

Statistische Thermodynamik Grundlagen und Behandlung einfacher chemischer Systeme

Andreas Heintz

29. Oktober 2010

Inhaltsverzeichnis

1. Grundbegriffe der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung	1
1.1. Definition der Wahrscheinlichkeit	1
1.2. Wahrscheinlichkeitsverteilungen und Mittelwerte	3
1.3. Kombinatorik	5
1.4. Die Binominalverteilung als Wahrscheinlichkeitsdichte	8
1.5. Die Gauß-Verteilung als Grenzfall der Binominalverteilung	11
1.6. Die Poisson-Verteilung als Grenzfall der Binominalverteilung	14
1.7. Gelöste Übungsaufgaben	17
2. Das kanonische Ensemble	34
2.1. Kanonische Zustandssumme, Ensemble-Mittelwert der Energie	34
2.2. Entropie, freie Energie und Druck im kanonischen Ensemble	39
2.3. Energiefluktuation und Rechtfertigung der Methode des maximalen Terms	45
2.4. Zustandssumme von Systemen unabhängiger Teilchen	48
2.5. Ideale Gase und Berechnung ihrer thermodynamischen Zustandsgrößen	50
2.5.1. Berechnung der molekularen Translationszustandssumme q_{trans} :	52
2.5.2. Berechnung der molekularen Schwingungszustandssumme q_{Schw} für 2- und mehratomige Moleküle:	53
2.5.3. Berechnung der molekularen Rotationszustandssumme q_{rot} für lineare Moleküle:	55
2.5.4. Berechnung von q_{rot} für mehratomige nichtlineare Moleküle	57
2.5.5. Berechnung der elektronischen molekularen Zustandssumme q_{el}	61
2.5.6. Berechnung der inneren Energie U aus der Zustandssumme	62
2.5.7. Berechnung der Molwärme C_V aus der Zustandssumme	65
2.5.8. Berechnung der Entropie S aus der Zustandssumme	67
2.5.9. Berechnung des Drucks p aus der Zustandssumme für ideale Gase. Ableitung des idealen Gasgesetzes.	70
2.6. Der Boltzmann'sche Verteilungssatz und seine Anwendung	71
2.7. Die Koppelung von Kernspin und Molekülrotation. Ortho- und para-Wasserstoff	75
2.8. Gelöste Übungsaufgaben	87
3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand	105
3.1. Mischungsentropie und freie Mischungsenergie	105
3.2. Chemisches Potential	108
3.3. Chemisches Gleichgewicht in der idealen Gasphase	110
3.4. Gelöste Übungsaufgaben	118
4. Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik	130
4.1. Spektroskopische und kalorimetrische Entropie	130

4.2.	Statistische Interpretation des 3. Hauptsatzes	134
4.3.	„Konventionelle Nullpunktsentropien“	136
4.4.	Konventionelle Nullpunktsentropien von Kernspinisomeren	138
4.5.	Definition einer „wahren Nullpunktsentropie“	141
4.6.	Gelöste Übungsaufgaben	143
5.	Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme	145
5.1.	Darstellung der Methode	145
5.2.	Polare Gase im elektrischen Feld. Orientierungspolarisierbarkeit und Debye-Gleichung	151
5.3.	Gase im Gravitationsfeld und im Zentrifugalfeld	156
5.4.	Die Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilung	160
5.5.	Gelöste Übungsaufgaben	165
6.	Paramagnetismus	178
6.1.	Magnetische Dipole, Kernspin im Magnetfeld	178
6.2.	Thermodynamische Funktionen von Kernspinsystemen	181
6.3.	Paramagnetismus von Übergangsmetallionen	181
6.4.	Adiabatische Entmagnetisierung	181
6.5.	Gelöste Übungsaufgaben	181
7.	Einfache Modelle für reale molekulare Systeme	182
7.1.	Zwischenmolekulare Kräfte	182
7.2.	Die van der Waals-Theorie des fluiden Zustands	186
7.3.	Behandlung realer Gase bei niedrigen Dichten: Statistische Ableitung des 2. Virialkoeffizienten	190
7.4.	Der einatomige kristalline Festkörper. Die Theorien nach Einstein und Debye .	197
7.5.	Gelöste Übungsaufgaben	210
8.	Einfache Modelltheorien flüssiger Mischungen	228
8.1.	Das Gittermodell nach der Bragg-Williams-Näherung	228
8.2.	Flüssige Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Größe: Die Flory-Huggins-Theorie	237
8.3.	Gelöste Übungsaufgaben	256
8.4.	256
8.5.	257
8.6.	258
A.	Anhang	259
A.1.	Ableitung der Stirling'schen Formel	259
A.2.	Die Gamma-Funktion	263
A.3.	Wichtige Integrale	265
A.4.	Bernoulli-Zahlen und Bernoulli-Funktionen	268
A.5.	Die Euler-McLaurin'sche Summenformel	273
A.6.	Die Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren	276
A.7.	Die Newton'schen Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik	279

A.8. Variablentransformation in Mehrfachintegralen: Die Funktionaldeterminante	288
A.9. Verfahren zur Berechnung von Normalschwingungen	291
A.10. Verfahren zur Berechnung von Trägheitsmomenten	291
A.11. Die Zustandssumme für unsymmetrische Kreiselmoleküle	291
A.12. Wechselwirkungsenergie von Dipolen	292
A.13. Text zum Abschnitt A.13	294
A.14. Zum Grenzwert der Debye'schen Funktion	295
A.15. Bedingungen am kritischen Punkt für Flüssig-Flüssig Entmischungen	298
A.16. Ableitung der Frequenzverteilungsfunktion für einatomige Festkörper nach Debye	300
A.17. Ableitung der kanonischen Zustandssumme auf der Grundlage des kanonischen Ensembles	301

Vorwort

Die statistische Thermodynamik baut die Brücke zwischen der Welt der Moleküle und den beobachtbaren makroskopischen Eigenschaften der Materie unter den Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts.

Sie ist daher ein fundamentaler Wissenschaftszweig der Physikalischen Chemie und ein unverzichtbarer Bestandteil der Ausbildung von Studierenden der Chemie und Physik an unseren Universitäten.

In diesem einführenden Text geht es um chemische Systeme, die sich mit relativ einfachen Methoden behandeln lassen, wie ideale Gase bestehend aus Atomen oder starren Molekülen und chemische Reaktionen dieser Teilchen miteinander. Flexible Moleküle, ferner reale Systeme wie Flüssigkeiten, flüssige Mischungen und feste Körper werden durch einfache molekulare Modellvorstellungen beschrieben, womit die wesentlichen Eigenschaften solcher Systeme zumindest so erklärt werden können, dass ein Grundverständnis für den Zusammenhang von zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit den thermodynamischen Phänomenen des kondensierten Zustandes vermittelt wird.

Die Sprache dieses Vermittlungsprozesses ist unvermeidbarerweise die der Mathematik. Jedoch gehen in diesem Text die mathematischen Ansprüche nicht über den Stoffumfang hinaus, der in den Vorlesungen der Mathematik für Chemiker behandelt wird. Grundkenntnisse der chemischen Thermodynamik und der Quantenmechanik, wie sie in den obligatorischen Vorlesungen und Kursen für Chemiker angeboten werden, sind Voraussetzung für ein gründliches Verständnis des Textes. Methodisch wird nur mit dem Begriff des sog. „kanonischen Ensembles“ gearbeitet, andere Ensemble-Begriffe sowie auch Grundlagen der Quantenstatistik werden bewusst ausgespart, um die theoretischen Grundlagen so verständlich und einfach wie möglich zu halten.

Textabschnitte, Anhänge und Übungsaufgaben, die durch einen Stern (*) gekennzeichnet sind, können weggelassen werden. Ihre Behandlung ist im Rahmen einer einsemestrigen Vorlesung aus Zeitgründen nicht vorgesehen, sie sind daher besonders interessierten Studierenden vorbehalten, die etwas mehr über das theoretische Handwerkszeug, Möglichkeiten seiner Anwendungen und tiefergehende mathematische Beweisführungen erfahren möchten.

1. Grundbegriffe der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung

1.1. Definition der Wahrscheinlichkeit

In der statistischen Thermodynamik haben wir es mit makroskopischen Systemen zu tun, deren Eigenschaften wie z. B. Druck oder innere Energie das Ergebnis des Mittelwertes von vielen mikroskopischen Zuständen sind. Diese mikroskopischen Zustände werden als Zufallsgrößen behandelt, d. h., ihr Auftreten kann nicht exakt vorausgesagt werden, aber es kann die Wahrscheinlichkeit dieses Auftretens angegeben werden. Daher müssen wir uns gleich zu Anfang mit den Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung vertraut machen.

Wir machen uns die Situation am einfachen Beispiel des Würfels klar. Beim Würfeln kann die erhaltene Zahl auch nicht vorausgesagt werden, aber die Wahrscheinlichkeit des Ereignisses, z. B. eine 6 zu würfeln, kann angegeben werden. Empirisch ist diese Wahrscheinlichkeit - wir nennen sie P_6 - definiert als der Grenzwert des Verhältnisses der Zahl des Auftretens von 6 Augen n_6 zur Zahl aller Versuche des Würfels n für n gegen ∞ :

$$P_6 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n_6}{n} = \frac{1}{6}$$

Das Resultat ist empirisch $1/6$, so dass man auch diese Wahrscheinlichkeit als Verhältnis der Zahl der Flächen mit 6 Augen N_6 zur Zahl aller Flächen N , die der Würfel hat, angeben kann. Also

$$P_6 = \frac{N_6}{N}$$

mit $N_6 = 1$ und $N = 6$.

Allgemein kann also die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Ereignisses i als das Verhältnis der Zahl der Ereignisse N_i zur Gesamtzahl, also der Summe aller möglichen Ereignisse aufgefasst werden:

$$P_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^k N_j} \quad (1.1)$$

k ist die Zahl der unterscheidbaren Ereignisklassen (beim Würfel ist $k = 6$). N_i bzw. N_j muss nicht gleich 1 sein, sondern gibt allgemein die Zahl der Ereignisse i bzw. j an, die möglich sind, während $\sum N_j$ die Summe aller überhaupt möglichen Ereignisse ist.

Wenn wir z. B. eine Urne betrachten, die 50 rote und 80 weiße Kugeln enthält, so ist die Wahrscheinlichkeit, beim zufälligen Herausgreifen eine rote Kugel zu erhalten:

$$P_{\text{rot}} = \frac{N_{\text{rot}}}{N_{\text{rot}} + N_{\text{weiß}}} = \frac{50}{50 + 80} = 0,3846$$

1. Grundbegriffe der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung

und eine weiße Kugel zu erhalten:

$$P_{\text{weiß}} = \frac{80}{50 + 80} = 1 - P_{\text{rot}} = 0,6154$$

Rote Kugeln und weiße Kugeln bilden also in diesem Beispiel 2 Ereignisklassen. Wenn Kugeln mit mehreren Farben $1, 2, \dots, k$ vorkommen mit den Zahlen N_1, N_2, \dots, N_k , gilt Gl. 1.1 zur Berechnung der Wahrscheinlichkeiten für das Ziehen einer Kugel der Farbe i .

Wichtig in der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist die Verknüpfung des Auftretens **mehrerer, unabhängiger** Ereignisse.

Wir unterscheiden hier zwei grundsätzlich verschiedene Fälle. Wir fragen zunächst nach der Wahrscheinlichkeit, dass **entweder** das Ereignis h **oder** das Ereignis i auftritt. Es gilt dann offensichtlich

$$P = P_{h \text{ oder } i} = \frac{N_h + N_i}{\sum N_f} = P_h + P_i$$

So ist die Wahrscheinlichkeit **entweder** eine 6 **oder** eine 3 zu würfeln $1/6 + 1/6 = 2/6 = 0,333$.

Oder verallgemeinert:

$$P = \sum_{i=1}^k P_i \quad (1.2)$$

Wenn k die Zahl **aller** möglichen Ereignisklassen ist, gilt

$$P = \sum_{i=1}^k P_i = 1$$

$P = 1$ besagt also, dass die Summe aller möglichen Wahrscheinlichkeiten gleich 1 ist, dass also mit Sicherheit irgendeines der möglichen Ereignisse eintreten wird.

Eine grundsätzlich andere Verknüpfung ist die Frage nach dem gleichzeitigen Auftreten von 2 oder allgemein m zufälligen, voneinander unabhängigen Ereignissen, also die Frage, mit welcher Wahrscheinlichkeit Ereignis 1 **sowohl** wie Ereignis 2 als auch Ereignis 3 usw. auftreten wird. Hier gilt:

$$P = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \cdots P_m \quad (1.3)$$

Es wird also das Produkt der Wahrscheinlichkeiten P_i für das Auftreten der unabhängigen Ereignisse gebildet. So ist z. B. die Wahrscheinlichkeit, mit dem ersten Würfel eine 6 und mit dem zweiten Würfel eine 4 zu würfeln gleich $1/6 \cdot 1/6 = 1/36 = 0,0278$. Die Zahl im Nenner, also 36, gibt die Zahl der unabhängigen Gesamtmöglichkeiten an. Allgemein ist die Zahl der Möglichkeiten für das gleichzeitige Auftreten verschiedener, voneinander unabhängiger Ereignisse das Produkt der Möglichkeiten der Einzelereignisse, also im Würfelbeispiel 6 mal 6.

Davon zu unterscheiden ist der Fall, dass es gleichgültig ist, welcher von den beiden Würfeln die 6 oder die 4 zeigt. Das geschieht z. B., wenn man zwei gleiche Würfel verdeckt in einem Würfelbecher gleichzeitig auswürfelt. Dann gibt es 2 Möglichkeiten des Auftretens einer 6 und einer 4, und diese Wahrscheinlichkeit beträgt dann:

$$\frac{1}{36} + \frac{1}{36} = 0,0556$$

Zur weiteren Veranschaulichung betrachten wir noch ein Beispiel. Eine Urne enthält gleich viele schwarze und weiße Kugeln. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit bei dreimaligem Ziehen 2 schwarze und eine weiße Kugel zu ziehen? Vorausgesetzt ist, dass wir die gezogene Kugel wieder in die Urne zurücklegen, bevor erneut gezogen wird. Zunächst ist die Wahrscheinlichkeit, eine schwarze oder weiße Kugel zu ziehen, gleich $1/2$. Das 3malige Ziehen entspricht dem unabhängigen Auftreten dreier Ereignisse, also $1/2 \cdot 1/2 \cdot 1/2$. Nun muss aber beachtet werden, dass es 3 Möglichkeiten gibt, zwei schwarze und eine weiße Kugel hintereinander zu ziehen. Nach dem Additionsgesetz der Wahrscheinlichkeiten („entweder oder“) folgt also für die Gesamtwahrscheinlichkeit

$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^3 + \left(\frac{1}{2}\right)^3 + \left(\frac{1}{2}\right)^3 = 3 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^3 = 0,375$$

1.2. Wahrscheinlichkeitsverteilungen und Mittelwerte

Wir haben gesehen, dass verschiedene Ereignisse 1, 2, 3, ... mit i. a. verschiedener Wahrscheinlichkeit P_1, P_2, P_3, \dots auftreten können. Wir ordnen nun den Ereignissen Werte auf der x -Achse zu, also statt 1, 2, 3, ... schreiben wir x_1, x_2, x_3, \dots . Die Wahrscheinlichkeiten $P_1 = w_{x_1}, P_2 = w_{x_2}, P_3 = w_{x_3}, \dots$ sind also eine diskontinuierliche Funktion von x_i . In vielen Fällen definiert man w jedoch auch als kontinuierliche Funktion $w(x)$. Diese Funktion hat die Bedeutung eines Grenzwertes:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{w_{x+\Delta x} - w_x}{\Delta x} = \frac{dw(x)}{dx} = w'(x)$$

Hierbei geht der Unterschied benachbarter x -Werte, also Δx gegen 0. Man bezeichnet $w'(x)$ als die **Wahrscheinlichkeitsdichte**.

Es geht dann $\sum w_{x_i}$ in ein Integral über:

$$\int dw = \int w'(x) \cdot dx = 1$$

$w'(x) \cdot dx$ ist also die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Ereignisses zwischen x und $x + dx$. Das Integral erstreckt sich über den gesamten Bereich, in dem $w(x)$ definiert ist.

Häufig sind bestimmte Eigenschaften $f(x)$ mit dem Ereigniswert x verbunden. $f(x)$ ist also eine Funktion von x . Der Mittelwert $\langle f \rangle$ dieser Eigenschaft lässt sich dann bei Kenntnis der

1. Grundbegriffe der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung

Funktion $f(x)$ folgendermaßen berechnen:

$$\langle f \rangle = \sum_i f(x_i) w_{x_i} \quad \text{bzw.} \quad \langle f \rangle = \int f(x) \cdot w'(x) \cdot dx \quad (1.4)$$

Ein bekanntes Beispiel ist die mittlere Geschwindigkeit von Molekülen in eine Raumrichtung. Statt x schreibt man v_x , die Geschwindigkeitskomponente in x -Richtung ist also das „Ereignis“ und $w'(v_x)$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte für v_x (sie heißt auch Geschwindigkeitsverteilungsfunktion). Es gilt $f(v_x) = v_x$, die Eigenschaft $f(v_x)$ ist also in diesem Fall die Geschwindigkeit selbst.

Man erhält dann für die mittlere Geschwindigkeit v_x in die positive x -Richtung.

$$\langle v_x \rangle = \int_0^{\infty} v_x \cdot w'(v_x) \cdot dv_x$$

Aus der kinetischen Gastheorie ist bekannt, dass gilt:

$$w'(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B \cdot T}} \cdot e^{-\frac{m \cdot v_x^2}{2k_B \cdot T}}$$

wobei T die Temperatur, m die Molekülmasse und k_B die Boltzmann-Konstante bedeuten (s. Vorlesung „Chemische Kinetik und Transportphänomene“). Damit ergibt sich:

$$\langle v_x \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B \cdot T}} \int_0^{\infty} v_x \cdot e^{-\frac{m \cdot v_x^2}{2k_B \cdot T}} dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B \cdot T}} \cdot \frac{k_B \cdot T}{m} = \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{2\pi m}}$$

Bei der Berechnung des Integrals haben wir von Gl. (A.7) in Anhang A.3 Gebrauch gemacht.

Wir kehren wieder zur allgemeinen Schreibweise von x für das Ereignis zurück bzw. zu $f(x)$ für die vom Ereignis x abhängige Eigenschaft.

Man bezeichnet den Mittelwert $\langle x^r \rangle$ als r -tes Moment, das ist also der Mittelwert der r -ten Potenzen von x :

$$\begin{aligned} \langle x^r \rangle &= \sum_i x_i^r \cdot w_{x_i} \\ \text{bzw. :} & \\ \langle x^r \rangle &= \int x^r \cdot w'_{(x)} \cdot dx \end{aligned} \quad (1.5)$$

Davon sorgfältig zu unterscheiden ist der Wert $\langle x \rangle^r$, also die r -te Potenz des Mittelwertes von x :

$$\begin{aligned} (\langle x \rangle)^r &= \left(\sum_i x_i \cdot w_{x_i} \right)^r \\ \text{bzw. :} & \\ (\langle x \rangle)^r &= \left[\int x \cdot w'_{(x)} \cdot dx \right]^r \end{aligned} \quad (1.6)$$

Beide Größen $\langle x^r \rangle$ und $\langle x \rangle^r$ haben i. a. verschiedene Zahlenwerte.

Bei statistischen Betrachtungen kommt es häufig auf Abweichungen vom Mittelwert an. Ein Maß dafür ist die mittlere Abweichung vom Mittelwert. Man kann sie folgendermaßen definieren:

$$\langle [f(x) - \langle f \rangle] \rangle = \sum_i f_{(x_i)} w_{x_i} - \langle f \rangle = 0$$

bzw. :

$$\langle [f(x) - \langle f \rangle] \rangle = \int f(x) \cdot w'(x) dx - \langle f \rangle = 0$$

Diese Definition ist also ungeeignet, da Null heraus kommt. Positive und negative Abweichungen heben sich gegenseitig auf. Daher ist das mittlere Quadrat ein besseres Maß:

$$\langle [f(x) - \langle f \rangle]^2 \rangle = \sum_i (f_{(x_i)} - \langle f \rangle)^2 w_{x_i}$$

bzw. :

$$\langle [f(x) - \langle f \rangle]^2 \rangle = \int (f(x) - \langle f \rangle)^2 w'(x) dx$$

(1.7)

Ausmultiplizieren ergibt:

$$\langle (f(x) - \langle f \rangle)^2 \rangle = \langle f^2 \rangle - 2 \langle f \rangle \cdot \langle f \rangle + \langle f \rangle^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \quad (1.8)$$

Wenn wir das Ereignis selbst, also die Variable $x = f(x)$ einsetzen, ergibt sich die sog. **Varianz** $2\sigma^2$ bzw. die **Streuung** σ für den Mittelwert von x :

$$\sigma = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \quad (1.9)$$

σ ist also ein geeignetes Maß für die mittlere Abweichung vom Mittelwert $\langle x \rangle$. Nützlicher ist es häufig, die relative Streuung, also die auf den Mittelwert bezogene mittlere Abweichung $\tilde{\sigma}$ anzugeben:

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\langle x \rangle} = \sqrt{\frac{\langle x^2 \rangle}{\langle x \rangle^2} - 1} \quad (1.10)$$

Um σ oder $\tilde{\sigma}$ zu berechnen, muss neben dem Mittelwert $\langle x \rangle$ also auch das sog. zweite Moment $\langle x^2 \rangle$ bekannt sein.

1.3. Kombinatorik

Wir hatten bereits im vorigen Abschnitt festgestellt, dass es wichtig sein kann zu wissen, auf wie viele unterschiedliche Weisen n schwarze und m weiße Kugeln aus dem Vorrat einer Urne mit schwarzen und weißen Kugeln entnommen werden können.

1. Grundbegriffe der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung

Diese und ähnliche Aufgaben gehören zur Kombinatorik. Wir fragen zunächst nach der Zahl der Möglichkeiten N verschiedene unterscheidbare Elemente, z. B. nummerierte Kugeln zu ziehen, oder, was dasselbe bedeutet, N unterscheidbare Elemente in einer Reihe anzuordnen.

Wir stellen uns dazu N freie Plätze vor, in die die N Elemente (z. B. nummerierte Kugeln) eingeordnet werden. Für das erste Element gibt es N Möglichkeiten, für das zweite $N - 1$ Möglichkeiten, also zusammen $N(N - 1)$ Möglichkeiten, für das dritte Element $N - 2$ Möglichkeiten, also insgesamt $N(N - 1) \cdot (N - 2)$ Möglichkeiten, um 3 Elemente auf N Plätze einzuordnen usw. Für die Zahl z der Einordnungsmöglichkeiten von N Elementen gilt also:

$$z = N(N - 1) \cdot (N - 2) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1 = N!$$

Sind jedoch von den N Elementen N_1 Elemente identisch, so gibt es nur $N - N_1$ unterschiedliche Elemente einzuordnen, der Rest der freien Plätze wird mit den nicht unterscheidbaren N_1 Elementen aufgefüllt. Das kann nur in einer einzigen Weise geschehen. Dann gilt für die Gesamtzahl z der möglichen Anordnungen:

$$z = N(N - 1) \cdot (N - 2) \dots [N - (N - N_1 - 1)] \cdot 1 = N(N - 1) \cdot (N - 2) \dots (N_1 + 1)$$

Wenn man diesen Ausdruck mit $N_1!/N_1! = 1$ multipliziert, ändert er sich nicht, man kann also schreiben:

$$z = N!/N_1!$$

Das lässt sich offensichtlich verallgemeinern für den Fall, dass von den N Elementen jeweils N_1, N_2, \dots, N_s Elemente ununterscheidbar sind.

Sind von den zunächst als unterscheidbar angegebenen $N - N_1$ Elementen wiederum N_2 von ihnen nicht unterscheidbar, so muss durch die Zahl der zuviel gezählten Anordnungen der N_2 Elemente, also $N_2!$, dividiert werden. Man erhält:

$$z = \frac{N!}{N_1!N_2!}$$

Ist nun unter den restlichen $(N - N_1 - N_2)$ unterscheidbaren Elementen wieder eine Menge N_3 nicht unterscheidbar, muss $N!/(N_1!N_2!)$ nochmals durch $N_3!$ dividiert werden. Man erhält:

$$\frac{N!}{N_1!N_2!N_3!}$$

Hat man schließlich von den N Elementen insgesamt s Gruppen mit jeweils nicht unterscheidbaren Elementen N_1, N_2, \dots, N_s , so ergibt sich also der allgemeine Ausdruck für die insgesamt unterscheidbaren Anordnungsmöglichkeiten z dieses Systems:

$$\boxed{z = \frac{N!}{\pi_{i=1}^s N_i!}} \quad (1.11)$$

wobei

$$\sum_{i=1}^s N_i = N$$

ist.

Wenn es z. B. nur 2 Sorten von Elementen gibt, die jeweils nicht unterscheidbar sind, mit den Zahlen N_1 und N_2 , ist also die Zahl der Anordnungen:

$$z = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \quad (1.12)$$

Als Beispiel berechnen wir die Zahl der unterscheidbaren Anordnungsmöglichkeiten von 2 schwarzen und 3 weißen Kugeln in einer Reihe:

$$z = \frac{(2 + 3)!}{2! \cdot 3!} = \frac{120}{2 \cdot 6} = 10$$

Wir wollen uns noch klarmachen, dass Gl. (1.11) auch die folgende Frage beantwortet: auf wie viele Weisen kann man N **unterscheidbare** (z. B. nummerierte) **Objekte** in N_1, N_2, \dots, N_s Gruppen einsortieren, wobei innerhalb einer Gruppe die Reihenfolge, d. h., die Unterscheidbarkeit keine Rolle spielt? Man kann sich nämlich die Beantwortung dieser Frage so vorstellen, dass die unterscheidbaren bzw. nummerierten Objekte (z. B. Kugeln mit Ziffern, Spielkarten) in einer Reihe liegen und man sich fragt, auf wie viele Weisen jetzt N_1 rote Farbetiketten, N_2 grüne Farbetiketten, \dots, N_s weiße Etiketten auf die festliegende Objektreihe verteilt werden können, wobei jede Farbe eine Gruppenzugehörigkeit kennzeichnet. Das ist identisch mit der Frage, auf wie viele Weisen N_1 rote (**nicht** unterscheidbare!) Farbetiketten, N_2 grüne usw. angeordnet werden können. Dieses Problem wird aber gerade durch Gl. (1.11) gelöst!

Als Beispiel stellen wir die Frage, wie viele mögliche Skatblätter ein Spieler erhalten kann, wenn 32 Karten ausgeteilt werden und der Spieler 10 Karten erhält.

Es handelt sich also um insgesamt 32 unterscheidbare Objekte und die Frage, auf wie viele Arten z daraus eine Gruppe von 10 Objekten gebildet werden kann. Die Antwort ist nach Gl. (1.11):

$$z = \frac{32!}{10!(32 - 10)!} = 6.451.224$$

Man kann nun auch die weitergehende Frage beantworten, wie viele Möglichkeiten es gibt, N nicht unterscheidbare Elemente auf m Fächer zu verteilen, wobei pro Fach von Null bis maximal N Elemente Platz finden dürfen. Die Lösung dieses kombinatorischen Problems lässt sich finden, wenn man die nichtunterscheidbaren Elemente (z. B. Kugeln derselben Farbe) und die Trennwände der m Fächer als zwei Sorten verschiedener, nicht unterscheidbarer Elemente auffasst, wobei die linke und die rechte „Außenwand“ fixiert bleiben (s. Abb. 1.1):



Abbildung 1.1.: Verteilung von N nichtunterscheidbaren Objekten (z. B. Kugeln) auf m Fächer.

Es gibt bei m Fächern $m - 1$ „bewegliche Trennwände“ (vertikale Linien) und N Elemente (Kugeln). Für diese zwei Sorten von insgesamt $N + m - 1$ Elementen (Kugeln und gestrichelte

Linien) gibt es nach den oben abgeleiteten Ausdrücken

$$z = \frac{(N + m - 1)!}{N!(m - 1)!} \quad (1.13)$$

Anordnungsmöglichkeiten.

Diese kombinatorischen Problemstellungen spielen in der statistischen Thermodynamik eine wichtige Rolle. Wir werden davon später Gebrauch machen.

1.4. Die Binominalverteilung als Wahrscheinlichkeitsdichte

Wir betrachten wieder einen sehr großen Vorrat von Q schwarzen und P weißen Kugeln in einer Urne und ziehen aus der Urne n Kugeln heraus. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $w_{n,m}$, dass wir dabei m schwarze und $n - m$ weiße Kugeln gezogen haben, wobei es auf die Reihenfolge der gezogenen Kugeln nicht ankommt?

Zunächst ist die Wahrscheinlichkeit q , eine schwarze Kugel zu ziehen:

$$q = \frac{Q}{Q + P}$$

und die Wahrscheinlichkeit p , eine weiße Kugel zu ziehen:

$$p = \frac{P}{Q + P}$$

Wenn wir eine bestimmte Reihenfolge der Ziehung festlegen, dann ist die Wahrscheinlichkeit, m schwarze und $n - m$ weiße Kugeln in dieser festgelegten Reihenfolge zu ziehen, nach der Produktregel:

$$q^m p^{n-m}$$

Nun soll es aber, wie bereits gesagt, auf die Reihenfolge nicht ankommen. Die Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Reihenfolgen müssen also addiert werden („entweder-oder-Gesetz“)! Die Zahl der möglichen Reihenfolgen ist aber gleich der Zahl der Vertauschungsmöglichkeiten von m schwarzen und $n - m$ weißen Kugeln. Diese Zahl beträgt nach Gleichung (1.11):

$$\frac{n!}{m!(n - m)!}$$

Damit ergibt sich für die gesuchte Wahrscheinlichkeit:

$$w_{n,m} = \frac{n!}{m!(n - m)!} \cdot q^m \cdot p^{n-m} \quad (1.14)$$

Diese Wahrscheinlichkeit hängt bei vorgegebener Zahl der Ziehungen n nur von der Zahl m ab, d. h., es muss gelten

$$\sum_{m=0}^{m=n} w_{n,m} = 1$$

In der Tat gilt, da $q + p = 1$:

$$\sum_{m=0}^{m=n} \frac{n!}{m!(n-m)!} \cdot q^m \cdot p^{n-m} = (q+p)^n = 1 \quad (1.15)$$

Gl. (1.14) heißt Binominalverteilung und Gl. (1.15) ist der sog. binomische Lehrsatz, den wir wie folgt beweisen wollen.

Wir schreiben zunächst für Gl. (1.15):

$$(q+p)^n = p^n(x+1)^n$$

mit $x = q/p$ und entwickeln $(x+1)^n$ in eine vollständige Taylor-Reihe um den Wert $x = 0$:

$$(x+1)^n = 1 + n \cdot \frac{(x+1)^{n-1}}{1!} \cdot x + n(n-1) \frac{(x+1)^{n-2}}{2!} + (n-m+1) \frac{(x+1)^{n-m}}{m!} \cdot x^m + 1 \cdot x^n$$

Erweitern des Vorfaktors von x^m im Zähler und Nenner mit $(n-m)!$ für alle $m = 0$ bis n und Summierung über alle m von $m = 0$ bis $m = n$ ergibt das Resultat:

$$(x+1)^n = \sum_{m=0}^{m=n} \frac{n!}{m!(n-m)!} \cdot x^m$$

Also gilt:

$$(q+p)^n = p^n \sum_{m=0}^{m=n} \frac{n!}{m!(n-m)!} \cdot x^m = \sum_{m=0}^{m=n} \frac{n!}{m!(n-m)!} \cdot q^m \cdot p^{n-m} = 1$$

womit Gl. (1.15) bewiesen ist.

Ähnlich wie beim Würfeln kann Gl. (1.14) überprüft werden, indem man die Versuchsserie, n Kugeln zu ziehen, beliebig oft wiederholt, jedes Mal die zufällig erhaltene Zahl m schwarzer Kugeln notiert, die Zahl der Serien, bei denen $m = 0$ bzw. 1 bzw. 2 ...bzw. n ist, jeweils zusammenaddiert und durch die Gesamtzahl aller Versuchsserien dividiert. Je mehr Versuchsserien man durchführt, desto näher wird das Ergebnis für alle Werte von m bei dem durch Gl. (1.14) vorausgesagten Resultat liegen. Abb. 1.2 zeigt die graphische Darstellung für w_m nach Gl. (1.14) für $n = 10$ und $q = 0, 3, 0, 5$ und $0, 8$.

Symmetrische Verteilungen für $w_{n,m}$ erhält man mit $p = q = 0, 5$. Dieser Fall lässt sich „experimentell“ z. B. realisieren durch eine Serie von jeweils n -maligem Werfen einer Münze. Da man ja entweder Zahl oder Wappen erhält, ist die Wahrscheinlichkeit $p = q = 0, 5$.

Wir wollen jetzt noch den Mittelwert $\langle m \rangle$ und die mittlere Abweichung vom Mittelwert σ bzw. die relative mittlere Abweichung $\tilde{\sigma} = \sigma / \langle m \rangle$ für die Binominalverteilung nach Gl. (1.14) berechnen.

Dazu bedienen wir uns der „Methode der erzeugenden Funktionen“, die im einfachsten Fall angewandt auf Gl. (1.15) folgendermaßen funktioniert. Man definiert eine Funktion $F(y)$, indem man eine neue Variable y in Gl. (1.15) einführt durch Multiplikation von q mit y :

$$F(y) = (p + q \cdot y)^n = \sum_{m=0}^{m=n} w_{n,m} \cdot y^m$$

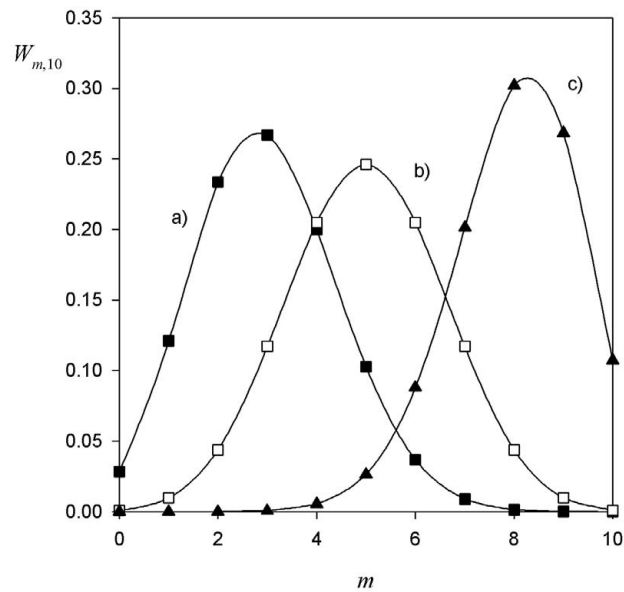


Abbildung 1.2.: Binominalverteilung nach Gl. (1.14) mit $q = 0, 3(\bullet), 0, 5(\circ), 0, 8(\blacksquare)$

Der Summenausdruck rechts ist also eine Potenzreihenentwicklung von $F(y)$, wobei die Entwicklungskoeffizienten $w_{n,m}$ gerade die Wahrscheinlichkeitsdichte der Binominalverteilung darstellen. Daher rührt der Name „erzeugende Funktion“ für $F(y)$.

Diese Funktion wird nun nach y differenziert:

$$\frac{dF(y)}{dy} = n(p + q \cdot y)^{n-1} \cdot q = \sum_{m=0}^{m=n} m \cdot w_{n,m} \cdot y^{m-1}$$

Wählt man $y = 1$, ergibt die rechte Seite gerade den Mittelwert von m , also $\langle m \rangle$, und mit $p + q = 1$ folgt

$$\boxed{\langle m \rangle = n \cdot q} \tag{1.16}$$

für den Mittelwert $\langle m \rangle$ der Binominalverteilung. Mit Hilfe der zweiten Ableitung kann man auch $\langle m^2 \rangle$ und damit σ erhalten. Es gilt zunächst:

$$\frac{d^2F(y)}{dy^2} = n(n-1)(p + q \cdot y)^{n-2} \cdot q^2 = \sum_{m=0}^{m=n} m(m-1) \cdot w_{n,m} \cdot y^{m-2}$$

oder, wenn wieder $y = 1$ gesetzt wird:

$$n^2 \cdot q^2 - n \cdot q^2 = \sum_{m=0}^{m=n} m^2 \cdot w_{n,m} - \sum_{m=0}^{m=n} m \cdot w_{n,m} y^{m-2}$$

also gilt mit $n^2 \cdot q^2 = (\langle m \rangle)^2$:

$$(\langle m \rangle)^2 - n \cdot q^2 = \langle m^2 \rangle - n \cdot q$$

Damit ergibt sich nach Gl. (1.9) für σ die mittlere Abweichung vom Mittelwert $\langle m \rangle$

$$\sigma = \sqrt{\langle m^2 \rangle - (\langle m \rangle)^2} = \sqrt{n \cdot q - nq^2} = \sqrt{n \cdot q \cdot p} \quad (1.17)$$

oder mit Gl. (1.16):

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\langle m \rangle} = \sqrt{\frac{p}{q}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (1.18)$$

Die letzte Gleichung, Gl. (1.18), zeigt, dass die relative Abweichung vom Mittelwert umso kleiner wird, je größer die Zahl n der Versuchsreihen (z. B. Ziehung der Kugeln) ist. Für $n \rightarrow \infty$ geht $\tilde{\sigma} \rightarrow 0$ und die relative Verteilungsfunktion wird zu einem scharfen Peak bei $m = \langle m \rangle$. Wenn n also genügend groß ist, kann $\langle m \rangle$ gleich dem Wert von m beim Peak-Maximum m_{\max} gesetzt werden. Diese Gesetzmäßigkeit, also $\langle m \rangle \cong m_{\max}$, heißt daher das „Gesetz der großen Zahl“, sie spielt in der statistischen Thermodynamik eine wichtige Rolle, da dort die große Zahl von Versuchen der großen Zahl der Moleküle entspricht, wie wir noch sehen werden. Diese Zahl ist für ein makroskopisches System in der Größenordnung von 10^{23} .

1.5. Die Gauß-Verteilung als Grenzfall der Binominalverteilung

Die Binominal-Verteilungsfunktion ist sehr mühsam auszuwerten, wenn n größere oder sehr große Werte annimmt. Gerade für solche Fälle lässt sich jedoch eine Näherungsformel ableiten, die umso genauer ist, je größer n ist. Voraussetzung ist lediglich, dass p oder q nicht zu klein ist.

Wir schreiben Gl. (1.14) mit $m = m_1$ und $n - m = m_2$ sowie $q = p_1$ und $p = p_2$. Ferner wenden wir die Stirling'sche Formel an, um die Fakultäten zu berechnen. Die Stirling'sche Formel lautet in der zweiten Näherung (s. Anhang A.1):

$$N! \cong \sqrt{2\pi \cdot N} \cdot N^N \cdot e^{-N} \quad (1.19)$$

Dann ergibt sich:

$$\begin{aligned} w_{m_1} &= \frac{n!}{m_1! \cdot m_2!} \cdot p_1^{m_1} \cdot p_2^{m_2} \cong \frac{\sqrt{2\pi n} \cdot n^n \cdot e^{-n} \cdot p_1^{m_1} \cdot p_2^{m_2}}{\sqrt{2\pi m_1} \cdot m_1^{m_1} \cdot e^{-m_1} \cdot \sqrt{2\pi m_2} \cdot m_2^{m_2} \cdot e^{-m_2}} \\ &= \sqrt{\frac{n}{2\pi m_1 \cdot m_2}} \cdot \left(\frac{n \cdot p_1}{m_1}\right)^{m_1} \cdot \left(\frac{n \cdot p_2}{m_2}\right)^{m_2} \end{aligned} \quad (1.20)$$

wobei $m_1 + m_2 = n$ in den Exponenten berücksichtigt wurde.

Wir führen jetzt die Hilfsgröße y_i ein:

$$y_i = \frac{m_i - n \cdot p_i}{\sqrt{np_i(1-p_i)}} \quad \text{für } i = 1 \text{ oder } 2 \quad (1.21)$$

Dann lässt sich für m_i schreiben:

$$m_i = n \cdot p_i + y_i \sqrt{n \cdot p_i(1-p_i)}$$

Wir bilden jetzt den Logarithmus des Produktes der beiden letzten Faktoren in Gl. (1.20) für w_{m_1} :

$$\begin{aligned} \ln \left\{ \left(\frac{n \cdot p_1}{m_1} \right)^{m_1} \cdot \left(\frac{n \cdot p_2}{m_2} \right)^{m_2} \right\} &= - \sum_{i=1}^2 m_i \ln \left(\frac{m_i}{n \cdot p_i} \right) \\ &= - \sum_{i=1}^2 \left(np_i + y_i \sqrt{n \cdot p_i(1-p_i)} \cdot \ln \left(1 + y_i \sqrt{\frac{1-p_i}{n \cdot p_i}} \right) \right) \end{aligned}$$

Da der Ausdruck unter dem Logarithmus im zweiten Term wegen des angenommenen großen Wertes von n klein gegen 1 ist, entwickeln wir den \ln in eine Taylorreihe bezüglich des zweiten Terms unter dem \ln als Variable und brechen nach dem quadratischen Glied ab:

$$\begin{aligned} \ln \left\{ \left(\frac{n \cdot p_1}{m_1} \right)^{m_1} \cdot \left(\frac{n \cdot p_2}{m_2} \right)^{m_2} \right\} &\approx - \sum_{i=1}^2 \left(np_i + y_i \sqrt{n \cdot p_i(1-p_i)} \right. \\ &\quad \left. \left(y_i \sqrt{\frac{1-p_i}{n \cdot p_i}} - \frac{1}{2} y_i^2 \cdot \frac{(1-p_i)}{n \cdot p_i} \right) \right) \\ &\approx - \sum_{i=1}^2 \left[y_i \sqrt{n \cdot p_i(1-p_i)} + \frac{1}{2} y_i^2 (1-p_i) \right] = -\frac{1}{2} y_1^2 \end{aligned}$$

Dabei wurde im vorletzten Ausdruck beim Ausmultiplizieren das Glied mit dem Faktor $1/\sqrt{n}$ wegen der Größe der Zahl n wieder vernachlässigt und zur Erhaltung des Endergebnisses $-1/2 y_1^2$ beachtet, dass $y_1 = -y_2$ ist (s. Gl. (1.20)). Ferner beachtet man, dass gilt:

$$\sum_{i=1}^2 y_i \sqrt{np_i(1-p_i)} = 0$$

Es folgt schließlich für die gesuchte Näherungsformel bei großen Werten von n , aber nicht zu kleinen Werten von p_1 oder p_2 :

$$\boxed{w_{m_1} = \sqrt{\frac{n}{2\pi m_1(n-m_1)}} \cdot e^{-\frac{1}{2} y_1^2} = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma^2}} \quad (1.22)$$

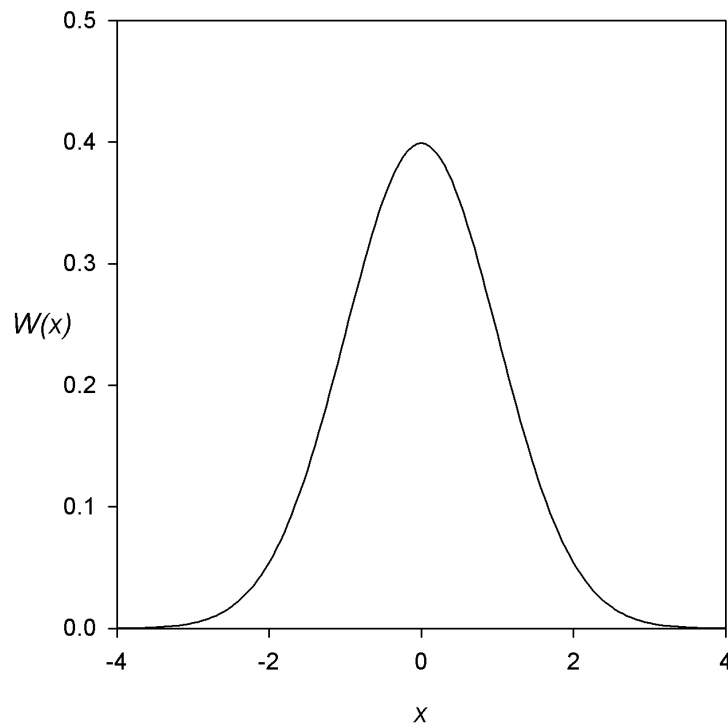


Abbildung 1.3.: Die Gauß'sche Verteilungsfunktion nach Gl. (1.22) mit $\sigma = 1,0$.

wobei nach Gl. (1.17) $\sigma = \sqrt{n \cdot q(1-q)}$ mit $p_1 = q$ gesetzt wurde und $x = m - \langle m \rangle$ mit $m_1 = m$ und $n \cdot p_1 = n \cdot q = \langle m \rangle$.

Gl. (1.22) stellt die Gauß'sche Verteilungsfunktion dar, sie ist in Abb. 1.3 dargestellt.

Fragen wir nach der relativen Schwankungsgröße $\tilde{x} = \frac{m - \langle m \rangle}{\langle m \rangle}$ und führen dabei ein:

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\langle m \rangle} = \frac{\sigma}{n \cdot q} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{1-q}{q}}$$

ein, so erhalten wir:

$$w_{m_1} \cdot \langle m \rangle = w(\tilde{x}) = \frac{1}{\tilde{\sigma} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\tilde{x}^2 / 2\tilde{\sigma}^2} \quad (1.23)$$

Das Integral von Gl. (1.22) über dx und das Integral von Gl. (1.23) über $d\tilde{x}$ mit jeweils den Grenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ ergibt in beiden Fällen 1, wie es sein muss. Gl. (1.22) macht darüber hinaus deutlich, dass die relative Abweichung vom Mittelwert für $n \rightarrow \infty$ für alle Werte von $\tilde{x} \neq 0$ gegen Null geht, d. h., Gl. (1.22) wird bei \tilde{x} ein sehr scharfer Peak, eine sog. δ -Funktion, d. h., \bar{m} kann einfach mit beliebig hoher Genauigkeit durch den Wert von m bei $x = 0$ bzw. $\tilde{x} = 0$, also den Maximalwert von m ersetzt werden. Das ist wieder die Bestätigung des „Gesetzes der großen Zahl“, die sich durch die Tatsache ergibt, dass $\tilde{\sigma} \rightarrow 0$ geht, wenn $n \rightarrow \infty$ geht.

Es wird damit auch bestätigt, dass die Annahme, q sei die Wahrscheinlichkeit, also das Verhältnis der positiven Möglichkeiten dividiert durch die Zahl aller Möglichkeiten n , für $n \rightarrow \infty$ zur Gewissheit wird, denn für

$$q = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\langle m \rangle}{n}$$

gibt es keine Schwankungen mehr.

Das entspricht genau dem empirischen Ergebnis, dass q bei n -maligem Wiederholen für $n \rightarrow \infty$ einem festen Wert zustrebt, wie wir es am Anfang in Abschnitt 1.1 am Beispiel des Würfelspiels bereits festgestellt hatten.

Die Gauß'sche Verteilungsfunktion hat in der statistischen Mechanik und Thermodynamik eine herausragende Bedeutung, insbesondere, wenn $q = p = 1/2$. So lässt sich damit z. B. in der Brown'schen Molekularbewegung die Diffusion als „random walk“-Prozess oder bei Polymermolekülen der mittlere Abstand der Kettenenden statistisch beschreiben.

1.6. Die Poisson-Verteilung als Grenzfall der Binominalverteilung

Die Poisson-Verteilung ergibt sich als Grenzfall der Binominalverteilung (Gl. (1.14)) durch folgende, zunächst einmal rein mathematisch formulierten Randbedingungen:

1. n soll gegen ∞ gehen
2. $\lim_{n \rightarrow \infty} (p \cdot n) = \text{const} = a$

Die zweite Bedingung besagt also, dass p immer kleiner werden soll mit wachsender Zahl der Versuche n in einer Serie und für $n \rightarrow \infty$ gegen Null gehen muss, wenn das Produkt $p \cdot n$ konstant, also gleich a , bleiben soll.

Bevor wir den physikalischen Sinn dieses Grenzfalles der Binominalverteilung näher untersuchen, wollen wir ableiten, zu welcher Art von Verteilungsfunktion man gelangt, wenn man die genannten Bedingungen berücksichtigt.

Wir schreiben dazu Gl. (1.14) zunächst in folgender Form:

$$\begin{aligned} W_{n(m)} &= \frac{n!}{m!(n-m)!} p^m (1-p)^{n-m} = \frac{n(n-1) \cdots (n-m+1)}{m!} p^m (1-p)^{n-m} \\ &= \frac{n^m \cdot p^m \cdot (1-p)^n}{m!} \frac{\left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(1 - \frac{2}{n}\right) \cdots \left(1 - \frac{m+1}{n}\right)}{(1-p)^m} \end{aligned}$$

Wir gehen jetzt zum Grenzwert $n \rightarrow \infty$ über, wobei wir $p \cdot n = a$ konstant lassen:

$$\lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ p \cdot n = a}} W_{n(m)} = \frac{a^m}{m!} \cdot \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{a}{n}\right)^n \cdot \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(1 - \frac{2}{n}\right) \cdots \left(1 - \frac{m+1}{n}\right) / \left(1 - \frac{a}{n}\right)^m \right]$$

Der erste lim auf der rechten Gleichungsseite ergibt bekanntlich e^{-a} und der zweite lim ergibt 1, wenn m eine endliche Zahl ist. Man erhält also:

$$\lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ p \cdot n = a}} W_{n(m)} = W_{p(m)} = \frac{a^m}{m!} e^{-a} \quad (1.24)$$

Das ist die Poisson'sche Verteilungsfunktion. Man sieht unmittelbar, dass ihre Summe über alle möglichen Werte von m gleich 1 wird,

$$\sum_{m=0}^{\infty} W_{p(m)} = e^{-a} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^m}{m!} = e^{-a} \cdot e^{+a} = 1$$

da die Summe im zweiten Term gerade die Taylor-Reihen-Darstellung von e^a ist.

Auch wenn n nicht gegen ∞ geht, sondern nur eine große Zahl ist, und wenn p klein genug ist, ist Gl. (1.24) eine gute Näherung:

$$W_{p(m)} \approx \frac{(n \cdot p)^m}{m!} e^{-n \cdot p} \quad (1.25)$$

Wir wollen jetzt den Mittelwert von m , also $\langle m \rangle$ berechnen, der sich aus der Poisson-Verteilung nach Gl. (1.24) ergibt.

Dazu schreiben wir:

$$e^{-a} \cdot \frac{d}{da} \left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^m}{m!} \right) = e^{-a} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left(m \cdot \frac{a^{m-1}}{m!} \right) = e^{-a} \cdot \frac{1}{a} \sum_{m=0}^{\infty} m \frac{a^m}{m!}$$

Da nun definitionsgemäß der Mittelwert $\langle m \rangle$ der Poissonverteilung

$$\langle m \rangle = e^{-a} \sum_{m=0}^{\infty} m \frac{a^m}{m!}$$

ist, und ferner gilt:

$$\frac{d}{da} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^m}{m!} = \frac{d}{da} e^a = e^a$$

folgt:

$$a = n \cdot p = \langle m \rangle \quad (1.26)$$

Damit lässt sich für Gl. (1.25) auch schreiben:

$$W_p = \frac{(\langle m \rangle)^m}{m!} e^{-\langle m \rangle} \quad (1.27)$$

Die Poisson-Verteilung ist also festgelegt, wenn der Mittelwert $\langle m \rangle$ bekannt ist. Abb. 1.4 zeigt die Poissonverteilung für verschiedene Parameter $\langle m \rangle$ als Funktion von m .

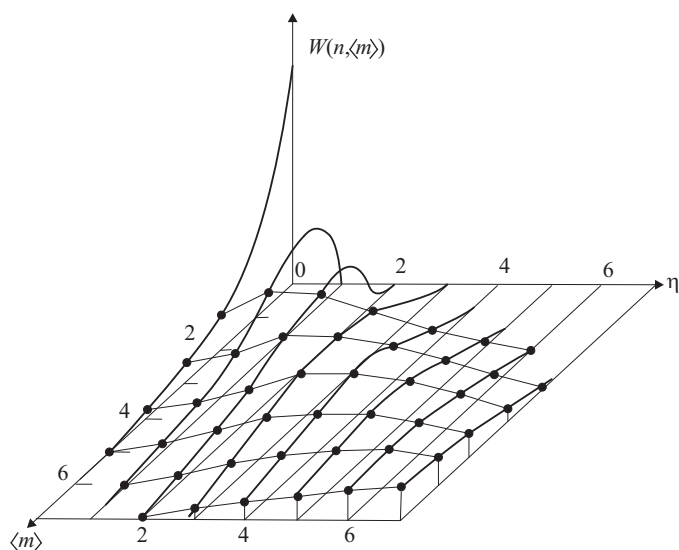


Abbildung 1.4.: Die Poisson'sche Verteilungsfunktion

Wir wollen jetzt die physikalische Bedeutung von Gl. (1.24) bzw. Gl. (1.27) erläutern.

Dazu betrachten wir Zufallsprozesse auf einer Zeitskala statt einer Raumskala, z. B. teilen wir ein Zeitintervall t_n in n Sekunden ein. Innerhalb dieser Zeit geschehen m Ereignisse, z. B. m radioaktive Zerfälle eines Nuklids oder m Regentropfen treffen auf einer kleinen Scheibe auf. Die Zeit, die das Ereignis selbst einnimmt, ist sehr kurz, viel kürzer als eine Sekunde, im Grenzfall ist dieses Zeitintervall unendlich kurz. Wir müssen also das endlich lange Zeitintervall von t_n Sekunden nicht in Sekunden sondern in quasi unendlich kurze Zeiteinheiten einteilen, so dass in einer solch extrem kurzen Zeiteinheit nicht mehrere Ereignisse stattfinden können, sondern nur noch **ein Ereignis oder keines**. Das heißt, wenn $t_n (= n$ Zeiteinheiten), unser Beobachtungszeitraum derselbe bleibt, dann geht die Zahl der Zeiteinheiten n gegen unendlich, die Zahl der Ereignisse m bleibt aber gleich.

Wenn wir nun eine Serie von vielen, sagen wir s immer gleich langen Beobachtungszeiträumen t_n benutzen, um den Mittelwert $\langle m \rangle = \sum_{i=1}^s m_i/s$ zu bilden, haben wir für diesen Wert $\langle m \rangle$ genau den einer Poisson-Verteilung zu erwarten, denn nach Gl. (1.27) geht $n \rightarrow \infty$, aber m bzw. $\langle m \rangle$ bleibt durchaus endlich. Das ist in Abb. 1.5 nochmals veranschaulicht.

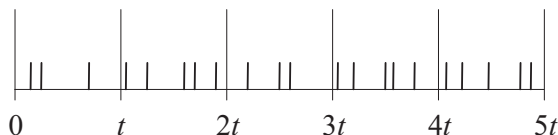


Abbildung 1.5.: Zufällige Ereignisprozesse auf der Zeitskala

Die Länge der „Kästen“ ist konstant = t_n , die Zahl der „Kästen“ ist s , und die zufälligen Ereignisse sind durch „unendlich dünne“ Striche gekennzeichnet. Die skizzierte Situation

entspricht in der „Raumskala“ z. B. einem Kugelspiel, bei dem eine durchaus endliche Zahl von Kugeln m statistisch auf eine sehr große Zahl n leerer Plätze verteilt wird, die Wahrscheinlichkeit p , eine Kugel auf irgendeinem Platz zu finden, ist natürlich sehr klein, aber $n \cdot p = \langle m \rangle$ ist eine durchaus endlich große Zahl.

Wenn wir z. B. im Mittel $\langle m \rangle$ Regentropfen in der Zeit t zählen, kann man angeben, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, im nächsten Zeitabschnitt t gerade m Tropfen zu zählen. Bei $\langle m \rangle = 10$ und $m = 10$ ist nach Gl. (1.27) diese Wahrscheinlichkeit $W_{(10)} = 0,125$, für $m = 5$ ist $W_{(5)} = 0,038$, bei $m = 15$ ist $W_{(15)} = 0,035$.

Ganz allgemein kann die Poissonverteilung immer dann mit guter Genauigkeit angewandt werden, wenn die Zahl n der Möglichkeiten ziemlich groß ist, die Wahrscheinlichkeit, ein positives Ereignis zu registrieren, dagegen ziemlich gering ist. In den Übungsaufgaben Nr. 15 bis 22 werden verschiedene Beispiele der Anwendung der Poissonverteilung diskutiert.

1.7. Gelöste Übungsaufgaben

Die ersten 10 Aufgaben betreffen Anwendungen der Kombinatorik und damit verbundene Wahrscheinlichkeitsberechnungen.

- 1.1. 8 Personen verabreden, jeden Tag an einem Tisch mit 8 Plätzen gemeinsam das Mittagessen einzunehmen. Jeden Tag sollen dabei die Plätze anders besetzt sein. Wie lange dauert es, bis alle möglichen Sitzpositionen eingenommen wurden?

Antwort:

Es gibt $N!$ unterschiedliche Anordnungen von N verschiedenen Objekten, in diesem Fall Personen, verteilt auf N Plätze, also im vorliegenden Fall $8! = 40320$.

Es würde also $40320/365 \approx 110$ Jahre dauern bis zum letzten gemeinsamen Mittagessen!

- 1.2. Wie viele Möglichkeiten gibt es, die Buchstaben C, E, E, H, I, M anzuordnen? Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass durch eine zufällige Anordnung das Wort „CHEMIE“ entsteht?

Antwort:

Die Zahl der Möglichkeiten ist gleich der Zahl der Anordnungen von 6 Elementen, von denen 2 gleich sind, also $6!/(2! \cdot 1! \cdot 1! \cdot 1! \cdot 1!) = 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 = 360$. Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist der Kehrwert, also $1/360 \approx 2,778 \cdot 10^{-3}$.

- 1.3. Wie oft (k -mal) muss man mit einem Würfel (mit 6 Augen) würfeln, damit die Wahrscheinlichkeit, mindestens 1 Mal eine „2“ gewürfelt zu haben, $2/3$ ist?

Antwort:

Die Wahrscheinlichkeit, dass die „2“ k -mal **nicht** vorkommt, ist $(5/6)^k$. Daraus folgt, dass für die Wahrscheinlichkeit, dass k **mindestens** 1-mal vorkommt, gilt:

$$1 - \left(\frac{5}{6}\right)^k = \frac{2}{3}, \text{ also } \left(\frac{5}{6}\right)^k = \frac{1}{3}$$

Aus dieser Gleichung rechnet man k aus

$$k = \lg\left(\frac{1}{3}\right) / \lg\left(\frac{5}{6}\right) = 6,025 \dots$$

Man muss also 6-mal würfeln.

- *1.4. Wir stellen die Frage von Aufgabe 3 jetzt anders. Wie oft muss man würfeln, damit die Wahrscheinlichkeit, genau 1-mal eine „2“ zu würfeln, $2/3$ beträgt?

Antwort:

Um 1-mal eine „2“ zu würfeln und $(k - 1)$ -mal keine „2“ zu würfeln, beträgt die Wahrscheinlichkeit

$$\left(\frac{5}{6}\right)^{k-1} \cdot \frac{1}{6}$$

Da es jedoch nicht darauf ankommt, beim wievielten Mal von den k Würfeln die „2“ erscheint, muss noch mit der Zahl der Möglichkeiten, wann die „2“ auftauchen kann, multipliziert werden. Diese Zahl ist k . Also gilt:

$$\left(\frac{5}{6}\right)^{k-1} \cdot \frac{1}{6} \cdot k = \frac{2}{3}$$

Aus dieser Gleichung wäre k zu berechnen. Es stellt sich aber heraus, dass es keine Lösung gibt, da die linke Seite maximal ca. 0,41 werden kann (bei $k \approx 6$)! Die Wahrscheinlichkeit, 1-mal eine „2“ zu würfeln, ist also für alle möglichen Werte von k kleiner als $2/3$.

- 1.5. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit W , bei 100-maligem Würfeln 20-mal eine 6 zu würfeln?

Antwort:

Da die Wahrscheinlichkeit $1/6$ ist, eine 6 zu würfeln, und $5/6$, keine 6 zu würfeln, gilt nach der Produktregel:

$$W = \left(\frac{1}{6}\right)^{20} \cdot \left(\frac{5}{6}\right)^{80} \cdot \frac{100!}{20!80!}$$

Der dritte Faktor gibt die Zahl der Möglichkeiten an, wann die 20 „Sechser“ bei den 100 Würfeln erscheinen können. Das Resultat berechnet man am besten mit Hilfe der Stirling'schen Formel $N! \cong \sqrt{2\pi N} \cdot N^N \cdot e^{-N}$ (s. Anhang A.1).

Man erhält:

$$W \cong 0,0682, \text{ also } 6,82\%$$

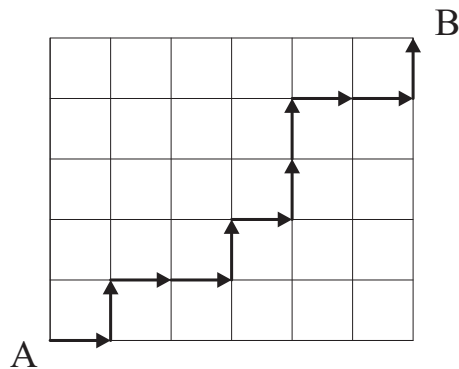


Abbildung 1.6.: Koordinatennetz von 5 mal 6 Punkten

1.6. Wir betrachten ein Netz von 5 mal 6 Punkten in einem Koordinatensystem (s. Abb. 1.6).

Auf wie viele Weisen kann man über die Netzpunkte von A nach B gelangen, wobei man entweder in die x- oder y-Richtung vorwärts schreiten muss?

Antwort:

Insgesamt muss man $N = 5 + 6$ Schritte tun, davon 5 in die y-Richtung und 6 in die x-Richtung. Die Reihenfolge ist beliebig. Für die Zahl der unterscheidbaren Wege m gilt daher:

$$m = \frac{(5 + 6)!}{5! \cdot 6!} = \frac{39.916.800}{120 \cdot 720} = 462$$

1.7. Das Zahlenlotto „6 aus 49“ (hier der Vereinfachung halber ohne Zusatzzahl) verlockt mit hohen Gewinnen, wenn man alle 6 Zahlen richtig tippt. Die Gewinnchance ist jedoch äußerst gering. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit zu gewinnen?

Antwort:

Wir berechnen die Zahl z der Möglichkeiten, 6 ganz bestimmte Ziffern auf 49 Plätze anzuordnen:

$$z = \frac{49!}{(49 - 6)!6!} = 13.983.816$$

Nur **eine** der Anordnungen ist die „Gewinnanordnung“.

Man kann auch so vorgehen: z ist identisch mit der Zahl der Möglichkeiten, 6 bestimmte Ziffern in beliebiger Reihenfolge aus 1 bis 49 auszuwählen, denn für die erste gibt es 49 Möglichkeiten, für die zweite 48 usw., also insgesamt.

$$49 \cdot 48 \cdot 47 \cdot 46 \cdot 45 = \frac{49!}{(49 - 6)!}$$

1. Grundbegriffe der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung

Da es bei den ausgewählten Ziffern nicht auf die Reihenfolge der Ziehung ankommt, muss durch die Zahl der möglichen Reihenfolgen, also $6!$, dividiert werden:

$$z = \frac{49!}{(49 - 6)! \cdot 6!}$$

Die Wahrscheinlichkeit, alle 6 Ziffern richtig zu tippen, ist $1/z$, also ca. 1 zu 14 Millionen, genauer: $W = 7,151 \cdot 10^{-8}$.

- 1.8. Eine beliebte Frage lautet: Wie wahrscheinlich ist es, dass in einer Gruppe von n Personen mindestens 2 Personen an demselben Tag Geburtstag haben?

Antwort:

Es gibt statistisch für jede Person 365 Möglichkeiten im Jahr, Geburtstag zu haben (wir vernachlässigen Schaltjahre!). Die Gesamtzahl dieser Möglichkeiten ist daher $(365)^n$. Die Zahl der Möglichkeiten, dass **keine** der n Personen am selben Tag zusammen mit einer anderen Person Geburtstag hat, ist identisch mit der Zahl der Möglichkeiten, n unterscheidbare Objekte (z. B. individuelle Personen) auf 365 Positionen (Tage im Jahr) zu verteilen **ohne** Mehrfachbesetzung einer Position.

Diese Zahl ist:

$$365 \cdot (365 - 1) \cdots (365 - n + 1) = \frac{365!}{(365 - n)!}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass keine 2 Personen gemeinsam Geburtstag haben, ist diese Zahl dividiert durch die Zahl aller Möglichkeiten für n Personen im Jahr Geburtstag zu haben, also

$$\frac{365!}{(365 - n)! \cdot (365)^n}$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit W_n , dass **mindestens** 2 Personen gemeinsam Geburtstag haben, ist daher:

$$W_n = 1 - \frac{365!}{(365 - n)! \cdot (365)^n}$$

Beispiel: Zahl der Personen $n = 24$

$$W_{24} = 1 - \frac{365!}{341! \cdot (365)^{24}}$$

Man berechnet solche Ausdrücke am besten mit Hilfe der Stirling'schen Formel (s. Anhang A.1):

$$\ln N! = N \cdot \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi \cdot N}$$

Man erhält:

$$W_{24} = 1 - 0,4616 = 0,5384$$

Die Wahrscheinlichkeit ist also ca. 54 %.

Bemerkung: Die Formel gilt nur für $n \leq 365$, da bei $n > 365$ auf jeden Fall mindestens 2 Personen gemeinsam Geburtstag haben müssen.

1.9. Das Element Bor (B) besteht zu 20 % aus ^{10}B und zu 80 % aus ^{11}B . Das Element Chlor (Cl) besteht zu 76 % aus ^{35}Cl und zu 24 % aus ^{37}Cl .

Die Fragen lauten:

- Wie viele Isotope von BCl_3 gibt es?
- Mit welcher Wahrscheinlichkeit treten diese Isotope auf? Schreiben Sie die BCl_3 -Isotope in der Reihenfolge steigender Prozentzahl ihres Vorkommens mit Zahlenangabe auf.

Antwort:

Im Molekül BCl_3 gibt es 3 Cl-Atome mit 2 unterscheidbaren Arten (Isotopen). Für die Wahrscheinlichkeit P_n , dass in den 3 Cl-Atomen das ^{35}Cl -Isotop n -mal vorkommt, gilt:

$$P_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot x^n \cdot y^{N-n} \quad \text{mit } n = 0, 1, 2 \text{ oder } 3$$

Es ist $N = 3$, $x = 0,76$ und $y = 0,24$. Es gibt also 4 verschiedene Kombinationen von Cl-Isotopen. Analoges gilt für Bor. Hier gibt es nur zwei Wahrscheinlichkeiten W_n :

$$W_0 = 0,2 \quad \text{und} \quad W_1 = 0,8$$

Die Wahrscheinlichkeiten der Realisierungen von Bor-Isotopen und Cl-Isotopen in BCl_3 sind unabhängig voneinander, es muss also gelten:

$$\sum_n \sum_m P_n \cdot W_m = \sum_{m=0}^1 W_m \cdot \sum_{n=0}^3 P_n = 1$$

- Insgesamt gibt es 8 Isotope von BCl_3 .
- Die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens in aufsteigender Rangfolge ist:

$$^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3 : \quad W_0 \cdot P_0 = \frac{3!}{3!} \cdot 0,2 \cdot (0,24)^3 = 0,0027 = 0,27\%$$

$$^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3 : \quad W_1 \cdot P_0 = \frac{3!}{3!} \cdot 0,8 \cdot (0,24)^3 = 0,0108 = 1,08\%$$

$$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2 : W_0 \cdot P_1 = \frac{3!}{2!} \cdot 0,2 \cdot 0,76 \cdot (0,24)^2 = 0,0263 = 2,63\%$$

$$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl} : W_0 \cdot P_2 = \frac{3!}{2!} \cdot 0,2 \cdot (0,76)^2 \cdot 0,24 = 0,0832 = 8,32\%$$

$$^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3 : \quad W_0 \cdot P_3 = \frac{3!}{3!} \cdot 0,2 \cdot (0,76)^3 = 0,0878 = 8,78\%$$

$$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2 : W_1 \cdot P_1 = \frac{3!}{2!} \cdot 0,8 \cdot 0,76 \cdot (0,24)^2 = 0,1052 = 10,52\%$$

$$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl} : W_1 \cdot P_2 = \frac{3!}{2!} \cdot 0,8 \cdot (0,76)^2 \cdot 0,24 = 0,3328 = 33,28\%$$

$$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3 : \quad W_1 \cdot P_3 = \frac{3!}{3!} \cdot 0,8 \cdot (0,76)^3 = 0,3512 = 35,12\%$$

Die Summe aller Prozentzahlen ergibt, wie es sein muss, 100 %.

1. Grundbegriffe der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung

1.10. Auf wie viele Arten z kann man 7 (nichtunterscheidbare) Bälle auf 3 Körbe verteilen?

Antwort:

Dieses Problem wird durch Gl. (1.13) gelöst mit $N = 7$ und $m = 3$:

$$z = \frac{(7 + 3 - 1)!}{7!(3 - 1)!} = 36$$

In den Aufgaben 11 bis 16 geht es um die Berechnung von Wahrscheinlichkeiten, Mittelwert- und Schwankungsgrößen aus Verteilungsfunktionen.

*1.11. Wir betrachten eine Zahl N von Molekülen, die fixiert auf den Plätzen eines 3-dimensionalen Kristallgitters sitzen. Jedes Molekül hat entweder einen positiven Spin (+) oder negativen Spin (-). Die Moleküle sind unabhängig voneinander und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül einen positiven Spin oder einen negativen hat, ist gleich groß, also $1/2$.

Die Molekülzahl N sei 5000. Berechnen Sie die Wahrscheinlichkeit, dass positive bzw. negative Spins mit folgenden Prozentzahlen vorliegen:

- a) 50 % und 50 %
- b) 49,6 % und 50,4 %
- c) 49 % und 51 %
- d) 48 % und 52 %

Antwort:

Das Problem ist mit der Binominalverteilung zu lösen und zwar durch die Näherung der Gauß'schen Verteilung, da N eine genügend große Zahl ist und die Wahrscheinlichkeit $1/2$ weder nahe bei Null noch bei 1 liegt.

$$W(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma^2}$$

mit $\sigma = \sqrt{N \cdot \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2}\right)} = \frac{1}{2} \sqrt{N}$

und $x = m_+ - \frac{N}{2} = N \cdot \left(\frac{m_+}{N} - \frac{1}{2}\right)$

wobei $m_+/N \cdot 100$ die angegebenen Prozentzahlen sind.

Also gilt

$$W\left(\frac{m_+}{N}\right) = \frac{2}{\sqrt{N2\pi}} \cdot e^{-2N(m_+/N - 1/2)^2}$$

a)

$$\frac{m_+}{N} = 0,5 = 1 - \frac{m_+}{N}$$
$$W(0,5) = 0,01128 \cdot \exp[-2 \cdot 5000 \cdot 0] = 0,01128 = 1,128 \%$$

b)

$$\frac{m_+}{N} = 0,496 \text{ bzw. } 1 - \frac{m_+}{N} = 0,504$$

$$W(0,496) = 0,01128 \cdot \exp \left[-2 \cdot 5000 \cdot (0,004)^2 \right] = 0,01128 \cdot 0,852$$

$$= 0,0096 = 0,96 \%$$

c)

$$\frac{m_+}{N} = 0,49 \text{ bzw. } 1 - \frac{m_+}{N} = 0,51$$

$$W(0,49) = 0,01128 \cdot \exp \left[-2 \cdot 5000 \cdot (0,01)^2 \right] = 0,01128 \cdot 0,3679$$

$$= 4,15 \cdot 10^{-3} = 0,415 \%$$

d)

$$\frac{m_+}{N} = 0,48 \text{ bzw. } 1 - \frac{m_+}{N} = 0,52$$

$$W(0,48) = 0,01128 \cdot \exp \left[-2 \cdot 5000 \cdot (0,02)^2 \right] = 0,01128 \cdot 0,0183$$

$$= 2,06 \cdot 10^{-4} = 0,021 \%$$

Die Wahrscheinlichkeiten $W(x)$ gehen also rasch gegen 0, wenn x mehr als 2 % von 50 % abweicht.

*1.12. Berechnen Sie für das Beispiel in Aufgabe 11 die Streuung σ nach Gl. (1.9) und die relative Streuung $\tilde{\sigma}$ nach Gl. (1.10).

Antwort:

Zunächst muss der Mittelwert von x^2 der Gauß'schen Verteilungsfunktion berechnet werden:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \cdot e^{-x^2/2\sigma^2} dx = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot 2 \cdot \left[\frac{(2-1)!}{2^2} \cdot 2\sigma^2 \cdot \sqrt{2\pi\sigma^2} \right] = \sigma^2$$

wobei wir von Gl. (A.8) im Anhang A.2 Gebrauch gemacht haben. Es folgt also aus Gl. (1.9) mit $\bar{m} = N/2$

$$N^2 \left\langle \left(\frac{m_+}{N} - \frac{1}{2} \right)^2 \right\rangle = \langle x^2 \rangle = \sigma^2 = \frac{N}{4}$$

Also ist

$$\sigma = \frac{\sqrt{N}}{2} = 35,3$$

1. Grundbegriffe der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung

und

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\left(\frac{N}{2}\right)} = \frac{1}{\sqrt{N}} = 1,41 \cdot 10^{-2}$$

*1.13. Eine Verteilungsfunktion (Wahrscheinlichkeitsdichte-Funktion) lautet:

$$f(x) = c[x(1-x)] \text{ mit } 0 \leq x \leq 1$$

- Wie groß ist die Normierungskonstante c ?
- Welchen Wert hat $\langle x \rangle$?
- Welchen Wert hat $\sigma = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle^{1/2}$?

Antwort:

a)

$$\int_0^1 f(x) dx = 1 = c \int_0^1 [x(1-x)] dx = c \left[\frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{3}x^3 \right]_0^1 = \frac{c}{6}$$

also ist $c = 6$.

b)

$$\langle x \rangle = 6 \int_0^1 x^2(1-x) dx = 6 \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4} \right) = \frac{1}{2}$$

c)

$$\begin{aligned} \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = 6 \int_0^1 x^3(1-x) dx - \frac{1}{4} = \frac{1}{20} \\ \sigma &= \sqrt{\frac{1}{20}} = 0,2236 \end{aligned}$$

*1.14. Die vielleicht einfachste Verteilungsfunktion (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion) ist eine gleichförmige Verteilung. Sie lautet:

$$W(x) = A \text{ für } a \leq x \leq b$$

$$W(x) = 0 \text{ für } b \leq x \leq a$$

- Welchen Wert hat A ?

b) Welchen Wert hat \bar{x} ?

c) Welchen Wert hat $\sigma = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$?

Antwort:

a)

$$\int_a^b W(x) dx = A \int_a^b dx = A(b-a) = 1$$

also gilt:

$$A = \frac{1}{b-a}$$

b)

$$\langle x \rangle = \int_a^b \frac{x}{b-a} dx = \frac{1}{b-a} (b^2 - a^2)/2 = \frac{b+a}{2}$$

c)

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{b-a} \int_a^b x^2 dx = \frac{b^3 - a^3}{3(b-a)} = \frac{b^2 + ab + a^2}{3}$$

$$\sigma = \frac{b-a}{2\sqrt{3}}$$

*1.15. Welche Verteilungsfunktion, die Gauß'sche oder die Poisson'sche, gibt das korrekte Ergebnis der Binominalverteilung für $n = 40$ und $p = 0,1$ mit $m = 10$ besser wieder?

Antwort:

Das korrekte Ergebnis lautet für $m = 0$:

$$W_{\text{Binominal}} = \frac{40!}{10! \cdot 30!} (0,9)^{30} \cdot (0,1)^{10} = 3,59 \cdot 10^{-3}$$

Für die Gauß'sche Verteilung gilt:

$$W_{\text{Gauß}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot 40 \cdot 0,1 \cdot 0,9}} \exp \left[-(10 - 40 \cdot 0,1)^2 / (2 \cdot 40 \cdot 0,1 \cdot 0,9) \right]$$

$$= 1,42 \cdot 10^{-3}$$

Für die Poisson'sche Verteilung gilt:

$$W_{\text{Poisson}} = \frac{(40 \cdot 0,1)^{10}}{10!} e^{-40 \cdot 0,1} = 5,29 \cdot 10^{-3}$$

Sowohl die Gaußverteilung (zu niedrig) als auch die Poisson-Verteilung (zu hoch) weichen vom korrekten Wert der Binominalverteilung ab. Die Poisson-Verteilung ist jedoch näher am korrekten Wert. Beide Verteilungsfunktionen sind nicht sehr genau, da $N = 40$ keine allzu große Zahl ist, wie es die Voraussetzung für eine gute Näherung der Gauß'schen bzw. der Poisson'schen Näherung fordert.

- *1.16. Berechnen Sie $\langle m^2 \rangle$ und $\langle m - \langle m \rangle \rangle^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2$ für die Poisson-Verteilung $W_{P(N)} = \langle m \rangle^m \cdot e^{-\langle m \rangle} / m!$

Antwort:

$$\begin{aligned} \langle m^2 \rangle &= e^{-\langle m \rangle} \cdot \sum_{m=1}^{\infty} m^2 \frac{\langle m \rangle^m}{m!} = e^{-\langle m \rangle} \\ &\left(\sum_{m=1}^{\infty} \frac{(m-1) \langle m \rangle^m}{(m-1)!} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\langle m \rangle^m}{(m-1)!} \right) \\ &= e^{-\langle m \rangle} \left(\sum_{m=2}^{\infty} \frac{\langle m \rangle^m}{(m-2)!} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\langle m \rangle^m}{(m-1)!} \right) \\ &= e^{-\langle m \rangle} \left(\langle m \rangle^2 \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\langle m \rangle^m}{m!} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{m \langle m \rangle^m}{m!} \right) \\ &= e^{-\langle m \rangle} \cdot e^{\langle m \rangle} \cdot \langle m \rangle^2 + \langle m \rangle \end{aligned}$$

Also $\langle m^2 \rangle = \langle m \rangle^2 + \langle m \rangle$ bzw. $\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = \langle m \rangle$.

Die Schwankung $\sigma = \sqrt{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2}$ ist also bei der Poisson-Verteilung gleich $\sqrt{\langle m \rangle}$.

In den Aufgaben 17 bis 22 geht es um Anwendungen der Poisson-Verteilung in ganz unterschiedlichen Bereichen.

- *1.17. Eine Umfrage ergibt, dass jeder 100ste Haushalt Interesse hat, eine Kiste besonderen Rotweins zu erwerben. Wenn ein Weinhändler 100 zufällig ermittelte Telefonnummern anruft, wie wahrscheinlich ist es, dass er 0, 1, 2 oder 3 interessierte Käufer erreicht? Lösen Sie die Aufgabe durch Anwendung der Poisson-Verteilungsfunktion.

Antwort:

Die Wahrscheinlichkeit p ist $1/100 = 0,01$, ist also so klein, dass die Poisson-Verteilung eine gute Methode darstellt. n ist gleich 100, also relativ groß, und somit $\langle m \rangle = n \cdot p = 1$.

Mit $W = (\langle m \rangle)^m / m! \cdot e^{-\langle m \rangle}$ folgt für

$$m = 0 : W_0 = 1 \cdot e^{-1} = 0,368 = 36,8 \%$$

$$m = 1 : W_1 = 1 \cdot e^{-1} = 0,368 = 36,8 \%$$

$$m = 2 : W_2 = \frac{1}{2} \cdot e^{-1} = 0,184 = 18,4 \%$$

$$m = 3 : W_3 = \frac{1}{2 \cdot 3} \cdot e^{-1} = 0,061 = 6,1 \%$$

- *1.18. Wir kehren nochmals zu Aufgabe 6 mit dem Zahlenlotto „6 aus 49“ zurück. Die Frage lautet: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass a) keinmal, b) einmal, c) zweimal alle 6 Zahlen richtig getippt werden, wenn 5 Millionen Spieler teilnehmen?

Antwort:

Diese Frage beantwortet die Poisson-Verteilung.

Es gilt hier:

$$\langle m \rangle = p \cdot n = 7,151 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^6 = 0,3575$$

Also gilt für $m = 0$ (kein Gewinner) die Wahrscheinlichkeit:

$$W_0 = 1 \cdot e^{-0,3575} = 0,699 = 69,9\%$$

Für $m = 1$ (1 Gewinner) gilt:

$$W_1 = \frac{(0,3575)^1}{1} \cdot e^{-0,3575} = 0,25 = 25\%$$

Für $m = 2$ (2 Gewinner) gilt:

$$W_2 = \frac{(0,3575)^2}{2} \cdot e^{-0,3575} = 0,0446 = 4,5\%$$

- *1.19. Ein DNA-Molekül bestehe aus 2500 Basenpaaren. Bei der Verdoppelung des Moleküls ist die Wahrscheinlichkeit, dass an einem Basenpaar ein Mutationsfehler entsteht $2 \cdot 10^{-4}$. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei der Verdoppelung des DNA-Moleküles a) kein Fehler, b) ein Fehler oder c) 2 Fehler entstehen?

Antwort:

$$p = 2 \cdot 10^{-4}, n = 2500, \langle m \rangle = p \cdot n = 2 \cdot 10^{-4} \cdot 2500 = 0,5$$

a)

$$W_0 = e^{-0,5} = 0,6065 = 60,65\%$$

b)

$$W_1 = \frac{0,5}{1} \cdot e^{-0,5} = 0,3032 = 30,32\%$$

c)

$$W_2 = \frac{(0,5)^2}{2} \cdot e^{-0,5} = 0,0758 = 7,58\%$$

*1.20. In einer kleinen Bodenprobe, die ein Radionuklid mit der Halbwertszeit von 100 Jahren enthält, werden mit einem Detektor im Mittel 45 Zerfälle pro Minute registriert.

- Wie viele Atome des Radionuklids enthält die Probe?
- Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, in einer Minute genau 40 oder genau 45 oder genau 50 oder genau 25 Zerfälle zu registrieren?
- Wie groß ist die Schwankung σ um den Mittelwert der 45 Zerfälle pro Minute? (s. auch Aufgabe 1.16)

Antwort:

- Die Halbwertszeit τ beträgt $100 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 = 5,256 \cdot 10^7$ Minuten. Die Zerfallskonstante k ist demnach: $k = \ln 2 / \tau = 1,319 \cdot 10^{-8} \text{ min}^{-1}$.

Die mittlere Zahl der Zerfälle $\langle m \rangle$ pro Minute beträgt 45, also gilt

$$\langle m \rangle \approx -\frac{dN}{dt} = k \cdot N \cdot \Delta t = 45$$

Mit $\Delta t = 1$ Minute und $k = 1,319 \cdot 10^{-8} \text{ min}^{-1}$ ergibt sich für N :

$$N = \frac{\langle m \rangle}{k} = 3,41 \cdot 10^9 \text{ Atome}$$

- Nach der Poisson'schen Verteilungsfunktion gilt mit $\langle m \rangle = 45$ für $m = 45$:

$$W_{p(45)} = \frac{(45)^{45}}{45!} \cdot e^{-45} = 0,059 = 5,9\%$$

für $m = 40$:

$$W_{p(40)} = \frac{(45)^{40}}{40!} \cdot e^{-45} = 0,047 = 4,7\%$$

für $m = 50$:

$$W_{p(50)} = \frac{(45)^{50}}{50!} \cdot e^{-45} = 0,043 = 4,3\%$$

für $m = 25$:

$$W_{p(25)} = \frac{(45)^{25}}{25!} \cdot e^{-45} = 3,95 \cdot 10^{-4} = 0,0395\%$$

c)

$$\sigma = \sqrt{\langle m \rangle} \cong 6,7$$

- *1.21. In einem interstellaren Gasnebel herrscht bei 1000 K ein Druck von 10^{-8} Pa. Geben Sie die Formel für die Wahrscheinlichkeit W_m an, dass ein Volumen von 1 mm^3 m Gasteilchen enthält. Wie groß ist die mittlere Zahl der Gasteilchen $\langle m \rangle$ in diesem Volumen? Wie groß ist die mittlere Schwankung σ ?

Antwort:

Die mittlere Teilchenzahl $\langle m \rangle$ im Volumen $V (= \text{mm}^3)$ ist

$$\langle m \rangle = \frac{p}{k_B T} V = \frac{10^{-8} [\text{Pa}] \cdot 10^{-9} [\text{m}^3]}{1,3807 \cdot 10^{-23} [\text{Joule}] \cdot 1000 [\text{K}]} = 724$$

Es gilt die Poisson'sche Verteilungsfunktion:

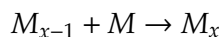
$$W_p(m) = \frac{(724)^m}{m!} \cdot e^{-724}$$

mit der Standardabweichung σ

$$\sigma = \sqrt{\langle m \rangle} = \sqrt{724} = 27 \text{ bzw. } \tilde{\sigma} = \frac{\sigma}{\langle m \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle m \rangle}} = 0,037$$

Die mittlere Schwankung um die 724 Teilchen beträgt also 27.

- *1.22. Bei der Polymerisation zu einem Polymermolekül werden Monomermoleküle M an die wachsende Polymerkette M_{x-1} angelagert:



Die Wahrscheinlichkeit, dass es bei einem Zusammentreffen von M mit dem aktiven Ende von M_{x-1} zur Reaktion, also zur Bildung von M_x kommt, ist p , wobei $p \ll 0,5$ ist. In der Zeit Δt findet eine große Zahl n solcher Zusammenstöße statt, so dass nach der Zeit Δt der mittlere Polymerisationsgrad $\langle x \rangle = n \cdot p + 1$ ist. Wie lautet die Verteilungsfunktion für die Kettenlängenverteilung, d. h. für den Polymerisationsgrad x , und wie groß ist die Streuung σ bei einem mittleren Polymerisationsgrad $\langle x \rangle = 200$?

Antwort:

Um den Polymerisationsgrad x zu erreichen, müssen $m = x - 1$ Stöße erfolgreich sein, also gilt:

$$W_p(x) = \frac{(n \cdot p)^{x-1}}{(x-1)!} \cdot e^{-np}$$

mit $n = \nu \cdot \Delta t$, wobei ν die Zahl der Stöße pro Zeiteinheit ist.

Es gilt ferner:

$$\sigma = \sqrt{\langle x \rangle - 1} = \sqrt{199} \cong 14$$

1. Grundbegriffe der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung

Die folgenden 2 Aufgaben sind etwas komplexer. Zu ihrer Lösung sind aber nur Kenntnisse der in den Abschnitten 1.1 bis 1.6 behandelten Grundlagen erforderlich. Es geht um Fragen, bei denen Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktionen abgeleitet werden müssen, um dann zur Mittelwertbildung verwendet zu werden.

- *1.23. Wenn in einem Volumen V jedes von N Molekülen sich in einer Zelle von der Größe eines Würfels bewegt, so gibt es N solche Würfel mit dem Volumeninhalt V/N . Der mittlere Abstand zwischen benachbarten Molekülen ist dann gleich der Kantenlänge des Würfels $a = (V/N)^{1/3}$.

Wenn jedoch die Moleküle sich frei und unabhängig im gesamten Raum des Volumens V bewegen können, wie es Moleküle im Gaszustand tun, wie groß ist dann der mittlere Abstand von einem Molekül zu seinem nächsten Nachbarn?

Antwort:

Die Wahrscheinlichkeit, eines von N Molekülen im Volumen einer kleinen Kugel vom Radius r zu finden, ist:

$$P_1 = \frac{4\pi r^3}{3V}$$

und eines von N Molekülen nicht zu finden, ist demnach:

$$P_2 = 1 - P_1 = 1 - \frac{4\pi r^3}{3V}$$

Die Wahrscheinlichkeit, in dieser Kugel **keines** der N Moleküle zu finden, ist somit:

$$P_N = \left(1 - \frac{4\pi r^3}{3V}\right)^N \cong \exp\left[-\frac{r^3}{r_0^3}\right]$$

wobei wir $r_0^3 = 3V/(4\pi N)$ abgekürzt haben und von der Definition der Zahl e für den Fall $N \rightarrow \infty$ Gebrauch gemacht haben.

Wenn man P_N nach r differenziert, erhält man eine Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion, die angibt, wie wahrscheinlich es ist, im Abstand zwischen r und $r + dr$ vom gedachten Kugelmittelpunkt keines der N Moleküle zu finden:

$$\left|\frac{dP_N}{dr}\right| = 3 \frac{r^2}{r_0^3} \cdot \exp\left[-\frac{r^3}{r_0^3}\right]$$

Setzen wir nun voraus, dass sich in der Mittel der Kugel 1 Molekül befindet, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich innerhalb des Abstandes r kein weiteres Molekül befindet ($N \gg 1$):

$$P_{N-1} = \left(1 - \frac{4\pi r^3}{3V}\right)^{N-1} \approx \left(1 - \frac{4\pi r^3}{3V}\right)^N \exp\left[-\frac{r^3}{r_0^3}\right]$$

Damit lässt sich der mittlere Abstand des zentralen Moleküls zu seinem nächsten Nachbarn als die mittlere „leere“ Strecke $\langle r \rangle$ berechnen, auf der kein weiteres Molekül zu finden ist:

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r \cdot \left| \frac{dP_N}{dr} \right| \cdot dr = 3 \int_0^{\infty} \frac{r^3}{r_0^3} \exp \left[-\frac{r^3}{r_0^3} \right] dr = 3 r_0 \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^3} dx$$

mit $x = r/r_0$. Substituieren wir mit $t = x^3$ bzw. $dt = 3x^2 dx$, erhält man:

$$\langle r \rangle = r_0 \int_0^{\infty} t^{1/3} \cdot e^{-t} \cdot dt = r_0 \cdot \Gamma \left(\frac{4}{3} \right)$$

Die Gamma-Funktion $\Gamma(n)$ für $n = 4/3$ ist gleich 0,893. Damit ergibt sich mit $r_0 = (3V/4\pi N)^{1/3}$:

$$\langle r \rangle = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot 0,893 \cdot \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} = 0,55 \cdot \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

Der mittlere Abstand $\langle r \rangle$ ist also nur etwa halb so groß wie a , der mittlere Abstand der Moleküle in der würfelförmigen Aufteilung des Volumens V .

- *1.24. Ein interessantes statistisches Problem aus der Geometrie ist das sog. „Nadelproblem“ von Buffon. Eine Nadel der Länge l wird auf eine Ebene geworfen, die durch parallele Streifen der Breite $b > l$ geteilt ist. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Nadel eine der parallelen Linien, die die Streifen begrenzt, schneidet (s. Abb. 1.7)?

Antwort:

Wir brauchen dazu nur einen Halbstreifen von $x = 0$ bis $b/2$ zu betrachten, da für alle Halbstreifen dasselbe gilt.

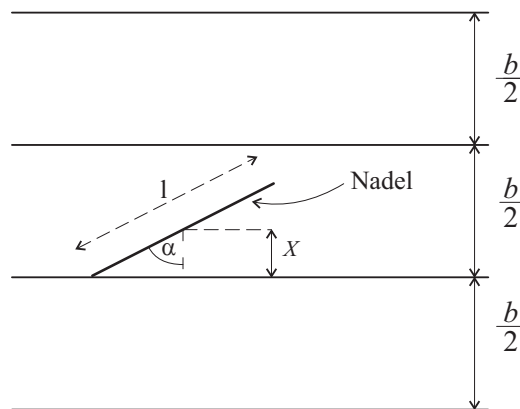


Abbildung 1.7.: Zum Buffon'schen Nadelproblem

Der Schwerpunkt der Nadel hat den Abstand x zu einer Linie L , die einen Streifen der Breite b begrenzt. Für den Winkel α , bei dem die Nadel gerade die Linie L berührt, gilt:

$$\cos \alpha = \frac{x}{l/2} \text{ oder } \arccos \frac{2x}{l} = \alpha$$

1. Grundbegriffe der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung

Für alle Winkel von $\varphi = -\alpha$ bis $\varphi = \alpha$ schneidet die Nadel die Linie L . Dieser Winkelbereich ist also 2α . Der Wert des Winkelbereiches, den die Nadel überhaupt einnehmen kann, ist π , also 180° , denn bei einer Drehung um 180° geht die Lage der Nadel in sich selbst über. Für einen bestimmten Abstand zwischen x und $x + dx$ mit $x \leq l/2$ ist also die Wahrscheinlichkeit, dass die Nadel schneidet:

$$W'_{(x)} dx = \frac{2\alpha}{\pi} dx = \frac{2}{\pi} \arccos\left(\frac{2x}{l}\right) \cdot dx$$

wobei $W'_{(x)}$ die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeitsdichte hat. Da alle Abstände x gleich wahrscheinlich sind, müssen wir jetzt den Mittelwert von $W'_{(x)}$ bilden über alle Werte für x von $x = 0$ bis zum Maximalwert $x = b/2$. Dabei ist jedoch $W'_{(x)}$ nur bis $l/2$ integrieren, da $W'_{(x)} = 0$ ist für $x > l/2$.

