekülen korrekt berechnet werden können.

2 Elektronenzustände: Probleme, Anwendungen

2.1 Kinetische Nullpunktsenergie der Elektronen

Ist es richtig, dass in der Bewegung der Elektronen in Atomen und Molekülen (fast) ausschliesslich kinetische Nullpunktsenergie enthalten ist im Gegensatz zur Bewegung der Kerne (Rotation, Vibration, Translation) ? Die Antwort ist: ja! Können Sie diesen fundamentalen Sachverhalt, der entscheidend für das uns vertraute Verhalten der makroskopischen Materie ist, auf einfache Weise verständlich machen?

Lösung:

Da die Elektronen so leicht sind, 1836mal leichter als das H-Atom, so ist ihre kinetische Energie in den "Potentialtöpfen" der Atome und Moleküle bereits bei $T=0$ in der Grössenordnung von 10^5 K. Die elektronische Bindungsenergie in einem Molekül ist deshalb temperaturunabhängig! Die kleine (bei H nicht ganz!) Nullpunktsenergie der Kerne wird im Gegensatz dazu durch die mit der von $T=0$ an steigenden Population innerer und äusserer Quantenzustände verbundene temperaturabhängige kinetische Energie weit übertroffen. Ein Teil derselben wird in den Schwingungsfreiheitsgraden investiert, welche trotz konstanter elektronischer Bindungsenergie die Moleküle schliesslich zur Dissoziation veranlasst. Beispiel: Die Stabilität der Organismen, d.h. die Jahrtausende alte ~getreue Kopie von DNS-Strängen, ist ein elektronisches Phänomen! Die Möglichkeit des Individuallebens des manifest werdenden Phänotypus ist jedoch auf durch die Kernbewegung ermöglichten Stoffumwandlungen aufgebaut.

2.2 Metallische Leitfähigkeit

Warum brennt die Lampe auf meinem Schreibtisch, wenn ich einen Schalter für die Stromzuführung betätige? Neben den trivialen Antworten auf diese Frage gibt es eine tiefgründige: Die Metalle in den Drähten enthalten ein "entartetes" Elektronengas, das ohne Aktivierungsenergie und ohne Materieverschiebung den elektrischen Strom transportieren kann. Warum?

Lösung:

Die Elektronen haben Spin $\frac{1}{2}\hbar$ und folgen deshalb der Fermi-Dirac Statistik, d.h. dem Pauli'schen Ausschliessungsprinzip. Jeder Elektronenzustand (inkl. Spinvariable) darf als Quantenzustand nur einfach besetzt sein. Je zwei Quantenzustände gehören zum gleichen Energiezustand, wobei sie sich in der Spinvariable \uparrow oder \downarrow unterscheiden. Das *Elektronengas* kann in einem Stück Metall durch das dreidimensionale Kastenmodell behandelt werden, dasselbe, das wir in TRANSL-2.6,2.7 für die Beschreibung des *perfekten Gases* verwendet haben! Es sei ein Stück von 107.9 g Silber (10.3 cm^3) gegeben. Jedes Ag-Atom liefert 1 Metallelektron ("einwertiges" Metall), so dass ein Mol freier Elektronen als Gas in 10.3 cm^3 eingeschlossen ist. Dieses ergäbe klassisch einen Beitrag zur

Molwärme des Silbers von $3/2 R$, der zu den Dulong-Petit'schen $3R$ der Gitterschwingungen zu addieren wäre. Bei 300 K wird jedoch ein nur wenig über dem Dulong-Petit'schen Wert liegendes C_v gemessen, d.h. das Elektronengas trägt nicht merklich zur spezifischen Wärme bei (genaue Messungen ergeben einen sehr kleinen elektronischen Anteil, der linear mit der Temperatur ansteigt). Bei $T = 0$ K besetzen die $N_a = 6.022 \cdot 10^{23}$ Elektronen $N_a/2$ Energiezustände. Wie gross ist die Energie des höchsten besetzten Orbitals = *Fermi Niveau* ? Wir nehmen einen kubischen Silberkristall der Kantenlänge

$$L = V^{1/3} = (107.9/10.5)^{1/3} = 2.17 \text{ cm} \quad \text{an.}$$

Es gilt dann

$$\epsilon_{\max} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)_{\max} = \frac{h^2}{8m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)_{\max} * V^{-2/3} \quad (1)$$