Es folgt also für den Mittelwert $\langle W \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= \frac{2}{\pi} \int_0^{l/2} \arccos\left(\frac{2x}{l}\right) \cdot dx \Bigg| \int_0^{b/2} dx \\ &= \frac{4}{\pi \cdot b} \int_0^{l/2} \arccos\left(\frac{2x}{l}\right) dx \end{aligned}$$

Das Integral löst man folgendermaßen. Es wird substituiert:

$$y = \frac{2x}{b} \text{ mit } dx = \frac{b}{2} dy$$

Damit ergibt sich:

$$\int_0^{l/2} \arccos\left(\frac{2x}{b}\right) dx = \frac{l}{2} \int_0^1 \arccos(y) \cdot dy$$

Wir substituieren nochmals:

$$z = \arccos y \text{ bzw. } y = \cos z \text{ mit } dy = -\sin z \cdot dz$$

und erhalten mit Hilfe von partieller Integration:

$$\langle W \rangle = \frac{4}{\pi \cdot b} \cdot \frac{l}{2} \int_0^{\pi/2} z \cdot \sin z \cdot dz = \frac{2l}{\pi \cdot b} [\sin z - z \cdot \cos z]_0^{\pi/2} = \frac{2l}{\pi \cdot b}$$

Dieses überraschend einfache Ergebnis kann man benutzen, um durch statistische Versuchsreihen die Zahl π zu bestimmen. Schneidet bei N -maligem Wurf der Nadel diese N^+ -mal eine der Linien L , so gilt:

$$\pi = \frac{2l}{b} \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{N^+}$$

Eine Versuchsreihe ergab z. B. folgendes Ergebnis:

Zahl der Würfe N	$2l \cdot (N/N^+)/b$
300	3,137
1120	3,1419
3500	3,141593

Das exakte Ergebnis für π auf 7 Stellen nach dem Komma ist

3,1415926.

2. Das kanonische Ensemble

2.1. Kanonische Zustandssumme, Ensemble-Mittelwert der Energie

Die Aufgabe der **statistischen Mechanik** ist es, eine Verbindung zwischen den sog. **Mikrozuständen** eines materiellen Systems mit seinen **Makrozuständen** und daraus abgeleiteten Eigenschaften herzustellen.

Unter einem materiellen System versteht man eine definierte Menge von Atomen oder Molekülen, etwa $6,022 \cdot 10^{23} = 1 \text{ Mol}$, die von ihrer Umgebung unterscheidbar ist, z. B. 1 Mol flüssiges H_2O ($\approx 18 \text{ g}$).

Unter einem Mikrozustand versteht man die quantenmechanische Wellenfunktion Ψ_i bzw. $\Psi_i^* \Psi_i$ mit der dazugehörigen Energie E_i des Systems, die als Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung mit $6,022 \cdot 10^{23} \cdot \bar{N}$ Variablen (\bar{N} = Zahl der Atome eines Moleküls) erhalten wird, wenn das System ein Mol Substanz enthält.

Unter einem Makrozustand versteht man den **statistisch über die Zeit gemittelten** Zustand sehr vieler unterschiedlicher Mikrozustände des Systems, die alle mit denselben äußeren Bedingungen für den Makrozustand verträglich sind. Z. B. durchläuft ein System von 18 g Wasser bei vorgegebener Teilchenzahl und vorgegebenem Volumen als Funktion der Zeit sehr viele verschiedene Mikrozustände, zu denen jeweils verschiedene Ψ_i -Funktionen mit verschiedenen E_i -Werten gehören.

In der **statistischen Thermodynamik** betrachten wir nur Gleichgewichtszustände der Materie, d. h. die statistische Thermodynamik vermittelt einen Zusammenhang zwischen makroskopischen messbaren thermodynamischen Zustandsgrößen wie innere Energie U , Druck p und insbesondere der Temperatur T und der Entropie S mit den molekularen (mikroskopischen = quantenmechanisch möglichen) Zuständen des Systems. Diese makroskopischen Zustandsgrößen sind geeignete Mittelwerte aller möglichen mikroskopischen Zustände.

Die zeitliche Mittelwertbildung über diese Mikrozustände wird durch die sog. Mittelwertbildung von Ensembles ersetzt, insbesondere interessiert uns hier das sog. **kanonische Ensemble**, das folgendermaßen definiert wird:

Wir betrachten ein System von N (z. B. $6,022 \cdot 10^{23}$) Teilchen (Molekülen), die sich in einem Volumen V mit starren, für die Teilchen undurchdringlichen Wänden befinden, d. h. $N = \text{const}$ und $V = \text{const}$. Das System kann aber Energie mit der Umgebung austauschen. Die Umgebung sei ein sog. Wärmebad, das Energie des Systems aufnehmen oder Energie an das System abgeben kann. Das Wärmebad hat die Temperatur T . Dem kanonischen Ensemble entspricht also ein sog. geschlossenes System in der Thermodynamik.

Statt der zeitlichen Abfolge eines Systems in seinen verschiedenen Mikrozuständen betrachten wir gleichzeitig sehr viele Systeme, jedes in einem eigenen Mikrozustand (s. Abb. 2.1). Die Häufigkeit des Auftretens eines Systems im Zustand Ψ_i bzw. E_i entspricht der Häufigkeit des Auftretens des Zustandes Ψ_i bzw. E_i auf der Zeitskala bei einem einzigen System. Diese Annahme gehört zu den Grundpostulaten der Statistischen Mechanik, sie ist unmittelbar einleuchtend, wenn auch ein strenger Beweis dieser Annahme nicht einfach zu führen ist.

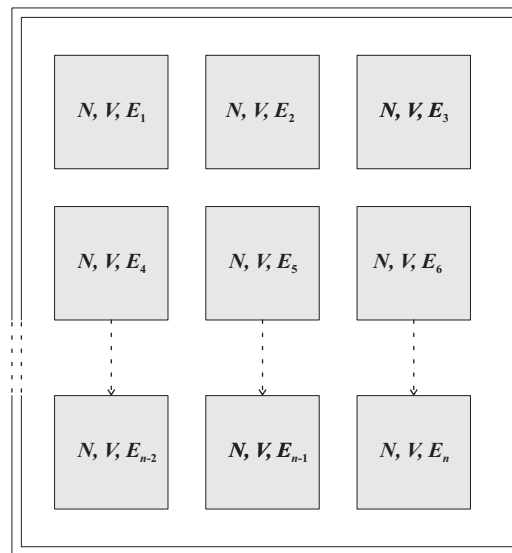


Abbildung 2.1.: Modellvorstellung zum kanonischen Ensemble

Die große Zahl G von möglichen Systemen (Mikrozuständen), die verträglich ist mit $V = \text{const}$ und $N = \text{const}$ (bzw. bei Mischungen mit $N_A = \text{const}, N_B = \text{const}, N_C = \text{const}$ usw.), nennt man **kanonisches Ensemble**.

Wir stellen zunächst den Zusammenhang zwischen den möglichen Energiewerten E_i und der durch statistische Mittelung über das kanonische Ensemble berechenbaren inneren Energie U her.

Es gilt nach der Schrödingergleichung für das System bestehend aus $N = N_A + N_B + N_C + \dots$ Teilchen mit verschiedenen Teilchensorten (Molekülen) A, B, C et cet.:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

wobei \hat{H} der Hamilton-Operator, E_i die Energieeigenwerte des Systems und Ψ_i die dazugehörige Wellenfunktionen bedeuten. Wir schreiben:

$$E_i = E_i(V, N_A, N_B, \dots)$$

Die Energie des Mikrozustandes E_i hängt allgemein von V ab, man denke z. B. an den Spezialfall von freien Teilchen im „Potentialkasten“ (s. Vorlesung „Quantenchemie“) mit der Kastenlänge $l \hat{=} \sqrt[3]{V}$.

2. Das kanonische Ensemble

Die Mittelung über die E_i -Werte ergibt die Zustandsgröße U (innere Energie):

$$U = \langle E_i \rangle = \sum_i P_i E_i$$

Die Summation läuft dabei über alle möglichen Zustände im Ensemble.

P_i ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Mikrozustandes mit Ψ_i bzw. E_i . Wenn ein Zustand Ψ_i n -fach entartet ist, gilt $P_{i,1} = P_{i,2} = P_{i,3} = P_{i,n}$. **Für entartete Quantenzustände bzw. Mikrozustände sind also die P_i -Werte gleich groß.**

Die wichtige Aufgabe ist nun die Bestimmung von P_i , d. h., es muss ermittelt werden, wie P_i von E_i abhängt. P_i ist also eine Funktion von E_i :

$$\boxed{P_i = f(E_i)} \tag{2.1}$$

Um $f(E_i)$ zu ermitteln, betrachten wir **zwei** unabhängige Systeme in demselben Wärmebad mit der Temperatur T (s. Abb. 2.2), die wir mit I und II bezeichnen. Den Laufindex für die Quantenzustände von System I bezeichnen wir mit j , den von System II mit k .

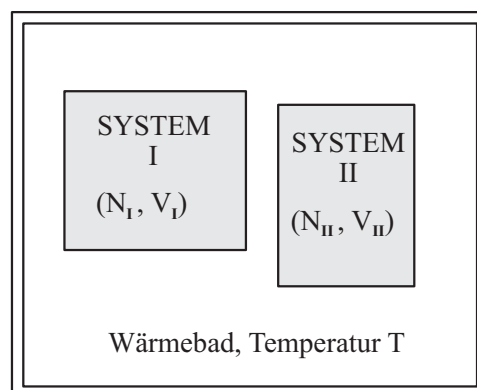


Abbildung 2.2.: Zwei Systeme I und II im gemeinsamen Wärmebad der Temperatur T .

Die Systeme sind i. a. nicht identisch und es gilt:

$$P_{I,j} = f(E_{I,j}) \quad P_{II,k} = g(E_{II,k})$$

f und g sind also nicht notwendigerweise dieselben Funktionen, da sich die beiden Systeme im allgemeinen durch Art, Zahl und Zusammensetzung der Moleküle sowie im Volumen unterscheiden, sie befinden sich lediglich über das gemeinsame Wärmebad miteinander im thermischen Kontakt. Wenn das eine System nicht da wäre, würde für das andere die Funktion f bzw. g unverändert bleiben, d. h., die Systeme sind unabhängig voneinander. Wir können uns aber beide Systeme auch als ein gemeinsames System I + II vorstellen. Wegen ihrer Unabhängigkeit gilt:

$$E_{I+II,i} = E_{I,j} + E_{II,k}$$

und nach den Gesetzmäßigkeiten der Wahrscheinlichkeitsrechnung (s. Abschnitt 1.1) gilt für das Auftreten zweier unabhängiger Ereignisse:

$$P_{I+II,i} = P_{I,j} \cdot P_{II,k}$$

Damit gilt auch, wenn wir $P_{I+II,i}$ mit $h(E_{I,j} + E_{II,k})$ bezeichnen:

$$\boxed{h(E_{I,j} + E_{II,k}) = f(E_{I,j}) \cdot g(E_{II,k})}$$

Diese Gleichung hat die Form:

$$h(x + y) = f(x) \cdot g(y) = h(z)$$

mit $E_{I,j} = x$ und $E_{II,k} = y$ und $z = x + y$.

Wir differenzieren zunächst partiell nach x :

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} h(z) \right]_y = \left(\frac{df(x)}{dx} \right) \cdot g(y) = \frac{dh(z)}{dz} \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = \frac{dh(z)}{dz}$$

Jetzt differenzieren wir entsprechend partiell nach y :

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} h(z) \right]_x = f(x) \cdot \frac{dg(y)}{dy} = \frac{dh(z)}{dz}$$

Gleichsetzen der beiden Gleichungen für $dh(z)/dz$ ergibt.

$$\frac{g'(y)}{g(y)} = \frac{f'(x)}{f(x)} = -\beta$$

β ist eine zunächst unbekannte Größe, die hier willkürlich mit negativem Vorzeichen versehen ist. Da eine Seite der Gleichung **nur** von x , die andere **nur** von y abhängt, muss β eine Konstante sein, d. h., β ist unabhängig von x und y . Damit folgt:

$$\frac{df(x)}{f(x)} = -\beta \cdot dx \quad \text{und} \quad \frac{dg(y)}{g(y)} = -\beta \cdot dy$$

integriert ergibt sich:

$$f(x) = a \cdot e^{-\beta x}$$

bzw.:

$$g(y) = c \cdot e^{-\beta y}$$

Daraus folgt:

$$P_{I,j} = a \cdot e^{-\beta \cdot E_{I,j}} \quad \text{und} \quad P_{II,k} = c \cdot e^{-\beta \cdot E_{II,k}}$$

2. Das kanonische Ensemble

a und c sind Integrationskonstanten, die **nicht** von $E_{I,j}$ bzw. $E_{II,k}$ abhängen, sondern nur von den makroskopischen Eigenschaften des Systems I bzw. II, also vom Volumen, Zusammensetzung und Temperatur.

Da wir jedes beliebige System mit einem anderen kombinieren können, ist β nicht vom Volumen und der Art der Materie in den Systemen abhängig und auch von ihrer Zusammensetzung.

Wir vermuten, dass β **nur** von der **Temperatur T** abhängt, da es nur die Temperatur ist, die den beiden beliebigen Systemen gemeinsam ist:

$$\beta = \beta(T)$$

Bevor wir die Funktion $\beta(T)$ bestimmen, gehen wir zunächst zurück zum kanonischen Ensemble mit **einem** System:

$$P_j = a \cdot e^{-\beta E_j}$$

Da P_j eine Wahrscheinlichkeit ist, gilt:

$$\sum_j^{\text{alle } j} P_j = 1$$

Daraus folgt:

$$a = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

bzw.

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (2.2)$$

Man nennt

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (2.3)$$

die **kanonische Zustandssumme**. Die Summation läuft über alle **Quantenzustände** des Systems, d. h. auch über entartete Zustände. P_j ist also die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich das System im Quantenzustand j befindet.

Damit gilt für die innere Energie U nach den Gesetzmäßigkeiten der Mittelwertbildung (s. Abschnitt 1.2):

$$U = \langle E \rangle = \sum_j E_j P_j = \frac{\sum_j E_j \cdot e^{-\beta E_j}}{Z} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V$$

Diese Formel ist die erste, die uns einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen **mikroskopischen Eigenschaften** (Ψ_j, E_j) und **makroskopischen Eigenschaften** (innere Energie U) liefert.

Im nächsten Abschnitt werden wir nun den Zusammenhang $\beta = \beta(T)$ herleiten. Dazu benötigen wir zunächst den Zusammenhang der kanonischen Zustandssumme mit der Entropie.

2.2. Entropie, freie Energie und Druck im kanonischen Ensemble

Wir gehen aus von $U = \sum_j E_j P_j$ und schreiben für das totale Differential von U :

$$dU = \sum_j E_j \cdot dP_j + \sum_j P_j \cdot dE_j$$

Mit

$$P_j = \frac{e^{-E_j \beta}}{\sum_i e^{-E_i \beta}} \quad \text{bzw.} \quad P_j \cdot Z = e^{-E_j \beta}$$

ergibt sich:

$$-\frac{1}{\beta} \ln(P_j \cdot Z) = E_j$$

daraus folgt:

$$dU = -\frac{1}{\beta} \sum_j (\ln P_j + \ln Z) dP_j + \sum_j P_j \cdot \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N \cdot dV$$

Wir merken nochmals an, dass E_j im kanonischen Ensemble eine Funktion von V bei konstanter Teilchenzahl ist, daher ist $dE_j = (\partial E_j / \partial V)_N \cdot dV$. Es ergibt sich nun:

$$\begin{aligned} dU &= -\frac{1}{\beta} \sum_j \ln P_j \cdot dP_j - \frac{1}{\beta} \ln Z \sum_j dP_j + \sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N \cdot dV \\ &= -\frac{1}{\beta} \sum_j \ln P_j \cdot dP_j + \sum_j P_j \cdot \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N dV \end{aligned}$$

Der zweite Term im Ausdruck zwischen den Gleichheitszeichen ist gleich Null wegen $\sum_j P_j = 1$, also $\sum_j dP_j = 0$.

2. Das kanonische Ensemble

Ferner beachten wir folgenden Zusammenhang:

$$d\left(\sum_j P_j \cdot \ln P_j\right) = \sum_j \ln P_j \cdot dP_j + \sum_j P_j \cdot \frac{dP_j}{P_j}$$

Auch hier ist der zweite Summen-Term auf der rechten Seite gleich Null wegen $\sum_j dP_j = 0$.

Also lässt sich für dU schreiben:

$$dU = -\frac{1}{\beta} d\left(\sum_j P_j \cdot \ln P_j\right) + \sum_j P_j \cdot \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N dV \quad (2.4)$$

Wir vergleichen diese Beziehung mit der Gibbs'schen Fundamentalgleichung der allgemeinen Thermodynamik für ein geschlossenes System:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad (2.5)$$

Ein Koeffizientenvergleich von Gl. (2.4) mit Gl. (2.5) ergibt für den Druck p :

$$p = -\sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N$$

und ferner für das totale Differential der Entropie S :

$$T \cdot dS = -\frac{1}{\beta} d\left(\sum_j P_j \cdot \ln P_j\right) \quad (2.6)$$

Jetzt lässt sich die Beziehung zwischen β und der absoluten Temperatur T folgendermaßen herleiten. Wir schreiben zunächst:

$$p = -\sum_j P_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N = \frac{1}{\beta} \frac{\sum_j -\left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_N \cdot \beta \cdot e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{\beta, N} \quad (2.7)$$

Nun verwenden wir die bekannte Beziehung aus der Thermodynamik (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Mit Gl. (2.3) für die innere Energie U folgt damit:

$$-\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{\beta,N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (p \cdot \beta) = -\beta \left(\frac{\partial p}{\partial \beta} \right)_{V,N} - p$$

Hierbei haben wir von der Vertauschbarkeit der Reihenfolge beim Differenzieren nach V und β Gebrauch gemacht. Es gilt also:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} = -\beta \left(\frac{\partial p}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

Daraus folgt sofort:

$$\frac{\beta}{T} \cdot \frac{dT}{d\beta} = \frac{d \ln T}{d \ln \beta} = -1$$

Integration ergibt:

$$\ln T = + \ln \frac{1}{\beta} + \text{const}$$

Damit ergibt sich:

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}} \quad \text{mit} \quad k_B = e^{-\text{const}} = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ [Joule} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (2.8)$$

k_B ist eine **universelle Konstante**, sie heißt die **Boltzmann-Konstante**. Wie der angegebene Zahlenwert zustande kommt, wird in Abschnitt 2.5 mitgeteilt, wenn wir das ideale Gasgesetz ableiten.

Damit ergibt sich für dS nach Gl. (2.6) und (2.8):

$$\boxed{dS = -k_B \cdot d \left(\sum_j P_j \cdot \ln P_j \right)} \quad (2.9)$$

Nach Integration erhält man:

$$S = -k_B \sum P_j \ln P_j + \text{const}$$

Die Integrationskonstante const ist frei wählbar. Wir setzen $\text{const} = 0$ für alle Systeme. Eine genauere Begründung dafür erfolgt im Abschnitt 4 über den 3. Hauptsatz.

Es gilt also für die Entropie S :

$$\boxed{S = -k_B \sum_j P_j \cdot \ln P_j} \quad (2.10)$$

2. Das kanonische Ensemble

Mit $P_j = e^{-E_j/kT}/Z$ folgt dann:

$$S = -k_B \sum_j \frac{e^{-E_j/k_B T}}{Z} \cdot (-E_j/k_B T) + k_B \sum_j \frac{e^{-E_j/k_B T}}{Z} \ln Z$$

Also gilt:

$$S = \frac{U}{T} + k_B \cdot \ln Z \quad (2.11)$$

Jetzt bringen wir noch die **freie Energie** F ins Spiel.

Die Definitionsgleichung für die freie Energie F lautet bekanntlich:

$$F = U - TS$$

Also folgt für die freie Energie F durch Vergleich mit der Gl. (2.11):

$$\boxed{F = -k_B T \cdot \ln Z} \quad (2.12)$$

Wir überprüfen die Konsistenz unseres Verfahrens. Es gilt ja:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} \\ &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{\beta,N} \end{aligned}$$

Das ist identisch mit dem zuvor abgeleiteten Ausdruck für den Druck p (Gl. 2.7).

Es ist nützlich, die soeben hergeleiteten Zusammenhänge nochmals auf einem anderen, alternativen Weg zu erschließen, um sich von der internen Konsistenz des gesamten Verfahrens zu überzeugen. Wir suchen wieder nach $\beta = \beta(T)$.

Dazu beginnen wir erneut mit Gl. (2.6) in integrierter Form:

$$S = -\frac{1}{\beta \cdot T} \cdot \sum_j P_j \cdot \ln P_j + \text{const}$$

Wir setzen wieder $\text{const} = 0$ und schreiben mit $P_j = e^{-E_j\beta}/Z$:

$$S = -\frac{1}{\beta \cdot T} \cdot \sum_j \frac{e^{-E_j\beta}}{Z} (-E_j \cdot \beta) + \frac{1}{\beta T} \sum_j \frac{e^{-E_j\beta}}{Z} \cdot \ln Z$$

Also gilt:

$$S = \frac{U}{T} + \frac{1}{\beta T} \cdot \ln Z$$

Der Vergleich mit $S = (U - F)/T$ ergibt zunächst für die freie Energie F :

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

oder:

$$Z = e^{-\beta F}$$

mit der zu bestimmenden, noch unbekanntem Funktion $\beta(T)$.

Da $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$, folgt daraus:

$$\sum_j e^{\beta(F-E_j)} = 1$$

Differentiation dieses Ausdrucks nach β ergibt:

$$\sum_j \left(e^{\beta(F-E_j)} \cdot \left[F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_{V,N} - E_j \right] \right) = 0$$

Da die ersten beiden Terme in der eckigen Klammer nicht vom Index j abhängen, gilt:

$$F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_{V,N} - \left(\sum_j E_j e^{-\beta E_j} \right) \cdot e^{\beta F} = 0$$

Wegen

$$\left(\sum_j E_j e^{-\beta E_j} \right) \cdot e^{\beta F} = \sum_j E_j e^{-\beta E_j} / Z = U$$

folgt damit:

$$F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_{V,N} - U = 0$$

Der Vergleich dieses Ausdrucks mit der aus der allgemeinen Thermodynamik bekannten Helmholtz-Gleichung

$$F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} - U = 0$$

2. Das kanonische Ensemble

ergibt:

$$\frac{d\beta}{\beta} = -\frac{dT}{T}$$

Daraus folgt dann:

$$\frac{d \ln \beta}{d \ln T} = -1$$

bzw. das gesuchte Endergebnis:

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}} \quad (2.13)$$

in Übereinstimmung mit Gl. (2.8).

Wir fassen jetzt alle **thermodynamischen Größen** in ihrer Beziehung zur kanonischen Zustandssumme Z zusammen:

$$U = \frac{\sum_j E_j \cdot e^{-E_j/k_B T}}{Z} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N_i} \quad (2.14)$$

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Z = k_B \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N_i} \right] \quad (2.15)$$

$$F = -k_B T \ln Z \quad (2.16)$$

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N_i} \quad (2.17)$$

$$H = U + p \cdot V = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N_i} + V \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N_i} \right] \quad (2.18)$$

$$G = H - TS = -k_B T \left[\ln Z - V \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N_i} \right] \quad (2.19)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_i} = 2k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N_i} + k_B T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_{V, N_i} \quad (2.20)$$

Damit ist die Grundaufgabe erfüllt: alle makroskopisch definierten thermodynamischen Zustandsgrößen sind mit der kanonischen Zustandssumme Z eindeutig verknüpft. Z enthält die quantenmechanischen Energiezustände (Mikrosystemzustände) des betrachteten Systems, das aus einer sehr großen Zahl von Molekülen ($\sim 10^{23}$) besteht. Durch N_i als Index in den Gleichungen (2.14) bis (2.20) ist gekennzeichnet, dass i. a. auch Molekülmischungen mitenthalten sind ($i = A, B, C, \dots, Z = Z(T, V, N_A, N_B, N_C, \dots)$).

2.3. Energiefluktuation und Rechtfertigung der Methode des maximalen Terms

Wir wollen die abgeleitete Wahrscheinlichkeitsverteilung P_i näher untersuchen:

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} = f(E_i) \quad (2.21)$$

Diese Funktion hat, wenn E_i sich auf den Energiezustand von sehr vielen Teilchen ($\sim 10^{23}$) bezieht, ein sehr scharfes Maximum bei $E_i = \langle E_i \rangle = U$ (siehe Abb. 2.3).

Die qualitative Erklärung dafür ist folgende. Der Index i in Gl. (2.21) bezieht sich auf einen bestimmten Quantenzustand i , d. h., i **läuft als Index über die unterscheidbaren Quantenzustände des Gesamtsystems**. Zu den einzelnen Quantenzuständen gibt es aber bei einem Vielteilchensystem sehr viele identische Energiewerte E_i , d. h., die **Entartung des Systems ist groß**.

Man kann auch schreiben:

$$P_i = g_i \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z} \quad (2.22)$$

wobei i **jetzt als Index über verschiedene Energiewerte** läuft und g_i der Entartungsfaktor ist, der mit E_i in einem Vielteilchensystem sehr stark anwächst.

Andererseits fällt der Faktor $e^{-E_i/k_B T}$ mit wachsendem E_i sehr rasch auf extrem niedrige Werte ab, da E_i sehr rasch erheblich größer als kT wird.

Wenn E_i z. B. in die Nähe von $\langle U \rangle$ kommt, ist $E_i \approx RT$, da $R = N_L \cdot k_B$ und somit $e^{-E_i/k_B T} \approx e^{-N_L} \approx 0$. Das Produkt einer rasch ansteigenden Funktion $g_i(E_i)$ und einer ebenso rasch abfallenden Funktion $e^{-E_i/k_B T}$ ergibt irgendwo ein scharfes Maximum (s. Abb. 2.3).

2. Das kanonische Ensemble

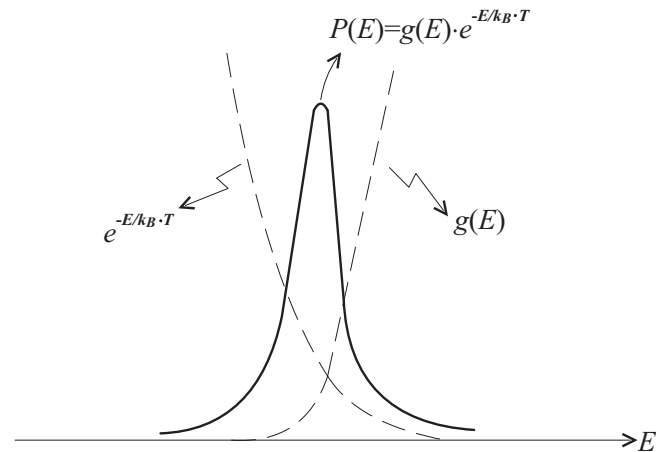


Abbildung 2.3.: Wahrscheinlichkeit P_i als Funktion von E_i im kanonischen Ensemble (schematisch)

Bei großer Teilchenzahl ($\sim 10^{23}$) ist das eine „Nadelfunktion“ (δ -Funktion). Je kleiner die Teilchenzahl wird, desto breiter wird der Peak. Die Peakbreite ist ein Maß für die **Energief-luktuation** (Energieschwankung) des Systems. Das wollen wir jetzt genauer untersuchen.

Wir hatten bereits in Abschnitt 2.1 (Gl. (2.3)) die innere Energie U als Mittelwert von E erhalten:

$$U = \langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

mit $\beta = 1/k_B T$. Es wird dabei über alle Quantenzustände i summiert.

Jetzt fragen wir zunächst nach dem Mittelwert von $\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$, also der Varianz von E entsprechend Gl. (1.8) mit $f(x) = E$ und $\langle f \rangle = \langle E \rangle$. Man erhält:

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 - 2E \cdot \langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

Jetzt berechnen wir zunächst:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V = \frac{- \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \cdot \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) + \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \cdot \sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right)^2} = - \langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2$$

Also gilt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{dT}{d\beta} \right) = -k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle$$

Mit der Molwärme $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ ergibt sich somit:

$$\boxed{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 \cdot C_V} \quad (2.23)$$

Die linke Seite von Gl. (2.23) ist, wie man sieht, immer positiv. Wir haben damit den statistisch-thermodynamischen Beweis geliefert, dass immer gilt: $C_V > 0$.

Sinnvoll ist es, die relative Schwankungsbreite $\langle \Delta E \rangle / \langle E \rangle$ zu berechnen:

$$\frac{\langle \Delta E \rangle}{\langle E \rangle} = \frac{(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)^{1/2}}{\langle E \rangle} \cong T \frac{(k_B \cdot C_V)^{1/2}}{T \cdot C_V} = \left(\frac{k_B}{C_V} \right)^{1/2}$$

wenn man $\langle E \rangle = U \cong C_V \cdot T$ setzt.

Mit $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1}]$ und $C_V \cong 3/2 \cdot R = 12,471 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ergibt sich ein äußerst kleiner Wert:

$$\frac{\langle \Delta E \rangle}{\langle E \rangle} \cong 10^{-12} \quad (2.24)$$

Man sieht also, dass die Energieschwankungen eines geschlossenen Systems (kanonisches Ensemble) sehr gering sind, wenn es sich um ein System von ca. 10^{23} Teilchen, also ungefähr einem Mol, handelt.

Solche geringen Relativschwankungen um den Mittelwert der Energie $\langle E \rangle = U$ rechtfertigen, dass mit sehr hoher Genauigkeit die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion $P(E)$ für mögliche Energiewerte E des Systems nach den Ausführungen in Abschnitt 1.5 durch eine Gauß'sche Verteilungsfunktion zu beschreiben ist:

$$P(E) = \frac{e^{-(E-\langle E \rangle)^2 / (2k_B \cdot T \cdot \bar{C}_V)}}{\int e^{-(E-\langle E \rangle)^2 / (2k_B \cdot T \cdot \bar{C}_V)} \cdot dE} \quad (2.25)$$

Diese Funktion hat wegen Gl. (2.23) bzw. Gl. (2.24) praktisch die Gestalt einer „Nadelfunktion“ (δ -Funktion) mit einem sehr scharfen und hohen Maximum, das bei $E = \langle E \rangle = U$ liegt und viel schärfer und höher ist, als in Abb. 2.3 gezeigt.

Es gilt also auch mit sehr hoher Genauigkeit:

$$E_{\max} = \langle E \rangle = U$$

d. h., **der Mittelwert der Energie E kann durch ihren Wert im Maximum der Verteilungsfunktion ersetzt werden.** Der Mittelwert einer thermodynamischen Größe kann also seinem maximalen Term in der Verteilungsfunktion gleichgesetzt werden. Diese **Methode des maximalen Terms** erleichtert Berechnungen in der statistischen Thermodynamik in vielen Fällen ganz erheblich.

In einer gesonderten Übungsaufgabe wird die Methode des maximalen Terms herangezogen, um die grundlegenden Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeit P_j (Gl. (2.2)) bzw. für die kanonische Zustandssumme Z (Gl. (2.3)) auf einem nochmals anderen Weg ausgehend von Abb. 2.1 abzuleiten.

2.4. Zustandssumme von Systemen unabhängiger Teilchen

Unter **unabhängigen Teilchen** verstehen wir Teilchen in einem Volumen V , die keine Kräfte aufeinander ausüben, deren zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie also gleich Null ist. Das ist die molekulare **Definition eines idealen Gases**.

Für den Hamiltonoperator \widehat{H} dieses Systems gilt, dass er sich additiv aus den Hamiltonoperatoren \widehat{H}_i der einzelnen Teilchen zusammensetzt:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_1 + \widehat{H}_2 + \dots = \sum_{i=1}^N \widehat{H}_i$$

Damit ist die Schrödinger-Gleichung mit den Koordinaten für N Teilchen in N Gleichungen mit jeweils **nur den Koordinaten eines Teilchens separierbar** (s. Vorlesung „Quantenchemie“). Es gilt dann für die Energie E_j des Gesamtsystems im Quantenzustand j :

$$E_j = (\varepsilon_{1,r} + \varepsilon_{2,s} + \varepsilon_{3,t} \dots \varepsilon_{N,z})_j \quad \text{mit} \quad \widehat{H}_1 \Psi_{1,r} = \varepsilon_{1,r} \Psi_{1,r} \quad \text{usw.}$$

wobei $\varepsilon_{1,r}, \varepsilon_{2,s}$ usw. die Energie der **einzelnen** Teilchen bedeuten. Der erste Index, also 1, 2, ..., bezeichnet das Teilchen, der zweite Index, also r, s, \dots , seinen Quantenzustand. Die Summe dieser Einzelenergien ergibt zusammen die Gesamtenergie E_j des Gesamtsystems im Quantenzustand j .

Die kanonische Zustandssumme Z des Gesamtsystems lautet dann:

$$Z = \sum_j^\infty e^{-E_j/k_B T} = \sum_j^\infty e^{-1/k_B T (\varepsilon_{1,r} + \varepsilon_{2,s} + \varepsilon_{3,t} \dots \varepsilon_{N,z})_j}$$

Dafür kann man auch schreiben:

$$Z = \sum_{r=1}^\infty \sum_{s=1}^\infty \sum_{t=1}^\infty \dots \sum_{z=1}^\infty e^{-1/k_B T (\varepsilon_{1,r} + \varepsilon_{2,s} + \varepsilon_{3,t} + \dots \varepsilon_{N,z})}$$

wobei angenommen wurde, dass die Teilchen **unterscheidbar** (Zählung: 1, 2, 3, ...) sind. Man kann dann auch schreiben:

$$\begin{aligned} Z &= \left(\sum_r e^{-\varepsilon_{1,r}/k_B T} \right) \left(\sum_s e^{-\varepsilon_{2,s}/k_B T} \right) \\ &\quad \left(\sum_t e^{-\varepsilon_{3,t}/k_B T} \right) \dots \left(\sum_z e^{-\varepsilon_{N,z}/k_B T} \right) \\ Z &= q_1 \cdot q_2 \cdot q_3 \dots q_N \end{aligned} \tag{2.26}$$

wobei $q_i = \sum_r e^{-\varepsilon_{i,r}}$ die **molekulare Zustandssumme** heißt.

Wenn wir nur Teilchen **einer** Sorte (z. B. nur N_2 -Moleküle) betrachten, ergibt sich:

$$Z = q^N$$

Diese Schreibweise enthält jedoch einen wesentlichen Fehler. Die Wellenfunktion bzw. die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens erstreckt sich ja über den ganzen Raum, man denke an ein Teilchen im „Kasten“ (s. Vorl. Quantenchemie). Die Teilchen sind also nicht, wie in der klassischen Mechanik, lokalisierbar und damit auch **nicht unterscheidbar!** Das drückt sich schon dadurch aus, dass in der Gesamtwellenfunktion der N Teilchen beim Koordinatenaustausch zweier Teilchen der Wert von Ψ_{ges}^2 unverändert bleiben muss, d. h., $+\Psi_{\text{ges}}$ wird beim Austausch von Teilchenkoordinaten entweder zu $-\Psi_{\text{ges}}$ (Fermionen, z. B. Elektronen) oder bleibt $+\Psi_{\text{ges}}$ (Bosonen, z. B. Photonen) (s. Vorlesung „Quantenchemie“).

Bei der Berechnung von Z haben wir jedoch so getan, als würde der Austausch von Teilchen zu einem anderen Quantenzustand führen. Nehmen wir z. B. an, es gälte bei 2 identischen Teilchen mit je 2 möglichen Quantenzuständen:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{r=1}^2 e^{-\varepsilon_{1,r}\beta} \cdot \sum_{s=1}^2 e^{-\varepsilon_{2,s}\beta} \\ &= (e^{-\varepsilon_{1,1}\beta} + e^{-\varepsilon_{1,2}\beta}) (e^{-\varepsilon_{2,1}\beta} + e^{-\varepsilon_{2,2}\beta}) \\ &= e^{-(\varepsilon_{1,1}+\varepsilon_{2,1})\beta} + e^{-(\varepsilon_{1,1}+\varepsilon_{2,2})\beta} + e^{-(\varepsilon_{1,2}+\varepsilon_{2,1})\beta} + e^{-(\varepsilon_{1,2}+\varepsilon_{2,2})\beta} \end{aligned}$$

Hier werden also 4 Zustände unterschieden und mitgezählt, der erste Index von $\varepsilon_{i,j}$, also i , darf aber gar nicht gekennzeichnet sein, da er das Teilchen „nummerieren“ würde, das widerspricht der Nichtunterscheidbarkeit. Wenn wir den Index i weglassen, gibt es aber nur 3 unterscheidbare Zustände: $\varepsilon_1 + \varepsilon_1, \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \varepsilon_2 + \varepsilon_2$. Der Index kennzeichnet nur den Quantenzustand, nicht das Teilchen.

Wenn die Zahl der möglichen Zustände groß ist gegenüber der Zahl der Teilchen, wenn wir also z. B. r und s für 2 Teilchen bis 1000 in der Summation hätten laufen lassen, würde die Zahl der Zustände, wo 2 Teilchen denselben Zustand besetzen, sehr unwahrscheinlich. Die Wahrscheinlichkeit dafür wäre: $10^{-3} \cdot 10^{-3} = 10^{-6}$. Dasselbe gilt für viele Teilchen, wenn die Zahl der zugänglichen Zustände viel größer ist als die Zahl der Teilchen.

Das entspricht der Situation auf einem riesigen Schachbrett, wo die Zahl der Felder (= Zustände) viel größer ist als die Zahl der Steine (= Teilchen), so dass **auf einem Feld höchstens 1 Stein** liegen wird, weil es äußerst unwahrscheinlich ist, dass auf einem Feld 2 oder mehr Steine liegen.

Wenn die Steine nummeriert (unterscheidbar) sind, gibt es zu jeder Anordnung von besetzten Feldern $N!$ **Möglichkeiten, die Steine auf dieser speziellen Feldbesetzung durch Vertauschen anzuordnen** (s. Abb. 2.4).

Genau das tun wir bei der Berechnung von Z mit der bisherigen Formel. Für jede gegebene „Feldanordnung“ von Steinen haben wir $N!$ zu viele Möglichkeiten gezählt! Das müssen wir korrigieren, indem durch $N!$ dividiert wird.

Die korrekte Zustandssumme lautet demnach:

$$\boxed{Z = \frac{q^N}{N!}} \tag{2.27}$$

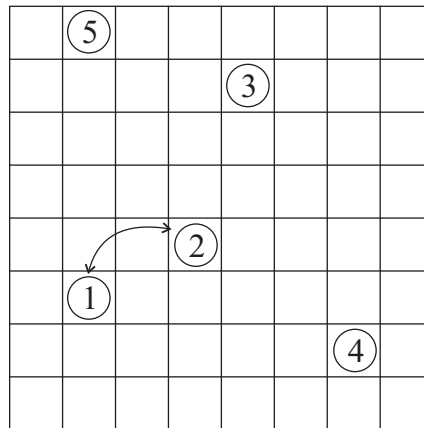


Abbildung 2.4.: Die Verteilung von Steinen auf einem Schachbrett entspricht der Verteilung von unabhängigen Teilchen auf Quantenzustände

Nochmals: die Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. (2.27) ist, dass die Zahl der Quantenzustände viel größer ist als Zahl der Teilchen (keine Doppel- oder Mehrfachbesetzung eines „Schachbrettplatzes“).

Diese Bedingung ist bei praktisch allen Systemen erfüllt, wenn

- a) das Volumen nicht zu klein ist, d. h. die Dichte nicht zu hoch ist
- b) die Masse der Teilchen nicht zu gering ist
- c) die Temperatur nicht zu niedrig ist.

Beispiele, wo die Bedingungen a) bis c) nicht erfüllt sind, betreffen Elektronen in Metallen, He bei sehr tiefen Temperaturen, Materie in sehr dichten Systemen, z. B. Nukleonen in Kernmaterie, Neutronensterne, weiße Zwerge et. cet., also i. a. Systeme, die in der Chemie eine eher untergeordnete Rolle spielen. Aber auch bei der Anordnung von Elektronen in Molekülen im Grundzustand berücksichtigen wir ja in der Regel nur **einen** elektronischen Zustand, das ist nur deshalb korrekt, weil die einzelnen Elektronen, die paarweise die Molekülorbitale und inneren Atomorbitale besetzen, gar nicht unterscheidbar sind (s. Vorlesung „Quantenchemie“).

Bei Mischungen unabhängiger Teilchen (ideale Gasmischungen) gilt konsequenterweise ($N = N_A + N_B + N_C + \dots$):

$$Z = \frac{q_A^{N_A} \cdot q_B^{N_B} \cdot q_C^{N_C} \dots}{N_A! N_B! N_C! \dots} \quad (2.28)$$

2.5. Ideale Gase und Berechnung ihrer thermodynamischen Zustandsgrößen aus molekularen Eigenschaften

In den bisherigen Gleichungen, die den Zusammenhang zwischen Zustandsgröße und Zustandssumme angeben (Gl. (2.14) bis (2.20)), tauchen $\ln Z$ und Ableitungen von $\ln Z$ auf.

Bei einem idealen Gas gilt:

$$\ln Z = \ln \frac{q^N}{N!} = N \ln q - \ln N!$$

Wenn N sehr groß ist, kann man für die Berechnung von $\ln(N!)$ eine näherungsweise Integralberechnung mit hoher Genauigkeit durchführen:

$$\ln(N!) \cong N \ln N - N \quad (\text{Stirling'sche Formel})$$

Die Ableitung dieser wichtigen Formel ist in Anhang A.1 nachzulesen.

Wir betrachten jetzt mehratomige Moleküle, die neben der Translation des Molekülschwerpunktes im Raum innere Schwingungen ausführen können sowie Rotationen um den Schwerpunkt. Aus der Quantenchemie-Vorlesung ist bekannt, dass bei quasi-starren Molekülen die Schrödinger-Gleichung für diese Bewegungsformen separiert werden kann, d. h., dass sich die Energieeigenwerte dieser Bewegungsformen additiv verhalten. Dazu kommt noch der elektronische Anteil zur Energie, der aufgrund der Born-Oppenheimer Näherung von allen Kernbewegungsformen ebenfalls separiert werden kann.

Der Quantenzustand eines Moleküls kann also beschrieben werden durch die Wellenfunktion Ψ_{Mol} :

$$\Psi_{\text{Mol}} = \Psi_{\text{trans}} \cdot \Psi_{\text{Schw}} \cdot \Psi_{\text{Rot}} \cdot \Psi_{\text{el}}$$

die ein Produkt der Wellenfunktion der einzelnen Bewegungsformen ist.

Für den Energiezustand ε_r des gesamten Moleküls gilt dann:

$$\varepsilon_r = (\varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{Schw}} + \varepsilon_{\text{Rot}} + \varepsilon_{\text{el}})_r$$

Damit folgt für die **molekulare Zustandssumme** q :

$$q = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_{\text{trans},r}} \sum_r e^{-\beta \varepsilon_{\text{Schw},r}} \sum_r e^{-\beta \varepsilon_{\text{Rot},r}} \sum_r e^{-\beta \varepsilon_{\text{el},r}} = q_{\text{trans}} q_{\text{Schw}} q_{\text{rot}} q_{\text{el}}$$

(2.29)

wobei die r 's die Summationsindizes für die einzelnen Energieformen bezeichnen.

Also gilt für ein System bestehend aus N unabhängigen Molekülen nach Gl. (2.27) und Gl. (2.29):

$$\ln Z = N \ln q_{\text{trans}} + N \ln q_{\text{Schw}} + N \ln q_{\text{rot}} + N \ln q_{\text{el}} - N \ln N + N$$

(2.30)

2. Das kanonische Ensemble

Man erhält dann für die einzelnen Zustandsgrößen des N -Teilchensystems unabhängiger Teilchen (ideales Gas):

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = N \cdot k_B T^2 \left[\left(\frac{\partial \ln q_{\text{trans}}}{\partial T} \right)_V + \frac{d \ln q_{\text{Schw}}}{dT} + \frac{d \ln q_{\text{rot}}}{dT} + \frac{d \ln q_{\text{el}}}{dT} \right]$$
$$= U_{\text{trans}} + U_{\text{Schw}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{el}}$$

$$F = -Nk_B T [\ln q_{\text{trans}} + \ln q_{\text{Schw}} + \ln q_{\text{rot}} + \ln q_{\text{el}}] + Nk_B T (\ln N - 1)$$
$$= F_{\text{trans}} + F_{\text{Schw}} + F_{\text{rot}} + F_{\text{el}}$$

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{Schw}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{el}} - Nk_B (\ln N - 1)$$

mit

$$S_{\text{trans}} = \frac{U_{\text{trans}}}{T} + N \cdot k_B \ln q_{\text{trans}}$$
$$S_{\text{Schw}} = \frac{U_{\text{Schw}}}{T} + N \cdot k_B \ln q_{\text{Schw}}$$
$$S_{\text{rot}} = \frac{U_{\text{rot}}}{T} + N \cdot k_B \ln q_{\text{rot}}$$
$$S_{\text{el}} = \frac{U_{\text{el}}}{T} + N \cdot k_B \ln q_{\text{el}}$$

Wir berechnen jetzt die einzelnen Beiträge zur molekularen Zustandssumme q

2.5.1. Berechnung der molekularen Translationszustandssumme q_{trans} :

Es gilt:

$$q_{\text{trans}} = \sum_j e^{-\varepsilon_{j,\text{trans}}/k_B T} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{j,\text{trans}} = \frac{h^2}{8m} \left[\frac{n_x^2}{l_x^2} + \frac{n_y^2}{l_y^2} + \frac{n_z^2}{l_z^2} \right]$$

$\varepsilon_{j,\text{trans}}$ sind die Energieeigenwerte eines Teilchens im Kasten mit dem Volumen $V = l_x \cdot l_y \cdot l_z$. h ist das Planck'sche Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ [J·s]) und n_x, n_y und n_z sind Quantenzahlen, also ganzzahlige Zahlen von 1 bis ∞ .

Damit folgt für die molekulare Zustandssumme der Translation:

$$q_{\text{trans}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left[\frac{-h^2}{8m l_x^2} \frac{n_x^2}{k_B T}\right] \cdot \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left[\frac{-h^2}{8m l_y^2} \frac{n_y^2}{k_B T}\right] \cdot \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp\left[\frac{-h^2}{8m l_z^2} \frac{n_z^2}{k_B T}\right]$$

$$q_{\text{trans}} \approx \left[\int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8m l_x^2} \frac{n_x^2}{k_B T}\right] dn_x \right] \cdot \left[\int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8m l_y^2} \frac{n_y^2}{k_B T}\right] dn_y \right]$$

$$\cdot \left[\int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8m l_z^2} \frac{n_z^2}{k_B T}\right] dn_z \right]$$

Die letzte Zeile besagt, dass die Summation in guter Näherung durch eine Integration ersetzt werden kann, wenn die **relative Änderung zweier Summanden** sehr klein gegen 1 ist, also

$$\frac{e^{-\beta \varepsilon_{n+1}} - e^{-\beta \varepsilon_n}}{e^{-\beta \varepsilon_n}} = e^{-\Delta \varepsilon / k_B T} - 1 \ll 1$$

$\Delta \varepsilon$ ist die Differenz $\varepsilon_{(n-1)} - \varepsilon_{(n)}$. Bei normalen Dichten und Temperaturen ist $e^{-\Delta \varepsilon / k_B T} - 1 \approx -10^{-9}$ (s. Übungsaufgabe).

Wegen $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{2 \cdot a^{1/2}}$ (s. Anhang A.3., Gl. (A.10)) ergibt sich:

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \quad (2.31)$$

Das Volumen $V = l_x \cdot l_y \cdot l_z$ muss nicht kastenförmig sein. Gl. (2.31) ergibt sich auch für ein beliebig geformtes Volumen, da man sich jedes Volumen aus kleinen würfelförmigen Volumenelementen ϑ_i zusammengesetzt vorstellen kann. Für jedes ϑ_i gilt Gl. (2.31) mit ϑ_i statt V , sodass $\sum \vartheta_i = V$ gilt und somit auch Gl. (2.31).

2.5.2. Berechnung der molekularen Schwingungszustandssumme q_{Schw} für 2- und mehratomige Moleküle:

Wir nehmen an, dass 2-atomige Moleküle in erster Näherung wie ein harmonischer Oszillator mit der reduzierten Masse $\tilde{\mu}$ schwingen.

Für die Energieeigenwerte eines harmonischen Oszillators mit der reduzierten Masse $\tilde{\mu}$, der Kraftkonstante k und der Frequenz ν gilt:

$$\varepsilon_{v,\text{Schw}} = h\nu \left(\frac{1}{2} + v \right) \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\tilde{\mu}}}$$

2. Das kanonische Ensemble

ϑ ist die Quantenzahl des harmonischen Oszillators mit ganzzahligen Werten $\vartheta = 0, 1, 2, 3, \dots$ bis ∞ .

Für die reduzierte Masse $\tilde{\mu}$ im 2-atomigen Molekül mit den Atommassen m_1 und m_2 gilt:

$$\tilde{\mu} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Damit ergibt sich für die molekulare Zustandssumme der Schwingung:

$$q_{\text{Schw}} = \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp \left[-h \cdot \nu \left(\frac{1}{2} + \nu \right) / k_{\text{B}} T \right] = e^{-1/2 h \nu / k_{\text{B}} T} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{h \nu \cdot \nu}{k_{\text{B}} T} \right]$$

Wir schreiben $e^{-h \nu / k_{\text{B}} T} = x$. Also ist zu berechnen:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} x^{\nu} \quad \text{mit} \quad x < 1.$$

Das ist eine geometrische Reihe, für die bekanntlich gilt:

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} x^{\nu} = \frac{1}{1-x} \quad (x < 1)$$

Also folgt:

$$q_{\text{Schw}} = \frac{e^{-h \nu / (2 k_{\text{B}} T)}}{1 - e^{-h \nu / k_{\text{B}} T}} = \frac{e^{-\Theta_{\text{Schw}} / 2 T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{Schw}} / T}} \quad (2.32)$$

$h \nu / k_{\text{B}} = \Theta_{\text{Schw}}$ heißt Schwingungstemperatur, da sie die Dimension einer Temperatur hat.

Bei **mehratomigen Molekülen** gilt Gl. (2.32) für jede der $3\bar{N} - 6(5)$ Normalschwingungen (\bar{N} = Zahl der Atome im Molekül). Wenn die Normalschwingungen unabhängig voneinander sind, kann man also schreiben:

$$q_{\text{Schw}} = \prod_{n=1}^{3\bar{N}-6(5)} q_{n,\text{Schw}}$$

wobei sich die Schwingungszustandssummen $q_{n,\text{Schw}}$ durch den Wert von ν_n bzw. $\Theta_{s,n}$ unterscheiden.

Abb. ?? und ?? zeigen als Beispiele die Normalschwingungen der beiden 3-atomigen Moleküle CO_2 und H_2O . Die allgemeine Vorgehensweise zur Berechnung von Normalschwingungen bei mehratomigen Molekülen wird in Anhang A.9 beschrieben.

Bei hohen Temperaturen, d. h., wenn $T \gg \Theta_{\text{Schw}}$, strebt der Zähler in Gl. (2.32) gegen 1, während der Nenner sich dem Wert Θ_{Schw}/T annähert. Es gilt also nach Taylorreihenentwicklung von $e^{-\Theta_{\text{Schw}}/T} \approx 1 - \Theta_{\text{Schw}}/T$ für $T \gg \Theta_{\text{Schw}}$:

$$q_{\text{Schw}} \cong \frac{T}{\Theta_{\text{Schw}}} = \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{h \cdot \nu} \quad (T \gg \Theta_{\text{Schw}})$$

Die Annahme, dass es sich bei den Normalschwingungen der Moleküle um harmonische Schwingungen handelt mit äquidistanten Abständen der Schwingungsenergieniveaus, verliert bei höheren Quantenzahlen ϑ ihre Gültigkeit, da die Moleküle dissoziieren und nicht bis zu beliebig hohen Schwingungsanregungen existieren können. Die Berücksichtigung dieser Anharmonizität spielt jedoch in der Regel nur bei hohen Temperaturen ($T \gg \Theta_{\text{Schw}}$) eine Rolle und kann daher in erster Näherung vernachlässigt werden. Ein Beispiel für die Anharmonizität der Schwingung und den Übergang zur Dissoziation ist in Abschnitt 3.3 in Abb. ?? wiedergegeben.

2.5.3. Berechnung der molekularen Rotationszustandssumme q_{rot} für lineare Moleküle:

Wir betrachten zunächst den Fall von zweiatomigen **heteronuklearen** Molekülen, wie z. B. HCl oder CO. In guter Näherung gilt das Modell des starren Rotators, wofür die Energieeigenwerte der Rotationswellenfunktion lauten (s. Vorlesung „Quantenchemie“):

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

\hbar ist gleich $h/2\pi$.

Wir summieren über alle Energieniveaus mit der Quantenzahl J unter Berücksichtigung der $(2J+1)$ -fachen Entartung und erhalten für die molekulare Zustandssumme der Rotation für lineare Moleküle:

$$q_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\hbar^2}{2I \cdot k_{\text{B}}T} \cdot J(J+1)\right]$$

Hierbei ist I das Trägheitsmoment. Für zweiatomige Moleküle ist $I = \tilde{\mu} \cdot r_0^2$ (r_0 = Gleichgewichtsabstand der Atome, $\tilde{\mu}$ = reduzierte Masse = $m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$).

Wieder gilt (ähnlich wie bei der Translation): wenn $\hbar^2/2I$ klein gegen $k_{\text{B}}T$ ist - wenn also die **Differenz der benachbarten Summanden** in der Summe gering ist - kann die Summe durch Integration ersetzt werden.

Dann kann man schreiben:

$$q_{\text{rot}} \cong \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} J(J+1)\right] \cdot dJ$$

oder mit $d(J(J+1)) = (2J+1) \cdot dJ = dw$:

$$q_{\text{rot}} \cong \int_0^{\infty} e^{-(\Theta_{\text{rot}}/T)w} \cdot dw = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}\right)$$

2. Das kanonische Ensemble

wobei wir abgekürzt haben:

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I \cdot k_{\text{B}}}$$

Θ_{rot} wird als Rotationstemperatur bezeichnet, da sie die Dimension einer Temperatur hat.

Es gilt also:

$$q_{\text{rot}} = \left(\frac{2I k_{\text{B}} T}{\hbar^2} \right) = \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right) \quad \text{für } T \gg \Theta_{\text{rot}} \text{ (heteronukleare Moleküle)} \quad (2.33)$$

Bei zweiatomigen **homonuklearen** Molekülen lautet die molekulare Zustandssumme der Rotation:

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right) \quad \text{für } T \gg \Theta_{\text{rot}} \text{ (homonukleare Moleküle)}$$

Sie unterscheidet sich von q_{rot} für heteronukleare zweiatomige Moleküle durch den Faktor $1/2 = 1/\sigma$. σ ist die sog. **Symmetriezahl**, die berücksichtigt, dass bei Vertauschung der beiden identischen Atome kein neuer Quantenzustand erreicht wird, q_{rot} ist nur **halb** so groß wie bei heteronuklearen Molekülen, es ist also $\sigma = 2$, während bei heteronuklearen Molekülen $\sigma = 1$ ist.

Die folgende Tabelle zeigt, wo die „Integralnäherung“ zur Berechnung von q_{rot} gerechtfertigt ist und wo sie problematisch wird.

Tabelle: q_{rot} und Θ_{rot} zweiatomiger Moleküle bei $T = 300$ K.

Molekül	H ₂	H ³⁵ Cl	N ₂	O ₂	J ₂
Θ_{rot}/K	85,35	15,02	2,862	2,069	0,05369
q_{rot}	1,76	20,0	52	72	2794
$\Theta_{\text{rot}}/300$	0,285	0,050	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$

Man sieht: Bei H₂ ist die Näherung problematisch. In solchen Fällen ist für eine verbesserte Berechnung der Summe eine ursprünglich von Euler abgeleitete Gleichung nützlich, die einen näherungsweise Zusammenhang zwischen Summen und Integral herstellt. Es gilt (s. Anhang A.5.):

$$\begin{aligned} \sum_{n=a}^b f(n) &= \int_a^b f(n) dn + \frac{1}{2} [f(b) + f(a)] \\ &\quad - \frac{1}{12} \left[\left(\frac{df}{dn} \right)_{n=a} - \left(\frac{df}{dn} \right)_{n=b} \right] + \frac{1}{720} \left[\left(\frac{d^3 f}{dn^3} \right)_{n=a} - \left(\frac{d^3 f}{dn^3} \right)_{n=b} \right] \\ &\quad - \frac{1}{30240} \left[\left(\frac{d^5 f}{dn^5} \right)_{n=a} - \left(\frac{d^5 f}{dn^5} \right)_{n=b} \right] + \dots \end{aligned}$$

Angewandt auf $q_{\text{rot}} = 1/\sigma \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\Theta_{\text{rot}}/T \cdot J(J+1)}$ ergibt sich:

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right) \cdot \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^3 + \dots \right] \quad (2.34)$$

Die Summanden in der eckigen Klammer stellen Korrekturterme zur Integralnäherung dar. Je höher die Temperatur T ist, desto weniger fallen sie ins Gewicht.

Wir wenden uns nun dem Fall von **mehratomigen, linearen Molekülen** zu.

Das betrifft Moleküle wie HCN, CO₂, C₂H₂ u. a. Die Berechnung von q_{rot} ist identisch mit der für 2-atomige Moleküle (Integralnäherung):

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\Theta_{\text{r}}} \quad \text{mit} \quad \Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I \cdot k_{\text{B}}} \quad (2.35)$$

Das Trägheitsmoment muss hier allerdings aus der Formel

$$I = \sum_i m_i x_i^2$$

berechnet werden, wobei x_i die Abstände der Atome vom Massenschwerpunkt des linearen Moleküls bedeuten (s. Anhang A9).

Für die Symmetriezahl σ gelten ähnliche Überlegungen wie bei 2-atomigen Molekülen, so ist z. B. $\sigma_{\text{HCN}} = 1$, $\sigma_{\text{CO}_2} = 2$ und $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2$.

2.5.4. Berechnung von q_{rot} für mehratomige nichtlineare Moleküle

Im Allgemeinen gibt es hier **drei** sog. Hauptträgheitsmomente I_A, I_B, I_C um 3 senkrecht aufeinander stehende Achsen.

Wie man Hauptträgheitsmomente verschiedener Arten von nichtlinearen Molekülen berechnen kann, wird in Anhang A.10 gezeigt.

Wir betrachten zunächst **symmetrische Kreisel-Moleküle**.

Hier gilt:

$$I_A = I_B \neq I_C$$

Für die Energie-Niveaus gilt (s. Vorlesung „Quantenchemie“):

$$\varepsilon_{J,K} = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{J(J+1)}{I_A} + K^2 \left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) \right\}$$

2. Das kanonische Ensemble

Die Entartung ist $2J + 1$ für jedes J und für K gilt: $K = J, J - 1, \dots, 0, \dots, -J$. Dann ergibt sich für die entsprechende molekulare Zustandssumme der Rotation nichtlinearer Moleküle:

$$q_{\text{rot,symm}} = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\alpha_A J(J+1)} \cdot \sum_{K=-J}^{+J} e^{-(\alpha_C - \alpha_A) \cdot K^2} \quad (2.36)$$

mit $\alpha_j = \frac{\hbar^2}{2I_j k_B T}$ und $j = A$ oder C .

Beispiele für symmetrische Kreisel sind: $\text{NH}_3, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{CHCl}_3$.

Um Gl. (2.36) zu berechnen, betrachten wir jetzt zunächst den Spezialfall des **sphärischen Kreisels** ($I_A = I_B = I_C$), $\alpha_A = \alpha_B = \alpha_C$:

$$q_{\text{rot,sphär}} = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\alpha_A J(J+1)} \cdot (2J + 1)$$

Die zweite Summe über die K -Werte in Gl. (2.36) wird also wegen $\alpha_C = \alpha_A$ bzw. $e^0 = 1$ gerade $(2J + 1)$.

Unter denselben Näherungsannahmen wie oben ersetzt man die Summe durch ein Integral, wobei wir unter der Summe 1 gegen $2J$ vernachlässigen:

$$q_{\text{rot,sphär}} \cong \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} 4J^2 \cdot e^{-J^2 \hbar^2 / 2Ik_B T} \cdot dJ$$

Da nun gilt (s. Anhang A.2.):

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} = \frac{2 \cdot \pi^{1/2}}{8 \cdot a^{3/2}} = \frac{1}{4} \frac{\pi^{1/2}}{a^{3/2}}$$

folgt somit:

$$q_{\text{rot,sphär}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 \cdot I \cdot k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right)^{3/2} \quad (2.37)$$

wobei σ wieder die Symmetriezahl ist. Beispiele für sphärische Kreisel sind die Moleküle $\text{CH}_4, \text{CCl}_4, \text{SF}_6$ oder UF_6 .

Für den **symmetrischen Kreisel** ($I_A = I_B \neq I_C$) berechnet sich $q_{\text{rot,symm}}$ folgendermaßen:

$$\begin{aligned} q_{\text{rot,symm}} &= \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\alpha_A J(J+1)} \cdot \sum_{K=-J}^{+J} e^{-(\alpha_C - \alpha_A) K^2} \\ &\cong \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\alpha_A J(J+1)} dJ \int_{-J}^{+J} e^{-(\alpha_C - \alpha_A) K^2} dK \\ &= \frac{2}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\alpha_A J(J+1)} dJ \int_0^J e^{-(\alpha_C - \alpha_A) K^2} dK \end{aligned}$$

Es gilt nach partieller Integration:

$$u \cdot v = \int u dv + \int v du = \int u \left(\frac{dv}{dJ} \right) dJ + \int v \left(\frac{du}{dJ} \right) dJ$$

Mit

$$v(J) = \int_0^J e^{-K^2(\alpha_C - \alpha_A)} dK \quad \text{und} \quad \frac{dv}{dJ} = e^{-J^2(\alpha_C - \alpha_A)}$$

bzw.

$$u(J) = e^{-J(J+1)\alpha_A} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\alpha_A} \frac{du(J)}{dJ} = -(2J+1) e^{-J(J+1)\alpha_A}$$

folgt:

$$\begin{aligned} - \int_0^{\infty} \frac{1}{\alpha_A} \left(\frac{du}{dJ} \right) \cdot v(J) \cdot dJ &= - \frac{1}{\alpha_A} \int_0^{\infty} v(J) du = \frac{1}{\alpha_A} \int_0^{\infty} u dv - \frac{u \cdot v}{\alpha_A} \Big|_{J=0}^{J=\infty} \\ &= + \frac{1}{\alpha_A} \int_0^{\infty} e^{-J(J+1)\alpha_A} \cdot e^{-J^2(\alpha_C - \alpha_A)} \cdot dJ - \frac{1}{\alpha_A} \left(e^{-J(J+1)\alpha_A} \cdot \int_0^J e^{-K^2(\alpha_C - \alpha_A)} dK \right) \Big|_{J=0}^{J=\infty} \end{aligned}$$

Der letzte Term dieses Ausdrucks ist gleich 0, da für $J = \infty$ der erste Faktor und für $J = 0$ der zweite Faktor in der runden Klammer verschwindet.

Damit ergibt sich schließlich:

$$q_{\text{rot,symm}} = \frac{2}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\alpha_A} dJ \int_0^J e^{-K^2(\alpha_C - \alpha_A)} dK = \frac{2}{\sigma} \cdot \frac{1}{\alpha_A} \int_0^{\infty} e^{-J(J+1)\alpha_A} \cdot e^{-J^2(\alpha_C - \alpha_A)} dJ$$

2. Das kanonische Ensemble

Vernachlässigung von 1 gegen J , d. h. $J(J + 1) \approx J^2$ führt nach Integration zu:

$$q_{\text{rot,symm}} = \frac{2}{\sigma} \frac{1}{\alpha_A} \cdot \left(\frac{\pi}{\alpha_C}\right)^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \cdot \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot I_A \cdot I_C^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot,A}}}\right) \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot,C}}}\right)^{1/2} \quad (2.38)$$

Die meisten Moleküle gehören jedoch zur Klasse der **unsymmetrischen Kreisel** ($I_A \neq I_B \neq I_C$). Für den unsymmetrischen Kreisel ergibt sich allgemein (Ableitung s. Anhang A.11.):

$$q_{\text{rot,asymm}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_{\text{rot,A}} \cdot \Theta_{\text{rot,B}} \cdot \Theta_{\text{rot,C}}}\right)^{1/2} \quad (2.39)$$

woraus sich die obigen Fälle der Gleichungen (2.37) und (2.38) als Spezialfälle ergeben.

Wie man Hauptträgheitsmomente verschiedener molekularer Symmetrietypen aus den Lagen bzw. Abständen der Atome im Molekül berechnet, wird in Anhang A.10. geschildert.

Zur Symmetriezahl σ ist noch folgendes zu sagen. Sie hat einen ähnlichen Grund wie der Faktor $1/N!$ bei q_{trans}^N für viele Teilchen: in einem Molekül dürfen Zustände, die durch Drehoperationen identische Atome ineinander übergeführt werden, nicht gezählt werden.

Deswegen ist $\sigma = 2$ bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen: die Rotation um 180° senkrecht zur Verbindungsachse ergibt immer dieselbe, nicht unterscheidbare Moleküllage.

Bei NH_3 z. B. ist $\sigma = 3$, da durch 3 Drehungen um die Symmetrieachse ($120^\circ, 240^\circ, 360^\circ$) identische, nichtunterscheidbare Orientierungen erreicht werden. Für H_2O ist $\sigma = 2$ (H_2O ist ein unsymmetrischer Kreisel).

Insgesamt ist σ die Zahl der **unabhängigen** Drehoperationen, die an einem Molekül durchgeführt werden können. Je symmetrischer das Molekül, desto höher ist σ . Die folgende Tabelle gibt Symmetriezahlen für einige wichtige Vertreter „quasistarrer Moleküle“ wieder sowie weitere molekulare Daten zur Berechnung von Zustandssummen für 2- und mehratomige Moleküle.

2.5. Ideale Gase und Berechnung ihrer thermodynamischen Zustandsgrößen

Tabelle: Molekulare Parameter ausgewählter Moleküle in der Gasphase (Atome beziehen sich immer auf die Form des am häufigsten vorkommenden Isotops, wenn nicht anders vermerkt. Also z.B. C = ^{12}C , O = ^{16}O , N = ^{14}N , J = ^{127}J , Na = ^{23}Na usw.)

Molekül	Θ_{Schw}/K	Θ_{rot}/K	$\frac{N_L D_e}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	σ
H ₂	6215	85,35	457.6	2
HD	5420	64,26	457.8	1
D ₂	4394	42,7	457.8	2
F ₂	1312	1,27	160.2	2
Cl ₂	805	0.351	242.3	2
Br ₂	463	0.116	191.9	2
I ₂	308	0.0537	150.3	2
N ₂	3352	2.86	953.0	2
O ₂	2265	2,069	502,9	2
CO	3103	2.77	1085	1
HF	5890	60,875	589.7	1
HCl	4227	15.02	445.2	1
HBr	3787	12.02	377.7	1
HI	3266	9.25	308.6	1
Na ₂	229	0.221	72.4	2
K ₂	133	0.081	54.1	2
CO ₂	3360, 954(2), 1890	0.561	1596	2
H ₂ O	5360, 5160, 2290	40.1, 20.9, 13.4	917.6	2
NH ₃	4800, 1360, 4880(2), 2330(2)	13.6, 13.6, 8.92	1158	3
ClO ₂	1360, 640, 1600	2.50, 0.478, 0.400	378	2
SO ₂	1660, 750, 1960	2.92, 0.495, 0.422	1063	2
N ₂ O	3200, 850(2), 1840	0.603	1104	2
NO ₂	1900, 1080, 2330	11.5, 0.624, 0.590	928.0	2
CH ₄	4170, 2180(2), 4320(3), 1870(3)	7.54, 7.54, 7.54	1642	12
CH ₃ Cl	4270, 1950, 1050, 4380(2) 2140(2), 1460(2)	7.32, 0.637, 0.637	1551	3
CCl ₄	660, 310(2), 1120(3), 450(3)	0.0823, 0.0823, 0.0823	1292	12

Die Zahlen in Klammern hinter den Schwingungstemperaturen Θ_{Schw} geben die Entartung der betreffenden Normalschwingung an, CH₄ z. B. hat 9 Normalschwingungen, von denen eine 2-fach und 2 jeweils 3-fach entartet sind. Dasselbe gilt für CCl₄.

2.5.5. Berechnung der elektronischen molekularen Zustandssumme q_{el}

Hier müssen die elektronischen Energiewerte des Moleküls, d. h. seine Grundenergie ε_0 und die Energiewerte der angeregten elektronischen Zustände $\varepsilon_i (i \geq 1)$ berücksichtigt werden. Es

gilt also für die elektronische Zustandssumme:

$$q_{\text{el}} = \sum_{i=0} g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$$

In den meisten Fällen, die in der Chemie von Bedeutung sein können, reicht es aus, den ersten oder eventuell auch den zweiten Anregungszustand zu berücksichtigen, da höhere elektronische Zustände in den für die Chemie interessanten Temperaturbereichen praktisch keine Rolle spielen.

Wir schreiben also:

$$q_{\text{el}} \approx g_0 \cdot e^{-\varepsilon_0/k_B T} + g_1 \cdot e^{-\varepsilon_1/k_B T} + g_2 \cdot e^{-\varepsilon_2/k_B T} \quad (2.40)$$

Wir wollen jetzt die thermodynamischen Zustandsgrößen U , C_V , S und p für wechselwirkungs-freie Teilchen, d. h. ideale Gase berechnen.

2.5.6. Berechnung der inneren Energie U aus der Zustandssumme

Nach dem bisher Gesagten gilt:

$$U = U_{\text{trans}} + U_{\text{Schw}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{el}}$$

Für den **Translationsanteil** ergibt sich:

$$U_{\text{trans}} = k_B T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(\frac{1}{N!} \cdot q_{\text{trans}}^N \right) \right]_V = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left\{ \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \right\} \right]_V$$

$$U_{\text{trans}} = N k_B T^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{d \ln T}{dT} \right) = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.41)$$

Für den **Schwingungsanteil** gilt, wobei \bar{N} die Zahl der Atome im Molekül bedeutet:

$$\begin{aligned} U_{\text{Schw}} &= N k_B T^2 \frac{d}{dT} \left(\ln \left\{ \prod_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \left(\frac{e^{-h\nu_n/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_n/k_B T}} \right) \right\} \right) \\ &= N k_B T^2 \frac{d}{dT} \left[\sum_{n=1}^{3\bar{N}-6(5)} \ln \frac{e^{-h\nu_n/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_n/k_B T}} \right] \\ &= N k_B T^2 \sum_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \left[\frac{1}{k_B T^2} \cdot \frac{h\nu_n}{2} - \frac{d}{dT} \ln(1 - e^{-h\nu_n/k_B T}) \right] \\ &= N k_B T^2 \sum_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \left[\frac{1}{k_B T^2} \cdot \frac{h\nu_n}{2} - \frac{(-e^{-h\nu_n/k_B T})}{1 - e^{-h\nu_n/k_B T}} \cdot \left(+ \frac{h\nu_n}{k_B T^2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$U_{\text{Schw}} = \underbrace{N \sum_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \frac{h\nu_n}{2}}_{\text{Nullpunktenergie } U_{0,\text{Schw}}} + \underbrace{N \sum_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \frac{h\nu_n}{e^{+h\nu_n/k_B T} - 1}}_{\text{thermischer Anteil}} \quad (2.42)$$

Die Summation läuft über alle Normalschwingungen des Moleküls.

Wir betrachten jetzt den besonderen Fall, dass $h\nu/k_B T \ll 1$ also für große Werte von T gegenüber $h\nu/k_B = \Theta_{\text{Schw}}$ (Schwingungstemperatur).

Taylor-Reihenentwicklung und Abbruch nach dem linearen Glied ergibt:

$$e^{h\nu/k_B T} \approx 1 + \frac{h\nu}{k_B T} + \dots$$

Für diesen Fall, also für große Werte von T , folgt für U_{Schw} :

$$U_{\text{Schw}} \cong U_{0,\text{Schw}} + N \cdot \sum_{n=1}^{3\bar{N}-6(5)} k_B T = U_{0,\text{Schw}} + N k_B \cdot (3\bar{N} - 6(5)) \cdot T \quad (2.43)$$

Für ein zweiatomiges Molekül gilt also bei hohen Temperaturen:

$$U_{\text{Schw}} - U_{0,\text{Schw}} = N \cdot k_B T \quad (2 - \text{atomig}, T \gg \Theta_{\text{Schw}})$$

Wir berechnen jetzt den **Rotationsanteil** U_{Rot} der inneren Energie:

$$U_{\text{rot}} = k_B T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln(q_{\text{rot}}^N)$$

Für **zweiatomige und mehratomige lineare Moleküle** ergibt sich mit Gl. (2.35):

$$U_{\text{rot}} = N \cdot k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln T) = N \cdot k_B \cdot T \quad (2.44)$$

Für den allgemeinen Fall **mehratomiger nichtlinearer Moleküle** ergibt sich mit Gl. (2.39):

$$U_{\text{rot}} = n \cdot k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln T^{3/2} = \frac{3}{2} N \cdot k_B \cdot T \quad (2.45)$$

Ist die Bedingung $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ nicht erfüllt, muss man U_{rot} aus der korrekten Zustandssumme für die Rotation berechnen, bei zweiatomigen Molekülen kann man dazu Gl. (2.34) näherungsweise verwenden und in Gl. (2.14) mit $Z = q_{\text{rot}}^N$ einsetzen.

Den entsprechenden Ausdruck für die elektronische Energie

$$U_{\text{el}} = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{el}}}{\partial T} \right)$$

2. Das kanonische Ensemble

erhält man mit Hilfe von Gl. (2.40).

Es ergibt sich, wenn $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \gg k_B T$ und $(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) \gg k_B T$

$$U_{\text{el}} \cong N \varepsilon_0^{\text{el}}$$

Das ist für die meisten Fälle ausreichend.

Man bezeichnet auch

$$D_e = -\varepsilon_0^{\text{el}}$$

als **Dissoziations- oder Atomisierungsenergie**.

Man erkennt aus den Ergebnissen für die innere Energie U , dass für Translation, Schwingung und Rotation bei **genügend hohen Temperaturen** das **Äquipartitionsgesetz** der inneren Energie gilt. Das bedeutet:

Pro quadratischem Freiheitsgrad einer Bewegungsart ist der Energiebetrag für 1 Mol $\frac{1}{2} N_L k_B T = \frac{1}{2} RT$.

Die Translation hat **3** quadratische Freiheitsgrade, also gilt hier:

$$U_{\text{trans}} = 3 \cdot \frac{1}{2} N_L k_B T = \frac{3}{2} RT$$

Die Schwingung hat pro Normalschwingung **2** quadratische Freiheitsgrade, $RT/2$ für die **kinetische Energie der Schwingung** und $RT/2$ für die **potentielle Energie der Schwingung**. Damit ergibt sich bei hohen Temperaturen

$$U_{\text{Schw}} = RT \cdot (3\bar{N} - 5(6)) \quad (T \gg \Theta_{i,\text{Schw}})$$

Bei linearen Molekülen gilt in der Klammer die 5, bei nicht-linearen Molekülen die 6.

Die Rotation hat bei zweiatomigen und linearen mehratomigen Molekülen **2** quadratische Freiheitsgrade, $RT/2$ für die kinetische Energie der Drehung um die z-Achse, wenn das Molekül in der x,y-Ebene liegt und ebenfalls $RT/2$ für die kinetische Energie senkrecht dazu. Die dritte Drehachse, nämlich die um die Längsachse des Moleküls, existiert zwar, liefert aber keinen messbaren Beitrag. Warum das so ist, wird in einer Übungsaufgabe behandelt.

Bei mehratomigen, gewinkelten Molekülen gibt es dagegen **3** quadratische Freiheitsgrade mit einem Gesamtbeitrag von $3/2 RT$ zur Rotationsenergie.

2.5.7. Berechnung der Molwärme C_V aus der Zustandssumme

Es gilt:

$$C_V = C_{V,\text{trans}} + C_{V,\text{Schw}} + C_{V,\text{rot}}$$

Mit $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ ergeben sich die „klassischen Grenzwerte“:

$$C_{V,\text{trans}} = \frac{3}{2} N_L \cdot k_B = \frac{3}{2} R$$

$$C_{V,\text{rot}} = N_L \cdot k_B = R \quad (\text{zweiatomige bzw. lineare Moleküle})$$

$$= \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} R \quad (\text{mehratomige, nichtlineare Moleküle})$$

Dieser Ausdruck für $C_{V,\text{rot}}$ ist nur bei $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ mit guter Näherung erfüllt, ist das nicht der Fall, muss $C_{V,\text{rot}}$ ähnlich wie U_{rot} nach Gl. (2.18) mit $Z = q_{\text{rot}}^N$ und q_{rot} aus Gl. (2.32) berechnet werden.

Abb. 2.5 zeigt, dass $C_{V,\text{rot}} = R$ (bzw. $3/2R$) erst bei $T > 2\Theta_{\text{rot}}$ ungefähr gültig ist, bei tieferen Temperaturen durchläuft C_V zunächst ein Maximum und fällt dann stark ab mit $\lim_{T \rightarrow 0} C_{V,\text{rot}} = 0$.

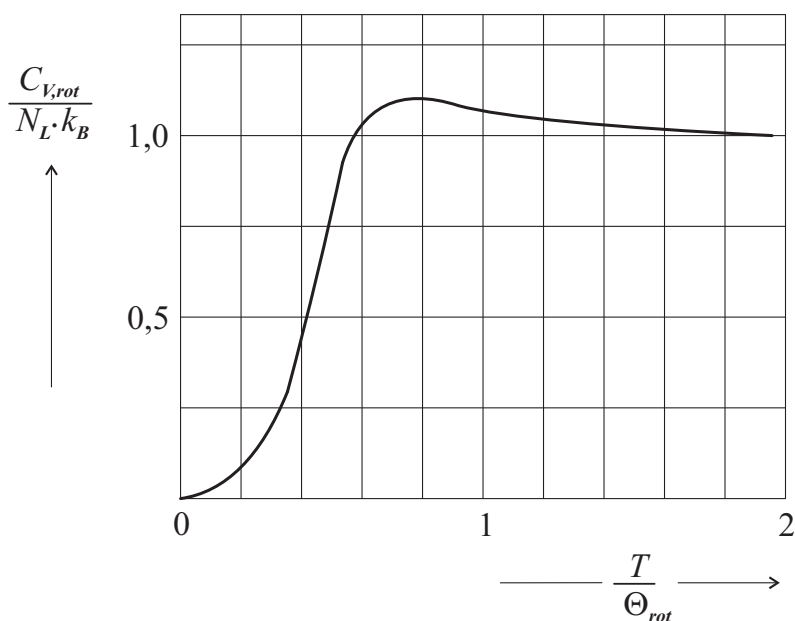


Abbildung 2.5.: $C_{V,\text{rot}}$ als Funktion von (T/Θ_{rot}) für ein zweiatomiges Molekül

Für $C_{V,\text{Schw}}$ gilt:

$$C_{V,\text{Schw}} = \left(\frac{dU_{\text{Schw}}}{dT} \right)$$

2. Das kanonische Ensemble

Es ergibt sich mit U_{Schw} nach Gl. (2.42):

$$C_{V,\text{Schw}} = N_L \cdot k_B \sum_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \cdot \left(\frac{\Theta_{\text{Schw},n}}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\Theta_{\text{Schw},n}/T}}{(e^{\Theta_{\text{Schw},n}/T} - 1)^2} \quad (2.46)$$

Abb. 2.6 zeigt den Verlauf von $C_{V,\text{Schw}}$ als Funktion der Temperatur für ein zweiatomiges Molekül. Es gilt $\lim_{T \rightarrow 0} C_{V,\text{Schw}} = 0$, während bei hohen Temperaturen ($T \gg \Theta_{\text{Schw},n}$) der Grenzwert von $C_{V,\text{Schw}}$ lautet:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_{V,\text{Schw}} = N_L \cdot k_B \cdot (3\bar{N} - 5(6)) = R(3\bar{N} - 5(6))$$

Das ist der sog. klassische Grenzwert für $C_{V,\text{Schw}}$ (s. o.), beim 2-atomigen Molekül beträgt er $N_L \cdot k_B = R$.

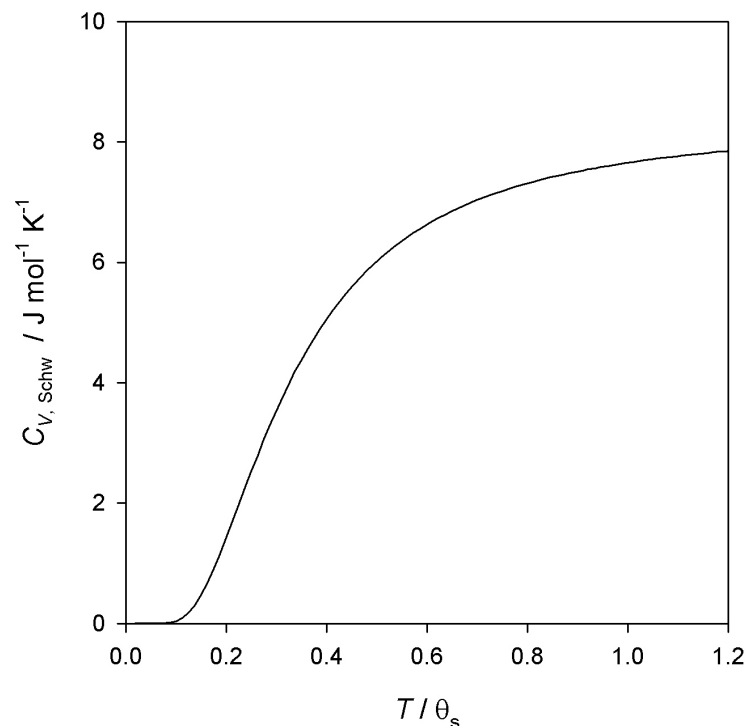


Abbildung 2.6.: $C_{V,\text{Schw}}$ als Funktion von (T/Θ_{Schw}) für ein zweiatomiges Molekül

Da Θ_{Schw} deutlich größer als Θ_{rot} ist, sind bei $C_{V,\text{Schw}}$ für viele Gase schon bei Zimmertemperatur deutliche Abweichungen vom klassischen Grenzwert $N_L \cdot k_B = R$ für eine Normalschwingung zu beobachten. Für das Molekül CO_2 sind in Abb. 2.8 als Beispiel experimentelle

Werte für die Molwärme C_V mit theoretisch gerechneten Werten nach

$$C_{V,\text{CO}_2} = \frac{5}{2} R + R \left[\left(\frac{3360}{T} \right)^2 \cdot e^{3360/T} / \left(e^{3360/T} - 1 \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{954}{T} e^{954/T} / \left(e^{954/T} - 1 \right)^2 + \left(\frac{1890}{T} \right)^2 \cdot e^{1890/T} / \left(e^{1890/T} - 1 \right)^2 \right) \right] \quad (2.47)$$

verglichen. Die Daten für $\Theta_{\text{Schw},n}$ von CO_2 wurden der Tabelle entnommen. Die Übereinstimmung ist gut.

Der elektronische Anteil der Molwärme $C_{V,\text{el}}$ spielt nur in Ausnahmefällen eine Rolle, wenn die elektronischen Anregungsenergien in der Größenordnung von $k_B T$ sind. Ein solches Ausnahmbeispiel ist das Molekül NO , das wir in einer entsprechenden Übungsaufgabe behandeln.

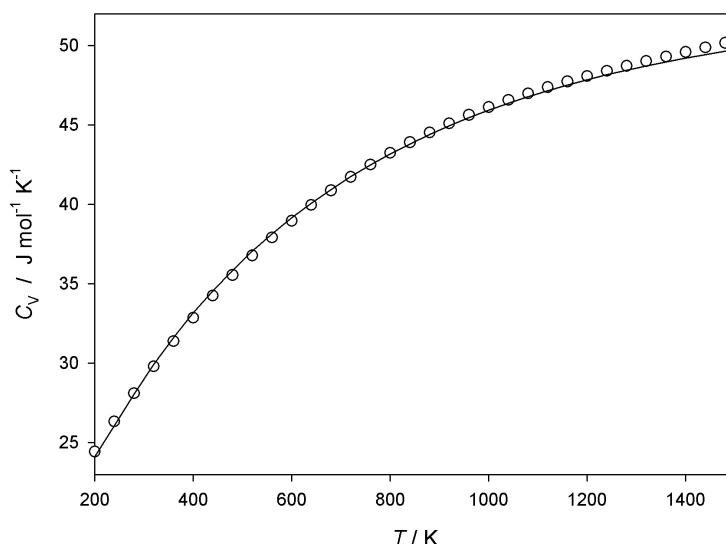


Abbildung 2.7.: $C_V = C_{V,\text{Schw}}$ Gl. 2.47 für CO_2 (—) im Vergleich zum Experiment (o) als Funktion von T

2.5.8. Berechnung der Entropie S aus der Zustandssumme

Es gilt:

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{Schw}}$$

Zunächst berechnen wir S_{trans} :

2. Das kanonische Ensemble

$$\begin{aligned}
 S_{\text{trans}} &= \frac{U_{\text{trans}}}{T} + N \cdot k_B \cdot \ln q_{\text{trans}} - N \cdot k_B (\ln N - 1) \\
 &= \frac{3}{2} N \cdot k_B + N \cdot k_B \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{V}{N} \right] + N \cdot k_B
 \end{aligned}$$

$$\boxed{S_{\text{trans}} = \frac{5}{2} N \cdot k_B + N \cdot k_B \cdot \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{V}{N} \right]} \quad (2.48)$$

S_{trans} heißt auch **Sackur-Tetrode-Gleichung**.

Für den Rotationsanteil der Entropie S_{rot} gilt für 2-atomige oder mehratomige, **lineare** Moleküle:

$$\boxed{S_{\text{rot}} = N k_B + N \cdot k_B \cdot \ln q_{\text{rot}} = N \cdot k_B + N \cdot k_B \cdot \ln \left(\frac{1}{\sigma} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right)} \quad (2.49)$$

mit $\sigma = 1$ oder 2 .

Für mehratomige, **nichtlineare** Moleküle gilt:

$$\boxed{S_{\text{rot}} = \frac{3}{2} N \cdot k_B + N \cdot k_B \cdot \ln \left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2} \right]} \quad (2.50)$$

Letztlich berechnen wir noch den Schwingungsanteil der Entropie S_{Schw} :

$$\begin{aligned}
 S_{\text{Schw}} &= N k_B \cdot \sum_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \left(\frac{\Theta_{\text{Schw},n}}{T} \right) \cdot \frac{1}{e^{\Theta_{\text{Schw},n}/T} - 1} - N k_B \sum_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \ln [1 - e^{-\Theta_{\text{Schw},n}/T}] \\
 &\quad + N k_B \sum_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \frac{\Theta_{\text{Schw},n}}{2T} + N k_B \sum_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \ln (e^{-\Theta_{\text{Schw},n}/2T})
 \end{aligned}$$

Die beiden letzten Terme heben sich gegenseitig weg, so dass nur die ersten beiden Terme übrig bleiben. Das Ergebnis lautet also:

$$\boxed{S_{\text{Schw}} = N \cdot k_B \cdot \sum_{n=1}^{3\bar{N}-5(6)} \left(\frac{\Theta_{\text{Schw},n}}{T} \cdot \frac{1}{e^{\Theta_{\text{Schw},n}/T} - 1} - \ln [1 - e^{-\Theta_{\text{Schw},n}/T}] \right)} \quad (2.51)$$

2.5. Ideale Gase und Berechnung ihrer thermodynamischen Zustandsgrößen

Der elektronische Anteil zur Entropie S_{el} spielt in der Regel keine Rolle. Er lässt sich bei Bedarf entsprechend Gl. (2.15) mit Hilfe von Gl. (2.40) berechnen:

$$S_{el} = Nk_B \left[\ln q_{el} + T \left(\frac{\partial \ln q_{el}}{\partial T} \right) \right]$$

Wir wollen als Rechenbeispiel zur Entropie $S = S_{trans} + S_{Schw} + S_{rot}$ den Wert von S für 1 Mol (idealen) gasförmigen Stickstoff bei 298 K und $p = 1$ bar berechnen. Zunächst berechnen wir nach Gl. (2.48) den Translationsanteil:

$$S_{trans,N_2} = \frac{5}{2}R + R \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} \cdot (k_B T)^{5/2}}{h^3 \cdot p} \right]$$

wobei wir $V/N = k_B \cdot T/p$ gesetzt haben.

Dann ergibt sich:

$$S_{trans,N_2} = \frac{5}{2} \cdot 8,314 + 8,314 \ln \left[\frac{\left(2\pi \frac{0,028}{6,022} \cdot 10^{-23} \right)^{3/2} \cdot (1,38)^{5/2} \cdot (10^{-23})^{5/2} \cdot (298)^{5/2}}{(6,626)^3 \cdot 10^{-102} \cdot 10^5} \right]$$

$$S_{trans,N_2} = 20,79 + 8,314 \ln \left[\frac{\left(0,0292 \cdot 10^{-23} \right)^{3/2} \cdot (13,8)^{5/2} \cdot (298)^{5/2} \cdot 10^{-60}}{290,9 \cdot 10^{-102} \cdot 10^5} \right]$$

$$S_{trans,N_2} = 20,79 + 8,314 \ln \left[\frac{0,2418 \cdot 10^{-36} \cdot 707,45 \cdot 10^6 \cdot 10^{-60}}{290,9 \cdot 10^{-97}} \right]$$

$$S_{trans,N_2} = 20,79 + 8,314 \ln [0,586 \cdot 10^7]$$

$$S_{trans,N_2} = 20,79 + 129,56 = 150,35 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Die Berechnung des Schwingungsanteils S_{Schw} erfolgt nach Gl. (2.51):

$$S_{Schw,N_2} = R \cdot \frac{\Theta_{Schw}}{T} \cdot \frac{1}{e^{\Theta_{Schw}/T} - 1} - R \ln [1 - e^{-\Theta_{Schw}/T}]$$

Mit

$$\frac{h\nu_{Schw,N_2}}{k_B} = \Theta_{Schw,N_2} = 3352 \text{ K}$$

folgt:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{Schw},\text{N}_2} &= 8,314 \cdot \frac{3352}{298} \left(\frac{1}{e^{\frac{3352}{298}} - 1} \right) - 8,314 \ln \left[1 - e^{-\frac{3352}{298}} \right] \\
 &= 8,314 \cdot 11,25 \frac{1}{7,675 \cdot 10^4 - 1} - 8,314 \ln \left[1 - e^{-11,25} \right] \\
 &\quad + 0,0012 - 0,000108
 \end{aligned}$$

$$S_{\text{Schw},\text{N}_2} = 0,011 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Der Rotationsanteil S_{rot} von N_2 bei 298 K berechnet sich nach Gl. (2.48) mit $\sigma = 2$ $\Theta_{\text{rot}} = 2,862 \text{ K}$

$$\begin{aligned}
 S_{\text{rot},\text{N}_2} &= 8,314 + 8,314 \cdot \ln \frac{298}{2 \cdot 2,862} = 8,314 + 8,314 \cdot 3,952 \\
 &= 41,17 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}
 \end{aligned}$$

Das Endergebnis lautet also:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{N}_2} &= S_{\text{trans},\text{N}_2} + S_{\text{Schw},\text{N}_2} + S_{\text{rot},\text{N}_2} = 150,35 + 0,0011 + 41,17 \\
 &= 191,52 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}
 \end{aligned}$$

2.5.9. Berechnung des Drucks p aus der Zustandssumme für ideale Gase. Ableitung des idealen Gasgesetzes.

Die statistische Thermodynamik ermöglicht es nun, mit den bisher entwickelten Gesetzmäßigkeiten direkt die Zustandsgleichung für ideale Gase, also das ideale Gasgesetz abzuleiten.

Dazu berechnen wir den Druck p , für den ja nach Gl. (2.17) ganz allgemein gilt:

$$p = k_{\text{B}} T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

Im Fall des idealen Gases haben wir für $\ln Z$ einzusetzen:

$$\ln Z = N \ln q_{\text{trans}(T,V)} + N \ln q_{\text{Schw}(T)} + N \ln q_{\text{rot}(T)} + N \ln q_{\text{el}(T)} - N \ln N + N$$

Es ist ersichtlich, dass **nur** $q_{\text{trans}} = (2\pi m k_{\text{B}} T / h^2)^{3/2} \cdot V$ vom Volumen V abhängt. Damit folgt:

$$p = k_{\text{B}} T \cdot N \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_T = N \cdot k_{\text{B}} T \cdot \frac{1}{V}$$

oder

$$\boxed{p \cdot V = N \cdot k_B T} \quad (\text{ideales Gasgesetz}) \quad (2.52)$$

Das ist das **ideale Gasgesetz**.

Setzt man $N = N_L = 6,022 \cdot 10^{23}$, folgt durch den Vergleich mit dem empirischen idealen Gasgesetz

$$pV_{\text{Mol}} = R \cdot T$$

der Wert der Boltzmann'schen Konstante k_B :

$$k_B = \frac{R}{N_L} = \frac{8,3145 \text{ [Joule} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]}}$$

also:

$$\boxed{k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ [Joule} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}} \quad (2.53)$$

Diesen Wert hatten wir bereits in Gl. (2.8) angegeben.

2.6. Der Boltzmann'sche Verteilungssatz und seine Anwendung auf Systeme mit ungekoppelten Freiheitsgraden

Wir gehen aus von der Frage: was ist die Wahrscheinlichkeit P_j dafür, dass sich das (Makro)-System im Energiezustand bzw. Quantenzustand E_j befindet? Diese Frage hatten wir bereits beantwortet (Gl. 2.21):

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum e^{-\beta E_j}} = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E_j}$$

Wir wiederholen nochmals, was im Fall eines Systems **nichtwechselwirkender** Teilchen gilt:

$$E_j = N_{r,j} \cdot \varepsilon_r + N_{s,j} \cdot \varepsilon_s + N_{t,j} \cdot \varepsilon_t + \dots$$

Hierbei bezeichnet der **erste** Index den Quantenzustand **des Moleküls** und der **zweite** Index den Quantenzustand **des Gesamtsystems**. $N_{r,j}$ ist also Zahl der Teilchen im **molekularen** Quantenzustand r bei einer vorgegebenen Gesamtenergie E_j des Systems.

Wir fragen jetzt nach der Zahl der Teilchen $\langle N_s \rangle$, die sich **im Mittel** im **molekularen Zustand** s befinden. Dafür gilt nach den Regeln der Mittelwertbildung im kanonischen Ensemble ($\beta = 1/(k_B \cdot T)$):

$$\langle N_s \rangle = \sum_j P_j \cdot N_{s,j} = \frac{1}{Z} \cdot \sum_j N_{s,j} \cdot \exp \left[-\beta (N_{r,j} \varepsilon_r + N_{s,j} \varepsilon_s + N_{t,j} \varepsilon_t + \dots) \right]$$

2. Das kanonische Ensemble

Die Summation läuft also bei einem vorgegebenen molekularen Zustand s über alle Quantenzustände j des Gesamtsystems.

Wie kann man diesen Ausdruck berechnen?

Dazu leiten wir Z partiell nach ε_s ab:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_s}\right) &= \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \sum_j \exp\left[-\beta(N_{r,j}\varepsilon_r + N_{s,j}\varepsilon_s + N_{t,j}\varepsilon_t + \dots)\right] \\ &= -\beta \sum_j N_{s,j} \cdot \exp\left[-\beta(N_{r,j}\varepsilon_r + N_{s,j}\varepsilon_s + N_{t,j}\varepsilon_t + \dots)\right] \end{aligned}$$

Man kann also schreiben:

$$\langle N_s \rangle = -\frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_s}\right) = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s}\right)$$

Für unabhängige Teilchen (ideales Gas) gilt:

$$Z = \frac{q^N}{N!}$$

Also folgt:

$$\begin{aligned} \langle N_s \rangle &= -\frac{1}{\beta} N \frac{\partial \ln q}{\partial \varepsilon_s} = -\frac{1}{\beta} N \frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \varepsilon_s}\right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{N}{q} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \left(\sum_r e^{-\varepsilon_r \beta}\right) = -\frac{1}{\beta} \frac{N}{q} \cdot (-\beta) \cdot e^{-\beta \varepsilon_s} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich:

$$\boxed{\frac{\langle N_s \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{q} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_s}}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}}} \quad (2.54)$$

Das ist der Boltzmann'sche Verteilungssatz. $\langle N_s \rangle / N$ kann interpretiert werden als Wahrscheinlichkeit, dass ein ideales Gas-Teilchen (Molekül) im **molekularen** Quantenzustand s ist. Gl. (2.54) gilt aber auch allgemein für Systeme von Teilchen, deren Energiezustände unabhängig voneinander sind.

Die Summation geht über alle **Quantenzustände des Moleküls**. Summieren wir über alle **Energiezustände**, so muss man schreiben:

$$\frac{\langle N_s \rangle}{N} = \frac{g(s) \cdot e^{-\beta \varepsilon_s}}{\sum_r g(r) \cdot e^{-\beta \varepsilon_r}}$$

wobei $g(s)$ bzw. $g(r)$ die Zahl der Entartung für die molekulare Energie ε_s bzw. ε_r bedeutet.

Wir wollen als Beispiel berechnen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein zweiatomiges Molekül im Gaszustand sich im Schwingungsquantenzustand mit der Energie ε_v befindet.

Es gilt mit $q = q_{\text{Schw}}$:

$$\frac{\langle N_s \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{q_{\text{Schw}}}$$

Es gilt $\varepsilon_v = (1/2 + v) \cdot h\nu$, also

$$\frac{\langle N_v \rangle}{N} = \frac{e^{-1/2h\nu/k_B T} \cdot e^{-v \cdot h\nu/k_B T}}{\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_v/k_B T}} = \frac{e^{-v \cdot h\nu/k_B T}}{\sum_{v=0}^{\infty} e^{-\Delta\varepsilon_v/k_B T}}$$

mit $\Delta\varepsilon_v = \varepsilon_v - \varepsilon_0 = v \cdot h\nu$. Damit ergibt sich mit Gl. (2.32):

$$\boxed{\frac{\langle N_v \rangle}{N} = \frac{e^{-\vartheta \cdot h\nu/k_B T}}{(1 - e^{-h\nu/k_B T})^{-1}} = e^{-\vartheta \cdot \Theta_{\text{Schw}}/T} \cdot (1 - e^{-\Theta_{\text{Schw}}/T})} \quad (2.55)$$

Wir wollen als konkretes Beispiel berechnen, wie groß $\langle N_{v=1} \rangle / N$ für N_2 bei $T = 298 \text{ K}$ ist. Es ist $\Theta_{\text{Schw}, N_2} = 3352 \text{ K} = h\nu_{N_2} / k_B$.

$$\frac{\langle N_{v=1} \rangle_{N_2}}{N_{N_2}} = e^{-3352/298} \cdot (1 - e^{-3352/298}) \cong 1,3 \cdot 10^{-5} \hat{=} 1,3 \cdot 10^{-3}\%$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich N_2 im Niveau $v = 1$ (1. angeregtes Schwingungsniveau) befindet, ist also sehr gering. Praktisch alle N_2 -Moleküle liegen bei 298 K im Grundzustand der Schwingung vor ($v = 0$).

Man kann auch $\langle N_v \rangle / N$ für verschiedene v -Werte als Funktion der Temperatur berechnen und graphisch auftragen. In Abb. 2.8 sind die Verhältnisse für Cl_2 gezeigt.

Abbildung 2.8.: Besetzungswahrscheinlichkeit $\langle N_v \rangle / N$ für die Schwingungsniveaus $v = 0, 1, 2$ des Cl_2 -Moleküls als Funktion der Temperatur T nach Gl. (2.56) ($\Theta_{\text{Schw}, \text{Cl}_2} = 803 \text{ K}$)

Man sieht, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit für $v = 0$ kontinuierlich mit der Temperatur abfällt. Für $v = 1$ wird ein Anstieg mit einem Maximum bei $T \approx 1100 \text{ K}$ berechnet, bei höheren Temperaturen wird die Besetzungswahrscheinlichkeit wieder geringer. Für $v = 2$ ist der Anstieg langsamer, ein sehr flaches Maximum liegt bei ca. 2300 K. Höhere Niveaus ($v > 2$) sind bei allen Temperaturen mit noch geringerer Wahrscheinlichkeit besetzt, bei sehr hohen Temperaturen nähern sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten immer mehr an und werden sehr klein, wobei immer gilt, dass $\sum_{i=0}^{\infty} p_i = 1$ ist. Die Voraussetzung für die Gültigkeit

2. Das kanonische Ensemble

der Ergebnisse bei hohen Temperaturen ist allerdings, dass das Modell des harmonischen Oszillators noch ungefähr gültig ist.

Wir berechnen jetzt in ganz analoger Weise die Wahrscheinlichkeit für ein 2-atomiges lineares Molekül, sich im Rotationszustand J mit $E_J = \hbar^2/2I J(J+1)$ zu befinden. In diesem Fall gilt:

$$\frac{\langle N_J \rangle}{N} = \frac{g(J) \cdot e^{-\beta \varepsilon_J}}{q_{\text{rot}}} = \frac{(2J+1) \cdot e^{-\beta \hbar^2/2I J(J+1)}}{(T/\Theta_{\text{rot}})}$$

Mit $\Theta_{\text{rot}} = \hbar^2/2I \cdot k$

$$\boxed{\frac{\langle N_J \rangle}{N} = \frac{(2J+1) \cdot e^{-J(J+1) \cdot \Theta_{\text{rot}}/T}}{(T/\Theta_{\text{rot}})}} \quad (2.56)$$

Wir wählen als Beispiel H^{35}Cl , um $\langle N_J \rangle / N$ als Funktion von J (ganzzahlige Variable) bei 300 K zu berechnen. Mit $\Theta_{\text{rot,HCl}} = 15,02\text{K}$ werden die in der folgenden Tabelle angegebenen Prozentzahlen erreicht.

Tabelle: Prozentuale Besetzung der Rotationsniveaus von H^{35}Cl bei 300 K.

J	0	1	2	3	4	5	6	7
$100 \cdot \frac{\langle N_J \rangle}{N}$	5,04	13,7	18,7	19,3	16,7	12,3	8,00	4,6

Die Besetzungswahrscheinlichkeit $\langle N_J \rangle / N$ durchläuft ein Maximum (bei $J \cong 3$). Das entspricht auch den Intensitäten beim Rotationsschwingungsspektrum von HCl (s. Vorlesung „Quantenchemie“).

Wir werden in Kapitel 5 und 6 noch häufiger vom Boltzmann'schen Verteilungssatz Gebrauch machen.

Abbildung 2.9.:

2.7. Die Koppelung von Kernspin und Molekülrotation. Ortho- und para-Wasserstoff

Wir haben gesehen: die erfolgreiche Methode zur Berechnung der molekularen Zustandssumme beruht darauf, dass die molekularen Energieformen Translation, Rotation, Schwingung und elektronische Energie als unabhängig voneinander angesehen werden können. Das gilt auf jeden Fall für die Translation, näherungsweise für Rotation und Schwingung und ebenso in sehr guter Näherung für die elektronische Energie im Rahmen der sog. Born-Oppenheimer-Näherung. Als Folge davon lässt sich die Schrödinger-Gleichung dieser Energieformen separieren, die Gesamtwellenfunktion ist das Produkt der Wellenfunktion der unabhängigen Energieformen und die Gesamtenergie selbst ist daher die Summe der Energiewerte dieser Energieformen:

$$\Psi_{\text{ges}} \cong \Psi_{\text{trans}} \cdot \Psi_{\text{rot}} \cdot \Psi_{\text{Schw}} \cdot \Psi_{\text{el}}$$

$$\varepsilon_{\text{ges}} \cong \varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{Schw}} + \varepsilon_{\text{el}}$$

Infolgedessen ist die molekulare Zustandssumme des Produkt der Zustandssummen dieser molekularen Energieformen:

$$q \cong \frac{1}{N!} q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot q_{\text{Schw}} \cdot q_{\text{el}}$$

Dabei haben wir jedoch bisher mit Stillschweigen übergegangen, dass den Atomkernen, die bekanntlich aus Protonen und Neutronen bestehen und durch Kernkräfte zusammengehalten werden, ebenfalls eine Wellenfunktion Ψ_{Kern} zukommt mit entsprechenden gequantelten Energiezuständen. $\varepsilon_{\text{Kern},i}$ und dazugehörigen Entartungsfaktoren g_{Kern} . Wenn wir von radioaktiven Zerfallsprozessen absehen, so befinden sich die meisten Atomkerne der chemischen Elemente in einem stabilen oder zumindest langzeitstabilen Quantenzustand, dem man einen nicht näher zu quantifizierenden Energiegrundzustand $\varepsilon_{\text{Kern}}$ zuordnen kann. Damit lässt sich für die Kern-Zustandssumme q_{Kern} schreiben:

$$q_{\text{Kern}} = g_{\text{Kern}}(I) \cdot e^{-\varepsilon_{\text{Kern}}/k_{\text{B}}T}$$

Der Entartungsfaktor $g_{\text{Kern}}(I)$ hängt von der Kernspinquantenzahl I ab, die entweder ganzzahlige oder halbzahlige Werte annehmen kann. Mit dieser Kernspinquantenzahl I ist ein Drehmoment und daraus resultierend ein magnetisches Moment verbunden, das man Kernspin nennt. Da die Energieform der Kernbewegung mit der Translation, Rotation, Schwingung und elektronischen Energie praktisch nicht gekoppelt ist, kann man schreiben:

$$\varepsilon_{\text{Molekül}} = \varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \sum_i \varepsilon_{\text{Schw},i} + \varepsilon_{\text{el}} + \sum_k \varepsilon_{\text{Kern},k}$$

wobei der Zahlenindex i die Normalschwingungen des Moleküls kennzeichnet und der Zahlenindex k die einzelnen Atomkerne, die das Gerüst des Moleküls ausmachen. Entsprechend gilt für die Gesamtenergie einschließlich der Energien des Grundzustandes der Atomkerne:

Man sollte nun meinen, dass auch die molekulare Zustandssumme des Moleküls lediglich um die Faktoren der Kernzustandssummen erweitert zu werden braucht. Das ist jedoch nicht

der Fall. Der Grund dafür liegt in der Notwendigkeit, dass die Gesamtwellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch gegenüber einem Vertauschen von Atomen des Moleküls sein muss. Um das zu verstehen, betrachten wir ein zweiatomiges, homonukleares Molekül wie z. B. H_2 , dessen Atomkerne, also die Protonen, die Spinquantenzahl $I = +1/2$ oder $I = -1/2$ besitzen, ganz ähnlich wie Elektronen. Ein Austausch der beiden Protonen geschieht durch Drehung des Moleküls um 180° . Nun gibt es 4 Kernwellenfunktionen (Spinfunktionen) der beiden Protonen, nämlich 3 symmetrische Spinfunktionen, $\alpha \cdot \alpha$, $\beta \cdot \beta$ und $2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)$ sowie eine antisymmetrische Spinfunktion $2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)$. Symmetrische Spinfunktionen bleiben bei Austausch der Atomkerne, d. h. bei Austausch von α gegen β unverändert, antisymmetrische Spinfunktionen dagegen drehen bei derselben Operation ihr Vorzeichen um. Ähnlich wie bei zwei Elektronen haben auch die Protonen halbzahligen Spin, es sind sog. Fermionen, deren Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein muss, die also das Vorzeichen beim Austausch der Atomkerne wechselt. Bei diesem Austauschprozess gehören zur Gesamtwellenfunktion aber nicht nur die Kernspinfunktionen, sondern auch die Wellenfunktionen der Rotation mit der Rotationsquantenzahl J . Diese sind **symmetrisch**, wenn J eine **gerade** Quantenzahl ist ($J = 0, 2, 4, 6, \dots$) und **antisymmetrisch**, wenn J eine **ungerade** Quantenzahl ($J = 1, 3, 5, 7, \dots$) ist (s. Abb. ...). Da nun die Gesamtwellenfunktion der halbzahligen Spins antisymmetrisch sein muss, können die drei symmetrischen Spinfunktionen nur mit Rotationswellenfunktionen für ungerade Rotationsquantenzahlen gekoppelt sein bzw. die eine antisymmetrische Kernspinfunktion mit Rotationswellenfunktionen für gerade Werte der Rotationsquantenzahl J . Also lauten die 4 antisymmetrischen Gesamtwellenfunktionen für H_2 :

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{rot}}(J = 1, 3, 5, \dots) &\cdot \alpha \cdot \alpha \\ \Psi_{\text{rot}}(J = 1, 3, 5, \dots) &\cdot \beta \cdot \beta \\ \Psi_{\text{rot}}(J = 1, 3, 5, \dots) &\cdot 2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha) \\ \Psi_{\text{rot}}(J = 0, 2, 4, 6, \dots) &\cdot 2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha) \end{aligned}$$

Im Allgemeinen existieren für Atomkerne mit der Spinquantenzahl I genau $2I+1$ Spinzustände für jeden Kern, man kann auch sagen: der Entartungsfaktor $g_k(I)$ für den energetischen Grundzustand des Atomkerns ist $2I + 1$. Die dazugehörigen Spinfunktionen lauten $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{2I+1}$. Insgesamt gibt es also $(2I + 1)^2$ Kernwellenfunktionen für 2 Kerne. Die antisymmetrischen Funktionen für das 2-Kern-System lauten also:

$$\alpha_i(1)\alpha_j(2) - \alpha_i(2) \cdot \alpha_j(1) \quad \text{mit } 1 \leq i, j \leq 2I + 1.$$

Es gibt also genau $(2I + 1) \cdot 2I/2 = (2I + 1) \cdot I$ antisymmetrische Kombinationen zwischen Kern (1) und (2) und dementsprechend $(2I + 1)^2 - (2I + 1) = (2I + 1)(I + 1)$ Kombinationen, die symmetrischen Kernwellenfunktionen des Systems der beiden Atomkerne entsprechen.

Bei **2 identischen Atomkernen mit jeweils halbzahligem Spin** gilt daher für die Gesamtwellenfunktion (Rotationswellenfunktion mal Kernwellenfunktion):

- $(2I + 1) \cdot I$ antisymmetrische Kernwellenfunktionen koppeln mit Rotationswellenfunktionen mit gerader Rotationsquantenzahl J
- $(2I + 1)(I + 1)$ symmetrische Kernwellenfunktionen koppeln mit Rotationswellenfunktionen mit ungerader Rotationsquantenzahl J .

Damit sind alle $(2I + 1)^2$ möglichen Gesamtwellenfunktionen antisymmetrisch.

Dagegen gilt bei **2 identischen Atomkernen mit jeweils ganzzahligem Spin** (sog. Bosonen) für die Gesamtwellenfunktion:

- $(2I + 1) \cdot I$ antisymmetrische Kernwellenfunktionen koppeln mit antisymmetrischen Rotationswellenfunktionen, die zu ungeraden Rotationsquantenzahlen J gehören.
- $(2I + 1)(I + 1)$ symmetrische Kernwellenfunktionen koppeln mit symmetrischen Rotationswellenfunktionen, die zu geraden Rotationsquantenzahlen J gehören.

Damit sind alle $(2I + 1)^2$ möglichen Gesamtwellenfunktionen symmetrisch.

Nach diesen Vorüberlegungen sind wir jetzt in der Lage, die molekulare Zustandssumme q für zweiatomige homonukleare Moleküle aufzustellen:

$$q = \frac{1}{N!} q_{\text{trans}} \cdot q_{\text{Schw}} \cdot q_{\text{el}} \cdot q_{\text{rot,Kern}}$$

wobei für **halbzahligen Spin der beiden Atomkerne** gilt:

$$q_{\text{rot,Kern}} = (2I + 1) \cdot I \cdot e^{-2\varepsilon_{\text{Kern}}/k_{\text{B}}T} \cdot \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J + 1) \cdot e^{-\Theta_{\text{rot}}J(J+1)/T} \\ + (2I + 1)(I + 1)e^{-2\varepsilon_{\text{Kern}}/k_{\text{B}}T} \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J + 1)e^{-\Theta_{\text{rot}}J(J+1)/T} \quad (2.57)$$

und für **ganzzahligen Spin der beiden Atomkerne**:

$$q_{\text{rot,Kern}} = (2I + 1) \cdot I \cdot e^{-2\varepsilon_{\text{Kern}}/k_{\text{B}}T} \cdot \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J + 1) \cdot e^{-\Theta_{\text{rot}}J(J+1)/T} \\ + (2I + 1)(I + 1)e^{-2\varepsilon_{\text{Kern}}/k_{\text{B}}T} \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J + 1)e^{-\Theta_{\text{rot}}J(J+1)/T} \quad (2.58)$$

Die Anteile von q für Rotation und Atomkerne $q_{\text{rot,Kern}}$ lassen sich also nicht einfach als Produkt schreiben. Obwohl Rotation und Kernzustände energetisch entkoppelt sind, ist das bei der Zustandssumme nicht der Fall, für halbzahligen Spin der beiden Atomkerne gilt Gl. (2.57), für ganzzahligen Spin Gl. (2.58).

Wir untersuchen jetzt für Gl. (2.57) und Gl. (2.58) den Grenzfall für hohe Temperaturen ($T \gg \Theta_{\text{rot}}$). In diesem Fall können die Summen durch Integrale ersetzt werden. Da aber über gerade Werte von J jeweils nur halb so viele Summanden zu berücksichtigen sind, gilt (genaue Ableitung: siehe Aufgabe 2.26):

$$\sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J + 1)e^{-\Theta_{\text{rot}}J(J+1)/T} \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (2J + 1)e^{-\Theta_{\text{rot}}J(J+1)/T} \cdot dJ \\ = \frac{1}{2} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right) \quad (T \gg \Theta_{\text{rot}})$$

2. Das kanonische Ensemble

und ebenso

$$\sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1)e^{-\Theta_{\text{rot}}J(J+1)/T} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right) \quad (T \gg \Theta_{\text{rot}})$$

wobei wir von der Herleitung der Gl. (2.33) Gebrauch gemacht haben. Damit lässt sich für $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ sowohl für die Summe von Gl. (2.57) und Gl. (2.58) schreiben:

$$q_{\text{rot,Kern}} = (2I+1)^2 \cdot e^{-2\varepsilon_{\text{Kern}}/k_{\text{B}} \cdot T} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right) = q_{\text{Kern}}^2 \cdot q_{\text{rot}} \quad (2.59)$$

Im Hochtemperaturfall entkoppeln also die Zustandssummen der Atomkerne und der molekularen Rotation, d. h., sie lassen sich als Produkt darstellen. Interessant ist, dass der Faktor $1/2$ vor (T/Θ_{rot}) dabei automatisch herauskommt. Die in Abschnitt 2.5.3 eingeführte Symmetriezahl $\sigma = 2$, die dort mit der Nichtunterscheidbarkeit der Atome im homonuklearen zweiatomigen Molekül begründet wurde, ist also eine Folge der notwendigen Symmetrisierung bzw. Antisymmetrisierung der Gesamtwellenfunktion von Atomkernen und molekularer Rotation. Wir untersuchen jetzt die Verhältnisse bei H_2 und D_2 genauer.

Für H_2 gilt mit $\Theta_{\text{rot}} = 85,35 \text{ K}$, $I = \frac{1}{2}$ und $\varepsilon_{\text{Kern}} = 0$ nach Gl. (2.57):

$$q_{\text{rot,Kern,H}_2} = \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-85,35 \cdot J(J+1)/T] + 3 \cdot \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-85,35 \cdot J(J+1)/T] \quad (2.60)$$

Man bezeichnet alle H_2 -Moleküle, bei denen über **gerade Werte von J** summiert wird und deren **Spinfunktion antisymmetrisch** ist, als **para- H_2** . H_2 -Moleküle, bei denen über **ungerade Werte von J** summiert wird und deren **Spinfunktion symmetrisch** ist, werden als **ortho- H_2** bezeichnet. Damit ergibt sich im Gleichgewicht nach dem Boltzmann'schen Verteilungssatz für das Zahlenverhältnis von **ortho- H_2** zu **para- H_2** :

$$\frac{N_{\text{ortho-H}_2}}{N_{\text{para-H}_2}} = \frac{3 \cdot \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-85,35 \cdot J(J+1)/T]}{\sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-85,35 \cdot J(J+1)/T]} \quad (2.61)$$

In Abb. 2.10 ist $N_{\text{para-H}_2}/(N_{\text{ortho-H}_2} + N_{\text{para-H}_2})$ dargestellt in %: Man sieht, dass bei 0 K 100 % para- H_2 vorliegt, während es bei hohen Temperaturen nur noch 25 % sind. Dort gilt also:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{N_{\text{ortho-H}_2}}{N_{\text{para-H}_2}} = 3$$

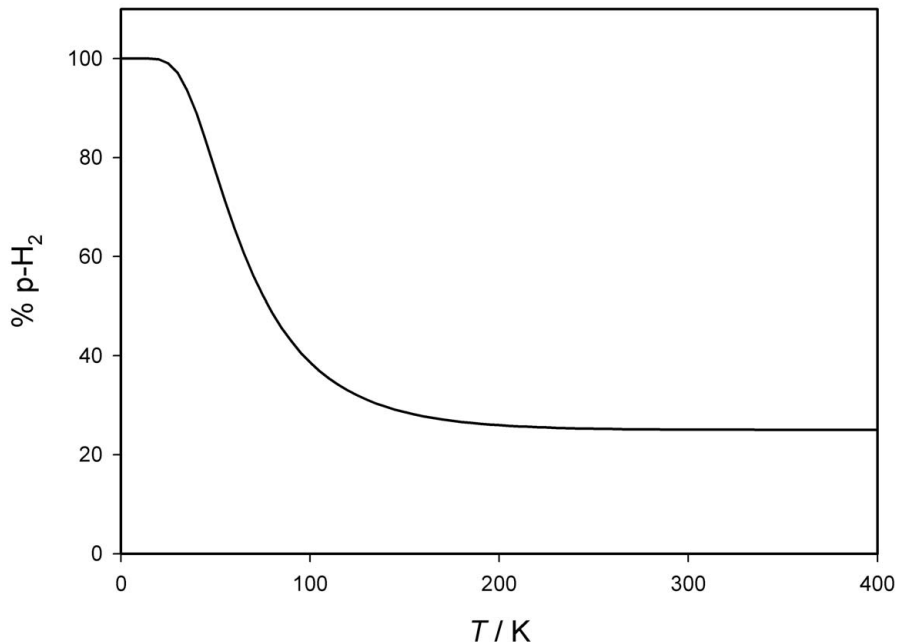


Abbildung 2.10.: Der Prozentanteil von para-H₂ in einer Gleichgewichtsmischung von para-H₂ und ortho-H₂.

Die Summe in Zähler und Nenner von Gl. (2.61) heben sich wie erwartet bei $T \rightarrow \infty$ gegenseitig weg, da beide Summe dort $\frac{1}{2}(T/\Theta_{\text{rot}})$ ergeben.

Ausgehend von Gl. (2.60) berechnen wir jetzt die molare innere Energie \bar{U} und die Molwärme \bar{C}_V . Es gilt für \bar{U} :

$$\begin{aligned}
 \bar{U}_{\text{H}_2} &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{rot,Kern}}^{N_L}}{\partial T} \right)_V \\
 &= \frac{R \sum_{J=0,2,4,\dots}^{\infty} \Theta_{\text{rot}}(2J+1)J(J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{q_{\text{rot,Kern}}(\text{Gl.}(2.60))} \\
 &\quad + \frac{3R \sum_{J=1,3,5,\dots}^{\infty} \Theta_{\text{rot}}(2J+1)J(J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{q_{\text{rot,Kern}}(\text{Gl.}(2.60))}
 \end{aligned} \tag{2.62}$$

und

$$\begin{aligned}
 \bar{C}_{V,H_2} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_V &= \frac{R \sum_{J=0,2,\dots} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 [J(J+1)]^2 (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{q_{\text{rot,Kern}}(\text{Gl.}(2.60))} \\
 &+ \frac{3R \sum_{J=1,3,\dots} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 [J(J+1)]^2 (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{q_{\text{rot,Kern}}(\text{Gl.}(2.60))} \\
 &- R \cdot \left[\sum_{J=0,2,\dots} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right) J(J+1)(2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T] \right. \\
 &\left. + 3 \sum_{J=1,3,\dots} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right) J(J+1)(2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T] \right]^2 / [q_{\text{rot,Kern}}(\text{Gl.}(2.60))]^2
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

\bar{C}_{V,H_2} für die Gleichgewichtsmischung von p-H₂ und o-H₂ nach Gl. (2.63) ist durch die Kurve (a) in Abb. 2.11 (a) dargestellt mit $\Theta_{\text{rot}} = 85,35$ K. Bei Messungen von \bar{C}_V für H₂ im Bereich tiefer Temperaturen beobachtet man jedoch **nicht** das durch Gl. (2.63) beschriebene und in Abb. 2.11 (a) wiedergegebene Verhalten, sondern die Messpunkte liegen auf der in Abb. 2.11 (b) gezeigten Kurve und stehen damit im Widerspruch zu Kurve (a) bzw. den Voraussagen von Gl. (2.63). Diese Diskrepanz lässt sich folgendermaßen erklären. H₂ besteht nach Gl. (2.61) bzw. Abb. 2.10 bei ca. 300 K nahezu aus 25 % p-H₂ und 75 % o-H₂. Wird dieses Gas abgekühlt, um damit \bar{C}_V -Messungen bei tiefen Temperaturen durchzuführen, so stellt sich offensichtlich das Gleichgewichtsverhältnis nach Abb. 2.10 nicht ein, das bei tiefen Temperaturen einen stark anwachsenden Anteil von p-H₂ enthalten müsste. In der Tat handelt es sich um eine **kinetische Hemmung der Gleichgewichtseinstellung p-H₂ \rightleftharpoons o-H₂**, so dass das Verhältnis 25 % p-H₂ zu 75 % o-H₂ auch bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt. p-H₂ und o-H₂ liegen dann als (ideale) Gasmischung mit dem Molenbruch $x_{\text{p-H}_2} = 0,25$ bzw. $x_{\text{o-H}_2} = 1 - x_{\text{p-H}_2} = 0,75$ bei jeder Temperatur vor. Für eine solche, in ihrer Zusammensetzung fixierte Gasmischung, muss die Molwärme lauten:

$$\bar{C}_{V,H_2} = x_{\text{p-H}_2} \cdot \bar{C}_{V,\text{p-H}_2} + (1 - x_{\text{p-H}_2}) \cdot \bar{C}_{V,\text{o-H}_2} \tag{2.64}$$

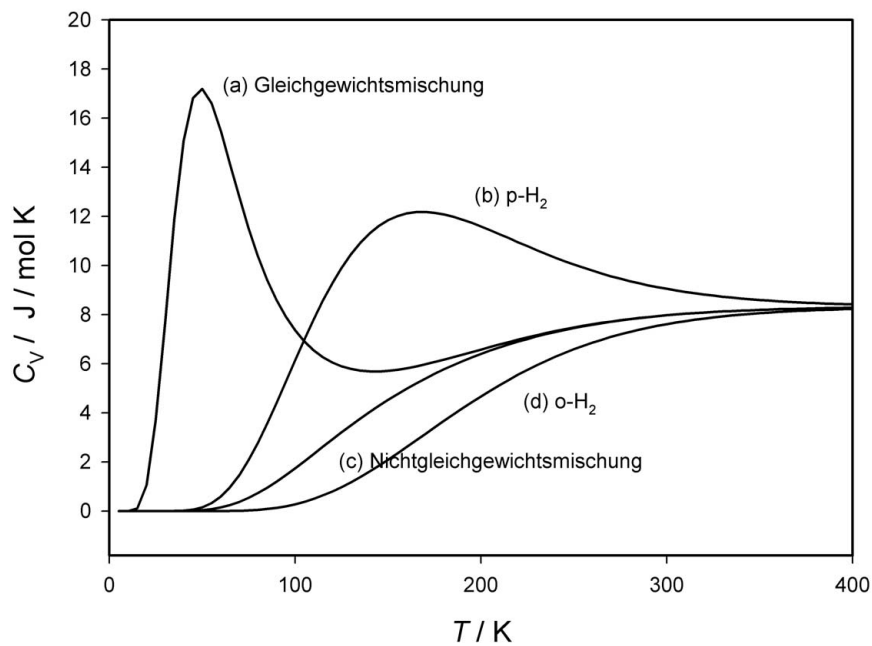


Abbildung 2.11.: (a) \bar{C}_V für H_2 nach Gl. (2.63) (Gleichgewichtsmischung von p- H_2 und o- H_2), (b) $\bar{C}_{V,p-H_2}$ nach (Gl. (2.65)), \circ Messdaten ($\bar{C}_{V,p-H_2}$) (s. Text), (c) $1/4 \bar{C}_{V,p-H_2} + 3/4 C_{V,o-H_2}$ nach Gl. (2.64) (Nichtgleichgewichtsmischung von p- H_2 und o- H_2), \bullet Messdaten, ($1/4 \bar{C}_{V,p-H_2} + 3/4 \bar{C}_{V,o-H_2}$) (s. Text), (d) $\bar{C}_{V,o-H_2}$ (Gl. (2.65)).

mit $x_{p-H_2} = 1/4$. Es gilt dabei für $\bar{C}_{V,p-H_2}$

$$\bar{C}_{V,p-H_2} = R \frac{\sum_{J=0,2,\dots} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 [J(J+1)]^2 (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{\sum_{J=0,2,\dots} (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]} - R \frac{\left(\sum_{J=0,2,\dots} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right) J(J+1)(2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]\right)^2}{\left(\sum_{J=0,2,\dots} (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1) \cdot \Theta_{\text{rot}}/T]\right)^2} \quad (2.65)$$

2. Das kanonische Ensemble

und für $\bar{C}_{V,o-H_2}$

$$\bar{C}_{V,o-H_2} = R \frac{\sum_{J=1,3,\dots} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 [J(J+1)]^2 (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{\sum_{J=1,3,\dots} (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]} - R \frac{\left(\sum_{J=1,3,\dots} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right) J(J+1)(2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]\right)^2}{\left(\sum_{J=1,3,\dots} (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1) \cdot \Theta_{\text{rot}}/T]\right)^2} \quad (2.66)$$

Das rechnerische Ergebnis von Gl. (2.64) mit $\bar{C}_{V,p-H_2}$ nach Gl. (2.65) und $\bar{C}_{V,o-H_2}$ nach Gl. (2.66) sowie $\Theta_{\text{rot}} = 85,35 \text{ K}$ ist graphisch als Kurve (c) in Abb. 2.11 dargestellt. Sie stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein und zeigt, dass H_2 im Nichtgleichgewicht zwischen para- und ortho-Form bei allen Temperaturen im Verhältnis 1 zu 3 vorliegt. Es stellt sich heraus, dass das Gleichgewicht zwischen para- und ortho-Form des H_2 -Moleküls erst durch Zugabe von geeigneten heterogenen Katalysatoren eingestellt werden kann (Aktivkohle, paramagnetische Salze). Kühlt man also H_2 auf tiefe Temperaturen in Gegenwart eines solchen Katalysators ab, erhält man fast reines p- H_2 (s. Abb. 2.10). Wenn man jetzt mit diesem p- H_2 \bar{C}_V -Messungen durchführt, erhält man in der Tat Werte, die mit $\bar{C}_{V,p-H_2}$ nach Gl. (2.65) übereinstimmen. Das zeigt Kurve (b) in Abb. 2.11. Kurve (d) gibt den Verlauf von $\bar{C}_{V,o-H_2}$ nach Gl. (2.66) wieder.

Wir wenden uns jetzt dem anderen homonuklearen zweiatomigen Gas zu, für das man überhaupt Molwärmern im gasförmigen Zustand bei den notwendigerweise tiefen Temperaturen messen kann. Das ist D_2 , der schwere molekulare Wasserstoff. Der Deuterium-Atomkern hat die Spinquantenzahl $I = 1$. Nach dem oben Gesagten können beim D_2 nur antisymmetrische Kernspinfunktionen mit antisymmetrischen Rotationswellenfunktionen koppeln und symmetrische Kernspinfunktionen mit symmetrischen Rotationswellenfunktionen. Es gilt also nach Gl. (2.58) mit $I = 1$ (wir setzen der Einfachheit halber $\varepsilon_{\text{Kern},D_2} = 0$):

$$q_{\text{rot,Kern},D_2} = 3 \cdot \sum_{J=1,3,\dots}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-\Theta_{\text{rot}} \cdot J(J+1)/T] + 6 \cdot \sum_{J=0,2,\dots}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-\Theta_{\text{rot}} \cdot J(J+1)/T] \quad (2.67)$$

mit $\Theta_{\text{rot},D_2} = 42,7 \text{ K}$ (s. Tabelle 2.2). Umgekehrt wie bei H_2 heißen die D_2 -Moleküle mit geraden Rotationsquantenzahlen $J = 0, 2, 4, \dots$ ortho- D_2 und die mit ungeraden $J = 1, 3, 5, \dots$ para- D_2 .

Man erhält also:

$$\frac{N_{\text{ortho-D}_2}}{N_{\text{para-D}_2}} = \frac{6 \cdot \sum_{J=0,2,\dots} (2J+1) \exp[-\Theta_{\text{rot}} J(J+1)/T]}{3 \cdot \sum_{J=1,3,\dots} (2J+1) \exp[-\Theta_{\text{rot}} J(J+1)/T]} \quad (2.68)$$

Hier gilt also im Grenzfall für hohe Temperaturen:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{N_{\text{ortho-D}_2}}{N_{\text{para-D}_2}} = \frac{6}{3} \cdot \frac{\frac{1}{2}(T/\Theta_{\text{rot,D}_2})}{\frac{1}{2}(T/\Theta_{\text{rot,D}_2})} = 2$$

In Abb. 2.12 ist $N_{\text{ortho-D}_2}/(N_{\text{para-D}_2} + N_{\text{ortho-D}_2})$ in Prozent aufgetragen als Funktion von T . Man sieht, dass hier der Anteil von ortho-D₂ bei $T = 0$ 100 % und bei hohen Temperaturen $\frac{2}{3} \cdot 100 = 67,7\%$ beträgt. Die entsprechende Formel für \bar{C}_V von D₂ in der **Nichtgleichgewichtsmischung**

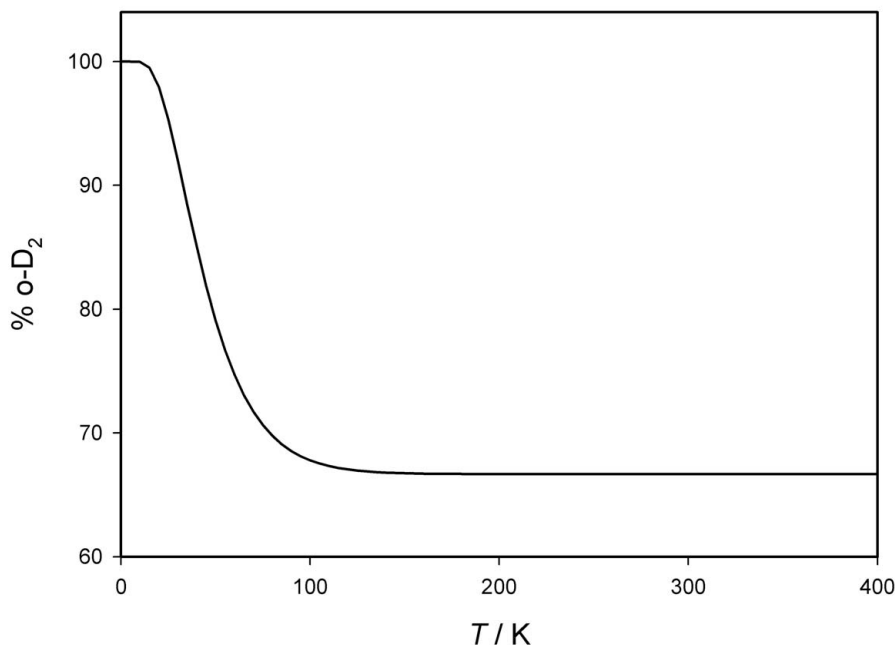


Abbildung 2.12.: Der Potenzanteil von o-D₂ in einer Gleichgewichtsmischung von o-D₂ und p-D₂.

von p-D₂ und o-D₂ lautet:

$$\bar{C}_{V,D_2} = x_{p-D_2} \bar{C}_{V,p-D_2} + (1 - x_{p-D_2}) \cdot \bar{C}_{V,o-D_2} \quad (2.69)$$

2. Das kanonische Ensemble

mit $x_{p-D_2} = 1/3$ und $1 - x_{p-D_2} = x_{o-D_2} = 2/3$. Dabei gilt:

$$\bar{C}_{V,p-D_2} = R \frac{\sum_{J=1,3,\dots}^{\infty} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 [J(J+1)^2(2J+1)] \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{\sum_{J=1,3,\dots}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]} - R \frac{\left(\sum_{J=1,3,\dots}^{\infty} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right) J(J+1)(2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]\right)^2}{\left(\sum_{J=1,3,\dots}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1) \cdot \Theta_{\text{rot}}/T]\right)^2} \quad (2.70)$$

mit $\Theta_{\text{rot}} = \Theta_{\text{rot},D_2} = 42,7 \text{ K}$.

Für $\bar{C}_{V,o-D_2}$ gilt:

$$\bar{C}_{V,o-D_2} = R \frac{\sum_{J=0,2,\dots}^{\infty} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 [J(J+1)]^2(2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{\sum_{J=0,2,\dots}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]} - R \frac{\left(\sum_{J=0,2,\dots}^{\infty} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right) J(J+1)(2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]\right)^2}{\left(\sum_{J=0,2,\dots}^{\infty} (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1) \cdot \Theta_{\text{rot}}/T]\right)^2} \quad (2.71)$$

mit $\Theta_{\text{rot}} = \Theta_{\text{rot},D_2} = 42,7 \text{ K}$.

Der entsprechende Ausdruck für C_{V,D_2} in einer **Gleichgewichtsmischung von p-D₂ und o-D₂**

lautet hingegen mit $\Theta_{\text{rot}} = \Theta_{\text{rot},\text{D}_2} = 42,7 \text{ K}$:

$$\begin{aligned} \bar{C}_{V,\text{D}_2} = & \frac{3R \sum_{J=1,3,\dots}^{\infty} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 [J(J+1)]^2 (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{q_{\text{rot},\text{Kern},\text{D}_2}(\text{Gl.2.67})} \\ & + \frac{6R \sum_{J=0,2,\dots}^{\infty} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 [J(J+1)]^2 (2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{q_{\text{rot},\text{Kern},\text{D}_2}(\text{Gl.2.67})} \\ & - R \left[3 \sum_{J=1,3,\dots}^{\infty} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right) J(J+1)(2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T] \right. \\ & \left. - 6 \sum_{J=0,2,\dots}^{\infty} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right) J(J+1)(2J+1) \cdot \exp[-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T] \right]^2 / [q_{\text{rot},\text{Kern},\text{D}_2}(\text{Gl.2.67})]^2 \end{aligned} \quad (2.72)$$

EINFÜGEN ABB. 2.13!

Abb. 2.13: (a) \bar{C}_V für D_2 nach Gl. (2.72) (Gleichgewichtsmischung von p- D_2 und o- D_2), (b) $\bar{C}_V = 1/3 \cdot \bar{C}_{V,p-\text{D}_2} + 2/3 \cdot \bar{C}_{V,o-\text{D}_2}$ nach Gl. (2.69)

EINFÜGEN Abb. 2.14!

Abb. 2.14 (a) $\bar{C}_{V,p-\text{D}_2}$ nach Gl. (2.70), (b) $\bar{C}_{V,o-\text{D}_2}$ nach Gl. (2.71)

In Abb. 2.13 sind \bar{C}_{V,D_2} von D_2 für die Nichtgleichgewichtsmischung nach Gl. (2.69) und \bar{C}_{V,D_2} für die Gleichgewichtsmischung nach Gl. (2.72) als Funktion der Temperatur dargestellt. $\bar{C}_{V,p-\text{D}_2}$ (Gl. (2.69)) und $\bar{C}_{V,o-\text{D}_2}$ (Gl. (2.71)) sind in Abb. 2.14 nochmals einzeln gezeigt. In Abb. 2.13 sind auch zum Vergleich \bar{C}_V -Messungen von D_2 angegeben, die klar zeigen, dass D_2 auch bei tiefen Temperaturen als Nichtgleichgewichtsmischung nach Gl. (2.69) vorliegt. Abb. 2.15 zeigt nochmals zusammenfassend die Besetzungsverhältnisse der Kern-Rotationsniveaus bei den para- und ortho-Isomeren von H_2 und D_2 , bzw. allg. von homogenen zweiatomigen Molekülen mit $I = 1/2$ bzw. $I = 1$.

EINFÜGEN Abb. 2.15!

Abb. 2.15 Energieniveaus der Rotation von p- H_2 , o- H_2 sowie p- D_2 und o- D_2 und ihre maximalen Besetzungszahlen (Entartung) verursacht durch Rotations-Kern-Koppelung

Das Phänomen von ortho- und para-Kernspinisomeren ist keineswegs auf H_2 und D_2 beschränkt. Es tritt auch bei vielen anderen Molekülen auf, wie z. B. H_2O bzw. D_2O bezüglich der Rotation um die Symmetrieachse, ebenso bei HC_2H bzw. DC_2D oder N_2 (die Kernspinanzahl des N-Atoms ist $I = 1$), denn die Ursache für die Symmetriezahl $\sigma = 2$ bei diesen Molekülen

2. Das kanonische Ensemble

ist dieselbe wie die bei H_2 und D_2 . Auch H_2O , D_2O , C_2H_2 , C_2D_2 oder N_2 u. a. liegen bei tiefen Temperaturen als Nichtgleichgewichtsmischungen von para- und ortho-Molekülen vor. Allerdings befinden sich dort bei den erforderlichen tiefen Temperaturen diese Moleküle bereits im festen Zustand und führen keine freien Rotationsbewegungen mehr aus, sondern nur noch Drehschwingungen. In der Gasphase ist daher das Kernspinisomerie-Phänomen nur beim Wasserstoff zu beobachten.

Die Tatsache, dass sich bei all diesen Molekülen - nicht nur bei H_2 und D_2 - das Kernspinisomerie-Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen nicht einstellt, hat Konsequenzen für die Diskussion der sog. „Nullpunktsentropie“ im Zusammenhang mit dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik (s. Kapitel 4).

2.8. Gelöste Übungsaufgaben

Die Aufgaben 2.1 bis 2.13 sind einfachere Aufgaben zu Kapitel 2.

2.1 Die Zustandssumme eines hypothetischen 3-Niveau-Systems lautet

$$z = g_0 + g_1 \cdot \exp[-\Delta\varepsilon_1/kT] + g_2 \cdot \exp[-\Delta\varepsilon_2/kT]$$

mit

$$g_0 = g_1 = 2 \text{ und } g_2 = 4$$

sowie

$$\Delta\varepsilon_1 = 4 \cdot 10^{-21} \text{ J und } \Delta\varepsilon_2 = 12 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

Berechnen Sie die molare innere Energie dieses Systems bei 400 K.

Lösung:

$$\begin{aligned} \frac{U}{N_L} &= kT^2 \frac{\partial \ln z}{\partial T} = kT^2 \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial T} \\ &= kT^2 \frac{g_1 \cdot \frac{\Delta\varepsilon_1}{kT^2} \exp[-\Delta\varepsilon_1/kT] + g_2 \cdot \frac{\Delta\varepsilon_2}{kT^2} \exp[-\frac{\Delta\varepsilon_2}{kT}]}{g_0 + g_1 \exp[-\Delta\varepsilon_1/kT] + g_2 \exp[-\Delta\varepsilon_2/kT]} \\ \frac{U}{N_L} &= \frac{g_1 \cdot \Delta\varepsilon_1 \cdot \exp[-\Delta\varepsilon_1/kT] + g_2 \Delta\varepsilon_2 \exp[-\frac{\Delta\varepsilon_2}{kT}]}{g_0 + g_1 \exp[-\Delta\varepsilon_1/kT] + g_2 \Delta\varepsilon_2 \exp[-\frac{\Delta\varepsilon_2}{kT}]} \\ \exp[-\frac{\Delta\varepsilon_1}{kT}] &= 0,4845, \quad \exp[-\frac{\Delta\varepsilon_2}{kT}] = 0,1137 \\ U &= \frac{2 \cdot 4 \cdot 10^{-21} \cdot 0,4845 + 4 \cdot 12 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1137}{2 + 2 \cdot 0,4845 + 4 \cdot 0,1137} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \\ &= \frac{3,876 + 5,4576}{3,4238} \cdot 10^{-21} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1614,9 \text{ [Joule/mol]} \end{aligned}$$

2.2 In Aufgabe 2.1 wurde ein hypothetisches System mit 3 Energieniveaus angegeben (0, 1, 2):

$$g_0 = g_1 = 2, g_2 = 4 \text{ und } \Delta\varepsilon_1 = 4 \cdot 10^{-21} \text{ Joule sowie } \Delta\varepsilon_2 = 12 \cdot 10^{-21} \text{ Joule.}$$

Bei welcher Temperatur ist die Besetzungswahrscheinlichkeit von Energieniveau 1 und 2 gleich groß?

2. Das kanonische Ensemble

Lösung:

$$\begin{aligned}g_1 e^{-\Delta\varepsilon_1/kT} &= g_2 e^{-\Delta\varepsilon_2/kT} \\ T &= \frac{\Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon_1}{k \cdot \ln \frac{g_2}{g_1}} = \frac{(12 - 4) \cdot 10^{-21}}{1,3807 \cdot 10^{-23} \cdot \ln 2} \\ &= 835,9 \text{ K}\end{aligned}$$

- 2.3 Wir betrachten ein molekulares System mit 3 Energiezuständen $\varepsilon_0, \varepsilon_1$ und ε_2 . Bei 300 K werden die Besetzungswahrscheinlichkeiten $p_0 = 0,9, p_1 = 0,09$ und $p_2 = 0,01$ beobachtet.

Welche Werte ergeben sich für die Anregungsenergien $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \Delta\varepsilon_1$ und $\varepsilon_2 - \varepsilon_0 = \Delta\varepsilon_2$ in $\text{Joule} \cdot \text{mol}^{-1}$?

Lösung:

$$\frac{p_1}{p_0} = e^{-\Delta\varepsilon_1/RT} = \frac{0,09}{0,9} \quad \frac{p_2}{p_0} = e^{-\Delta\varepsilon_2/RT} = \frac{0,01}{0,9}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_1 &= \frac{\ln 10}{R \cdot 300} = 9,23 \cdot 10^{-4} \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]} \\ \Delta\varepsilon_2 &= \frac{\ln 90}{R \cdot 300} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}\end{aligned}$$

2.4

- 2.5 Berechnen Sie den Wert der Rotationszustandssumme für Ozon (O_3) bei 298 K. Ozon ist ein asymmetrischer Kreisel mit den Hauptträgheitsmomenten $I_x = 7,8769 \cdot 10^{-47} \text{ [kg} \cdot \text{m}^2\text{]}$, $I_y = 6,2852 \cdot 10^{-46} \text{ [kg} \cdot \text{m}^2\text{]}$ und $I_z = 7,0909 \cdot 10^{-46} \text{ [kg} \cdot \text{m}^2\text{]}$. Beachten Sie die Symmetriezahl von Ozon.

Lösung:

$$\begin{aligned}
 q_{\text{rot}} &= \frac{8\pi^2(8\pi^3 I_x \cdot I_y \cdot I_z)^{1/2} \cdot (kT)^{3/2}}{h^3 \cdot \sigma} \\
 &= \frac{8\pi^2 \left(8\pi^3 \cdot 7,8769 \cdot 10^{-47} \cdot 6,2852 \cdot 10^{-46} \cdot 7,0909 \cdot 10^{-46}\right)^{1/2}}{2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34})^3} \\
 &\quad \times \frac{(1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298)^{3/2}}{1} \\
 &= \frac{8\pi^2 (8\pi^3)^{1/2}}{2 \cdot (6,626)^3} \cdot 59,25 \cdot 10^{-70} \cdot 10^{102} (1,381 \cdot 298)^{3/2} \cdot 10^{-36} \\
 q_{\text{rot,Ozon}} &= 3,342 \cdot 10^3
 \end{aligned}$$

- 2.6 Berechnen Sie die charakteristische Rotationstemperatur Θ_{rot} des $^{35}\text{Cl}_2$ -Moleküls. Der Abstand der Chlor-Atome beträgt 0,199 [nm]. Welchen Wert hat die Rotationszustandssumme bei 300 K?

Lösung:

$$\begin{aligned}
 I_{^{35}\text{Cl}_2} &= \frac{m_{\text{Cl}} \cdot m_{\text{Cl}}}{2 m_{\text{Cl}}} \cdot r_e^2 = \frac{0,035}{2} \cdot \frac{10^{-23}}{6,022} \cdot (0,199)^2 \cdot (10^{-9})^2 \\
 &= 1,51^{-45} \text{ [kg} \cdot \text{m}^2\text{]}
 \end{aligned}$$

$$\Theta_{\text{rot}, ^{35}\text{Cl}_2} = \frac{\hbar^2}{2 I \cdot k} = \frac{1}{8\pi^2} \cdot \frac{(6,626)^2 \cdot 10^{-68}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1,151 \cdot 10^{-45}} = 0,3501$$

$$q_{\text{rot}, ^{35}\text{Cl}_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{300}{0,3501} = 428,45$$

- 2.7 Bei welchem Wert der Rotationsquantenzahl J hat die Besetzungswahrscheinlichkeit der Rotationsquantenzustände ein Maximum?
Geben Sie eine allgemeine Formel an.
Hinweis: Betrachten Sie J als kontinuierliche Variable.

Lösung:

$$\langle N_J \rangle / N = \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right) \cdot (2J + 1) \cdot e^{-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \cdot J(J+1)}$$

$$\frac{d(\langle N_J \rangle / N)}{dJ} = 0 = \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \cdot e^{-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \cdot J(J+1)} \cdot \left(2 - (2J_{\text{max}} + 1)^2 \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)$$

$$\leadsto J_{\text{max}} = \sqrt{\frac{T}{2 \Theta_{\text{rot}}}} - \frac{1}{2}$$

2. Das kanonische Ensemble

2.8 Berechnen Sie den Wert des Schwingungsanteils der Molwärme $C_{V,\text{Schw}}$ von N_2 -Gas bei 1000 K. Wie viel Prozent vom klassischen Wert für $C_{V,\text{Schw}}$ ist das? Angaben: die Kraftkonstante f der Schwingung des N_2 -Moleküls beträgt $2239 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Die Atommasse von Stickstoff (N) ist $0,014 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Hinweis: Berechnen Sie zunächst die Frequenz ν bzw. Θ_{Schw} und dann $C_{V,\text{Schw}}$.

Lösung:

$$\begin{aligned}\nu &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{5,027 \cdot 10^2 \cdot 10^{23}}{0,9722 \cdot 10^{-3}/6,022}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{31,138 \cdot 10^{28}} \\ &= \frac{5,580}{2\pi} \cdot 10^{14} = 0,8881 \cdot 10^{14} \text{ [s}^{-1}\text{]}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Theta_{\text{Schw}} &= \frac{h \cdot \nu}{k_B} = 0,8881 \cdot 10^{14} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{1}{1,38} \cdot 10^{23} \\ &= 4,264 \cdot 10^3 \text{ K} = 4264 \text{ K}\end{aligned}$$

$$\Theta_{\text{Schw}} = 4264 \text{ K} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T} = \frac{4264}{600} = 7,1067$$

Daraus folgt nach Gl. (2.46):

$$\begin{aligned}C_{V,\text{Schw}} &= R \cdot \left(\frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_{\text{Schw}}/T}}{(e^{\Theta_{\text{Schw}}/T} - 1)^2} \\ \frac{C_{V,\text{Schw}}}{R} &= 50,505 \cdot \frac{1220,11}{(1220,11 - 1)^2} = 0,04146\end{aligned}$$

$$\boxed{C_{V,\text{Schw}} = 0,3447 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

Das ist etwa 4 % vom klassischen Wert R ! ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

2.9 Bei welcher Temperatur (in K) befinden sich 4 % gasförmiger HBr Moleküle im energetischen Grundzustand der Rotation?

Angabe: die Rotationstemperatur von HBr ist 12,01 K.

Lösung:

$$\begin{aligned}p_j &= \frac{(2j+1)\exp\left[-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} j(j+1)\right]}{T/\Theta_R} \\ p_0 &= 0,04 = \frac{\exp[-0]}{T/\Theta_R} \\ \curvearrowright T &= \frac{\Theta_R}{0,04} = \frac{12,01}{0,04} = 300,25 \text{ K}\end{aligned}$$

2.10 Für das Molekül HCN finden sich in der Literatur folgende spektroskopische Angaben für die sog. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der Normalschwingungen:

$\tilde{\nu}_1 = 2096,70 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$, $\tilde{\nu}_2 = \tilde{\nu}_3 = 713,46 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ und $\tilde{\nu}_4 = 3311,47 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$. Es gilt $\tilde{\nu}_i = \nu_i/c$, wobei $c = \text{Lichtgeschwindigkeit} = 2,99792 \cdot 10^8 \text{ [m} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$.

Das Trägheitsmoment von HCN beträgt $1,8816 \cdot 10^{-46} \text{ [kg} \cdot \text{m}^2\text{]}$.

Berechnen Sie mit Hilfe dieser Daten die Entropie S bei 1 bar und 1000 K.

Hinweis: $C = {}^{12}\text{C}$ und $N = {}^{14}\text{N}$.

Lösung:

Für die Rotationstemperatur von HCN gilt:

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I \cdot k_{\text{B}}} = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{(6,626 \cdot 10^{-34})^2}{1,8816 \cdot 10^{-46} \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}} = 0,2140 \text{ [K]}$$

Mit $\Theta_{\text{Schw},i} = \frac{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_i}{k_{\text{B}}}$ ergibt sich:

$$\Theta_{\text{Schw},1} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \cdot 2096,70}{1,38 \cdot 10^{-23}} = 1,439 \cdot 2096,7 = 3018,1 \text{ K}$$

$$\Theta_{\text{Schw},2} = \Theta_{\text{Schw},3} = 1,439 \cdot 713,46 = 1026,7 \text{ K}$$

$$\Theta_{\text{Schw},4} = 1,439 \cdot 3311,47 = 4765,20 \text{ K}$$

$$\Theta_{\text{Schw,rot}} = \frac{\hbar^2}{2I \cdot k} = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{(6,626)^2 \cdot 10^{-68}}{2 \cdot 1,8816 \cdot 10^{-48} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23}} = 0,2141 \cdot 10 = 2,141 \text{ K}$$

$$\begin{aligned}
 S_{\text{HCN}} &= \frac{5}{2} R + R \cdot \ln \left[\frac{(2\pi \cdot m)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{kT^{5/2}}{P} \right] \\
 &= + \sum_i R \cdot \frac{\Theta_{\text{Schw},i}}{T} \cdot \frac{1}{e^{\Theta_{\text{Schw},i}/T} - 1} - \sum_i R \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{Schw},i}}{T}} \right) \\
 &= +R + R \ln \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \\
 S_{\text{HCN}} &= \frac{5}{2} 8,314 + 8,314 \cdot \ln \left[\frac{\left(2\pi \cdot \frac{0,027}{6,022} \cdot 10^{-23} \right)^{3/2} \cdot (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000)^{5/2}}{(6,626)^3 \cdot 10^{-102} \cdot 10^5} \right] \\
 &+ 8,314 \left(\frac{3018,1}{1000} \cdot \frac{1}{e^{3018,1/1000} - 1} \right) - 8,314 \ln \left(1 - e^{-\frac{3018,1}{1000}} \right) \\
 &+ 2 \left[8,314 \left(\frac{1026,7}{1000} \cdot \frac{1}{e^{1026,7/1000} - 1} \right) - 8,314 \ln \left(1 - e^{-\frac{1026,7}{1000}} \right) \right] \\
 &+ 8,314 \left(\frac{4765,2}{1000} \cdot \frac{1}{e^{4765,2/1000} - 1} \right) - 8,314 \ln \left[1 - e^{-\frac{4765,2}{1000}} \right] \\
 &+ 8,3145 + 8,3145 \ln \frac{1000}{2,140} \\
 &= 20,785 + 8,314 \cdot \ln \left[\frac{149,513 \cdot 10^{-39} \cdot 2,237 \cdot 10^{-50}}{290,9 \cdot 10^{-102} \cdot 10^5} \right] \\
 &+ 1,2899 + 0,4167 \\
 &+ 2(4,7637 + 3,687) + 0,340 + 0,071 \\
 &+ 59,423 = 253,164 \left[\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \right]
 \end{aligned}$$

2.11 a) Berechnen Sie die Molwärme C_V von CS_2 aus folgenden Angaben bei 300 K:

$$\Theta_{\text{Schw}1} = \Theta_{\text{Schw}2} = 570 \text{ K}, \Theta_{\text{Schw}3} = 950 \text{ K}, \Theta_{\text{Schw}4} = 2190 \text{ K}.$$

b) Wieviel % der CS_2 -Moleküle befinden sich bei 300 K **gleichzeitig** im ersten Schwingungszustand $v = 1$ der beiden Normalfrequenzen ν_1 und ν_2 .

Lösung:

Es gilt für das lineare CS_2 -Molekül:

a)

$$\begin{aligned}
C_V &= \frac{3}{2} R + R + R \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\Theta_{\text{Schw},i}}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\Theta_{\text{Schw},i}/T}}{(e^{\Theta_{\text{Schw},i}/T} - 1)^2} \\
\leadsto C_V &= \frac{5}{2} R + 2R \left[3,61 \cdot \frac{6,686}{(6,686 - 1)^2} \right] + R \left[10,03 \cdot \frac{23,728}{(23,728 - 1)^2} \right] \\
&\quad + R \left[53,29 \cdot \frac{1480,3}{(1480,3 - 1)^2} \right] \\
&= 20,786 + 12,414 + 3,83 + 0,30 = 37,33 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

b)

$$\frac{N_v}{N_{\text{gesamt}}} = e^{-v \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T}} \cdot \left(1 - e^{-v \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T}} \right)$$

Mit v_1 und $\Theta_{\text{Schw}} = 570 \text{ K}$ folgt bei 300 K :

$$\frac{N_v}{N_{\text{gesamt}}} = e^{-\frac{570}{300}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{570}{300}} \right) = 0,1272$$

Gleichzeitig in den beiden entarteten Schwingungsniveaus befinden sich $100 \cdot (0,1272)^2 = 1,618 \%$ der CS_2 -Moleküle.

2.12 Berechnen Sie: Wieviel % der Molwärme C_V von Chloratomen Cl rührt von der elektronischen Molwärme ${}^{el}C_V$ her bei $T = 1000 \text{ K}$?

Cl-Atome besitzen 2 elektronische Niveaus ${}^{el}\varepsilon_1$ und ${}^{el}\varepsilon_0$ mit den Entartungsfaktoren $g_1 = 2$ und $g_0 = 4$. Für die Differenz dieses Niveaus gilt in Wellenzahlen:

$$\tilde{\nu} = 881 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Beachten Sie: $\tilde{\nu} \cdot h \cdot c = {}^{el}\varepsilon_1 - {}^{el}\varepsilon_0$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit mit $2,998 \cdot 10^{10} \text{ [cm} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$ bedeutet.

Lösung:

$$C_{V,el} = R \cdot \frac{g_1 \cdot g_0 \cdot \left(\frac{\Delta\varepsilon}{kT} \right)^2 \cdot e^{-\Delta\varepsilon/kT}}{(g_0 + g_1 \cdot \exp[-\Delta\varepsilon/kT])^2}$$

Mit

$$\begin{aligned}
\Delta\varepsilon &= \tilde{\nu} \cdot h \cdot c = 881 \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \\
&= 1,75 \cdot 10^{-20} \text{ [J]}
\end{aligned}$$

$$C_{V,el} = 8,314 \cdot \frac{8 \cdot \left(\frac{1,75 \cdot 10^{-20}}{1,3807 \cdot 10^{-23}}\right)^2 \cdot \exp\left[-\frac{1,75 \cdot 10^{-20}}{1,3807 \cdot 10^{-23}} \frac{1}{T}\right] \cdot T^{-2}}{\left(4 + 2 \cdot \exp\left[-\frac{1,75 \cdot 10^{-20}}{1,3807 \cdot 10^{-23}} \frac{1}{T}\right]\right)^2}$$

$$= 8,314 \cdot 8 \cdot \frac{1,6065 \cdot 0,2815}{20,822} = 1,444 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

Prozentualer Anteil von $C_{V,el}$:

$$100 \cdot \frac{C_{V,el}}{\frac{3}{2} R + C_{V,el}} = \frac{1,444}{12,471 + 1,444} \cdot 100 = 10,3\%$$

- 2.13 Der Sättigungsdampfdruck von flüssigem Quecksilber bei 630 K beträgt 1 [atm] = bei 1,01325 bar. Der Hg-Dampf verhält sich bei diesen Bedingungen praktisch wie ein einatomiges ideales Gas. Die molare Verdampfungsenthalpie ΔH_v von Hg bei 630 K beträgt $5,93 \cdot 10^4 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$. Berechnen Sie die molare Entropie des flüssigen Quecksilbers $S_{\text{flüss}}$ bei dieser Temperatur. Angabe: die Atommasse von Hg beträgt $0,20059 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hinweis: Die molare Verdampfungsentropie ΔS_v ist bekanntlich gegeben durch $\Delta S_v = S_{\text{gas}} - S_{\text{flüss}} = \Delta H_v/T$.

Lösung:

Da der Hg-Dampf atomar ist, gibt es nur einen Translationsanteil der Entropie S_{trans} :

$$S_{\text{trans,Hg}} = \frac{5}{2}R + R \cdot \ln\left[\frac{(2m_{\text{Hg}} \cdot \pi)^{3/2} \cdot (k_B T)^{5/2}}{h^3 \cdot p}\right]$$

$$\text{mit } m_{\text{Hg}} = \frac{M_{\text{Hg}}}{N_L} = \frac{0,20059}{6,023} \cdot 10^{-23} = 3,3304 \cdot 10^{-25} \text{ [kg]}$$

$$S_{\text{trans,Hg}} = \frac{5}{2}R + R \cdot \ln\left[\frac{(2 \cdot \pi \cdot 33,3)^{3/2} \cdot (10^{-26})^{3/2} \cdot (13,807 \cdot 630)^{5/2} \cdot (10^{-24})^{5/2}}{(6,626)^3 \cdot 10^{-102} \cdot 1,01325 \cdot 10^5}\right]$$

$$= \frac{5}{2}R + R \cdot \ln[72,3624 \cdot 10^7] = 20,785 + 134,01 + 35,59 = 190,38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Damit lässt sich die Entropie des flüssigen Quecksilbers bei $T = 630 \text{ K}$ berechnen:

$$S_{\text{fl,Hg}} = S_{\text{gas,Hg}} - \frac{\Delta H_v}{630} = 190,38 - \frac{5,93 \cdot 10^4}{630}$$

$$\leadsto S_{\text{fl,Hg}} = 96,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2.14 Zeigen Sie, dass gilt:

$$G = k_B T \cdot V^2 [\partial(\ln Z/V)/\partial V]_{N,T}$$

wobei G die freie Enthalpie und Z die kanonische Zustandssumme bedeuten.

Lösung:

Die freie Energie F und die freie Enthalpie G hängen folgendermaßen zusammen:

$$G = F + p \cdot V = F - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \cdot C \quad \text{wegen} \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Das kann auch geschrieben werden:

$$G = -V^2 \left(\frac{\partial(F/V)}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Setzt man ein:

$$F = -k_B T \ln Z \quad (\text{Gl. (2.16)})$$

ergibt sich:

$$G + k_B T \cdot V^2 [\partial(\ln Z/V)/\partial V]_{N,T}$$

was zu beweisen war.

Die Aufgaben 2.15 bis 2.22 sind schwieriger und behandeln auf der Basis von Kapitel 2 weiterführende bzw. vertiefte Problemstellungen.

2.15 Das Gas SO_2 wird reversibel-adiabatisch expandiert von einem Ausgangsdruck $p_1 = 90$ bar und einer Ausgangstemperatur $T_1 = 800$ RK auf einen Enddruck $p_2 = 1$ bar. SO_2 soll als ideales Gas betrachtet werden dürfen.

Welchen Wert hat die Endtemperatur T_2 ? Verwenden Sie folgende Angaben: die Schwingungstemperaturen von SO_2 betragen 1660 K, 750 K und 1960 K.

Lösung:

Bei einem adiabatisch-reversiblen Prozess ist die Entropieänderung $\Delta S = S(T_2, p_2) -$

2. Das kanonische Ensemble

$S(T_1, p_1) = 0$. Nach Gl. (2.48) bis (2.51) gilt somit:

$$\begin{aligned}
 & N \cdot k_B \ln \frac{T_2^{5/2}}{p_2} + N \cdot k_B \ln T_2^{3/2} \\
 & + N \cdot k_B \frac{1660}{T_2} \cdot \frac{1}{e^{1660/T_2} - 1} - \ln \left[1 - e^{-1660/T_2} \right] \\
 & + \frac{750}{T_2} \cdot \frac{1}{e^{750/T_2} - 1} - \ln \left[1 - e^{-750/T_2} \right] \\
 & + \frac{1980}{T_2} \cdot \frac{1}{e^{1980/T_2} - 1} - \ln \left[1 - e^{-1980/T_2} \right] \\
 & - N \cdot k_B \ln \frac{800^{5/2}}{90 \cdot 10^5} - N \cdot k_B \ln 800^{3/2} - N \cdot k_B \frac{1660}{800} \cdot \frac{1}{e^{1660/800} - 1} \\
 & - \ln \left[1 - e^{-1660/800} \right] + \frac{750}{800} \cdot \frac{1}{e^{750/800} - 1} - \ln \left[1 - e^{-750/800} \right] \\
 & + \frac{1980}{800} \cdot \frac{1}{e^{1980/800} - 1} - \ln \left[1 - e^{-1980/800} \right] = 0
 \end{aligned}$$

Das lässt sich zusammenfassen ($p_2 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$):

$$\begin{aligned}
 & \frac{5}{2} \ln T_2 - \ln 10^5 + \frac{3}{2} \ln T_2 \\
 & + \frac{1660}{T_2} \frac{1}{e^{1660/T_2} - 1} - \ln \left(1 - e^{-1660/T_2} \right) \\
 & + \frac{750}{T_2} \frac{1}{e^{750/T_2} - 1} - \ln \left(1 - e^{-750/T_2} \right) \\
 & + \frac{1980}{T_2} \frac{1}{e^{1980/T_2} - 1} - \ln \left(1 - e^{-1980/T_2} \right) = 12,573
 \end{aligned}$$

Daraus lässt sich T_2 numerisch berechnen. Das Ergebnis lautet:

$$T_2 =$$

- 2.16 In Abb. 2.8 ist ersichtlich, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit $\langle N_\nu \rangle / N$ eines harmonischen Oszillators für ein gegebenes Energieniveau mit der Quantenzahl ν als Funktion der Temperatur ein Maximum durchläuft. Geben Sie die allgemeinen Ausdrücke für T und $\langle N_\nu \rangle / N$ im Maximum an. Bei welcher Temperatur liegt beim Cl_2 -Molekül für $\nu = 1$ das Maximum?

Lösung:

Das Maximum von $\langle N_\nu \rangle / N$ erhält man durch Differenzieren und Nullsetzen von Gl. (2.56), also

$$\exp \left[-\nu \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T} \right] \cdot \nu \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T_2} \left(1 - e^{-\Theta_{\text{Schw}}/T} \right) - \exp \left[-\nu \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T} \right] \cdot \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T_2} \cdot e^{-\Theta_{\text{Schw}}/T} = 0$$

Daraus folgt:

$$v - e^{-\Theta_{\text{Schw}}/T} \cdot (T + v) = 0$$

Aufgelöst nach $T = T_{\text{max}}$ ergibt sich

$$T_{\text{max}} = \Theta_{\text{Schw}} / \ln\left(1 + \frac{1}{v}\right)$$

$T = T_{\text{max}}$ eingesetzt in Gl. (2.56) ergibt:

$$\frac{\langle N_v \rangle_{\text{max}}}{N} = v^v / (v + 1)^{v+1}$$

Im Fall des Cl_2 -Moleküls ergibt sich für $v = 1$:

$$T_{\text{max}} = 803 / \ln 2 = 1158,5 \text{ K}$$

$$\frac{\langle N_v \rangle_{\text{max}}}{N} = \frac{1}{4} = 0,25$$

- 2.17 Bei der Beobachtung der Lichtemission des Sterns ξ Oph (im Sternbild Ophiuchus = Schlangenträger) wurden im sichtbaren Tal des Spektrums drei sehr nahe beieinander liegende Absorptionslinie beobachtet mit folgenden Wellenlängen:

$$\lambda_1 = 387,4608 \text{ [nm]}, \lambda_2 = 387,5763 \text{ [nm]} \quad \text{und} \quad \lambda_3 = 387,3998 \text{ [nm]}$$

Diese Absorptionslinien kommen durch die Tatsache zustande, dass zufällig genau auf der Beobachtungslinie zwischen dem Stern und der Erde ein Gasnebel liegt, der das Molekülradikal CN enthält. Dieses Molekül ist für die beobachtete Absorption verantwortlich. Es handelt sich um die Absorption aus dem elektronischen Grundzustand des Moleküls in einen elektronisch angeregten Zustand, bei der gleichzeitig eine Anregung vom Grundzustand der Schwingung in den ersten angeregten Zustand der Schwingung stattfindet wegen der Auswahlregel $\Delta v = 1$ (v = Schwingungsquantenzahl). Wenn Schwingungsübergänge stattfinden, müssen bei einem zweiatomigen Molekül auch gleichzeitig Rotationsübergänge stattfinden wegen der Auswahlregel $\Delta J = \pm 1$ (J = Rotationsquantenzahl). Ferner wurde beobachtet, dass die Extinktionen E_2 und E_3 für λ_2 und λ_3 gleich groß sind, während die für λ_1 eine deutlich stärkere Extinktion beobachtet wird. Es gilt:

$$0,28 \cdot E_1 = E_2 = E_3$$

Diese Angaben genügen, um folgende Fragen zu beantworten:

- Welche Temperatur hat der Gasnebel?
- Wie groß ist der Atomabstand zwischen C und N?

Lösung:

Wir machen uns zunächst das Absorptionsschema klar.

ABBILDUNG EINFÜGEN!

Die Pfeile mit den Energiewerten $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ und ε_3 entsprechen den drei beobachteten Absorptionslinien. Die Tatsache, dass statt **einer** Linie (ν_1) **drei** Linien (ν_1, ν_2, ν_3) beobachtet werden, kann nur dadurch zustande kommen, dass im elektronischen Grundzustand mit dem Schwingungszustand $v = 0$ nicht nur aus dem Rotationszustand $J = 0$, sondern auch aus dem thermisch angeregten Zustand $J = 1$ Übergänge in den elektronisch angeregten Zustand unter Beachtung der Auswahlregeln von Δv und ΔJ stattfinden. (Bei $T = 0$ K würde dagegen nur ν_1 beobachtbar sein.)

Die Extinktion E einer Spektrallinie ist - abgeleitet aus dem sog. Lambert-Beer'schen Gesetz - bekanntlich definiert durch

$$E = -\ln \frac{I}{I_0} = c \cdot \varepsilon \cdot d$$

wobei I_0 die Lichtintensität bei Lichteintritt und I diejenige bei Lichtaustritt aus der absorbierenden Schicht der Dicke d - in unserem Fall der Gasnebel - bedeuten. ε ist der spezifische Extinktionskoeffizient und c ist die Konzentration der absorbierenden Moleküle. Die Werte von d bzw. ε sind für alle drei Absorptionslinien dieselben, sodass sich die Extinktion der Linien nur durch die Konzentrationen der absorbierenden Moleküle im elektronischen Grundzustand unterscheiden.

Diese Konzentrationen c_1, c_2 und c_3 sind zunächst ganz allgemein durch ihre Besetzungswahrscheinlichkeit nach dem Boltzmann'schen Verteilungssatz für die Rotationszustände $J = 0$ und $J = 1$ im elektronischen Grundzustand gegeben. Es gilt:

$$c_2 = c_3 = c_1 \cdot (2J + 1) \cdot \exp \left[-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \cdot J(J + 1) \right] = c_1 \cdot 3 \cdot \exp \left[-\frac{2\Theta_{\text{rot}}}{T} \right]$$

wobei $\Theta_{\text{rot}} = \hbar^2 / (2I \cdot k_B)$, und für das Trägheitsmoment $I = \mu_{\text{red}} \cdot r^2$ gilt mit dem Atomabstand r .

Wir berechnen nun zunächst aus den angegebenen Wellenlängen die Frequenzen ν_1, ν_2 und ν_3 . Mit der Lichtgeschwindigkeit $c = 2,99792 \cdot 10^8$ [m · s⁻¹], also $\nu_i = c / \lambda_i$, ergibt sich:

$$\nu_1 = 7,737350 \cdot 10^{14} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$\nu_2 = 7,735044 \cdot 10^{14} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$\nu_3 = 7,738568 \cdot 10^{14} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

Wenn wir mit ν_0 die (nicht zu beobachtende) Frequenz bezeichnen für den Übergang von $v = 0, J = 0$ zu $v = 1, J = 1$, ergibt sich

$$\nu_1 = \nu_0 + 2 k_B \cdot \Theta_{\text{rot}} / h$$

$$\nu_2 = \nu_0 - 2 k_B \cdot \Theta_{\text{rot}} / h$$

$$\nu_3 = \nu_0 - 2 k_B \cdot \Theta_{\text{rot}} / h + 6 k_B \cdot \Theta_{\text{rot}} / h = \nu_0 + 4 k_B \cdot \Theta_{\text{rot}} / h$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ [J · s].

Durch Differenzieren der Frequenzen lässt sich Θ_{rot} berechnen. Dazu gibt es 3 Möglichkeiten:

$$\nu_1 - \nu_2 = 4k_B \cdot \Theta_{\text{rot}}/h = 2,306 \cdot 10^{11} \text{ [s]} \rightsquigarrow \Theta_{\text{rot}} = 2,77 \text{ K}$$

$$\nu_1 - \nu_3 = -2k_B \cdot \Theta_{\text{rot}}/h = -1,218 \cdot 10^{11} \text{ [s]} \rightsquigarrow \Theta_{\text{rot}} = 2,92 \text{ K}$$

$$\nu_2 - \nu_3 = -6k_B \cdot \Theta_{\text{rot}}/h = -3,524 \cdot 10^{11} \text{ [s]} \rightsquigarrow \Theta_{\text{rot}} = 2,82 \text{ K}$$

Die Θ_{rot} -Werte sind in der Tat praktisch identisch, die Ursache für die Unterschiede liegen in der Anwendung des starren Rotatormodells. Wir wählen hier einen Mittelwert für Θ_{rot} , $\langle \Theta_{\text{rot}} \rangle = 2,84 \text{ K}$.

Jetzt benutzen wir den experimentellen Befund, dass für die Extinktionen gilt: $0,28 \cdot E_1 \cong E_2 \cong E_3$. Daraus folgt, dass auch $0,28 \cdot c_1 \cong c_2 \cong c_3$ gelten muss, also gilt mit $J = 1$:

$$\frac{c_3}{c_1} = \frac{c_2}{c_1} = 0,28 = 3 \cdot \exp \left[-\frac{2\Theta_{\text{rot}}}{T} \right]$$

Diese Gleichung lösen wir nach T , der gesuchten Temperatur des Gasnebels, auf und erhalten:

$$T = 2,4 \text{ K}$$

Dieses Ergebnis ist insofern äußerst interessant, weil es sehr dicht bei dem Wert für die Temperatur der sog. kosmischen Hintergrundstrahlung von 2,73 K liegt und bedeutet, dass sich der Gasnebel im thermodynamischen Gleichgewicht mit dieser Strahlung befindet. Wenn man umgekehrt thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Hintergrundstrahlung und Gas voraussetzt, kann das auch als Messergebnis für die Temperatur der kosmischen Hintergrundstrahlung angesehen werden.

Wir berechnen jetzt noch den Abstand der Atome im CN-Molekül aus Θ_{rot} . Es gilt ja:

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I \cdot k_B} = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot \tilde{\mu}_{\text{red}} \cdot r^2 \cdot k_B}$$

Die reduzierte Masse $\tilde{\mu}_{\text{red}}$ ist

$$\tilde{\mu}_{\text{red}} = \frac{m_C \cdot m_N}{m_C + m_N} = \frac{0,012 \cdot 0,014}{0,012 + 0,014} \cdot \frac{10^{-23}}{6,022} = 1,073 \cdot 10^{-26} \text{ [kg]}$$

Also ergibt sich für r :

$$r = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{2\tilde{\mu}_{\text{red}} \cdot k_B \cdot \Theta_{\text{rot}}}} = 1,149 \cdot 10^{-10} \text{ [m]}$$

Zum Vergleich: im Molekül HCN ist der Abstand von C zu N $1,153 \cdot 10^{-10}$ [m]. Das Ergebnis ist also sehr plausibel.

2. Das kanonische Ensemble

2.18 Stellen Sie die molekulare Translationszustandssumme (s. Abschnitt 2.5.1) in der Form

$$q_{\text{trans}} = \int g(\varepsilon) \cdot e^{-\varepsilon/k_{\text{B}}T} d\varepsilon$$

dar und bestimmen Sie den Entartungsfaktor $g(\varepsilon)$. Berechnen Sie q_{trans} und weisen Sie die Identität mit Gl. (2.31) nach.

Lösung:

Wir schreiben q_{trans} in der Integralnäherung in folgender Form:

$$q_{\text{trans}} = (l_x \cdot l_y \cdot l_z) \cdot \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \exp\left[-\frac{h^2}{8m \cdot k_{\text{B}}T} (\tilde{n}_x^2 + \tilde{n}_y^2 + \tilde{n}_z^2)\right] d\tilde{n}_x \cdot d\tilde{n}_y \cdot d\tilde{n}_z$$

wobei wir reduzierte Quantenzahlen $\tilde{n}_x = n_x/l_x$, $\tilde{n}_y = n_y/l_y$ und $\tilde{n}_z = n_z/l_z$ eingeführt haben. Wir führen eine Transformation auf Kugelkoordinaten durch mit $r^2 = \tilde{n}_x^2 + \tilde{n}_y^2 + \tilde{n}_z^2$ und erhalten mit dem Volumen $V = l_x \cdot l_y \cdot l_z$:

$$q_{\text{trans}} = V \cdot \frac{1}{8} \cdot 4\pi \int_0^\infty \exp\left[-\frac{h^2}{8m \cdot k_{\text{B}}T} \cdot r^2\right] \cdot r^2 dr$$

Der Faktor $1/8$ rührt daher, dass vom Integral nur der Wert im positiven Oktanten ($\tilde{n}_x \geq 0, \tilde{n}_y \geq 0, \tilde{n}_z \geq 0$) berücksichtigt werden darf.

Der nächste Schritt ist eine Substitution von r durch die translatorischen Energiewerte ε . Es gilt:

$$\varepsilon = r^2 \cdot \frac{h^2}{8m} \quad \text{bzw.} \quad d\varepsilon = 2r \cdot \frac{h^2}{8m} \cdot dr$$

oder:

$$r^2 = \varepsilon \cdot \left(\frac{8m}{h^2}\right) \quad \text{bzw.} \quad dr = \frac{1}{2} \varepsilon^{-1/2} \cdot \left(\frac{8m}{h^2}\right)^{1/2} \cdot d\varepsilon$$

Einsetzen in q_{trans} ergibt.

$$q_{\text{trans}} = \frac{\pi}{2} \cdot V \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \cdot \left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot e^{-\varepsilon/k_{\text{B}}T} \cdot d\varepsilon$$

Wir können also $g(\varepsilon)$ angeben:

$$g(\varepsilon) = \frac{\pi}{4} \cdot V \cdot \left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2}$$

Die Integration zur Berechnung von q_{trans} ergibt unter Beachtung der Definition der Gammafunktion (s. Anhang A.2):

$$q_{\text{trans}} = \frac{\pi}{4} \cdot V \cdot \left(\frac{8m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V \cdot (k_B \cdot T)^{3/2} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

Nach Gl. (A.6) in Anhang A.2 gilt:

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{\pi}$$

Damit ergibt sich in Übereinstimmung mit Gl. (2.31):

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V$$

2.19 Zeigen Sie, dass

$$\sum_{n=0}^N \frac{N!}{n! (N-n)!} q^n \cdot p^{N-n}$$

im Grenzfall für große Zahlen N nach der Methode des maximalen Terms, d. h. Aufsuchen des maximalen Summengliedes, denselben Wert ergibt, wie das exakte Ergebnis (s. Gl. (1.15)), nämlich

$$(q + p)^N$$

Hinweis: fassen Sie n als kontinuierliche Variable auf und machen Sie von der Stirling'schen Formel Gebrauch, die für große Zahlen N eine völlig ausreichende Näherung darstellt.

Lösung:

Der Logarithmus des Terms unter der Summe bei Anwendung der Stirling'schen Formel ergibt:

$$\begin{aligned} \ln f &= N \ln N - n \ln n \\ &\quad - (N-n) \ln(N-n) \\ &\quad + n \ln q + (N-n) \ln p \end{aligned}$$

Die Bestimmung von $n_{\text{max}} = n^*$ erfolgt durch

$$\begin{aligned} \frac{d \ln f}{dn} &= 0 = -\ln n + \ln(N-n) \\ &\quad + \ln q - \ln p \end{aligned}$$

2. Das kanonische Ensemble

Daraus folgt:

$$(n - n^*) = \frac{p}{q} \cdot n^* \quad \text{bzw.} \quad n^* = \frac{q}{p+q} N$$

Einsetzen von n^* in Gleichung $\ln f$ ergibt:

$$\ln f^* = \frac{q}{q+p} \cdot N \ln(q+p) + \frac{p}{q+p} \cdot N \cdot \ln(q+p)$$

Also:

$$\ln f^* = N \cdot \ln(q+p) \quad \text{bzw.} \quad f^* = (q+p)^N$$

Das ist identisch mit der korrekten Summenberechnung.

2.20 Für lineare Moleküle lautet die molekulare Rotationszustandssumme (s. Abschnitt 2.5.3):

$$q_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot \exp[-l(l+1) \cdot \Theta_{\text{rot}}/T]$$

Bei genügend niedrigen Temperaturen ($T/\Theta_{\text{rot}} \ll 1$) brauchen nur die Quantenzahlen $l=0$ und $l=1$ berücksichtigt zu werden. Leiten Sie für diesen Temperaturbereich den Ausdruck für den Rotationsanteil der Molwärme $C_{V,\text{rot}}$ ab und vergleichen Sie den Verlauf mit der in Abb. 2.5 gezeigten Kurve.

Lösung:

Wir berechnen zunächst U_{rot} und $C_{V,\text{rot}}$ in allgemeiner Form:

$$U_{\text{rot}} = k_{\text{B}} T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{rot}}^{N_L}}{\partial T} \right) = \frac{R \sum \Theta_{\text{rot}} (2l+1) \cdot l(l+1) \cdot \exp[-l(l+1)\Theta_{\text{rot}}/T]}{q_{\text{rot}}}$$

$$C_{V,\text{rot}} = \left(\frac{\partial U_{\text{rot}}}{\partial T} \right) = R \cdot \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 [l(l+1)]^2 (2l+1) \cdot \exp[-l(l+1)\Theta_{\text{rot}}/T] / q_{\text{rot}} \\ - R \left(\sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right) l(l+1)(2l+1) \cdot \exp[-l(l+1)\Theta_{\text{rot}}/T] \right)^2 / q_{\text{rot}}^2$$

Bei Vernachlässigung aller Quantenzahlen $l \geq 2$ ergibt sich

$$C_{V,\text{rot}} \cong R \cdot \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 \cdot 12 \cdot e^{-\Theta_{\text{rot}}/T} / (1 + 3e^{-\Theta_{\text{rot}}/T}) \\ - R \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right) \cdot 36 \cdot e^{-4\Theta_{\text{rot}}/T} / (1 + 3e^{-2\Theta_{\text{rot}}/T})^2$$

Terme mit $\exp[-2\Theta_{\text{rot}}/T]$ werden gegen 1 vernachlässigt, so dass sich ergibt:

$$C_{V,\text{rot}} \cong R \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right) \cdot 12 \cdot e^{-2\Theta_{\text{rot}}/T} (1 - 3e^{-2\Theta_{\text{rot}}/T})$$

$$C_{V,\text{rot}} \approx 12 R \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 \cdot e^{-\Theta_{\text{rot}}/T} (T/\Theta_{\text{rot}} \ll 1)$$

Die korrekte Kurve für $C_{V,\text{rot}}$ ist mit der abgeleiteten Näherungsformel für $T/\Theta_{\text{rot}} \ll 1$ in der folgenden Abbildung verglichen.

Man sieht, dass die Näherungsformel nur bei niedrigen Temperaturen den Verlauf von $C_{V,\text{rot}}$ gut beschreibt.

- 2.21 Wir betrachten die Bewegung eines Moleküls in einem Potentialfeld der potentiellen Energie $\Phi(x)$ in einer Dimension. Wir setzen $\Phi(x) = a \cdot x^n$ und fragen nach der mittleren potentiellen Energie, d. h. dem Anteil der inneren Energie U_{pot} für 1 Mol unabhängiger Teilchen.

Lösung:

Wir brauchen nur den Teil der (quasiklassischen) molekularen Zustandssumme zu betrachten, der die potentielle Energie $\Phi(x)$ betrifft. Es gilt dennoch:

$$q_{\text{pot}}(T) = \text{const} \int_0^{\infty} e^{ax^n/k_B T} dx$$

Zur Lösung des Integrals substituieren wir

$$x = \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{1/n} \cdot z^{1/n} \quad \text{bzw.} \quad dx = \frac{1}{n} \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{1/n} \cdot z^{\frac{1}{n}-1} \cdot dz$$

Einsetzen ergibt:

$$q_{\text{pot}}(T) = \text{const} \frac{1}{n} \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{1/n} \int_0^{\infty} e^{-z} \cdot z^{\left(\frac{1}{n}-1\right)} \cdot dz = \text{const} \frac{1}{n} \left(\frac{k_B T}{a} \right)^{1/n} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{n}\right)$$

wobei $\Gamma\left(\frac{1}{n}\right)$ die Gammafunktion ist (s. Anhang A.2).

Für den entsprechenden Anteil der inneren Energie von N_L Molekülen gilt:

$$U_{\text{pot}} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{pot}}^{N_L}}{\partial T} \right) = RT^2 \frac{\partial \ln T^{1/n}}{\partial T} = \frac{RT^2}{n} \cdot \frac{1}{n}$$

Also:

$$U_{\text{pot}} = \frac{RT}{n}$$

2. Das kanonische Ensemble

Das ist eine Verallgemeinerung des Äquipartitionsgesetzes der Energie.