$n = 1(1)\infty$ *Quantenzahl*

Zur Bestimmung der $(n_i)_{\max}$ müssen wir den Radius-Vektor n_{\max} suchen:

$$n_{\max}^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)_{\max}$$

der den Kugeloktanten aufspannt, in dem sich $N_a/2$ Energiezustände befinden: Die Rechnung ist völlig analog zu jener in TRANSL-2.7, insbesondere die Zeichnung auf S.TRANSL-9, und ergibt:

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} n_{\max}^3 = \frac{N_a}{2} \quad (2)$$

Daraus folgt:

$$n_{\max}^2 = \left(\frac{3N_a}{\pi} \right)^{2/3}, \quad \text{somit} \quad \epsilon_{\max} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N_a}{\pi V} \right)^{2/3} = \text{Fermi-Grenzenergie } \mu_0 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \mu_0 &:= \epsilon_{\max} = \frac{(6.6261 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9.1094 \cdot 10^{-31}} \left(\frac{3 \cdot 6.02214 \cdot 10^{23}}{\pi} \right)^{2/3} \cdot V^{-2/3} \\ &= 4.1663 \cdot V^{-2/3} \cdot 10^{-22} \quad [\text{J/Elektron}] \quad \text{mit } V \text{ in } m^3 \\ &= 4.1663 \cdot V^{-2/3} \cdot 10^{-18} \quad [\text{J/Elektron}] \quad \text{mit } V \text{ in } cm^3 \\ &= 26.004 \cdot V^{-2/3} \quad [eV] \quad \text{mit } V \text{ in } cm^3 \\ &= 2509.0 \cdot V^{-2/3} \quad [kJ \cdot mol^{-1}] \quad \text{mit } V \text{ in } cm^3 \end{aligned}$$

Setzt man für V das Atomvolumen von Silber = 10.3 cm^3 ein, so folgt für das Fermi-Niveau:

$$\mu_0 = 5.5 [eV]$$

Dem entspricht eine maximale Elektronentemperatur von

$$\frac{\mu_0}{k} = T_e = 3.01761 \cdot 10^5 \cdot V^{-2/3} \approx 64000K \quad \text{für Silber!}$$

d.h. die kinetische Temperatur der energiereichsten Metallelektronen beträgt am absoluten Nullpunkt bereits 64000 K. Ein bisschen Temperaturerhöhung des Metalls, z.B. bis einige 100 K, kann deshalb die Energieverteilung kaum ändern, weshalb die spezifische Elektronenwärme fast Null ist.

Die mittlere Energie der Elektronen bei $T = 0$ erhält man durch Summation über die Anzahl Zustände pro Kugelschalenoktant multipliziert mit deren Energie:

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\mu_0} \varepsilon p(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{5} \mu_0$$

Herleitung: Aus (1) folgt für ein beliebiges ε :

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \cdot n^2 \qquad n^2 = \frac{8m\varepsilon V^{2/3}}{h^2} \qquad n = \frac{V^{1/3}}{h} (2m\varepsilon)^{1/2}$$

$$dn = \frac{V^{1/3}}{h} \left(\frac{2m}{\varepsilon} \right)^{1/2} d\varepsilon \qquad n^2 dn = \frac{8mV}{h^3} (2m\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon$$

Anzahl Zustände pro Oktantschale dn mit (2) $\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} n^3 = \frac{\pi}{6} n^3 \Rightarrow \frac{\pi}{2} n^2 dn$

$$\frac{\pi}{2} n^2 dn = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

Wenn N Anzahl Elektronen und μ_0 höchstes Orbital,

so wird, da $N = 2 \cdot$ Anzahl Zustände:

$$N = \int_0^{\mu_0} 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \mu_0^{3/2}$$

Damit wird $p(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3 \varepsilon^{1/2}}{2 \mu_0^{3/2}} d\varepsilon$

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^{\mu_0} \varepsilon p(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2\mu_0^{3/2}} \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{5} \mu_0$$

$$\underline{U}_0 = \frac{3}{5} N_a \mu_0 = \underline{E}_0 \quad (T = 0)$$

Dies ist die Nullpunktenergie eines Mols eines metallischen Elektronengases. Sie wird auch *Austrittsarbeit (work function)* am absoluten Nullpunkt genannt, bei Ag $(3/5) \cdot 5.5 = 3.30$ [eV] pro Elektron wie experimentell bestimmt.