Wir erkennen sofort den bekannten Spezialfall $n = 2$ wieder.

$$U_{\text{pot}} = \frac{RT}{2}$$

Ein quadratischer Freiheitsgrad der potentiellen Energie trägt also (ebenso wie der der kinetischen Energie) mit $RT/2$ zur molaren inneren Energie bei, entsprechend dem Äquipartitionsgesetz der Energie (s. Abschnitt 2.5.6). Mit $\Phi(x) = m \cdot g \cdot x$, der potentiellen Energie im Gravitationsfeld der Erde, ergibt sich demnach:

$$U_{\text{pot}} = RT$$

(s. auch Aufgabe.....).

- 2.22 Die Hochtemperaturnäherung für die Schwingungszustandssumme beträgt bekanntlich T/Θ_{Schw} (s. Abschnitt 2.5.1). Leiten Sie die Euler-McLaurin-Summenformel bis zum zweiten Entwicklungsglied für die Schwingungszustandssumme ab ausgehend von der exakten Summenformel. Bei welcher Temperatur T beträgt für das J_2 -Molekül ($\Theta_{\text{Schw}} = 308$ K) der Fehler der Hochtemperaturnäherung 10 %?

Lösung:

Die Euler-McLaurin-Formel bis zum 2. Entwicklungsglied lautet:

$$\sum_{v=0}^{\infty} f(v) = \int_0^{\infty} f(v)dv + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \dots$$

Wir setzen (s. Abschnitt 2.5.1):

$$\sum_{v=0}^{\infty} f(v) = \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T}\right] \cdot \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-v \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T}\right]$$

und erhalten:

$$\sum_{v=0}^{\infty} f(v) = e^{-\frac{1}{2} \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T}} \cdot \left[\frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T} + \frac{1}{2} + \frac{1}{12} \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{T} + \dots \right]$$

Wenn die Abweichung 10 % betragen soll, gilt mit $x = T/\Theta_{\text{Schw}}$:

$$\frac{1}{2x} + \frac{1}{12} \frac{1}{x^2} = 0,1$$

Die Lösung ist $x = 5,16$.

Für das Molekül J_2 mit $\Theta_{\text{Schw}} = 308$ K ergibt sich:

$$T = x \cdot 308 = 1589 \text{ K}$$

Bei höherer Temperatur ist der Fehler kleiner als 10 %, allerdings dürfte hier bereits Dissoziation in J -Atome stattfinden. Bei niedrigeren Temperaturen, also unterhalb 1589 K, wird der Fehler rasch größer als 10 %.

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

3.1. Mischungsentropie und freie Mischungsentnergie

Für die Zustandssumme einer **idealen Gasmischung** (Index M) wurde bereits abgeleitet (s. Gl. (2.28)):

$$Z_M = \frac{q_A^{N_A}}{N_A!} \cdot \frac{q_B^{N_B}}{N_B!} \cdot \frac{q_C^{N_C}}{N_C!} \dots$$

Wir wollen zunächst die **freie Mischungsentnergie** ΔF_M berechnen, die für eine binäre Mischung definiert ist als

$$\Delta F_M = (n_A + n_B) \cdot \bar{F}_M - n_A \bar{F}_A - n_B \bar{F}_B \quad (3.1)$$

\bar{F}_M ist die freie Energie von einem Mol Mischung, \bar{F}_A und \bar{F}_B sind die molaren freien Energien der reinen Gase A und B. $n_A = N_A/N_L$ und $n_B = N_B/N_L$ sind die Molzahlen. Der Mischungsprozess findet bei konstantem Gesamtvolumen $V_M = V_A + V_B$ und konstanter Temperatur statt, wobei V_A und V_B die Volumina der getrennten reinen Gase vor dem Mischungsprozess sind (s. Abb. 3.1).

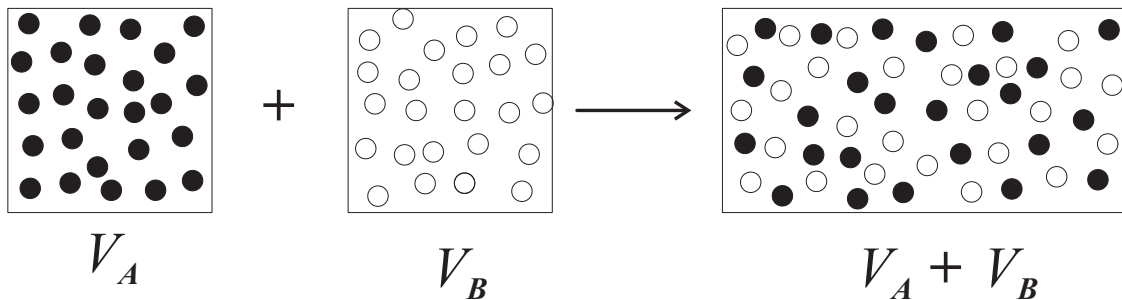


Abbildung 3.1.: Mischungsprozess zweier Gase A und B bei konstantem Volumen $V_M = V_A + V_B$

Es gilt zunächst für die Mischung unter Beachtung der Stirling'schen Formel ($\ln N_i! \approx N_i \ln N_i -$

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

N_i):

$$\begin{aligned}
 (n_A + n_B) \cdot \bar{F}_M &= -k_B T \ln \frac{q_A^{N_A} \cdot q_B^{N_B}}{N_A! N_B!} \\
 &= -k_B T (N_A \ln q_A + N_B \ln q_B - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B) \\
 &= -k_B T (N_A \ln V_M + N_A \ln \tilde{q}_{A(T)} + N_B \ln V_M + N_B \ln \tilde{q}_{B(T)} \\
 &\quad - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B)
 \end{aligned}$$

Andererseits gilt für $n_A \bar{F}_A$ und $n_B \bar{F}_B$ der reinen Gase A und B:

$$n_A \bar{F}_A = -k_B T (N_A \ln V_A + N_A \ln \tilde{q}_{A(T)} - N_A \ln N_A + N_A)$$

$$n_B \bar{F}_B = -k_B T (N_B \ln V_B + N_B \ln \tilde{q}_{B(T)} - N_B \ln N_B + N_B)$$

wobei:

$$q_i = V_i \cdot \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot q_{\text{Schw}, i} \cdot q_{\text{rot}, i} \cdot q_{\text{el}, i} = \tilde{q}_i(T) \cdot V_i \quad \text{mit } i = A, B$$

V_i ist hier das Volumen des reinen Gases ($i = A, B$).

Wir kürzen also den nur von der Temperatur abhängigen Anteil der molekularen Zustandssumme mit $\tilde{q}_i(T)$ ab.

Differenzbildung ergibt für ΔF_M :

$$\begin{aligned}
 \Delta F_M &= -k_B T [(N_A + N_B) \ln V_M - N_A \ln V_A - N_B \ln V_B] \\
 &= -k_B T (N_A + N_B) [x_A \ln V_M - x_B \ln V_M - x_A \ln V_A - x_B \ln V_B]
 \end{aligned}$$

wobei wir die Molenbrüche x_A und x_B eingeführt haben:

$$\frac{N_A}{N_A + N_B} = x_A = 1 - x_B$$

Wenn wir bedenken, dass gilt

$$V_M = V_A + V_B = (N_A + N_B) \frac{k_B T}{p}$$

folgt daraus:

$$\frac{V_A}{V_M} = \frac{N_A}{N_A + N_B} = x_A$$

und

$$\frac{V_B}{V_M} = \frac{N_B}{N_A + N_B} = x_B$$

Damit gilt für $\Delta F_M/(n_A + n_B) = \Delta \bar{F}_M$, also die **molare freie Mischungsentnergie**:

$$\frac{\Delta F_M}{n_A + n_B} = \Delta \bar{F}_M = \frac{N_A + N_B}{N_A + N_B} \cdot N_L \cdot k_B T [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]$$

$$\boxed{\Delta \bar{F}_M = RT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]} \quad (3.2)$$

Jetzt berechnen wir die **molare Mischungsentropie** $\Delta \bar{S}_M$:

$$-\frac{1}{(n_A + n_B)} \cdot \left(\frac{\partial \Delta F_M}{\partial T} \right)_{V, N_A, N_B} = \frac{\Delta S_M}{(n_A + n_B)} = \Delta \bar{S}_M$$

Damit ergibt sich:

$$\boxed{\Delta \bar{S}_M = -R [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]} \quad (3.3)$$

Dies ist die Formel für die **ideale molare Mischungsentropie**. Sie ist in Abb. 3.2 graphisch dargestellt.

Für die molare Mischungsentnergie $\Delta U_M/(n_A + n_B) = \Delta \bar{U}_M$ gilt:

$$\boxed{\Delta \bar{U}_M = \frac{\Delta F_M + T \Delta S_M}{(n_A + n_B)} = 0} \quad (3.4)$$

Bei idealen Gasen ist also die Mischungsentnergie gleich Null.

Den Druck in einer binären Gasmischung p_M erhalten wir aus

$$-\left(\frac{\partial \bar{F}_M(n_A + n_B)}{\partial V_M} \right)_{T, N_A, N_B} = p_M = k_B T \frac{N_A}{V_M} + k_B T \frac{N_B}{V_M}$$

$$\boxed{p_M = p_A + p_B}$$

Mit p_A und p_B bezeichnet man die Partialdrücke von A bzw. B.

Alle Formeln können unmittelbar auf multinäre ideale Gasmischungen ausgedehnt werden, und man erhält für eine beliebige Zahl von Komponenten k :

$$\Delta F_M \Big/ \sum_{i=1}^k n_i = \Delta \bar{F}_M = RT \cdot \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

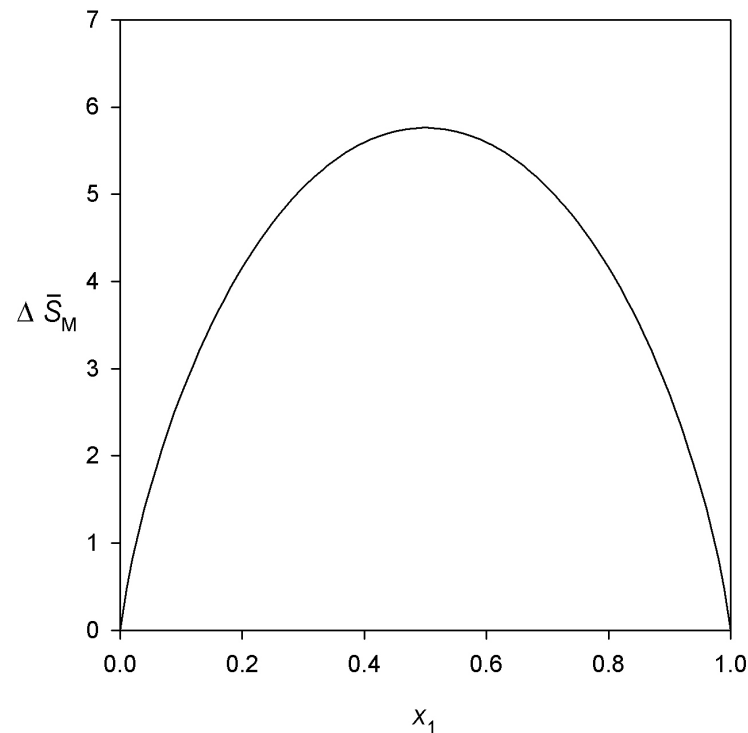


Abbildung 3.2.: Molare Mischungsentropie $\Delta \bar{S}_M = \Delta S_M / (n_A + n_B)$ einer binären idealen Gasmischung

bzw.

$$\Delta S_M \Big/ \sum_{i=1}^k n_i = \Delta \bar{S}_M = -R \cdot \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

bzw.

$$\Delta U_M \Big/ \sum_{i=1}^k n_i = \Delta \bar{U}_M = 0$$

und schließlich für die Partialdrücke p_i :

$$p_M = k_B \cdot T \sum_{i=1}^k \left(\frac{N_i}{V_M} \right) = \sum_{i=1}^k p_i \quad (3.5)$$

3.2. Chemisches Potential

Wir berechnen jetzt das **chemische Potential** μ_i in einer multinären idealen Gasmischung für die Komponente i (Molzahl $n_i = N_i/N_L$) (zur Unterscheidung: als $\tilde{\mu}_i$ bezeichnen wir die

reduzierte Masse, s. Abschnitt 2.5!):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_M}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F_M}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \cdot N_L = -N_L \cdot k_B T \frac{\partial}{\partial N_i} (\ln Z_M)$$

Mit der Zustandssumme Z_M der Gasmischung nach Gl. (2.28) und Anwendung der Stirling'schen Formel folgt:

$$\ln Z_M = \ln \left(\prod_j \frac{q_j^{N_j}}{N_j!} \right) = \sum_j (N_j \ln q_j - N_j \ln N_j + N_j)$$

und damit:

$$\mu_i = N_L k_B T [\ln q_i - 1 - \ln N_i + 1]$$

bzw.:

$$\boxed{\mu_i = -N_L k_B T \ln \frac{q_i}{N_i}} \quad (3.6)$$

Das ist der Ausdruck für das chemische Potential μ_i der Komponente i einer idealen Gasmischung.

An dieser Stelle bietet es sich an, das chemische Potential μ_i in einer idealen Gasmischung korrekt als Änderung der freien Energie der Mischung $F_M(N_1 \dots N_i - 1, \dots N_n)$ zu berechnen, indem man dem System **ein Molekül** der Sorte i hinzufügt, wenn sich schon $N_i - 1$ -Moleküle dieser Sorte in der Mischung befinden:

$$\mu_i = \frac{F_M(N_1 \dots N_i, \dots N_n) - F_M(N_1 \dots N_i - 1, \dots N_n)}{N_i - (N_i - 1)} \cdot N_L$$

Also gilt:

$$\begin{aligned} \mu_i &= N_L (F_M(N_1, \dots, (N_i), \dots, N_n) - F_M(N_1, \dots, (N_i - 1), \dots, N_n)) \\ \mu_i &= N_L \cdot k_B T \ln \left(\frac{q_1^{N_1} \dots q_i^{N_i - 1} \dots q_n^{N_n}}{q_1^{N_1} \dots q_i^{N_i} \dots q_n^{N_n}} \dots \frac{N_1! \dots N_i! \dots N_n!}{N_1! \dots (N_i - 1)! \dots N_n!} \right) \end{aligned}$$

Damit ergibt sich:

$$\mu_i = N_L \cdot k_B T \cdot \ln \left(\frac{N_i}{q_i} \right) = -N_L \cdot k_B T \cdot \ln \left(\frac{q_i}{N_i} \right)$$

Man erhält also exakt dasselbe Resultat wie in Gl. (3.6), obwohl hier von der Näherung der Stirling'schen Formel gar kein Gebrauch gemacht werden musste.

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

Wenn wir die gesamte molekulare Zustandssumme $q_i = q_{i,\text{trans}} \cdot q_{i,s} \cdot q_{i,\text{rot}} \cdot q_{i,\text{el}}$ wieder als $V \cdot \tilde{q}_i(T)$ schreiben, wobei \tilde{q}_i nur von T und nicht von V abhängt, lässt sich für μ_i schreiben:

$$\mu_i = -N_L k_B T \cdot \ln \tilde{q}_i + N_L k_B T \cdot \ln \left(\frac{N_i}{V} \right)$$

bzw., wenn wir das ideale Gasgesetz mit dem Partialdruck p_i (s. Gl. (3.5)) verwenden:

$$\frac{N_i}{V} = \frac{p_i}{k_B T}$$

so erhält man für μ_i in der idealen Gasphase

$$\mu_i = -RT \cdot \ln(\tilde{q}_i \cdot k_B \cdot T) + RT \ln p_i$$

also:

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^{0,\text{Gas}} + RT \ln p_i} \quad (3.7)$$

Das Standardpotential

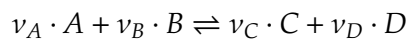
$$\mu_i^{0,\text{Gas}}(T) = -RT \cdot \ln(\tilde{q}_i \cdot k_B T)$$

hängt nur von T ab. Die Größen unter den Logarithmen denken wir uns durch die entsprechende Einheit dividiert, so dass sie dimensionslos bleiben.

3.3. Chemisches Gleichgewicht in der idealen Gasphase

In diesem Abschnitt behandeln wir chemische Reaktionsgleichgewichte in der idealen Gasphase.

Wir betrachten Reaktionen der Art:



wobei A, B, C, D die beteiligten Molekülsorten und $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$ die stöchiometrischen Koeffizienten bezeichnen.

Aus den allgemeinen Bedingungen der Thermodynamik für das materielle Gleichgewicht lässt sich die Bedingung für das chemische Gleichgewicht ableiten (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“):

$$\nu_A \cdot \mu_A + \nu_B \cdot \mu_B = \nu_C \cdot \mu_C + \nu_D \cdot \mu_D \quad (3.8)$$

Daraus ergibt sich nach Einsetzen von Gl. (3.6) in Gl. (3.8):

$$\frac{N_C^{\nu_C} \cdot N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} \cdot N_B^{\nu_B}} = \frac{q_C^{\nu_C} \cdot q_D^{\nu_D}}{q_A^{\nu_A} \cdot q_B^{\nu_B}}$$

Jetzt machen wir wieder Gebrauch von der Definition:

$$q_i = V \cdot \tilde{q}_{i(T)}$$

mit

$$\tilde{q}_{i(T)} = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot q_{\text{rot},i} \cdot q_{\text{Schw},i} \cdot q_{\text{el},i}$$

Damit erhalten wir:

$$\frac{\left(\frac{N_C}{V}\right)^{v_C} \cdot \left(\frac{N_D}{V}\right)^{v_D}}{\left(\frac{N_A}{V}\right)^{v_A} \cdot \left(\frac{N_B}{V}\right)^{v_B}} = \frac{\tilde{q}_C^{v_C} \cdot \tilde{q}_D^{v_D}}{\tilde{q}_A^{v_A} \cdot \tilde{q}_B^{v_B}} = \frac{C_C^{v_C} \cdot C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}} \quad (3.9)$$

Man kann Gl. (3.9) auch direkt aus der Zustandssumme für die reaktive Gasmischung nach der Methode des maximalen Terms ableiten, ohne von Gl. (3.8) Gebrauch machen zu müssen (s. Übungsaufgabe).

C_i ($i = A, B, C, D, \dots$) ist die Teilchenzahlkonzentration von i in $[\text{m}^{-3}]$.

Wir wiederholen nochmals, was bereits in Abschnitt 2.5 zur elektronischen molekularen Zustandssumme $q_{\text{el},i}$ gesagt wurde. Sie ist nach Gl. (2.40) definiert als:

$$q_{\text{el},i} = g_0 e^{-\text{el}\varepsilon_0/k_B T} + g_1 e^{-\text{el}\varepsilon_1/k_B T} + g_2 e^{-\text{el}\varepsilon_2/k_B T} + \dots$$

Dafür kann auch geschrieben werden:

$$q_{\text{el},i} = e^{-\text{el}\varepsilon_0/k_B T} \left(g_0 + g_1 e^{-\text{el}(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/k_B T} + g_2 e^{-\text{el}(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)/k_B T} + \dots \right)$$

Es bedeuten $\text{el}(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) = \Delta^{\text{el}}\varepsilon_1$ und $\text{el}(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) = \Delta^{\text{el}}\varepsilon_2$ die elektronischen Anregungsenergien. Ist $\text{el}(\varepsilon_1 - \varepsilon_0), \text{el}(\varepsilon_2 - \varepsilon_0) \gg k_B T$, so ist $(g_0 + g_1 e^{-\text{el}(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/k_B T} + \dots) \approx g_0$ bzw. $q_{\text{el}} = g_0 e^{-\text{el}\varepsilon_0/k_B T}$. Der Absolutwert von ε_0 wurde bisher willkürlich gleich Null gesetzt. Bei der Behandlung chemischer Gleichgewichte müssen wir ihn neu definieren: $\text{el}\varepsilon_0$ **ist die elektronische Energie**, die bei $T = 0$ K für die **Bildung des Moleküls aus seinen Atomen frei wird**, $\text{el}\varepsilon_0$ lässt sich im Prinzip quantenmechanisch aus der Schrödingergleichung berechnen.

Das lässt sich für 2-atomige Moleküle graphisch darstellen. Abb. 3.3 zeigt die potentielle Energiekurve der chemischen Bindung $\Phi(r)$ als Funktion des Abstandes r der beiden Atome.

EINFÜGEN ABB. 3.3

Abb. 3.3 Potentielle Energie $\Phi(r)$ der Bindung im 2-atomigen Molekül (Beispiel: HBr)

Man sieht, dass in der Nähe des Potentialminimums bei $r = r_0$ das Molekül praktisch harmonische Schwingungen ausführt. Die Abstände der Schwingungsenergieniveaus sind fast konstant und entsprechen näherungsweise dem harmonischen Oszillator. Bei höheren Schwingungsanregungen rücken die Abstände jedoch zusammen und verschwinden bei $\Phi(r) = 0$. Der Wert von $\Phi(r = r_0) = -\varepsilon = +D_e$ ist die elektronische (Index „e“) Bindungsenergie, während

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

$D_0 = D_e - 1/2h\nu$ die tatsächlich aufzubringende Dissoziationsenergie ist. Wenn wir also die Schwingungsbewegungen eines Moleküls als harmonische Schwingungen beschreiben, so ist das nur bei Temperaturen $T \ll h\nu/k = \Theta_{\text{Schw}}$ gerechtfertigt, wo lediglich die untersten Energieniveaus der Schwingung besetzt sind. Entsprechendes gilt für alle Normalschwingungen bei mehratomigen Molekülen.

Damit kann man das Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstante $K_C(T)$ formulieren:

$$K_C(T) = \frac{C_C^{\nu_C} \cdot C_D^{\nu_D}}{C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}} = \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2(\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B)} \cdot \left(\frac{m_C^{\nu_C} \cdot m_D^{\nu_D}}{m_A^{\nu_A} \cdot m_B^{\nu_B}} \right)^{3/2} \cdot \frac{q_{\text{rot},C}^{\nu_C} \cdot q_{\text{rot},D}^{\nu_D}}{q_{\text{rot},A}^{\nu_A} \cdot q_{\text{rot},B}^{\nu_B}} \cdot \frac{q_{\text{Schw},C}^{\nu_C} \cdot q_{\text{Schw},D}^{\nu_D}}{q_{S,A}^{\nu_A} \cdot q_{\text{Schw},B}^{\nu_B}} \cdot \frac{g_{0,C}^{\nu_C} \cdot g_{0,D}^{\nu_D}}{g_{0,A}^{\nu_A} \cdot g_{0,B}^{\nu_B}} \cdot \exp \left[- \left(\epsilon_{0,C}^{\text{el}} \cdot \nu_C + \epsilon_{0,A}^{\text{el}} \cdot \nu_A - \epsilon_{0,B}^{\text{el}} \cdot \nu_B \right) / k_B T \right] \quad (3.10)$$

Dabei haben wir die Annahme gemacht, dass nur das elektronische Grundniveau besetzt ist.

Häufig wird auch statt der Teilchen-Konzentrationen C_i der **Partialdruck** p_i eingeführt (s. Gl. 3.5):

$$p_i = C_i \cdot k_B \cdot T$$

Daraus folgt die Definition der Gleichgewichtskonstante K_p :

$$\boxed{\frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} = (k_B T)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \cdot K_C = K_p} \quad (3.11)$$

Meistens werden für Gasreaktionen K_p -Werte angegeben. Die Partialdrücke p_i ($i = A, B, C, D$) werden in der Einheit Pascal [Pa] angegeben, manchmal auch in bar (1 bar = 10^5 Pa).

Wenn $\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B = 0$, wird K_C gleich K_p und K_p ist dann dimensionslos.

Wir wollen jetzt zwei Beispiele durchrechnen.

1. Beispiel: **Die Isotopenaustauschreaktion** $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$.

Hier gilt:

$$\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B = 2 + 0 - 1 - 1 = 0$$

Also ergibt sich:

$$K_C = K_p = \left(\frac{m_{\text{HD}}^2}{m_{\text{H}_2} \cdot m_{\text{D}_2}} \right)^{3/2} \cdot \frac{q_{\text{rot},\text{HD}}^2}{q_{\text{rot},\text{H}_2} \cdot q_{\text{rot},\text{D}_2}} \cdot \frac{q_{\text{Schw},\text{HD}}^2}{q_{\text{Schw},\text{H}_2} \cdot q_{\text{Schw},\text{D}_2}} \cdot e^{+(2D_{e,\text{HD}} - D_{e,\text{H}_2} - D_{e,\text{D}_2})/k_B T}$$

Die einzusetzenden Größen sind:

$$\left(\frac{m_{\text{HD}}^2}{m_{\text{H}_2} \cdot m_{\text{D}_2}}\right)^{3/2} = \left(\frac{9}{8}\right)^{3/2}$$

$$\frac{q_{\text{rot,HD}}^2}{q_{\text{rot,H}_2} \cdot q_{\text{rot,D}_2}} = \frac{\left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot,HD}}}\right)^2}{\frac{1}{2} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot,H}_2}}\right) \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot,D}_2}}\right)} = 4 \frac{I_{\text{HD}}^2}{I_{\text{H}_2} \cdot I_{\text{D}_2}} = 4 \frac{\mu_{\text{HD}}^2}{\mu_{\text{H}_2} \cdot \mu_{\text{D}_2}}$$

Hier bedeuten $\tilde{\mu}_i (i = \text{HD}, \text{H}_2, \text{D}_2)$ die reduzierten Massen (nicht die chemischen Potentiale!):

$$\tilde{\mu}_{\text{HD}} = \frac{m_{\text{H}} \cdot m_{\text{D}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{D}}} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \quad [\text{kg}]$$

$$\tilde{\mu}_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}} \cdot m_{\text{H}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{H}}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} \cdot \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \quad [\text{kg}]$$

$$\tilde{\mu}_{\text{D}_2} = \frac{m_{\text{D}}^2}{2m_{\text{D}}} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 2 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \quad [\text{kg}]$$

Damit erhält man:

$$\frac{q_{\text{rot,HD}}^2}{q_{\text{rot,H}_2} \cdot q_{\text{rot,D}_2}} = 4 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^2 = 4 \cdot \frac{8}{9}$$

$$\frac{q_{\text{Schw,HD}}^2}{q_{\text{Schw,H}_2} \cdot q_{\text{Schw,D}_2}} = \frac{(1 - e^{-\Theta_{\text{Schw,H}_2/T}})(1 - e^{-\Theta_{\text{Schw,D}_2/T}})}{(1 - e^{-\Theta_{\text{Schw,HD}/T})^2}} \cdot e^{-(2\Theta_{\text{Schw,HD}} - \Theta_{\text{Schw,H}_2} - \Theta_{\text{Schw,D}_2})/2T}$$

Es ist $\Theta_{\text{Schw,H}_2} = 6215 \text{ K} = h\nu_{\text{H}_2}/k$. Wegen $\nu_i = 1/2\pi \sqrt{k/\tilde{\mu}_i}$ folgt:

$$\frac{\Theta_{\text{Schw,HD}}}{\Theta_{\text{Schw,H}_2}} = \frac{\nu_{\text{HD}}}{\nu_{\text{H}_2}} = \left(\frac{\tilde{\mu}_{\text{H}_2}}{\tilde{\mu}_{\text{HD}}}\right)^{1/2} = \left(\frac{3}{4}\right)^{1/2}$$

Also gilt:

$$\Theta_{\text{Schw,HD}} = 6215 \cdot \left(\frac{3}{4}\right)^{1/2} = 5382 \text{ [K]}$$

Ferner ergibt sich:

$$\frac{\Theta_{\text{Schw,D}_2}}{\Theta_{\text{Schw,H}_2}} = \frac{\nu_{\text{D}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = \left(\frac{\tilde{\mu}_{\text{H}_2}}{\tilde{\mu}_{\text{D}_2}}\right)^{1/2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}$$

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

und wir erhalten:

$$\Theta_{\text{Schw},D_2} = 6215 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} = 4395 \text{ [K]}$$

Damit ergibt sich:

$$e^{-(2\Theta_{\text{Schw},HD} - \Theta_{\text{Schw},H_2} - \Theta_{\text{Schw},D_2})/2T} = e^{-77,5/T}$$

Wie groß ist $e^{(2D_{e,HD} - D_{e,H_2} - D_{e,D_2})/k_B T}$?

Da alle D_e -Werte gleich sind (Isotope beeinflussen die elektronische Energie nicht), ist dieser Faktor gleich 1.

Welchen Wert haben die Faktoren $(1 - e^{-\Theta_{\text{Schw},i}/T})$? Da alle $\Theta_{\text{Schw},i}$ -Werte groß gegen T sind, wenn T nicht größer als ca. 800 K gewählt wird, schließt man, dass diese Faktoren alle ungefähr 1 sind, d. h. die Schwingungsenergie-Niveaus der Wasserstoffisotope sind nicht angeregt und es ist praktisch nur der Grundzustand mit $v = 0$ besetzt im Temperaturbereich bis ca. 800 K.

Damit gilt für K_p :

$$K_p = K_c = \frac{p_{\text{HD}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{D}_2}} = \frac{c_{\text{HD}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{D}_2}} \\ = \left(\frac{9}{8}\right)^{3/2} \cdot 4 \cdot \left(\frac{8}{9}\right) \cdot e^{-77,5/T}$$

$$K_p = 4 \cdot 1,06 \cdot e^{-77,5/T}$$

Den Vergleich von Theorie mit Experiment zeigt die folgende Tabelle:

T/K	K_p (theor.)	K_p (exp.)
195	2,85	2,92
273	3,18	3,24
298	3,26	3,28
383	3,46	3,50
543	3,67	3,85
670	3,77	3,80

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit wird gut beschrieben, sie rührt allein von den Unterschieden der Schwingungsnullpunktsenergien der isotopen Wasserstoffmoleküle her.

Bei hohen Temperaturen ($T > \Theta_{\text{Schw},i}$) darf man die Faktoren $(1 - e^{-\Theta_{\text{Schw},i}/T})$ nicht mehr gleich 1 setzen, sie nähern sich dem Wert $\Theta_{\text{Schw},i}/T$, wenn $T \gg \Theta_{\text{Schw},i}$ (Taylor-Reihenentwicklung, s. Abschnitt 2.5), so dass gilt:

$$K_p \cong 4 \cdot 1,06 \cdot \frac{\Theta_{\text{Schw},H_2} \cdot \Theta_{\text{Schw},D_2}}{\Theta_{\text{Schw},HD}^2} \cdot 1 \quad (T \gg \Theta_{\text{Schw},i})$$

Im Grenzfall gilt:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} K_p = 4$$

d. h., K_p ist allein durch die unterschiedlichen Symmetriezahlen σ von H_2 und D_2 im Vergleich zu HD bestimmt. Dieser Grenzfall ist allerdings in der Realität nicht erreichbar, da bei hohen Temperaturen die Wasserstoffmoleküle zunehmend in Wasserstoffatome dissoziieren.

2. Beispiel: Das chemische Gleichgewicht $2Na \rightleftharpoons Na_2$ in der (idealen) Gasphase.

Hier gilt:

$$\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B = 1 + 0 - 2 - 0 = -1$$

Entsprechend den Gleichungen (3.10) und (3.11) schreiben wir:

$$K_p = \frac{p_{Na_2}}{p_{Na}^2} = (k_B T)^{-1} \frac{\tilde{q}_{Na_2}}{\tilde{q}_{Na}^2}$$

mit

$$\tilde{q}_{Na} = \left(\frac{2\pi m_{Na} \cdot k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot q_{Na,el}$$

$$\tilde{q}_{Na_2} = \left(\frac{2\pi m_{Na_2} \cdot k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot q_{rot,Na_2} \cdot q_{Schw,Na_2} \cdot e^{+D_e/k_B T} \cdot g_{0,el,Na_2}$$

$$\tilde{q}_{Na_2} = \left(\frac{2\pi m_{Na_2} \cdot k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{T}{2\Theta_{rot}} \right) \cdot \left(1 - e^{-\Theta_{Schw}/T} \right)^{-1} \cdot g_{0,el,Na_2} \cdot e^{(D_e - hv/2)/k_B T}$$

Wir berechnen jetzt K_p bei 1000 K.

Für Na_2 gilt, dass $\Theta_{Schw} = 229 \text{ K}$ und $\Theta_{rot} = 0,221 \text{ K}$ sind.

Ferner gilt:

$$m_{Na_2} = \frac{0,046}{6,022} \cdot 10^{-23} \text{ [kg]} = 7,64 \cdot 10^{-26} \text{ [kg]}$$

$$D_e = \frac{72,38 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}]} = 12,0 \cdot 10^{-20} \text{ [Joule]}$$

$$g_{0,el,Na_2} = 1$$

Für das Na-Atom gelten die Daten:

$$m_{Na} = \frac{0,023}{6,022} \cdot 10^{-23} \text{ kg} = 3,82 \cdot 10^{-26} \text{ [kg]}$$

$$q_{el,Na} = g_0 = 2$$

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

Die zweifache Entartung des elektronischen Grundzustandes des Na-Atoms rührt von dem 3s-Elektron her, dass entweder α - oder β -Spin hat.

Die Berechnung von \tilde{q}_{Na} ergibt:

$$\begin{aligned}\tilde{q}_{\text{Na}} &= \left(\frac{2\pi \cdot 3,82 \cdot 10^{-26} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^3}{(6,626)^2 \cdot 10^{-68}} \right)^{3/2} \cdot 2 = (0,754 \cdot 10^{68-26-23+3})^{3/2} \cdot 2 \\ &= 6,54 \cdot 10^{32} \cdot 2 = 1,308 \cdot 10^{33} \text{ [m}^{-3}\text{]}\end{aligned}$$

Die Berechnung von \tilde{q}_{Na_2} ergibt:

$$\begin{aligned}\tilde{q}_{\text{Na}_2} &= (1,85 \cdot 10^{33}) \cdot \underbrace{\left(\frac{1000}{2 \cdot 0,221} \right)}_{q_{\text{rot}}} \cdot (0,2047)^{-1} \cdot \underbrace{e^{\left(\frac{12,0 \cdot 10^{-20}}{1,38 \cdot 10^{-23}} - \frac{229}{2} \right)}_{10^{-3}}}_{e^{\frac{8,695 \cdot 10^3 - 114,5}{1000}}} \\ &= 1,85 \cdot 10^{33} \cdot 2,262 \cdot 10^3 \cdot 4,885 \cdot 5,326 \cdot 10^3 = 1,09 \cdot 10^{41} \text{ [m}^{-3}\text{]}\end{aligned}$$

Also folgt für K_p :

$$\begin{aligned}K_p &= \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{1,09 \cdot 10^{41}}{(1,308)^2 \cdot 10^{66}} = \frac{1,09 \cdot 10^{41}}{10^3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1,71 \cdot 10^{66}} \\ &= 0,462 \cdot 10^{-5} \text{ [Pa}^{-1}\text{]} = 0,462 \text{ [bar}^{-1}\text{]}\end{aligned}$$

Die Ergebnistabelle (in [bar⁻¹]) zeigt den Vergleich zwischen Theorie und Experiment bei verschiedenen Temperaturen.

T	K_p (theoretisch)	K_p (exp.)
900	1,42	1,31
1000	0,462	0,46
1100	0,21	0,21
1200	0,11	0,10

Wir wollen den Ausdruck für K_p

$$K_p = (k_B T)^{v_C + v_D - v_A - v_B} \cdot \frac{\tilde{q}_C^{v_C} \cdot \tilde{q}_D^{v_D}}{\tilde{q}_A^{v_A} \cdot \tilde{q}_B^{v_B}} = \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}}$$

in Zusammenhang mit den sog. **Standardreaktionsgrößen** der Reaktion $v_A A + v_B B \rightleftharpoons v_C C + v_D D$ bringen.

Für das chemische Potential μ_i gilt ja nach Gl. (3.7):

$$\mu_i = -RT \ln(\tilde{q}_i k_B \cdot T) + RT \ln p_i = \mu_{i0}^{id.}(T) + RT \ln p_i$$

mit dem Standardpotential

$$\boxed{\mu_{i0}^{id.}(T) = -RT \cdot \ln(k_B T \cdot \tilde{q}_i(T))} \quad (3.12)$$

Vergleich mit dem Ausdruck für K_p liefert:

$$\ln K_p = -\left(\nu_C \mu_{C0}^{id.} + \nu_D \mu_{D0}^{id.} - \nu_A \mu_{A0}^{id.} - \nu_B \mu_{B0}^{id.}\right) / RT$$

$$\boxed{-RT \cdot \ln K_p = \Delta G_R^0} \quad (3.13)$$

wobei

$$\Delta G_R^0 = \nu_C \mu_{C0}^{id.} + \nu_D \mu_{D0}^{id.} - \nu_A \mu_{A0}^{id.} - \nu_B \mu_{B0}^{id.}$$

die **freie Standardreaktionsenthalpie** ist.

Für die **Standardreaktionsenthalpie** ΔH_R^0 gilt nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta H_R^0 = \Delta G_R^0 - T \left(\frac{\partial \Delta G_R^0}{\partial T} \right)_p$$

Und für die Standardreaktionsentropie ΔS_R^0 gilt:

$$\Delta S_R^0 = - \left(\frac{\partial \Delta G_R^0}{\partial T} \right)_p$$

Diese Standardreaktionsgrößen sind die stöchiometrischen Differenzen der thermodynamischen Größen G_i^0, H_i^0, S_i^0 der **reinen Gase bei 1 bar als Standarddruck**.

$$\begin{aligned} \Delta G_R^0 &= \nu_C G_{C0}^{id.} + \nu_D G_{D0}^{id.} - \nu_A G_{A0}^{id.} - \nu_B G_{B0}^{id.} \\ \Delta H_R^0 &= \nu_C H_{C0}^{id.} + \nu_D H_{D0}^{id.} - \nu_A H_{A0}^{id.} - \nu_B H_{B0}^{id.} \\ \Delta S_R^0 &= \nu_C S_{C0}^{id.} + \nu_D S_{D0}^{id.} - \nu_A S_{A0}^{id.} - \nu_B S_{B0}^{id.} \end{aligned}$$

Alle diese Größen können nach dem Gesagten aus den q_i -Werten bzw. \tilde{q}_i -Werten berechnet werden, man kann also auch schreiben:

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

Es gilt ferner:

$$\boxed{RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \Delta H_R^0} \quad (3.14)$$

sowie:

$$\boxed{R \cdot \ln K_p + RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \Delta S_R^0} \quad (3.15)$$

Wir wollen als Beispiel die Standardreaktionsenthalpie ΔH_R^0 für die bereits behandelte Gleichgewichtsreaktion $2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}_2$ bei 1000 K berechnen. Es gilt:

$$K_p = (k_B \cdot T)^{-1} \cdot \frac{\tilde{q}_{\text{Na}_2}}{\tilde{q}_{\text{Na}}^2} = (k_B T)^{-1} \cdot \frac{\left(\frac{2\pi m_{\text{Na}_2} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{T}{2\Theta_{\text{rot}}} \right) (1 - e^{-\Theta_{\text{Schw}}/T}) \cdot e^{(D_e - \frac{h\nu}{2})/k_B T}}{\left(\frac{2\pi m_{\text{Na}} k_B T}{h^2} \right)^3 \cdot 2^2}$$

Damit ergibt sich:

$$\Delta H_R^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = -\frac{3}{2} RT + \frac{R \cdot \Theta_{\text{Schw}} \cdot e^{-\Theta_{\text{Schw}}/T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{Schw}}/T}} - \left(D_e N_L - \frac{\Theta_{\text{Schw}}}{2} R \right)$$

Wir setzen ein für $\Theta_{\text{Schw}} = 229$ K, für $T = 1000$ K und für $D_e \cdot N_L = 72380$ [J · mol⁻¹] und erhalten:

$$\Delta H_R^0 = -12471 + \frac{8,3145 \cdot 229 \cdot 0,7953}{1 - 0,7953} - 72380 + 952 = -76502 \text{ [J · mol}^{-1}\text{]}$$

Wir überprüfen dieses Ergebnis, indem wir ΔH_R^0 aus der als linear angenommenen Abhängigkeit K_p von $1/T$ mit Hilfe der Daten der Tabelle bei 900 K und 1200 K berechnen:

$$\Delta H_R^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = -R \left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p \approx -R \cdot \frac{\ln(0,11) - \ln 1,42}{\frac{1}{1200} - \frac{1}{900}} = -76564 \text{ [J · mol}^{-1}\text{]}$$

Die Übereinstimmung ist sehr gut (0,08 % Abweichung).

3.4. Gelöste Übungsaufgaben

- 3.1 Welchen Wert hat die Steigung der molaren Mischungsentropie $d\Delta\bar{S}_M/dx_A$ für ideale Gase (s. Gl. (3.3) bzw. Abb. 3.2) im Grenzfall $x_A = 0$ bzw. $x_A = 1$?

Lösung:

$$\frac{d\Delta\bar{S}_M}{dx_A} = -R[(\ln x_A + 1) + (-\ln(1 - x_A) - 1)] = -R \ln \frac{x_A}{1 - x_A}$$

Im Grenzfall $x_A = 0$ gilt:

$$\lim_{x_A \rightarrow 0} \left(\frac{d\Delta\bar{S}_M}{dx_A} \right) = +\infty$$

Im Grenzfall $x_A = 1$ gilt:

$$\lim_{x_A \rightarrow 1} \left(\frac{d\Delta\bar{S}_M}{dx_A} \right) = -\infty$$

3.2 Die Gasreaktion $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ führt bei hohen Temperaturen zur Bildung von NO, z. B. in Gewitterblitzen oder in Verbrennungsmotoren.

- a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante $K_p = x_{\text{NO}}^2 / (x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{O}_2})$, $T = 2500$ K. Die Tabelle enthält alle notwendigen Angaben.

	Θ_v/K	Θ_{rot}/K	σ	$g_{0,el.}$	$g_{1,el.}$	$\Delta\varepsilon_1/J$	$-D_e/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
N_2	3374	2,88	2	1	1	-	953,0
O_2	2256	2,07	2	3	1	-	503,0
NO	2719	2,39	1	2	2	$2,41 \cdot 10^{-21}$	639,1

Beachten Sie also insbesondere, dass der elektronische Grundzustand von O_2 dreifach entartet ist und der zweifach entartete erste elektronisch angeregte Zustand von NO nur $2,41 \cdot 10^{-21}$ J über dem zweifach entarteten elektronischen Grundzustand liegt.

- b) Berechnen Sie den Molenbruch von x_{NO} in Luft ($x_{\text{N}_2} \approx 0,8$, $x_{\text{O}_2} \approx 0,2$) bei 2500 K. Hinweis: Der Wert von K_p ist klein genug, so dass im Gleichgewicht die Werte von x_{N_2} und x_{O_2} in erster Näherung unverändert bleiben.

Lösung:

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

a)

$$K_p = K_c = \left(\frac{m_{\text{NO}}^2}{m_{\text{O}_2} \cdot m_{\text{N}_2}} \right)^{3/2} \cdot \frac{q_{\text{rot,NO}}^2}{q_{\text{rot,O}_2} \cdot q_{\text{rot,N}_2}} \cdot \frac{q_{\text{v,NO}}^2}{q_{\text{v,O}_2} \cdot q_{\text{v,N}_2}}$$

$$\cdot \frac{\left(g_{0,\text{NO}} + g_{1,\text{NO}} \cdot e^{-\frac{\Delta \epsilon_1}{kT}} \right)^2}{g_{0,\text{N}_2} \cdot g_{0,\text{O}_2}} \cdot e^{+\frac{(2D_{e,\text{NO}} - D_{e,\text{O}_2} - D_{e,\text{N}_2})}{RT}}$$

$$K_p = \left(\frac{(0,030)^2}{0,032 \cdot 0,028} \right)^{3/2} \cdot \frac{4 \cdot 2,88 \cdot 2,07}{(2,39)^2} \cdot \left(1 - e^{-\frac{2256}{T}} \right) \left(1 - e^{-\frac{3374}{T}} \right)$$

$$\cdot \left(1 - e^{-\frac{2719}{T}} \right)^{-2} \cdot e^{-(2 \cdot 2719 - 2256 - 3374)/(2T)}$$

$$\cdot \frac{1}{3} \cdot \left(2 + 2 \cdot \exp \left[-\frac{2,4 \cdot 10^{-21}}{1,3807 \cdot 10^{-23}} \cdot \frac{1}{T} \right] \right)^2$$

$$\cdot \exp \left[-\frac{(2 \cdot 639,1 - 953 - 503) \cdot 1000}{8,3145 \cdot T} \right]$$

Einsetzen bei $T = 2500 \text{ K}$ ergibt:

$$K_p = 1,0067 \cdot 4,1747 \cdot 1,002 \cdot 1,039 \cdot \frac{1}{3} \cdot 1,928 \cdot 10^{-4} \cdot 3,865$$

$$= 1,086 \cdot 10^{-3}$$

b)

$$K_p = 1,086 \cdot 10^{-3} = x_{\text{NO}}^2 / (0,8 \cdot 0,2) \quad x_{\text{NO}} \approx \sqrt{0,8 \cdot 0,2 \cdot 1,086 \cdot 10^{-3}}$$

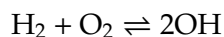
$$= 0,01318 \text{ (erste Näherung)} = 1,32 \text{ Mol \%}$$

In zweiter Näherung gilt:

$$x_{\text{NO}} = \sqrt{(0,8 - 0,01318)(0,2 - 0,01318) \cdot 1,086 \cdot 10^{-3}}$$

$$x_{\text{NO}} = 0,0126 = 1,26 \text{ Mol \%}$$

3.3 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p bei 2000 K für folgende Reaktion:



Nehmen Sie an, dass der Sauerstoff nur als ^{16}O vorliegt.

Angaben für Gleichgewichtsabstände r_e , Schwingungstemperaturen θ_s und Dissoziationsenergien D_0 :

	H ₂	O ₂	OH
r_e [nm]	0,07412	0,12075	0,09708
θ_s [K]	6244	2265	5315
D_0 kJ/mol]	432,1	493,8	423,9

Das paramagnetische O₂-Molekül ist im elektronischen Grundzustand 3-fach entartet. Die elektronischen Anregungsenergie von O₂ liegen hoch und fallen nicht ins Gewicht.

Lösung:

Berechnung der Rotationstemperaturen von H₂, O₂ und OH

	H ₂	O ₂	OH
$I = \mu \cdot r_e^2 / \text{kg} \cdot \text{m}^2$	$5,494 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-18}$ $\cdot \mu = 45,6 \cdot 10^{-49}$	$1,45 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-18}$ $\cdot \mu = 1,936 \cdot 10^{-46}$	$9,425 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-18}$ $\cdot \mu = 14,72 \cdot 10^{-48}$
$\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \mu / \text{kg}$	$\frac{0,0005}{N_L}$ $= 8,30 \cdot 10^{-28}$	$\frac{0,008}{N_L}$ $= 1,328 \cdot 10^{-26}$	$\frac{0,000941}{N_L}$ $= 1,562 \cdot 10^{-27}$
	H ₂	O ₂	OH
Θ_r	85,36	2,07	26,64

$$\begin{aligned}
 K &= \left(\frac{m_{\text{OH}}^2}{m_{\text{H}_2} \cdot m_{\text{O}_2}} \right)^{3/2} \cdot \frac{q_{\text{rot,OH}}^2}{q_{\text{rot,H}_2} \cdot q_{\text{rot,O}_2} \cdot q_{\text{O}_2,\text{Spin}}} \cdot \frac{q_{\text{Schw,OH}}^2}{q_{\text{Schw,H}_2} \cdot q_{\text{Schw,O}_2}} \cdot \frac{q_{e,\text{OH}}^2}{q_{e,\text{H}_2} \cdot q_{e,\text{O}_2}} \\
 &\times e^{+(2D_{e,\text{OH}} - D_{e,\text{H}_2} - D_{e,\text{O}_2}) / k_B T} \\
 &= \left(\frac{m_{\text{OH}}^2}{m_{\text{H}_2} \cdot m_{\text{O}_2}} \right)^{3/2} \cdot \frac{\left(\frac{T}{26,64} \right)^2}{\left(\frac{T}{85,36} \right) \left(\frac{T}{2,07} \right) \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot 3} \cdot \frac{\left(\frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\text{Schw,OH}}/T}} \right)^2}{\left(\frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\text{Schw,H}_2}/T}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\text{Schw,O}_2}/T}} \right)} \\
 &\times \frac{2^2 (1 + e^{-201/T})^2}{1 \cdot 1} \cdot e^{+(2D_{0,\text{OH}} - D_{0,\text{H}_2} - D_{0,\text{O}_2}) / k_B T} \quad \left(\text{mit } D_{0,i} = D_{e,i} - \frac{1}{2} h\nu_i \right) \\
 K &= \left(\frac{17^2}{2 \cdot 32} \right)^{3/2} \cdot \frac{85,36 \cdot 2,07}{(26,64)^2} \cdot \frac{1,1565}{1,046 \cdot 1,475} \cdot \frac{4}{3} \cdot 4 \cdot (1 + 0,9043)^2 \cdot e^{-78,1 \cdot 10^3 / 8,314 \cdot 2000} = 0,316
 \end{aligned}$$

Literaturwerte:

T/K	298	1000	2000	3000
K	$6,6 \cdot 10^{-13}$	$3,24 \cdot 10^{-3}$	0,309	1,348

3.4 Bei hohen Temperaturen haben Alkalisalze einen messbaren Dampfdruck, so besteht z. B. der Dampf von KBr aus zweiatomigen KBr-Molekülen, in geringem Ausmaß auch aus K-Atomen und Br-Atomen. Sogar K⁺ und Br⁻-Ionen sind im Dampfraum nachweisbar.

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

- a) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p

$$K_p = \frac{p_K \cdot p_{\text{Br}}}{p_{\text{KBr}}}$$

für die Gasreaktion $^{39}\text{K } ^{79}\text{Br} \rightleftharpoons ^{39}\text{K } ^{79}\text{Br}$ bei 1600 K und 1000 Pa.

Angaben: $\Theta_{\text{rot,KBr}} = 0,117 \text{ K}$, $\Theta_{\text{Schw,KBr}} = 306 \text{ K}$, $D_{0,\text{KBr}} = 378,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Beachten Sie, dass das Br-Atom im elektronischen Grundzustand 4-fach entartet ist. Wie groß ist der Dissoziationsgrad α von KBr bei 1000 Pa?

- b) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K'_p

$$K'_p = \frac{p_{\text{K}^+} \cdot p_{\text{Br}^-}}{p_{\text{K}} \cdot p_{\text{Br}}}$$

für die Gasreaktion $^{39}\text{K } ^{79}\text{Br} \rightleftharpoons ^{39}\text{K}^+ ^{79}\text{Br}^-$ bei 1600 K.

Angaben:

Ionisierungsenergie von K: $418,75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elektronenaffinität von Br: $-328,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Beachten Sie, dass das Br-Atom im elektronischen Grundzustand 4-fach entartet ist. Wie groß ist der Dissoziationsgrad α von KBr bei 1000 Pa?

- c) Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K''_p für die Gasreaktion $\text{KBr} \rightleftharpoons \text{K}^+ \text{Br}^-$ bei 1600 K und 1000 Pa?

Lösung:

- a)

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_K \cdot p_{\text{Br}}}{p_{\text{KBr}}} = (k_B T) \cdot \frac{\tilde{q}_K \cdot \tilde{q}_{\text{Br}}}{\tilde{q}_{\text{KBr}}} = kT \frac{\left(\frac{2\pi m_K}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2\pi m_{\text{Br}}}{h^2}\right)^{3/2} \cdot 4 \cdot T^{3/2}}{\left(\frac{2\pi m_{\text{KBr}}}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot,KBr}}}\right)} \\ &\quad \cdot \frac{e^{-D_0/k_B T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{Schw,KBr}}/T}} \\ &= (k_B T) \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m_K \cdot m_{\text{Br}}}{m_{\text{KBr}}}\right)^{3/2} \cdot 4 \left(\frac{\Theta_{\text{rot,KBr}}}{T}\right) \cdot \frac{e^{-D_0/k_B T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{Schw,KBr}}/T}} \\ &= 1600 \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23} \cdot \left(\frac{0,039 \cdot 0,079}{0,118} \cdot \frac{1}{6,022} \cdot 10^{-23}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi \cdot 1600 \cdot 1,3807 \cdot 10^{-23}}{(6,626)^2 \cdot 10^{-68}}\right)^{3/2} \\ &\quad \times 4 \cdot \left(\frac{0,117}{1600}\right) \cdot \frac{\exp[-378800/R \cdot 1600]}{1 - \exp[-306/1600]} \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$K_p = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ [Pa]}$$

Da die Molenbrüche x_K und x_{KBr} gleich sind, folgt die Bilanz:

$$2x_K + x_{KBr} = 1$$

Die Definition des Dissoziationsgrades α lautet:

$$\alpha = \frac{x_K}{x_K + x_{KBr}} = \frac{x_K}{1 - x_K}$$

Mit $K_p/p = x_K^2/(1 - 2x_K)$ lässt sich K_p mit α verknüpfen.

$$\frac{K_p}{p} = \frac{\alpha^2}{(1 + \alpha)^2 - 2\alpha(1 + \alpha)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

oder:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p/p}{1 + K_p/p}} = \sqrt{\frac{2,56 \cdot 10^{-2}/1000}{1 + 2,56 \cdot 10^{-2}/1000}} = 5,06 \cdot 10^{-3}$$

Es sind also 0,5 % der KBr-Moleküle bei 1600 K und 1000 [Pa]=10⁻² [bar] dissoziiert.

- b) Die Massen von K und K⁺ bzw. von Br und Br⁻ sind praktisch identisch. Alle 4 Spezies sind atomar. Damit ergibt sich unter Berücksichtigung der 4-fachen elektronischen Entartung von Br und der 2-fachen von K:

$$K'_p = \frac{\tilde{q}_{K^+} \cdot \tilde{q}_{Br^-}}{\tilde{q}_K \cdot \tilde{q}_{Br}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4} \cdot \exp \left[-\frac{418,75 - 328,0}{R \cdot 1600} \cdot 1000 \right]$$

$$K'_p = 1,362 \cdot 10^{-4}$$

c)

$$K''_p = K_p \cdot K'_p = 2,56 \cdot 10^{-2} \cdot 1,362 \cdot 10^{-4} = 3,47 \cdot 10^{-6} \text{ [Pa]}$$

- 3.5 Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p für die Dissoziationsreaktion $F_2 \rightleftharpoons 2F$ in der Gasphase bei 1000 K.

Definition:

$$K_p = \frac{p_F^2}{p_{F_2}} \text{ [Pa]}$$

Angaben:

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

- der Gleichgewichtsabstand der Atome im F_2 -Molekül beträgt 0,144 nm.
- Die Schwingungsfrequenz des F_2 -Moleküls beträgt $\nu = 2,758 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$.
- $\varepsilon_0^{\text{el}} = -D_0$ für das F_2 -Molekül beträgt $2,478 \cdot 10^{-19}$ Joule.
- Es ist wichtig zu beachten, dass beim **F-Atom** der elektronische Grundzustand ($^2P_{3/2}$) 4-fach entartet ist. Ferner ist zu berücksichtigen, dass ein angeregter Zustand des F-Atoms ($^2P_{1/2}$) um $7,825 \cdot 10^{-21}$ Joule über dem $^2P_{3/2}$ -Zustand liegt. Der $^2P_{1/2}$ -Zustand ist 2-fach entartet. Diese Angaben müssen in der elektronischen Zustandssumme des F-Atoms berücksichtigt werden.

Lösung:

$$K_p = (k_B T) \frac{(2\pi \cdot k_B T)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{m_F^2}{2m_F} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_{F_2} \cdot k_B T} \right) \cdot 2$$

$$\cdot [1 - \exp(-h\nu_{F_2}/k_B T)] (g_0 + g_1 e^{-\varepsilon_{12}/k_B T})^2 \cdot e^{-\varepsilon_0/k_B T}$$

$$I_{F_2} = \mu \cdot r^2 = \frac{m_F}{2} \cdot r^2 = \frac{0,019}{6,023 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1}{2} \cdot (0,144)^2 \cdot 10^{-18}$$

$$= 3,270 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-23} \cdot 10^{-18} = 3,270 \cdot 10^{-46} \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-2}\text{]}$$

$$g_0 = 4 \quad \varepsilon_0 = -D_0 = 2,478 \cdot 10^{-19} \text{ Joule}$$

$$g_1 = 2 \quad \varepsilon_{12} = 7,825 \cdot 10^{-21} \text{ Joule}$$

$$K_p = (1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000) \cdot \frac{(2\pi \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000)^{3/2}}{(6,626)^3 \cdot (10^{-34})^3} \cdot \left(\frac{0,019}{2 \cdot 6,023} 10^{-23} \right)^{3/2}$$

$$\cdot \frac{(6,626)^2 \cdot 10^{-68}}{4\pi^2 \cdot 3,27 \cdot 10^{-46} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000}$$

$$\cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{2,758 \cdot 10^{13} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000}\right) \right] \left(4 + 2 \cdot e^{-7,825 \cdot 10^{-21}/(1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000)} \right)^2$$

$$\cdot \exp\left[-2,478 \cdot 10^{-19}/(1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000)\right]$$

$$K_p = 1820,5 \text{ [Pa]} = 1,82 \cdot 10^{-2} \text{ [bar]}$$

3.6 H-Atome können mit Elektronen zu H^- -Ionen reagieren. Dieses Gleichgewicht spielt in der sog. Photosphäre der Sonne eine wichtige Rolle.

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{P_{\text{H}} \cdot P_e}{P_{\text{H}^-}}$$

bei 2000 K.

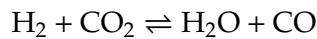
Angaben: $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ [J]}$, Masse des Elektrons: $9,10938 \cdot 10^{-31} \text{ [kg]}$, die Elektronenaffinität von H beträgt $0,752 \text{ eV}$.

Lösung:

$$\begin{aligned}
 K_p &= (k_B T) \frac{\tilde{q}_e - \tilde{q}_H}{\tilde{q}_{H^-}} = (k_B T) \frac{\left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{2m_H k_B T}{h^2}\right)^{3/2}}{\left(\frac{2\pi m_H k_B T}{h^2}\right)^{3/2}} \cdot e^{D_0/k_B T} \\
 &= (k_B T)^{5/2} \left(\frac{2\pi m_e}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-0,752 \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19}/k_B T\right] \\
 &\quad (1,3807 \cdot 10^{-23} \cdot 2000)^{5/2} \cdot \left(2\pi \cdot 9,10938 \cdot 10^{-31}/(6,6261 \cdot 10^{-34})^2\right)^{3/2} \cdot \exp[-4,3632] \\
 &= 1,267 \cdot 10^{11} \cdot 10^{-60} \cdot (1,3036 \cdot 10^{68-31})^{3/2} \cdot 0,01274 \\
 &= 1,267 \cdot 10^{-49} \cdot 47,07 \cdot 10^{54} \cdot 1,274 \cdot 10^{-2} = 75,97 \cdot 10^3
 \end{aligned}$$

$$K_p = 7,597 \cdot 10^4 \text{ [Pa]}$$

3.7 Für die Gasphasenreaktion



ist $K_p = 7,19 \cdot 10^{-1}$ bei 1000 K .

Berechnen Sie $\Delta \varepsilon_0 = {}^{el.} \varepsilon_{0,\text{H}_2\text{O}} + {}^{el.} \varepsilon_{0,\text{CO}} - {}^{el.} \varepsilon_{0,\text{H}_2} - {}^{el.} \varepsilon_{0,\text{CO}_2}$.

Angaben:

$$\text{H}_2: \Theta_S = 6215 \text{ K}, \Theta_{rot} = 85,35 \text{ K}$$

$$\text{CO}_2: \Theta_{S,1} = 3360 \text{ K}, \Theta_{S,2} = 1890 \text{ K}, \Theta_{S,3} = \Theta_{S,4} = 954 \text{ K}$$

$$\Theta_{rot} = 0,561 \text{ K}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \Theta_{S,1} = 2290 \text{ K}, \Theta_{S,2} = 5160 \text{ K}, \Theta_{S,3} = 5360 \text{ K}$$

$$\Theta_{rot,1} = 40,1 \text{ K}, \Theta_{rot,2} = 20,9 \text{ K}, \Theta_{rot,3} = 13,4 \text{ K}$$

$$\text{CO}: \Theta_S = 3103 \text{ K}, \Theta_{rot} = 2,77 \text{ K}$$

Hinweis: Beachten Sie die Symmetriezahlen und rechnen Sie mit $C = {}^{12}C$ und $O = {}^{16}O$.

Lösung:

3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

$$K_p = \left(\frac{0,018 \cdot 0,028}{0,002 \cdot 0,044} \right)^{3/2} \cdot \frac{\frac{\pi^{1/2}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{T^3}{40,1 \cdot 20,9 \cdot 13,4} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\sigma_{\text{CO}}} \left(\frac{T}{2,77} \right)}{\frac{1}{\sigma_{\text{H}_2}} \cdot \left(\frac{T}{85,35} \right) \cdot \frac{1}{\sigma_{\text{CO}_2}} \cdot \left(\frac{T}{0,561} \right)}$$

$$\cdot \frac{\left[e^{-\frac{2290}{2T}} / \left(1 - e^{-\frac{2290}{2T}} \right) \right] \cdot \left[e^{-\frac{5160}{2T}} / \left(1 - e^{-\frac{5160}{2T}} \right) \right] \cdot \left[e^{-\frac{5360}{2T}} / \left(1 - e^{-\frac{5360}{2T}} \right) \right]}{\left[e^{-\frac{6215}{2T}} / \left(1 - e^{-\frac{6215}{2T}} \right) \right] \cdot \left[e^{-\frac{3360}{2T}} / \left(1 - e^{-\frac{3360}{2T}} \right) \right] \cdot \left[e^{-\frac{1890}{2T}} / \left(1 - e^{-\frac{1890}{2T}} \right) \right]}$$

$$\cdot \frac{e^{-\frac{3103}{2T}} / \left(1 - e^{-\frac{3103}{2T}} \right)}{e^{-\frac{954}{2T}} / \left(1 - e^{-\frac{954}{2T}} \right)^2} \cdot e^{-\Delta \varepsilon_0 / kT}$$

Mit $K_p = 7,19 \cdot 10^{-1}$ und $T = 1000 \text{ K}$ folgt:

$$7,19 \cdot 10^{-1} = 13,706 \cdot 0,5782 \cdot (1000)^{1/2} \cdot \exp \left[-\frac{1270}{1000} \right]$$

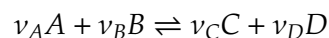
$$\cdot \frac{0,998 \cdot 0,9652 \cdot 0,8489 \cdot 0,37798}{\underbrace{0,8987 \cdot 0,9943 \cdot 0,9953 \cdot 0,9551}_{=0,3638}} \cdot e^{-\Delta \varepsilon_0 / kT}$$

$$7,19 \cdot 10^{-1} = 250,60 \cdot 0,2808 \cdot 0,3638 \cdot e^{-\Delta \varepsilon_0 / (k \cdot 1000)}$$

Daraus ergibt sich für $\Delta \varepsilon_0$:

$$\Delta \varepsilon_0 = 4,931 \cdot 10^{-20} \text{ [Joule]} = 29701 \text{ [Joule} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

3.8 Zeigen Sie, dass sich für die chemische Reaktion



die Gleichgewichtsbedingung (Massenwirkungsgesetz Gl. (3.9) bzw. (3.10))

$$\frac{C_C^{\nu_C} \cdot C_D^{\nu_D}}{C_A^{\nu_A} \cdot C_B^{\nu_B}} = \frac{\tilde{q}_C^{\nu_C} \cdot \tilde{q}_D^{\nu_D}}{\tilde{q}_A^{\nu_A} \cdot \tilde{q}_B^{\nu_B}}$$

auch aus der Zustandssumme Q_{Reakt} der reaktiven idealen Gasmischung mit den Molzahlen N_A, N_B, N_C und N_D mit Hilfe der Methode des maximalen Terms ableiten lässt. Geben Sie eine allgemeine Ableitung an, aus der sich der obige Spezialfall ergibt.

Lösung:

Wir schreiben ganz allgemein für die reaktive Gasmischung nach Gl. (2.28):

$$Q_{\text{Reakt}} = \prod_i \frac{1}{N_i!} \cdot q_i^{N_i}$$

und logarithmieren diesen Ausdruck unter Verwendung der Stirling'schen Formel für $N_i!$:

$$\ln Q_{\text{Reakt}} = \sum_i N_i \ln q_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i$$

Die Molzahlen N_i sind nicht unabhängig voneinander. Um das zu berücksichtigen, führen wir die Reaktionslaufzahl ξ als Variable für den Reaktionsverlauf ein:

$$N_i = \nu_i \xi$$

wobei die Stöchiometriefaktoren ν_i der Produkte (rechte Seite) als positive Zahlen und die der Edukte (linke Seite) als negative Zahlen zu rechnen sind.

Damit ergibt sich:

$$\ln Q_{\text{Reakt}} = \sum_i \nu_i \xi \cdot \ln q_i - \sum_i \nu_i \xi \cdot \ln(\nu_i \xi) + \sum_i \nu_i \xi$$

Jetzt suchen wir das Maximum von $\ln Q_{\text{Reakt}}$:

$$\frac{d \ln Q_{\text{Reakt}}}{d \xi} = 0 = \sum_i \nu_i \ln q_i - \sum_i \frac{\nu_i \xi}{\nu_i \xi} \cdot \nu_i - \sum_i \nu_i \ln(\nu_i \xi) + \sum_i \nu_i$$

Daraus folgt mit $q_i = \tilde{q}_i \cdot V$:

$$\sum_i \ln V^{\nu_i} + \sum_i \ln \tilde{q}_i^{\nu_i} = \sum_i \ln N_i^{\nu_i}$$

oder:

$$\sum_i \ln \tilde{q}_i^{\nu_i} = \sum_i \ln \left(\frac{N_i}{V} \right)^{\nu_i} = \sum_i \ln (C_i^{\nu_i})$$

Im betrachteten Spezialfall gilt also:

$$\frac{C_C^{|\nu_{\text{Cl}}|} \cdot C_D^{|\nu_{\text{Cl}}|}}{C_A^{|\nu_{\text{Al}}|} \cdot C_B^{|\nu_{\text{Bl}}|}} = \frac{\tilde{q}_C^{|\nu_{\text{Cl}}|} \cdot \tilde{q}_D^{|\nu_{\text{Cl}}|}}{\tilde{q}_A^{|\nu_{\text{Al}}|} \cdot \tilde{q}_B^{|\nu_{\text{Bl}}|}}$$

Das war zu beweisen.

3.9 Zeigen Sie für das Beispiel einer chemischen Gleichgewichtsreaktion in einer idealen Gasmischung bestehend aus A und B



3. Mischungsgrößen und chemisches Gleichgewicht im idealen Gaszustand

dass das chemische Gleichgewicht auch durch folgende Mittelwertbildung berechnet werden kann: man betrachtet die Reaktionslaufzahl $\xi = N_A$ als Parameter, der von $N_A = 0$ bis $N_A = N (= N_A + N_B)$ läuft und über den zur Berechnung der Zustandssumme Z des Gesamtsystems aufsummiert werden muss. Die Moleküllzahlen von A bzw. B im chemischen Gleichgewicht werden als Mittelwerte $\langle N_A \rangle$ bzw. $\langle N_B \rangle$ aus dieser Zustandssumme erhalten.

Lösung:

Im Fall von idealen Gasteilchen kann für die Zustandssumme Z des reaktiven Systems nach dem binomischen Lehrsatz geschrieben werden (s. Gl. 1.14) und 1.15):

$$Z = \sum_{N_A=0}^N \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} q_A^{N_A} \cdot q_B^{N-N_A} = (q_A + q_B)^N$$

wobei q_A und q_B die molekularen Zustandssummen von A bzw. B bedeuten.

Der Mittelwert $\langle N_A \rangle$ wird nach der üblichen Methode bestimmt:

$$\langle N_A \rangle = \sum_{N_A=0}^N N_A \cdot \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} q_A^{N_A} \cdot q_B^{N-N_A} / Z$$

Wir führen die Abkürzung $q_B/q_A = \alpha$ ein und schreiben:

$$\begin{aligned} \langle N_A \rangle &= \frac{\sum_{N_A=0}^N N_A \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} \cdot \alpha^{N_A}}{\sum_{N_A=0}^N \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} \alpha^{N_A}} = \alpha \cdot \frac{d}{d\alpha} \left(\sum_{N_A=0}^N \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} \cdot \alpha^{N_A} \right) \\ &= \alpha \frac{d \ln \sum \dots}{d\alpha} = \alpha \frac{d[\ln(1+\alpha)^N]}{d\alpha} = \frac{\alpha \cdot N}{1+\alpha} \end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\langle N_A \rangle + \alpha \langle N_A \rangle = \alpha \cdot N$$

sowie

$$\langle N_A \rangle = +\alpha(N - \langle N_A \rangle) = \alpha \cdot \langle N_B \rangle$$

Also ergibt sich mit den Partialdrücken p_A und p_B :

$$\frac{\langle N_A \rangle}{\langle N_B \rangle} = \frac{p_A}{p_B} = \alpha = \frac{q_A}{q_B} = K_p$$

Das ist das Massenwirkungsgesetz, das sich auch nach Gl. (3.9) bzw. (3.10) aus der Gleichheit der chemischen Potentiale von A und B für dieses Beispiel ergibt. Bei

der hier gezeigten Ableitung wird diese Bedingung bzw. allgemein die Gültigkeit von Gl. (3.8) gar nicht benötigt.

Das bedeutet folgendes: Gl. (3.8) folgt ja aus der allgemeinen Bedingung, dass die freie Enthalpie G bei $T = \text{const}$ und $p = \text{const}$ als Funktion der Reaktionslaufzahl ein Minimum im Gleichgewicht erreicht (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“). Das bedeutet in der statistischen Thermodynamik, dass die Gesamtzustandssumme Z durch das Maximum ihres Wertes als Funktion der Reaktionslaufzahl ersetzt werden darf, entsprechend der Methode des maximalen Terms (s. Ende Abschnitt 2.3). Von dieser Methode mussten wir bei der Lösung der vorliegenden Aufgabe gar keinen Gebrauch machen, da wir die Zustandssumme des reaktiven Gemisches korrekt berechnet haben und so die Gleichgewichtswerte als Mittelwerte erhalten haben. Das Ergebnis ist dasselbe.

4. Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik

4.1. Spektroskopische und kalorimetrische Entropie

Am Ende von Abschnitt 2.5 hatten wir bereits die molare Entropie von N_2 bei 298 K und 1 bar berechnet und in Aufgabe 2.10 die von HCN:

$$S_{N_2} = S_{N_2,trans} + S_{N_2,rot} + S_{N_2,Schw} = 150,35 + 41,17 + 0,001 = 191,5 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$
$$S_{HCN} = S_{HCN,trans} + S_{HCN,rot} + S_{HCN,Schw} = 253,2 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Das sind Absolutwerte, deren Berechnung nur molekulare Daten (Masse, Trägheitsmoment, Schwingungsfrequenz) des **idealen** Gases erfordern. Da diese Daten häufig mit spektroskopischen Methoden ermittelt werden, heißt die so bestimmte Entropie auch die „**spektroskopische**“ Entropie ($S_{\text{spektr.}}$).

Es gibt aber noch einen ganz anderen Weg, die Entropie eines idealen Gases zu bestimmen. Das geschieht über eine kalorimetrische Messung der Molwärme C_p eines Stoffes als Funktion der Temperatur im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“).

Wegen $dS = C_p \frac{dT}{T}$ (bei $p = \text{const}$) gilt:

$$S_{(T,p)} = \int_{T_0}^{T_{sl}} \frac{C_p^{\text{Fest}}(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{Schmelz}}}{T_{sl}} + \int_{T_{sl}}^{T_{eg}} \frac{C_p^{\text{Flüss}}(T)}{T} dT$$
$$+ \frac{\Delta H_V}{T_{lg}} + \int_{T_{lg}}^T \frac{C_p^{\text{gas}}(T)}{T} dT$$

Dabei bedeuten:

$C_p^{\text{gas}}(T)$ die gemessene Molwärme des gasförmigen Zustands als Funktion von T
bei $p = \text{const}$

$C_p^{\text{Fest}}(T)$ die gemessene Molwärme des festen Zustands als Funktion von T
bei $p = \text{const}$

$C_p^{\text{Flüss}}(T)$ die gemessene Molwärme des flüssigen Zustands als Funktion von T
bei $p = \text{const}$

T_0 die tiefste Messtemperatur bzw. $T_0 = 0 \text{ K}$ (durch Extrapolation erreichbar)

T_{sl} die Schmelztemperatur (solid – liquid)

T_{lg} die Siedetemperatur (liquid – gas)

$\Delta H_{\text{Schm}} = H_l - H_s$ die Schmelzenthalpie (liquid – solid)

$\Delta H_V = H_g - H_l$ die Verdampfungsenthalpie (gas – liquid)

Experimentelle Daten der Schmelz- und Verdampfungsenthalpien können in der Regel genau gemessen werden, ebenso Daten von C_p in den 3 Aggregatzuständen. Die erwähnte Extrapolation für $T \rightarrow 0$ kann mit Hilfe des sog. „ T^3 -Gesetzes“ (s. Abschnitt 7.4) mit hoher Zuverlässigkeit durchgeführt werden. Es gibt auch Fälle, wo im festen Zustand zusätzlich Phasenumwandlungen fest-fest vorkommen. Diese müssen im Bedarfsfall durch einen zusätzlichen additiven Term $\Delta H_{\alpha\beta}/T_{\alpha\beta}$ mit $\Delta H_{\alpha\beta} = H_\beta - H_\alpha$ bei $T = T_{\alpha\beta}$ berücksichtigt werden.

Die so bestimmte Entropie heißt die „**kalorimetrische Entropie**“.

Die Summe aller dieser Beträge ergibt im Fall von N_2 :

$$S_{\text{N}_2}(\text{kalorim}) = 192,15 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

und im Fall von HCN:

$$S_{\text{HCN}}(\text{kalorim}) = 253,6 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

Die Übereinstimmung zwischen $S(\text{spekt})$ und $S(\text{kalorim})$ ist also in beiden Fällen ausgezeichnet.

4. Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Abb. 4.1 zeigt den Verlauf der „kalorimetrischen“ Entropie \bar{S} als Funktion der Temperatur für N_2 . Hier gibt es noch im festen Zustand eine zusätzliche Phasenumwandlung, $\alpha \rightarrow \beta$.

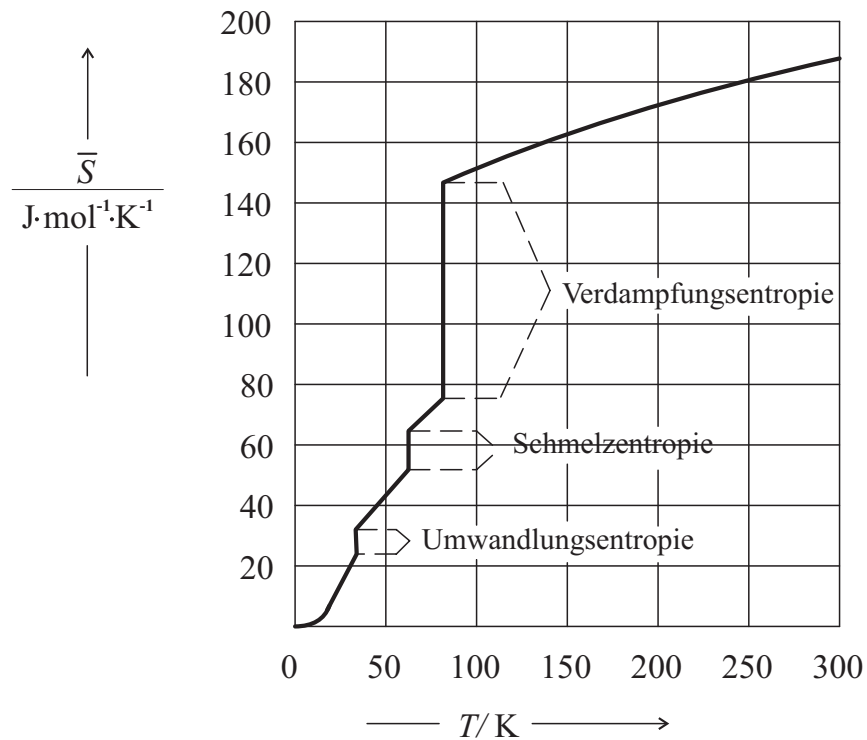


Abbildung 4.1.: Die molare „kalorimetrische“ Entropie als Funktion von T für Stickstoff

Ähnlich gute Ergebnisse erhält man auch für viele andere Stoffe. Eine Auswahl von Systemen ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Werte gelten für $p = 1$ bar.

Substanz	„Spektroskopische“ Entropie S_{spekt} ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	„Kalorimetrische“ Entropie S_{kalor} ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
Ne	146.22	146.00
Ar	154.74	155.00
N ₂	191.50	192.05
O ₂	205.1	205.4
F ₂	202.7	202.8
Cl ₂	222.95	223.10
HCl	186.68	186.00
HBr	198.48	199.00
HJ	206.47	207.1
HCN	253.2	253.6
NH ₃	192.34	192.09
CO ₂	213.64	214.00
CH ₃ Cl	234.22	234.05
CH ₃ Br	243.00	242.00
CH ₃ NO ₂	275.01	275.01
C ₂ H ₄	219.30	219.58
Cyclopropan	227.02	226.65
Benzol	269.28	269.70
Toluol	320.83	321.21
CH ₄	186.30	186.30
C ₂ H ₂	200.90	200.80
C ₂ H ₆	229.60	229.50
NO ₂	240.10	240.20

Daraus kann man folgendes schließen. Wenn die Unabhängigkeit des Weges bei der Berechnung der Entropie als Zustandsgröße über die „spektroskopische“ Entropie und die „kalorimetrische“ Entropie zu denselben Ergebnissen führt, ist das ein Hinweis darauf,

1. dass die Methode der statistischen Thermodynamik korrekt ist,
2. dass die Integrationskonstante bei der Ermittlung der „kalorimetrischen Entropie“ gleich 0 ist, dass also der dritte Hauptsatz der Thermodynamik gilt, der besagt:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0} \quad (4.1)$$

Alle Materie hat also im kondensierten Zustand des thermodynamischen Gleichgewichtes bei $T = 0$ denselben Wert für die Entropie (Walter Nernst, 1906), den man gleich Null setzen kann (Max Planck, 1909).

4.2. Statistische Interpretation des 3. Hauptsatzes

Wir wollen jetzt eine statistische Begründung des dritten Hauptsatzes geben.

Für die Zustandssumme Z eines makroskopischen Systems (reiner Stoff) gilt ja:

$$Z = g_0 e^{-E_0/k_B T} + g_1 e^{-E_1/k_B T} + g_2 e^{-E_2/k_B T} + \dots$$

Das kann man schreiben als:

$$Z = Z_0 \cdot e^{-E_0/k_B T}$$

mit

$$Z_0 = g_0 + g_1 e^{-(E_1-E_0)/k_B T} + g_2 e^{-(E_2-E_0)/k_B T} + \dots$$

Daraus folgt:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} (\ln Z_0) = \ln g_0} \quad (4.2)$$

Wir differenzieren jetzt $\ln Z_0$ zunächst nach T und bilden dann den Grenzwert für $T \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Z_0}{\partial T} \right)_{V,N} &= \frac{1}{Z_0} \left(\frac{\partial Z_0}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{g_1 (E_1 - E_0) (k_B T^2)^{-1} \exp[-(E_1 - E_0)/k_B T] + \dots}{g_0 + g_1 \exp[-(E_1 - E_0)/k_B T] + \dots} \\ \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \ln Z_0}{\partial T} \right)_{V,N} &= \frac{\lim_{T \rightarrow 0} \left[g_1 (E_1 - E_0) \frac{1}{k_B T^2} \exp[-(E_1 - E_0)/k_B T] + \dots \right]}{\lim_{T \rightarrow 0} [g_0 + g_1 \exp[-(E_1 - E_0)/k_B T] + \dots]} \end{aligned}$$

Der Grenzwert des Nenners ergibt offensichtlich g_0 .

Wir führen jetzt eine Grenzwertbetrachtung des Zählers durch und kürzen dabei ab:

$$a_i = \frac{(E_i - E_0)}{k_B} \quad \text{und} \quad b_i = g_i \frac{(E_i - E_0)}{k_B} \quad (i = 1, 2, \dots, \infty)$$

Ferner setzen wir als Variable $t = 1/T$ ein. Damit ergibt sich für jeden Summanden (Index i) des Zählers:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{b_i \cdot e^{-a_i/T}}{T^2} \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{b_i \cdot e^{-a_i t}}{1/t^2} \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{b_i \cdot t^2}{e^{a_i t}} \right]$$

Die Berechnung des Grenzwertes erfolgt durch zweifache Anwendung der Bernoulli-L'Hospital'schen Regel:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{b_i \cdot t^2}{e^{a_i t}} \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{2b_i \cdot t}{a_i \cdot e^{a_i t}} \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{2b_i}{a_i^2 e^{a_i t}} \right] = 0 \quad (\text{für alle } i = 1, 2, \dots)$$

Damit folgt:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \ln Z_0}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{0}{g_0} = 0} \quad (4.3)$$

Für die Entropie S gilt dann:

$$S = k_B \left[\ln Z + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} \right]$$

$$S = k_B \left[\ln Z_0 - \frac{E_0}{k_B T} + T \left(\frac{\partial \ln Z_0}{\partial T} \right)_{V,N} + \frac{E_0}{k_B T} \right] = k_B \left[\ln Z_0 + T \left(\frac{\partial \ln Z_0}{\partial T} \right)_{V,N} \right]$$

Mit Gl. (4.2) und (4.3) folgt somit:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} S = k_B \cdot \ln g_0} \quad (4.4)$$

Die Ergebnisse der Quantenmechanik legen nahe: **wenn der Grundzustand eines realen Systems, - auch eines Vielteilchensystems - nicht entartet ist, gilt $g_0 = 1$.** Unter dieser Voraussetzung folgt also in Übereinstimmung mit dem Postulat nach (Gl. (4.1) im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0} \quad (4.5)$$

Das ist der **3. Hauptsatz der Thermodynamik**, der hier auf statistischem Weg abgeleitet wurde.

Wir betrachten noch die innere Energie U . Es gilt hier:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N} = E_0 + k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_0}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Daraus folgt:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} U = E_0} \quad (4.6)$$

Damit lässt sich auch der Grenzwert für die freie Energie F bei $T \rightarrow 0$ angeben:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} F = \lim_{T \rightarrow 0} (U - TS) = E_0} \quad (4.7)$$

U und F werden also im Grenzfall $T \rightarrow 0$ identisch.

Bei $T = 0$ ist alle Materie (mit Ausnahme von ${}^4\text{He}$) kristallin. $S(T = 0) = 0$ bzw. $g_0 = 1$ bedeutet, dass im thermodynamischen Gleichgewicht ein ideal angeordneter Kristall vorliegt.

4.3. „Konventionelle Nullpunktsentropien“

Es gibt Systeme, bei denen ein Unterschied zwischen $S_{(\text{spekt})}$ und $S_{(\text{kalor})}$ gemessen wurde. Beispiele sind bei 298 K und 1 bar in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2

	$S_{(\text{spekt})}/$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_{(\text{kalor})}/$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$[S_{(\text{spekt})} - S_{(\text{kalor})}]/$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
H ₂	130,57	124,2	6,4
D ₂	145,00	142,0	3,0
CO	197,56	193,3	4,3
N ₂ O	219,92	215,2	4,7
H ₂ O	188,72	185,3	3,4

Die Differenz $S_{(\text{spekt})} - S_{(\text{kalor})}$ nennen wir die **konventionelle Nullpunktsentropie**.

Die Frage ist: liegt hier eine Inkonsistenz vor, ist also in diesen Fällen der 3. Hauptsatz verletzt?

Die Antwort lautet: Der Grund für die offensichtliche Abweichung von S_{spekt} zu S_{kalor} liegt in einer **Nichtgleichgewichtseinstellung** des idealen Kristallzustands von CO, N₂O und H₂O bei tiefen Temperaturen.

Die **Orientierung** der CO- oder N₂O-Moleküle muss **im Gleichgewicht eindeutig** sein, z. B. CO...CO...CO...CO...CO, d. h., alle CO-Moleküle haben dieselbe Orientierung.

Wenn sich aber dieses Gleichgewicht wegen der langsamen **Kinetik der Einorientierung** bei $T = 0$ nicht einstellt, bleibt eine **statistische Anordnung** der Richtung der CO-Moleküle zurück, z. B. CO...OC...CO...CO...OC. Jedes Molekül hat dann unabhängig voneinander **2 Orientierungsmöglichkeiten**.

Wenn N Moleküle unabhängig voneinander diese 2 Möglichkeiten haben, gibt es $2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \dots = 2^N$ Möglichkeiten insgesamt, d. h. $g_0 = 2^N$ für den ganzen Kristall bestehend aus N Molekülen. Daraus würde sich ergeben:

$$S_{T=0} = k_B \cdot \ln 2^N = k_B \cdot N \cdot \ln 2$$

Wenn $N = N_L$, ist $S(T = 0) = R \cdot \ln 2 = 5,76$ [Joule · K⁻¹ · mol⁻¹]. Das entspricht ungefähr dem in der Tabelle angegebenen Differenzwert von 4,3 [Joule · K⁻¹ · mol⁻¹]. Ähnliches gilt für N₂O.

Bei H₂O führt eine analoge (etwas umfangreichere) Überlegung zu

$$S_{\text{spekt}} - S_{\text{kalor}} = R \cdot \ln \frac{3}{2} = 3,37$$
 [Joule · K⁻¹ · mol⁻¹]

was gut dem experimentellen Differenzwert von 3,4 [Joule · K⁻¹ · mol⁻¹] in der Tabelle entspricht (s. Übungsaufgabe).

Es handelt sich **bei diesen konventionellen Nullpunktsentropien** aber nicht um thermodynamische Gleichgewichtswerte der Entropie, deshalb ist der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

auch nicht verletzt! Nichtgleichgewichtseinstellungen im festen Zustand kommen häufiger vor, insbesondere bei Polymeren und bei Gläsern, hier versagt die Methode der kalorimetrischen Bestimmung der Entropie, da die vorliegenden glasartigen festen Zustände ungeordnet sind und sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Eine Besonderheit tritt beim Wasserstoff auf. Hier wird bei H_2 die sehr deutliche Differenz von $6,4 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ am besten durch den Zusammenhang

$$S_{\text{spekt}} - S_{\text{kalor}} = \frac{3}{4} R \cdot \ln 3 = 6,85 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

beschrieben. Bei D_2 lässt sich die entsprechende Abweichung am besten durch

$$S_{\text{spekt}} - S_{\text{kalor}} = \frac{1}{3} R \cdot \ln 3 = 3,0 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

beschreiben. Die Ursache liegt hier an einer Nichtgleichgewichtseinstellung zwischen den sog. Kernspinisomeren von H_2 - bzw. D_2 -Molekülen (s. Abschnitt 2.7) bei tieferen Temperaturen. Auf eine Erklärung für die daraus folgenden Nullpunktsentropien gehen wir in Abschnitt 4.4 ein. ein.

Ähnlichen Problemen begegnet man bei bestimmten Arten von Mischungen. In der Regel müssen sich Mischungen bei $T \rightarrow 0$ vollständig entmischen oder in einem hochgeordneten Mischkristall übergehen. In diesen Fällen gilt wieder $g_0 = 1$ und $S(T = 0) = 0$. Es gibt aber Mischungen, bei denen keine Entmischung in Kristalle reiner Stoffe beobachtet wird, dazu gehören fast alle Isotopen-Mischungen (z. B. $H^{35}Cl + H^{37}Cl$) aber auch andere Fälle, wie z. B. $AgCl + AgBr$. Auch hier liegen kinetische Hemmungen vor, die eine wirkliche Gleichgewichtseinstellung (Entmischung oder symmetrischer Mischkristall) bei $T = 0$ verhindern. Die „Nullpunktsentropie“ solcher Mischungen ist im Wesentlichen identisch mit der Mischungsentropie der Mischungspartner, das entspräche dem Unterschied von „spektroskopischer“ und „kalorimetrischer“ Entropie. Diese ergibt sich aus der Berechnung der Zahl Z von unterscheidbaren Anordnungen von N_1 Molekülen des Isotops 1, N_2 Molekülen des Isotops 2 usw.

auf ein Kristallgitter, das insgesamt $N = \sum_{i=1}^n N_i$ Gitterplätze enthält, wobei n die Anzahl der unterscheidbaren Arten von Isotopen ist. Nach Gl. (1.10) gilt für diese Zahl

$$Z = \frac{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_n!}{\left(\sum_{i=1}^n N_i \right)!} \quad (4.8)$$

Bei $T = 0$ ergibt sich für die Entropie

$$S_{T=0} = k_B \ln Z$$

Anwendung der Stirling'schen Formel $\ln(N_i!) \approx N_i \ln N_i - N_i$ ergibt dann

$$S_{T=0} = -Nk_B \sum x_i \ln x_i$$

4. Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik

wobei $x_i = N_i / \sum N_i$ der Molenbruch der Isotopensorte i bedeutet.

Wir wollen als Beispiel die molare „Nullpunktsentropie“ des Metalls Wolfram (W) berechnen, dessen Isotopenzusammensetzung mit den Isotopenmassen M_W in der folgenden Tabelle angegeben ist.

Atom %	0,2	26,3	14,3	30,6	28,6
$M_W/g \cdot \text{mol}^{-1}$	180	182	183	184	186

Daraus berechnet sich eine Mischungsentropie der Isotope, die gleich der „Nullpunktsentropie“ des Wolframs gesetzt werden kann:

$$\begin{aligned} S_{T=0} &= -R \sum_i x_i \ln x_i = -R [0,002 \cdot \ln(0,002) + 0,263 \cdot \ln(0,263) + 0,143 \cdot \ln(0,143) \\ &\quad + 0,306 \cdot \ln(0,306) + 0,286 \cdot \ln(0,286)] \\ &= -8,3145 \cdot (-1,362) \\ &= 11,33 \text{ [J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}] \end{aligned}$$

Da die meisten in natürlicher Form vorkommenden Elemente Isotopenmischungen sind, kann bei Molekülen, die aus Atomen dieser Elemente zusammengesetzt sind, die Zahl der unterscheidbaren molekularen Isotope sehr groß werden und formal zu großen „Nullpunktsentropien“ im Sinn vom Mischungsentropien führen. Man denke an das Beispiel von BCl_3 (Aufgabe 9 in Abschnitt 1.7), wo es 8 Isotope gibt. Hier können auch noch wegen der Unterscheidbarkeit der Isotope in einem Molekül unterscheidbare Orientierungen zusätzlich zur Nullpunktsentropie beitragen, ganz im Sinn, wie wir es beim CO besprochen hatten (siehe Übungsaufgabe). Ein Beispiel wäre einfach deuteriertes Benzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$, hier gibt es pro Molekül 6 unterschiedliche Orientierungen im Kristall und somit ein Beitrag zur Nullpunktsentropie von $k_B \ln(6^N) = 14,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Obwohl in den meisten Fällen reiner molekularer Substanzen eine Nullpunktsentropie existiert aufgrund der Isotopen-Mischungsentropie, macht sie sich nicht bemerkbar, da sie natürlich in der Gasphase ebenfalls existiert. Wird sie nun sowohl in der festen Phase bei 0 K wie auch in der idealen Gasphase bei 298 K berücksichtigt, so wird die Differenz ($S_{\text{spekt,gas}} - S_{\text{kalor}}$) dennoch Null, da die Mischungsentropien sich gegenseitig kompensieren. In der Gasphase stellt allerdings der Zustand der Mischung einen **Gleichgewichtszustand** dar, im festen Zustand bei 0 K dagegen einen **Nichtgleichgewichtszustand**.

4.4. Konventionelle Nullpunktsentropien von Kernspinisomeren

In den meisten Fällen in der statistischen Thermodynamik bleibt der Anteil der Kernspinzustandssumme q_{Kern}^N unberücksichtigt, da er bei Berechnungen von chemischen Gleichgewichten, Phasengleichgewichten und Molwärmern keine Rolle spielt. Bei H_2 und D_2 ist das jedoch nicht der Fall, wie wir in Abschnitt 2.7 gesehen haben. Da sich das Gleichgewicht zwischen para- und ortho-Wasserstoff bei tiefen Temperaturen nicht einstellt (das gilt für H_2 wie für D_2), sollte sich das in der Gesamtbilanz bei Berücksichtigung der Kernspinzustandssummen durch eine entsprechende konventionelle „Nullpunktsentropie“ bemerkbar machen. In Abschnitt

4.3 bzw. Tabelle 4.2 sind diese molaren konventionellen „Nullpunktsentropien“ angegeben, die sich für H₂ durch $\frac{3}{4}R \cdot \ln 3$ und für D₂ durch $\frac{1}{3}R \ln 3$ gut beschreiben lassen.

Um konventionelle Nullpunktsentropien von H₂ und D₂ zu berechnen, müssen zunächst die Kernspinzustandssummen sowohl im idealen Gas bei 298 K wie auch im festen Zustand bei 0 K berechnet werden. Im idealen Gaszustand gilt für zweiatomige, homonukleare Moleküle:

$$q_{\text{Kern}} = (2I + 1)^2$$

wobei I die Spinquantenzahl des Atomkerns (H oder D) ist und der Energiegrundzustand des Kerns definitionsgemäß gleich Null gesetzt ist. Für H gilt $I = 1/2$, für D gilt $I = 1$.

Damit gilt für den Anteil der molaren Entropie im Gas:

$$S_{\text{gas,Kern}} = N_L k_B \ln(2I + 1)^2 = 2R \cdot \ln(2I + 1)$$

Im festen Zustand muss berücksichtigt werden, dass hier die Gleichgewichtsmischung von para- und ortho-Molekülen, die bei hohen Temperaturen vorliegt, bei 0 K in derselben Zusammensetzung erhalten bleibt. Damit liegt bei 0 K eine Mischung von para- und ortho-Molekülen im Nichtgleichgewichtszustand vor. Es gilt für $S_{\text{fest,Kern}}$ bei $T = 0$ K:

$$S_{\text{fest,Kern}} = \frac{(2I + 1) \cdot I}{(2I + 1)^2} R \cdot \ln[(2I + 1) \cdot I] + \frac{(2I + 1)(I + 1)}{(2I + 1)^2} R \ln[(2I + 1) \cdot (I + 1)] + R \cdot \ln \frac{N_L!}{\left[\frac{2I+1}{(2I+1)^2} I \cdot N_L \right]! \cdot \left[\frac{(2I+1)}{(2I+1)^2} (I + 1) \cdot N_L \right]!} \quad (4.9)$$

Hierbei bedeuten:

$$\begin{aligned} \frac{2I + 1}{(2I + 1)^2 I} &= \frac{I}{2I + 1} = \text{Molenbruch von p-H}_2 \text{ bzw. o-D}_2 \\ \frac{(2I + 1)(I + 1)}{(2I + 1)^2} &= \frac{I + 1}{2I + 1} = \text{Molenbruch von o-H}_2 \text{ bzw. p-D}_2 \\ (2I + 1) \cdot 1 &= \text{Entartungsgrad von p-H}_2 \text{ bzw. o-D}_2 \\ (2I + 1)(I + 1) &= \text{Entartungsgrad von o-H}_2 \text{ bzw. p-D}_2 \end{aligned}$$

Der dritte Term in Gl. (4.9) für $S_{\text{fest,Kern}}$ ist die Mischungsentropie von para- und ortho-Molekülen im festen Zustand. Wenn wir von der Stirling'schen Formel $\ln n! = n \cdot \ln n - n$ Gebrauch machen, ergibt sich:

$$S_{\text{fest,Kern}} = \frac{I}{2I + 1} \cdot R \cdot \ln [(2I + 1) \cdot I] + \frac{I + 1}{2I + 1} \cdot R \cdot \ln [(2I + 1)(I + 1)] - R \frac{I}{2I + 1} \ln \left(\frac{I}{2I + 1} \right) - R \frac{I + 1}{2I + 1} \ln \left(\frac{I + 1}{2I + 1} \right)$$

4. Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Fasst man die Terme zusammen, so folgt als Resultat:

$$S_{0,\text{Kern}} = 2 \cdot R \cdot \ln(2I + 1)$$

Das ist dasselbe Ergebnis wie für $S_{\text{gas,Kern}}$. Damit ergibt sich als konventionelle Nullpunktsentropie unter Berücksichtigung der Kernspins:

$$S_{\text{gas,spekt}} - S_{\text{kalor}} = S_{0,\text{Kern}} - S_{\text{gas,Kern}} = 0$$

Es kompensieren sich also offensichtlich die Kernspinanteile der Entropie des Festkörpers bei $T = 0$ und im idealen Gas bei hohen Temperaturen. Man sollte also meinen, dass der Kernspin in der statistischen Thermodynamik keine Rolle spielt und eine Nullpunktsentropie nicht messbar ist, obwohl sie existiert, denn es gilt ja, da sich das $\text{para} \rightleftharpoons \text{ortho}$ -Gleichgewicht nicht einstellt, $S_{\text{fest,Kern}} = 2R \ln(2I + 1)$ für $T \rightarrow 0$! Diese Überlegung ist jedoch im Fall von H_2 und D_2 nicht korrekt, da sie unvollständig ist. Im Fall des ortho- H_2 befindet sich ja das Molekül im niedrigsten Rotationszustand, der zur Rotationsquantenzahl $J = 1$ und nicht $J = 0$ gehört, d. h., die Entartung beträgt $(2I + 1)(I + 1) \cdot (2J + 1)$ mit $J = 1$. Dasselbe gilt auch für para- D_2 .

Damit ergibt sich die Bilanz $S_{0,\text{Kern}} - S_{\text{gas,Kern}}$ nicht Null, sondern es gilt für H_2 mit $I = 1/2$ und $J = 1$:

$$\frac{I + 1}{2I + 1} \cdot R \cdot \ln(2J + 1) = \frac{3}{4}R \ln 3 = S_{0,\text{Kern}} - S_{\text{gas,Kern}} = S_{\text{gas,spekt}} - S_{\text{kalor}} \quad (4.10)$$

und für D_2 mit $I = 1$ und $J = 1$:

$$\frac{I}{2I + 1} \cdot R \cdot \ln(2J + 1) = \frac{3}{4}R \ln 3 = S_{0,\text{Kern}} - S_{\text{gas,Kern}} = S_{\text{gas,spekt}} - S_{\text{kalor}} \quad (4.11)$$

in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten (s. Tab. 4.2).

Dieses Ergebnis setzt allerdings voraus, dass die H_2 - bzw. D_2 -Moleküle auch bei tiefsten Temperaturen noch frei rotieren können. Das könnte durch den quantenmechanischen Tunneleffekt des behinderten Rotators ermöglicht werden, da H_2 bzw. D_2 sehr kleine Trägheitsmomente besitzen. Ein Blick auf Tabelle 4.1 zeigt, dass Moleküle wie H_2C_2 oder N_2 offensichtlich keine konventionelle Nullpunktsentropie besitzen, obwohl auch hier para- und ortho-Kernspinisomerie im Nichtgleichgewicht vorliegt. Wie ist das quantitativ zu erklären? Der Unterschied von H_2C_2 oder N_2 zu H_2 bzw. D_2 liegt darin, dass diese Moleküle bei tiefen Temperaturen **keine** freie Rotationsbewegung durchführen, sondern nur noch Torsionsschwingungen. Für Schwingungen ist kein Austausch der H-Atome bei H_2C_2 oder der N-Atome bei N_2 möglich, so dass hier in der Tat für die Differenz $S_{\text{fest},T \rightarrow 0} - S_{\text{gas}} = S_{\text{spekt}} - S_{\text{kalor}} = 0$ herauskommt und damit die Berücksichtigung der Kernspinzustände im festen Zustand und im Gaszustand zur Kompensation der Entropie führt (s. Übungsaufgabe 4.5). Die Situation ist also ähnlich wie bei den Mischungsentropien von Isotopen. Obwohl sich offensichtlich H_2C_2 , N_2 u. a. Moleküle **nicht** im thermodynamischen Gleichgewichtszustand bei 0 K befinden, wird keine konventionelle Nullpunktsentropie beobachtet. Das ist zunächst unbefriedigend, da die Situation eine Gültigkeit des 3. Hauptsatzes vortäuscht, die gar nicht vorliegt. Es ist daher sinnvoll, eine „wahre Nullpunktsentropie“ zu definieren, die deutlich macht, wo tatsächlich eine Abweichung vom 3. Hauptsatz vorliegt und wo nicht. Das wird im folgenden Abschnitt gezeigt.

4.5. Definition einer „wahren Nullpunktsentropie“

Wir haben in den beiden vorangehenden Abschnitten gesehen, dass es aufgrund kinetischer Hemmungen am absoluten Nullpunkt der Temperatur bei reinen Stoffen zur Nichtgleichgewichtseinstellung folgender Prozesse kommen kann:

- Desorientierung nicht kugelsymmetrischer Moleküle wie CO, N₂O, H₂O mit der Folge des Auftretens einer „Nullpunktsentropie“ $S_{0,\text{desor}}$,
- statistische Durchmischung von isotopen Molekülen, wie z. B. der 2 Isotope von HCl: H³⁵Cl + H³⁷Cl mit der Folge einer Mischungsentropie $S_{0,\text{mix}}$,
- Vorliegen von Kernspinnisomerie von para- und ortho-Molekülen. Das gilt für viele 2-atomige Moleküle (H₂, D₂) aber auch mehratomige mit der Folge einer Kernspinentropie $S_{0,\text{Kern}}$.

Die Gültigkeit des 3. Hauptsatzes verlangt als notwendige (nicht hinreichende) Bedingung die Gültigkeit folgender Bilanz:

$$S_{\text{gas,spekt}} + S_{\text{gas,Kern}} + S_{\text{gas,mix}} - S_{\text{kalor}} - S_{0,\text{desor}} - S_{0,\text{mix}} - S_{0,\text{Kern}} = 0$$

wobei für S_{kalor} gilt:

$$S_{\text{kalor}} = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT + \sum_i \frac{\Delta H_i}{T_i}$$

ΔH_i und T_i sind die entsprechenden Phasenumwandlungsenthalpien bzw. Phasenumwandlungstemperaturen.

Die „konventionelle Nullpunktsentropie“ $\Delta S_{0,\text{konv}}$ ist folgendermaßen definiert:

$$\Delta S_{0,\text{konv}} = S_{\text{gas,spekt}} - S_{\text{kalor}} = S_{0,\text{desor}} + S_{0,\text{mix}} + S_{0,\text{Kern}} - S_{\text{gas,Kern}} - S_{\text{gas,mix}}$$

Sind die Beiträge auf der rechten Gleichungsseite **einzelgleich Null**, ist der 3. Hauptsatz erfüllt. Ist die rechte Gleichungsseite gleich Null, aber die einzelnen Beiträge teilweise nicht, d. h. also, kompensieren sich einzelne Beiträge jeweils auf der rechten Seite, ist die konventionelle Nullpunktsentropie zwar Null, aber der 3. Hauptsatz ist trotzdem nicht erfüllt. Eine große Zahl von einfachen Molekülen gehört zu dieser Klasse, z. B. N₂, H₂C₂, F₂, Cl₂ u. a. Es ist daher sinnvoll, eine „wahre Nullpunktsentropie“ $\Delta S_{0,\text{wahr}}$ einzuführen durch folgende Definition:

$$\Delta S_{0,\text{wahr}} = S_{\text{gas,spekt}} + S_{\text{gas,Kern}} + S_{\text{gas,mix}} - S_{\text{kalor}} = S_{0,\text{Kern}} + S_{0,\text{desor}} + S_{0,\text{mix}}$$

Hier ist der 3. Hauptsatz erfüllt, wenn $S_{0,\text{Kern}}$, $S_{0,\text{desor}}$ und $S_{0,\text{mix}}$ einzeln gleich Null sind.

Wir wollen am Beispiel von H₂, D₂, N₂, F₂, Cl₂, H₂C₂, CO₂ und dem nichtlinearen Molekül H₂O $\Delta S_{0,\text{konv}}$ mit $\Delta S_{0,\text{wahr}}$ vergleichen. Bei H₂O handelt es sich nur um die Drehung um 180°, bei der die 2 H-Atome ausgetauscht werden. Man sieht an diesen 8 Beispielen in Tabelle 4.3, dass nur bei CO₂ der 3. Hauptsatz wirklich erfüllt ist. Dabei spielen Anteile zu $S_{0,\text{mix}}$, die

4. Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik

von Isotopenmischungen herrühren, keine Rolle, da nur isotoopenreine Beispiele ausgewählt wurden. $S_{0,\text{mix}}$ in Tabelle 4.3 rührt nur von Mischungsentropien der ortho- und para-Moleküle her.

Tabelle 4.3: „konventionelle“ und „wahre Nullpunktsentropien“

	I	$S_{0,\text{Kern}}$	$S_{0,\text{desor}}$	$S_{0,\text{mix}}$	$\Delta S_{0,\text{wahr}}$	$\Delta S_{0,\text{konv}}$
H_2	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}R \ln 3$	0	$2R \ln 2$	$\frac{3}{4}R \ln 3 + 2R \ln 2$	$\frac{3}{4}R \ln 3$
D_2	1	$\frac{1}{3}R \ln 3$	0	$2R \ln 3$	$\frac{1}{3}R \ln 3 + 2R \ln 3$	$\frac{1}{3}R \ln 3$
$^{14}\text{N}_2$	1	0	0	$2R \ln 2$	$2R \ln 2$	0
$^{19}\text{F}_2$	$\frac{1}{2}$	0	0	$2R \ln 2$	$2R \ln 2$	0
$^{35}\text{Cl}_2$	$\frac{3}{2}$	0	0	$2R \ln 4$	$2R \ln 4$	0
$\text{H}_2^{12}\text{C}_2$	$\frac{1}{2}$	0	0	$2R \ln 2$	$2R \ln 2$	0
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	0	0	0	0	0	0
H_2^{16}O	$\frac{1}{2}$	0	$R \ln(3/2)$	$2R \ln 2$	$R \ln(3/2) + 2R \ln 2$	$R \ln(3/2)$

Es bleibt noch hinzuzufügen, dass bei extrem tiefen Temperaturen, die einer C_p -Messung meistens nicht zugänglich sind, sich die sehr schwachen intermolekularen Wechselwirkungen der Kernspins bemerkbar machen, die zu einer Orientierung der Spins führen können und auf diese Weise den Anteil $S_{0,\text{mix}}$ möglicherweise zum Verschwinden bringt, so dass in diesem Fall die konventionelle Definition der Nullpunktsentropie $\Delta S_{0,\text{konv}}$ wieder ihre physikalische Rechtfertigung erhält.

Im Fall von Isotopenmischungen sagen quantentheoretische Berechnungen voraus, dass es im thermodynamischen Gleichgewicht bei 0 K zu einer vollständigen Entmischung von isotoopen Molekülen kommen sollte, die in der Regel wegen der kinetischen Hemmungen nicht beobachtet werden kann mit Ausnahme des Systems $^4\text{He} + ^3\text{He}$, dass bei 0 K flüssig ist.

4.6. Gelöste Übungsaufgaben

*4.1 Konventionelle Nullpunktsentropie von CH₃D

Für CH₃D wurde eine konventionelle „Nullpunktsentropie“ von 11,5 [J · mol⁻¹ · K⁻¹] gemessen, für CH₄ und CD₄ wurde dagegen keine konventionelle „Nullpunktsentropie“ festgestellt. Erklären Sie diesen Befund durch rechnerische Überlegungen.

Lösung:

CH₃D kann 4 unterschiedliche Positionen auf seinem Festgitterplatz einnehmen. Also lässt sich schreiben:

$$S_{0,\text{CH}_3\text{D}} = k_B \cdot \ln(4)^N$$

Mit $N = N_L = 6,022 \cdot 10^{23}$ [mol⁻¹] ist $S_{0,\text{CH}_3\text{D}} = R \ln 4 = 11,52$ [J · mol⁻¹ · K⁻¹]. Bei CH₄ und CD₄ gibt es keine unterscheidbaren Positionen. Daher wird auch keine „Nullpunktsentropie“ beobachtet.

*4.2 Welche Werte der Nullpunktsentropien erwarten Sie für para-di-deuterobenzol bzw. meta-di-deuterobenzol?

Lösung:

ZEICHEN EINFÜGEN! kann 3 unterscheidbare Positionen im Schichtgitter annehmen, also gilt $S_0 = R \ln 3 = 9,13$ [J · mol⁻¹ · K⁻¹]

ZEICHEN EINFÜGEN! kann in der Zeichenebene (durch Drehen senkrecht dazu) 3 unterscheidbare Positionen einnehmen. In jeder dieser Position gibt es eine weitere unterscheidbare durch Drehen um eine der D-C-Achsen. Also gilt $S_0 = R \ln(2 \cdot 3) = 14,89$ [J · mol⁻¹ · K⁻¹].

*4.3 Berechnen Sie die molare „Nullpunktsentropie“ von BCl₃, indem Sie BCl₃ als Isotopengemisch entsprechend Aufgabe 1.9 auffassen und zusätzlich mögliche unterscheidbare molekulare Orientierungen der Isotope auf ihren Kristallgitterplätzen mitberücksichtigen.

Lösung:

Die „Nullpunktsentropie“ S_0 ergibt sich als Mischungsentropie (s. Gl. (4.8)) der Isotope plus dem jeweiligen Orientierungsanteil mit g_i unterscheidbaren Orientierungen pro Isotop i :

$$S_0 = -R \sum x_i \ln x_i + R \sum x_i \ln g_i = -R \sum x_i \ln(x_i/g_i)$$

Für BCl₃ ergibt sich folgendes Schema:

4. Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik

Isotop	g_i	$-x_i \ln(x_i/g_i)$	
$^{10}\text{B } ^{37}\text{Cl}_3$	1	$-0,0027 \cdot \ln 0,0027$	= 0,01597
$^{11}\text{B } ^{37}\text{Cl}_3$	1	$-0,0108 \cdot \ln 0,0108$	= 0,04890
$^{10}\text{B } ^{35}\text{Cl } ^{37}\text{Cl}_2$	3	$-0,0263 \cdot \ln(0,0263/3)$	= 0,12458
$^{10}\text{B } ^{35}\text{Cl}_2 ^{37}\text{Cl}$	3	$-0,0832 \cdot \ln(0,0832/3)$	= 0,29828
$^{10}\text{B } ^{35}\text{Cl}_3$	1	$-0,0878 \cdot \ln 0,0878$	= 0,21359
$^{11}\text{B } ^{35}\text{Cl } ^{37}\text{Cl}_2$	3	$-0,1052 \cdot \ln(0,1052/3)$	= 0,35247
$^{11}\text{B } ^{35}\text{Cl}_2 ^{37}\text{Cl}$	3	$-0,3328 \cdot \ln(0,3328/3)$	= 0,73176
$^{11}\text{B } ^{35}\text{Cl}_3$	1	$-0,3512 \cdot \ln(0,3512)$	= 0,36750
		$-\sum x_i \ln(x_i/g_i)$	= 2,15305

Daraus folgt:

$$S_0 = R \cdot 2,15305 = 17,9015 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

5.1. Darstellung der Methode

Bisher hatten wir die kanonische Zustandssumme als Summe über Exponentialterme erhalten, die die diskreten, quantisierten Energieniveaus $E_i (i = 0, 1, \dots, \infty)$ des betrachteten makroskopischen Systems enthalten.

Wir wollen jetzt die Berechnung der kanonischen Zustandssumme nochmals vom Standpunkt der klassischen Mechanik aus betrachten (s. Anhang A.6).

Ein System bestehend aus N Molekülen hat die Gesamtenergie E , die aus Translationsenergie, Rotationsenergie und potentieller Energie der Moleküle bestehen soll, andere Energieformen wie Schwingungsenergie wollen wir später berücksichtigen.

Dann gilt für die Gesamtenergie E :

$$E = T + R + W$$

wobei T hier die Translationsenergie, R die Rotationsenergie und W die potentielle Energie aller Moleküle bedeuten. Wenn wir die sog. verallgemeinerten Impulskoordinaten und Ortskoordinaten der Moleküle verwenden, ist in dieser Formulierung die Gesamtenergie E gleich der Hamiltonfunktion des Systems (s. Anhang A.7).

Die Translationsenergie des Systems hängt nur von den linearen Impulsen $\vec{p}_i = (p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i}) = m_i \vec{v}_i$ der einzelnen Moleküle ab. Sie lautet:

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i (v_{x_i}^2 + v_{y_i}^2 + v_{z_i}^2) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)$$

Die Rotationsenergie hängt von den Drehimpulskoordinaten p_{ϑ_i} und p_{φ_i} ab, deren Zusammenhang mit der Rotationsenergie für 2-atomige Moleküle sich anschaulich folgendermaßen ableiten lässt. Wir betrachten in Abb. 5.1 die Bewegung des Massenpunktes $\tilde{\mu}_{\text{red}}$ (reduzierte Masse) im Abstand r auf der Oberfläche einer Kugel vom Radius r . Die kinetische Energie dieser Rotationsbewegung lautet:

$$\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{\text{red}} (v_{\varphi}^2 + v_{\vartheta}^2)$$

wobei v_{φ} und v_{ϑ} die senkrecht aufeinander stehenden Komponenten der Geschwindigkeit v von $\tilde{\mu}_{\text{red}}$ auf der Kugeloberfläche bedeuten. Aus Abb. 5.1 geht hervor, dass gilt:

$$v_{\varphi}^2 = r^2 \sin^2 \vartheta \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2$$

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

und

$$v_{\vartheta}^2 = r^2 \cdot \left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)^2$$

wenn $(d\varphi/dt)$ und $(d\vartheta/dt)$ die Winkelgeschwindigkeiten sind.

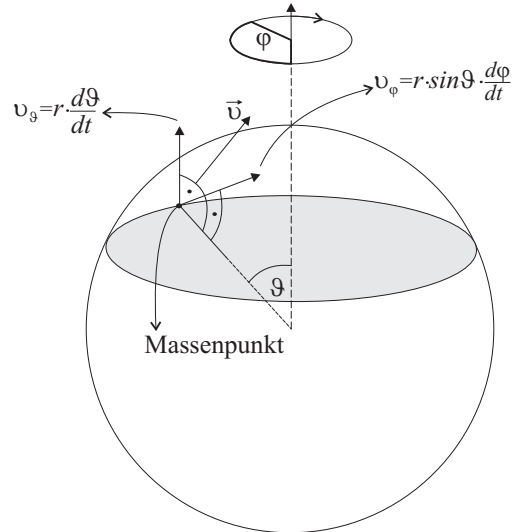


Abbildung 5.1.: Ersatzbild zur Rotation eines 2-atomigen Moleküls: Bewegung eines Massenpunktes der Masse $\tilde{\mu}_{\text{red}}$ auf einer Kugeloberfläche

Die Drehimpulse p_{ϑ} und p_{φ} lauten:

$$p_{\vartheta} = \tilde{\mu}_{\text{red}} \cdot r \cdot v_{\vartheta} = \tilde{\mu}_{\text{red}} \cdot r^2 \cdot \left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)$$

$$p_{\varphi} = \tilde{\mu}_{\text{red}} \cdot (r \sin \vartheta) \cdot v_{\varphi} = \tilde{\mu}_{\text{red}} \cdot r^2 \cdot \sin^2 \vartheta \cdot \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)$$

Damit erhält man für die Rotationsenergie des zweiatomigen Moleküls:

$$\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{\text{red}} (v_{\varphi}^2 + v_{\vartheta}^2) = \frac{1}{2 \tilde{\mu}_{\text{red}} r^2} \left(\frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \vartheta} + p_{\vartheta}^2 \right) = \frac{1}{2I} \left(\frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \vartheta} + p_{\vartheta}^2 \right)$$

wobei $I = \tilde{\mu}_{\text{red}} \cdot r^2$ das Trägheitsmoment des Moleküls ist.

Die Gesamtenergie E , d. h. die Hamiltonfunktion H für das ganze System von N zweiatomigen Molekülen, lautet:

$$E = H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2I_i} \left(\frac{p_{\varphi_i}^2}{\sin^2 \vartheta_i} + p_{\vartheta_i}^2 \right) + W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_N, \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) \quad (5.1)$$

Die potentielle Gesamtenergie des Systems W hängt also ab von allen Lagekoordinaten, d. h. Ortsvektoren der Molekülschwerpunkte \vec{r}_1 bis \vec{r}_N sowie von den Orientierungen der Moleküle im Raum, d. h. den Winkelkoordinaten (ϑ_1, φ_1) bis (ϑ_N, φ_N) . W kann sowohl die potentielle, zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie beinhalten, die von den Molekülabständen $(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ und den relativen Orientierungen $(\vartheta_i, \vartheta_j, \varphi_i - \varphi_j)$ aller möglichen Molekülpaare (i, j) abhängt, als auch die potentielle Energie der Moleküle am Ort \vec{r}_i und ihrer Orientierung im Raum (ϑ_i, φ_i) in einem äußeren Kraftfeld (z. B. Gravitationsfeld, elektrisches Feld, magnetisches Feld).

Wenn wir für dieses System die kanonische Zustandssumme bilden wollen, so wird diese automatisch als Integral geschrieben werden müssen, da die möglichen Energiewerte des Systems in der klassischen Betrachtungsweise „unendlich dicht“ beieinander liegen. Es gilt also der Ansatz:

$$Z = C \cdot \int \dots \int e^{-H(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)/k_B T} d\vec{p}_1 \cdot d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \cdot d\vec{q}_1 \cdot d\vec{q}_2 \dots d\vec{q}_N \quad (5.2)$$

wobei in \vec{p}_i alle Impulskoordinaten (linearer Impuls und Drehimpuls) und in \vec{q}_i alle Ortskoordinaten (Lagekoordinaten und Winkel) des Moleküls i zusammengefasst sind und $d\vec{p}_i$ bzw. $d\vec{q}_i$ die Volumenelemente im \vec{p}_i -Raum bzw. im \vec{q}_i -Raum bedeuten. Die Frage ist nun: Welchen Wert hat die Proportionalitätskonstante C ? Sie muss ganz offensichtlich so gewählt werden, dass Gl. (5.2) mit der „Integralnäherung“ der korrekten Zustandssumme identisch wird, die die quantenmechanischen Energieeigenwerte des Systems enthält. Wir setzen H aus Gl. (5.1) in Gl. (5.2) ein und erhalten:

$$\begin{aligned} Z = C \cdot & \left[\prod_i \int_{x_i=0}^{\infty} e^{-p_{x_i}^2/(2m_i k_B T)} \cdot \int_{y_i=0}^{\infty} e^{-p_{y_i}^2/(2m_i k_B T)} \cdot \int_{z_i=0}^{\infty} e^{-p_{z_i}^2/(2m_i k_B T)} dp_{x_i} \cdot dp_{y_i} \cdot dp_{z_i} \right. \\ & \left. \int_{p_{\varphi_i}=0}^{\infty} \int_{p_{\vartheta_i}=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{p_{\varphi_i}^2 / \sin^2 \vartheta_i + p_{\vartheta_i}^2}{2I_i \cdot k_B \cdot T} \right] dp_{\varphi_i} \cdot dp_{\vartheta_i} \right] \\ & \cdot \int_{\vec{r}_1=0}^V \dots \int_{\vec{r}_N=0}^V \int_{\varphi_1=0}^{2\pi} \int_{\vartheta_1=0}^{\pi} \dots \int_{\varphi_N=0}^{2\pi} \int_{\vartheta_N=0}^{\pi} \exp \left[-W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vartheta_1, \varphi_1, \dots, \vartheta_N, \varphi_N) / k_B \cdot T \right] \\ & d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\vartheta_1 d\varphi_1 \dots d\vartheta_N d\varphi_N \end{aligned}$$

mit $d\vec{r}_i = dx_i dy_i dz_i$. V ist das Systemvolumen.

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

Nach Ausführung der Integration über die verallgemeinerten Impulse ergibt sich:

$$Z = C \cdot \prod_i \left[(2\pi m_i k_B \cdot T)^{3/2} \cdot (2\pi I_i k_B \cdot T) \right] \cdot \int_{\varphi_1=0}^{2\pi} \int_{\vartheta_1=0}^{\pi} \dots \int_{\varphi_N=0}^{2\pi} \int_{\vartheta_N=0}^{\pi} \int_{\vec{r}_1=0}^V \dots \int_{\vec{r}_N=0}^V \exp \left[-W(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vartheta_1, \varphi_1, \dots, \vartheta_N, \varphi_N) / k_B \cdot T \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \cdot \sin \vartheta_1 \cdot d\vartheta_1 d\varphi_1 \dots \sin \vartheta_N \cdot d\vartheta_N \cdot d\varphi_N$$

Um die Konstante C zu bestimmen, betrachten wir den Grenzfall des idealen (reinen) Gases, für den $W = 0$ ist. Dort erhält man, wenn alle $m_i = m$ und alle $I_i = I$ sind ($i = 1, 2, \dots, N$):

$$Z = C \cdot \left[(2\pi m k_B \cdot T)^{3/2} \cdot (2\pi I k_B \cdot T)^{3/2} \right]^N \cdot V^N \cdot (2\pi)^N \cdot \left[\int_0^{\pi} \sin \vartheta \cdot d\vartheta \right]^N$$

Nun gilt:

$$\int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta = - \int_1^{-1} d \cos \vartheta = \cos \vartheta \Big|_{-1}^1 = 2$$

Also erhält man:

$$Z = C (2\pi m k_B T)^{3/2N} \cdot (8\pi^2 I k_B T)^N \cdot V^N \quad (5.3)$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit der „Integralnäherung“ der quantenmechanisch ermittelten Zustandssumme (s. Gl. (2.31) und (2.33))

$$Z = \frac{1}{N!} q_{\text{trans}}^N \cdot q_{\text{rot,linear}}^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2N} \cdot \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \right)^N \cdot V^N$$

so ergibt der Vergleich mit Gl. (5.3):

$$C = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{h} \right)^{5N} \quad (5.4)$$

Wir stellen also fest, dass neben dem Faktor $1/N!$, der die Nichtunterscheidbarkeit der Moleküle im idealen Gas berücksichtigt, in Gl. (5.2) geschrieben werden muss:

$$\boxed{\frac{d\vec{p}_i \cdot d\vec{q}_i}{h^5} \quad \text{statt} \quad d\vec{p}_i d\vec{q}_i} \quad (5.5)$$

Das gilt für jedes Paar von verallgemeinerten Impuls- und Ortskoordinaten, damit Gl. (5.4) erfüllt ist.

Nun kann aber das Produkt der beiden differentiellen Größen ($d\vec{p}_i \cdot d\vec{q}_i$) nicht beliebig klein sein kann, vielmehr gilt:

$$d\vec{p}_i d\vec{q}_i \cong h^5 > 0 \quad \text{bzw.} \quad dp_{x_i} dx_i = dp_{y_i} dy_i = dp_{z_i} dz_i = h > 0$$

Das ist nichts anderes als die **Heisenberg'sche Unschärferelation**, die ja besagt, dass Ort und Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig beliebig genau bestimmbar sind (s. Vorlesung: „Quantenchemie“). Es ist also die Heisenberg'sche Unschärferelation, die bei der Berechnung der kanonischen Zustandssumme nach der klassischen Mechanik dafür sorgt, dass der Faktor C eine endliche, festlegbare Größe wird. Daher stammt der Ausdruck „**quasiklassische Methode**“.

Wir wenden diese Methode jetzt an, um in der kanonischen Zustandssumme auch noch die Normalschwingungen eines Moleküls zu berücksichtigen. Nach der klassischen Mechanik gilt für die Energie einer Normalschwingung i (s. auch Anhang A.10):

$$E_{\text{Sch}} = H_{\text{Sch}} = \frac{1}{2\tilde{\mu}_{\text{red},i}} p_i^2 + \frac{1}{2} f_{q_i} (q_i - q_{i0})^2$$

f_{q_i} ist die Kraftkonstante für die Normalkoordinate q_i , q_{i0} ist der Normalkoordinatenwert in der Ruhelage, p_i ist der entsprechende Impuls und $\tilde{\mu}_i$ die schwingende reduzierte Masse.

Für die quasiklassische molekulare Zustandssumme dieser Normalschwingung gilt:

$$\begin{aligned} q_{i,\text{Schw}} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{p_i^2}{2\tilde{\mu}_i k_B \cdot T} - \frac{f_{q_i}}{2} \frac{(q_i - q_{i0})^2}{k_B \cdot T} \right] \cdot \frac{dp_i dq_i}{h} \\ &= \left(\frac{2\pi \tilde{\mu}_i \cdot k_B \cdot T}{h} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{2\pi k_B \cdot T}{f_{q_i} \cdot h} \right)^{1/2} = \frac{1}{h} \cdot \frac{k_B \cdot T}{\nu_i} \end{aligned}$$

wobei ν_i die Schwingungsfrequenz ist mit:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_{q_i}}{\tilde{\mu}_i}}$$

Wenn wir die Schwingungstemperatur $\Theta_{\text{Schw},i} = h \cdot \nu_i / k_B$ einführen, ergibt sich:

$$q_{i,\text{Schw}} = \frac{T}{\Theta_{\text{Schw},i}} \tag{5.6}$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit dem Grenzwert des Ausdruckes von Gl. (2.32), für $T \rightarrow \infty$.

Wir fassen das Ergebnis der quasiklassischen Methode folgendermaßen zusammen. Die quasiklassische Methode liefert die korrekte kanonische Zustandssumme Z für den Grenzfall

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

$T \rightarrow \infty$. Sie berücksichtigt darüber hinaus den allgemeinen Fall, dass das System kein ideales Gas ist, indem sie die **potentielle Energie W des Systems** enthält, die von den zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Moleküle herrührt, die aber ebenso auch die **potentielle Energie W des Systems in möglichen äußeren Kraftfeldern** bedeuten kann. Die Korrekturen für die Nichtunterscheidbarkeit der Moleküle (Faktor $1/N!$) sowie für die Symmetrieeigenschaften der Moleküle (Faktor $1/\sigma$) müssen zusätzlich eingefügt werden. Es gilt also für einen reinen Stoff, der N Moleküle enthält mit \bar{N} Atomen pro Molekül:

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{quasikl}} = & \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \cdot \left(\frac{2\pi I \cdot k_B \cdot T}{h^2 \cdot \sigma} \right)^N \cdot \prod_{i=1}^{3\bar{N}-6(5)} q_{i,\text{Schw}} \\
 & \cdot \int_{\vec{r}_1=0}^V \dots \int_{\vec{r}_N=0}^V \int_{\varphi_1=0}^{2\pi} \int_{\vartheta_1=0}^{\pi} \dots \int_{\varphi_N=0}^{2\pi} \int_{\vartheta_N=0}^{\pi} \exp \left[-\frac{W(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \varphi_1, \vartheta_1 \dots \varphi_N, \vartheta_N)}{k_B \cdot T} \right] \\
 & \cdot d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N d\varphi_1 \cdot \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \dots d\varphi_N \cdot \sin \vartheta_N \cdot d\vartheta_N
 \end{aligned}
 \tag{5.7}$$

mit $d\vec{r}_i = dx_i \cdot dy_i \cdot dz_i$.

Gl. (5.7) gilt für 2-atomige und lineare mehratomige Moleküle.

Für $q_{i,\text{Schw}}$ gilt zwar Gl. (5.6), jedoch ist in diesem Fall die quasiklassische Methode meistens nicht ausreichend und für $q_{i,\text{Schw}}$ in Gl. (5.7) muss eingesetzt werden (s. Gl. (2.32)):

$$q_{i,\text{Schw}} = \frac{e^{-\Theta_{\text{Schw},i}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{\text{Schw},i}/T}}$$

Für $T \rightarrow \infty$ geht diese Gleichung in Gl. (5.6) über.

Gl. (5.7) stellt also die allgemeine Form der kanonischen Zustandssumme Z für 2-atomige und lineare mehratomige Moleküle dar, die wir für verschiedene ausgewählte Fälle in den folgenden Abschnitten verwenden werden. Wir beschränken uns in Gl. (5.7) auf lineare molekulare Systeme, die der Gl. (5.7) entsprechende Formel für nichtlineare Moleküle lässt sich ebenfalls angeben (s. Anhang.....).

Der für die Anwendung wichtige Vorteil der Methode der quasiklassischen Zustandssummen besteht darin, dass man die potentielle Energie W (näherungsweise) nach der klassischen Mechanik berechnen kann, denn das ist eigentlich in der Quantenmechanik nicht möglich: die Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert nur die Gesamtenergiewerte des Systems, eine Aufspaltung in kinetische „Energieanteile“ und „potentielle Energieanteile“ ist grundsätzlich nicht möglich.

In den folgenden Abschnitten 5.2 bis 5.3 machen wir von der quasiklassischen Methode Gebrauch.

5.2. Polare Gase im elektrischen Feld. Orientierungspolarisierbarkeit und Debye-Gleichung

Wir betrachten ein ideales Gas, das aus Molekülen mit permanenten Dipolen besteht (z. B. HCl, NH₃, CH₃F et cet.). Das Dipolmoment $\vec{\mu}$ eines Moleküls ist definiert als das Produkt des Abstandes \vec{l} der Schwerpunkte von positiver (+q) und negativer Partialladung (-q) mit dem Betrag der Ladung (s. Abb. 5.2):

$$\vec{\mu} = |q| \cdot \vec{l}$$

Das Dipolmoment $\vec{\mu}$ ist also ein Vektor. Seine Einheit ist Ladung mal Abstand, in SI-Einheiten: Coulomb mal Meter [C · m].

Das polare Gas befindet sich zwischen zwei sehr großen Kondensatorplatten, die entgegengesetzt aufgeladen sind (s. Abb. 5.2).

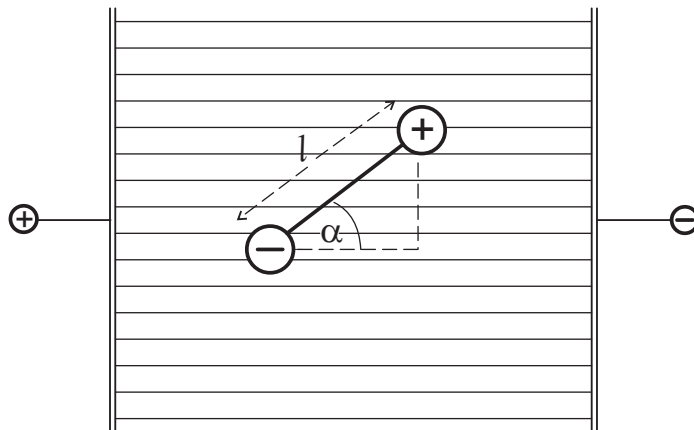


Abbildung 5.2.: Dipolmolekül im homogenen elektrischen Feld

Dadurch wird ein homogenes elektrisches Feld der Feldstärke \vec{E} erzeugt (Einheit von \vec{E} : [Volt · m⁻¹] = [Joule · C⁻¹ · m⁻¹]). Das Dipolmoment $\vec{\mu}$ des Moleküls bildet mit der Richtung der Feldstärke \vec{E} den Winkel ϑ . Wenn man den Dipol durch eine Drehung aus der ursprünglichen Richtung senkrecht zu den Feldlinien ($\vartheta = 90^\circ$) in die Orientierung ϑ bringt, erhält er durch die bei dieser Drehung stattfindenden Ladungsverschiebung im \vec{E} -Feld die potentielle Energie:

$$\varepsilon_{\text{pot}} = -|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| \cdot \cos \vartheta = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} \quad (5.8)$$

Bei $\vartheta = 0^\circ$ verliert der Dipol die maximale potentielle Energie $-|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|$ bei $\vartheta = 180^\circ$ muss dagegen die maximale potentielle Energie $+|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|$ aufgebracht werden. Bei $\vartheta = 90^\circ$ ist die potentielle Energie definitionsgemäß gleich 0.

Wenn wir für den Fall von N polaren Molekülen eines idealen Gases im elektrischen Feld \vec{E} die kanonische Zustandssumme Z in der quasiklassischen Näherung aufstellen wollen, haben

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

wir von Gl. (5.7) auszugehen mit

$$W = W_{(\vartheta_1, \dots, \vartheta_N)} = \varepsilon_{\text{pot}} \cdot N = -N \cdot |\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| \cdot \cos \vartheta$$

Eine Abhängigkeit für W von $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ sowie von $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ fällt fort, da das System ein ideales Gas sein soll und eine Abhängigkeit von den Winkeln φ_i nicht vorliegt, denn für alle möglichen Winkel φ_i bleibt bei $\vartheta_i = \text{const}$ die potentielle Energie eines Moleküls im homogenen elektrischen Feld \vec{E} unverändert. Für Z gilt also nach Gl. (5.7):

$$Z = \frac{1}{N!} q_{\text{trans}}^N \left(\prod_i^{3N-6(5)} q_{\text{Schw},i} \right) \left(\frac{2\pi I k_B T}{\sigma \cdot h^2} \right)^N \int_{\varphi_1=0}^{2\pi} \dots \int_{\varphi_N=0}^{2\pi} d\varphi_1 \dots d\varphi_N \left[\int_0^\pi \exp(+|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| \cdot \cos \vartheta / k_B T) \sin \vartheta d\vartheta \right]^N$$

mit

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$$

Also lautet das Ergebnis:

$$Z = \frac{1}{N!} q_{\text{trans}}^N \left(\prod_i^{3N-6(5)} q_{\text{Schw},i} \right) q_{\text{rot}}^N \left(\frac{1}{2} \right)^N \left[\int_0^\pi \exp(|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| \cdot \cos \vartheta / k_B T) \sin \vartheta d\vartheta \right]^N \quad (5.9)$$

mit

$$q_{\text{rot}} = \left(\frac{8\pi^2 \cdot I \cdot k_B T}{\sigma \cdot h^2} \right)$$

Wir müssen jetzt das in Gl. (5.9) vorkommende Integral lösen. Wegen $d \cos \vartheta / d\vartheta = -\sin \vartheta$ gilt:

$$\int_0^\pi e^{|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| \cdot \cos \vartheta / k_B T} \sin \vartheta d\vartheta = - \int_{x=1}^{x=-1} e^{\frac{|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|}{k_B T} x} dx = \frac{k_B \cdot T}{|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|} \cdot \left(e^{|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| / k_B T} - e^{-|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| / k_B T} \right)$$

mit $\cos \vartheta = x$, $\cos(0) = 1$ und $\cos \pi = -1$.

Wir wenden zunächst den **Boltzmann'schen Verteilungssatz** (s. Abschnitt 2.6) an, um die Zahl der Dipolmoleküle $n(\vartheta) \cdot \vartheta$ zu berechnen, die eine Orientierung zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ zur elektrischen Feldrichtung haben:

$$\frac{n(\vartheta) \cdot d\vartheta}{N_{\text{gesamt}}} = \frac{\exp \left[|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| \cdot \cos \vartheta / (k_B \cdot T) \right] \cdot \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi \exp \left[|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| \cdot \cos \vartheta / (k_B \cdot T) \right] \cdot \sin \vartheta d\vartheta}$$

Jetzt berechnen wir den Mittelwert der Komponente von $\vec{\mu}$ in Feldrichtung:

$$\langle \vec{\mu}_{\vec{E}} \rangle = |\vec{\mu}| \cdot \langle \cos \vartheta \rangle = |\vec{\mu}| \cdot \frac{\int_0^\pi a^{a \cdot \cos \vartheta} \cdot \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta}{\int_0^\pi e^{a \cdot \cos \vartheta} \sin \vartheta \cdot d\vartheta}$$

mit der Abkürzung $a = |\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| / (k_B \cdot T)$.

Setzen wir wieder $\cos \vartheta = x$ und $d \cos \vartheta = dx = -\sin \vartheta \cdot d\vartheta$, so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\langle \vec{\mu}_{\vec{E}} \rangle}{|\vec{\mu}|} &= \frac{\int_{+1}^{-1} e^{ax} x dx}{\int_{+1}^{-1} e^{ax} dx} = \frac{\frac{d}{da} \left[\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx \right]}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx} = \frac{d}{da} \left[\ln \int_{-1}^{+1} e^{ax} dx \right] \\ &= \frac{d}{da} \ln \left(\frac{e^a - e^{-a}}{a} \right) = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = L(a) \end{aligned}$$

$L(a)$ heißt die **Langevin'sche Funktion**. Sie ist graphisch in Abb. 5.3 dargestellt.

Für kleine Werte von $a = |\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}| / (k_B \cdot T)$ erhält man durch Reihenentwicklung der Exponentialfunktionen unter dem Logarithmus für kleine Werte von a :

$$\frac{d}{da} \ln \left(\frac{e^a - e^{-a}}{a} \right) \cong \frac{d}{da} \ln \left(\frac{2a + \frac{1}{3}a^3 \dots}{a} \right) = \frac{d}{da} \ln \left(2 + \frac{1}{3} a^2 \dots \right) = \frac{\frac{2}{3} a}{2 + \frac{1}{3} a^2} \approx \frac{1}{3} a$$

Im vorletzten Ausdruck wurde im Nenner der Term $\frac{1}{3}a^2$ gegen 2 vernachlässigt, so dass die Reihenentwicklung von $L(a)$ bis zu Termen, die linear in a sind, ergibt:

$$L(a) \approx \frac{a}{3} + \dots \quad (a \ll 1)$$

Die Gerade $a/3$ ist in Abb. 5.3 gestrichelt eingezeichnet. Damit erhält man näherungsweise, d. h. für $k_B T \gg |\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|$ als Mittelwert des Dipolmoments in Richtung des elektrischen Feldes.

$$\boxed{\langle \vec{\mu}_{\vec{E}} \rangle \cong \frac{a}{3} |\vec{\mu}| = \frac{|\vec{\mu}|^2}{3 \cdot k_B T} \cdot |\vec{E}|} \quad (5.10)$$

Man nennt $|\vec{\mu}|^2 / (3 \cdot k_B T)$ die **Orientierungspolarisierbarkeit**.

Unter der **Polarisierbarkeit** α eines Moleküls versteht man allgemein den Proportionalitätsfaktor (genauer: Tensor) zwischen Dipolmoment $\vec{\mu}$ und äußerem elektrischen Feld \vec{E} . Haben $\vec{\mu}$ und \vec{E} dieselbe Richtung, lässt sich also schreiben:

$$|\vec{\mu}| = \alpha |\vec{E}| \quad (5.11)$$

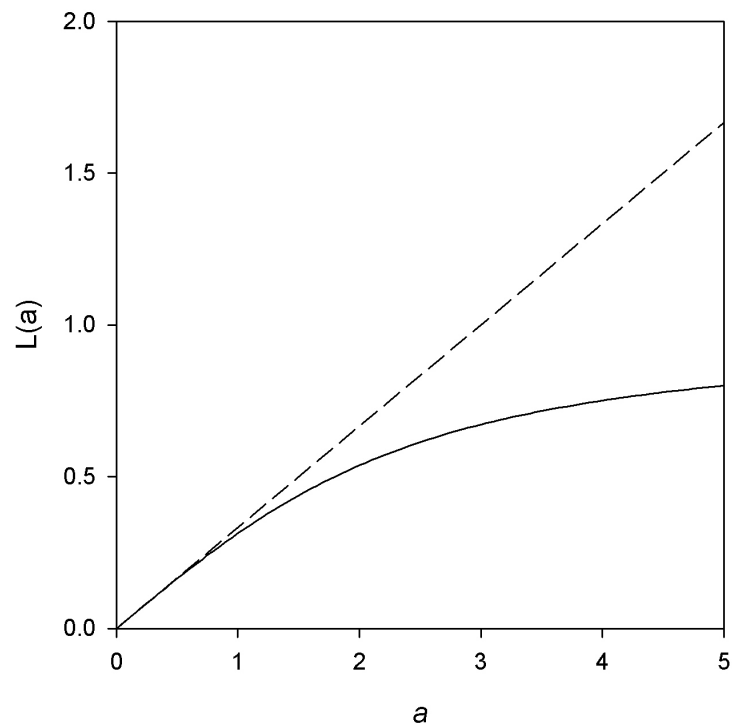


Abbildung 5.3.: Die Langevin'sche Funktion $L(a)$

Alle Moleküle (und Atome) haben eine sog. elektronische Polarisierbarkeit (α_e), die durch eine Verschiebung der negativ geladenen „Elektronenwolke“ gegenüber dem positiv geladenen Kerngerüst der Atome des Moleküls zustande kommt (s. die Illustration in Abb. 5.4).

Bei dipolaren Molekülen addieren sich Orientierungspolarisierbarkeit (s. Gl. (5.10)) und elektronische Polarisierbarkeit (s. Gl. (5.11)), so dass man erhält:

$$\langle \vec{\mu}_{\vec{E}} \rangle = \left(\alpha_e + \frac{|\vec{\mu}|^2}{3k_B \cdot T} \right) \cdot \vec{E}$$

An dieser Stelle ist es angebracht, etwas zur physikalischen Einheit der Polarisierbarkeit zu sagen.

Die SI-Einheit für α_e bzw. $|\vec{\mu}|^2/(3k_B \cdot T)$ ist $[\text{C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}]$. Häufig rechnet man jedoch die Polarisierbarkeit in das sog. **Polarisierbarkeitsvolumen** um. Diese Umrechnung hängt mit der Formulierung des Coulomb'schen Gesetzes zusammen (s. Vorlesung Quantenchemie). Es gilt:

$$1 \left[\frac{\text{C}^2}{\text{m}} \right] = 4\pi \varepsilon_0 [\text{Joule}]$$

Hier ist ε_0 die sog. elektrische Feldkonstante, die folgenden Wert hat:

$$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} [\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$$

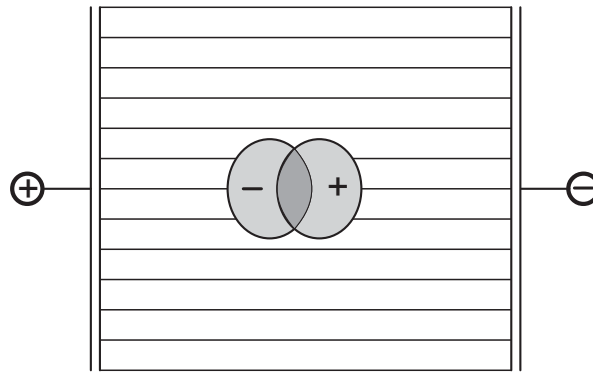


Abbildung 5.4.: Zur elektronischen Polarisierbarkeit

Man definiert nun das Polarisierbarkeitsvolumen α'

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi \varepsilon_0} \left[\frac{\text{C}^2 \cdot \text{m}^2}{\text{J}} \cdot \frac{\text{J} \cdot \text{m}}{\text{C}^2} \right] = \frac{\alpha}{4\pi \varepsilon_0} [\text{m}^3]$$

α' hat also die Dimension eines Volumens. Sowohl α in der Einheit $[\text{C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}]$ wie auch α' in der Einheit $[\text{m}^3]$ sind in Gebrauch.

Die makroskopische Messgröße, die mit der Polarisierbarkeit verknüpft ist, ist die **Dielektrizitätskonstante** ε_R . Sie hängt mit der Polarisierbarkeit für wechselwirkungsfreie Moleküle (ideale Gase) in folgender Weise zusammen (s. Lehrbücher der Elektrostatik):

$$\frac{\varepsilon_R - 1}{\varepsilon_R + 2} \cdot V_{\text{mol}} = \frac{N_L}{3\varepsilon_0} \left(\frac{|\vec{\mu}|^2}{3k_B T} + \alpha_e \right) = \tilde{P} \quad (5.12)$$

\tilde{P} heißt die **Molpolarisation**, V_{mol} ist das molare Volumen des Systems in $[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$. Gl. (5.12) heißt auch **Debye-Gleichung**, wobei $|\vec{\mu}|^2/(3k_B \cdot T)$ und α_e in der Einheit $[\text{C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}]$ einzusetzen sind. Verwendet man statt der Polarisierbarkeit das Polarisierbarkeitsvolumen, so gilt für die Debye-Gleichung die Schreibweise:

$$\tilde{P} = \frac{\varepsilon_R - 1}{\varepsilon_R + 2} \cdot V_{\text{mol}} = N_L \frac{4}{3} \cdot \pi \left(\left[\frac{|\vec{\mu}|^2}{3k_B T} \right]' + \alpha_e' \right) \quad (5.13)$$

wobei $[\frac{|\vec{\mu}|^2}{3k_B \cdot T}]'$ und α_e' jetzt in $[\text{m}^3]$ einzusetzen sind, so dass \tilde{P} sowohl in Gl. (5.12) wie in Gl. (5.13) die Einheit $[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$ hat.

Die Gleichungen (5.12) bzw. (5.13) stellen die Grundlage für die experimentelle Bestimmung von Dipolmomenten in verdünnten Gasen (ideale Gase) oder auch in verdünnten Lösungen polarer Moleküle in unpolaren, inerten Lösemitteln dar. Eine Möglichkeit besteht in der

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

Bestimmung von \tilde{P} aus Messungen von ε_R in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die Auftragung von \tilde{P} gegen $1/T$ ergibt einen linearen Zusammenhang, aus dessen Steigung der Wert von $|\vec{\mu}|$ bestimmt werden kann.

Für ideale Gase lässt sich Gl. (5.12) bzw. (5.13) direkt für Mischungen erweitern:

$$\tilde{P}_{\text{Misch}} = \sum_i \tilde{P}_i x_i$$

wobei \tilde{P}_i die Molpolarisationen der reinen Gase sind und x_i der Molenbruch der Komponente i .

5.3. Gase im Gravitationsfeld und im Zentrifugalfeld

Wir stellen die kanonische Zustandssumme Z für ein ideales Gas auf, das sich im Schwerfeld der Erde befindet. Die potentielle Energie eines Moleküls beträgt in diesem Fall $m \cdot g \cdot h$, wobei m die Molekülmasse in kg, g die Erdbeschleunigung mit $9,811 \text{ [m} \cdot \text{s}^{-2}]$ und h in z -Richtung die Höhe über dem Erdboden in [m] bedeuten. Wir vernachlässigen in dieser Betrachtung die Tatsache, dass g eigentlich nicht unabhängig von der Höhe h ist, ferner lassen wir die Krümmung der Erdoberfläche außer Acht und auch die Rotation der Erde. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich für die Zustandssumme schreiben:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \cdot \tilde{q}_{\text{trans}}^N \cdot q_{\text{Schw}}^N \cdot q_{\text{rot}}^N \cdot \left[\int_0^x \int_0^y \int_0^{z=h} e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \cdot dx dy dz \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \cdot \tilde{q}_{\text{trans}}^N \cdot q_{\text{Schw}}^N \cdot q_{\text{rot}}^N \cdot (x \cdot y)^N \cdot \left[\frac{k_B T}{m \cdot g} \left(1 - e^{-\frac{mg \cdot h}{k_B T}} \right) \right]^N \end{aligned} \quad (5.14)$$

$(x \cdot y)$ ist hier die Erdoberfläche A und $\tilde{q}_{\text{trans}} = (2\pi m k_B T/h^2)^{3/2}$. Lässt man in Gl. (5.14) h gegen ∞ gehen, wird das Volumen des Gases $V = x \cdot y \cdot h$ ebenfalls unendlich groß. Dennoch bleibt die Zustandssumme Z endlich, denn es ergibt sich für $h \rightarrow \infty$:

$$Z = \frac{1}{N!} \cdot \tilde{q}_{\text{trans}}^N \cdot q_{\text{Schw}}^N \cdot q_{\text{rot}}^N \cdot A^N \cdot \left(\frac{k_B \cdot T}{m \cdot g} \right)^N$$

Man kann $(k_B \cdot T)/(m \cdot g)$ als eine mittlere Höhe $\langle h \rangle$ auffassen (**s. Übungsaufgabe**).

Wir wenden jetzt den Boltzmann'schen Verteilungssatz für unabhängige Teilchen nach Gl. (2.53) an, um die Zahl der Moleküle $n(h)$ zu berechnen, die sich in einer Höhe zwischen h und $h + dh$ befinden:

$$\begin{aligned} \frac{n(h) \cdot dh}{N} &= \frac{\tilde{q}_{\text{trans}} \cdot q_{\text{Schw}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot A \cdot e^{-m \cdot g \cdot h / (k_B \cdot T)} \cdot dh}{\tilde{q}_{\text{trans}} \cdot q_{\text{Schw}} \cdot q_{\text{rot}} \cdot A \cdot (k_B \cdot T) / (m \cdot g)} \\ &= \frac{e^{-m \cdot g \cdot h / (k_B \cdot T)}}{(k_B \cdot T) / (m \cdot g)} \cdot dh \end{aligned}$$

Für $h = 0$ gilt:

$$\frac{n(h=0)dh}{N} = \frac{dh}{(k_B \cdot T)/(m \cdot g)}$$

Daraus folgt für das Verhältnis $n(h)/n(h=0)$:

$$\frac{n(h)}{n(h=0)} = e^{-m \cdot g \cdot h / (k_B \cdot T)}$$

Für die Teilchenzahldichte $C(h) = n(h)/A$ und damit für den Druck $p(h) = C(h) \cdot k_B \cdot T$ gilt dann:

$$p(h) = p(h=0) \cdot e^{-\frac{m \cdot g \cdot h}{k_B \cdot T}} \quad (5.15)$$

Das ist die sog. **barometrische Höhenformel** für eine isotherme Atmosphäre mit konstanter Erdbeschleunigung g .^{*} Bei Gasmischungen gilt Gl. (5.15) für jede Komponente i mit $p_i(h)$ als dem Partialdruck von i und m_i als der entsprechenden Molekülmasse. Setzt man näherungsweise für m die mittlere Molmasse der Luft ein, betrachtet man also die Luft als eine quasi-reine Komponente, erhält man damit eine Näherungsformel für die Druckabhängigkeit der Erdatmosphäre von der Höhe h , wenn man $p(h=0) \approx 1$ bar setzt.

Gl. (5.15) ist für Luft ($m_{\text{Luft}} \cdot N_L = 0,029 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei $15^\circ\text{C} = 288,15 \text{ K}$ in Abb. 5.5 dargestellt.

In ähnlicher Weise lässt sich das Verhalten eines idealen Gases bzw. von idealen Gasmischungen in einem Zentrifugalfeld behandeln. Dazu betrachten wir in Abb. 5.6 einen gasgefüllten Zylinder, der sich mit der Winkelgeschwindigkeit $\dot{\omega} = d\omega/dt$ um seine Achse dreht. Die potentielle Energie ε_{pot} eines Gasmoleküls in einem solchen rotierenden System ist

$$\varepsilon_{\text{pot}} = -\frac{1}{2} m \dot{\omega}^2 r^2 \quad (5.16)$$

denn die Zentrifugalkraft, die auf ein Molekül der Masse m in Richtung von r wirkt, ist die Masse multipliziert mit der Zentrifugalbeschleunigung, also $m \cdot (\omega^2 \cdot r)$, und demnach ist der Verlust der potentiellen Energie die Integration der Zentrifugalkraft über r von $r = 0$ bis $r > 0$, was unmittelbar zu Gl. (5.16) führt.

Bei der Bildung der kanonischen Zustandssumme Z verwendet man praktischerweise statt kartesischer Koordinaten Zylinderkoordinaten (s. Abb. 5.6). Die kanonische Zustandssumme Z lautet dann:

$$Z = \frac{1}{N!} \tilde{q}_{\text{trans}}^N \cdot \tilde{q}_{\text{Schw}}^N \cdot \tilde{q}_{\text{rot}}^N \left[\int_{\omega=0}^{2\pi} d\omega \int_{r=0}^R \exp \left[+ \frac{m \cdot \dot{\omega}^2 \cdot r^2}{2k_B \cdot T} \right] \cdot r \cdot dr \int_{l=0}^L dl \right]^N \quad (5.17)$$

^{*}Wenn die Erdbeschleunigung mit der Höhe h über dem Erdboden abnimmt, wie es in der Realität ja der Fall ist, ergibt sich keine endliche Zustandssumme mehr, d. h., eine isotherme Atmosphäre ist thermodynamisch nicht stabil, sie verliert ständig Gasmoleküle in den Weltraum (**s. Übungsaufgabe**). Ferner ist die Erdatmosphäre, wie andere Planetenatmosphären auch, nicht wirklich isotherm, sondern verhält sich weitgehend „adiabatisch“, was zur Folge hat, dass die Temperatur mit der Höhe abnimmt. Gl. (5.15) ist also nur eine Näherungsformel, da bei ihrer Ableitung $g = \text{const}$ und $T = \text{const}$ vorausgesetzt wurde.

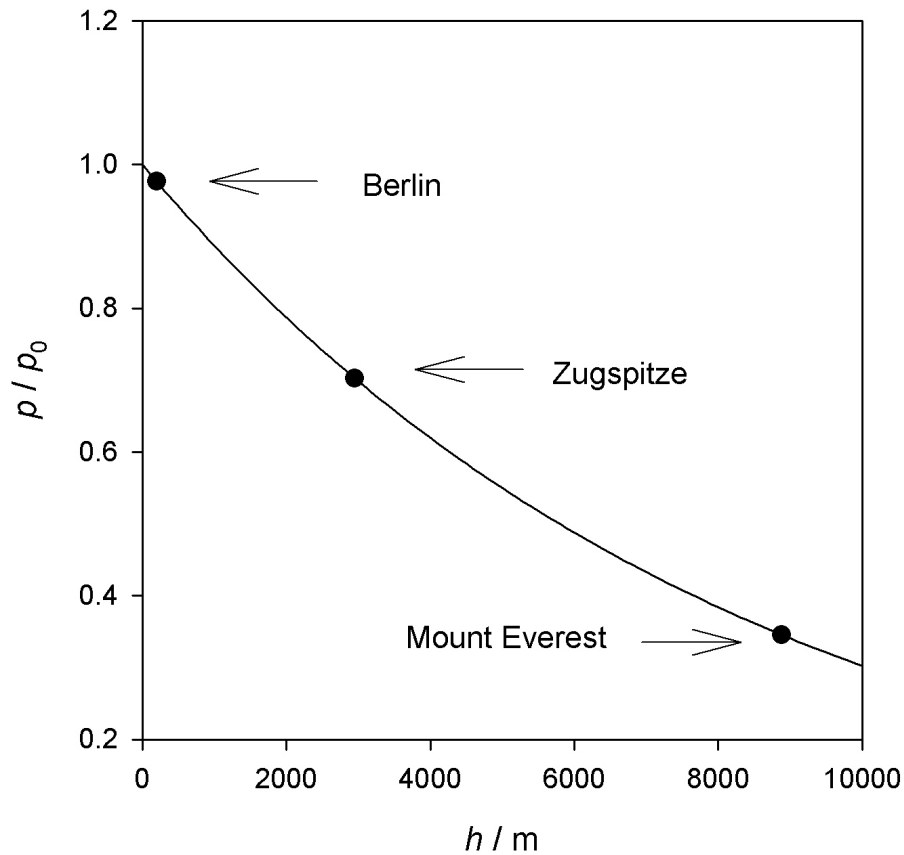


Abbildung 5.5.: Der Luftdruck p als Funktion der Höhe h über dem Erdboden nach der barometrischen Höhenformel bei $T = 288,15\text{K}$

Man beachte: die Integration im ersten Integral von Gl. (5.17) läuft über den Winkel ω (s. Abb. 5.6) von 0 bis 2π , wobei $\dot{\omega} = d\omega/dt$ konstant bleibt.

Wir bestimmen zunächst das zweite Integral über r in Gl. (5.17) mit $a = m \cdot \dot{\omega}^2 / (2k_B \cdot T)$ und verwenden die Substitution $u = a \cdot r^2$ bzw. $du = 2r \cdot dr$:

$$\int_{r=0}^{r=R} \exp[a \cdot r^2] \cdot r \cdot dr = \frac{1}{2a} \int_{u=0}^{u=aR^2} e^u \cdot du = \frac{k_B \cdot T}{m\dot{\omega}^2} \left(\exp\left[\frac{m \cdot \dot{\omega}^2 \cdot R^2}{2k_B \cdot T}\right] - 1 \right)$$

so dass man für Z erhält:

$$Z = \frac{1}{N!} \tilde{q}_{\text{trans}}^N \cdot \tilde{q}_{\text{Schw}}^N \cdot \tilde{q}_{\text{rot}}^N \cdot \left[L \cdot \pi \cdot \frac{2k_B \cdot T}{m \cdot \dot{\omega}^2} \left(\exp\left[\frac{m \cdot \dot{\omega}^2 \cdot R^2}{2k_B \cdot T}\right] - 1 \right) \right]^N \quad (5.18)$$

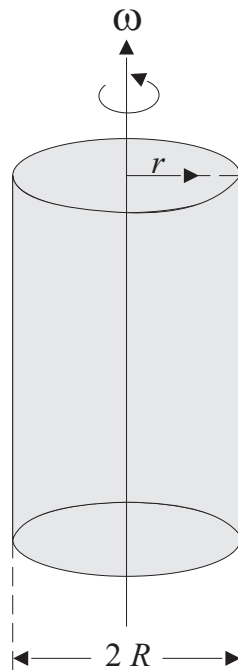


Abbildung 5.6.: Rotierender, gasgefüllter Zylinder

Setzt man $\dot{\omega} = 0$, existiert kein Zentrifugalfeld und der Grenzwert für Z lautet in diesem Fall:

$$Z(\omega = 0) = \frac{1}{N!} \tilde{q}_{\text{trans}}^N \cdot \tilde{q}_{\text{Schw}}^N \cdot \tilde{q}_{\text{rot}}^N \cdot (L \cdot \pi \cdot R^2)^N \quad (5.19)$$

Das folgt direkt aus Gl. (5.17) und ebenso aus Gl. (5.18), wenn man dort den Grenzwert $\lim_{\dot{\omega} \rightarrow 0} Z$ berechnet. Da $L \cdot \pi \cdot R^2$ gleich dem Zylindervolumen V ist, stellt Gl. (5.19) nichts anderes als die bereits bekannte Zustandssumme des idealen Gases im Volumen V ohne den Einfluss äußerer Kraftfelder dar. Ein ganz analoges Ergebnis erhält man im Fall des Gravitationsfeldes, wenn formal die Höhe über dem Erdboden auf einen endlichen Wert h beschränkt bleibt und man in Gl. (5.14) g gegen 0 gehen lässt. Es ergibt sich dann ebenfalls Gl. (5.19) mit dem Volumen $(x \cdot y \cdot h)$ statt $(L \cdot \pi \cdot R^2)$.

Auch für das Zentrifugalfeld wollen wir die Verteilung der Moleküle in Richtung von r , also senkrecht zur Zylinderachse nach dem Boltzmann'schen Verteilungssatz berechnen. Danach gilt für die Zahl der Moleküle in einem Volumenelement zwischen $L \cdot \pi \cdot r^2$ und $L \cdot \pi \cdot r^2 + L \cdot 2\pi r \cdot dr$ im Verhältnis zur Gesamtzahl N der Moleküle:

$$\frac{C(r) \cdot L \cdot 2\pi r \cdot dr}{N} = \frac{\exp\left[\frac{m \cdot \dot{\omega}^2 \cdot r^2}{2k_B \cdot T}\right] L \cdot 2\pi r \cdot dr}{L \cdot \pi \cdot \frac{2k_B \cdot T}{m \cdot \dot{\omega}^2} \left(\exp\left[\frac{m \cdot \dot{\omega}^2 \cdot R^2}{2k_B \cdot T}\right] - 1\right)}$$

wobei $C(r)$ die Molekülzahlkonzentration im Abstand r von der Drehachse bedeutet.

Damit lässt sich berechnen:

$$\frac{C(r)}{C(r=0)} = \exp \left[\frac{m \cdot \omega^2 \cdot r^2}{2k_B \cdot T} \right] \quad (5.20)$$

Die Konzentration der Gasmoleküle nimmt also mit dem Abstand r von der Zylinderachse zu und erreicht bei $r = R$ seinen Maximalwert. Die Zentrifugalkraft wird in Gaszentrifugen zur Trennung von Molekülen nach ihrer Masse verwendet, z. B. bei der Isotopentrennung (s. **Übungsaufgabe**).

5.4. Die Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilung

Die quasi-klassische Methode und der Boltzmann'sche Verteilungssatz erlauben es, in einfacher und direkter Weise die Frage zu beantworten, wie die Geschwindigkeiten bzw. Impulse der Moleküle in einem System von N Molekülen verteilt sind. Dabei müssen wir uns nicht auf ideale Gase beschränken, da nach der Verteilung von Impulskoordinaten gefragt ist und nicht nach der Verteilung von Ortskoordinaten oder von ihnen abhängigen Eigenschaften. Da die Impulskoordinaten in jedem Fall völlig unabhängig von anderen verallgemeinerten Koordinaten, insbesondere den Orts- und Winkelkoordinaten der Moleküle sind, lautet der Boltzmann'sche Verteilungssatz für die linearen Impulskoordinaten $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$:

$$\frac{n(\vec{p}) \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z}{N} = \frac{\exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m \cdot k_B \cdot T} \right] dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z}{\int \int \int \exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m \cdot k_B \cdot T} \right] dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z} \quad (5.21)$$

wobei $n(\vec{p})$ die Zahl der Moleküle bedeutet, die einen Impuls zwischen \vec{p} und $\vec{p} + d\vec{p}$ besitzen mit $d\vec{p} = (dp_x, dp_y, dp_z)$. Die Integration im Nenner von Gl. (5.21) ist für jede Impulskomponente von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken. Der Impuls \vec{p} bzw. die Geschwindigkeit $\vec{v} = \vec{p}/m$ ist ein Vektor. Wir interessieren uns nur für den Betrag des Impulsvektors $|\vec{p}|$ und nicht für seine Richtung im Raum. Um die Verteilungsfunktion für den Impulsbetrag der Moleküle zu erhalten, empfiehlt es sich zunächst, vom kartesischen Koordinatensystem zum Kugelkoordinatensystem überzugehen. Aus Abb. 5.7 lässt sich entnehmen, dass gilt:

$$dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z = |\vec{p}|^2 \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi \cdot d|\vec{p}| \quad (5.22)$$

mit $|\vec{p}|^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$.

Der Übergang von den kartesischen Koordinaten p_x, p_y, p_z zu Kugelkoordinaten $|\vec{p}|, \vartheta$ und φ nach Gl. (5.22) lässt sich auch rein formal mit Hilfe der sog. Funktionaldeterminante erreichen (s. Anhang A.7).

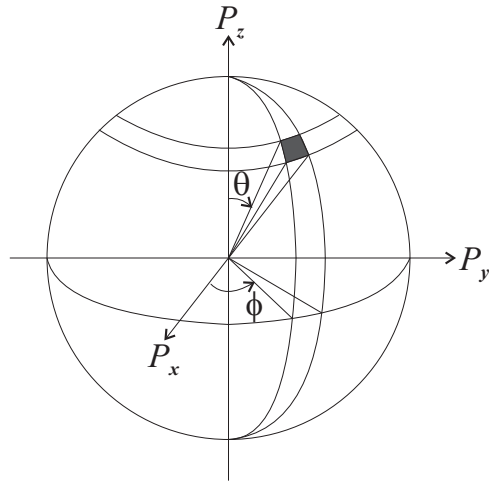


Abbildung 5.7.: Das Kugelkoordinatensystem

Gl. (5.21) lautet also in Kugelkoordinaten folgendermaßen:

$$\frac{n(\vec{p}) \cdot d\vec{p}}{N} = \frac{\exp\left[-\frac{|\vec{p}|^2}{2m \cdot k_B \cdot T}\right] \cdot |\vec{p}|^2 d|\vec{p}| \cdot \sin \vartheta d\vartheta \cdot d\varphi}{\int_{|\vec{p}|=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \exp\left[-\frac{|\vec{p}|^2}{2m \cdot k_B \cdot T}\right] \cdot |\vec{p}|^2 d|\vec{p}| \sin \vartheta d\vartheta \cdot d\varphi} \quad (5.23)$$

Um nun die Verteilungsfunktion für den Impulsbetrag $|\vec{p}| = m \cdot |\vec{v}|$ zu erhalten, muss auf beiden Seiten von Gl. (5.23) im Zähler über die Winkel integriert werden, im Nenner über $d|\vec{p}|$ und die Winkel. Das Resultat ist:

$$\frac{n(|\vec{p}|) \cdot d|\vec{p}|}{N} = \frac{4\pi \cdot \exp\left[-\frac{|\vec{p}|^2}{2m \cdot k_B \cdot T}\right] \cdot |\vec{p}|^2 d|\vec{p}|}{4\pi \cdot (2m \cdot k_B \cdot T)^{3/2} \cdot \frac{1}{4}\pi^{1/2}}$$

wobei wir zur Berechnung der Integrale Gl. (A.8) in Anhang A.3 berücksichtigt haben. Mit $|\vec{p}| = m|\vec{v}|$ folgt dann:

$$\boxed{\frac{n(|\vec{v}|) \cdot d|\vec{v}|}{N} = F(|\vec{v}|) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B \cdot T}\right)^{3/2} \cdot |\vec{v}|^2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{m \cdot |\vec{v}|^2}{k_B \cdot T}} \cdot d|\vec{v}|} \quad (5.24)$$

Das ist die **Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilung**. $F(|\vec{v}|)$ gibt also die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Molekül eine Geschwindigkeit zwischen $|\vec{v}|$ und $|\vec{v}| + d|\vec{v}|$ besitzt bei gegebener Temperatur T .

Abb. 5.8 zeigt Gl. (5.24) für den Fall von N_2 ($m \cdot N_L = 0,028 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei 300 K und 600 K. Bei höheren Temperaturen wird die Kurve flacher und ihr Maximum liegt bei einer höheren Temperatur.

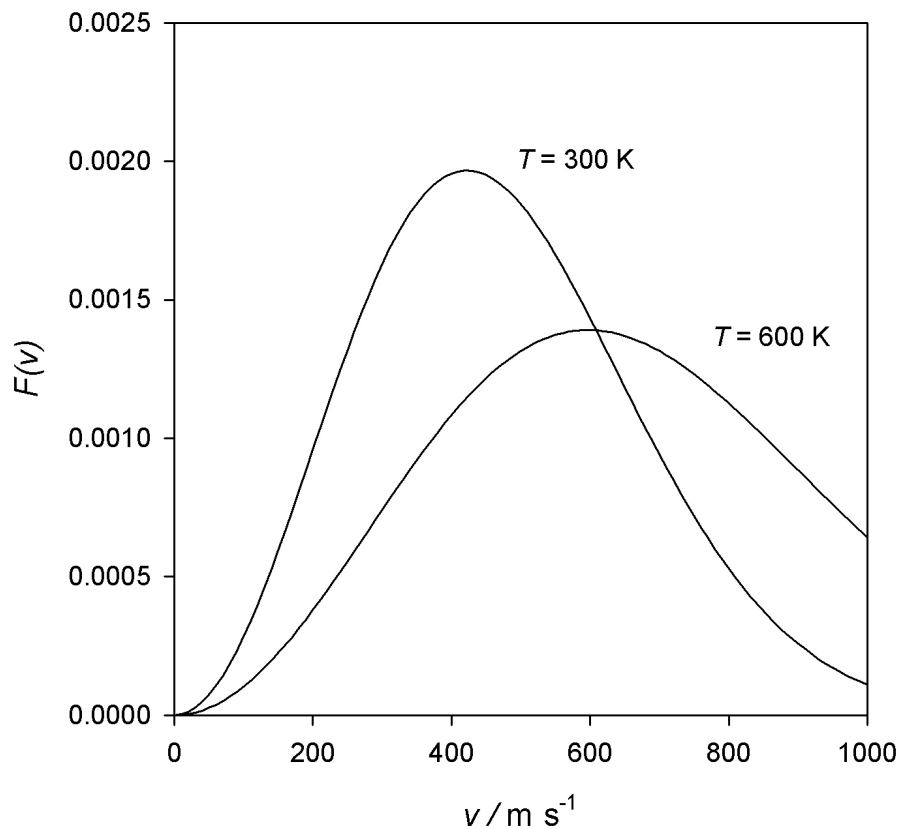


Abbildung 5.8.: Die Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilungsfunktion für N_2 bei 300 K und bei 600 K nach Gl. (5.24).

Gl. (5.24) kann verwendet werden, um wichtige Mittelwerte zu berechnen, z. B. die sog. quadratisch gemittelte Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle^{1/2}$. Wir berechnen zunächst $\langle |\vec{v}|^2 \rangle$:

$$\langle |\vec{v}|^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B \cdot T} \right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty |\vec{v}|^2 \cdot \exp \left[-m|\vec{v}|^2 / (2k_B \cdot T) \right] \cdot |\vec{v}|^2 \cdot d|\vec{v}|$$

Mit Hilfe der Integralformel Gl. (A.8) in Anhang A.3 folgt mit $l = 2$ und $a = m / (2k_B \cdot T)$:

$$\langle |\vec{v}|^2 \rangle = \frac{3k_B \cdot T}{m}$$

bzw.

$$\langle |\vec{v}|^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{3k_B \cdot T}{m}} \quad (5.25)$$

Man kann auch eine linear gemittelte Geschwindigkeit $\langle |\vec{v}| \rangle$ berechnen:

$$\langle |\vec{v}| \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B \cdot T} \right)^{3/2} \cdot \int_0^{\infty} |\vec{v}| \cdot \exp \left[-m|\vec{v}|^2 / (2k_B \cdot T) \right] \cdot |\vec{v}|^2 \cdot d|\vec{v}|$$

Mit Hilfe der Integralformel Gl. (A.7) in Anhang 2 folgt mit $m = 0$ ($m = \text{Zahlenindex}$) und $a = m/(2k_B \cdot T)$ ($m = \text{Molekülmasse!}$):

$$\langle |\vec{v}| \rangle = \sqrt{\frac{8k_B \cdot T}{\pi \cdot m}} \quad (5.26)$$

Der quadratisch gemittelte Wert nach Gl. (5.25) liegt höher als der linear gemittelte nach Gl. (5.26).

Auch das Maximum der Verteilungsfunktion von Gl. (5.24) lässt sich berechnen aus

$$\frac{dn(|\vec{v}|)}{d|\vec{v}|} = 0$$

Durchführung der Differentiation und Auflösen nach $|\vec{v}|_{\text{max}}$ ergibt:

$$|\vec{v}|_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2k_B \cdot T}{m}} \quad (5.27)$$

Die Werte, die man für das Beispiel von N_2 bei 300 K erhält, sind:

$$\langle |\vec{v}|^2 \rangle_{N_2, 300 \text{ K}}^{1/2} = 517,0 \text{ [m} \cdot \text{s}^{-1}\text{]},$$

$$\langle |\vec{v}| \rangle_{N_2, 300 \text{ K}} = 476,3 \text{ [m} \cdot \text{s}^{-1}\text{]},$$

$$|\vec{v}|_{\text{max}, N_2} = 422,1 \text{ [m} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

Eine weitere wichtige Beziehung lässt sich mit Hilfe von Gl. (5.24) ableiten. Wir wollen die Zahl der Moleküle berechnen, die pro Sekunde auf die Fläche A der Wand eines Gasbehälters auftrifft. Falls diese Fläche A ein kleines Loch darstellt, entspricht das der Zahl der Moleküle, die pro Sekunde durch dieses Loch entweichen. Voraussetzung ist, dass beim Durchtritt der Moleküle durch dieses Loch keine Stöße zwischen den Molekülen stattfinden, dazu darf das Loch nicht größer und der Lochkanal nicht länger als die sog. mittlere freie Weglänge der Moleküle sein (s. Vorlesung „Chemische Kinetik und Transportphänomene“). Der Fluss von Teilchen, also Teilchen pro Sekunde und Fläche A ist gleich dem Mittelwert der x -Komponente der Geschwindigkeit in positiver Richtung multipliziert mit der Teilchenzahldichte C :

$$\frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = \langle v_x \rangle \cdot C$$

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

wenn die Richtung x senkrecht auf der Fläche A stehend gewählt wird. Der Mittelwert $\langle v_x \rangle$ berechnet sich folgendermaßen:

$$\frac{\langle p_x \rangle}{m} = \langle v_x \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \frac{p_x}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m k_B \cdot T}} \cdot dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z}{\int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m k_B \cdot T}} dp_z} \quad (5.28)$$

Hier ist zu beachten, dass die Integration über die Geschwindigkeitskomponenten bzw. Impulskomponenten im Zähler in y - und z -Richtung sich über alle Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken müssen, während in die x -Richtung nur die positiven Werte von p_x bzw. v_x Berücksichtigung finden dürfen. Es gilt nun nach Gl. (A.9) in Anhang 2 für Integrale vom Typ

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

sowie nach Gl. (A.8) mit $m = 0$:

$$\int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

Mit $a = (2m k_B \cdot T)^{-1}$ ergibt dann Gl. (5.28):

$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle &= \frac{\int_0^{\infty} \frac{p_x}{m} e^{-\frac{p_x^2}{2m k_B \cdot T}} \cdot dp_x}{(2\pi m k_B \cdot T)^{1/2}} \\ &= \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{(2\pi m k_B \cdot T)^{1/2}} \cdot \frac{1}{2} = \left(\frac{k_B \cdot T}{2\pi \cdot m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} \left(\frac{8k_B \cdot T}{\pi \cdot m} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

Der Vergleich mit Gl. (5.26) zeigt:

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{4} \langle |\vec{v}| \rangle$$

und damit ergibt sich für die Zahl der pro Sekunde und pro Fläche A auftreffenden Moleküle:

$$\boxed{\frac{1}{A} \left(\frac{dN}{dt} \right) = \frac{1}{4} \cdot C \cdot \langle |\vec{v}| \rangle} \quad (5.29)$$

Bei idealen Gasen ist $C = p/(k_B \cdot T)$.

Gl. (5.29) ist die Grundlage für die Dampfdruckmessung von Substanzen mit sehr niedrigem Dampfdruck (z. B. von Metallen oder Legierungen) mit Hilfe der sog. **Knudsen-Effusionsmethode**. Dabei wird innerhalb einer bestimmten Zeit der Gewichtsverlust einer Zelle gemessen, in der sich die fragliche Substanz befindet und die ein kleines Loch der Fläche A besitzt. Die Zelle befindet sich in einem gut evakuierten Raum, in den die Dampf-Moleküle aus der Zelle durch die Fläche A nach Gl. (5.29) austreten und dadurch den Gewichtsverlust der Zelle verursachen.

Auch bei der Diffusion von Gasen durch sehr dünne Kapillaren (z. B. in porösen Membranen) spielt Gl. (5.29) eine Rolle. Sie stellt die Grundlage eines wichtigen Trennungsprozesses von Isotopen in Gasmischungen dar (**s. Übungsaufgabe**). Dividiert man Gl. (5.29) für 2 Arten von Gasen A und B durcheinander, so erhält man das Verhältnis der beiden Gasflüsse:

$$\left(\frac{dN_A}{dt}\right) / \left(\frac{dN_B}{dt}\right) = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (5.30)$$

wobei M_A und M_B die Molmassen von A und B bedeuten. Gl. (5.30) heißt auch das **Graham'sche Gesetz**.

Gl. (5.29) und (5.30) sind allerdings nur bei „molekularer Effusion“ gültig, d. h., der Durchmesser der Lochöffnung muss kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle sein (s. Vorlesung „Chemische Kinetik“).

5.5. Gelöste Übungsaufgaben

1. In einer Dampf Mischung bestehend aus CH_3Cl und CCl_4 wird bei $T = 360 \text{ K}$ und einem Druck von 1,5 bar eine Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 1,006378$ gemessen. Welchen Molenbruch hat die Dampf Mischung?

Angaben:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CH}_3\text{Cl}} &= 6,24 \cdot 10^{-30} [\text{C} \cdot \text{m}], \alpha_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 5,04 \cdot 10^{-40} [\text{C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}], \\ \alpha_{\text{CCl}_4} &= 1,17 \cdot 10^{-39} [\text{C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}] \end{aligned}$$

CCl_4 hat kein Dipolmoment.

Hinweis:

Behandeln Sie den Dampf als ideale Gasmischung und bedenken Sie, dass die Molpolarisation \tilde{P}_M sich aus der der beiden Komponenten 1 und 2 additiv zusammensetzt:
 $\tilde{P}_M = x_1 \cdot \tilde{P}_1 + x_2 \cdot \tilde{P}_2$.

Lösung:

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{R \cdot T}{P} = \frac{N_L}{3 \cdot \varepsilon_0} \left[\left(\frac{\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}}^2}{3 kT} + \alpha_{\text{CH}_3\text{Cl}} \right) x_{\text{CH}_3\text{Cl}} + (1 - x_{\text{CH}_3\text{Cl}}) \cdot \alpha_{\text{CCl}_4} \right]$$

Einsetzen der angegebenen Daten:

$$\frac{1,006378 - 1}{1,006378 + 1} \cdot \frac{8,3145 \cdot 360}{1,5 \cdot 10^5} = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}}$$

$$\cdot \left[\left(\frac{(6,24)^2 \cdot 10^{-60}}{3 \cdot 360 \cdot 1,3807} \cdot 10^{23} + 5,04 \cdot 10^{-40} \right) \cdot x_{\text{CH}_3\text{Cl}} + (1 - x_{\text{CH}_3\text{Cl}}) \cdot 1,17 \cdot 10^{-39} \right]$$

Nach $x_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ aufgelöst ergibt sich:

$$x_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 0,358$$

2. Berechnen Sie den Mittelwert für die Höhe $\langle z \rangle$ der Moleküle in einer Planetenatmosphäre. Machen Sie von der Gültigkeit der barometrischen Höhenformel Gebrauch.

Lösung:

Nach der barometrischen Höhenformel (Gl. 5.15) gibt $p(z)/p(z=0)$ die Wahrscheinlichkeit an, ein Molekül in der Höhe zwischen z und $z + dz$ über der Planetenoberfläche zu finden. Also gilt für den Mittelwert von z :

$$\langle z \rangle = \frac{\int_0^\infty z \cdot e^{-m \cdot g \cdot z / k_B T} \cdot dz}{\int_0^\infty e^{-m \cdot g \cdot z / k_B T} \cdot dz} = \frac{\frac{1}{a^2}}{\frac{1}{a}} = \frac{1}{a} = \frac{k_B \cdot T}{m \cdot g}$$

wobei wir mit $m \cdot g / k_B \cdot T = a$ abgekürzt haben.

Aufgabe:

Zeigen Sie ausgehend von der inneren Energie U eines Gases im Gravitationsfeld eines Planeten, dass für die mittlere potentielle Energie $\langle \varepsilon_{\text{pot}} \rangle = k_B \cdot T$ eines Moleküls gilt:

Lösung:

Die Zustandssumme für ein Gas im Gravitationsfeld lautet:

$$Z = q^N = \tilde{q}_{\text{trans}}^N \cdot q_{\text{rot}}^N \cdot q_{\text{Schw}}^N \cdot \left[A \cdot \frac{k_B \cdot T}{m \cdot g} \right]^N$$

und für U gilt somit:

$$U = k_B \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{Schw}} + k_B \cdot T^2 \cdot N \frac{\partial \ln T}{\partial T}$$

Der erste Term ist der Anteil der potentiellen Energie zu U , also U_{pot} und es gilt:

$$\langle U_{\text{pot}} \rangle = \frac{U_{\text{pot}}}{N} = k_B \cdot T^2 \frac{\partial \ln T}{\partial T} = k_B \cdot T$$

Man sieht, dass $\langle \varepsilon_{\text{pot}} \rangle$ auch gleich $m \cdot g \cdot \langle z \rangle$ ist, da $\langle z \rangle = k_B \cdot T / (m \cdot g)$ (s. vorherige Aufgabe).

3. Wir betrachten folgendes Problem: in die feste Oberfläche eines Planeten wird ein Schacht in die Tiefe von h km getrieben. Dieser Schacht hat Kontakt zur äußeren Gashölle des Planeten, wo an der Oberfläche der Druck p_R herrscht (s. Skizze zur Aufgabe).
- Wie lautet der Ausdruck für die Abhängigkeit des Gasdruckes mit der Tiefe h ?
 - Wie groß ist der Druck p_h , wenn der Schacht z. B. als Endlager für CO_2 (Kaverne in der Tiefe h) auf der Erde genutzt werden soll mit $h = 2$ km bzw. $h = 10$ km?
 - Wie tief muss auf dem Mars die Schachttiefe h sein, damit dort ein Druck von 1 bar an CO_2 herrscht?

Angaben:

	Radius R [km]	mittlere Dichte $\bar{\rho}$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	Temperatur T [K]	Oberflächendruck p_R [bar]
Erde	6370	5,51	300	1
Mars	3387	3,93	210	0,008

Die Gravitationskonstante G beträgt $6,672 \cdot 10^{-11}$ [$\text{J} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-2}$]. Führen Sie alle Rechnungen in SI-Einheiten durch.

Lösung:

- a) Die Gravitationsbeschleunigung g hängt vom Radius r (s. Skizze) ab:

$$g(r) = \frac{G \cdot M(r)}{r^2} = G \cdot \frac{4}{3} \pi \bar{\rho} \cdot r = a \cdot r$$

mit

$$a = G \cdot \frac{4}{3} \pi \bar{\rho}$$

Wir verwenden den Boltzmann'schen Verteilungssatz für ideale Gase unter dem Einfluss der Gravitationskraft (s. Abschnitt 5.3). Es gilt demnach:

$$\int_r^R \frac{dp}{p} = - \int_r^R \frac{m \cdot g(r)}{k_B T} \cdot dr = - \int_r^R \frac{m \cdot a}{k_B T} \cdot r \, dr$$

Integration ergibt:

$$\ln \frac{p_R}{p(r)} = - \frac{m \cdot a}{2k_B T} (R^2 - r^2)$$

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

oder:

$$p(r) = p_R \cdot \exp \left[\frac{m \cdot a \cdot R^2}{2k_B T} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \right]$$

Statt r führen wir die Schachttiefe h ein. Es gilt, da $h \ll R$:

$$1 - \frac{r^2}{R^2} = 1 - \left(\frac{R-h}{R} \right)^2 = 2\frac{h}{R} - \frac{h^2}{R^2} \approx 2\frac{h}{R}$$

Also folgt in ausreichender Näherung:

$$p(h) \cong p_R \cdot \exp \left[\frac{m \cdot a}{k_B T} \cdot R \cdot h \right]$$

- b) Wir setzen die Daten für die Erde mit $h = 10$ km ein (Molmasse von CO_2 : $0,044 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$\begin{aligned} p(10\text{km}) &= 1 \cdot \exp \left[\frac{0,044 \cdot 1,54}{8,3145 \cdot 300} \cdot 10^{-6} \cdot 6370 \cdot 10^3 \cdot 10 \cdot 10^3 \right] \\ &= 5,64 \text{ bar} \end{aligned}$$

Entsprechend gilt:

$$p(2 \text{ km}) = 1,41 \text{ bar}$$

Falls die Temperatur im Mittel höher, z. B. 350 K, sein sollte, erbt sich $p(10 \text{ km}) = 4,4 \text{ bar}$ bzw. $p(2 \text{ km}) = 1,34 \text{ bar}$.

- c) Die Atmosphäre des Mars besteht im Wesentlichen aus CO_2 . Es ergibt sich aufgelöst nach h :

$$\begin{aligned} h &= \ln \left(\frac{p(h)}{p_R} \right) \cdot \frac{k_B \cdot T}{m_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{Mars}}} \cdot \frac{1}{R_{\text{Mars}}} \\ &= \ln \left(\frac{1}{0,008} \right) \cdot \frac{8,3145 \cdot 210}{0,044 \cdot 1,098} \cdot 10^6 \cdot \frac{10^{-3}}{3387} = 51520 \text{ [m]} = 51,52 \text{ [km]} \end{aligned}$$

Erst in ca. 51 km Tiefe wäre der CO_2 -Druck 1 bar.

4. Zeigen Sie, dass eine isotherme Erdatmosphäre nicht stabil sein kann, da die Zustandssumme der Luft unendlich groß wird, wenn man die Abhängigkeit der Gravitationsbeschleunigung g korrekt berücksichtigt als Funktion der Höhe z über dem Erdboden.