Den Druck, den das perfekte Elektronengas in Silber bei $T=0$ K ausübt, bekommen wir natürlich nicht aus der Gleichung des idealen Gases. Wir müssen, wie in TRANSL-2.1, von der Beziehung

$$p_0 = - \left(\frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_T = - \frac{3}{5} \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial V} \right)_T = \frac{2 N_a}{5 V} \cdot \mu_0 = \frac{2 E_0}{3 V}$$

ausgehen. Man sieht, dass $p_0 \cdot V = \frac{2}{3} E_0$ wie für ein klassisches Gas, nur ist hier

E_0 und p_0 bei $T=0$ K nicht Null. Mit dem oben gegebenen E_0 -Wert für Silber beträgt der Nullpunktsdruck $p_0 = 2 \cdot 10^5$ [bar]! Es braucht einen sehr starken Behälter, um ein Gas bei 200 kilobar einzuschliessen! Dieser wird durch das Metallgitter dargestellt, dessen positive Ionen durch ihr Coulomb-Potential das Elektronengas an der Expansion hindern. Ausserhalb des Kristalls oder des flüssigen Metalls ist das Potential für die (geladenen!) Elektronen so viel höher, dass sie eingeschlossen bleiben. Sobald aber ein zweites Metallstück mit dem ersten *in Kontakt* gerät, gleicht sich der Elektronendruck zwischen ihnen aus. Dies bewirkt zwischen chemisch gleichen Metallen die Stromleitung über Kontakte bei angelegtem äusseren Feld. Zwischen chemisch verschiedenen Metallen, die verschiedene Nullpunktsdrucke besitzen, ergibt der Druckausgleich auch ohne äusseres Feld bei Berührung einen Potentialunterschied, das *Kontaktpotential*. Dieser Vorgang ist in allgemeinerer Umgebung auch die Ursache des elektrochemischen Potentials an Elektroden. Da bei endlicher Temperatur der Elektronendruck gegenüber $T=0$ ansteigt, zeigt das Kontaktpotential eine Temperaturabhängigkeit, die *thermoelektrische Spannung*, welche in den *Thermoelementen* zur Temperaturmessung verwendet wird. Erhitzt man Metalle auf einige tausend Grad, z.B. Wolfram als Kathode einer Elektronenröhre, so werden auch Niveaus hoch über dem Fermi-Niveau bei $T=0$ gefüllt. Gemäss der Fermi-Dirac-Verteilung werden dann kleine Populationen bei Energien auftreten, welche grösser als die Austrittsarbeit sind (RICHARDSON-Effekt). Es bildet sich daher ein (sehr kleiner) Druck freier Elektronen im umgebenden Vakuum. Da sich der Metalldraht dabei positiv auflädt und somit das Potential für Elektronen im Inneren des Metalls tiefer sinkt, stellt sich sofort ein Gleichgewichtspartialdruck ein (die "raumladungsbegrenzte Diode"). Dieser kann aber durch Veränderung des Drahtpotentials leicht gesteuert werden, was z.B. die Intensitätsveränderung eines CRT-Monitors beim Drehen des Potentiometers für das Kathodenpotential bewirkt und überhaupt die Bilderzeugung erst ermöglicht.

Da bei $T = 0$ gerade alle Niveaus bis n_{\max} vollständig mit je zwei Elektronen gefüllt sind und Permutationen der Elektronen wegen deren Ununterscheidbarkeit keine neuen Zustände ergeben, ist $W_e = 1$ und die Entropie $S_e = k \ln W_e = 0$, obwohl die Energie und der Druck etc. nicht verschwinden!