Lösung: Für $g(z)$ gilt:

$$g(z) = G \cdot \frac{M}{(R+z)^2} = \frac{G \cdot M}{R^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{z}{R}\right)^2}$$

wobei $g(z)$ die Gravitationskonstante ($6,672 \cdot 10^{-11} \text{ [J} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-2}]$), M die Masse der Erde ($5,7 \cdot 10^{24} \text{ [kg]}$) und R der Radius der Erde (6370 [km]) bedeuten. Die Zustandssumme Z der isothermen Erdatmosphäre lautet $N = \text{Zahl der Luftmoleküle}$:

$$z = \frac{1}{N!} \tilde{q}^N \cdot q_{\text{Schw}}^N \cdot q_{\text{rot}}^N \cdot (x \cdot y)^N \left[\int_0^{\infty} e^{-m \cdot g(z)/k_B T} dz \right]^N$$

Wir betrachten das Integral mit $a = G \cdot m \cdot M / (k_B \cdot T \cdot R^2)$:

$$\int_0^{\infty} \exp \left[-\frac{a}{\left(1 + \frac{z}{R}\right)^2} \right] dz$$

Für große Höhen z über dem Erdboden wird der Integrand $\exp[\dots] = 1$ und notwendigerweise divergiert dann das Integral, die Zustandssumme z wird unendlich.

5. Leiten Sie den Druck p nach dem idealen Gasgesetz aus der Maxwell-Boltzmann'schen Geschwindigkeitsverteilung ab durch Berechnung des mittleren Impulses, der von den Gasteilchen pro Zeit und Fläche auf eine Wand übertragen wird.

Lösung: Wir betrachten ein Flächenstück A der Wand (s. Abbildung), auf das von links aus allen Richtungen Moleküle zufliegen mit verschiedenen Geschwindigkeiten \vec{v} . Uns interessiert jedoch nur die Geschwindigkeitskomponente v_x senkrecht zur Fläche A , da $2m \cdot v_x$ der übertragene Impulsbetrag bedeutet. Der Faktor 2 ist nötig, da das Molekül reflektiert wird und damit den doppelten Impuls in x -Richtung überträgt, mit dem es heranfliegt.

ABB. EINFÜGEN!

In der Zeit Δt gelangen alle Moleküle, die im Abstand $\Delta t v_x$ von der Wand entfernt sind zum Stoß mit der Wandfläche A . Der Gesamtimpuls aller Teilchen mit der Geschwindigkeitskomponente zwischen v_x und $v_x + dv_x$ beträgt daher

$$2 \cdot A \cdot (\Delta t v_x) \cdot m \cdot v_x \cdot \left(\frac{N}{V}\right) \cdot f(v_x) \cdot dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) \cdot dv_x$$

wobei (N/V) die Gasteilchenzahldichte und $f^{-\infty}(v_x)$ die Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilungsfunktion für die x -Richtung bedeuten. $f(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) dv_x$ gibt also den Bruchteil aller Moleküle an, deren Geschwindigkeit in x -Richtung zwischen v_x und $v_x + dv_x$ liegen. Der Druck p ist der Mittelwert des Impulses aller Teilchen pro Zeit (Δt) und Fläche (A), also:

$$p = 2m \cdot \left(\frac{N}{V}\right) \cdot \frac{\int_0^{\infty} v_x^2 f(v_x) \cdot dv_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) \cdot dv_x}$$

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

Impulse mit negativem Vorzeichen bezüglich der x-Richtung dürfen nicht gezählt werden, da diese Teilchen die Fläche nie erreichen können. Im Nenner muss jedoch über die gesamte Verteilungsfunktion integriert werden aus Gründen der richtigen Normierung.

Es gilt nun (s. Abschnitt 5.4):

$$f(v_x) = \exp \left[-\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B \cdot T \right]$$

und für die entsprechenden Integrale gilt entsprechend Gl. (A.9) mit $e = 1$ und $a = m/(2k_B \cdot T)$:

$$\int_0^{\infty} v_x^2 \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B \cdot T \right] dv_x = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} \cdot \frac{2k_B \cdot T}{m} \cdot \frac{1}{4}$$

bzw. entsprechend Gl. (A.10) mit $a = m/(2k_B \cdot T)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2} m v_x^2 / k_B \cdot T \right] dv_x = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$$

Damit ergibt sich für den Druck p :

$$p = 2 \cdot m \left(\frac{N}{V} \right) \cdot \frac{2k_B \cdot T}{m} \cdot \frac{1}{4} \cdot \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} \left| \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}} \right|$$

Also folgt:

$$p = \left(\frac{N}{V} \right) \cdot k_B \cdot T$$

Das ist der Druck p nach dem idealen Gasgesetz (s. Gl. (2.52)).

6. Eine mit der Geschwindigkeit v_x ($-\infty < v_x < +\infty$) in Beobachtungsrichtung x bewegte Lichtquelle, die Licht mit der Frequenz ν_0 im Ruhezustand ausstrahlt, erfährt eine „Dopplerverschiebung“ der Frequenz von ν_0 zum Wert ν mit:

$$\nu \cong \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet (s. Lehrbücher der Physik).

Bemerkung: die sog. natürliche Linienbreite der Emissionslinie soll vernachlässigbar sein.

- a) Geben Sie einen Ausdruck für die Frequenzverteilungsfunktion $f(\nu)$ eines Atoms im thermischen Gleichgewicht an, ausgehend von der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion der Atome in x -Richtung. Berechnen Sie die Halbwertsbreite σ einer solchen Verteilungsfunktion.

- b) Die durch Laserfluoreszenzspektroskopie gemessene Halbwertsbreite σ der Emissionslinie $\lambda_0 = 589$ [nm] von Na-Atomen in einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme beträgt $1,823 \cdot 10^9$ [s⁻¹]. Welche Temperatur hat die Flamme?

Lösung:

- a) Es gilt, nach v_x aufgelöst:

$$v_x = \left(\frac{v}{v_0} - 1 \right) \cdot c$$

Das setzen wir in die Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilungsfunktion für eine Raumrichtung (Beobachtungsrichtung) ein:

$$f(v) = f(v_0) \cdot \exp \left[-\frac{m}{2} c^2 \left(\frac{v - v_0}{v_0} \right)^2 / k_B T \right]$$

wobei $f(v_0)$ der Maximalwert bei $v = v_0$ ist.

Wir schreiben $a = m \cdot c^2 / (2k_B \cdot T \cdot v_0^2)$ und berechnen den Mittelwert von $\Delta v^2 = 8v - v_0^2$:

$$\langle \Delta v^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Delta v^2 \cdot \exp[-a \cdot \Delta v^2] \cdot d(\Delta v)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-a \cdot \Delta v^2] \cdot d(\Delta v)} = \frac{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \cdot \frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{\pi}{a}}} = \frac{1}{2a}$$

wobei wir von den Gleichungen (A.9) und (A.10) Gebrauch gemacht haben.

Die Integrationsgrenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken ist nicht ganz korrekt, da die obige Formel für die „Dopplerverschiebung“ nur für $v_x \ll c$ gilt. Der dabei gemachte Fehler ist aber gering, da praktisch alle in Betracht kommenden Werte von v_x bei nicht allzu extremen Temperaturen diese Bedingung erfüllen.

Damit folgt für die Halbwertsbreite σ der Verteilungsfunktion $f(v)$ (Gauss'sche Verteilung) mit $\sigma^2 = \langle \Delta v^2 \rangle$:

$$\sigma = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{m}}$$

- b) Es gilt, nach T aufgelöst mit $\lambda_0 = c/v_0$:

$$T = (\sigma \cdot \lambda_0)^2 \cdot \frac{M_{\text{Na}}}{R} = (1,823 \cdot 10^9 \cdot 589 \cdot 10^{-9})^2 \frac{0,023}{8,314} = 3189 \text{ [K]}$$

7. In eine zylindrische Gaszentrifuge mit dem Innenradius R und der Zylinderlänge l wird ein Gas der Molmasse M beim Druck p und bei der Temperatur T eingefüllt. Dann wird die Zentrifuge mit der Drehgeschwindigkeit $\dot{\omega}$ in Bewegung gesetzt. Welchen Druck p_0 hat das Gas an der Stelle $r = 0$ und welchen Druck p_R hat es an der Stelle $r = R$ nach Einstellung des Zentrifugalgleichgewichtes?

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

- a) Geben Sie allgemeine Formeln für p_0 und p_R an.
 b) Welche Werte von p_0 und p_R ergeben sich mit $M = 0,349 \text{ [kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$ (235 UF_6), $\dot{\omega} = 60.000 \text{ [min}^{-1}]$, $p = 1 \text{ bar}$, $T = 273 \text{ K}$ und $R = 10 \text{ cm}$?

Lösung:

- a) Die gesamte Molzahl n_g ist beim Einfüllen:

$$n_g = \frac{p \cdot V}{RT} = \frac{p}{RT} \cdot \pi R^2 \cdot l$$

Andererseits gilt im thermodynamischen Gleichgewicht des Zentrifugalkraftfeldes:

$$n_g = 2\pi l \cdot \frac{p_0}{RT} \cdot \int_0^R \exp\left[M \cdot \dot{\omega}^2 \cdot r^2 / 2RT\right] \cdot r dr$$

oder mit $a = M\dot{\omega}^2/2RT$:

$$n_g = \pi l \cdot \frac{p_0}{RT} \cdot \int_0^R e^{ar^2} \cdot 2r dr$$

Substitution $n = r^2 a$ bzw. $dn = 2 ar dr$ ergibt:

$$n_g = \pi l \cdot \frac{p_0}{RT} \cdot \int_0^n e^n \cdot dn = \pi l \frac{p_0}{RT} (e^n - 1) \cdot \frac{RT}{M \cdot \dot{\omega}^2}$$

Also folgt für p_0 bzw. für p_R :

$$p_0 = \frac{p}{\exp[M \cdot \dot{\omega}^2 \cdot R^2 / 2RT] - 1} \cdot \frac{M \cdot \dot{\omega}^2 R^2}{RT}$$

$$p_R = p \cdot \frac{\exp[M \cdot \dot{\omega}^2 \cdot R^2 / 2RT]}{\exp[M \cdot \dot{\omega}^2 \cdot R^2 / 2RT] - 1} \cdot \frac{M \cdot \dot{\omega}^2 R^2}{RT}$$

- b) Wir berechnen zunächst (alles in SI-Einheiten!):

$$\frac{M \cdot \dot{\omega}^2 R^2}{RT} = \frac{0,349 \cdot \left(\frac{60000}{60}\right)^2 \cdot (0,1)^2}{8,3145 \cdot 273} = 1,5375$$

Also folgt:

$$p_0 = p \cdot \frac{1}{e^{1,5375} - 1} \cdot 1,5375 = p \cdot 0,4208 = 0,4208 \text{ [bar]}$$

$$p_R = p \cdot \frac{e^{1,5375}}{e^{1,5375} - 1} \cdot 1,5375 = p \cdot 1,958 = 1,9588 \text{ [bar]}$$

8. Leiten Sie, ausgehend von Gl. (5.9) die Ausdrücke für die innere Energie U und die Molwärme C_V eines polaren Gases im elektrischen Feld $|\vec{E}|$ ab. Betrachten Sie nur die Anteil von U und C_V , die vom elektrischen Feld abhängen. Geben Sie Näherungsformeln für den Fall hoher Temperaturen an.

Lösung:

Wir gehen aus von der Zustandssumme (ohne Anteil von Translation, Rotation und Schwingung):

$$Z = \left[\frac{T}{b} \frac{e^{b/T} - e^{-b/T}}{2} \right]^N \quad \text{mit} \quad b = \frac{|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|}{k_B}$$

Es folgt zunächst für U für ein Mol ($N = N_L$):

$$U = k_B T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[\frac{1}{2} \frac{T}{b} (e^{b/T} - e^{-b/T}) \right]$$

$$U = RT \cdot \left[1 - \frac{b}{T} \frac{e^{b/T} + e^{-b/T}}{e^{b/T} - e^{-b/T}} \right]$$

Für die Molwärme C_V ergibt sich:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = R - b \cdot R \frac{\frac{2b}{T^2} - \frac{b}{T^2} (e^{2b/T} + e^{-2b/T}) + \frac{2b}{T^2} + \frac{b}{T^2} (e^{2b/T} + e^{-2b/T})}{(e^{b/T} - e^{-b/T})^2}$$

$$C_V = R \left[1 - \frac{4 \left(\frac{b}{T} \right)^2}{(e^{b/T} - e^{-b/T})^2} \right]$$

Wir bestimmen jetzt die Näherungen bei hohen Temperaturen durch Reihenentwicklung im Zähler und Nenner von den Ausdrücken von U und C_V für kleine Werte von b/T :

$$U \cong RT \left[1 - \frac{b}{T} \frac{2 + \left(\frac{b}{T} \right)^2 + \dots}{2 \left(\frac{b}{T} \right) + \frac{1}{3} \left(\frac{b}{T} \right)^3 + \dots} \right] = RT \left[\frac{-\frac{2}{3} \left(\frac{b}{T} \right)^2}{2 + \frac{1}{3} \left(\frac{b}{T} \right)^2} \right]$$

Wenn noch der quadratische Term im Nenner gegen 2 vernachlässigt wird, ergibt sich:

$$U \cong -RT \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{b}{T} \right)^2 = -RT \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|}{k_B \cdot T} \right)^2 \quad (k_B T \gg |\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = +\frac{2}{3} R \cdot \left(\frac{|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|}{k_B T} \right)^2 \quad (k_B T \gg |\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|)$$

Bei $T \rightarrow \infty$ verschwinden also U und C_V und es bleiben nur noch die üblichen Anteile (Translation, Rotation und Schwingung) für U bzw. C_V übrig. Vergleich mit Gl. (5.10) zeigt, dass für die Hochtemperaturnäherung von U auch geschrieben werden kann:

$$U = - \langle \vec{\mu}_{\vec{E}} \rangle |\vec{E}|$$

9. Ähnlich wie bei der Frage nach der Geschwindigkeitsverteilung der Molekülschwerpunkte im Raum (Maxwell-Boltzmann-Verteilung, s. Abschnitt 5.4) kann man die Frage nach der Verteilungsfunktion $dn(\vartheta)/n_{\text{ges}} = f(\vartheta)d\vartheta$ von polaren Molekülen für den Winkel ϑ des Dipolmomentes zur Richtung des vorgegebenen elektrischen Feldes stellen. Wie lautet diese Verteilungsfunktion? Diskutieren Sie die Extremfälle für hohe und niedrige Temperaturen. Wo liegt das Maximum der Verteilungsfunktion?

Lösung:

Für die gesuchte Verteilungsfunktion gilt nach dem Boltzmann'schen Verteilungssatz (Abschnitt 2.6) und den Ausführungen in Abschnitt 5.2:

$$f(\vartheta) = \frac{dn(\vartheta)}{d\vartheta} \cdot \frac{1}{n_{\text{ges}}} = \frac{\exp[a \cdot \cos \vartheta] \cdot \sin \vartheta}{\int_0^\pi \exp[a \cdot \cos \vartheta] \cdot \sin \vartheta d\vartheta} = a \cdot \frac{\exp[a \cdot \cos \vartheta] \cdot \sin \vartheta}{\exp[a] - \exp[-a]}$$

mit der Abkürzung $a = |\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|/k_B T$. die Abbildung zeigt 3 Extremfälle mit $a = 1 (T = |\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|/k_B)$, $a = 0 (T \rightarrow \infty)$ und $a = \infty (T \rightarrow 0)$.

ABBILDUNG EINFÜGEN!

Der Fall $a = 1$ zeigt einen unsymmetrischen Verlauf mit folgendem Maximum:

$$\frac{df(\vartheta)}{d\vartheta} = 0 = \cos \vartheta e^{a \cos \vartheta} - a \sin^2 \vartheta \cdot e^{a \cos \vartheta}$$

Mit $\cos \vartheta = x$ ergibt sich:

$$x^2 + \frac{x}{a} - 1 = 0$$

Die Lösung lautet:

$$x = -\frac{1}{2a} + \sqrt{\frac{1+4a^2}{4a^2}} = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{5}{4}} = 0,618\dots$$

also ist $\vartheta = 51,8^\circ$ für $a = 1$.

Der Fall $a = 0$ ergibt für $f(\vartheta) = 1/2 \sin \vartheta$. Um das zu beweisen, muss der Grenzwert $\lim_{a \rightarrow 0} [(e^a - e^{-a})]$ bestimmt werden. Die l'Hospitalsche Regel ergibt:

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{a}{e^a - e^{-a}} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{e^a + e^{-a}} = \frac{1}{2}$$

Der maximale Wert von $f(\vartheta)$ ist also $1/2$, da im Maximum $\vartheta = 90^\circ$ ist, d. h. $\sin \vartheta = \sin 90^\circ = 1$. Die Moleküle sind bei $a = 0$, d. h. $T \rightarrow \infty$ völlig symmetrisch zwischen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = 180^\circ$ verteilt.

Der Fall $a = \infty$ ergibt für $f(\vartheta)$ eine δ -Funktion beim Wert $\vartheta = 0$, d. h., bei $a = \infty$ bzw. $T = 0$ sind alle Moleküle in Feldrichtung ausorientiert. Zum Nachweis betrachten wir $f(\vartheta)$ für große Werte von a und gehen zum Grenzwert $a \rightarrow \infty$ über. Es gilt für $a \gg 1$:

$$f(\vartheta) \cong a \sin \vartheta \frac{\exp[a \cdot \cos \vartheta]}{e^a} = a \cdot \sin \vartheta \cdot \exp[a(\cos \vartheta - 1)]$$

Für $\vartheta > 0$ geht dieser Ausdruck für $a \rightarrow \infty$ gegen Null, da aber $\int_0^\pi f(\vartheta) d\vartheta > 0$ sein muss (auch für $a \rightarrow \infty$), muss $f(\vartheta)$ eine δ -Funktion bei $\vartheta = 0$ werden. Das erkennt man auch aus der Lösung für das Maximum von $f(\vartheta)$ im Fall $a \rightarrow \infty$:

$$x = \cos \vartheta = \lim_{a \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{2a} + \sqrt{\frac{1 + 4a^2}{4a^2}} \right] = 1$$

Also liegt das Maximum bei $\vartheta = 0$, und da $f(\vartheta)$ für alle Werte $\vartheta > 0$ gleich Null ist, muss es sich um eine δ -Funktion handeln bei $\vartheta = 0^\circ$.

10. In einem Behälter (sog. Knudsen-Zelle) befindet sich im Hg-Dampf im Gleichgewicht mit flüssigem Hg bei 0°C .

Die Behälterwand hat ein kleines Loch der Fläche $1,65 \text{ mm}^2$, durch das Hg-Atome aus dem Behälter austreten in einen völlig evakuierten Raum. Dort werden Hg-Atome in einer Kühlfalle gesammelt.

In 2,25 Stunden werden auf diese Weise $0,126 \text{ mg}$ Hg gesammelt.

Berechnen Sie den Dampfdruck von Hg in dem Behälter, indem Sie für die austretende Menge an Hg die Formel für die Zahl der Stöße auf die Fläche der Austrittsöffnung benutzen.

Angabe: Die Atommasse von Hg beträgt $200,59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Lösung:

Mit Gl. (5.29) und $\langle v \rangle$ aus Gl. (5.26) ergibt sich:

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} p \cdot \frac{N_L}{RT} \left(\frac{8 RT}{\pi \cdot M_{\text{HG}}} \right)^{1/2}$$

Es gilt:

$$A = 1,65 \text{ mm}^2 = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \quad M_{\text{Hg}} = 0,20059 \text{ kg/mol} \quad T = 273 \text{ K}$$

Also folgt:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1,26 \cdot 10^{-7} [\text{kg}]}{0,20059 [\text{kg/mol}]} \cdot \frac{1}{2,25 \cdot 3600 [\text{s}]} = 7,755 \cdot 10^{-11} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] = 46,708 \cdot 10^{12} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$$

5. Die Methode der quasiklassischen kanonischen Zustandssumme

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{4}{A} \left(\frac{dN}{dt} \right) \frac{RT}{N_L} \cdot \left(\frac{\pi M}{8RT} \right)^{1/2} \\
 &= \frac{4}{1,65 \cdot 10^{-6}} \cdot 7,755 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{8,314 \cdot 273}{6,023 \cdot 10^{23}} \cdot \left(\frac{\pi \cdot 0,20059}{8 \cdot 8,314 \cdot 273} \right)^{2/1} \\
 &= 2,424 \cdot 10^6 \cdot 46,708 \cdot 10^{12} \cdot 376,8 \cdot 10^{-23} \cdot 5,89 \cdot 10^{-3} \\
 &= 251275 \cdot 10^{-8} = 2,51 \cdot 10^{-3} \text{ [Pa]} \\
 &= 2,51 \cdot 10^{-5} \text{ [mbar]}
 \end{aligned}$$

11. Ein Raumschiff mit einem Innenvolumen von $V_R = 5 \text{ m}^3$ wird von einem Meteor getroffen, der ein Loch mit einem Radius von $r = 0,1 \text{ mm}$ in die Hülle schlägt. Wie lange dauert es, bis der Luftdruck im Inneren von 1 bar auf 0,7 bar gefallen ist, wenn dort eine Temperatur von 298 K herrscht?

Hinweis: Rechnen Sie mit der Luft als einem einheitlichen Gas der mittleren Molmasse von $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Verwenden Sie zur Berechnung die Formel für die Zahl der Stöße von Gasmolekülen auf eine Fläche A , die hier der Lochfläche entspricht, durch die die Luft ins Vakuum ausströmt. Beachten Sie, dass die zeitliche Änderung der Teilchenzahl $\frac{dN_{\text{Luft}}}{dt} \cdot \frac{1}{A}$ negativ ist und N_{Luft} über das ideale Gasgesetz mit dem Druck im Inneren verknüpft ist.

Lösung:

Es gilt nach Gl. (5.29) mit $\langle v \rangle$ nach Gl. (5.26) mit $C = N_{\text{Luft}}/V_R$:

$$-\frac{dN_{\text{Luft}}}{dt} \cdot \frac{1}{A} = \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{8RT}{\pi \cdot M} \right)^{1/2} \cdot \frac{N_{\text{Luft}}}{V_R}$$

und wegen

$$\frac{N_{\text{Luft}}}{V_R} = \frac{p}{k_B \cdot T} \quad \text{und} \quad A = \pi r^2$$

folgt:

$$-\frac{dp}{p} = \frac{\pi \cdot r^2}{4V_R} \left(\frac{8RT}{\pi \cdot M} \right)^{1/2} \cdot dt$$

Integration dieser Gleichung ergibt:

$$+\ln \left(\frac{p_{t=0}}{p(t)} \right) = \frac{\pi \cdot r^2}{4V_R} \left(\frac{8RT}{\pi \cdot M} \right)^{1/2} \cdot t$$

Mit $p_{t=0} = 1 \text{ bar}$, $p(t) = 0,7 \text{ bar}$, $r = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $V_R = 5 \text{ m}^3$, $M = 0,029 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $T = 298 \text{ K}$ ergibt sich $t = 4,868 \cdot 10^5 \text{ s} = 135 \text{ h}$, das sind 5 Tage und 15 Stunden.

Das Gas N_2 benötigt 80 h, um aus einem Gefäßvolumen mit einem kleinen Loch auszufließen bis sein Druck im Gefäßvolumen nur noch halb so groß ist. Dasselbe Experiment

wird mit einem Gas unbekannter Molmasse durchgeführt. Die benötigte Zeit beträgt jetzt 138 h. Wie groß ist die Molmasse des unbekanntes Gases? Um welches Gas wird es sich handeln?

Lösung:

Nach dem Graham'schen Gesetz oder entsprechend dem Resultat aus der vorherigen Aufgabe muss gelten:

$$\left(\frac{t_x}{t_{\text{N}_2}}\right)^2 \cdot M_{\text{N}_2} = M_x = \left(\frac{138}{80}\right)^2 \cdot 28 = 83,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Es handelt sich offenbar um das Gas Krypton.

12. Wir stellen erneut die Frage nach dem Gasverlust in einem Raumschiff mit dem Volumen $V_R = 5 \text{ m}^3$ und einem Loch mit dem Radius $r = 0,1 \text{ mm}$. Statt Luft enthält das Raumschiff bei 1 bar zu Beginn eine Mischung von 20 % O_2 und 80 % Helium bei 298 K. Wann ist der Druck auf 0,7 bar gefallen und welche Zusammensetzung hat dann die Gasmischung im Raumschiff?

Hinweis: Der Verlust an O_2 und He muss jetzt separat berechnet werden. Nutzen Sie die Lösung der vorherigen Aufgabe.

$$\begin{aligned} p_{\text{O}_2} &= p_{\text{O}_2,0} \cdot \exp \left[-\frac{\pi r^2}{4V_R} \cdot \left(\frac{8RT}{\pi M_{\text{O}_2}}\right)^{1/2} \cdot t \right] \\ &= 0,2 \cdot \exp \left[-\frac{\pi \cdot 10^{-8}}{4 \cdot 5} \left(\frac{8 \cdot R \cdot 298}{\pi \cdot 0,032}\right)^{1/2} \cdot t \right] = 0,2 \cdot e^{-6,97 \cdot 10^{-7} \cdot t} \end{aligned}$$

und der Partialdruck p_{He} von Helium:

$$p_{\text{He}} = 0,8 \cdot \exp \left[-\frac{\pi \cdot 10^{-8}}{4 \cdot 5} \left(\frac{8 \cdot R \cdot 298}{\pi \cdot 0,004}\right)^{1/2} \cdot t \right] = 0,8 \cdot e^{-1,97 \cdot 10^{-6} \cdot t}$$

Es soll gelten:

$$p_{\text{He}} + p_{\text{O}_2} = 0,7$$

also folgt:

$$0,7 = 0,2 \cdot e^{-at} + 0,8 \cdot e^{-bt}$$

mit $a = 6,97 \cdot 10^{-7}$ und $b = 1,97 \cdot 10^{-6}$. Daraus muss t numerisch berechnet werden. Man erhält:

$$t = 2,11 \cdot 10^5 \text{ [s]} = 58,6 \text{ [h]} = 2,44 \text{ Tage}$$

Es ergibt sich damit für

$$p_{\text{He}} = 0,5277 \text{ [bar]} \text{ und } p_{\text{O}_2} = 0,1723 \text{ [bar]}$$

Die Zusammensetzung ist dann bei 0,7 bar Gesamtdruck:

$$\frac{0,5277}{0,5277 + 0,1723} \cdot 100 = 75,3 \text{ \% Helium bzw. } 24,7 \text{ \% O}_2$$

Helium entweicht also schneller als Sauerstoff.

6. Paramagnetismus

6.1. Magnetische Dipole, Kernspin im Magnetfeld

Neben elektrischen Dipolen (s. Abschnitt 5.2) gibt es in der Natur auch magnetische Dipole. Elektrische und magnetische Felder sind durch die Maxwell'schen Gleichungen der Elektrodynamik miteinander verknüpft und man kann sich die Existenz von magnetischen Dipolen durch einen geschlossenen, z. B. ringförmigen, elektrischen Strom erzeugt vorstellen (s. Lehrbücher der Physik). Ähnlich wie bei molekularen Dipolen im \vec{E} -Feld gibt es eine Abhängigkeit der potentiellen Energie eines molekularen magnetischen Dipols von seiner Orientierung im Magnetischen Feld (Feldstärke \vec{B}). Träger eines molekularen magnetischen Dipols können z. B. ungepaarte Elektronen sein oder Atomkerne. Hier kann man sich vereinfachend vorstellen, dass das magnetische Dipolmoment durch die Eigenrotation des elektrisch geladenen Elektrons bzw. Atomkerns, also durch einen elektrischen „Ringstrom“, erzeugt wird. Man nennt diese magnetischen Momente „Elektronen-Spin“ oder „Kernspin“. Wir werden uns zunächst mit Kernspins befassen. Ihr magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}_N$ (Index N = Nucleus = Kern) ist gegeben durch (s. Lehrbücher der Kernphysik):

$$|\vec{\mu}_N| = g_N \left(\frac{e}{2m_p} \right) \cdot \hbar \cdot [J(J + 1)]^{1/2} \quad (6.1)$$

Hierbei ist g_N ein dimensionsloser Faktor, der sog. „Kern-g-Faktor“, dessen Wert vom jeweiligen Atomkern abhängt, e ist die elektrische Elementarladung ($1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$), m_p ist die Masse des Protons ($1,6726 \cdot 10^{-27} \text{kg}$), \hbar bedeutet $h/(2\pi)$ mit dem Planck'schen Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ [Joule} \cdot \text{s]}$, und J ist ein ganzzahliger oder halbzahliger Zahlenwert: die Kernspin-Quantenzahl.

Die folgende Tabelle enthält für einige Atomkerne (Isotope) charakteristische Größen:

Tabelle: Charakteristische Daten vom Atomkernen

Isotop	Häufigkeit in %	J	g_N
^1H	99,985	1/2	5,5857
$^2\text{H} = \text{D}$	0,015	1	0,8574
^{12}C	98,90	0	-
^{13}C	1,10	1/2	1,4048
^{16}O	99,76	0	-
^{19}F	100	1/2	5,2577

Nicht alle Atomkerne haben also ein magnetisches Moment, der ^{12}C -Kern und der ^{16}O -Kern besitzen z. B. kein magnetisches Moment. Im Gegensatz zu den molekularen elektrischen

Dipolen können magnetische Dipole von Atomkernen nur bestimmte Orientierungen im Magnetfeld einnehmen*. Diesen Orientierungen entsprechen bestimmte, gequantelte Energiezustände. Beim ^1H -Kern gibt es z. B. mit $J = +1/2$ oder $-1/2$ zwei solche Zustände, einen mit positivem und einen mit negativem Vorzeichen:

$$\varepsilon_{\text{pot}} = \pm g_{1\text{H}} \left(\frac{e}{2m_p} \right) \cdot \hbar \cdot \frac{1}{2} \cdot |\vec{B}| \quad (6.2)$$

Allgemein gilt:

$$\varepsilon_{\text{pot}} = -g_N \left(\frac{e}{2m_p} \right) \cdot \hbar \cdot M_J \cdot |\vec{B}| \quad (6.3)$$

mit $M_J = -J, -J + 1, \dots, -1, \dots, J - 1, J$.

Es gibt also $2J + 1$ Orientierungen zum \vec{B} -Feld.

Die Größe

$$\hbar \cdot \frac{e}{2m_p} = \frac{1,6022 \cdot 10^{-19} [\text{C}] \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} [\text{J} \cdot \text{s}]}{4\pi \cdot 1,6726 \cdot 10^{-27} [\text{kg}]} = 5,051 \cdot 10^{-27} [\text{C} \cdot \text{J} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}]$$

heißt **Kernmagneton** und wird mit γ bezeichnet.

Die SI-Einheit für die magnetische Feldstärke \vec{B} ergibt sich aus Gl. (6.2) bzw. (6.3):

$$1 \frac{[\text{kg}]}{[\text{C}] \cdot [\text{s}]} = 1 [\text{Tesla}]$$

Wir berechnen jetzt nach dem Boltzmann'schen Verteilungssatz unter der Annahme, dass sich die Kernspins wie ein System voneinander unabhängiger Teilchen verhalten, die Besetzungswahrscheinlichkeit der beiden Energiezustände des ^1H -Kern in einem Magnetfeld der Stärke 1 Tesla bei 300 K. Für die kanonische Zustandssumme des Systems von N ^1H -Kernen (Protonen) gilt also:

$$Z = q^N = \left[e^{-\frac{1}{2}\gamma \cdot g_{1\text{H}} \cdot |\vec{B}| / (k_B \cdot T)} + e^{+\frac{1}{2}\gamma \cdot g_{1\text{H}} \cdot |\vec{B}| / (k_B \cdot T)} \right]^N \quad (6.4)$$

Für die Besetzungswahrscheinlichkeit $p_{+1/2}$ gilt dann ($n_{1/2} + n_{-1/2} = N$):

$$\begin{aligned} \frac{n_{\frac{1}{2}}}{n_{\frac{1}{2}} + n_{-\frac{1}{2}}} &= \frac{e^{-\frac{1}{2}\gamma \cdot g_{1\text{H}} \cdot |\vec{B}| / (k_B \cdot T)}}{e^{-\frac{1}{2}\gamma \cdot g_{1\text{H}} \cdot |\vec{B}| / (k_B \cdot T)} + e^{+\frac{1}{2}\gamma \cdot g_{1\text{H}} \cdot |\vec{B}| / (k_B \cdot T)}} \\ &= \frac{1}{1 + e^{+\gamma \cdot g_{1\text{H}} \cdot |\vec{B}| / (k_B \cdot T)}} \end{aligned} \quad (6.5)$$

*Ganz korrekt ist diese Aussage nicht, auch elektrische Dipole haben im elektrischen Feld \vec{E} streng genommen gequantelte Orientierungen. Diese liegen allerdings so dicht zusammen, dass die Orientierung des elektrischen (molekularen) Dipols im \vec{E} -Feld praktisch kontinuierlich ist.

6. Paramagnetismus

Wir berechnen (alle Werte in SI-Einheiten):

$$\gamma \cdot g_{1H} \cdot |\vec{B}| / (k_B \cdot T) = \frac{5,051 \cdot 10^{-27} \cdot 5,5857 \cdot 1}{1,3807 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 6,8 \cdot 10^{-6}$$

Damit ergibt sich:

$$p_{+\frac{1}{2}} = \frac{n_{1/2}}{n_{1/2} + n_{-1/2}} = \frac{1}{1 + 1,0000068} \cong 0,5$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeit $p_{+\frac{1}{2}}$ für $J = +\frac{1}{2}$ liegt also nur äußerst geringfügig unterhalb von 0,5, die für $J = -\frac{1}{2}$, also $p_{-\frac{1}{2}}$ entsprechend nur geringfügig über 0,5. Es gilt $p_{+\frac{1}{2}} + p_{-\frac{1}{2}} = 1$. Beide Energiezustände sind also bei 300 K und 1 Tesla praktisch gleich stark besetzt. Der Energieunterschied zwischen beiden Energieniveaus beträgt:

$$\Delta\varepsilon_{12} = \gamma \cdot g_{1H} \cdot |\vec{B}| = 2,815 \cdot 10^{-26} \text{ [Joule]}$$

Photonen mit dem Energieinhalt $h \cdot \nu$ werden absorbiert und der Spin dreht sein Vorzeichen um, wenn die Resonanzbedingung

$$\Delta\varepsilon_{12} = h\nu$$

erfüllt ist. Mit den Zahlenwerten des obigen Beispiels ergibt sich für die Resonanzfrequenz ν :

$$\nu = \frac{\Delta\varepsilon_{12}}{h} = \frac{2,815 \cdot 10^{-26}}{6,626 \cdot 10^{-34}} = 4,26 \cdot 10^7 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

Das sind 42,6 MHz, also eine Frequenz, die im Radiowellenlängenbereich liegt. In diesem Frequenzbereich arbeitet die Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy).

Die NMR-Spektroskopie ist die wichtigste spektroskopische Methode in der Chemie, insbesondere die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Wir wollen daher noch einige Anmerkungen zur NMR-Spektroskopie machen, die sich aus der statistischen Behandlung der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Energieniveaus z. B. von ^1H -Kernen oder ^{13}C -Kernen in einem äußeren Magnetfeld ergeben. In der praktischen NMR-Spektroskopie findet der Absorptionsprozess in einem Mess-System statt, das eine konstante Radiofrequenz (60 MHz, 120 MHz, 300 MHz oder 500 MHz) erzeugt. Es wird die Magnetfeldstärke \vec{B} variiert, bis es zur Resonanz, d. h. zur Absorption, kommt entsprechend

$$\Delta\varepsilon = h \cdot \nu = \left[\frac{1}{2} \gamma \cdot g_N \cdot |\vec{B}| - \left(-\frac{1}{2} \gamma \cdot g_N \cdot |\vec{B}| \right) \right] (1 - \sigma') = \gamma \cdot g_N (1 - \sigma') |\vec{B}|$$

wobei σ' die sog. Abschirmkonstante für den betreffenden Atomkern ist, der von der Elektrodichte in unmittelbarer Umgebung des Kerns abhängt. Entscheidend für die Messempfindlichkeit ist die **Absorptionswahrscheinlichkeit A**. Diese ist proportional zur Differenz der Konzentrationen des betreffenden Atomkerns im energetisch tieferen Zustand und energetisch höheren Zustand (s. Vorlesung „Molekulare Spektroskopie“):

$$A \stackrel{\sim}{=} C_N (p_{-\frac{1}{2}} - p_{+\frac{1}{2}}) = C_N \cdot (2p_{-\frac{1}{2}} - 1) \quad (6.6)$$

wenn C_N die Gesamtkonzentration des betreffenden Atomkerns ist. Nach Gl. (6.5) liegt $p_{-1/2}$ bei Magnetfeldstärken zwischen 1 - 10 Tesla und 300 K nur sehr wenig über 0,5, so dass nach Gl. (6.6) die Absorptionswahrscheinlichkeit A ebenfalls sehr klein sein wird. Das hat zur Folge, dass die NMR-Spektroskopie eine hohe Messempfindlichkeit erfordert verbunden mit einem entsprechenden technischen Aufwand. Dies ist die wesentliche Ursache dafür, dass NMR-Spektrometer erheblich teurer sind als IR- oder UV-VIS-Spektrometer.

6.2. Thermodynamische Funktionen von Kernspinsystemen

6.3. Paramagnetismus von Übergangsmetallionen

6.4. Adiabatische Entmagnetisierung

6.5. Gelöste Übungsaufgaben

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

7.1. Zwischenmolekulare Kräfte

Bisher haben wir nur ideale Systeme behandelt, wie das ideale Gas, bei denen die intermolekulare Wechselwirkungsenergie vernachlässigbar gering ist. Dies ist nur bei sehr niedriger Teilchenzahlkonzentration als gute Näherung zu rechtfertigen, wo der mittlere Abstand der Moleküle des Systems genügend groß ist.

Ist das nicht mehr der Fall, müssen die zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte in der Formulierung der kanonischen Zustandssumme Berücksichtigung finden.

Wir wollen uns daher zunächst mit der Natur dieser zwischenmolekularen Wechselwirkungen beschäftigen. Diese Wechselwirkungen können verschiedene Ursachen haben. Die 3 wichtigsten werden im Folgenden in Kurzform vorgestellt.

- a) **Die potentielle Wechselwirkungsenergie zwischen zwei polaren Molekülen** rührt im Wesentlichen von den Coulomb'schen Kräften zwischen den Partiaalladungen der beiden verschiedenen Moleküle her. Die wichtigste Wechselwirkungsenergie ist die zwischen molekularen Dipolen, sie hängt vom Schwerpunktsabstand der Moleküle und ihrer gegenseitigen Orientierung ab (s. Abb. 7.1).

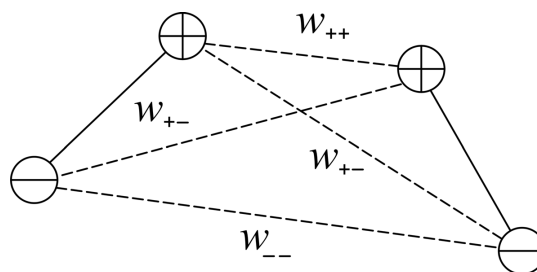


Abbildung 7.1.: Zwischenmolekulare Wechselwirkung zweier Dipole

Die Pfeile deuten die anziehenden bzw. abstoßenden Coulomb'schen Energien zwischen den Schwerpunkten der Partiaalladungen an, und für die potentielle Energie der gesamten Wechselwirkungen, die von diesen Partiaalladungen herrührt, gilt:

$$\varphi(r, \vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1, \varphi_2) = |w_{++}| + |w_{--}| - |w_{+-}| - |w_{-+}|$$

Wie die Funktion $\varphi(r, \vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1, \varphi_2)$ mit dem Abstand r der Molekülschwerpunkte und den Orientierungswinkeln ϑ_1, φ_1 bzw. ϑ_2, φ_2 der Dipole im Raum aussieht, wird in einer Übungsaufgabe gezeigt. Näheres zur Wechselwirkungsenergie zweier Dipole ist in Anhang A.12 zu finden.

Man kann dieses System zweier Moleküle nun behandeln nach den Verfahren der statistischen Thermodynamik und erhält dann eine effektive Wechselwirkungsenergie, die eigentlich eine freie Wechselwirkungsenergie ist und die einen Mittelwert über die verschiedenen Orientierungen der Dipole zueinander darstellt (**s. Übungsaufgabe**). Für diese freie Wechselwirkungsenergie ergibt sich bei genügend hohen Temperaturen näherungsweise folgender Ausdruck:

$$\langle \varphi \rangle (r) \cong -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{3} \frac{|\vec{\mu}_1|^2 \cdot |\vec{\mu}_2|^2}{k_B T \cdot r^6} \quad (7.1)$$

$\langle \varphi \rangle (r)$ hat in Gl. (7.1) die Einheit Joule. $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ sind die permanenten Dipolmomente der beiden Moleküle in der Einheit [C · m].

- b) Die Wechselwirkung des einen molekularen Dipols erzeugt durch Polarisierung der Elektronenhülle des anderen Moleküls ein **induziertes Dipolmoment**. Die potentielle Energie dieser Art von Wechselwirkung (in Joule) lautet:

$$\varphi_{\text{ind}}(r) = -\frac{|\vec{\mu}_1|^2 \cdot \alpha_{e1} + |\vec{\mu}_2|^2 \cdot \alpha_{e2}}{r^6} \cdot \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (7.2)$$

α_{e1} und α_{e2} sind hier die elektronischen Polarisierbarkeiten der Moleküle in der Einheit [C² · m² · J⁻¹]. Wenn eines der beiden Moleküle kein Dipolmoment besitzt, fällt der entsprechende Term im Zähler von Gl. (7.2) weg. Haben beide Moleküle kein Dipolmoment, fällt die gesamte Wechselwirkungsenergie nach Gl. (7.2) fort.

- c) Es gibt eine Art der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergie, die stets zwischen allen Arten von chemisch gesättigten Molekülen herrscht, auch wenn die Anteile nach Gl. (7.1) und (7.2) ganz wegfallen. Sie ist universell und hat rein quantenmechanische Ursachen. Sie wird Dispersionsenergie oder manchmal auch v. d. Waals-Wechselwirkungsenergie genannt:

$$\varphi_{\text{Dis}}(r) = -\frac{A_{12}}{r^6} \quad (7.3)$$

wobei A_{12} eine für das Molekülpaar charakteristische Konstante ist.

Eine quantentheoretische Behandlung der Dispersionsenergie liefert für den Parameter A_{12} näherungsweise:

$$A_{12} = \frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \cdot \frac{\alpha_{e1} \cdot \alpha_{e2}}{(4\pi\epsilon_0)^2}$$

wobei I_1 und I_2 die Ionisierungspotentiale der Moleküle 1 bzw. 2 (in Joule) bedeuten.

Die Wechselwirkungsenergien a) bis c) sind die wichtigsten Arten der zwischenmolekularen Wechselwirkung, sie sind alle anziehender Natur, denn das negative Vorzeichen für die Energie bedeutet, dass eine anziehende Kraft zwischen den Molekülen herrscht. Es fällt ebenfalls auf, dass alle anziehenden Wechselwirkungsenergien proportional zu r^{-6} sind. Das gilt zumindest in 1. Näherung.

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

Besonders stark anziehend wirkende, richtungsabhängige zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergien sind Wasserstoffbrücken und „Charge-Transfer“-Komplexe, die schon fast den Charakter von chemischen Bindungen haben. Eine vollständige Wechselwirkungsenergie muss allerdings auch die Tatsache berücksichtigen, dass bei kleinen Abständen der wechselwirkenden Moleküle eine Abstoßung eintritt, die der anziehenden Wechselwirkung entgegenwirkt und diese bei sehr kurzen Abständen weit übertrifft. Eine physikalisch gut begründete Formel für diesen abstoßenden Anteil der Energie $\varphi_{\text{abst.}}(r)$ gibt es nicht, man behilft sich daher in der Regel mit dem empirischen Ansatz:

$$\varphi_{\text{abst.}}(r) = +\frac{B_{12}}{r^n} \quad \text{mit} \quad n \geq 12$$

Die gesamte vom Abstand r abhängige Paarwechselwirkungsenergie zwischen 2 Molekülen kann einfach aus anziehendem und abstoßendem Anteil additiv zusammengesetzt werden:

$$\varphi(r) = -\frac{A'_{12}}{r^6} + \frac{B_{12}}{r^n}$$

A'_{12} enthält also alle Faktoren, die von den zu r^{-6} proportionalen anziehenden Wechselwirkungsenergien herrühren (Gl. (7.1) bis (7.3)).

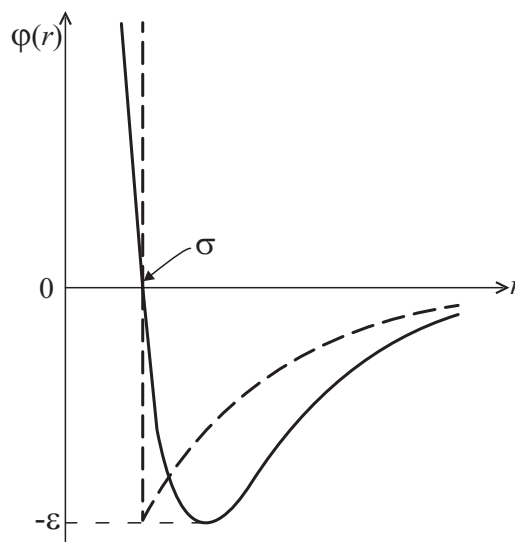


Abbildung 7.2.: Potentielle Energie der zwischenmolekularen Paarwechselwirkung nach dem Lennard-Jones Potential —, nach dem Sutherland-Modell - - - mit identischen Werten für ε und σ

Die Kurve durchläuft ein Minimum beim Wert $\varphi(r) = -\varepsilon$ und wird bei $r \rightarrow \infty$ gleich Null, $\varphi(r)$ wird beim Abstand $r = \sigma$ ebenfalls gleich Null. Für $r < \sigma$ ist $\varphi(r) > 0$, für $r > \sigma$ ist $\varphi(r) < 0$.

Führt man statt der Parameter A'_{12} und B_{12} die Parameter ε und σ ein und wählt $n = 12$, gelangt man zum sog. **Lennard-Jones (12,6)-Potential**:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (7.4)$$

Wählt man hingegen $n = \infty$, gelangt man zum sog. **Sutherland-Potential** (Lennard-Jones $(\infty, 6)$ -Potential)(s. **Übungsaufgabe**):

$$\left. \begin{aligned} \varphi(r) &= \infty && \text{für } r < \sigma \\ \varphi(r) &= -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 && \text{für } r > \sigma \end{aligned} \right\} \quad (7.5)$$

Gl. (7.4) und (7.5) sind graphisch in Abb. 7.2 dargestellt.

Gl. (7.5) ist die Wechselwirkungsenergie $\varphi(r)$ zwischen harten Kugeln mit dem Durchmesser σ , denen eine r^{-6} -abhängige, negative Wechselwirkungsenergie für $r > \sigma$ überlagert ist. Sowohl das Lennard-Jones $(12, 6)$ -Potential wie auch das Sutherland-Potential sind Modellpotentiale für die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie, die die wesentlichen Eigenschaften solcher Energien richtig erfassen, wenn auch die tatsächliche Wechselwirkungsenergie damit nicht exakt beschrieben wird. Für unsere Zwecke jedoch sind Gl. (7.4) und (7.5) ausreichend. Die Existenz zwischenmolekularer Energien ist verantwortlich für die Eigenschaften realer Gase, für den Phasenübergang vom Gas zur Flüssigkeit und auch für den festen Zustand der Materie, soweit er von chemisch gesättigten, stabilen Molekülen bzw. Atomen wie den Edelgasen gebildet wird.

Wir beziehen jetzt diese zwischenmolekularen Energien in die kanonische Zustandssumme für N Teilchen mit ein. Dabei wollen wir vereinfachend annehmen, dass winkelabhängige Anteile der Wechselwirkung keine Rolle spielen sollen bzw. durch geeignete Mittelwertbildung entsprechend Gl. (7.1) berücksichtigt sind. Die Wechselwirkungsenergie der N Moleküle im Volumen V soll also nur vom Ort der einzelnen Moleküle \vec{r}_i abhängen. Ferner nehmen wir an, dass die gesamte zwischenmolekulare Energie sich additiv aus der Summe aller Paarwechselwirkungsenergien zusammensetzt. Es soll also gelten:

$$\begin{aligned} W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) &= \varphi(r_{12}) + \varphi(r_{13}) + \varphi(r_{23}) + \dots + \varphi(r_{N-1,N}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \varphi(r_{ij}) \end{aligned} \quad (7.6)$$

wobei $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ist. Der Faktor $1/2$ vor der Doppelsumme vermeidet die Doppelzählung der Paarpotentialenergien $\varphi(r_{ij})$. Wechselwirkungen mit der Gefäßwand des Systems werden vernachlässigt.

Gl. (7.6) kann nun in die kanonische Zustandssumme Z nach Gl. (5.7) eingesetzt werden. Wir nehmen an, es handle sich um 2-atomige Moleküle. Es wird die Integration über die Winkel durchgeführt, sie ergibt den Faktor $(4\pi)^N$ vor dem verbleibenden Integral über die Ortskoordinaten. Dadurch ergibt sich für den Gesamtfaktor vor dem Integral:

$$\left(\frac{2\pi I k_B \cdot T}{h^2 \cdot \sigma}\right)^N \cdot (4\pi)^N = \left(\frac{2I k_B \cdot T}{\hbar^2 \cdot \sigma}\right)^N = \left(\frac{1}{\sigma} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}\right)^N$$

Das ist gerade die N -fache molekulare Rotationszustandssumme, also q_{rot}^N für 2-atomige Moleküle.

7.2. Die van der Waals-Theorie des fluiden Zustands

Als Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen starten wir mit der kanonischen Zustandssumme Z , die nach den Erläuterungen am Ende des vorigen Abschnittes für ein reales System bestehend aus N Molekülen eines reinen Stoffes lautet:

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B \cdot T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \cdot q_{\text{Schw}}^N \cdot q_{\text{rot}}^N \cdot \int_{\vec{r}_1=0}^V \cdots \int_{\vec{r}_N}^V \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \varphi(r_{ij}) / (k_B \cdot T) \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (7.7)$$

wobei $d\vec{r}$ hier wieder $dx_i \cdot dy_i \cdot dz_i$ bedeutet und $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$. Das N -fach-Integral in Gl. (7.7) wird häufig als **Konfigurationsintegral** bezeichnet. Eine exakte Berechnung ist nicht möglich, aber es kann näherungsweise durch Computersimulationsverfahren oder komplexe statistisch-mechanische Näherungsmethoden ermittelt werden. Die einfachste Methode, die möglich ist, führt zur van der Waals-Zustandsgleichung. Sie beruht auf vier, das Problem stark vereinfachenden Annahmen, die im Folgenden vorgestellt werden.

1. Annahme

$\varphi(r_{ij})$ lässt sich in einen attraktiven (negativen) Anteil und in einen abstoßenden (positiven) Anteil zerlegen. Diese Annahme wird automatisch durch die Modellpotentiale nach Lennard-Jones und Sutherland erfüllt, so dass sich schreiben lässt:

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \varphi_{\text{attr}}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \varphi_{\text{abst}}(r_{ij})$$

2. Annahme

Als Modellpotential wird das Sutherland-Potential gewählt (s. Abb. 7.2) mit $\varphi_{\text{attr}}(r_{ij}) = -\varepsilon(\sigma/r_{ij})^6$ für $r > \sigma$, $\varphi_{\text{abst}} = +\infty$ für $r \leq \sigma$.

3. Annahme

Für den anziehenden Teil wird die Doppelsumme durch eine geeignete Mittelwertbildung ersetzt. Man betrachtet dazu ein zentrales Molekül, das mit allen anderen in Wechselwirkung steht (s. Abb. 7.3).

In dem differentiellen Kugelschalenvolumen $4\pi r^2 dr$ um das zentrale Molekül herum befinden sich $\rho(r) \cdot 4\pi r^2 dr$ Moleküle, die alle die anziehende potentielle Energie $-\varepsilon(\sigma/r)^6$ in Bezug auf das zentrale Molekül besitzen, wobei $\rho(r)$ die lokale Teilchenzahldichte ist. Wie diese lokale

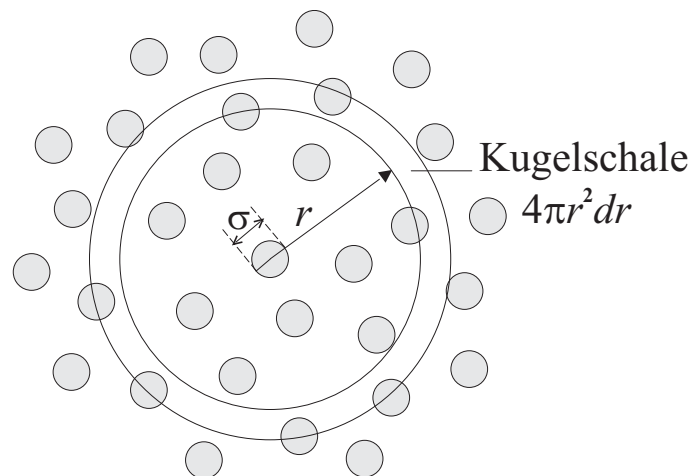


Abbildung 7.3.: Verteilung von Molekülen um ein herausgegriffenes, zentrales Molekül

Teilchendichte $\rho(r)$ aussieht, weiß man aus Röntgen- bzw. Neutronenstreuungsmessungen. Schematisch ist das in Abb. 7.4 gezeigt.

Die zu machende Annahme besteht nun darin, dass $\rho(r)$ gleich $\langle \rho \rangle$ gesetzt wird. $\langle \rho \rangle$ ist die über alle Abstände r gemittelte (= makroskopische) Teilchendichte. Mit dieser Vereinfachung ergibt sich für die mittlere potentielle Wechselwirkungsenergie $\langle w \rangle$ der Anziehung eines (zentralen) Moleküls mit allen anderen:

$$\begin{aligned} \langle w \rangle &= - \langle \rho \rangle \int_{\sigma}^{\infty} \varepsilon \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \cdot 4\pi r^2 dr = -4\pi \varepsilon \sigma^6 \langle \rho \rangle \int_{\sigma}^{\infty} r^{-4} dr \\ &= -\frac{4}{3}\pi \varepsilon \sigma^3 \langle \rho \rangle = -2a \cdot \langle \rho \rangle \end{aligned}$$

wobei abgekürzt wurde:

$$a = \frac{2}{3}\pi \varepsilon \cdot \sigma^3$$

Für die gesamte attraktive Wechselwirkungsenergie des realen Systems von N Teilchen ergibt sich dann:

$$\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \varphi_{\text{attr}}(r_{ij}) \approx \frac{N}{2} \langle w \rangle = -N \cdot a \langle \rho \rangle \quad (7.8)$$

$N \cdot \langle w \rangle$ ist die Wechselwirkungsenergie, die man erhält, wenn wir jedes der N Moleküle als zentrales Molekül ansehen. Dabei ist aber jede Paarwechselwirkung doppelt gezählt, daher muss mit $1/2$ multipliziert werden. Somit ergibt sich Gl. (7.8).

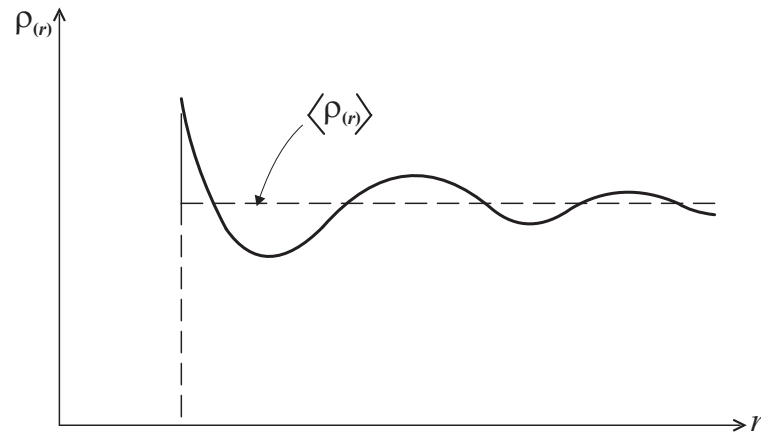


Abbildung 7.4.: Die lokale Teilchenzahldichte $\rho(r)$ in einer Flüssigkeit um ein herausgegriffenes, zentrales Molekül herum (schematisch), - - - - - mittlere, makroskopische Dichte $\langle \rho \rangle$

Für die Zustandssumme des Systems lässt sich somit schreiben:

$$Z = \frac{1}{N!} \tilde{q}_{\text{trans}}^N \cdot q_{\text{Schw}}^N \cdot q_{\text{rot}}^N \cdot \exp \left[+ \frac{N \cdot a \cdot \langle \rho \rangle}{k_B \cdot T} \right] \cdot \int_{V_f} \dots \int_{V_f} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

Das verbleibende N -fach Integral über alle $d\vec{r}_i = dx_i \cdot dy_i \cdot dz_i$ erstreckt sich über den gesamten frei verfügbaren Bewegungsraum der Moleküle. Dort ist $\varphi_{\text{abst}} = 0$ und es gilt:

$$\exp \left[- \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \varphi_{\text{abst}}(r_{ij}) / (k_B \cdot T) \right] = 1$$

Diesen frei verfügbaren Bewegungsraum für die „harten Kugeln“ bezeichnet man als **freies Volumen** V_f , wobei $V_f < V_{\text{System}}$ ist.

Damit erhält die Zustandssumme (Index v.d.W. = van der Waals) folgende Form:

$$\boxed{Z_{\text{v.d.W.}} = \frac{1}{N!} \tilde{q}_{\text{trans}}^N \cdot q_{\text{Schw}}^N \cdot q_{\text{rot}}^N \cdot \exp \left[+ \frac{N^2 \cdot a}{k_B \cdot T \cdot V} \right] \cdot V_f^N} \quad (7.9)$$

wobei wir $\langle \rho \rangle = N/V$ gesetzt haben.

4. Annahme

Wir setzen

$$V_f = (V - N \cdot b)$$

Diese Schreibweise für das freie Volumen V_f impliziert, dass b proportional dem Eigenvolumen der Moleküle („Hartkernvolumen“) sein soll. Das ist eine weitere recht grobe Annahme. Für b gilt:

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi \sigma^3 \right) = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \quad (7.10)$$

Das Volumen $2b = (4/3)\pi\sigma^3$ wird also mit $1/2$ multipliziert, denn dieses Kugelvolumen $(4/3)\pi\cdot\sigma^3$ ist den Schwerpunkten von **zwei** Molekülen, die sich in einem geschlossenen Raum befinden, **gemeinsam nicht zugänglich**, daher der Faktor $1/2$, um das Anschlussvolumen pro Molekül zu erhalten. Ob diese Annahme einfach von zwei auf N Moleküle im Volumen V übertragen werden darf, wie es in Gl. (7.9) angenommen wird, ist mehr als fraglich. Computersimulationsergebnisse zeigen, dass diese 4. Annahme bei niedrigen Teilchenzahldichten noch näherungsweise korrekt ist, jedoch umso ungenauer wird, je höher die Dichte ist. Wir wollen jedoch die Annahme $V_f = V - N \cdot b$ mit b nach Gl. (7.9) als grobe Näherung beibehalten, da sie direkt zur v. d. Waals-Zustandsgleichung führt, die in recht einfacher Form alle Eigenschaften von realen Systemen, insbesondere den Phasenübergang Gas - Flüssigkeit qualitativ richtig beschreibt.

Nachdem wir uns die Näherungsannahmen klar gemacht haben, setzen wir nun Gl. (7.9) in Gl. (2.17) ein, um den Druck p des Systems nach der v. d. Waals-Theorie zu berechnen:

$$p = k_B \cdot T \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{v.d.Waals}}}{\partial V} \right)_T = -a \frac{N^2}{V^2} + \frac{N k_B \cdot T}{V - N \cdot b}$$

oder umgeschrieben:

$$\boxed{\left[p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] \cdot (V - N \cdot b) = N k_B \cdot T} \quad (7.11)$$

Das ist die **van der Waals'sche Zustandsgleichung** (thermische Zustandsgleichung).

Mit $N = N_L$ kann man auch schreiben:

$$\left(p + \frac{a'}{V_{\text{mol}}^2} \right) \cdot (V_{\text{mol}} - b') = R \cdot T$$

mit $a' = a N_L^2$ und $b' = N_L b$. V_{mol} ist das Molvolumen.

Die v. d. Waals'sche Zustandsgleichung beschreibt nicht nur das Verhalten realer Gase, sondern sagt auch einen Phasenübergang Gas - Flüssigkeit voraus, Dampfdruckkurven können berechnet werden und ebenso der kritische Punkt. Wir gehen darauf hier nicht näher ein (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“). Abb. 7.5 zeigt mehrere Isothermen der v. d. Waals-Zustandsgleichung für das Beispiel von CO_2 , die die Ausbildung des 2-Phasenbereiches Flüssigkeit - Dampf entsprechend der Maxwell-Konstruktion und den kritischen Punkt ($T_{\text{kr}}, V_{\text{kr}}$) wiedergeben.

Abbildung 7.5.: v. d. Waals Isothermen von CO₂ nach Gl. (7.11) mit $a \cdot N_L^2 = a' = 0,3661 \text{ [J} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-2}]$ und $b \cdot N_L = b' = 4,29 \cdot 10^{-5} \text{ [m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$

Hier kommt es nur darauf an, die v. d. Waals-Zustandsgleichung auf statistisch-thermodynamischer Grundlage abgeleitet und die vereinfachenden Annahmen kennengelernt zu haben, die dabei gemacht werden müssen. Das Modell der van der Waals-Theorie ist das einfachste, das einen Zusammenhang zwischen mikroskopischen, d. h. den molekularen Parametern des zwischenmolekularen Potentials ε und σ , mit dem makroskopischen Verhalten (thermische Zustandsgleichung) eines realen Fluids herstellt. Gl. (7.11) kann auch ohne Schwierigkeiten auf Mischungen übertragen werden (s. Abschnitt 8.3). Man kann nun die v. d. Waals-Zustandsgleichung auch als Funktion des Druckes p von der Teilchenzahldichte $\langle \rho \rangle = N_L/V_{\text{mol}}$ darstellen und bei konstanter Temperatur nach $\langle \rho \rangle$ in eine Reihe entwickeln:

$$p = -a \langle \rho \rangle^2 + \frac{\langle \rho \rangle \cdot k_B \cdot T}{1 - b \cdot \langle \rho \rangle} = k_B T \left[\langle \rho \rangle + \left(b - \frac{a}{k_B \cdot T} \right) \cdot \langle \rho \rangle^2 + \dots \right]$$

Dabei wurde von der Taylorreihenentwicklung $1/(1-x) = 1+x+\dots$ mit $x = b \langle \rho \rangle$ Gebrauch gemacht. Das entspricht der Virialentwicklung realer Systeme. Wenn man die Reihenentwicklung nach dem zweiten Glied abbricht und $\langle \rho \rangle$ durch N_L/V_{mol} ersetzt, erhält man:

$$\frac{p}{R \cdot T} \cong \frac{1}{V_{\text{mol}}} + \left(b' - \frac{a'}{R \cdot T} \right) \cdot \frac{1}{V_{\text{mol}}^2}$$

Wir identifizieren den Vorfaktor im zweiten Term mit dem 2. Virialkoeffizienten $B(T)$:

$$\boxed{B_{\text{v.d.W.}}(T) = b' - \frac{a'}{R \cdot T}} \quad (7.12)$$

Gl. (7.12) ist nicht der exakte Ausdruck für den 2. Virialkoeffizienten, sondern eben derjenige, der aus der v. d. Waals-Gleichung folgt. Seine Abhängigkeit von T wird jedoch grundsätzlich richtig wiedergegeben (s. auch Vorlesung „Chemische Thermodynamik“). Eine korrekte Ableitung des 2. Virialkoeffizienten und seine Abhängigkeit von einem beliebigen zwischenmolekularen Potential wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

7.3. Behandlung realer Gase bei niedrigen Dichten: Statistische Ableitung des 2. Virialkoeffizienten

In Abschnitt 7.2 haben wir gelernt: aus der v. d. Waals-Zustandsgleichung lässt sich zwar ein zweiter Virialkoeffizient entsprechend der Virialentwicklung ableiten (Gl. (7.12)), aber er kann nicht der korrekte Ausdruck für den 2. Virialkoeffizienten sein - auch nicht für das verwendete Sutherland-Potential -, da ja die v. d. Waals-Gleichung (Gl. (7.10)) aus der kanonischen Zustandssumme Z unter der Annahme relativ grober Näherungen abgeleitet wurde. Es gibt

7.3. Behandlung realer Gase bei niedrigen Dichten: Statistische Ableitung des 2. Virialkoeffizienten

jedoch einen Weg, den 2. Virialkoeffizienten mit Hilfe der kanonischen Zustandssumme abzuleiten, der das korrekte Resultat für eine beliebige Wechselwirkungsenergie-Funktion $\varphi(|\vec{r}_{12}|)$ ergibt.

Dazu betrachten wir zunächst die kanonische Zustandssumme für **zwei** wechselwirkende Teilchen, die wir mit $Z_{2,\text{real}}$ bezeichnen.

$$Z_{2,\text{real}} = \frac{1}{2!} \tilde{q}_{\text{trans}}^2 \cdot q_{\text{Schw}}^2 \cdot q_{\text{rot}}^2 \cdot \int_{\vec{r}_1=0}^V \int_{\vec{r}_2=0}^V \exp\left[-\frac{\varphi(|\vec{r}_{12}|)}{k_B \cdot T}\right] d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2$$

Wenn wir diesen Ausdruck durch die Zustandssumme $Z_{2,\text{ideal}}$ des **idealen** 2-Teilchen-Systems ($\varphi(|\vec{r}_{12}|) = 0$) dividieren, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{Z_{2,\text{real}}}{Z_{2,\text{ideal}}} &= \frac{\int^V \int^V \exp[-\varphi(|\vec{r}_{12}|)/(k_B \cdot T)] \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2}{\int^V \int^V d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2} \\ &= \langle \exp[-\varphi(|\vec{r}_{12}|)/(k_B \cdot T)] \rangle = \langle \Phi_{12} \rangle \end{aligned}$$

Wir können $Z_{2,\text{real}}/Z_{2,\text{ideal}}$ also als „volumengemittelten“ Mittelwert für den Exponentialterm auffassen, den wir mit $\langle \Phi_{12} \rangle$ bezeichnen. Es lässt sich für $\langle \Phi_{12} \rangle$ schreiben:

$$\langle \Phi_{12} \rangle = 1 + \frac{1}{V^2} \int^V \int^V f(|\vec{r}_{12}|) d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \quad (7.13)$$

wobei als Abkürzung gilt:

$$f(|\vec{r}_{12}|) = \exp[-\varphi(|\vec{r}_{12}|)/(k_B \cdot T)] - 1 \quad (7.14)$$

Das Doppelintegral in Gl. (7.13) kann durch Variablentransformation umgewandelt werden, indem man entsprechend Abb. 7.6 von \vec{r}_1 und \vec{r}_2 zur Schwerpunktskoordinate \vec{r}_s und der Relativkoordinate \vec{r}_{12} übergeht. Für zwei Moleküle gleicher Masse gilt:

$$\begin{aligned} \vec{r}_s &= (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) / 2 \\ \vec{r}_{12} &= \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \end{aligned}$$

Es gilt nun: $d\vec{r}_s \cdot d\vec{r}_{12} = d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2$. Das lässt sich relativ einfach beweisen. Zunächst ist offensichtlich, dass für jede Komponente der Ortsvektoren (x_1, y_1, z_1) bzw. (x_2, y_2, z_2) gilt (z. B. für x_1 und x_2):

$$x_s = \frac{x_1 + x_2}{2} \quad \text{und} \quad x_{12} = x_2 - x_1$$

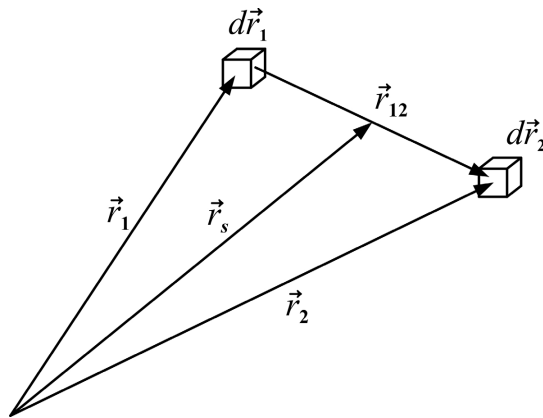


Abbildung 7.6.: Schwerpunkt- und Relativkoordinaten im 2-Teilchensystem zweier gleicher Teilchen.

Jetzt stellen wir die Funktionaldeterminante auf (s. Anhang A.8):

$$\frac{\partial(x_s, x_{12})}{\partial(x_1, x_2)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x_s}{\partial x_1}\right) & \left(\frac{\partial x_s}{\partial x_2}\right) \\ \left(\frac{\partial x_{12}}{\partial x_1}\right) & \left(\frac{\partial x_{12}}{\partial x_2}\right) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -1 & 1 \end{vmatrix} = 1$$

Wegen

$$dx_s \cdot dx_{12} = \frac{\partial(x_s, x_{12})}{\partial(x_1, x_2)} \cdot dx_1 \cdot dx_2$$

folgt:

$$dx_s \cdot dx_{12} = dx_1 \cdot dx_2$$

Entsprechendes gilt für $dy_s \cdot dy_{12}$ und $dz_s \cdot dz_{12}$.

Da nun definitionsgemäß gilt:

$$d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 = (dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1) \cdot (dx_2 \cdot dy_2 \cdot dz_2)$$

bzw.:

$$d\vec{r}_s \cdot d\vec{r}_{12} = (dx_s \cdot dy_s \cdot dz_s) \cdot (dx_{12} \cdot dy_{12} \cdot dz_{12})$$

ist bewiesen, dass

$$d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 = d\vec{r}_s \cdot d\vec{r}_{12}$$

Dasselbe Ergebnis erhält man auch dann, wenn die Massen der beiden wechselwirkenden Moleküle verschieden sind (**s. Übungsaufgabe**).

Wir wandeln jetzt noch $d\vec{r}_{12}$ in Kugelkoordinaten um.

7.3. Behandlung realer Gase bei niedrigen Dichten: Statistische Ableitung des 2. Virialkoeffizienten

Das Ergebnis lautet bekanntlich (vergleiche Gl. (5.22)):

$$d\vec{r}_{12} = d|r_{12}| \cdot |r_{12}|^2 \cdot \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi = 4\pi |\vec{r}_{12}|^2 \cdot d|\vec{r}_{12}|$$

Nach diesem Exkurs kehren wir zurück zu Gl. (7.13), für die sich nun schreiben lässt:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{12} \rangle &= 1 + \frac{1}{V^2} \int_0^V d\vec{r}_s \cdot \int f(|\vec{r}_{12}|) \cdot 4\pi |\vec{r}_{12}|^2 \cdot d|\vec{r}_{12}| \\ &= 1 + \frac{4\pi}{V} \int_0^V f(|\vec{r}_{12}|) \cdot |\vec{r}_{12}|^2 \cdot d|\vec{r}_{12}| \end{aligned} \quad (7.15)$$

In Abb. 7.7 ist der Verlauf von $f(|\vec{r}_{12}|)$ gezeigt für eine Wechselwirkungsenergie $\varphi(|\vec{r}_{12}|)$, wie sie z. B. das Lennard-Jones-Potential ergibt.

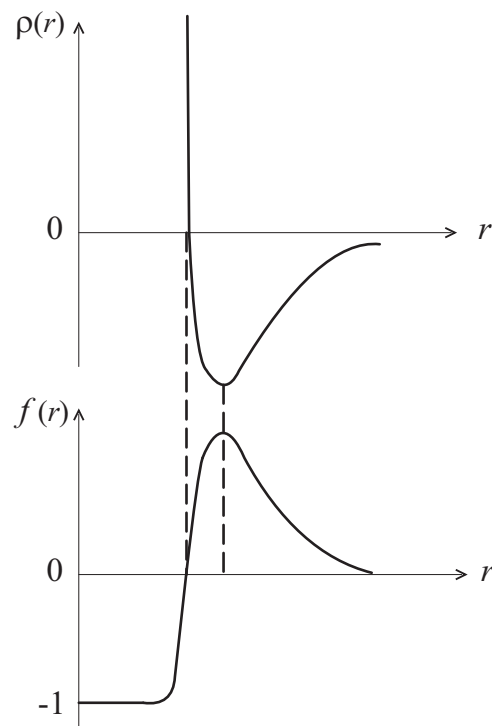


Abbildung 7.7.: Die Funktion $f(r)$ im Vergleich zu $\varphi(r)(r = |r_{12}|)$

Man sieht, dass $f(|\vec{r}_{12}|)$ sehr rasch (in der Regel innerhalb von 5 bis 10 Å) praktisch den Wert 0 erreicht. Das bedeutet, dass in Gl. (7.15) die Integrationsgrenze ohne Bedenken statt bis zur Gefäßwand des Volumens V bis ∞ ausgedehnt werden darf, ohne dass damit ein irgendwie feststellbarer Fehler verbunden wäre, so dass man statt Gl. (7.15) schreiben darf:

$$\langle \Phi_{12} \rangle = 1 + \frac{4\pi}{V} \int_0^{\infty} f(|\vec{r}_{12}|) \cdot |\vec{r}_{12}|^2 \cdot d|\vec{r}_{12}|$$

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

Wir gehen jetzt vom 2-Teilchensystem zum N -Teilchensystem über. Dort gilt entsprechend Gl. (7.7):

$$\frac{Z_{N,\text{real}}}{Z_{N,\text{ideal}}} = \frac{\int \cdots \int \Phi_{12} \cdot \Phi_{13} \cdots \Phi_{N-1,N} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N}{\int \cdots \int d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N} \quad (7.16)$$

wobei $\Phi_{ij} = \exp[-\varphi(|\vec{r}_{ij}|)/(k_B \cdot T)]$ ist mit allen möglichen paarweisen Kombinationen ij ($i = 1, \dots, N$ und $j = 1, \dots, N(i \neq j)$). Gl. (7.16) lässt sich auch als Mittelwert auffassen:

$$\frac{Z_{N,\text{real}}}{Z_{N,\text{ideal}}} = \langle \Phi_{12} \cdot \Phi_{13} \cdots \Phi_{23} \cdots \Phi_{N,N-1} \rangle \quad (7.17)$$

Bis einschließlich Gl. (7.17) ist alles bisher Gesagte korrekt und enthält keinerlei Näherungsannahmen. Um an dieser Stelle weiterzukommen, stellen wir folgende Überlegung an. Bei genügend niedrigen Teilchenzahlkonzentrationen ist die Wahrscheinlichkeit, dass mehr als 2 Teilchen sich gleichzeitig „wechselwirksam“ begegnen, sehr gering. „Wechselwirksam“ soll heißen, dass der Abstand der Teilchen innerhalb des Wirkungsbereiches der zwischenmolekularen Energie liegt, also etwa 5 - 10 Å, das ist im Vergleich zum mittleren Abstand der Teilchen bei niedrigen Gasdichten ein sehr kleiner Abstand. Damit ist eine gleichzeitige Anwesenheit von 3 oder mehr Teilchen so unwahrscheinlich, dass sie vernachlässigt werden darf. Dem entspricht in der makroskopischen Betrachtungsweise, dass die Virialentwicklung der korrekten, aber unbekannteren thermischen Zustandsgleichung nur bis zu Gliedern, die proportional zum Quadrat der Teilchenzahldichte sind, also $(N/V)^2$, zu berücksichtigen ist, denn die Wahrscheinlichkeit einer gleichzeitigen „wechselwirksamen“ Begegnung von 2 Teilchen ist sicher proportional zum Quadrat der Dichte, die der gleichzeitigen Begegnung von 3 Teilchen proportional zu $(N/V)^3$ usw.

Wenn wir das Ergebnis dieser Überlegungen auf Gl. (7.17) anwenden, bedeutet das: es sind nur gleichzeitige Paarwechselwirkungen bei genügend niedrigen Teilchenzahldichten zu berücksichtigen und man kann in diesem Fall schreiben:

$$\langle \Phi_{12} \cdot \Phi_{13} \cdot \Phi_{23} \cdots \Phi_{N,N-1} \rangle \cong \langle \Phi_{12} \rangle \cdot \langle \Phi_{13} \rangle \cdot \langle \Phi_{23} \rangle \cdots \langle \Phi_{N-1,N} \rangle$$

Der Mittelwert auf der linken Gleichungsseite lässt sich also als Produkt von Mittelwerten über alle möglichen Molekülpaare darstellen, denn die Faktoren dieses Produktes müssen unabhängig voneinander sein, wenn nur gleichzeitige Paarwechselwirkungen vorkommen sollen. Damit vereinfacht sich Gl. (7.17) erheblich. In einem reinen Gas sind alle Werte von $\langle \Phi_{ij} \rangle$ identisch, wir bezeichnen sie mit $\langle \Phi(r) \rangle$. Es gibt $N(N-1)/2$ solcher Werte und somit erhält man:

$$\frac{Z_{N,\text{real}}}{Z_{N,\text{ideal}}} \cong \langle \Phi(r) \rangle^{\frac{N(N-1)}{2}} = \left(1 + \frac{I_{12}}{V} \right)^{\frac{N(N-1)}{2}}$$

7.3. Behandlung realer Gase bei niedrigen Dichten: Statistische Ableitung des 2. Virialkoeffizienten

wenn man mit I_{12} abkürzt ($|\vec{r}_{12}| = r$):

$$I_{12} = 4\pi \int_0^{\infty} f(r) r^2 dr \quad (7.18)$$

Wir verwenden ferner die Abkürzungen $n = N/2$ und $a = (N \cdot I_{12})/(2V)$.

Dann erhält man:

$$\frac{Z_{N,\text{real}}}{Z_{N,\text{ideal}}} = \left\{ \left[1 + \frac{a}{n} \right]^n \right\}^{N-1}$$

Da N bzw. n sehr große Zahlen sind, gilt mit völlig ausreichender Genauigkeit:

$$\left[1 + \frac{a}{n} \right]^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{a}{n} \right]^n = e^a$$

Mit $N - 1 \approx N$ ergibt sich dann:

$$\frac{Z_{N,\text{real}}}{Z_{N,\text{ideal}}} = \exp \left[\frac{N^2 \cdot I_{12}}{2V} \right]$$

Unter Beachtung von Gl. (2.30) für $Z_{N,\text{ideal}}$ und mit $q_{\text{trans}} = V \cdot \tilde{q}_{\text{trans}}$ folgt damit:

$$k_B T \cdot \ln Z_{N,\text{real}} = N k_B \cdot T \ln V + k_B T \cdot (N - N \ln N) \\ + k_B \cdot T \cdot \frac{N^2 \cdot I_{12}}{2V} + N k_B \cdot T [\ln (\tilde{q}_{\text{trans}} \cdot q_{\text{Schw}} \cdot q_{\text{rot}})]$$

Jetzt berechnen wir den Druck p , also die thermische Zustandsgleichung:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B \cdot T \left(\frac{\partial \ln Z_{N,\text{real}}}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{N k_B \cdot T}{V} - k_B T \frac{I_{12}}{2} \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

Wir erhalten also in der Tat eine Reihenentwicklung der Teilchenzahldichte bis zum quadratischen Glied.

Ein Koeffizientenvergleich mit der Virialgleichung ($N = N_L$ bzw. $N_L \cdot k_B = R$, $V_{\text{mol}} = \text{Molvolumen}$)

$$p = \frac{RT}{V_{\text{mol}}} \left(1 - \frac{1}{V_{\text{mol}}} \frac{N_L \cdot I_{12}}{2} \right) = \frac{RT}{V_{\text{mol}}} \left(1 + \frac{B(T)}{V_{\text{mol}}} \right)$$

ergibt die korrekte statistisch-thermodynamische Formel für den 2. Virialkoeffizienten $B(T)$:

$$B(T) = -\frac{N_L}{2} I_{12} = 2\pi N_L \int_0^{\infty} (1 - e^{-\varphi(r)/k_B \cdot T}) r^2 dr \quad (7.19)$$

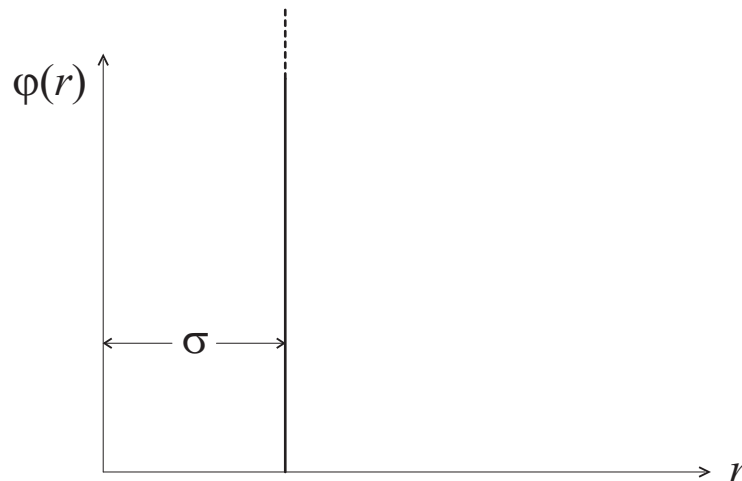


Abbildung 7.8.: Die potentielle Energie der Hartkugel-Wechselwirkung

wobei Gl. (7.14) und Gl. (7.18) beachtet wurden.

Wir berechnen mit Gl. (7.19) den korrekten 2. Virialkoeffizienten für zwei Beispiele von zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien $\varphi(r)$:

a) Das Hartkugel-Modell (s. Abb. 7.8).

$$B(T) = 2\pi N_L \int_0^\sigma r^2 dr + \int_\sigma^\infty (1 - 1) r^2 dr = N_L \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \quad (7.20)$$

Der zweite Virialkoeffizient für harte Kugeln ist also gerade die Hälfte des „Ausschlussvolumens“ von 2 Kugeln und ist damit identisch mit b' in der v. d. Waals-Theorie.

b) Das Sutherland-Modell (s. Abb. 7.2 b)).

$$B(T) = N_L \frac{2}{3} \pi \sigma^3 - N_L \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{3}{6j-3} \right) \left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T} \right)^j \quad (7.21)$$

Dieses Ergebnis für das Sutherland-Potential lässt sich ableiten, indem man die Exponentialfunktion in Gl. (7.19) für den anziehenden Teil der Wechselwirkungsenergie $-\varepsilon(\sigma/r)^6$ in eine unendliche Taylor-Reihe entwickelt und diese gliedweise integriert (**s. Übungsaufgabe**).

Vergleicht man Gl. (7.21) mit dem Ergebnis der v. d. Waals-Theorie (Gl. (7.12)), so stellt man fest, dass die v. d. Waals-Theorie nur den ersten Term der Summe in Gl. (7.21) berücksichtigt ($j = 1$):

$$B_{v.d.W.}(T) = b' - \frac{a'}{RT} = N_L \frac{2}{3} \pi \sigma^3 - N_L \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \left(\frac{N_L \cdot \varepsilon}{RT} \right)$$

Da dem v. d. Waals-Modell dieselbe zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie zugrunde liegt, nämlich das Sutherland-Potential, kann $B_{v.d.W.}(T)$ nicht korrekt sein, auch wenn sein Kurvenverlauf als Funktion von T dem exakten Ausdruck für das Sutherland-Modell nach Gl. (7.21) ähnelt (s. Abb. 7.9).

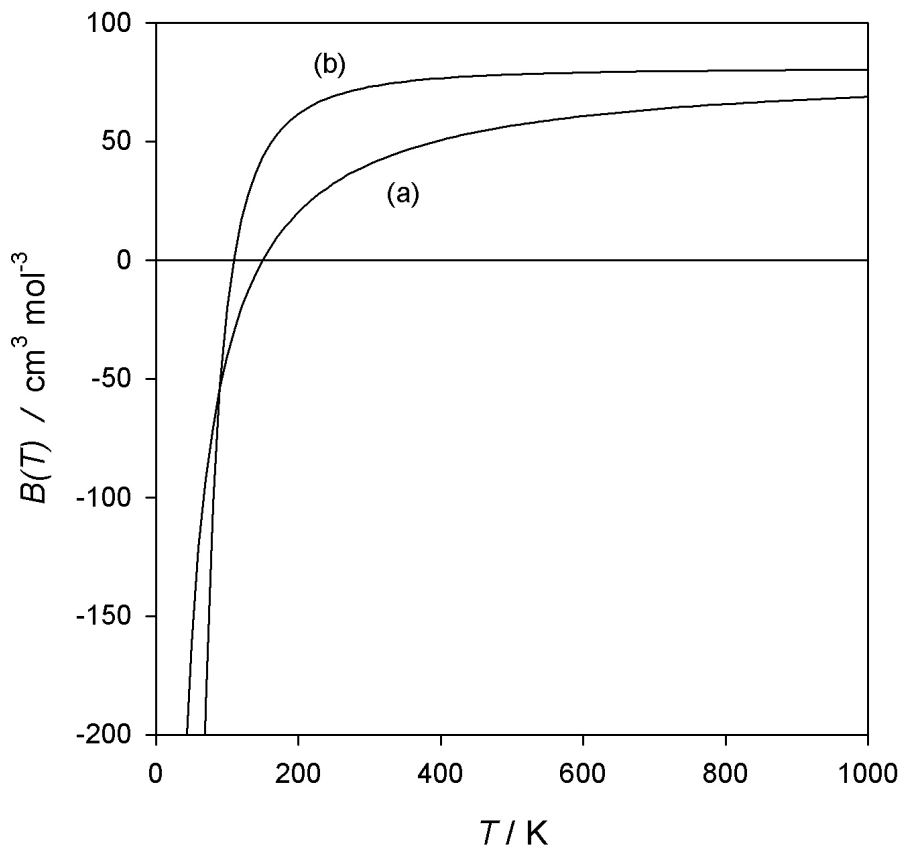


Abbildung 7.9.: Der zweite Virialkoeffizient nach dem Sutherland-Potentialmodell (Kurve (b)) und der v. d. Waals-Gleichung (Kurve (a)) mit $\varepsilon/k_B = 150$ K und $\sigma = 4 \cdot 10^{-10}$ m

7.4. Der einatomige kristalline Festkörper. Die Theorien nach Einstein und Debye

Wir betrachten einen kristallinen Festkörper, der aus Atomen besteht, die in ideal angeordneter Weise die Gitterplätze dieses Festkörpers besetzen. Die Kräfte, die diese Atome auf ihren Gitterplätzen festhalten, können verschiedene Ursachen haben. Bei einem Metall wie Silber oder Kupfer ist es die metallische Bindung, bei Diamant sind es gerichtete chemische Bindungskräfte des Kohlenstoffatoms, bei festen Edelgasen sind es zwischenmolekulare Kräfte

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

(s. Abschnitt 7.1). Die Atome eines solchen Festkörpers führen um ihre Ruhelage im Gitter Schwingungen in alle 3 Raumrichtungen aus.

Das einfachste Modell, mit dem man diese Schwingungsbewegungen versuchen kann zu beschreiben, geht davon aus, dass jedes Atom unabhängig von den anderen schwingt, und zwar in alle 3 Raumrichtungen mit derselben Frequenz $\nu = (2\pi)^{-1} \cdot \sqrt{f/m}$ (dreidimensionaler harmonischer Oszillator). m ist die Masse des Atoms. Die Kraftkonstante f hängt von der potentiellen Energie ab, die erforderlich ist, das Atom aus seiner Ruhelage \vec{r}_0 um die Strecke $(\vec{r} - \vec{r}_0)$ zu verschieben. Diese potentielle Energie wird durch die Wechselwirkungsenergie mit den benachbarten Atomen bestimmt, die sich zwar ebenfalls bewegen, aber im Mittel auf dem Ruheplatz ihres Gitterpunktes verbleiben. Die potentielle Energie E_p des herausgegriffenen Atoms ist umso größer, je größer die Kraftkonstante f ist. Sie lautet für eine harmonische Schwingungsbewegung bekanntlich:

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}f \left[(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2 \right] \quad (7.22)$$

wobei x, y, z die Koordinaten des Ortsvektors \vec{r} des betrachteten Atoms sind und x_0, y_0, z_0 die des Ortsvektors der Ruhelage \vec{r}_0 .

Die quantenmechanischen Energiezustände ε_ν einer solchen harmonischen Schwingung in **einer** Raumrichtung x, y oder z lauten bekanntlich:

$$\varepsilon_\nu = \left(\frac{1}{2} + \nu \right) h \cdot \nu$$

Da für alle 3 Raumrichtungen dasselbe gilt, lässt sich für die molekulare (genauer: atomare) Zustandssumme eines Atoms im kristallinen Festkörper sofort schreiben:

$$q = q_{s,x} \cdot q_{s,y} \cdot q_{s,z} = \left(\sum_{\nu=0}^{\infty} \exp \left[- \frac{\left(\frac{1}{2} + \nu \right) \cdot h\nu}{k_B \cdot T} \right] \right)^3 \quad (7.23)$$

wegen $q_{s,x} = q_{s,y} = q_{s,z}$.

Die Auswertung von Schwingungszustandssummen wurde bereits ausführlich in Kapitel 2, Abschnitt 2.5 behandeln (Gl. 2.32), so dass sich unmittelbar für Gl. (7.23) ergibt:

$$q = \frac{\exp \left[- \frac{3}{2} \frac{h\nu}{k_B \cdot T} \right]}{\left(1 - \exp \left[- \frac{h\nu}{k_B \cdot T} \right] \right)^3} \quad (7.24)$$

Für unser einfaches Modell, das zuerst von A. Einstein (1907) eingeführt wurde, lautet also die kanonische Zustandssumme des einatomigen kristallinen Festkörpers bestehend aus N Atomen:

$$Z_{\text{Krist.}} = (q)^N \cdot e^{D_e/(k_B \cdot T)} \quad (7.25)$$

wobei hier noch die Dissoziationsenergie D_e des Festkörpers berücksichtigt werden muss, die - ähnlich wie bei Molekülen (s. Abschnitt 3.3) - die Energie angibt, die aufzubringen wäre, um den Festkörper (bei $T = 0$) in seine isolierten Atome zu zerlegen. In diesem Sinn ist ein einatomiger kristalliner Festkörper wie ein einziges Riesemolekül mit N Atomen aufzufassen, das $3N - 6$ Normalschwingungen sowie 3 Translations- und 3 Rotationsfreiheitsgrade besitzt. Da $N \approx 10^{23}$, kann man die Beiträge von Translation und Rotation des Festkörpers in $Z_{\text{Krist.}}$ außer Acht lassen, da es sich um makroskopische Bewegungsformen des ganzen Kristalls handeln, die sowieso wegfallen, wenn das System äußerlich in Ruhe bleibt.

Wir kürzen jetzt ab:

$$\frac{h\nu_E}{k_B} = \Theta_E$$

wobei ν_E und Θ_E Einstein-Frequenz bzw. Einstein-Temperatur heißen. Für die freie Energie des atomaren Festkörpers gilt dann:

$$F_{\text{Krist.}} = -k_B \cdot T \ln Z_{\text{Krist.}} = \frac{3}{2} N k_B \cdot \Theta_E + 3 N k_B \cdot T \cdot \ln(1 - e^{-\Theta_E/T}) - D_e \quad (7.26)$$

Damit folgt für die innere Energie U :

$$U = k_B \cdot T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} N k_B \cdot \Theta_E + \frac{3 N k_B \cdot \Theta_E}{e^{\Theta_E/T} - 1} - D_e \quad (7.27)$$

Der erste Term auf der rechten Gleichungsseite von Gl. (7.26) bzw. Gl. (7.27) ist die Nullpunktenergie des Kristalls im Einstein-Modell.

Für die Molwärme C_V ergibt sich aus Gl. (7.27):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = 3 N k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \cdot \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (7.28)$$

Die Gleichungen (7.27) und (7.28) sind den entsprechenden Formeln für **eine** molekulare Normalschwingung mit ν_n bzw. $\Theta_{\text{Schw},n}$ (Gl. (2.42), Gl. (2.46)) völlig analog. Für den Grenzwert von C_V bei hohen Temperaturen gilt (Taylorreihenentwicklung von $e^{\Theta_E/T} = 1 + (\Theta_E/T) + \dots$ für kleine Werte von Θ_E/T):

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_V \text{ (Gl. (7.28))} = 3 N k_B = 3R \quad (\text{für } N = N_L)$$

Das ist das sog. **Dulong-Petit'sche Grenzgesetz** für C_V von einatomigen Festkörpern. Es spiegelt den klassischen Gleichverteilungssatz der Energie wider.

Bei genügend niedrigen Temperaturen ist $e^{\Theta_E/T} \gg 1$. Dann kann man für $T \ll \Theta_E$ anstelle von Gl. (7.28) schreiben:

$$C_V = 3 N_L k_B \cdot \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T} \quad (T \ll \Theta_E) \quad (7.29)$$

und für den Grenzfall $T \rightarrow 0$ gilt:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0} \quad (7.30)$$

Gl. (7.30) lässt sich leicht beweisen, wenn man mit $x = (\Theta_E/T)$ schreibt:

$$\lim_{x \rightarrow 0} C_V = \lim_{x \rightarrow \infty} \left(3Nk_B \cdot \frac{x^2}{e^x} \right) = \lim_{x \rightarrow \infty} \left(3N_L k_B \cdot \frac{2}{e^x} \right) = 0$$

wobei zweimal von der Grenzwertregel nach L'Hospital Gebrauch gemacht wurde.

Gl. (7.28) ist in Abb. 7.10 als Funktion von (T/Θ_E) dargestellt und zeigt die Grenzfälle für $T \rightarrow \infty (C_V = 3R)$ und für $T \rightarrow 0 (C_V = 0)$.

Abbildung 7.10.: Die Molwärme C_V eines einatomigen Festkörpers nach der Einstein'schen Theorie (Gl. (7.28)) als Funktion von (T/Θ_E) und nach der Debye'sche Theorie nach Gl. (7.38) von (T/Θ_D) .

Genauere Messungen von C_V (bzw. C_p) bei tiefen Temperaturen ergaben jedoch, dass Gl. (7.29) die experimentellen Ergebnisse nicht sehr gut beschreibt.

Eine erhebliche Verbesserung der theoretischen Beschreibung von $C_V(T)$ erzielte P. Debye (1912). Er gab die Vorstellung auf, dass jedes Atom nur mit ein und derselben Frequenz schwingt. Vielmehr schwingen die Atome des Kristalls als ganzes „Riesenmolekül“ mit verschiedenen Frequenzen, die sich durch ein Frequenzspektrum darstellen lassen. Ähnlich ist es ja auch bei mehratomigen Molekülen, wo in der Regel die Normalschwingungen auch unterschiedliche Frequenzen haben. Die Aufgabe besteht also darin, zunächst eine Frequenzverteilungsfunktion $g(\nu)$ zu finden, die zumindest näherungsweise die Verhältnisse in einem einatomigen kristallinen Festkörper gut beschreibt. Debye berechnete diese Frequenzverteilung aus der Theorie der Schallwellenausbreitung in einem elastischen festen Körper und gelangte zu folgendem Ergebnis:

$$g(\nu) \cdot d\nu = 12\pi \cdot \frac{V}{\bar{C}_S^3} \cdot \nu^2 \cdot d\nu \quad (7.31)$$

wobei V das Volumen des Festkörpers ist und \bar{C}_S die mittlere Schallgeschwindigkeit in diesem Festkörper. Eine Ableitung von Gl. (7.31) wird in Anhang A.16 gegeben.

Da $g(\nu)$ in Gl. (7.31) die Zahl der Frequenz angibt, die zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegen, muss gelten:

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu = V \cdot \frac{4\pi}{\bar{C}_S^3} \cdot \nu_D^3 = 3N,$$

denn die Gesamtzahl der Frequenzen muss gleich der Gesamtzahl der Normalschwingungen des atomaren Festkörpers, also $3N - 6 \cong 3N$, sein. Dadurch wird eine Grenzfrequenz ν_D (Debye'sche Frequenz) festgelegt:

$$\nu_D = \bar{c}_s \left(\frac{3N}{4\pi \cdot V} \right)^{1/3} = \bar{c}_s \cdot 0,6204 \cdot \rho^{1/3} [\text{s}^{-1}] \quad (7.32)$$

wobei ρ die Teilchenzahldichte (Atomzahl pro Volumen) des atomaren Festkörpers ist.

Es kann für $g(\nu)$ statt Gl. (7.30) auch geschrieben werden:

$$g(\nu) = \frac{9N}{\nu_D^3} \cdot \nu^2 \quad (7.33)$$

Abb. 7.11 zeigt den parabelförmigen Verlauf von $g(\nu)$, hohe Frequenzen kommen also häufiger vor als niedrige. Die Funktion $g(\nu)$ bricht bei $\nu = \nu_D$ ab, da die Fläche unter der Kurve den festgelegten Wert $3N$ besitzen muss. Abb. 7.11 zeigt auch den tatsächlichen Verlauf von $g(\nu)$, den man aus Neutronenstreuexperimenten bestimmen kann. Er weicht teilweise deutlich von dem nach der Debye'schen Theorie ab, bei niedrigen Frequenzen ist jedoch die Übereinstimmung gut.

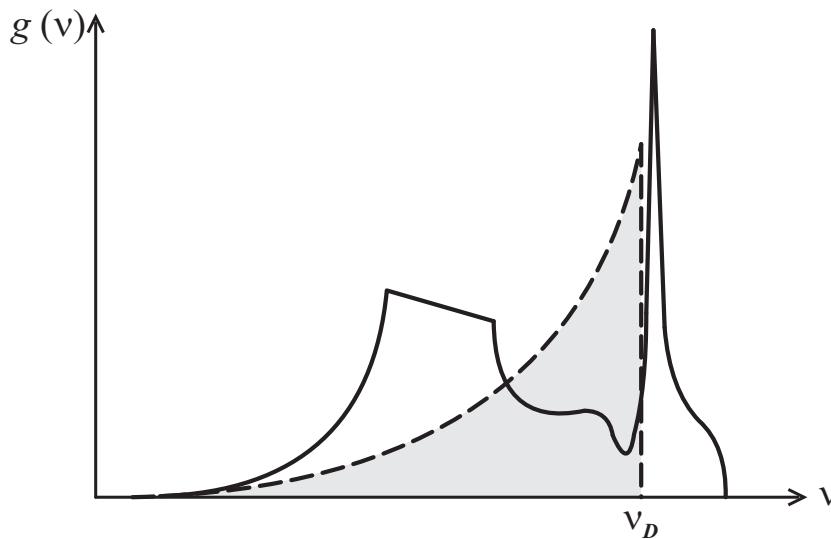


Abbildung 7.11.: Die Frequenzverteilungsfunktion $g(\nu)$ - - - - nach der Debye'schen Theorie und ein Beispiel für die tatsächliche Verteilungsfunktion (—)(schematisch)

Wir können jetzt die kanonische Zustandssumme des einatomigen Festkörpers nach der Debye'schen Theorie niederschreiben:

$$\ln Z_{\text{Debye}} = \sum_{k=1}^{3N} \ln q_{\text{Schw}}(\nu_k) \cong - \int_{\nu=0}^{\nu=\nu_D} \left[\frac{h\nu}{2k_B \cdot T} + \ln \left(1 - e^{-h\nu/(k_B \cdot T)} \right) \right] \cdot g(\nu) \cdot d\nu + \frac{D_e}{k_B \cdot T} \quad (7.34)$$

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

In Gl. (7.34) wird also über alle Schwingungs-Zustandssummen der einzelnen Frequenzen zwischen $\nu = 0$ und ν_D aufsummiert unter Beachtung des „Gewichtsfaktors“ $g(\nu)$. Wegen der hohen Zahl der $3N$ Normalschwingungen kann die Summation ohne Probleme durch eine Integration ersetzt werden.

Einsetzen von Gl. (7.33) in Gl. (7.34) ergibt dann:

$$\ln Z_{\text{Debye}} = -\frac{9Nh}{2k_B \cdot T \nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^3 d\nu - \frac{9N}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \cdot \ln(1 - e^{-h\nu/(k_B T)}) \cdot d\nu + \frac{D_e}{k_B \cdot T}$$

Jetzt führen wir die Abkürzungen

$$x = \frac{h\nu}{k_B \cdot T} \quad \text{und} \quad \Theta_D = \frac{h\nu_D}{k_B}$$

ein und können für die freie Energie F des „Debye’schen Festkörpers“ schreiben:

$$F = -k_B \cdot T \ln Z_{\text{Debye}} = \frac{9}{8} N \cdot k_B \cdot \Theta_D + 9N k_B \cdot T \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx - D_e \quad (7.35)$$

wobei $x_D = \Theta_D/T$ bedeutet. Θ_D heißt die Debye’sche Temperatur.

Für die innere Energie U ergibt sich (**s. Übungsaufgabe**):

$$U = k_B \cdot T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{Debye}}}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{9}{8} N k_B \cdot \Theta_D + 9N k_B \cdot T \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \cdot \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - D_e \quad (7.36)$$

Der Term $(9/8) \cdot N k_B \cdot \Theta_D$ ist die **Nullpunktsenergie** des „Debye’schen Festkörpers“.

Wir berechnen jetzt die Molwärme C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = 3N k_B \cdot \frac{\partial}{\partial T} [T \cdot D(x_D)]$$

wobei wir mit $D(x_D)$ abgekürzt haben:

$$\boxed{D(x_D) = \frac{3}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}} \quad (\text{Debye'sche Funktion}) \quad (7.37)$$

Wir führen jetzt die Differentiation nach T durch und erhalten:

$$\begin{aligned} C_V &= 3N k_B \left(D(x_D) + T \cdot \frac{\partial}{\partial T} D(x_D) \right) = 3N k_B \left(D(x_D) + T \cdot \frac{\partial D(x_D)}{\partial x_D} \cdot \frac{dx_D}{dT} \right) \\ &= 3N k_B \left(D(x_D) + T \cdot \frac{\partial D(x_D)}{\partial x_D} \cdot \left(-\frac{x_D}{T} \right) \right) \\ &= 3N k_B \left(D(x_D) - x_D \left[-\frac{3}{x_D} \cdot D(x_D) + \frac{3}{e^{x_D} - 1} \right] \right) \end{aligned}$$

Damit lässt sich für C_V schreiben ($x_D = \Theta_D/T$):

$$C_V = 3N k_B \left[4D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - 3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \cdot \left(e^{\Theta_D/T} - 1 \right)^{-1} \right] \quad (7.38)$$

Gl. (7.38) kann auch in folgender Form geschrieben werden (**s. Übungsaufgabe**):

$$C_V = 9N k_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7.39)$$

Gl. (7.38) bzw. (7.39) ist in Abb. 7.10 dargestellt. Sie ähnelt der C_V -Kurve nach der Einstein'schen Theorie, verhält sich aber bei tiefen Temperaturen anders, wie wir noch sehen werden.

Wir betrachten jetzt die Grenzfälle des Verhaltens von C_V nach der Debye'schen Theorie für $T \rightarrow \infty$ und für $T \rightarrow 0$. Zunächst untersuchen wir das Verhalten von $D(x_D)$ bei hohen Temperaturen. Dort ist x_D klein und nähert sich dem Wert von 0. Wir entwickeln also den Nenner unter dem Integral in Gl. (7.37) in eine Taylorreihe für kleine Werte von x :

$$\begin{aligned} D(x_D) &= \frac{3}{x_D^3} \int_{x=0}^{x_D} \frac{x^3}{\left(x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \dots \right)} dx \\ &= \frac{3}{x_D^3} \int_{x=0}^{x_D} \frac{x^2}{\left(1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{6} + \dots \right)} dx = \frac{3}{x_D^3} \int_{x=0}^{x_D} x^2 \left(1 - \frac{x}{2} + \dots \right) dx \\ &= 1 - \frac{3}{8} x_D + \dots \quad (T \gg \Theta_D) \end{aligned}$$

Daraus liest man unmittelbar ab:

$$\lim_{x_D \rightarrow 0} D(x_D) = 1$$

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

und für den Grenzwert von C_V für $x_D \rightarrow 0$ bzw. $T \rightarrow \infty$ folgt nach Gl. (7.38):

$$\lim_{x_D \rightarrow 0} C_V = 3N \cdot k_B \left[4 - 3 \lim_{x_D \rightarrow 0} \left(\frac{x_D}{e^{x_D} - 1} \right) \right] = 3N \cdot k_B [4 - 3]$$

Der letzte Grenzwert folgt sofort aus der L'Hospital'schen Grenzwertregel für den Limes. Also gilt:

$$\boxed{\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = 3N k_B} \quad (7.40)$$

Das ist dasselbe Resultat wie nach der Einstein'schen Theorie, d. h. man erhält das Dulong-Petit'sche Grenzgesetz auch nach der Debye'schen Theorie.

Das Verhalten von C_V bei tiefen Temperaturen, also für den Fall, dass $x_D \rightarrow \infty$ geht, ergibt sich folgendermaßen.

Für sehr große Werte von x_D , d. h. für niedrige Werte von T , wird das in Gl. (7.37) stehende Integral praktisch identisch mit dem Wert des Integrals für $x_D \rightarrow \infty$. In diesem Fall kann das Integral analytisch gelöst werden (Ableitung: s. Anhang A.14). Das Resultat lautet:

$$\int_{x=0}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

Damit lässt sich der Grenzwert von C_V für $T \rightarrow 0$ bzw. für $x_D \rightarrow \infty$ bestimmen:

$$\lim_{x_D \rightarrow \infty} (x_D^3 \cdot C_V) = 3N k_B \left[4 \cdot \frac{\pi^4}{15} - 3 \lim_{x_D \rightarrow \infty} \frac{x_D^4}{e^{x_D} - 1} \right] = 3N k_B \frac{4}{5} \cdot \pi^4$$

Also lässt sich für kleine Werte von T bzw. sehr große Werte von x_D schreiben:

$$\boxed{C_V \cong 3N k_B \pi^4 \cdot \frac{4}{5} \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3} \quad (T \ll \Theta_D) \quad (7.41)$$

C_V verschwindet also bei $T = 0$ und steigt bei niedrigen Werten von T mit T^3 an. Gl. (7.41) stellt das sog. **T^3 -Gesetz für C_V nach der Debye'schen Theorie** dar, das i. a. sehr gut bestätigt wird, während der entsprechende Ausdruck, der für kleine Werte von T aus dem Einstein'schen Modell folgt (Gl. (7.29)), fehlerhaft ist und die Experimente erheblich schlechter beschreibt (**s. Übungsaufgabe**). Wie gut das „ T^3 -Gesetz“ für C_V erfüllt ist, zeigt in Abb. 7.12 das Beispiel von festem Argon, wo die Auftragung experimenteller Werte von C_V im Bereich von 0,2 K bis 2 K gegen T^3 einen geradezu perfekten linearen Zusammenhang zeigt, aus dem sich Θ_D für Ar nach Gl. (7.41) zu 93 K berechnen lässt (s. nachfolgende Tabelle).

Die folgende Tabelle gibt für einige Festkörper die Werte für die Debye'sche Temperatur $\Theta_D = h \cdot \nu_D / k_B$ wieder.

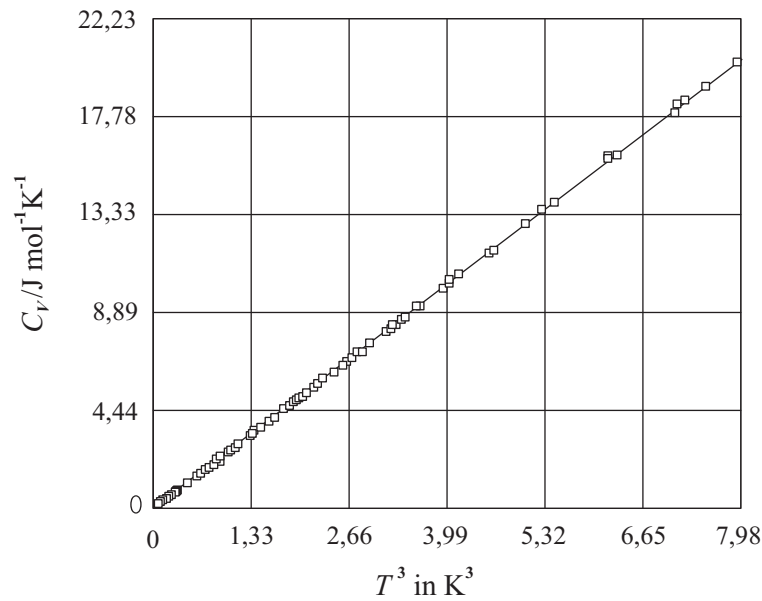


Abbildung 7.12.: C_V von festem Argon: experimentelle Werte in $[\text{mJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$ zwischen 0,2 K und 2 K gegen T^3 aufgetragen zur Prüfung des „ T^3 -Gesetzes“ ($\Theta_D = 93 \text{ K}$)

Tabelle: Die Debye'sche Temperatur Θ_D für einige kristalline Festkörper

	Pb	Na	Ag	Cu	Al	Diamant (C)	Ar	NaCl	C_{60} (Fulleren)
Θ_D/K	86	160	220	310	380	2000	93	184	46

Die Tabelle zeigt, dass auch für Kristalle, die aus verschiedenen atomaren Ionen bestehen, wie NaCl, oder für Molekülkristalle, wie Fulleren (C_{60}), Debye-Temperaturen angegeben werden können. Es lässt sich zeigen, dass in der Tat für viele solcher nicht-einatomiger Kristalle zumindest das T^3 -Gesetz für die Molwärme C_V ebenso gut erfüllt ist wie bei einatomigen Kristallen.

Die Debye'sche Theorie, die ja eine statistisch-thermodynamische Theorie ist, kann herangezogen werden, um makroskopische Eigenschaften eines kristallinen Festkörpers mit seinen molekularen Eigenschaften, nämlich den Bindungskräften der Atome im Kristall, in Beziehung zu setzen.

Als Beispiel wollen wir zeigen, dass sich aus Dampfdruckdaten des festen Argons zwischen 55 K und 80 K die Parameter des Lennard-Jones (12,6)-Potentials der intermolekularen Paarwechselwirkungsenergie zweier Argon-Atome ermitteln lassen. Dazu muss zunächst eine Beziehung zwischen der Dissoziationsenergie des Kristalls D_e und der zwischenmolekularen Energie zweier Argon-Atome hergestellt werden. Bei $T = 0$ ist $-D_e$ gleich der Gitterenergie des Kristalls, die sich aus der Summe aller Paarwechselwirkungsenergien φ_{ij} der Argon-Atome

zusammensetzt:

$$-D_e = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \varphi_{ij}(r_{ij}) \quad (7.42)$$

wobei r_{ij} der Abstand von Atom i zu Atom j im Gleichgewichtszustand des festen Kristalls bei $T = 0$ bedeuten. Zunächst berechnen wir die gesamte Wechselwirkungsenergie eines Argon-Atoms im Gitter (s. Abb. 7.13),

$$\varphi_{\text{Ar,Gitter}} = \sum_{j=1} n_j \cdot \varphi_j(r_j) \quad (7.43)$$

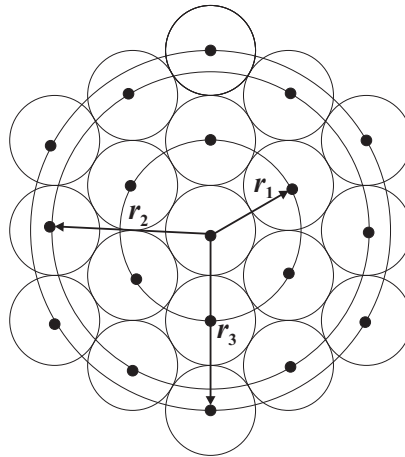


Abbildung 7.13.: Ein Zentralatom und seine nächsten Nachbarschalen im festen Zustand (zweidimensionale Darstellung)

Der Summationsindex $j = 1, 2, 3 \dots$ läuft hier über die Schalen 1, 2, 3 \dots , der nächsten, übernächsten, usw. Nachbarn, die jeweils eine bestimmte Zahl von Atomen in demselben Abstand zum Zentralatom haben, also $n_1, n_2, n_3 \dots$. Diese Abstände r_j sowie die Zahl der dazugehörigen Atome n_j hängen von der Art des Gitter ab, in der der Feststoff, in unserem Beispiel das Argon, kristallisiert.

Argon kristallisiert im sog. kubisch-flächenzentrierten Raumgitter, dessen Einheitszelle in Abb. 7.14 dargestellt ist.

Die folgende Tabelle gibt die relativen Abstände der Schalen r_j/r_1 sowie die Zahl der Atome pro Schale n_j für das kubisch-flächenzentrierte Gitter an.

r_j/r_1	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	2	$\sqrt{5}$...
n_j	12	6	12	12	24	...
j	1	2	3	4	5	...

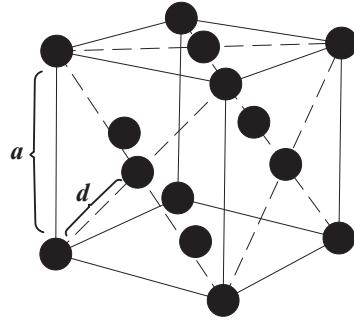


Abbildung 7.14.: Einheitszelle des kubisch-flächenzentrierten Gitters

Wenn wir das Lennard-Jones (12,6) Paarwechselwirkungspotential nach Gl. (7.4) für die φ_j in Gl. (7.43) verwenden, erhält man:

$$\varphi_{\text{Ar,Gitter}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_1} \right)^{12} \cdot \left(12 + 6 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{12} + 12 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right)^{12} + 24 \left(\frac{1}{\sqrt{5}} \right)^{12} + \dots \right) - \left(\frac{\sigma}{r_1} \right)^6 \cdot \left(12 + 6 \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^6 + 12 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right)^6 + 24 \left(\frac{1}{\sqrt{5}} \right)^6 + \dots \right) \right]$$

Die Ausführung der Summation über alle Schalen des kubisch-flächenzentrierten Gitters ergibt numerisch:

$$\varphi_{\text{Ar,Gitter}} = 4\varepsilon \left[12,132 \left(\frac{\sigma}{r_1} \right)^{12} - 14,454 \left(\frac{\sigma}{r_1} \right)^6 \right] \quad (7.44)$$

Wenn wir das für jedes der $N = N_L$ Argon-Atome tun und dabei die Doppelzählung wieder durch Berücksichtigung des Faktors 1/2 vermeiden, ergibt sich für die gesamte molare Gitterenergie $\Phi(r_1)$:

$$\Phi(r_1) = \frac{N_L}{2} \varphi_{\text{Ar,Gitter}} = 2N_L \cdot \varepsilon \left[12,132 \left(\frac{\sigma}{r_1} \right)^{12} - 14,454 \left(\frac{\sigma}{r_1} \right)^6 \right] \quad (7.45)$$

Bei $T = 0$ ist bekanntlich $U = F$, und der noch unbekannte Gleichgewichtsabstand für r_1 ergibt sich aus der Forderung nach dem Minimum von F :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial r_1} \right)_{T=0} = \left(\frac{\partial U}{\partial r_1} \right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \Phi(r_1)}{\partial r_1} \right) = 0$$

Wir bezeichnen r_1 im Minimum mit d . Angewandt auf Gl. (7.45) folgt damit:

$$0 = 12,132 \cdot \left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} - 14,454 \cdot \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 \cdot \frac{1}{2}$$

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

Für den Gleichgewichtswert d ergibt sich also:

$$\left(\frac{\sigma}{d}\right) = 0,91726 \quad (7.46)$$

Einsetzen in Gl. (7.45) ergibt die Gitterenergie:

$$\Phi(r_1 = d) = -2N_L \cdot \varepsilon \cdot 4,305$$

Bedenkt man, dass $-\Phi(d)$ gleich D_e (Dissoziationsenergie) ist, so folgt der Wert für den Potentialparameter ε (Potentialtiefe des Paarpotentials):

$$\varepsilon = \frac{D_e}{N_L \cdot 8,610} \quad (7.47)$$

Zur Bestimmung von ε und σ fehlen uns Werte für D_e und für d . Um D_e zu erhalten, benötigt man zunächst experimentelle Daten der Verdampfungsenthalpie des Argon-Kristalls bei tiefen Temperaturen. Sie lassen sich aus Dampfdruckmessdaten ermitteln. Solche Daten für festes Argon sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle: Dampfdruck von festem Argon (Handbook of Chemistry and Physics 84th Edition, 2003 - 2004, CRC Press)

p /[kPa]	0,2	0,8	2,8	7,7	18,7	40,7
T /[K]	55	60	65	70	75	80

Wir berechnen aus diesen Daten die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta\bar{H}_V$ nach der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung unter Beachtung, dass $\bar{V}_{\text{mol,Gas}} \gg \bar{V}_{\text{mol,Fest}}$ und unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_V}{R \cdot T^2}$$

Die Integration ergibt für das Verhältnis von 2 Dampfdrücken p_1 und p_2 :

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = -\frac{\Delta\bar{H}_V}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$$

Wendet man diese Beziehung auf Paare von benachbarten Dampfdrücken aus der obigen Tabelle an, so ergibt sich bei $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$:

$\Delta\bar{H}_V$ /[J · mol ⁻¹]	7606	8122	7653	7746	7759
\bar{T} /[K]	57,5	62,5	67,5	72,5	77,5

7.4. Der einatomige kristalline Festkörper. Die Theorien nach Einstein und Debye

Nun ziehen wir die Debye'sche Theorie heran, um aus $\Delta\bar{H}_V$ den Wert der Dissoziationsenergie D_e zu ermitteln. Es gilt zunächst unter der berechtigten Annahme, dass $p \cdot \bar{V}_{\text{Fest}} \approx 0$:

$$\Delta\bar{H}_V = \bar{H}_{\text{Gas}} - \bar{H}_{\text{Fest}} \cong \bar{H}_{\text{Gas}} - \bar{U}_{\text{Fest}} = \bar{U}_{\text{Gas}} + RT - \bar{U}_{\text{Fest}} \quad (7.48)$$

Für die molare innere Energie \bar{U}_{Fest} gilt nach der Debye'schen Theorie (siehe Gl. (7.36) und (7.37)):

$$\bar{U}_{\text{Fest}} = \frac{9}{8} R \cdot \Theta_D + 3RT \cdot D(x_D) - D_e \quad (7.49)$$

Unter Beachtung, dass $\bar{U}_{\text{Ar,Gas}} = 3/2 R \cdot T$, ergibt die Auflösung der Gl. (7.48) und (7.49) nach D_e :

$$D_e = \Delta\bar{H}_V + R \cdot T \left(3 \cdot D(x_D) - \frac{5}{2} \right) + \frac{9}{8} R \cdot \Theta_D$$

Wir setzen $\Theta_{D,\text{Ar}} = 93\text{K}$ und erhalten für die Nullpunktenergie des Kristalls:

$$\frac{9}{8} R \cdot \Theta_D = 870 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Mit $x_D = \Theta_D/T = 93/T$ ergeben sich folgende Ergebnisse:

T/K	57,5	62,5	67,5	72,5	77,5
$\Delta\bar{H}_V/\text{[Joule} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$	7606	8122	7653	7746	7759
$D(x_D)$	0,882	0,899	0,912	0,923	0,931
$RT \left(3 \cdot D(x_D) - \frac{5}{2} \right) / \text{[Joule} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$	70	102	132	162	189
$D_e/\text{[Joule} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$	8546	9094	8655	8778	8818

Der Mittelwert für D_e beträgt:

$$\bar{D}_e = 8777 \text{ [Joule} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die quantenmechanische Nullpunktenergie des Kristalls mit $870 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$ ca. 10 % der ganzen Gitterenergie $8777 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$ ausmacht.

Damit folgt für ε nach Gl. (7.47):

$$\varepsilon = \frac{\bar{D}_e}{N_L \cdot 8,610} = \frac{8777 \cdot 10^{-23}}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 8,61} = 1,69 \cdot 10^{-21} \text{ [Joule]}$$

oder

$$\frac{\varepsilon}{k_B} = 123 \text{ [K]}$$

Der Lennard-Jones-Parameter σ (Nullstelle der potentiellen Energiekurve für die Paarwechselwirkung) kann nur bestimmt werden, wenn d bekannt ist.

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

Aus röntgendiffraktometrischen Messungen an festem Argon (s. E. A. Guggenheim „Applications of Statistical Mechanics“, Oxford University, Press, 1966) folgt:

$$d = 0,375 \text{ [nm]}$$

und somit für σ (s. Gl. (7.46)):

$$\sigma = 0,375 \cdot 0,91726 = 0,344 \text{ [nm]}$$

Man kann die Parameter ε und σ der Lennard-Jones-Wechselwirkungsenergie für 2 Argon-Atome auch durch geeignete Anpassung der statistisch-thermodynamischen Formel für den zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$ (s. Gl. (7.19)) an experimentelle Daten für $B(T)$ erhalten. Die Parameter dieser Anpassung sind ε und σ . Den Vergleich der erhaltenen Parameter ε und σ nach dem Ermittlungsverfahren über den 2. Virialkoeffizienten und dem über die Gitterenergie des festen Argons zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle: Vergleich der Potentialparameter des Lennard-Jones-(6,12)-Potentials für Argon

Methode	2. Virialkoeffizient	Gitterenergie \overline{D}_e
ε/k in [K]	118* (119)**	123
σ in [nm]	0,350* (0,341)**	0,344

* **

Der Vergleich ergibt eine gute Übereinstimmung der beiden ganz verschiedenen Methoden. Das zeigt nicht nur, dass die statistische thermodynamische Theorie des Festkörpers nach Debye gut funktioniert, sondern auch, dass das Lennard-Jones-(12,6)-Potential die Realität der zwischenmolekularen Wechselwirkung beim Argon recht gut beschreibt, obwohl es sicher nicht die exakte Potentialfunktion darstellt.

7.5. Gelöste Übungsaufgaben

1. Geben Sie den Ausdruck für die Boyle-Temperatur T_B an, wo der 2. Virialkoeffizient bekanntlich gleich 0 ist, und zwar für den Fall des Kastenpotentials. Berechnen Sie die Boyle-Temperatur T_B für $\varepsilon/k = 120 \text{ K}$ und $\gamma = 1,5$.

Lösung:

Der 2. Virialkoeffizient für das Kastenpotential lautet (s. Aufgabe...):

$$B(T) = N_L \cdot \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \left[1 - (\gamma^3 - 1) \left(e^{\varepsilon/k_B T} - 1 \right) \right]$$

*Daten aus J. M. Prausnitz et al. „Molecular Thermodynamics of Phase Equilibria, Prentice Hall (1986)

**Daten aus D. P. Showmaker et al. „Experiments in Physical Chemistry“, 5th edition, McGraw-Hill, 1989.

Mit $B(T) = 0$ folgt daraus:

$$e^{\varepsilon/k_B T} = \frac{\gamma^3}{\gamma^3 - 1}$$

bzw.

$$T_{\text{Boyle}} = \frac{\varepsilon}{k_B \cdot \ln(\gamma^3)/(\gamma^3 - 1)}$$

Mit $\varepsilon/k_B = 120 \text{ K}$ und $\gamma = 1,5$ folgt daraus:

$$T_{\text{Boyle}} = 341,5 \text{ K}$$

2. In der Vorlesung wurde für ein reales Gas mit dem 2. Virialkoeffizienten $B(T)$ abgeleitet:

$$Z_{\text{real}} = Z_{\text{ideal}} \cdot \exp\left[\frac{N^2}{2V} I_{12}\right] \quad \text{mit} \quad I_{12} = -\frac{2B(T)}{N_L}$$

Leiten Sie ausgehend von dieser Beziehung die Formeln für die innere Energie und die Enthalpie eines realen Gases in der Form $U_{\text{real}} - U_{\text{ideal}}$ und $H_{\text{real}} - H_{\text{ideal}}$ ab.

Lösung:

$$U_{\text{real}} - U_{\text{ideal}} = kT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln Z_{\text{real}}}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_V \right] = -kT^2 \left(\frac{N_L}{V} \right) \frac{dB(T)}{dT}$$

$$H_{\text{real}} = U_{\text{real}} + pV = U_{\text{real}} + RT \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right)$$

$$H_{\text{real}} = U_{\text{ideal}} + RT + \frac{RT}{V} \left(B(T) - T \frac{dB(T)}{dT} \right)$$

$$H_{\text{real}} - H_{\text{ideal}} = H_{\text{real}} - U_{\text{ideal}} - RT = \frac{RT}{V} \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) \cong p \left(B - T \frac{dB}{dT} \right)$$

3. Leiten sie Gl. (7.1) ab und zeigen sie, dass es sich um eine **freie** Wechselwirkungsenergie handelt, die sich aus der Berechnung der Zustandssumme von 2 Dipolmolekülen im Grenzfall genügend hoher Temperaturen ($|\vec{\mu}_1|^2 \cdot |\vec{\mu}_2|^2 / r^3 \ll k_B \cdot T$) ergibt. Die potentielle, orientierungsabhängige Wechselwirkungsenergie zweier Dipole lautet (s. Anhang A.12):

$$\varphi(r) = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{\mu_{1z} \cdot \mu_{2z}}{r^3}$$

wobei $\vec{\mu}_1 = (\mu_{1x}, \mu_{1y}, \mu_{1z})$ und $\vec{\mu}_2 = (\mu_{2x}, \mu_{2y}, \mu_{2z})$ die Dipolmomentvektoren der Moleküle 1 und 2 bedeuten. Der Abstandsvektor \vec{r} wurde dabei in die z-Richtung gelegt, so dass $\vec{r} = (0, 0, z)$ ist (s. Abb. ??).

Lösung:

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

Die kanonische Zustandssumme eines 2-Teilchensystems lautet für $r = \text{const}$ (s. Gl. (5.7))

$$q_2 = \tilde{q}_{\text{trans}}^2 \cdot q_{\text{rot}}^2 \cdot \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \int \int e^{-\varphi(r)/k_{\text{B}}T} \cdot d\Omega_1 \cdot d\Omega_2$$

mit den differentiellen Raumwinkeln:

$$d\Omega_1 = \sin \vartheta_1 \cdot d\vartheta_1 \cdot d\varphi_1 \quad \text{bzw.} \quad d\Omega_2 = \sin \vartheta_2 \cdot d\vartheta_2 \cdot d\varphi_2$$

Die Komponenten der Dipolmomentvektoren lauten in Polarkoordinaten $i = 1, 2$):

$$\begin{aligned} \mu_{ix} &= |\mu_i| \cdot \sin \vartheta_i \cdot \cos \varphi_i \\ \mu_{iy} &= |\mu_i| \cdot \sin \vartheta_i \cdot \sin \varphi_i \\ \mu_{iz} &= |\mu_i| \cdot \cos \vartheta_i \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für $\varphi(r)$:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{|\mu_1| \cdot |\mu_2|}{r^3} [\sin \vartheta_1 \cdot \sin \vartheta_2 \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_2) - 2 \cos \vartheta_1 \cdot \cos \vartheta_2] \\ &= \frac{|\mu_1| \cdot |\mu_2|}{r^3} \cdot f(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1 - \varphi_2) \end{aligned}$$

Also erhält man:

$$(4\pi)^2 \cdot \tilde{q}_{\text{trans}}^{-2} \cdot q_{\text{rot}}^{-2} \cdot q_2 = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \cdot d\varphi_1 \cdot \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 \cdot d\varphi_2 \cdot \exp \left[-\frac{|\mu_1| \cdot |\mu_2|}{r^3} \cdot f(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1 - \varphi_2) \right]$$

Wir entwickeln jetzt den Exponentialterm in eine Reihe nach der Variablen $|\vec{\mu}_1| \cdot |\vec{\mu}_2| / (k_{\text{B}}T \cdot r^3) \ll 1$ und erhalten:

$$\exp \left[-\frac{|\mu_1| \cdot |\mu_2|}{r^3 \cdot k_{\text{B}}T} \cdot f(\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_1 - \varphi_2) \right] \cong 1 - \frac{|\mu_1| \cdot |\mu_2|}{r^3 \cdot k_{\text{B}}T} \cdot f + \frac{1}{2} \cdot \frac{|\vec{\mu}_1|^2 \cdot |\vec{\mu}_2|^2}{(k_{\text{B}})^2 \cdot r^6} \cdot f^2 - \dots$$

Einsetzen in das 4-fach-Integral ergibt, dass sowohl der in f lineare Term sowie auch alle Kreuzterme in dem zu f quadratischen Term verschwinden, so dass übrig bleibt (Abkürzung $A = |\vec{\mu}_1|^2 \cdot |\vec{\mu}_2|^2 / (k_{\text{B}}^2 \cdot T^2 \cdot r^6)$):

$$\begin{aligned} (4\pi)^2 \cdot \tilde{q}_{\text{trans}}^{-2} \cdot q_{\text{rot}}^{-2} \cdot q_2 &\cong (4\pi)^2 + A \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d \cos \vartheta_1 \cdot d\varphi_1 \cdot d \cos \vartheta_2 \cdot d\varphi_2 \\ &\quad \cdot [\sin^2 \vartheta_1 \cdot \sin^2 \vartheta_2 \cdot \cos^2(\varphi_2 - \varphi_1) + 4 \cos^2 \vartheta_2 \cdot \cos^2 \vartheta_1] \end{aligned}$$

Wir kürzen ab: $\cos \vartheta_1 = c_1$ und $\cos \vartheta_2 = c_2$ und erhalten mit $\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(\varphi_2 - \varphi_1) d\varphi_1 \cdot d\varphi_2 =$

$$\frac{1}{2}(4\pi)^2 = 2\pi^2:$$

$$\begin{aligned} q_2 &= (4\pi)^2 + 2\pi^2 A \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} dc_1 \cdot dc_2 \left[\frac{1}{2} (1 - c_1^2)(1 - c_2^2) + 4c_1^2 \cdot c_2^2 \right] \\ &= (4\pi)^2 + 2\pi^2 A \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} dc_1 \cdot dc_2 \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} (c_1^2 + c_2^2) + \frac{9}{2} c_1^2 \cdot c_2^2 \right] \\ &= (4\pi)^2 + 2\pi^2 A \left[2 - \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \frac{4}{3} + \frac{9}{2} \cdot \frac{4}{9} \right] \\ &= (4\pi)^2 + \frac{(4\pi)^2}{3} A = (4\pi)^2 \left(1 + \frac{1}{3} A \right) \end{aligned}$$

Die Freie Energie F_2 ist demnach

$$\begin{aligned} F_2 &\cong -k_B T \ln q_2 = -k_B T \ln (\tilde{q}_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}}) - k_B T \ln \left(1 + \frac{1}{3} A \right) \\ &\cong -k_B T \ln (\tilde{q}_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}}) - \frac{1}{3} \cdot \frac{|\vec{\mu}_1|^2 \cdot |\vec{\mu}_2|^2}{k_B \cdot T \cdot r^6} \end{aligned}$$

Die freie Energie der Wechselwirkung ist demnach:

$$\langle \varphi(r) \rangle_F = F_2 + k_B T \ln (\tilde{q}_{\text{trans}} \cdot q_{\text{rot}}) \cong -\frac{1}{3} \frac{|\vec{\mu}_1|^2 \cdot |\vec{\mu}_2|^2}{k_B \cdot T \cdot r^6} = -\frac{1}{3} A$$

Die innere Energie der Wechselwirkung erhält man aus:

$$\begin{aligned} \langle \varphi(r) \rangle_u &= k_B T^2 \frac{\partial \ln \left(1 + \frac{a}{T^2} \right)}{\partial T} \quad \text{mit} \quad a = \frac{|\vec{\mu}_1|^2 \cdot |\vec{\mu}_2|^2}{3 \cdot k_B^2 \cdot r^6} \\ \langle \varphi(r) \rangle_u &= \frac{-2k_B \cdot a/T^3}{1 + a/T^2} \cdot k_B T^2 \approx -\frac{2}{3} \frac{|\vec{\mu}_1|^2 \cdot |\vec{\mu}_2|^2}{3 \cdot k_B T \cdot r^6} \end{aligned}$$

Man muss also sorgfältig zwischen $\langle \varphi(r) \rangle_F$ und $\langle \varphi(r) \rangle_u$ unterscheiden.

4. Zeigen Sie, dass das zwischenmolekulare Wechselwirkungspotential

$$\varphi(r) = \frac{B_{12}}{r^n} - \frac{A_{12}}{r^6}$$

mit dem Abstoßungskoeffizienten $n > 6$ sich in die Form

$$\varphi(r) = \varepsilon \cdot \frac{n}{n-6} \cdot \left(\frac{n}{6} \right)^{\frac{6}{n-6}} \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

bringen lässt, wobei entsprechend Abb. 7.2 ε die Tiefe des Potentialminimums und σ die Nullstelle von $\varphi(r)$ bedeuten. Zeigen Sie ferner, dass $\varphi(r)$ für $n \rightarrow \infty$ in das Sutherland-Potential (Gl. (7.5)) übergeht.

Lösung:

Es gilt:

$$\varphi(r = \sigma) = 0 = \frac{B_{12}}{\sigma^n} - \frac{A_{12}}{\sigma^6}$$

ferner:

$$\varphi(r = r_0) = -\varepsilon = \frac{B_{12}}{r_0^n} - \frac{A_{12}}{r_0^6}$$

und

$$\frac{d\varphi(r)}{dr} = 0 = -n \frac{B_{12}}{r_0^{n+1}} + n \frac{A_{12}}{r_0^7}$$

Mit diesen Beziehungen lassen sich A_{12} , B_{12} und r_0 eliminieren und man erhält für das sog. Lennard-Jones $(n, 6)$ -Potential:

$$\varphi(r) = \varepsilon \cdot \left(\frac{n}{6}\right)^{\frac{6}{n-6}} \cdot \frac{n}{n-6} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

Für $n = 12$ ergibt sich unmittelbar Gl. (7.4).

Für $n \rightarrow \infty$ wird in der eckigen Klammer $\lim_{n \rightarrow \infty} (\sigma/r)^n$ gleich Null für $r > \sigma$ und gleich $+\infty$ für $r \leq \sigma$.

Der Grenzwert des Vorfaktors ergibt:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{n-6} = 1$$

Ferner schreiben wir:

$$\left(\frac{n}{6}\right)^{\frac{6}{n-6}} = \exp \left[\left(\frac{n-6}{6}\right)^{-1} \cdot \ln \left(\frac{n}{6}\right) \right]$$

Anwendung der Regel nach l'Hospital auf den Quotienten im Exponenten ergibt:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln \left(\frac{n}{6}\right)}{\left(\frac{n-6}{6}\right)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{\frac{1}{n}}{\frac{1}{6}} \right) = 0$$

Also ist $\exp[\dots] = 1$ und es folgt:

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} \varphi(r) &= -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 && \text{für } r > \sigma \\ \lim_{n \rightarrow \infty} \varphi(r) &= +\infty && \text{für } r \leq \sigma \end{aligned}$$

Das ist das Sutherlandpotential (Gl. (7.5)).

5. Zeigen Sie, dass die Variablentransformation unter dem Integral zur Berechnung des 2. Virialkoeffizienten (s. Abschnitt 7.3) auch im Fall, dass die wechselwirkenden Moleküle unterschiedliche Massen haben ($m_1 \neq m_2$), ergibt:

$$d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 = d\vec{r}_{12} \cdot d\vec{r}_s$$

wobei \vec{r}_s der Schwerpunktsvektor und \vec{r}_{12} der Abstandsvektor der beiden Moleküle bedeuten.

Lösung:

Im Fall ungleicher Moleküle mit ungleichen Massen gilt:

$$\vec{r}_s = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} \quad \text{und} \quad \vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$$

Also z. B. gilt für die x-Komponente:

$$x_s = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \quad x_{12} = x_2 - x_1$$

Die Funktionaldeterminante lautet in diesem Fall:

$$\frac{\partial(x_s, x_{12})}{\partial(x_1, x_2)} = \begin{vmatrix} \frac{m_1}{m_1+m_2} & \frac{m_2}{m_1+m_2} \\ -1 & +1 \end{vmatrix} = 1$$

Damit ist erwiesen, dass $dx_1 \cdot dx_2 = dx_{12} \cdot dx_s$ ist und somit auch für $m_1 \neq m_2$ gilt:

$$d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 = d\vec{r}_{12} d\vec{r}_s$$

6. Die zwischenmolekularen Kräfte sind für reale Gaseigenschaften und die Kondensation zur Flüssigkeit bzw. zum Festkörper bei gesättigten Molekülen verantwortlich (s. Kapitel 7). Eine andere universelle Kraft, die zwischen allen materiellen Teilchen herrscht und die nur anziehender Natur ist, ist die Gravitationskraft. Auch sie führt zu einer Art Kondensation, allerdings nur bei sehr großen Systemen wie Sternen und Planeten, bei kleineren Systemen, wie sie in irdischen Labors vorkommen, spielt sie gegenüber zwischenmolekularen Kräften keine Rolle. Erklären Sie am Beispiel einer materiegefüllten Kugel vom Radius R , warum das so ist. Benutzen Sie das Gas He als Beispiel.

Lösung:

Wir wollen das Verhältnis der potentiellen Energie von Gravitation Φ_{Grav} und zwischenmolekularer Anziehung $\Phi_{\text{v.d.Waals}}$ berechnen. Es gilt für die (negative) potentielle Energie der Gravitation einer homogenen, mit der Masse M gefüllten Kugel vom Radius R :

$$\Phi_{\text{Grav}} = -\frac{3}{5} \frac{M^2}{R} \cdot G = -\frac{16}{15} \pi^2 \rho_M^2 \cdot R^5 \cdot G$$

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

wobei ρ_M die Massendichte und $G = 6,672 \cdot 10^{-11} \text{ [J} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-2}]$ die Gravitationskonstante bedeuten.

Die entsprechende potentielle Energie aufgrund der zwischenmolekularen Anziehung berechnen wir näherungsweise nach der v. d. Waals-Theorie (s. Gl. (7.8)) (ρ = Teilchenzahldichte):

$$\Phi_{\text{v.d.W.}} = -N \cdot a \cdot \rho = a \frac{\rho_m^2}{m^2} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3$$

wobei m die Molekülmasse bedeutet. Das Verhältnis der beiden potentiellen Energien ist

$$\frac{\Phi_{\text{Grav}}}{\Phi_{\text{v.d.W.}}} = \frac{G}{a} \frac{12}{15} \pi \cdot m^2 \cdot R^2$$

Setzen wir für m die Molekülmasse von He ein ($m_{\text{He}} = 0,004 \cdot 10^{-23} / 6,022 = 6,642 \cdot 10^{-24} \text{ [kg]}$) und für $a = 2/3\pi\sigma^3$ (s. Abschnitt 7.2) mit $\epsilon_{\text{He}} = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ [J]}$ und $\sigma_{\text{He}} = 0,3 \cdot 10^{-9} \text{ [m]}$, so erhält man:

$$\frac{\Phi_{\text{Grav}}}{\Phi_{\text{v.d.W.}}} = 9,4 \cdot 10^{-13} \cdot R^2$$

Wir setzen $R = 1 \text{ [m]}$ und erhalten:

$$\frac{\Phi_{\text{Grav}}}{\Phi_{\text{v.d.W.}}} \cong 10^{-12}$$

Die Gravitationsenergie ist gegenüber der zwischenmolekularen Anziehungsenergie völlig vernachlässigbar.

Setzen wir hingegen $R = 10^6 \text{ [m]} = 1000 \text{ [km]}$, so gilt:

$$\frac{\Phi_{\text{Grav}}}{\Phi_{\text{v.d.W.}}} \cong 1$$

Die beiden potentiellen Energieformen werden vergleichbar groß! Bei noch viel größeren gasförmigen Systemen, wie Sternen dominiert dann völlig die Gravitationsenergie.

7. Folgende Daten gelten für die kritische Temperatur T_c und den kritischen p_c der verschiedenen Chlor-Fluor-Methan-Verbindungen.

	CCl_4	CCl_3F	CCl_2F_2	CClF_3	CF_4
T_c/K	556	471	385	302	227
p_c/bar	45,6	44,0	41,1	38,7	37,5

Klassifizieren Sie die Moleküle nach ihrer Größe durch den Durchmesser σ des Sutherlandpotentials mit Hilfe der v.d.Waals-Theorie. Entspricht das Ergebnis den Erwartungen?

Lösung:

Der Zusammenhang der v. d. Waals-Konstanten a' und b' mit T_c und p_c lautet (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“):

$$a' = 0,421875 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \quad b' = 0,125 \cdot \frac{R \cdot T_c}{p_c}$$

Ferner gilt für den Zusammenhang von a' und b' mit σ und ε (s. Abschnitt 7.2):

$$a' = \frac{2}{3} \pi \varepsilon \cdot \sigma^3 \cdot N_L^2 \quad b' = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \cdot N_L$$

Also ergibt sich für σ :

$$\sigma = \left[\frac{3}{2} \pi \cdot b' \cdot N_L^{-1} \right]^{1/3} = \left[\frac{3}{2} \pi \cdot 0,125 \cdot \frac{RT_c}{p_c} \cdot \frac{1}{N_L} \right]^{1/3}$$

Damit folgt:

$$\text{für CCl}_4 : \sigma_{\text{CCl}_4} = 4,65 \cdot 10^{-10} \text{ [m]}$$

$$\text{für CCl}_3\text{F} : \sigma_{\text{CCl}_3\text{F}} = 4,45 \cdot 10^{-10} \text{ [m]}$$

$$\text{für CCl}_2\text{F}_2 : \sigma_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = 4,26 \cdot 10^{-10} \text{ [m]}$$

$$\text{für CClF}_3 : \sigma_{\text{CClF}_3} = 4,01 \cdot 10^{-10} \text{ [m]}$$

$$\text{für CF}_4 : \sigma_{\text{CF}_4} = 3,68 \cdot 10^{-10} \text{ [m]}$$

Die Abnahme von σ mit zunehmender Substitution der Cl-Atome durch F-Atome entspricht den Erwartungen, da das Fluoratom kleiner als das Chloratom ist.

8. Berechnen Sie wie in Aufgabe 2.15 die Endtemperatur T_2 beim adiabatisch-reversiblen Expansionsprozess von SO_2 , jetzt aber unter der realistischen Annahme, dass SO_2 bei 800 K und 90 bar ein reales Fluid ist, für das die v. d. Waals-Gleichung gelten soll mit den v. d. Waals-Parametern $a' = 0,6869 \text{ [J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}]$ (s. Gl. (7.11)). Im Endzustand der Expansion bei T_2 mit $p_2 = 1 \text{ bar}$ soll näherungsweise das ideale Gasgesetz gelten. Welchen Wert für die Endtemperatur T_2 erhält man in diesem Fall?

Lösung:

Zunächst gilt für die Entropie des v. d. Waals-Gases:

$$S_{\text{v.d.W.}} - S_{\text{id. Gas}} = Nk_B \cdot \ln \frac{V - Nb}{V} = Nk_B \ln \left(\frac{V_{\text{mol}} - b'}{V_{\text{mol}}} \right)$$

Zu dem Ausdruck $S_{(T_1, p_1)}$ für SO_2 in der vorherigen Aufgabe kommt jetzt noch $Nk_B \ln[(V_{\text{mol}} -$

$b')/V_{\text{mol}}$] hinzu, so dass gilt:

$$\begin{aligned} & \frac{5}{2} \cdot \ln T_2 - 5 \cdot \ln 10 + \frac{3}{2} \ln T_2 \\ & + \frac{1660}{T_2} \frac{1}{e^{1660/T_2} - 1} - \ln(1 - e^{-1660/T_2}) \\ & + \frac{750}{T_2} \frac{1}{e^{750/T_2} - 1} - \ln(1 - e^{-750/T_2}) \\ & + \frac{1980}{T_2} \frac{1}{e^{1980/T_2} - 1} - \ln(1 - e^{-1980/T_2}) \\ & = 12,573 + \ln\left(\frac{V_{\text{mol}} - b'}{V_{\text{mol}}}\right) \end{aligned}$$

V_{mol} bei $p_1 = 90$ bar und $T_1 = 800$ K muss aus der v. d. Waals-Gleichung nach Gl. (7.11) berechnet werden:

$$\left(p + \frac{a'}{V_{\text{mol}}^2}\right)(V_{\text{mol}} - b') = R \cdot T$$

Also:

$$\left(90 \cdot 10^5 + \frac{0,6869}{V_{\text{mol}}^2}\right)(V_{\text{mol}} - 5,68 \cdot 10^{-5}) = 8,3145 \cdot 800$$

Daraus ergibt sich $V_{\text{mol},\text{SO}_2} =$ und es gilt dann für SO_2 unter diesen Bedingungen ($p_1 = 90$ bar, $T_1 = 800$ K):

$$\ln\left(\frac{V_{\text{mol}} - b'}{V_{\text{mol}}}\right) =$$

9. Leiten Sie den Ausdruck für den 2. Virialkoeffizienten $B(T)$ für das Sutherlandpotential ab, der in Gl. (7.21) angegeben ist.

Lösung:

Für das Sutherlandpotential (s. Gl. (7.5) und Abb. 7.2) gilt zur Berechnung von $B(T)$ nach Gl. (7.19):

$$B(T) = 2\pi N_L \int_0^\sigma r^2 dr + 2\pi N_L \cdot \int_\sigma^\infty \left[1 - \exp\left(\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 / k_B T\right)\right] r^2 \cdot dr$$

Wir stellen $[1 - \exp(y)] \cdot r^2$ mit $y = \varepsilon \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 / k_B T$ durch eine Taylorreihe dar:

$$1 - \exp(y)r^2 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} y^j \cdot r^2 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T}\right)^j \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6j} \cdot r^2$$

Integration ergibt.

$$\begin{aligned} \int_{\sigma}^{\infty} [1 - \exp(y)] r^2 dr &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T} \right)^j \sigma^{6j} \int_{\sigma}^{\infty} \frac{1}{r^{6j-2}} dr \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T} \right)^j \cdot \sigma^{6j} \cdot \frac{(-1)}{6j-3} \cdot \frac{1}{r^{6j-3}} \Big|_{\sigma}^{\infty} \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T} \right)^j \cdot \sigma^{6j} \cdot \frac{1}{6j-3} \cdot \frac{1}{\sigma^{6j-3}} = \sigma^3 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} \cdot \frac{1}{6j-3} \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T} \right)^j \end{aligned}$$

Also ergibt sich für das Sutherlandpotential:

$$B(T) = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_L - \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_L \cdot \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j!} \left(\frac{3}{6j-3} \right) \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k_B \cdot T} \right)^j$$

Das ist genau Gl. (7.21).

10. Beweisen Sie, dass für den 2. Virialkoeffizienten $B(T)$ (s. Gl. (7.19)) folgende Identität gilt:

$$B(T) = 2\pi N_L \int_0^{\infty} [1 - \exp(-\varphi(r)/k_B \cdot T)] r^2 dr = -\frac{2}{3} \pi \frac{N_L}{k_B \cdot T} \int_0^{\infty} \left(\frac{d\varphi(r)}{dr} \right) \cdot \exp[-\varphi(r)/k_B T] \cdot r^3 dr$$

Vorausgesetzt ist, dass $\varphi(r)$ für große Werte von r wie $\varphi(r) = \pm a \cdot r^{-n}$ mit $n > 3$ verläuft.

Hinweis: Machen Sie Gebrauch von der partiellen Integrationsformel

$$\int_0^{\infty} u' \cdot v \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} u \cdot v' dr$$

mit $u' = r^2$ und $v = [1 - \exp(-\varphi(r)/k_B \cdot T)]$.

Lösung:

Es gilt:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} [1 - \exp(-\varphi(r)/k_B \cdot T)] r^2 dr &= \frac{1}{3} [1 - \exp(-\varphi(r)/k_B \cdot T)] r^3 \Big|_0^{\infty} \\ &\quad - \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} \left(\frac{d\varphi(r)}{dr} \right) \cdot \exp[-\varphi(r)/k_B \cdot T] \cdot \frac{r^3}{3} dr \end{aligned}$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist an der unteren Integrationsgrenze, also für $r \rightarrow 0$, gleich Null, wenn $\lim_{r \rightarrow 0} \varphi(r) = +\infty$, was aus physikalischen Gründen immer der Fall ist.

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

An der oberen Integrationsgrenze, also für $r \rightarrow \infty$, ist der erste Term auf der rechten Seite ebenfalls gleich Null, wenn $\varphi(r) = \pm a/r^n$ ist (mit irgendeiner Konstante a), wobei $n > 3$ sein muss.

Beweis: Wir führen folgende Taylor-Reihen-Entwicklung durch:

$$\left(1 - \exp\left[\pm \frac{a}{r^n} \cdot \frac{1}{k_B \cdot T}\right]\right) \cdot r^3 = \frac{a}{k_B \cdot T} \sum_{k=1}^{\infty} (\pm 1)^k \cdot \frac{1}{k!} \cdot \frac{1}{r^{n \cdot k - 3}}$$

Dieser Ausdruck verschwindet immer für $r \rightarrow \infty$, wenn $n > 3$. Damit ist der Identitätsbeweis der Ausgangsgleichung erbracht.

11. Zeigen Sie, dass für ein rein abstoßendes Wechselwirkungspotential $\varphi(r) = +a \cdot r^{-n}$ der 2. Virialkoeffizient lautet:

$$B(T) = \frac{2\pi N_L}{3} \left(\frac{a}{k_B T}\right)^{3/n} \cdot \Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right)$$

wobei $\Gamma(t)$ die Gammafunktion ist mit $t = (n-3)/n$.

Hinweis: Gehen Sie aus von der alternativen Formulierung des 2. Virialkoeffizienten, wie sie in Aufgabe ... abgeleitet wurde.

Lösung:

$$B(T) = -\frac{2}{3}\pi \frac{N_L}{k_B \cdot T} \int_0^{\infty} \frac{-a \cdot n}{r^{n+1}} \cdot \exp\left[-\frac{a}{r^n \cdot k_B \cdot T}\right] \cdot r^3 \cdot dr$$

Wir substituieren $y = a/(r^n \cdot k_B \cdot T)$ bzw. $dr = -(r^{n+1} \cdot k_B \cdot T/n \cdot a) \cdot dy$ und erhalten:

$$B(T) = -\frac{2}{3}\pi N_L \int_{\infty}^0 r^3 e^{-y} \cdot dy$$

Wir ersetzen:

$$r^3 = \left(\frac{a}{y \cdot k_B \cdot T}\right)^{\frac{3}{n}}$$

und erhalten:

$$B(T) = \frac{2}{3}\pi N_L \left(\frac{a}{k_B \cdot T}\right)^{\frac{3}{n}} \int_0^{\infty} y^{-\frac{3}{n}} \cdot e^{-y} \cdot dy$$

Für die Gammafunktion gilt definitionsgemäß:

$$\Gamma(t) = \int_0^{\infty} y^{t-1} \cdot e^{-y} \cdot dy \quad \text{bzw.} \quad \Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right) = \int_0^{\infty} y^{-\frac{3}{n}} \cdot e^{-y} \cdot dy$$

Damit ist die angegebene Formel für $B(T)$ bewiesen. Welchen Wert die Gammafunktion hier hat, wollen wir nicht weiter betrachten. Jedenfalls muss gelten, dass $n > 3$, da sonst das Integral nicht konvergiert. So ergibt sich z. B. mit $n = 6$ für $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ (s. Anhang A.3, Gl. (A.6)).

12. Berechnen Sie den Ausdruck für den 2. Virialkoeffizienten $B(T)$ im Fall des sog. Dreieckspotentials.

ABB. 7.16 EINFÜGEN!

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= +\infty && \text{für } r < \sigma \\ \varphi(r) &= \frac{\varepsilon}{\sigma(\lambda-1)}(r - \lambda \cdot \sigma) && \text{für } \sigma < r < \lambda \cdot \sigma \\ \varphi(r) &= 0 && \text{für } r > \lambda \cdot \sigma \end{aligned}$$

Welcher Grenzwert ergibt sich für $B(T)$, wenn $T \rightarrow \infty$ geht?

Lösung:

$$B(T) = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_L + 2\pi N_L \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} [1 - \exp(-a \cdot r + b)] r^2 dr$$

mit $a = \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{\varepsilon}{\sigma(\lambda-1)}$ und $b = \frac{1}{k_B T} \cdot \frac{\varepsilon \cdot \lambda}{\lambda-1}$

Substitution $y = r \cdot a$ und $dr = \frac{1}{a} \cdot dy$ ergibt:

$$B(T) = \frac{2}{3}\pi(\lambda \cdot \sigma)^3 - 2\pi N_L e^{+b} \cdot a^{-3} \int_{y=a\sigma}^{y=a(\lambda\sigma)} e^{-y} \cdot y^2 \cdot dy$$

2fache partielle Integration ergibt:

$$B(T) = \frac{2}{3}\pi(\lambda \cdot \sigma)^3 + 2\pi N_L e^b \cdot a^{-3} \cdot e^{-y}(y^2 + 2y + 2) \Big|_{y=a\sigma}^{y=a(\lambda\sigma)}$$

Wir betrachten den Grenzfall $T \rightarrow \infty$. Dort gilt: $y \rightarrow 0$. Dazu wird $e^{-y} \approx 1 - y + \dots$ gesetzt und dann integriert. Man erhält:

$$B(T) \cong \frac{2}{3}\pi N_L (\lambda \cdot \sigma)^3 - 2\pi N_L \cdot \left[\frac{1}{3} \frac{y^3}{y^3} - \frac{1}{4} \frac{y^4}{a^3} + \dots \right] \cdot e^{+b} \Big|_{y=a\sigma}^{y=a(\lambda\sigma)}$$

Im Grenzfall $T \rightarrow \infty$ ergibt sich:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} B(T) = \frac{2}{3}\pi N_L (\lambda \cdot \sigma)^3 - \frac{2}{3}\pi N_L ((\lambda \cdot \sigma)^3 - \sigma^3) = \frac{2}{3}\pi N_L \cdot \sigma^3$$

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

Das ist der Ausdruck für harte Kugeln mit dem Durchmesser σ , wie man es für $T \rightarrow \infty$ auch erwartet.

Man kann auch von der integrierten Form für $B(T)$ ausgehen und $e^{-y}(y^2 + 2y + 2)$ in eine Reihe bis zum kubischen Glied entwickeln. Das ist etwas umständlicher, liefert aber natürlich dasselbe Ergebnis.

13. Zeigen Sie die Äquivalenz der Ausdrücke Gl. (7.38) und Gl. (7.39) für C_V nach der Debyeschen Theorie des Festkörpers.

Lösung:

Wir gehen aus von Gl. (7.38) ($x_b = u$) und schreiben:

$$\int_0^u \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{1}{4} \frac{x^4}{e^x - 1} \Big|_0^u = \frac{1}{4} \int_0^u \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Diese Beziehung folgt aus partieller Integration:

$$\int u' \cdot v dx - uv = - \int u \cdot v' dx$$

mit $u' = x^3$ und $v = (e^x - 1)^{-1}$.

Wir bestimmen jetzt zunächst den Grenzwert

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^4}{e^x - 1} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{4x^3}{e^x} = 0$$

wobei von der Hospital'schen Regel Gebrauch gemacht wurde.

Multiplikation der obigen Gleichung mit $12 \cdot u^{-3}$ ergibt dann:

$$\frac{3 \cdot 4}{u^3} \int_0^u \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3u}{e^u - 1} = \frac{3}{u^3} \int_0^u \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Wir identifizieren u mit $x_D = \Theta_D/T$ und erhalten die nachzuweisende Äquivalenz durch Multiplikation mit $3Nk_B$:

$$3Nk_B \left[4 \cdot D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) - \frac{3 \cdot (\Theta_D/T)}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right] = 9Nk_B \cdot \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Die linke Seite ist Gl. (7.38), die rechte Gl. (7.39).

14. Leiten Sie Gl. (7.36) ab, den Ausdruck der inneren Energie U nach der Debye'schen Theorie des Festkörpers.

Lösung:

Von Gl. (7.34) ausgehend gilt:

$$\ln Z_{\text{Debye}} = -\frac{9}{8} \frac{N}{k_B \cdot Th \cdot \nu_D - \frac{9N}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \cdot \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right) d\nu + \frac{D_e}{k_B \cdot T}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} k_B T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{Debye}}}{\partial T}\right) &= \frac{9}{8} N k_B \cdot \Theta_D + \int_{\nu=0}^{\nu=\nu_D} \frac{\nu^3 \cdot e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-h\nu/k_B T}} \cdot \frac{h}{k_B T^2} d\nu - D_e \\ &= \frac{9}{8} N k_B \cdot \Theta_D + \frac{9N}{\nu_D^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \cdot h \int_{x=0}^{x_D} \frac{x^3 \cdot dx}{e^x - 1} - D_e \end{aligned}$$

wobei $\Theta_D = h \cdot \nu_D / k_B$ und $x = h\nu / k_B \cdot T$ bzw. $x_D = h \cdot \nu_D / k_B \cdot T$ bedeuten. Also ist

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{Debye}}}{\partial T}\right) = \frac{9}{8} N k_B \cdot \Theta_D + 9N k_B \cdot T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_{x=0}^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - D_e$$

Das ist genau Gl. (7.36).

15. Zeigen Sie, dass die eingezeichnete Fläche, die durch den Verlauf der Molwärme nach der Debye'schen Theorie und den Verlauf der Molwärme nach dem klassischen Wert (also $3R$) begrenzt wird, gerade die Nullpunktsenergie des Kristalls nach der Debye'schen Theorie ist.

Hinweis: Berechnen Sie die Differenz der entsprechenden Integrale über die Temperatur (obere Grenze $T = 0$) und beachten Sie dabei die Reihenentwicklung der Debye'schen Funktion $D_{(x_D)}$ bei hohen Temperaturen (s. Abschnitt 7.4).

ABB. 7.17 EINFÜGEN!

Lösung:

Unter Beachtung, dass $U(T) - U(T = 0) = \int_0^T D_V dT = 3RT \cdot D_{(x_D)}$ (s. Gl. ??), gilt:

$$\begin{aligned} \text{Fläche} &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left(3RT - \int_0^T C_V dT \right) \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left(3RT - 3RT \cdot D_{(x_D)} \right) \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left[3RT - 3RT \left(1 - \frac{3}{8} \cdot x_D + \dots \right) \right] \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left(3RT \cdot \frac{3}{8} \cdot x_D + \dots \right) = \frac{9}{8} N_L \cdot k \cdot \Theta_D = E_0 \end{aligned}$$

16. Zeigen Sie entsprechend der vorherigen Aufgabe, dass die Fläche im Fall der Einstein'schen Theorie $2/3R\Theta_E$, also ebenfalls gleich der entsprechenden Nullpunktenergie ist.

Lösung:

$$\begin{aligned}
 \lim_{T \rightarrow \infty} \left(3RT - \int_0^T C_V dT \right) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left(3RT - \frac{3R\Theta_E}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right) \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left(3RT - 3R\Theta_E \cdot \frac{1}{\frac{\Theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2} \right) \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left(3RT - 3RT \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{\Theta_E}{T} + \dots} \right) \\
 &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left[3RT - 3RT \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \\
 &= \frac{3}{2} R \Theta_E = E_0
 \end{aligned}$$

17. Man kann einen Zusammenhang zwischen der Debye'schen Temperatur Θ_D und der Einstein'schen Temperatur Θ_E des einatomigen Festkörpers herstellen durch die Forderung, dass das Integral der Molwärme C_V über den ganzen Temperaturbereich, also $\int_0^\infty C_V dT$, denselben Wert ergibt. Berechnen Sie aufgrund dieser Forderung den Zusammenhang von Θ_D und Θ_E . Zeigen Sie außerdem, dass in diesem Fall $\nu_E = \Theta_E \cdot k_B/h$ gleich dem linear gemittelten Frequenzwert nach der Debye'schen Theorie ist.

Lösung:

Die Bedingung ist identisch mit der Forderung, dass auch die Flächen $3RT - \int_0^T C_V dT$ für $T \rightarrow \infty$ identisch sein müssen. Diese Flächen sind aber gerade die Nullpunktenergien des Kristalls nach Debye bzw. nach Einstein (s. Aufgabe ... und Aufgabe...). Es muss also gelten:

$$\frac{9}{8} R \cdot \Theta_D = \frac{3}{2} R \cdot \Theta_E$$

Daraus folgt der gesuchte Zusammenhang:

$$\Theta_E = \frac{3}{4} \cdot \Theta_D$$

Für den Mittelwert der Frequenz $\langle \nu_D \rangle$ nach der Debye'schen Theorie gilt:

$$\langle \nu_D \rangle = \frac{\int_0^{\nu_D} g(\nu) \cdot \nu \cdot d\nu}{\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu} = \frac{\int_0^{\nu_D} \cdot \nu^3 \cdot d\nu}{\int_0^{\nu_D} \cdot \nu^2 \cdot d\nu} = \frac{\frac{1}{4}\nu_D^4}{\frac{1}{3}\nu_D^3} = \frac{3}{4}\nu_D$$

Damit folgt wegen der oben abgeleiteten Beziehung $\Theta_E = 3/4\Theta_D = \langle \Theta_D \rangle$:

$$\langle \nu_D \rangle = \nu_E$$

18. Ein kristalliner (eiatomiger) Festkörper wandelt sich im festen Zustand bei der Umwandlungstemperatur T_U von der Phase α in die Phase β um.

Nehmen Sie an, dass für beide Phasen die Einstein'sche Theorie des Festkörpers gilt mit den Einstein-Temperaturen $\Theta_{E,\alpha}$ und $\Theta_{E,\beta}$ sowie den Dissoziationsenergie $D_{e,\alpha}$ und $D_{e,\beta}$. Es soll gelten, dass $T_U \gg \Theta_{E,\alpha}$ und $T_U \gg \Theta_{E,\beta}$.

Geben Sie die Formeln an

- für T_U und
- für die molare Umwandlungsenthalpie $\Delta H_U = \Delta U_U = U_\beta - U_\alpha$ bzw. die Umwandlungsentropie $S_\beta - S_\alpha = \Delta S_U$.
- Berechnen Sie T_U , ΔU_U und ΔS_U mit $\Theta_{E,\alpha} = 190$ K für den Fall, dass die Nullpunktenergie 5 % der Dissoziationsenergie D_e beträgt. Ist die Bedingung $T_U \gg \Theta_{E,i}$ ($i = \alpha, \beta$) erfüllt?

Lösung:

- Im Phasengleichgewicht müssen die freien Energien F der beiden Phasen gleich sein. Nach Gl. (7.26) gilt also mit $F_\alpha = F_\beta$:

$$\begin{aligned} & \frac{3}{2}R\Theta_{E,\alpha} + 3R \cdot T_U \cdot \ln(1 - e^{-\Theta_{E,\alpha}/T_U}) - D_{e,\alpha} \\ &= \frac{3}{2}R\Theta_{E,\beta} + 3R \cdot T_U \cdot \ln(1 - e^{-\Theta_{E,\beta}/T_U}) - D_{e,\beta} \end{aligned}$$

Wegen der Bedingung $T_U \gg \Theta_{E,i}$ mit $i = \alpha, \beta$ gilt näherungsweise:

$$\ln(1 - e^{-\Theta_{E,i}/T_U}) \approx \ln\left(\frac{\Theta_{E,i}}{T_U}\right) \quad (i = \alpha, \beta)$$

Einsetzen und Auflösen nach T_U ergibt:

$$T_U \cong \frac{\frac{3}{2}R(\Theta_{E,\alpha} - \Theta_{E,\beta}) + (D_{e,\beta} - D_{e,\alpha})}{3R \ln\left(\frac{\Theta_{E,\beta}}{\Theta_{E,\alpha}}\right)}$$

7. Einfache Modelle für reale molekulare Systeme

Da sicher $\Theta_{E,\beta} < \Theta_{E,\alpha}$ sowie $D_{e,\beta} < D_{e,\alpha}$ gilt, und ferner anzunehmen ist, dass

$$\frac{3}{2}R\Theta_{E,i} \ll D_{e,i} \quad (i = \alpha, \beta)$$

ist gewährleistet, dass $T_U > 0$ ist.

- b) Es gilt nach Gl. (7.27) für $\Delta H_U = \Delta U_U$, wobei wieder $\exp[\Theta_{E,i}/T_U] - 1 \approx \Theta_{E,i}/T_U$ gesetzt wird:

$$\Delta H_U = U_\beta - U_\alpha = \frac{3}{2}R(\Theta_{E,\beta} - \Theta_{E,\alpha}) + (D_{e,\alpha} - D_{e,\beta})$$

also lässt sich mit dem Ergebnis für T_U aus Aufgabenteil a) schreiben:

$$\Delta H_U = 3RT_U \cdot \ln\left(\frac{\Theta_{E,\alpha}}{\Theta_{E,\beta}}\right)$$

Für die Umwandlungsentropie ΔS_U gilt dann:

$$\Delta S_U = \frac{\Delta H_U}{T_U} = 3R \cdot \ln\left(\frac{\Theta_{E,\alpha}}{\Theta_{E,\beta}}\right)$$

c)

$$\begin{aligned} T_U &= \frac{\frac{3}{2}(\Theta_{E,\alpha} - \Theta_{E,\beta}) + \frac{3}{2} \cdot 20(\Theta_{E,\beta} - \Theta_{E,\alpha})}{3 \cdot \ln\left(\frac{\Theta_{E,\beta}}{\Theta_{E,\alpha}}\right)} \\ &= \frac{57(\Theta_{E,\beta} - \Theta_{E,\alpha})}{2 \cdot 3 \ln \frac{\Theta_{E,\beta}}{\Theta_{E,\alpha}}} = \frac{-570}{6 \ln\left(\frac{180}{190}\right)} = 1757 \text{ [K]} \end{aligned}$$

Wir überprüfen die Gültigkeit von $(1 - e^{-\Theta_E/T_U}) \approx \Theta_E/T$:

$$1 - \exp\left(\frac{-180}{1757}\right) = 0,1024 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Theta_E}{T} = \frac{180}{1857} = 0,1024$$

Die gemachte Näherungsannahme ist also akzeptabel (Abweichung: ca. 5 %).

Wir berechnen ΔH_U :

$$\Delta H_U = 3R \cdot 1757 \cdot \ln\left(\frac{190}{180}\right) = 2,37 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

und ΔS_U :

$$\Delta S_U = \frac{\Delta H_U}{T_U} = 1,35 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}$$

19. Zeigen Sie am Beispiel von festem Ar (Abb. 7.12), dass die Einstein'sche Theorie für C_V keine Übereinstimmung mit dem Experiment im Bereich von 0,2 bis 2 zeigt. im Gegensatz zur Debye'schen Theorie. Verwenden Sie dazu Gl. (7.29) und wählen Θ_E so, dass bei $T^3 = 7,98 \text{ [K}^3\text{]}$ die Einstein'sche Theorie das Experiment beschreibt und berechnen Sie dann mit dem so festgelegten Wert von Θ_E Werte für C_V bei tieferen Temperaturen und tragen Sie diese in das Diagramm nach Abb. 7.12 ein.

Lösung:

Bei $T^3 = 7,98 \text{ K}^3$ bzw. $T = 2,00 \text{ K}$ wird das experimentelle Resultat für C_V durch

$$C_{V,\text{Einstein}} = 3R \cdot R \cdot \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \cdot e^{-\Theta_E/T}$$

am besten mit $\Theta_E = 24,3 \text{ K}$ wiedergegeben.

Die mit diesem Wert von Θ_E für $C_{V,\text{Einstein}}$ berechneten Werte bei tieferen Temperaturen sind im folgenden Diagramm eingezeichnet und zeigen, dass die Einstein'sche Theorie nicht in der Lage ist, C_V bei tiefen Temperaturen korrekt zu beschreiben. Man beobachtet eine starke Abweichung vom „ T^3 -Gesetz“.

ABB. 7.18 EINFÜGEN!

Gerade: Debye-Theorie mit $\Theta_D = 93 \text{ K}$

— — • — —: Einstein-Theorie mit $\Theta_E = 2,43 \text{ K}$

8. Einfache Modelltheorien flüssiger Mischungen

8.1. Das Gittermodell nach der Bragg-Williams-Näherung

Bei genügend tiefen Temperaturen befindet sich alle Materie in einer kondensierten Phase, wo die Moleküle so dicht gepackt sind, dass wenig Raum für eine freie Bewegung übrig bleibt. Das ist im festen und flüssigen Zustand der Fall. Den festen Zustand haben wir für einfache atomare Systeme bereits in den Abschnitten 7.4 und 7.5 behandelt. Bei etwas höheren Temperaturen schmilzt der Festkörper, dabei wird zwar die „Fernordnung“ des kristallinen Systems zerstört, aber die hohe Packungsdichte der Moleküle bleibt im Wesentlichen erhalten. Wir können uns daher die Moleküle in einem „Quasigitter“, ähnlich wie im festen Zustand, eingeordnet vorstellen, in dem die Moleküle jetzt aber wegen der Lockerung der Gitterstruktur die Plätze miteinander wechseln können, das ist der wesentliche Unterschied zum festen Zustand. Dieses einfache Bild ist in Abb. 8.1 (zweidimensional) dargestellt.

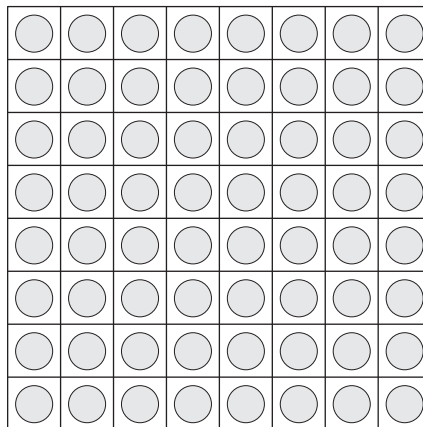


Abbildung 8.1.: Einteilung von Flüssigkeitsmolekülen in Quasigitter. Jedes Teilchen hat ein freies Volumen v_f zur Verfügung

Wir nehmen an, die Moleküle sind ungefähr kugelförmig (z. B. flüssige Edegase, CH_4 , CCl_4 , Cyclohexan) und können sich in einer kleinen Zelle um die Mitte des Gitterplatzes herum bewegen. Sie sollen auch frei rotieren und innere Schwingungen ausführen können. Dann lautet die Zustandssumme für dieses Gittermodell der Flüssigkeit:

$$Z_{\text{Gitter}} = q_{\text{trans}}^N \cdot q_{\text{rot}}^N \cdot q_{\text{Schw}}^N \cdot \exp \left[-\frac{E_{\text{Gitter}}}{k_B \cdot T} \right] \quad (8.1)$$

q_{rot} und q_{Schw} haben dieselbe Bedeutung wie beim Gas (s. Gl. (2.30) und Gl. (2.37)), q_{trans} hat

folgende Gestalt:

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot v_f$$

wobei v_f das freie Volumen eines Moleküls auf seinem Gitterplatz ist:

$$v_f = \left(\frac{V}{N} \right) - b = \left(\frac{V}{N} \right) - \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 \quad (8.2)$$

Hier ist V das Gesamtvolumen des Gitters und $b = 4/3\pi(\sigma/2)^3$ ist das Eigenvolumen des Moleküls mit dem Moleküldurchmesser σ . Gl. (8.2) ähnelt sehr dem Ausdruck nach der v. d. Waals-Gleichung, wo $v_f = (V - Nb)$ gesetzt wurde mit $b = 2/3\pi\sigma^3$. Da im so definierten freien Volumen v_f sich nur ein Molekül befinden kann, fällt in der Zustandssumme in Gl. (8.1) der Faktor $1/N!$ weg im Gegensatz zum idealen Gas bzw. zum v. d. Waals-Gas, wo das freie Volumen allen Teilchen zur Verfügung steht.

Für die Wechselwirkungsenergie des Systems E_{Gitter} wollen wir einen besonders einfachen Ansatz wählen. Wenn wir mit ε die mittlere (anziehende) potentielle Wechselwirkungsenergie eines Teilchens in seiner Zelle mit einem nächsten Nachbarn im Abstand a bezeichnen und wir die Wechselwirkung mit weiter entfernten Molekülen näherungsweise außer Acht lassen, erhalten wir:

$$E_{\text{Gitter}} = \frac{1}{2} N \cdot z \cdot \varepsilon \quad (8.3)$$

z ist die Zahl der nächsten Nachbarn, der Faktor $1/2$ vermeidet wieder die Doppelzählung.

Dieses sehr einfache Modell des dichten flüssigen Zustandes lässt sich leicht auf **Mischungen von Molekülen** übertragen, wobei wir annehmen, dass die Moleküle verschiedener Sorten ungefähr gleich groß und kugelförmig sind, so dass das Gitter unverändert bleibt, d. h., eine Kontraktion oder Ausdehnung des Gitters beim Mischprozess wird vernachlässigt: das Gitter ist „starr“.

Wir betrachten jetzt eine binäre Mischung von Molekülen der Sorte A und B ($\sigma_A \approx \sigma_B$) (s. Abb. 8.2). Um die Gitterenergie E_{Misch} des binären Systems zu berechnen, muss man die Zahl benachbarter Kontakte von A mit A (N_{AA}), von B mit B (N_{BB}) und von A mit B (N_{AB}) kennen, denn es gilt:

$$E_{\text{Misch}} = N_{AA} \cdot \varepsilon_{AA} + N_{BB} \cdot \varepsilon_{BB} + N_{AB} \cdot \varepsilon_{AB} \quad (8.4)$$

wobei ε_{AA} , ε_{BB} und ε_{AB} die 3 Arten von Paarwechselwirkungsenergien zu den nächsten Nachbarn bedeuten.

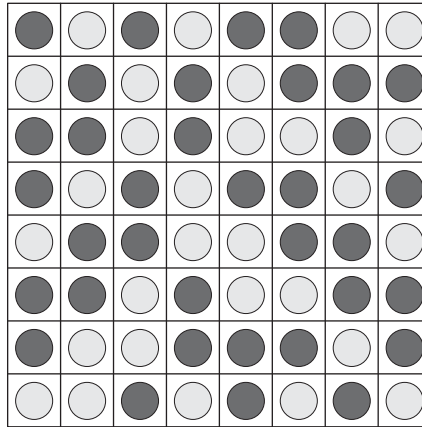


Abbildung 8.2.: Gittermodell einer binären flüssigen Mischung

Zwischen N_{AA} , N_{BB} und N_{AB} besteht ein Zusammenhang mit der Zahl der Moleküle N_A bzw. N_B , denn diese „Kontaktstellenzahlen“ sind durch 2 Bilanzen miteinander verknüpft:

$$\begin{aligned} N_{AA} &= \frac{1}{2}(zN_A - N_{AB}) \\ N_{BB} &= \frac{1}{2}(zN_B - N_{AB}) \end{aligned} \quad (8.5)$$

Gl. (8.5) sieht man folgendermaßen ein: jedes der N_A Moleküle der Sorte A hat z nächste Nachbarn, also insgesamt $z \cdot N_A$, von denen wir alle Kontakte zu Molekülen B, also N_{AB} , subtrahieren. Die Differenz $z \cdot N_A - N_{AB}$ ist die Zahl der Nachbarkontakte von Molekülen A zu anderen Molekülen A. Diese Differenz muss (zur Vermeidung von Doppelzählung!) mit $1/2$ multipliziert werden, um die Gesamtzahl der Kontakte von A zu A, also N_{AA} zu erhalten. Entsprechendes gilt für die Kontaktstellenzahl N_{BB} .

Damit lässt sich für die Gitterenergie der Mischung nach Einsetzen von Gl. (8.5) in Gl. (8.4) schreiben:

$$E_{\text{Misch}} = \frac{1}{2} N_A \cdot z \cdot \varepsilon_{AA} + \frac{1}{2} N_B \cdot z \cdot \varepsilon_{BB} + N_{AB} \cdot \Delta\varepsilon \quad (8.6)$$

Hierbei wurde mit $\Delta\varepsilon$ abgekürzt:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \quad (8.7)$$

Die Kontaktstellenzahl N_{AB} ist ein freier Parameter, dessen Wert noch zu bestimmen sein wird.

Die Zustandssumme der Gittermischung lautet dann:

$$Z_{\text{Misch}} = q_A^{N_A} \cdot q_B^{N_B} \cdot \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \cdot e^{-E_{\text{Misch}}(N_A, N_B, N_{AB})/k_B \cdot T} \quad (8.8)$$

Unter q_A und q_B fassen wir jeweils die Produkte der molekularen Translations-, Rotations- und Schwingungszustandssummen zusammen. In der Summe in Gl. (8.8) wird über alle möglichen unterscheidbaren Anordnungen der Moleküle der Gittermischung aufsummiert. $g(N_A, N_B, N_{AB})$ ist der „Entartungsfaktor“, der zu einem bestimmten Wert der Energie E_{Misch} gehört. Der Summationsindex ist die Kontaktstellenzahl N_{AB} , von der sowohl g wie auch E_{Misch} abhängen. Die Summe exakt auszurechnen, ist nicht möglich. Wenn der Ausdruck für $g(N_A, N_B, N_{AB})$ bekannt wäre, könnte man die Methode des maximalen Terms (s. Abschnitt 2.3) anwenden und das Maximum unter der Summe suchen, das dann die ganze Summe ersetzt:

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \cdot e^{-E_{\text{Misch}}(N_A, N_B, N_{AB})/k_B \cdot T} \cong g(N_A, N_B, N_{AB}^*) \cdot e^{-\frac{E_{\text{Misch}}(N_A, N_B, N_{AB}^*)}{k_B \cdot T}}$$

mit $N_{AB}^* = N_{AB}$ im Maximum. Wir wollen aber hier zur Problemlösung einen einfachen Weg gehen, der zwar eine recht grobe Näherung darstellt, aber ein durchaus vernünftiges physikalisches Resultat liefert.

Dazu nehmen wir an, dass $\Delta\varepsilon$ (unabhängig von seinem Vorzeichen) sehr klein ist, also $\Delta\varepsilon \approx 0$. Dann kann man den Exponenten vor die Summe ziehen und E_{Misch} durch einen geeigneten Mittelwert $\langle E_{\text{Misch}} \rangle$ ersetzen:

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \cdot e^{-E_{\text{Misch}}/k_B \cdot T} \approx e^{-\langle E_{\text{Misch}} \rangle/k_B} \cdot \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \quad (8.9)$$

Das ist die sog. **Bragg-Williams-Näherung**. Die Summe auf der rechten Seite von Gl. (8.9) kann aber nichts anderes sein, als die Zahl der unterscheidbaren Anordnungen von N_A Molekülen der Sorte A und N_B Molekülen der Sorte B auf einem Gitter mit $N_A + N_B$ Plätzen, wobei alle Anordnungen gleich wahrscheinlich sind. Das entspricht genau der kombinatorischen Frage, auf wie viele Weisen N_A „rote Kugeln“ und N_B „schwarze Kugeln“ auf $(N_A + N_B)$ Plätze verteilt werden können. Diese Zahl ist bekanntlich (s. Gl. (1.12)):

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! \cdot N_B!} \quad (8.10)$$

und hängt gar nicht mehr von N_{AB} ab. Welchen Wert N_{AB} hat, lässt sich aber jetzt leicht berechnen, denn wegen der angenommenen, völlig statistischen Verteilung der Moleküle auf das Gitter kann man schreiben:

$$N_{AB} = N_A \cdot z \cdot P_{A,B}$$

wobei $P_{A,B}$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Nachbarplatz zu einem Molekül A mit einem Molekül B besetzt ist. Diese Wahrscheinlichkeit ist aber bei einer völlig statistischen Anordnung der Moleküle gerade der Molenbruch von B:

$$P_{A,B} = x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (8.11)$$

8. Einfache Modelltheorien flüssiger Mischungen

Also folgt:

$$N_{AB} = z \cdot \frac{N_A \cdot N_B}{N_A + N_B} = z \cdot (N_A + N_B) \cdot x_A \cdot x_B \quad (8.12)$$

Wenn wir von einem Molekül B ausgehen statt von einem Molekül A, kommt (schon aus Symmetriegründen) genau dasselbe heraus, also ist Gl. (8.12) schon der gesuchte Ausdruck für N_{AB} . Jetzt können wir ausgehend von Gl. (8.8) mit Hilfe der Gleichungen (8.9), (8.10) und (8.12) die freie Energie der Mischung F_{Misch} angeben:

$$\begin{aligned} F_{\text{Misch}} = -k_B T \cdot \ln Z_{\text{Misch}} = -k_B T \cdot \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} - k_B T \cdot \ln (q_A^{N_A} \cdot q_B^{N_B}) \\ + \frac{1}{2} N_A \cdot z \cdot \varepsilon_{AA} + \frac{1}{2} N_B \cdot z \cdot \varepsilon_{BB} + (N_A + N_B) z \cdot x_A \cdot x_B \cdot \Delta\varepsilon \end{aligned} \quad (8.13)$$

Wir definieren jetzt die **freie Mischungsentropie** ΔF_{Misch} (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“) als Differenz der freien Energie der Mischung F_M und der freien Energie F_A und F_B der reinen Stoffe mit den Molekülzahlen N_A und N_B :

$$\Delta F_{\text{Misch}} = F_{\text{Misch}} - F_A - F_B \quad (8.14)$$

Es gilt:

$$F_A = \lim_{N_B \rightarrow 0} F_{\text{Misch}} \quad \text{und} \quad F_B = \lim_{N_A \rightarrow 0} F_{\text{Misch}}$$

Damit ergibt sich für Gl. (8.14):

$$\Delta F_{\text{Misch}} = -k_B T \cdot \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! \cdot N_B!} + (N_A + N_B) z \cdot x_A \cdot x_B \cdot \Delta\varepsilon$$

Die Anwendung der Stirling'schen Formel ($\ln n! = n \ln n - n$ mit $n = (N_A + N_B)$ oder N_A oder N_B) ergibt dann:

$$\Delta F_{\text{Misch}} = +k_B \cdot T (N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) + (N_A + N_B) z \cdot x_A \cdot x_B \cdot \Delta\varepsilon$$

oder auf ein Mol Mischung bezogen ($N_A + N_B = N_L$):

$$\Delta \bar{F}_{\text{Misch}} = R \cdot T \cdot (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + (N_L \cdot \Delta\varepsilon \cdot z) \cdot x_A \cdot x_B \quad (8.15)$$

Wir berechnen jetzt leicht die **Mischungsentropie** ΔS_{Misch} :

$$\Delta S_{\text{Misch}} = - \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{Misch}}}{\partial T} \right)_{N_A, N_B} = -k_B (N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \quad (8.16)$$

wobei in Gl. (8.15) und (8.16) definitionsgemäß $x_A = N_A/(N_A + N_B)$ und $x_B = 1 - x_A = N_B/(N_A + N_B)$ gilt.

Für die **Mischungsenergie** ΔU_{Misch} ergibt sich dann:

$$\Delta U_{\text{Misch}} = \Delta F_{\text{Misch}} + T \cdot \Delta S_{\text{Misch}} = (N_A + N_B) \cdot z \cdot x_A \cdot x_B \cdot \Delta \varepsilon \quad (8.17)$$

Da das Gitter in unserem Modell beim Mischprozess unverändert starr bleibt ($\Delta V_{\text{Misch}} = 0$), gilt ferner für die **Mischungsenthalpie** ΔH_{Misch} :

$$\Delta H_{\text{Misch}} = \Delta U_{\text{Misch}} + p\Delta V_{\text{Misch}} = \Delta U_{\text{Misch}} \quad (8.18)$$

Wir merken nochmals an: alle Formeln in den Gleichungen (8.15) bis (8.18) sind nur beschränkt gültig, auch im Rahmen unserer einfachen Modellvorstellung. Die Voraussetzung ist, dass $\Delta \varepsilon$ klein ist, d. h. $\Delta \varepsilon/(k_B \cdot T) \ll 1$. Man sieht übrigens, dass ΔS_{Misch} in Gl. (8.16) denselben Ausdruck für die Mischungsentropie wie beim idealen Gas liefert (Gl. (3.3)). Obwohl es sich hier um stark reale, nämlich flüssige Mischungen handelt, erhält man also den Ausdruck für die ideale Mischungsentropie. Wenn $\Delta \varepsilon = 0$, ist Gl. (8.16) korrekt und man spricht von idealen Mischungen im flüssigen Zustand.

Gl. (8.16) und Gl. (8.17) sind in Abb. 8.3 für ein Mol Mischung ($N_A + N_B = N_L$) mit $\Delta \varepsilon = \pm 3,32 \cdot 10^{-22}$ Joule und $z = 10$ graphisch dargestellt. ΔU_{Misch} ist positiv (endotherm), wenn $\Delta \varepsilon > 0$ bzw. negativ (exotherm), wenn $\Delta \varepsilon < 0$.