Die hohe elektrische Leitfähigkeit und die hohe Wärmeleitfähigkeit von Metallen beruhen auf dem Transport von Ladung und kinetischer Energie durch das frei bewegliche Elektronengas bei angelegtem elektrischem Feld bzw. Temperaturgefälle. Lediglich das Metallgitter, mit dem die Elektronen oft zusammenstossen, behindert diese Phänomene. Da die Gitteratombewegungen mit zunehmender Temperatur grösser werden, wächst ihr Stossquerschnitt, weshalb beide Leitfähigkeiten mit *höherer* Temperatur *abnehmen*, typische Eigenschaften des metallischen Zustands der Materie. Der zunehmende Widerstand mit steigender

Temperatur ist der Grund, dass die Lampe nicht durchbrennt, wenn ich sie einschalte!

Bei geeigneten Stoffen, z.B. ternären Kupferoxid-Metallen, können sich die Elektronen bei hinreichend tiefer Temperatur, etwa 100 K, zu Bosonen paaren. Damit kollabiert die Energieniveauleiter der Fermi-Dirac-Verteilung zu wenigen, mit riesigen Zahlen besetzten Bose-Einstein-Zuständen. Beim Abkühlen gehen diese *Cooper-Paare* in den tiefsten Zustand. Sie wechselwirken kaum mehr mit dem Gitter, wodurch das Metall supraleitend wird (K. ALEX MÜLLER 1986).

Die tägliche Erfahrung, dass Strom fließt, wenn ein metallischer Schalter in einem Stromkreis geschlossen wird, findet somit ihre Erklärung in den merkwürdigen Eigenschaften des "entarteten" Fermi-Dirac Elektronengases in Metallen und wäre ohne diese nicht möglich. Da das Elektronengas durch ein elektromagnetisches Feld - z.B. Licht - stark beeinflusst wird, sind auch der metallische Glanz und andere Eigenschaften der Metalle aus seinem speziellen Verhalten vollständig deduzierbar (Kittel: Einführung in die Festkörperphysik). Sind Sie sich bewusst, dass der "gewöhnliche Gebildete" unserer Zeit nicht einmal versteht, was er tut, wenn er eine Lampe einschaltet? Man muss dazu Quantenmechanik und *Statistische Thermodynamik* gelernt haben, Gebiete, welche an unseren Gymnasien immer noch tabu sind!

2.3 Kochsalz in der Bunsenflamme: Warum leuchten Na-Atome ?

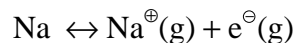
Sprüht man eine Na⁺ Ionen-Lösung in eine Bunsenflamme oder, kontrollierter, in die Knallgasflamme des Atomabsorptionsspektrometers, so leuchtet diese mit den beiden gelben Resonanzlinien des Na-Atoms bei 589.0 und 589.6 nm. Wieso eigentlich? Offenbar entstehen in der Flamme aus den Ionen Na-Atome im Grundzustand und in elektronisch angeregten Zuständen. Bei Annahme thermischen Gleichgewichts bei der Flammentemperatur kommen die chemischen Gleichgewichte in Frage:

1. $\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^{\oplus}(\text{g}) + \text{e}^{\ominus}(\text{g})$
2. $\text{Na}(3^2S_{1/2}) \leftrightarrow \text{Na}(3^2P_{1/2})$ emittiert D_1 bei 589.6nm
3. $\text{Na}(3^2S_{1/2}) \leftrightarrow \text{Na}(3^2P_{3/2})$ emittiert D_2 bei 589.0nm

Wie liegen diese Gleichgewichte bei 1000 K, 2000 K, 3000 K?

Lösung:

Für das Gleichgewicht



$$\frac{p_{\text{Na}^+} p_{\text{e}^-}}{p_{\text{Na}}} = K_{p1} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} p$$

gilt

$$K_{pl} = \frac{(Z_{Na^+}^0/N)(Z_e^0/N)}{(Z_{Na}^0/N)}$$

$$\frac{Z_{Na^+}}{N} = \frac{M_{Na^+}^{3/2} T^{5/2}}{39.05}; \quad \frac{Z_e^0}{N} = \frac{M_e^{3/2} T^{5/2}}{39.05} \cdot 2 \quad g_0(e^-) = 2;$$

$$\frac{Z_{Na}}{N} = \frac{M_{Na}^{3/2} T^{5/2}}{39.05} \cdot 2 \cdot e^{-\Delta E_0^0/RT}; \quad M_{Na^+} = M_{Na}; \quad g_0(Na) = 2;$$

$$K_{pl} = \frac{M_e^{3/2} T^{5/2}}{39.05} \cdot e^{-\Delta E_0^0/RT}$$

$$\Delta E_0^0 = 5.138 \cdot 96485.3 \quad [J \cdot mol^{-1}] = 495.74 [kJ \cdot mol^{-1}] = \text{Ionisierungsarbeit}$$

$$K_{pl} = \frac{(1.00797/1836)^{3/2}}{39.05} \cdot T^{5/2} \cdot e^{-\frac{495742}{8.31451 \cdot T}}$$

$$= 3.294 \cdot 10^{-7} \cdot T^{5/2} e^{-59624/T}$$

Da $K_p \ll 1$ ist Na überwiegend als Atom in der Flamme. Die Elektronen stammen entweder direkt von den Cl⁻ oder, wahrscheinlicher, von anderen Prozessen, welche in der Flamme eine kleine Elektronenkonzentration erzeugen. Wir setzen voraus, dass der Na-Partialdruck $p_{Na} + p_{Na^+} = p = 10^{-4}$ [atm] sei. Dann ist der Ionisierungsgrad der Na-Atome:

$$\alpha^2 - (1 - \alpha) \frac{K_{pl}}{p} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = -\frac{K_{pl}}{2p} + \sqrt{\frac{K_{pl}^2}{4p^2} + \frac{K_{pl}}{p}}$$

T	K_{pl}	α_T
1000	$1.33 \cdot 10^{-25}$	$3.65 \cdot 10^{-11}$
2000	$6.65 \cdot 10^{-12}$	$2.58 \cdot 10^{-4}$
3000	$3.79 \cdot 10^{-7}$	$5.97 \cdot 10^{-2}$
4000	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$6.37 \cdot 10^{-1}$

Flammenbedingungen
Dissoziation bis 10 %

Bei Flammentemperaturen sind die Na-Atome von ca. 1 ‰ bis einige % in Na⁺ und Elektronen dissoziiert. Dies ergibt eine messbare Leitfähigkeit des *Flammenplasmas*, wenn man zwei voneinander getrennte Platinelektroden in die Flamme hält.

Die anderen Gleichgewichte sind

$$K_{p2} = \frac{P_{\text{Na}(^2P_{1/2})}}{P_{\text{Na}(^2S_{1/2})}} = e^{-\Delta E_0^0/RT} \quad \Delta E_0^0 \approx 16.961 \text{ kK} \quad \text{D}_1\text{-Linie}$$

$$K_{p3} = \frac{P_{\text{Na}(^2P_{3/2})}}{P_{\text{Na}(^2S_{1/2})}} = 2 \cdot e^{-\Delta E_0^0/RT} \quad \Delta E_0^0 \approx 16.978 \text{ kK} \quad \text{D}_2\text{-Linie}$$

$$g_0 [\text{Na}(^2P_{3/2})] = 4$$

$$g_0 [\text{Na}(^2P_{1/2})] = 2$$

$$g_0 [\text{Na}(^2S_{1/2})] = 2$$

T	K_{p2}	K_{p3}
1000	$2.51 \cdot 10^{-11}$	$4.90 \cdot 10^{-11}$
2000	$5.02 \cdot 10^{-6}$	$9.9 \cdot 10^{-6}$
3000	$2.93 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$
4000	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$4.45 \cdot 10^{-3}$

d.h. es sind stationär bei Flammenbedingungen etwa 10^{-4} der Atome in angeregten Zuständen, wovon 2mal mehr für die D_2 Linie als für die D_1 Linie wegen des doppelten Quantengewichts des $^2P_{3/2}$ -Zustands. Dies vermag man im Spektrum als Intensitätsunterschied der beiden Na-Linien sehr gut von Auge zu erkennen!

Die statistische Thermodynamik erlaubt, wie das Beispiel zeigt, chemische Gleichgewichte in ganz ungewöhnlichen Situationen auf einfache Art zu bestimmen.