Die molare freie Mischungsenergie $\Delta \bar{F}_M$ ist in Abb. 8.4 gesondert dargestellt.

Man sieht, dass unterhalb einer bestimmten Temperatur $\Delta \bar{F}_{\text{Misch}}$ einen W-förmigen Verlauf erhält. Dies ist nur bei $\Delta \varepsilon > 0$ möglich. Dort tritt eine Phasentrennung in 2 flüssige Phasen auf mit den Zusammensetzungen x'_A und x''_A , die sich aus den Berührungspunkten der gemeinsamen Tangente ergeben (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“). Die Ursache für dieses Phänomen wird in Abschnitt 8.2 diskutiert. Dort wird die Gittertheorie in verallgemeinerter Form behandelt (Flory-Huggins-Theorie), die den hier vorliegenden Fall binärer flüssiger Mischungen mit etwa gleich großen und kugelförmigen Molekülen als Sonderfall mit einschließt.

Mit Hilfe der bisher abgeleiteten Beziehungen für das einfache Gittermodell binärer flüssiger Mischungen wollen wir nun noch die chemischen Potentiale μ_A und μ_B der beiden Komponenten in der Mischung berechnen. Es gilt nach den Grundbeziehungen der Mischphasenthermodynamik (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“):

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{\text{Misch}}}{\partial n_A} \right)_{T, n_B} = N_L \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{Misch}}}{\partial N_A} \right)_{T, n_B} = N_L \left(\frac{\partial F_{\text{Misch}}}{\partial N_A} \right)_{T, n_B} - N_L \left(\frac{\partial F_A}{\partial N_A} \right)_{T, n_B} = \mu_A - \mu_A^0$$

Es wird also Gl. (8.15) nach der Molzahl $n_A = N_A/N_L$ bei n_B bzw. $N_B = \text{const}$ und $T = \text{const}$ differenziert. μ_A ist also das chemische Potential von A in der Mischung und μ_A^0 das chemische Potential der reinen Flüssigkeit A.

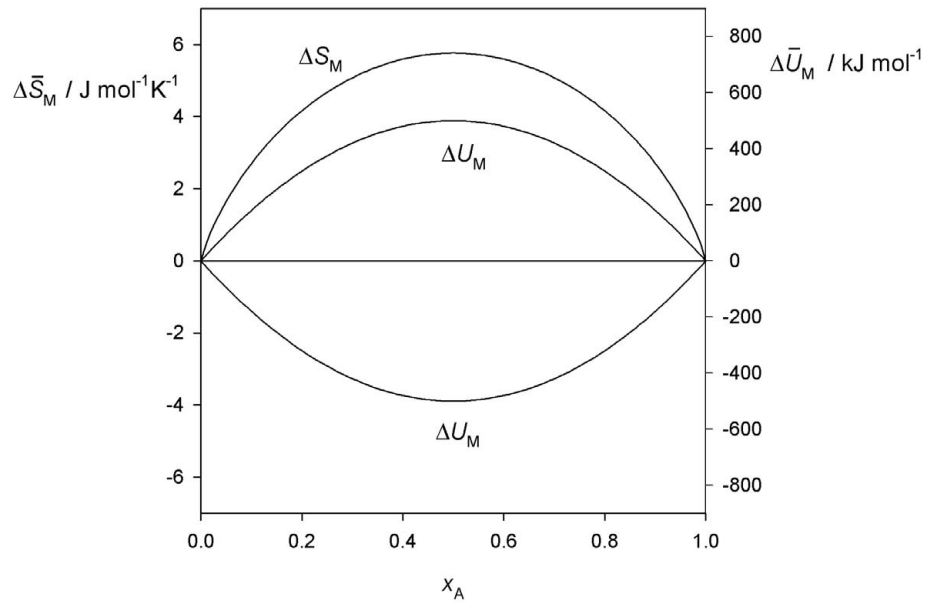


Abbildung 8.3.: Molare Mischungsgrößen für $\Delta\bar{S}_{\text{Misch}} = \Delta S_M / (N_A + N_B)$ und $\Delta\bar{U}_{\text{Misch}} = \Delta U_M / (N_A + N_B)$ nach Gl. (8.16) und (8.17)

Ausführung der Differentiation ergibt:

$$\mu_A - \mu_A^0 = N_L \cdot k_B \cdot T \left[\ln x_A + N_A \frac{1}{x_A} \frac{dx_A}{dN_A} + N_B \frac{1}{x_B} \frac{dx_B}{dN_A} \right] + N_L \cdot z \cdot \Delta\varepsilon \frac{\partial}{\partial N_A} \left[\left(\frac{N_A \cdot N_B}{N_A + N_B} \right) \right]_{N_B}$$

Nun gilt wegen $x_A + x_B = 1$:

$$N_A \frac{1}{x_A} \frac{dx_A}{dN_A} + N_B \frac{1}{x_B} \frac{dx_B}{dN_A} = (N_A + N_B) \frac{d(x_A + x_B)}{dN_A} = 0$$

und ferner:

$$\frac{\partial}{\partial N_A} \left(\frac{N_A \cdot N_B}{N_A + N_B} \right)_{N_B} = \frac{N_B(N_A + N_B) - N_A N_B}{(N_A + N_B)^2} = x_B^2$$

so dass sich für μ_A ergibt ($R = N_L \cdot k_B$):

$$\mu_A^{\text{Fl}} = \mu_A^{0,\text{Fl}} + RT \cdot \ln x_A + (N_L \cdot z \cdot \Delta\varepsilon) \cdot x_B^2 \quad (8.19)$$

und entsprechend für μ_B :

$$\mu_B^{\text{Fl}} = \mu_B^{0,\text{Fl}} + RT \cdot \ln x_B + (N_L \cdot z \cdot \Delta\varepsilon) \cdot x_A^2 \quad (8.20)$$

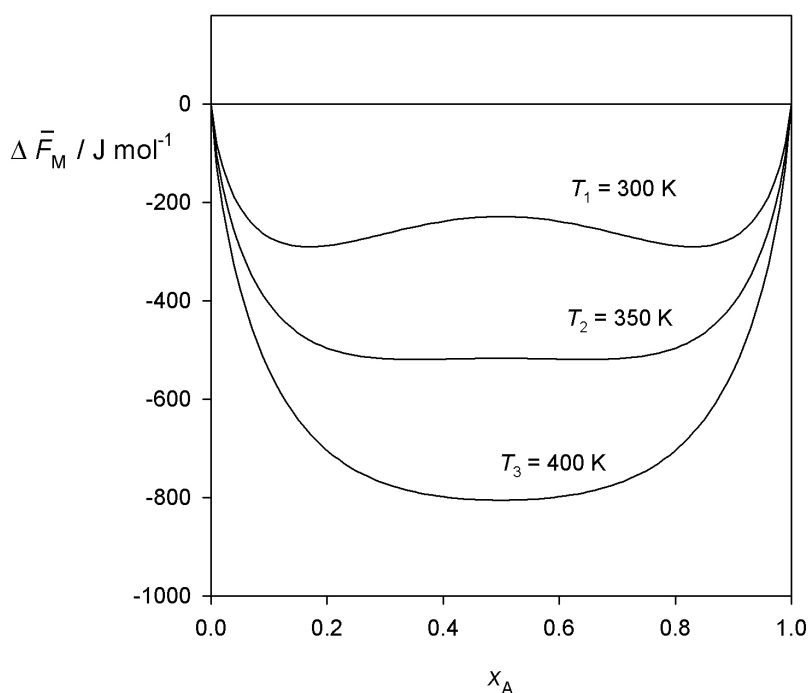


Abbildung 8.4.: Freie molare Mischungsenergie $\Delta\bar{F}_{\text{Misch}} = \Delta F_{\text{M}} / (N_{\text{A}} + N_{\text{B}})$ nach Gl. (8.15) mit $N_{\text{L}} \cdot \Delta\varepsilon \cdot z = 6000 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ bei verschiedenen Temperaturen

Zur Verdeutlichung, dass es sich um die flüssige Phase handelt, wurde der Index „Fl“ bei μ_{A} bzw. μ_{B} hinzugefügt.

Wir wollen nun noch zeigen, dass sich mit den gewonnenen Formeln für die chemischen Potentiale die Abweichungen des Dampfdruckes binärer flüssiger Mischungen vom idealen Verhalten nach dem Raoult'schen Gesetz beschreiben lassen. Für das Dampfdruckgleichgewicht einer flüssigen Mischung gilt ganz allgemein, dass bei $T = \text{const}$ und $p = \text{const}$ die chemischen Potentiale in der flüssigen Phase μ_i^{Fl} und in der Dampfphase μ_i^{Gas} gleich sein müssen (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“).

Im Fall einer binären Mischung gilt also:

$$\mu_{\text{A}}^{\text{Fl}} = \mu_{\text{A}}^{\text{Gas}} \quad \text{und} \quad \mu_{\text{B}}^{\text{Fl}} = \mu_{\text{B}}^{\text{Gas}} \quad (8.21)$$

Wir nehmen nun vereinfachend an, dass die Dampfphase sich annähernd wie ein ideales Gasgemisch verhält. Wir setzen also für μ_i^{Gas} die früher bereits abgeleiteten Ausdrücke nach Gl. (3.7) ein und für μ_i^{Fl} diejenigen nach Gl. (8.19) bzw. (8.20). Somit erhält man:

$$\mu_{\text{A}}^{0,\text{Gas}} + RT \cdot \ln p_{\text{A}} = \mu_{\text{A}}^{0,\text{Fl}} + RT \cdot \ln x_{\text{A}} + N_{\text{L}} \cdot z \cdot \Delta\varepsilon \cdot (1 - x_{\text{A}})^2 \quad (8.22)$$

8. Einfache Modelltheorien flüssiger Mischungen

$$\mu_B^{0,\text{Gas}} + RT \cdot \ln p_B = \mu_B^{0,\text{Fl}} + RT \cdot \ln x_B + N_L \cdot z \cdot \Delta\varepsilon \cdot (1 - x_B)^2 \quad (8.23)$$

$\mu_i^{0,\text{Gas}}$ und $\mu_i^{0,\text{Fl}}$ sind unterschiedliche Bezugszustände für das chemische Potential. Wie sie miteinander zusammenhängen ergibt sich, indem wir für die reinen Komponenten i in Gl. (8.19) und Gl. (8.20) $x_i = 1$ bzw. $1 - x_i = 0$ und $p_i = p_i^0$, den Dampfdruck der reinen flüssigen Stoffe einsetzen. Man erhält:

$$\mu_A^{0,\text{Gas}} + RT \cdot \ln p_A^0 = \mu_A^{0,\text{Fl}} \quad (8.24)$$

$$\mu_B^{0,\text{Gas}} + RT \cdot \ln p_B^0 = \mu_B^{0,\text{Fl}} \quad (8.25)$$

Wir setzen nun Gl.(8.24) bzw. (8.25) in Gl. (8.19) bzw. Gl. (8.20) ein und lösen nach den Partialdrücken p_A und p_B auf:

$$p_A = p_A^0 \cdot x_A \cdot \exp\left[\frac{z \cdot \Delta\varepsilon(1 - x_A)^2}{k_B \cdot T}\right] \quad (8.26)$$

$$p_B = p_B^0 \cdot x_B \cdot \exp\left[\frac{z \cdot \Delta\varepsilon(1 - x_B)^2}{k_B \cdot T}\right] \quad (8.27)$$

Gl. (8.26) und Gl. (8.27) stellen die Partialdampfdruckkurven dar. Sie sind in Abb. 8.5 dargestellt. Für $\Delta\varepsilon = 0$ ergibt sich genau das Raoult'sche Gesetz ($p_i = p_i^0 \cdot x_i$), für $\Delta\varepsilon > 0$ erhält man positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz, für $\Delta\varepsilon < 0$ negative Abweichungen.

Die Exponentialausdrücke in Gl.(8.26) und Gl. (8.27) identifiziert man sofort mit den Aktivitätskoeffizienten γ_A und γ_B

$$\gamma_A = \exp\left[\frac{z \cdot \Delta\varepsilon(1 - x_A)^2}{k_B \cdot T}\right] \quad (8.28)$$

$$\gamma_B = \exp\left[\frac{z \cdot \Delta\varepsilon(1 - x_B)^2}{k_B \cdot T}\right] \quad (8.29)$$

denn es gilt ja definitionsgemäß für die Aktivitätskoeffizienten γ_i (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“):

$$\mu_i^{\text{Fl}} = \mu_i^{0,\text{Fl}} + RT \cdot \ln(x_i \gamma_i) \quad (i = A, B)$$

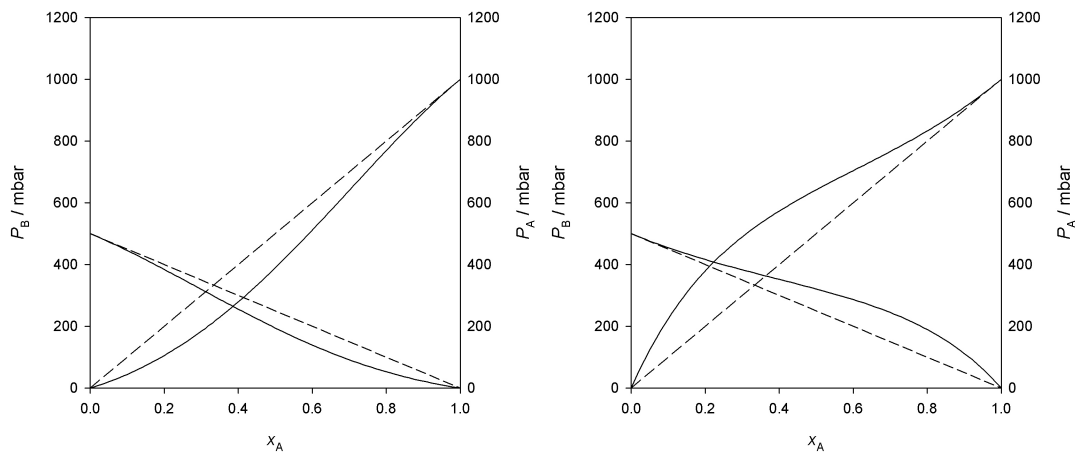


Abbildung 8.5.: Partialdampfdrücke p_A und p_B mit negativen (a) bzw. positiven (b) Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz. Fall (a): $\Delta\varepsilon \cdot z/k_B \cdot T = -1$, Fall (b): $\Delta\varepsilon \cdot z/k_B \cdot T = +1$

8.2. Flüssige Mischungen von flexiblen Molekülen unterschiedlicher Größe: Das Modell nach Flory und Huggins

Bisher haben wir uns nur mit Molekülen beschäftigt, die starre Gebilde sind. Sie können sich im Raum mit ihrem Schwerpunkt bewegen, sie rotieren als starre geometrische Körper und sie können innere Schwingungen ausführen, sie üben auch zwischenmolekulare Wechselwirkungen aufeinander aus, aber sie können nicht ihre Gestalt verändern. Zu dieser Sorte von Molekülen gehören sehr wichtige wie z. B. H_2O , CO_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , Benzol usw. Die Welt der Chemie besteht aber zum überwiegenden Teil aus größeren und komplizierter aufgebauten Molekülen, die ihre geometrische Gestalt verändern können. Dazu brauchen wir nur an Kohlenwasserstoffe zu denken (ab dem Butan), oder allgemein an Kettenmoleküle, auch Polymere genannt, bis hin zu Biomolekülen wie Peptide oder DNA. Selbst ein so relativ einfaches Molekül wie Ethanol ist in diesem Sinn kein starres Molekül mehr.

Wir wollen uns daher in diesem Abschnitt mit solchen flexiblen Molekülen beschäftigen, die weder starr noch kugelförmig sind. Wenn wir dabei an den flüssigen Zustand und an Mischungen denken, bietet es sich an, das einfache Gittermodell starrer und (ungefähr) kugelförmiger Moleküle zu erweitern, indem wir die Gitterplätze unseres Quasigitters mit Segmenten solcher flexiblen Kettenmoleküle belegen. Ein einzelnes längerkettiges, flexibles Molekül kann also auf viele unterscheidbare Möglichkeiten in dem Gitter eingeordnet sein. Diese Modellvorstellung ist in Abb. 8.6 illustriert.

Sie zeigt einen Ausschnitt aus dem Modellgitter. Die Kettenmoleküle sind durch chemisch aneinander gebundene Segmente (z. B. CH_2 -Gruppen) symbolisiert, die je einen Gitterplatz besetzen können, in Abb. 8.6 sind es z. B. 9 Segmente pro Kettenmolekül, die Plätze dazwischen sind mit einfachen Lösemittelmolekülen besetzt, die nur je einen Gitterplatz beanspruchen.

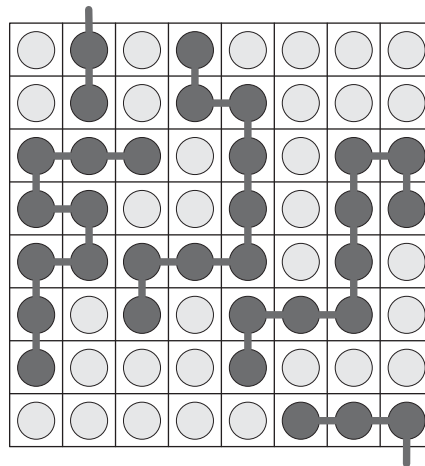


Abbildung 8.6.: Mischung von Kettenmolekülen und einfachen Molekülen im Gittermodell flüssiger Mischungen

Insgesamt enthält das System N_A Lösemittelmoleküle und N_B Kettenmoleküle, die auf $N = N_A + r_B N_B$ Gitterplätzen Platz finden, wobei r_B die Zahl der Segmente eines Kettenmoleküls B ist.

Ähnlich wie bei den Gittermischungen einfacher Moleküle können wir in allgemeiner Form die kanonische Zustandssumme angeben:

$$Z_{\text{Misch}} = q(T, V) \cdot \sum_i g_{i,\text{Misch}} e^{-\frac{E_{i,\text{Misch}}}{k_B \cdot T}} \approx q(T, V) \cdot e^{-\frac{\langle E_{\text{Misch}} \rangle}{k_B \cdot T}} \cdot \sum_i g_{i,\text{Misch}} \quad (8.30)$$

Hier wurde dieselbe grundsätzliche Näherungsannahme (Bragg-Williams-Näherung) gemacht, die schon zu Gl. (8.9) bei der Behandlung einfacher Molekülmischungen geführt hat: die Unterschiede der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergiewerte zwischen gleichen und verschiedenen Molekülen (nicht die Werte selbst!) werden als genügend gering angenommen. Genügend gering heißt, dass der Exponentialterm mit $E_{i,\text{Misch}}$ als geeigneter Mittelwert vor die Summe gezogen werden darf, ohne dass der Fehler damit allzu groß wird. Die Summation über den Wert g_i („Entartungsfaktor“ für eine bestimmte Gitterenergie E_i) bedeutet dann nichts anderes als die Berechnung der Gesamtzahl unterscheidbarer Anordnungen von N_A einfachen Molekülen und N_B Kettenmolekülen in einem Gitter mit $N_A + r_B \cdot N_B$ Plätzen, wobei jede dieser Anordnungen als gleich wahrscheinlich angenommen wird.

Dann kann man analog wie in Abschnitt 8.1 vorgehen, und erhält für **freie Mischungsentropie** ΔF_{Misch} :

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{Misch}} &= (\langle E_{\text{Misch}} \rangle - E_A^0 - E_B^0) - k_B \cdot T \cdot \ln \frac{W(N_A, N_B)}{W(N_B) \cdot W(N_A)} \\ &= -k_B \cdot T \cdot \ln \frac{Z_{\text{Misch}}}{Z_A \cdot Z_B} \end{aligned} \quad (8.31)$$

8.2. Flüssige Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Größe: Die Flory-Huggins-Theorie

Dabei bedeuten die Ausdrücke unter dem Logarithmus:

- $W(N_A, N_B) = \sum_i g_{i, \text{Misch}} =$ Anzahl der unterscheidbaren Anordnungen in der Mischung mit N_A Molekülen A und N_B Molekülen B .
- $W(N_A) = \sum_i g_{i, A} =$ Anzahl der unterscheidbaren Anordnungen in der reinen Flüssigkeit A (Lösemittelmoleküle) mit N_A Molekülen.
- $W(N_B) = \sum_i g_{i, B} =$ Anzahl der unterscheidbaren Anordnungen in der reinen Flüssigkeit B (Kettenmoleküle) mit N_B Molekülen.

Vergleichen wir Gl. (8.31) mit der allgemeinen thermodynamischen Beziehung:

$$\Delta F_{\text{Misch}} = \Delta U_{\text{Misch}} - T \cdot \Delta S_{\text{Misch}} \quad (8.32)$$

dann gilt offensichtlich:

$$\Delta S_{\text{Misch}} = k_B \cdot \ln \frac{W(N_A, N_B)}{W(A) \cdot W(B)} \quad (8.33)$$

und

$$\Delta U_{\text{Misch}} = \langle E_{\text{Misch}} \rangle - E_A^0 - E_B^0 \quad (8.34)$$

wobei E_A^0 und E_B^0 die Gitterenergien der reinen Flüssigkeiten A bzw. B bedeuten.

Wir wollen zunächst Gl. (8.33), d. h. $W(N_A, N_B)$, $W(N_A)$ und $W(N_B)$ berechnen.

Für das Lösemittelmolekül A im reinen Zustand gibt es nur eine Anordnung, also ist

$$W(N_A) = 1 \quad (8.35)$$

Zur Berechnung von $W(N_A, N_B)$ in der Mischung stellen wir uns nun vor, dass das Gitter mit den $(N_A + rN_B)$ Plätzen schrittweise mit den Kettenmolekülen B besetzt wird.

ω_i sei die Anzahl der unterscheidbaren Möglichkeiten, wie das i -te Molekül B eingeordnet werden kann, wenn schon $i - 1$ Moleküle B auf das Gitter statistisch verteilt sind. Die Gesamtzahl der Anordnungsmöglichkeiten der i Moleküle B ist dann das Produkt aller ω_i -Werte ($i = 1$ bis N_B):

$$\frac{1}{N_B!} \prod_{i=1}^{N_B} \omega_i = \frac{1}{N_B!} \prod_{i=0}^{N_B-1} \omega_{i+1} \quad (8.36)$$

Hier haben wir mit dem Faktor $1/N_B!$ multipliziert, da beim Austausch zweier Kettenmoleküle B im Gitter - auch wenn die Form, wie sie im Gitter liegen, unterschiedlich ist - kein

8. Einfache Modelltheorien flüssiger Mischungen

unterscheidbarer Zustand erreicht wird: die Moleküle sind nicht „nummeriert“! Die ω_i -Werte sind alle unterschiedlich und wir wollen sie jetzt berechnen, indem wir das $(i + 1)$ -te Molekül in das Gitter einordnen, wenn sich dort schon i Moleküle B statistisch verteilt befinden.

Für ω_{i+1} gilt:

$$\omega_{i+1} = \underbrace{(N_A + rN - r \cdot i)}_a \cdot \underbrace{z(1 - f_i)}_b \cdot \underbrace{[(z - 1)(1 - f_i)]^{r-2}}_c$$

Die einzelnen Faktoren bedeuten:

- a: die Zahl der Möglichkeiten, das **erste** Segment des $(i + 1)$ ten Moleküls B einzuordnen, denn a ist gerade die Zahl der noch freien Gitterplätze
- b: die Zahl der Möglichkeiten, das **zweite** Segment des $(i + 1)$ ten Moleküls B einzuordnen, wenn das erste schon irgendwo eingeordnet ist. Dabei ist f_i die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gitterplatz besetzt ist, also ist $(1 - f_i)$ die Wahrscheinlichkeit, dass einer frei ist. z ist die Zahl der nächsten Nachbarn.
- c: die Zahl der Möglichkeiten, das **dritte bis r-te** Segment des $(i + 1)$ ten Moleküls B einzuordnen. Hier wird $(1 - f_i)$ mit $(z - 1)$ statt mit z multipliziert, da ja einer der nächsten Nachbarplätze bereits durch das vorhergehende Segment desselben Moleküls besetzt ist.

Die Wahrscheinlichkeit f_i setzen wir gleich dem Verhältnis der Zahl von besetzten zur Zahl der insgesamt vorhandenen Gitterplätze:

$$f_i = \frac{r \cdot i}{(N_A + r \cdot N_B)}$$

Damit ergibt sich für ω_{i+1} :

$$\omega_{i+1} = (N_A + r \cdot N_B - r \cdot i)^r \cdot \left(\frac{z - 1}{N_A + r \cdot N_B} \right)^{r-1}$$

Dabei wurde $z \cong z - 1$ gesetzt, um den Ausdruck zu vereinfachen. Da $z \geq 10$ ist, ist dieser Fehler praktisch ohne Einfluss.

Damit folgt:

$$\ln \prod_{i=0}^{N_B-1} \omega_{i+1} = N_B(r - 1) \ln \left(\frac{z - 1}{N_A + r \cdot N_B} \right) + r \sum_{i=0}^{N_B-1} \ln(N_A + r \cdot N_B - i \cdot r) \quad (8.37)$$

Da die Zahl $N_B \approx N_B - 1$ sehr groß ist, kann man die Summe auf der rechten Seite durch ein Integral ersetzen:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{N_B-1} \ln(N_A + r \cdot N_B - i \cdot r) &\cong \int_0^{N_B} \ln(N_A + r \cdot N_B - r \cdot i) di \\ &= \frac{1}{r} [(N_A + r \cdot N_B) \ln(N_A + r \cdot N_B) - rN_B - N_A \ln N_A] \end{aligned}$$

Den Beweis für die Lösung des Integrals überlassen wir einer **Übungsaufgabe**.

Jetzt setzen wir das Ergebnis in Gl. (8.37) bzw. in Gl. (8.36) ein und erhalten:

$$\ln \left[\frac{1}{N_B!} \prod_{i=0}^{N_B} \omega_{i+1} \right] = -N_B \ln N_B + N_B + N_B(r-1) \ln \left(\frac{z-1}{N_A + r \cdot N_B} \right) + (N_A + r \cdot N_B) \ln(N_A + r \cdot N_B) - rN_B - N_A \ln N_A \quad (8.38)$$

wobei wir wieder von der Stirling'schen Formel ($\ln x! = x \ln x - x$) Gebrauch gemacht haben.

Wir machen uns folgendes klar: Gl. (8.38) ist identisch mit $\ln W(N_A, N_B)$, denn die noch nicht aufgefüllten „leeren“ Plätze nach dem „Einordnen“ der N_B Kettenmoleküle kann man sich mit N_A einfachen, nicht unterscheidbaren Molekülen besetzt vorstellen, das ändert nichts am Wert von Gl. (8.38). Also gilt:

$$\ln W(N_A, N_B) = -N_B \ln N_B + N_B + N_B(r-1) \ln \left(\frac{z-1}{N_A + r \cdot N_B} \right) + (N_A + r \cdot N_B) \ln(N_A + r \cdot N_B) - rN_B - N_A \ln N_A \quad (8.39)$$

Wir finden jetzt einfach den Wert von $W(N_B)$, also die Anzahl der unterscheidbaren Anordnungen für N_B Moleküle im reinen Zustand, indem wir in Gl. (8.39) $N_A = 0$ setzen:

$$\ln W(N_A = 0, N_B) = \ln W(N_B) = -N_B \ln N_B + N_B(r-1) \ln \left(\frac{z-1}{r \cdot N_B} \right) + rN_B \cdot \ln(r \cdot N_B) - rN_B \quad (8.40)$$

Durch Einsetzen von Gl. (8.35), Gl. (8.39) und Gl. (8.40) in Gl. (8.33) erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Misch}} &= k_B (\ln W(N_A, N_B) - \ln W(N_B) - \underbrace{\ln W(N_A)}_{=0}) \\ &= k_B \left[N_B(r-1) \ln \frac{r}{N_A + rN_B} + (N_A + rN_B) \ln(N_A + rN_B) - N_A \ln N_A - rN_B \ln(rN_B) \right] \\ &= k_B \left[rN_B \ln \underbrace{\left(\frac{rN_B \cdot (N_A + rN_B)}{(N_A + rN_B) \cdot rN_B} \right)}_{=1} - N_B \ln \left(\frac{rN_B}{N_A + rN_B} \right) + N_A \cdot \ln \left(\frac{N_A}{N_A + rN_B} \right) \right] \\ &= -k_B \left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + rN_B} + N_B \ln \frac{rN_B}{N_A + rN_B} \right] \end{aligned}$$

Also ergibt sich schließlich:

$$\boxed{\Delta S_{\text{Misch}} = -k_B [N_A \ln \Phi_A + N_B \ln \Phi_B]} \quad (8.41)$$

mit den sog. **Volumenbrüchen** Φ_A und Φ_B :

$$\Phi_A = \frac{N_A}{N_A + r \cdot N_B} \quad \text{und} \quad \Phi_B = \frac{r_B \cdot N_B}{N_A + r \cdot N_B} \quad (8.42)$$

Gl. (8.41) ist die bekannte Gleichung für die Mischungsentropie nach **P. J. Flory und M. Huggins (1942)**. Sie ähnelt der idealen Mischungsentropie für einfache flüssige Mischungen (Gl. (8.16)). Allerdings erscheinen in Gl. (8.42) statt der Molenbrüche x_A und x_B die Volumenbrüche Φ_A und Φ_B . Durch diesen Unterschied kommt die verschiedene Größe der Moleküle A und B zum Ausdruck. Sind die beiden Moleküle A und B gleich groß ($r = 1$), so geht Gl. (8.41) in Gl. (8.16) über.

Wir haben Gl. (8.41) abgeleitet mit der Vorstellung, dass die Moleküle A kugelförmig sind und jeweils nur einen Gitterplatz einnehmen können, während ein Molekül B r Gitterplätze besetzt. **Gl. (8.41) bleibt aber auch für den Fall gültig, dass wir das Gitter gedanklich in kleinere Einheiten einteilen, so dass die Moleküle N_A nun r_A Gitterplätze und Moleküle B r_B Gitterplätze besetzen, wobei $r_A > 1$ und $r_B > 1$.**

So kann statt Gl. (8.42) geschrieben werden:

$$\Phi_A = \frac{r_A \cdot N_A}{r_A \cdot N_A + r_B \cdot N_B} \quad \text{und} \quad \Phi_B = 1 - \Phi_A = \frac{r_B \cdot N_B}{r_A \cdot N_A + r_B \cdot N_B} \quad (8.43)$$

Mit $r = r_B/r_A$ sind Gl. (8.42) und Gl. (8.43) identisch, aber es können jetzt sowohl die Moleküle A wie die von B Kettenmoleküle sein!

Abb. 8.7 verdeutlicht den Unterschied zwischen der idealen Mischungsentropie ($r_A = r_B = 1$) und der Mischungsentropie nach Flory und Huggins (Beispiel: $r_A = 10, r_B = 100$ bzw. $r = 10$) entsprechend Gl. (8.41) bzw. (8.43).

Es wird deutlich, dass ΔS_{Misch} im Fall b (auf 1 Mol Mischung bezogen) größer und unsymmetrischer ist als im Fall a.

Wir wollen nun in ähnlicher Weise wie bei der einfachen Gittermischung auch für die Gittermischung mit Kettenmolekülen für eine binäre Mischung die Gitterenergie E_{Misch} berechnen. Bei den einfachen, kugelförmigen Molekülen war die Zahl der nächsten Nachbarplätze pro Molekül einfach gleich z , die Koordinationszahl des Gitters. Bei einem Kettenmolekül mit r Segmenten wird die Zahl der nächsten Nachbarplätze größer als z , wir bezeichnen diese Zahl mit $q \cdot z$ ($q \geq 1$). Es gilt für ein lineares Kettenmolekül (ebenso wie für ein verzweigtes!):

$$q \cdot z = r \cdot z - 2r + 2 \quad (8.44)$$

denn das Molekül mit r Segmenten hat z Nachbarplätze pro Segment, also $r \cdot z$ pro Molekül. Davon sind aber $2(r - 1)$ Nachbarkontakte zu subtrahieren, da es $(r - 1)$ chemische Bindungen gibt, die doppelt gezählt werden müssen. Man macht sich das am Beispiel eines Kettenmoleküls mit $z = 10$ und $r = 10$ klar: einfaches Abzählen pro Segment ergibt $(z - 2)r = 80$

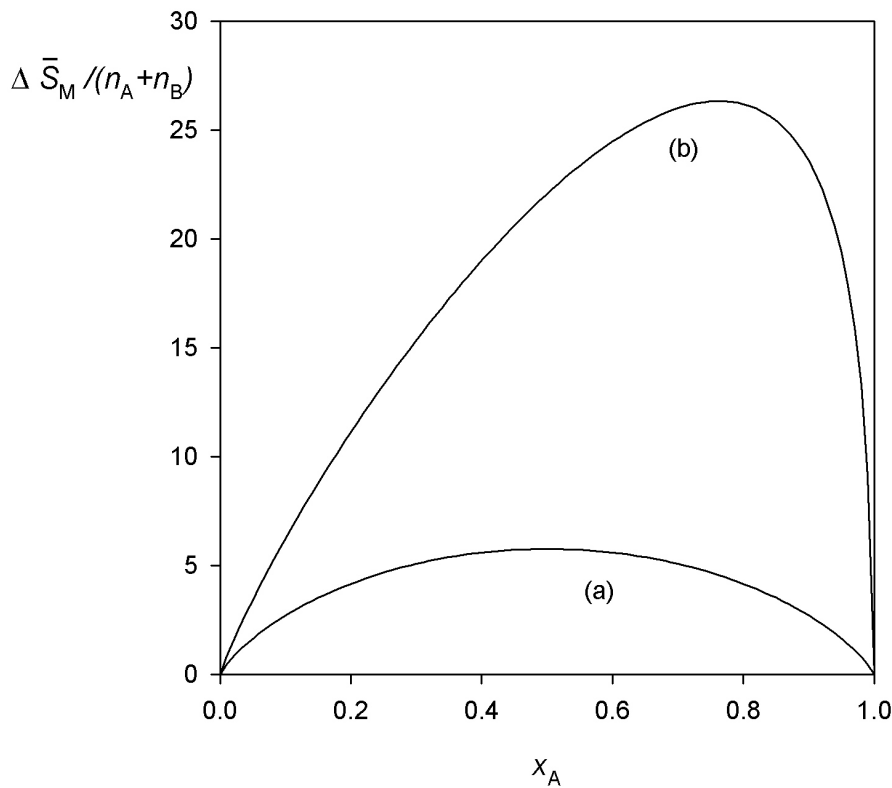


Abbildung 8.7.: Molare Mischungsentropien nach Gl. (8.41) mit $r_A = r_B = 1$ (Fall a) sowie $r_A = 10$ und $r_B = 100$ (Fall b)

Außenkontakte, dazu kommen 2 zusätzliche Kontakte der beiden Endsegmente hinzu, also ist $q \cdot z = 82$, so wie es Gl. (8.44) auch voraussagt. Bei einem verzweigten Molekül kommt dasselbe heraus, denn die Zahl der zusätzlichen chemischen Bindungen wird gerade durch die Zahl der zusätzlichen Endgruppen kompensiert.

$q \cdot z$ in Gl. (8.44) ist also gleich der Zahl von „Außenkontaktstellen“ pro Molekül, d. h., $q \cdot z$ ist proportional zur Oberfläche eines Moleküls. Wir können also für die Gesamtoberfläche, die N_A bzw. N_B Kettenmoleküle in einer Mischung besitzen, schreiben:

$$\text{Oberfläche von } A \widehat{=} N_A \cdot q_A \cdot z$$

$$\text{Oberfläche von } B \widehat{=} N_B \cdot q_B \cdot z$$

Damit kann man ein neues Konzentrationsmaß, den **Oberflächenbruch** ϑ_A bzw. ϑ_B definieren:

$$\vartheta_A = 1 - \vartheta_B = \frac{q_A \cdot N_A}{q_A \cdot N_A + q_B \cdot N_B} \quad (8.45)$$

8. Einfache Modelltheorien flüssiger Mischungen

Nach diesen vorbereitenden Überlegungen lässt sich nun die Gitterenergie, d. h. die zwischenmolekulare Bindungsenergie der Gittermischung berechnen. Zunächst gilt genau wie bei einfachen Mischungen (s. Gl. (8.4)):

$$E_{\text{Misch}} = N_{AA}\varepsilon_{AA} + N_{BB}\varepsilon_{BB} + N_{AB}\varepsilon_{AB} \quad (8.46)$$

wobei ε_{AA} , ε_{BB} und ε_{AB} die Kontaktwechselwirkungsenergien von Segmenten der Molekülsorte A mit A bzw. B mit B bzw. A mit B bedeuten. Für die Bilanz der zwischenmolekularen Bindungskontakte N_{AA} , N_{BB} und N_{AB} gilt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(z \cdot q_A \cdot N_A - N_{AB}) &= N_{AA} \\ \frac{1}{2}(z \cdot q_B \cdot N_B - N_{AB}) &= N_{BB} \end{aligned} \quad (8.47)$$

Die Ableitung von Gl. (8.47) ist dieselbe wie bei einfachen (kugelförmigen) Molekülen: von der Gesamtkontaktzahl der Moleküle A bzw. B, also $z \cdot q_A \cdot N_A$ bzw. $z \cdot q_B \cdot N_B$, wird die Zahl aller Kontakte von Segmenten A zu B subtrahiert, also N_{AB} . Diese Differenz ist mit 1/2 zu multiplizieren, um N_{AA} bzw. N_{BB} zu erhalten, da sonst alle Kontakte von A zu A bzw. von B zu B doppelt gezählt würden. Einsetzen von Gl. (8.47) in Gl. (8.46) ergibt dann:

$$E_{\text{Misch}} = \frac{1}{2}z \cdot q_A \cdot N_A \cdot \varepsilon_{AA} + \frac{1}{2}z \cdot q_B \cdot N_B \cdot \varepsilon_{BB} + N_{AB} \cdot \Delta\varepsilon \quad (8.48)$$

mit

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \quad (8.49)$$

Wir stehen nun wieder vor demselben Problem wie bei der Behandlung einfacher Mischungen, da wir noch die Kontaktstellenzahl N_{AB} bestimmen müssen. Mit demselben Argument wie bei den einfachen Mischungen bestimmt man N_{AB} im Rahmen der Bragg-Williams Näherung einfach mit Hilfe der Annahme einer völlig statistischen Verteilung von Molekülen bzw. Segmenten, die die Nachbarplätze zu einem herausgegriffenen Molekül der Sorte A besetzen. Dann ergibt sich:

$$N_{AB} = z \cdot q_A \cdot N_A \cdot \left(\frac{z \cdot q_B \cdot N_B}{zq_A \cdot N_A + zq_B \cdot N_B} \right) \quad (8.50)$$

$z \cdot q_A \cdot N_A$ ist die Gesamtzahl der Kontakte zu Nachbargitterplätzen für ein Kettenmolekül A. Der Bruch in Gl. (8.50) gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass die Kontaktfläche eines Segmentes des Moleküls A nach außen auf die Oberfläche eines Moleküls B trifft. Dasselbe Argument gilt natürlich auch für ein herausgegriffenes Molekül B:

$$N_{AB} = z \cdot q_B \cdot N_B \cdot \frac{z \cdot q_A \cdot N_A}{zq_B \cdot N_B + zq_A \cdot N_A} \quad (8.51)$$

8.2. Flüssige Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Größe: Die Flory-Huggins-Theorie

Gl. (8.50) und Gl. (8.51) sind, wie es sein muss, identisch und mit Hilfe der Definition der Oberflächenbrüche Gl. (8.45) lässt sich schreiben:

$$N_{AB} = z \cdot (q_A \cdot N_A + q_B \cdot N_B) \vartheta_A \cdot \vartheta_B \quad (8.52)$$

Damit ergibt sich sofort die Mischungsenergie ΔU_{Misch} nach Gl. (8.34) mit Gl. (8.48) und Gl. (8.52):

$$\Delta U_{\text{Misch}} = \langle E_{\text{Misch}} \rangle - E_A^0 - E_B^0 = (q_A \cdot N_A + q_B \cdot N_B) \vartheta_A \cdot \vartheta_B \cdot (\Delta \varepsilon \cdot z) \quad (8.53)$$

und es folgt für die freie Mischungsenergie ΔF_{Misch} :

$$\Delta F_{\text{Misch}} = \Delta U_{\text{Misch}} - T \Delta S_{\text{Misch}} = (q_A N_A + q_B N_B) \vartheta_A \vartheta_B (\Delta \varepsilon z) + k_B T (N_A \ln \Phi_A + N_B \ln \Phi_B)$$

oder auf ein Mol Mischung bezogen:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{F}_{\text{Misch}} &= (q_A x_A + q_B x_B) \vartheta_A \vartheta_B (N_L \cdot \Delta \varepsilon \cdot z) \\ &\quad + RT (x_A \ln \Phi_A + x_B \ln \Phi_B) \end{aligned} \quad (8.54)$$

Als nächstes bestimmen wir das chemische Potential μ_A nach der bekannten Vorschrift:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta F_{\text{Misch}}}{\partial N_A} \right)_{N_B} &= \frac{\mu_A - \mu_A^0}{N_L} = \frac{q_A q_B N_B (q_A N_A + q_B N_B) - N_A N_B \cdot q_A^2 \cdot q_B}{(q_A N_A + q_B N_B)^2} \cdot (\Delta \varepsilon \cdot z) \\ &\quad + k_B T \left[\ln \frac{r_A N_A}{r_A N_A + r_B N_B} + r_A N_A \cdot \frac{(r_A N_A + r_B N_B)}{r_A N_A} \right. \\ &\quad \left. \cdot \frac{(r_A N_A + r_B N_B) - N_A r_A}{(N_A r_A + N_B r_B)^2} + r_B N_B \frac{r_A N_A + r_B N_B}{r_B N_B} \cdot \frac{(0 - r_B N_B)}{(r_A N_A + r_B N_B)^2} \right] \\ &= \frac{(q_B N_B)^2 \cdot q_A}{(N_A q_A + N_B q_B)^2} (\Delta \varepsilon \cdot z) + k_B T \left[\ln \Phi_A + \Phi_B - \frac{r_A}{r_B} \cdot \Phi_B \right] \end{aligned}$$

Also erhält man:

$$\mu_A = \mu_A^0 + q_A \vartheta_B^2 (N_L \cdot \Delta \varepsilon \cdot z) + RT \left[\ln \Phi_A + \Phi_B \left(1 - \frac{r_A}{r_B} \right) \right] \quad (8.55)$$

In völliger Analogie ergibt sich aus Symmetriegründen durch einfache Indexvertauschung von A gegen B:

$$\mu_B = \mu_B^0 + q_B \vartheta_A^2 (N_L \cdot \Delta \varepsilon \cdot z) + RT \left[\ln \Phi_B + \Phi_A \left(1 - \frac{r_B}{r_A} \right) \right] \quad (8.56)$$

8. Einfache Modelltheorien flüssiger Mischungen

Die Gleichungen (8.54), (8.55) und (8.56) stellen die Grundlagen für alle Arten von Phasengleichgewichtsberechnungen von Mischungen mit Molekülen unterschiedlicher Größe dar.

Wir beginnen mit dem Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht einer binären Mischung A + B. Hier gilt bekanntlich (s. Gl. (8.21)):

$$\mu_A^{\text{Gas}} = \mu_A^{0,\text{Gas}} + RT \ln p_A = \mu_A^{\text{Fl}}$$

und

$$\mu_B^{\text{Gas}} = \mu_B^{0,\text{Gas}} + RT \ln p_B = \mu_B^{\text{Fl}}$$

Wenn wir für μ_A^{Fl} und μ_B^{Fl} Gl. (8.55) und Gl. (8.56) einsetzen und ferner beachten, dass $\mu_i^{0,\text{Fl}} - \mu_i^{0,\text{Gas}} = RT \ln p_{i0}$ ist, wobei p_{i0} ($i = A, B$) der Dampfdruck der reinen flüssigen Komponente i bedeutet, erhält man für die Partialdrücke p_A und p_B :

$$p_A = p_{A0} \cdot x_A \cdot \gamma_A \quad \text{und} \quad p_B = p_{B0} \cdot x_B \cdot \gamma_B \quad (8.57)$$

Die Aktivitätskoeffizienten γ_A und γ_B lauten dann:

$$\gamma_A = \frac{\Phi_A}{x_A} \cdot \exp \left[\frac{\vartheta_B^2 \cdot (N_L \cdot \Delta\varepsilon \cdot z) \cdot q_A}{RT} + \Phi_B \left(1 - \frac{r_A}{r_B} \right) \right] \quad (8.58)$$

$$\gamma_B = \frac{\Phi_B}{x_B} \cdot \exp \left[\frac{\vartheta_A^2 \cdot (N_L \cdot \Delta\varepsilon \cdot z) \cdot q_B}{RT} + \Phi_A \left(1 - \frac{r_B}{r_A} \right) \right] \quad (8.59)$$

x_A und x_B sind die Molenbrüche von A und B in der flüssigen Mischung.

Wenn $r_A = r_B$ ist bzw. $q_A = q_B$, gehen Gleichung (8.58) und Gl. (8.59) in Gl. (8.28) bzw. Gl. (8.29) über. Die Partialdampfdrücke p_A und p_B hängen nach Gl. (8.57), (8.58) und (8.59) von den molekularen Parametern $\Delta\varepsilon$ und dem Verhältnis r_B/r_A ab sowie von q_A und q_B .

Der Verlauf von p_A ist in Abb. 8.8 als Funktion des Molenbruches x_A in einem sog. Partialdruckdiagramm aufgetragen für den Fall, dass A das Lösemittel ist mit $r_A = 1$ und $q_A = 1$. Für den Fall, dass auch $r_B = 1$ und $\Delta\varepsilon = 0$, erhält man einen streng linearen Zusammenhang: die „Raoult'sche Gerade“, die das Verhalten einer idealen Mischung wiedergibt (Kurve (a)). Wählt man weiterhin $\Delta\varepsilon = 0$ aber für $r_B = 10$ (Kurve (b)) oder $r_B = 100$ (Kurve (c)), erhält man deutliche bzw. drastische negative Abweichungen von der Raoult'schen Geraden. Solche Mischungen mit $\Delta\varepsilon = 0$ aber $r_B > 1$, nennt man „athermische Mischungen“, ihre negative Abweichung vom idealen Verhalten kommt allein durch die Größenunterschiede der Moleküle zustande. Dieses Realverhalten spielt eine große Rolle, wenn man z. B. das Dampfdruckverhalten eines Lösemittels in einer Mischung mit polymeren Molekülen verstehen will. Als Beispiel wählen wir $r_A = 1$ und $r_B = 8$, das entspricht etwa dem Verhalten einer Mischung

8.2. Flüssige Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Größe: Die Flory-Huggins-Theorie

von n-Hexan mit $C_{48}H_{98}$. Bei $x_A = x_B = 0,5$ wäre $p_A = p_{A0}/2$, wenn es sich um eine ideale Mischung handeln würde, bei $r_B = 8$ jedoch ist $p_A = 0,242 \cdot p_{A0}$, also ca. nur halb so groß!

Jetzt betrachten wir Fälle mit $\Delta\varepsilon \neq 0$. Dazu führen wir den sog. Flory'schen χ -Parameter ein:

$$\chi = \frac{N_L \cdot \Delta\varepsilon \cdot z}{RT} = \frac{\Delta\varepsilon \cdot z}{k_B \cdot T} \quad (8.60)$$

Aus Abb. 8.8 wird deutlich, dass z. B. mit $r_B = 10$ und $\chi = 1,0$ der Partialdruck wieder ansteigt, und es ergeben sich bei Molenbrüchen $x_B < 0,2$ bereits positive Abweichungen von der Raoult'schen Gerade. (Kurve (d)). Wählt man $r_A = r_B = 1$ und $\chi = 0,5$, ergeben sich ausschließlich positive Abweichungen von der Raoult'schen Gerade (Kurve (e)), das entspricht genau dem Ergebnis der einfachen Gittertheorie (s. Abb. 8.5).

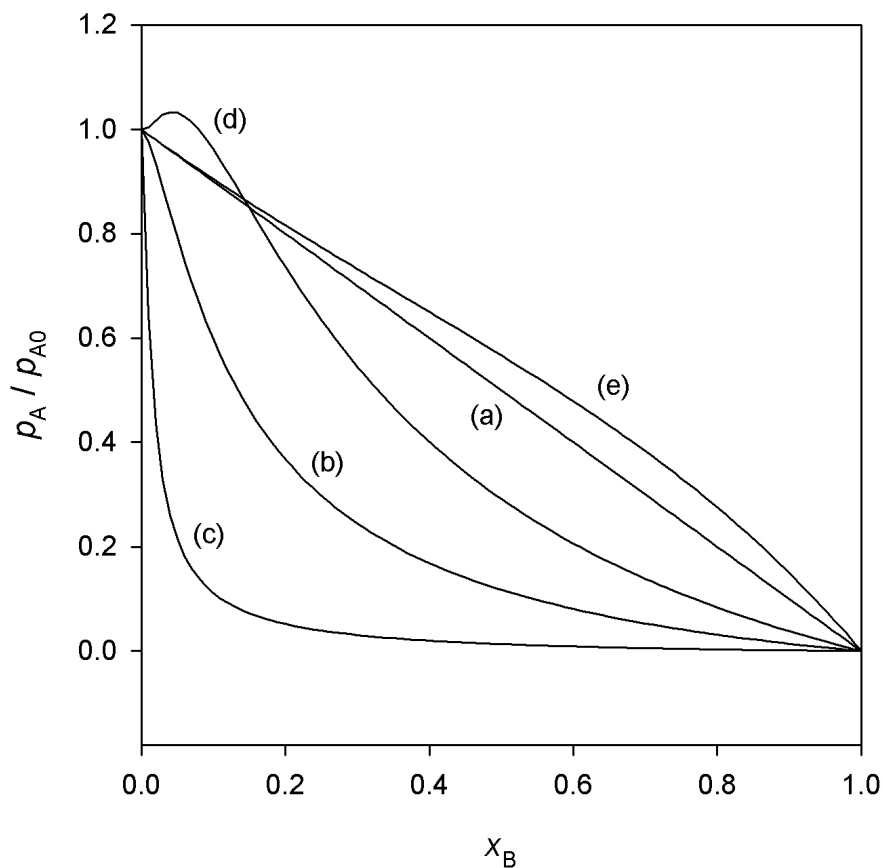


Abbildung 8.8.: Dampfdruckdiagramm p_A/p_{A0} der Komponente A ($r_A = 1$) nach der Flory-Huggins-Theorie für verschiedene Kettenlängen r_B und verschiedene χ -Parameter (s. Text).

8. Einfache Modelltheorien flüssiger Mischungen

Wir wenden uns nun dem Phänomen der Aufspaltung flüssiger Mischungen in 2 Phasen zu. Es handelt sich dabei um eine Erweiterung der in Abb. 8.4 dargestellten Verhältnisse für den Fall, dass $r_B > 1$. Um das zu verstehen, betrachten wir Abb. 8.9, wo die molare freie Mischungsenergie $\Delta \bar{F}_{\text{Misch}}$ nach Gl. (8.54) als Funktion des Volumenbruches $\Phi_B = 1 - \Phi_A$ für verschiedene Werte von χ aufgetragen ist.

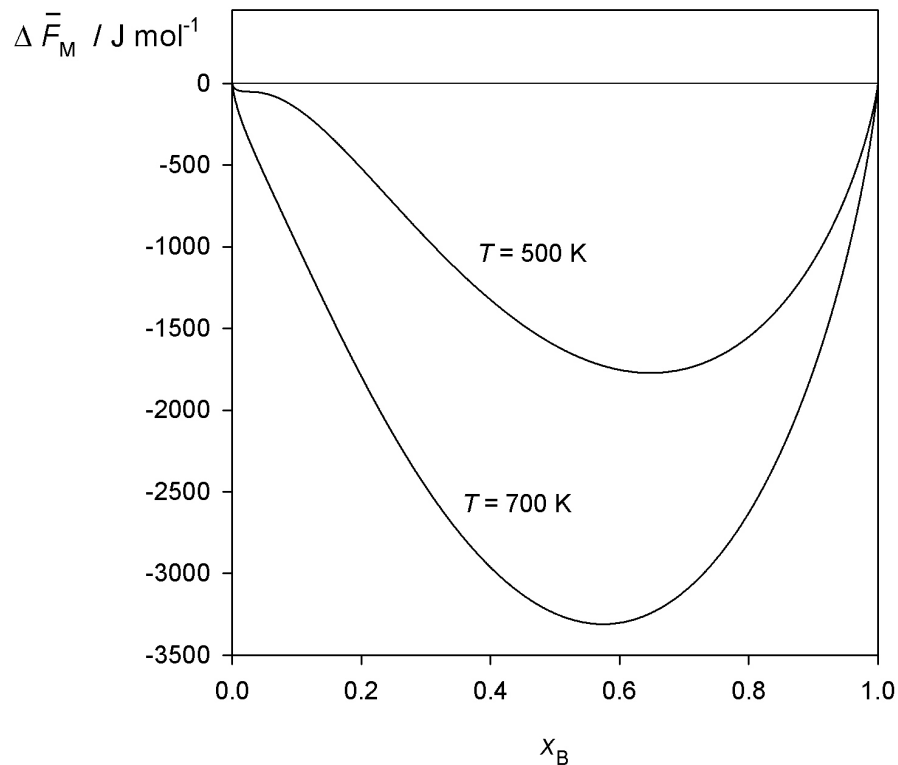


Abbildung 8.9.: $\Delta \bar{F}_{\text{Misch}}$ nach Gl. (8.54) für $(N_L \cdot \Delta \varepsilon \cdot z) = 6000 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}]$, $r_A = q_A = 1$, $r_B = q_B = 10$ bei verschiedenen Temperaturen. ($\chi = 1,44$ bei 500 K)

Zwei Phasen werden beobachtet, wenn im Verlauf von ΔF_{Misch} **zwei** Minima und **ein** Maximum auftauchen. Das ist in Abb. 8.9 bei $T = 500 \text{ K}$. der Fall. Hier kommt es zu einer Auftrennung in zwei flüssige Phasen der Zusammensetzung $\Phi'_B = 1 - \Phi'_A$ und $\Phi''_B = 1 - x''_A$ (gestrichelte Gerade). Das lässt sich anschaulich gut verstehen: die freie Energie \bar{F}_{Misch} versucht bei gegebenem Volumen des Systems und gegebener Temperatur einen minimalen Wert einzunehmen. Bei binären Mischungen betrifft das $\Delta \bar{F}_{\text{Misch}} = \bar{F}_{\text{Misch}} - \bar{F}_A - \bar{F}_B$, da \bar{F}_A^0 und \bar{F}_B^0 feste Größen sind. Ein solches Minimum wird erreicht, indem $\Delta \bar{F}_{\text{Misch}}$ zwischen den Berührungspunkten der gemeinsamen Tangent bei $\Phi'_B \text{ max } \Phi''_B$ dem gestrichelten linearen Verlauf

8.2. Flüssige Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Größe: Die Flory-Huggins-Theorie

folgt und nicht dem darüber liegenden Kurvenverlauf, d. h., in diesem Bereich gilt für $\Delta\bar{F}_{\text{Misch}}$:

$$\Delta\bar{F}_{\text{Misch}}(\Phi_B) = \Delta\bar{F}_{\text{Misch}}(\Phi_B = \Phi'_B) + \frac{\Delta\bar{F}(\Phi_B = \Phi''_B) - \Delta\bar{F}_{\text{Misch}}(\Phi_B = \Phi'_B)}{\Phi''_B - \Phi'_B} \cdot (\Phi_B - \Phi'_B) \quad (8.61)$$

Gleichung (8.61) gilt nur für $\Phi'_B \leq \Phi_B \leq \Phi''_B$. In diesem Bereich stehen also zwei flüssige Phasen mit der Zusammensetzung Φ'_B und Φ''_B miteinander im Gleichgewicht. Die Werte von Φ'_B und Φ''_B an den Berührungsstellen der Tangente erhält man aus der allgemeinen Bedingung für Phasengleichgewichte (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“):

$$\begin{aligned} \mu'_A &= \mu''_A \\ \mu'_B &= \mu''_B \end{aligned} \quad (8.62)$$

In Gl. (8.62) sind nun die Gln. (8.55) und (8.56) einzusetzen. Man erhält damit 2 Gleichungen zur Bestimmung der 2 Unbekannten Φ'_B und Φ''_B . die Lösung ist nur numerisch möglich. Das Resultat für Φ'_B bzw. Φ''_B als Funktion von χ bzw. der Temperatur zeigt Abb. 8.10. Für wachsende Kettenlänge r_B wird die Entmischungskurve immer unsymmetrischer und der UCST-Punkt (o) wandert nach links oben gegen einen Grenzwert bei $\chi_{cr} = 0,5$. Betrachten wir z. B. die Gleichgewichtskurve, die aus der Gl. (8.62) berechnet wurde, $r_B = 100$ bei $\chi = 0,7$ (d. h. bei $T = \Delta\varepsilon \cdot z / (0,7 \cdot k_B)$), so gibt es dort 2 flüssige Phasen mit $\Phi_B \approx 0,005$ und $\Phi_B \approx 0,375$, d. h., eine Phase besteht praktisch aus reinem Lösemittel A, die andere enthält ca. 37,5 % ihres Volumens an Polymer B und 62,5 % an Lösemittel. Bei niedrigeren Temperaturen, bzw. größeren Werten von χ , wird die Mischungslücke noch breiter, d. h. bei $\chi = 0,8$ steht praktisch reines Lösemittel A mit einer gequollenen Polymerphase im Gleichgewicht, die zu über 60 % ihres Volumens aus Polymermolekülen, d. h. Kettenmolekülen der Kettenlänge $r_B = 100$ besteht. Man sieht, dass im Grenzfall $r_B \rightarrow \infty$ bei allen χ -Werten oberhalb $\chi = 0,5$ (bzw. $T = 2\Delta\varepsilon \cdot z / k_B$) kein Polymermaterial mehr im Lösemittel A lösbar ist, d. h., es steht absolut reines Lösemittel mit einer gequollenen Polymerphase im Gleichgewicht, die umso mehr Polymer enthält, je größer χ ist, d. h. je niedriger die Temperatur ist.

Aus den in Abb. 8.10 gezeigten Gleichgewichtskurven lässt sich die zum jeweiligen χ -Wert gehörige Temperatur T nur angeben, wenn $\Delta\varepsilon \cdot z$ bekannt ist: je kleiner $\Delta\varepsilon$ ist, desto niedriger ist auch die Temperatur für einen vorgegebenen Wert von χ . Wenn $\Delta\varepsilon = 0$ (athermische Mischung), ist auch χ für alle Temperaturen gleich Null und es gibt keine Entmischung, das System ist vollständig mischbar bei allen Temperaturen.

Es gibt einen relativ einfachen Weg, um sich einen Überblick über das Entmischungsverhalten binärer flüssiger Mischungen nach der Flory-Huggins-Theorie zu verschaffen. Dazu betrachten wir in Abb. 8.9 die Wendepunkte von $\Delta\bar{F}_{\text{Misch}}(x_B)$. Sie liegen innerhalb des 2-Phasenbereiches und grenzen den sog. metastabilen Bereich vom instabilen Bereich ab. An diesen Wendepunkten sind die zweiten Ableitungen der freien Mischungsenthalpie $\Delta\bar{F}_{\text{Misch}}$ gleich Null:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta\bar{F}_{\text{Misch}}}{\partial x_A^2} \right)_T = 0 \quad (8.63)$$

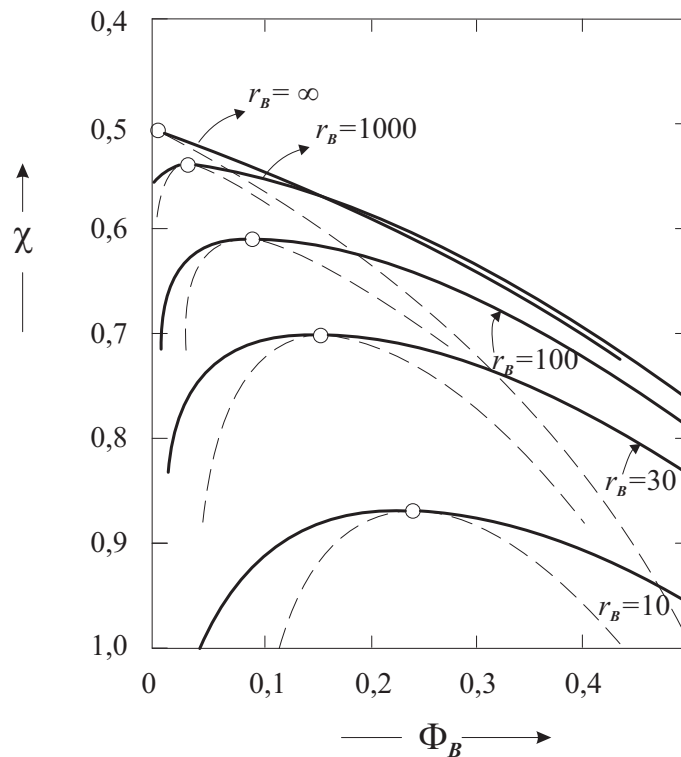


Abbildung 8.10.: Flüssig-Flüssig-Entmischungskurve für $r_A = 1$ und verschiedene Werte von r_B als Funktion von $\chi = \Delta\varepsilon \cdot z/k_B \cdot T$. — Gleichgewichtskurve berechnet nach Gl. (8.62), - - - - Spinodalkurven (s. Text). \circ , UCST-Punkte

Durch Gl. (8.63) wird die sog. „Spinodale“ festgelegt (s. Abb. 8.10). Bei $T_2 = T_{cr}$ fallen die Wendepunkte (Punkte auf der Spinodalen) **und** die Entmischungspunkte durch x'_B bzw. Φ'_B und x''_B bzw. Φ''_B zusammen: das ist der sog. obere kritische Entmischungspunkt (UCST = Upper, Critical Solution Temperature). Hier gilt noch zusätzlich zu Gl. (8.63) (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“):

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta \bar{F}_{\text{Misch}}}{\partial x_A^3} \right)_T = 0 \quad (8.64)$$

Gl. (8.63) und Gl. (8.64) sind gleichzeitig nur bei $T = T_{cr}$ gültig, so dass die Werte von T_{cr} (bzw. χ_{cr}) sowie von $x_{B,cr}$ (bzw. $\Phi_{B,cr}$) aus der simultanen Lösung der Gl. (8.63) und (8.64) berechnet werden können. Dazu gehen wir folgendermaßen vor. Gl. (8.63) ist folgender Beziehung äquivalent (s. Anhang A.14):

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_A} \right)_{T,V} = 0, \quad \text{daraus folgt} \quad \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial \Phi_A} \right)_{T,V} = 0 \quad (8.65)$$

8.2. Flüssige Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Größe: Die Flory-Huggins-Theorie

und Gl. (8.64) ist äquivalent zu

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial x_A^2}\right)_{T,V} = 0, \quad \text{daraus folgt} \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial \Phi_A^2}\right)_{T,v} = 0 \quad (8.66)$$

Man kann stattdessen auch nach x_B ableiten, d. h., der Austausch von Index A gegen B in Gl. (8.65) bzw. (8.66) ergibt dasselbe. Es genügen aber jeweils zwei Gleichungspaare wie Gl. (8.65) und (8.66). Wir setzen jetzt Gl. (8.56) in Gl. (8.65) ein und erhalten mit $q_A \approx r_A$ und $q_B \approx r_B$ (eine Näherung, die für Werte von $z \geq 10$ das Ergebnis nur unwesentlich beeinflusst):

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial \Phi_A}\right)_{T,V} = -\frac{1}{\Phi_B} + \left(1 - \frac{r_B}{r_A}\right) - 2\chi \cdot r_B \cdot \Phi_A = 0 \quad (8.67)$$

Das lässt sich schreiben:

$$2\chi - \frac{1}{r_B \Phi_B} - \frac{1}{r_A \Phi_A} = 0 \quad (8.68)$$

Um der Gl. (8.66) Rechnung zu tragen, leiten wir diesen Ausdruck nochmals nach Φ_A (oder Φ_B) ab und erhalten:

$$\frac{1}{r_B \Phi_B^2} - \frac{1}{r_A (1 - \Phi_B)^2} = 0 \quad (8.69)$$

Das ergibt aufgelöst nach $\Phi_B = \Phi_{B,\text{cr}}$ am oberen kritischen Entmischungspunkt (UCST):

$$\Phi_{B,\text{cr}} = \frac{r_A^{1/2}}{r_A^{1/2} + r_B^{1/2}} \quad (8.70)$$

Gl. (8.70) eingesetzt in Gl. (8.68) ergibt für χ_{cr} am oberen kritischen Entmischungspunkt (UCST):

$$\chi_{\text{cr}} = \frac{1}{2} (r_A^{1/2} + r_B^{1/2}) \left[\frac{1}{r_A} \cdot \frac{1}{r_B^{1/2}} + \frac{1}{r_B} \cdot \frac{1}{r_A^{1/2}} \right] \quad (8.71)$$

Gl. (8.70) und (8.71) beschreibt den Verlauf der UCST-Punkte (0) im χ, Φ_B -Diagramm von Abb. 8.10. Aus Gl. (8.68) lässt sich ferner die Spinodale $\Phi_B(\chi)$ als Lösung der folgenden quadratischen Gleichung erhalten:

$$\Phi_B^2 - \left(1 - \frac{1 - r_B}{2\chi \cdot r_B}\right) \cdot \Phi_B + \frac{1}{2\chi \cdot r_B} = 0$$

Die Lösung lautet:

$$\Phi_B(\chi) = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{r_B - 1}{2r_B \cdot \chi} \right] \pm \left[\frac{1}{4} \left(1 - \frac{r_B - 1}{2r_B \cdot \chi} \right)^2 - \frac{1}{2r_B \cdot \chi} \right]^{1/2} \quad (\text{Spinodale}) \quad (8.72)$$

Sie gibt den gestrichelten Kurvenverlauf in Abb. 8.10 wieder. Der Zusammenhang zwischen kritischem χ - Wert (χ_{cr}) und kritischem Volumenbruch $\Phi_{B,\text{cr}}$ nach Gl. (8.70) und (8.71) lässt sich auf verschiedene Fälle von Mischungen anwenden, die wir nun diskutieren wollen.

1. Als Standard wählen wir $r_A = r_B = 1$. Das ist der Fall der einfachen Gittermischung. Dann gilt:

$$\chi_{\text{cr}} = 2 \quad \text{bzw.} \quad \Phi_{\text{cr}} = x_{\text{cr}} = \frac{1}{2} = 0,5$$

2. $r_B > 1, r_A = 1$. B ist also ein Kettenmolekül und A ein einfaches Lösemittelmolekül.

Für diesen Fall gilt:

$$\chi_{\text{cr}} = \frac{1}{2} \frac{(1 + r_B^{1/2})^2}{r_B} \quad (8.73)$$

bzw.

$$\Phi_{B,\text{cr}} = \frac{1}{1 + r_B^{1/2}} \quad (8.74)$$

Im Extremfall $r_B \rightarrow \infty$ ergibt sich:

$$\lim_{r_B \rightarrow \infty} \chi_{\text{cr}} = \frac{1}{2} \quad \text{bzw.} \quad \lim_{r_B \rightarrow \infty} \Phi_{B,\text{cr}} = 0$$

Die kritische Temperatur ist bei identischem Wert von $\Delta\varepsilon \cdot z$ viermal so hoch wie im Standardfall ($r_A = r_B = 1$). Die Entmischungskurve wird extrem unsymmetrisch (s. Abb. 8.10). Man kann als Zwischenwert $\chi_{\text{cr}} = 1$ annehmen und sich fragen, welcher Wert von r_B dazu gehört. Man erhält mit Gl. (8.73):

$$2 = \frac{(1 + r_B^{1/2})^2}{r_B}$$

Daraus ergibt sich $r_B = \left(\frac{1}{\sqrt{2}-1} \right)^2 = 5,828$ und entsprechend:

$$\Phi_{B,\text{cr}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\sqrt{2}-1} \right)} = 0,2929$$

8.2. Flüssige Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Größe: Die Flory-Huggins-Theorie

Wenn man den Parameter r_B bzw. $r_B^{1/2}$ aus den Gl. (8.73) und (8.74) eliminiert, erhält man den funktionalen Zusammenhang zwischen χ_{cr} und $\Phi_{B,cr}$ für den Fall $r_A = 1, r_B > 1$:

$$\chi_{cr} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{(1 - \Phi_{B,cr})^2} \quad (8.75)$$

Genau auf dieser Kurve liegen die kritischen Punkte (offene Kreise) in Abb. 8.10.

3. $r_B = r_A = r > 1$. Beide Moleküle A und B sind Kettenmoleküle mit derselben Kettenlänge. In diesem Fall folgt nach Gl. (8.71) bzw. (8.70):

$$\chi_{cr} = \frac{2}{r} \quad \text{und} \quad \Phi_{cr} = \frac{1}{2} = x_{cr}$$

χ_{cr} wird hier z. B. gleich 1/2 für $r = 4$ und gleich 1 für $r = 2$. Die Entmischungskurve bleibt wie im Fall 1 symmetrisch um $x_{cr} = \Phi_{cr} = 0,5$, aber die kritische Temperatur steigt proportional zu r an:

$$T_{cr} = \frac{\Delta\varepsilon \cdot z}{2 \cdot k_B} \cdot r$$

Daraus folgt eine interessante Konsequenz. Zwei länger-kettige, unterschiedliche Polymer derselben Kettenlänge ($r_A = r_B = r \gg 1$) werden nur dann mischbar sein, wenn die Unterschiede ihrer zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien, also $\Delta\varepsilon$, sehr gering sind. Das ist der Grund, weshalb sich die meisten Polymere sehr schlecht miteinander mischen, auch wenn sie chemisch sehr ähnlich sind. So ist z. B. bekannt, dass hochmolekulares Polyisobutylene und deuteriertes Polyisobutylene kaum miteinander mischbar sind. Obwohl $\Delta\varepsilon$ sehr klein ist (aber positiv!), liegt wegen des hohen Wertes von r die kritische Temperatur T_{cr} so hoch, dass diese isotopen Polymere eine sehr breite Mischungslücke bei normalen Temperaturen besitzen.

Zum Abschluss des Kapitels über die Flory-Huggins-Theorie der Gittermischungen soll noch der **osmotische Druck von Polymermolekülen** (Kettenmolekül B mit $r_B \gg 1$) in einem Lösemittel A ($r_A = 1$) behandelt werden.

Zum Verständnis des osmotischen Druckes stellen wir uns in Abb. 8.11 ein mit dem Lösemittel A gefülltes Volumen und ein anderes mit der Lösung von B in A gefülltes Volumen vor, die miteinander durch eine sog. semipermeable Membran verbunden sind.

Diese semipermeable Membran ist nur für das Lösemittel A in beide Richtungen durchlässig, die Polymermoleküle B können die Membran nicht durchdringen, daher der Name semipermeabel (= halbdurchlässig). Demzufolge kann sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden, durch die Membran getrennten Kammern, nur für die Lösemittelmoleküle A einstellen:

$$\mu_{A,links} = \mu_{A,rechts}$$

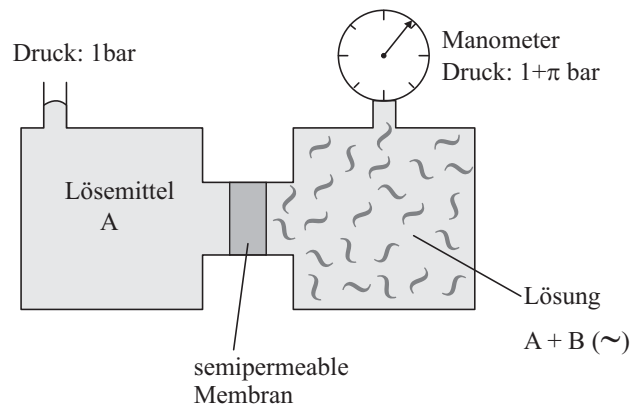


Abbildung 8.11.: Zur Definition und Messung des osmotischen Druckes π

oder:

$$\begin{aligned}
 \mu_{A,1 \text{ bar}}^0 &= \mu_{A,1 \text{ bar}} + \int_{p=1 \text{ bar}}^{1+\pi} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_T dp = \mu_{A,1 \text{ bar}}^0 \\
 &+ RT \ln(x_A \cdot \gamma_A)_{1 \text{ bar}} + \int_{p=1 \text{ bar}}^{\pi+1} \left(\frac{\partial \mu_A^0}{\partial p} \right)_T dp \\
 &+ RT \int_{p=1 \text{ bar}}^{1+\pi} \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial p} \right)_T dp
 \end{aligned} \tag{8.76}$$

Gl. (8.76) ist so zu verstehen: da links das chemische Potential μ_A^0 des reinen Lösemittels steht und rechts das chemische Potential von A in der Mischung von B, das ja neben μ_A^0 noch den Term $RT \ln(x_A \cdot \gamma_A)$ enthalten muss, kann eine Gleichheit der beiden Gleichungsseiten nur dadurch erreicht werden, dass sich in der Lösung ein Druck π aufbaut, der den Unterschied von μ_A^0 und μ_A bei 1 bar durch die Änderung von μ_A mit dem Druck kompensiert. π ist der **osmotische Druck**. Nun gilt (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“):

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_A = \left(\frac{\partial \mu_A^0}{\partial p} \right)_T + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_A^0 + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial p} \right)_T$$

wobei \bar{V}_A das partielle molare Volumen von A in der Mischung ist und \bar{V}_A^0 das molare Volumen der reinen Flüssigkeit A. Im Rahmen der hier behandelten Gittertheorien wird ja die beim Mischen entstehende (kleine) Volumenänderung vernachlässigt, so dass man schreiben kann

$$\bar{V}_A \approx \bar{V}_A^0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial p} \right)_T \approx 0$$

8.2. Flüssige Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Größe: Die Flory-Huggins-Theorie

Setzen wir nun in Gl. (8.76) den Ausdruck des Aktivitätskoeffizienten γ_A nach Gl. (8.58) mit $q_A = 1$ ein, erhält man:

$$RT \ln \Phi_A + \vartheta_B^2 \cdot \chi + RT \cdot \left[\Phi_B \left(1 - \frac{1}{r_B} \right) \right] = -\pi \cdot \bar{V}_A^0 \quad (8.77)$$

wobei wir wieder $\chi = N_L \cdot \Delta \varepsilon \cdot z / RT$ abgekürzt haben und ferner angenommen wurde, dass \bar{V}_A^0 druckunabhängig ist.

Jetzt nehmen wir an, dass die Konzentration der Polymermoleküle so gering sein soll, dass man $\ln \Phi_A$ in eine Taylor-Reihe entwickeln kann um den Wert $\Phi_B = 0$ bis zum quadratischen Glied:

$$\ln \Phi_A = \ln(1 - \Phi_B) \approx -\Phi_B - \frac{1}{2} \Phi_B^2 + \dots \quad (8.78)$$

Einsetzen von Gl. (8.78) und Auflösen nach dem osmotischen Druck π ergibt:

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_A^0} \left[\Phi_B + \frac{1}{2} \Phi_B^2 - \chi \cdot \Phi_B^2 - \Phi_B \left(1 - \frac{1}{r_B} \right) \right]$$

Wenn wir die Massenkonzentration $c_B [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$ einführen:

$$c_B = \Phi_B \cdot \rho_B$$

mit ρ_B als der Massendichte des reinen Polymeren in $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$, lässt sich für den osmotischen Druck π schreiben:

$$\pi \cong \frac{RT}{M_B} \cdot c_B + RT \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \frac{c_B^2}{\bar{V}_A^0 \cdot \rho_B^2} \quad (8.79)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (8.79) entspricht dem van't Hoff'schen Gesetz für den osmotischen Druck, der zweite Term ist ein Korrekturterm, dessen Vorzeichen und Größe vom Wechselwirkungsparameter χ abhängen.

Hat man Messwerte von π als Funktion von c_B zur Verfügung, so lässt sich bei einer Auftragung von π/c_B gegen c_B aus dem Achsenabschnitt die Molmasse M_B des Polymeren bestimmen und aus der Steigung der χ -Parameter, wobei natürlich \bar{V}_A^0 und ρ_B als bekannt vorausgesetzt werden.

Abb. 8.12 zeigt solche Messergebnisse für Polymethacrylat in 3 verschiedenen Lösemitteln. Aus dem Achsenabschnitt ergibt sich eine Molmasse von $320.000 [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$. Man sieht außerdem, dass die χ -Werte für Toluol und Azeton kleiner sein müssen als im Fall von Azetonitril, wo die verschwindende Steigung auf $\chi \approx 1/2$ hinweist.

ABB. 8.12 EINFÜGEN!

Abb. 8.12 - Messergebnisse von π/C_B von Polymethacrylat gegen die Massenkonzentration C_B des Polymeren aufgetragen bei $T = 298 \text{ K}$ für 3 verschiedene Lösemittel.

8.3. Gelöste Übungsaufgaben

Berechnen Sie die molare Mischungsenergie $\Delta U_{\text{Misch}}/(n_A + n_B)$ einer binären flüssigen Mischung beim Molenbruch $x_A = x_B = 0,5$ nach der einfachen Gittertheorie aus den folgenden Angaben:

Verdampfungsenthalpie von A: $\Delta H_{V,A} = 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Verdampfungsenthalpie von B: $\Delta H_{V,B} = 65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Temperatur sei 300 K, die Koordinationszahl $z = 10$.

Hinweise:

- a) Die Gitterenergie mit dem Energie-Parameter ε_{ii} ($i = A$ oder B) hängt mit ΔH_V folgendermaßen zusammen:

$$\frac{z \cdot N_L \cdot \varepsilon_{ii}}{2} = \Delta H_{V,i} - R \cdot T \quad (i = A \text{ oder } B)$$

- b) Für ε_{AB} soll gelten: $\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}$

Lösung:

$$\varepsilon_{AA} = \frac{4,5 \cdot 10^3 - 8,3145 \cdot 300}{10 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} \cdot 2 = 1,412 \cdot 10^{-20} \text{ [J]}$$

$$\varepsilon_{BB} = \frac{6,5 \cdot 10^3 - 8,3145 \cdot 300}{10 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} \cdot 2 = 2,076 \cdot 10^{-20} \text{ [J]}$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA} \cdot \varepsilon_{BB}} = 1,712 \cdot 10^{-20} \text{ [J]} \quad \leadsto \quad \Delta\varepsilon = 3,2 \cdot 10^{-22} \text{ [J]}$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{U}_{\text{Misch}} &= x_A \cdot x_B \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 3,2 \cdot 10^{-22} \cdot \frac{10}{2} \\ &= \frac{1}{4} \cdot 963,5 = 240,9 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1}] \end{aligned}$$

8.4.

Das Gittermodell einfacher Mischungen (s. Abschnitt 8.1) kann auch dazu verwendet werden, um das Verhalten von Gasen zu beschreiben. Dazu wird die Gesamtzahl der Gitterplätze N , multipliziert mit dem Gitterplatzvolumen v , als Gesamtvolumen $V = N \cdot v$ des Systems definiert. $N_B = N - N_A$ sind dann die Zahl der freien Plätze („Löcher“).

Zeigen Sie, ausgehend von Gl. (8.13), dass durch die bekannte Beziehung $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N_A}$ für den Grenzfall sehr großer Volumina V , d. h. $N \gg N_A$, das ideale Gasgesetz erhalten wird. Wie lautet die allgemeine Zustandsgleichung für reale Fluide für dieses „Gittergas“-Modell?

Lösung:

Man schreibt Gl. (8.13) unter Anwendung der Stirling'schen Formel $\ln N! = \ln(N_A + N_B)! = N \ln N - N$ bzw. $\ln(N - N_A)! = (N - N_A) \ln(N - N_A) - (N - N_A)$:

$$F = -k_B T [N \ln N - N_A \ln N_A - (N - N_A) \ln(N - N_A)] \\ + \frac{1}{2} N_A \cdot z \varepsilon_{AA} - N \cdot z \cdot x_A (1 - x_1) \cdot \frac{\varepsilon_{AA}}{2}$$

wobei wir $\varepsilon_{BB} = 0$ und $\varepsilon_{AB} = 0$ setzen, da die B-Plätze „Löcher“ sind!

Jetzt berechnen wir:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, N_A} \cdot \frac{1}{v} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_A} = + \frac{k_B \cdot T}{v} [\ln N - \ln(N - N_A)] \\ - \frac{1}{2} z \varepsilon_{AA} N_A \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial N} \left(1 - \frac{N_A}{N} \right)$$

Also gilt:

$$p = - \frac{k_B T}{v} \ln \left(1 - \frac{N_A}{N} \right) + z \cdot \frac{\varepsilon_{AA}}{2} \cdot \frac{1}{v} \left(\frac{N_A}{N} \right)^2$$

Das ist eine Zustandsgleichung (sog. „Gittergas“-Gleichung) für reale Fluide, die der v. d. Waals-Gleichung ähnelt und auch wie diese 2-Phasenverhalten zeigt.

Wir beachten jetzt $N_A/N \ll 1$, entwickeln den Logarithmus bis zum linearen Glied und vernachlässigen alle höheren Potenzen von (N_A/N) auf der rechten Seite der Gleichung. Damit ergibt sich

$$p = k_B \cdot T \cdot \frac{N_A}{v \cdot N} \quad \text{bzw.} \quad p \cdot V = N_A \cdot k_B \cdot T$$

Das ist das ideale Gasgesetz.

8.5.

Zeigen sie, dass das bei der Entwicklung der Flory-Huggins-Theorie in Abschnitt 8.2 auftretende Integral

$$\int_0^{N_B} \ln(N_A + r \cdot N_B - r \cdot i) di$$

8. Einfache Modelltheorien flüssiger Mischungen

den Wert

$$\frac{1}{r} [(N_A + rN_B) \ln (N_A + rN_B) - rN_B - N_A \ln N_A]$$

besitzt.

Lösung:

Wir schreiben

$$\int_0^{N_A} \ln (N_A + rN_B - ri) di = \frac{1}{r} \int_0^{rN_B} \ln (N_A + rN_B - r \cdot i) \cdot d(r \cdot i)$$

Wir substituieren $n = N_A + rN_B - (r \cdot i)$ bzw. $dn = -d(r \cdot i)$ und erhalten mit den neuen Integrationsgrenzen

$$n_{\text{oben}} = N_A$$

$$n_{\text{unten}} = N_A + r \cdot N_B$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{r} \int_{n_{\text{unten}}}^{n_{\text{oben}}} \ln(n) dn &= -\frac{1}{r} \left[n \ln n - n \right]_{n_{\text{unten}}=N_A+rN_B}^{n_{\text{oben}}=N_A} \\ &= \frac{1}{r} [(N_A + rN_A) \cdot \ln (N_A + rN_B) - rN_B - N_A \ln N_A] \end{aligned}$$

8.6.

In einer Polymerfolie befindet sich ein niedermolekularer Weichmacher, der 5 % vom Volumen des Materials ausmacht.

Der Gesetzgeber verlangt, dass der Sättigungsdampfdruck des Weichmachers über der Folie maximal 40 Pa betragen darf bei 293 K.

Sind diese Bedingungen erfüllt:

Lösung:

$$\begin{aligned} P_A &= P_{A0} \cdot \Phi_A \cdot \exp \left[\frac{\theta_B^2 \cdot N_L \Delta \varepsilon \cdot z}{RT} + \Phi_B \left(1 + \frac{1}{r} \right) \right] \\ P_A &= 300 \cdot 0,05 \cdot \exp[0 + 0,95] = 38,8 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Die Bedingungen sind erfüllt.

A. Anhang

A.1. Ableitung der Stirling'schen Formel

Eine in der statistischen Thermodynamik immer wieder vorkommende Aufgabe besteht in der Berechnung von Fakultäten:

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdots N$$

Da N fast immer eine sehr große Zahl ist, stellt die unmittelbare Berechnung ein Problem dar, für dessen Lösung ein einfacher Weg zu suchen ist, der zumindest für große Werte von N eine gute Näherung darstellt.

Die einfachste Näherung erhält man folgendermaßen. Zunächst ergibt sich durch Logarithmieren von $N!$:

$$\ln N! = \sum_{n=1}^N \ln n$$

Wenn N eine große Zahl ist, kann die Summe durch ein Integral angenähert werden und man erhält:

$$\ln N! \approx \int_1^N \ln n \cdot dn = N \ln N - N + 1$$

Wenn man für große Werte von N die 1 neben $-N$ vernachlässigt, ergibt sich:

$$\boxed{N! \cong e^{-N} \cdot N^N} \tag{A.1}$$

Das ist die Stirling'sche Formel in erster Näherung, die in den meisten Fällen ausreichend ist. Manchmal wird jedoch eine verbesserte Näherung benötigt, mit deren Ableitung wir uns jetzt beschäftigen wollen.

In Abschnitt 1.5 wurde als Grenzfall für große Werte von n aus der Binominalverteilung (Gl. (1.14)) die Gauß'sche Verteilung (Gl. (1.22)) gewonnen:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{n!}{m!(n-m)!} q^m \cdot p^{n-m} \right) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2\sigma^2}$$

mit $\sigma = \sqrt{n \cdot q \cdot p}$ und $x = m - \langle m \rangle = m - n \cdot q$.

Die Gauß'sche Verteilung wurde abgeleitet unter Verwendung folgender, verbesserter Gleichung für $N!$ (Gl. (1.19)):

$$\boxed{N! \cong \sqrt{2\pi N} \cdot N^N \cdot e^{-N}} \quad (\text{A.2})$$

Wir wollen jetzt zunächst einen indirekten Beweis dafür anführen, dass Gl. (A.2) eine bessere Näherung als Gl. (A.1) sein muss.

Hätten wir in Abschnitt 1.5 die Gauß'sche Verteilung mit Gl. (A.1) für $N!(N = n, m_1, m_2)$ statt Gl. (A.2) berechnet, so lässt sich leicht nachvollziehen, dass statt Gl. (1.22) folgendes Ergebnis herausgekommen wäre:

$$\boxed{W_{m_1} = e^{-1/2} y_1^2 = e^{-x^2/2\sigma^2}} \quad (\text{A.3})$$

Die Gleichung kann aber nicht korrekt sein, denn es muss für Wahrscheinlichkeitsverteilungen immer gelten:

$$\int_0^{\infty} W_{m_1} dx = 1$$

Wenn wir jedoch Gl. (A.3) integrieren, ergibt sich:

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2/2\sigma^2} = \sigma \sqrt{2\pi} \neq 1$$

Andererseits ergibt dieselbe Integration angewandt auf Gl. (1.22) das korrekte Ergebnis:

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

Es fehlt also in Gl. (A.3) der Vorfaktor

$$\frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot n \cdot q \cdot p}} = \sqrt{\frac{(2\pi \cdot n)}{(2\pi \cdot m)(2\pi(n - m))}}$$

Dieser wird ganz offensichtlich nur dann erhalten, wenn eben nicht mit Gl. (A.1) bei der Ableitung der Gauß'schen Verteilung, sondern mit Gl. (A.2) gearbeitet wird. Um also Gl. (1.22) zu erhalten, die bei Integration den korrekten Wert 1 ergibt, muss also Gl. (A.2) gelten ($N = n, m_1$ oder m_2).

Es sei betont, dass auch Gl. (A.2) selbst keinen korrekten, sondern einen lediglich verbesserten Ausdruck für $N!$ gegenüber Gl. (A.1) darstellt.

Wir verifizieren das an einigen Zahlenbeispielen mit relativ kleinen Zahlen N .

N	$N!$	$N^N \cdot e^{-N}$	$\sqrt{2\pi N} N^N \cdot e^{-N}$
5	120	21	117,7
10	$3,628 \cdot 10^6$	$0,45 \cdot 10^6$	$3,591 \cdot 10^6$
20	$2,4329 \cdot 10^{18}$	$0,216 \cdot 10^{18}$	$2,422 \cdot 10^{18}$
50	$3,04 \cdot 10^{64}$	$0,171 \cdot 10^{64}$	$3,036 \cdot 10^{64}$
60	$8,317 \cdot 10^{81}$	$0,426 \cdot 10^{81}$	$8,310 \cdot 10^{81}$

Die einfache Stirling'sche Formel (Gl. (A.1)) liegt bei niedrigen Zahlen N um einen Faktor 6 bis 20 zu niedrig, die Abweichung wächst mit N an, während die verbesserte Version (Gl. (A.2)) lediglich um 2 bis 0,1 % unter dem korrekten Wert liegt und bei höheren Zahlen N rasch beliebig genau mit diesem identisch wird. In der statistischen Thermodynamik haben wir es praktisch ausschließlich mit dem Problem der Berechnung von $\ln N!$ zu tun. Da Gl. (A.2) bei großen Zahlen praktisch identisch mit $N!$ wird, gilt das erst recht für $\ln N!$, und wir können für die relative Abweichung der einfachen Näherung nach Gl. (A.1) vom exakten Resultat schreiben:

$$\frac{\ln N! - (N \ln N - N)}{\ln N!} \cong \frac{\ln(2\pi \sqrt{N})}{\ln(2\pi \sqrt{N}) + N \ln N - N} = \frac{\ln 2\pi + \frac{1}{2} \ln N}{\ln 2\pi + \frac{1}{2} \ln N + N \ln N - N}$$

Für größere Werte von N kann im Zähler $\ln 2\pi$ neben $1/2 \ln N$ vernachlässigt werden und im Nenner $\ln 2\pi$ wie auch $1/2 \ln N$ und $-N$ neben $N \ln N$, so dass bei großen Zahlen N gilt:

$$\frac{\ln N! - (N \ln N - N)}{\ln N!} \cdot 100 \approx \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{N} \cdot 100\%$$

Für sehr große Werte von N wird dieser Wert beliebig klein, und die einfache Stirling'sche Formel

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

wird sehr genau. Bei $N = 10^3$ ist z. B. die Abweichung 0,05 %, bei $N = 10^6$ bereits $5 \cdot 10^{-5}$ % und bei $N = 10^{20}$ sind es $5 \cdot 10^{-19}$ %!

Wenn wir bedenken, dass wir es bei makroskopischen Systemen mit Molekülzahlen zwischen 10^{20} und 10^{25} zu tun haben, ist in diesen Fällen (Gl. (A.1)) völlig ausreichend.

Ein einfacher und einwandfreier Beweis von Gl. (A.2) lässt sich mit Hilfe der Gammafunktion $\Gamma(N + 1)$ führen. Es gilt, wie in Anhang A2 gezeigt wird:

$$\Gamma(N + 1) = N! = \int_0^t t^N \cdot e^{-t} dt$$

Der Integrand durchläuft mit wachsendem Wert von N ein immer schärfer werdendes Maximum, dass sich aus:

$$\frac{d}{dt} [t^N e^{-t}] = 0 = N \cdot t^{N-1} - t^N \cdot e^{-t}$$

mit

$$t_{\max} = N$$

berechnet. Man entwickelt nun den \ln des Integranden in eine Taylor-Reihe um den Wert $t = t_{\max}$ und erhält nach Abbruch mit dem quadratischen Glied:

$$\begin{aligned} N \ln t - t &\approx (N \ln t_{\max} - t_{\max}) + \frac{\partial}{\partial t} [(N \ln t - t)_{t=t_{\max}}] (t - t_{\max}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [(N \ln t - t)_{t=t_{\max}}] (t - t_{\max})^2 + \dots \\ &= N \ln N - N + 0 + \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{N}{t^2}\right)_{t=N} (t - N)^2 + \dots \end{aligned}$$

Es ergibt sich in dieser Näherung also:

$$N! \approx e^N \cdot N^{-N} \cdot \int_0^{\infty} e^{-(t-N)^2/2N} dt = e^N \cdot N^{-N} \sqrt{2\pi N}$$

und damit Gl. (A.2). Wenn N mit der Varianz σ^2 identifiziert bzw. als relative Varianz $\tilde{\sigma}^2 = \sigma^2/N^2$ bezeichnet wird, erhält man

$$\tilde{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Für große Werte von N ist also $\tilde{\sigma}$ klein, so dass die Reihenentwicklung mit Abbruch nach dem quadratischen Glied für große Zahlen N völlig gerechtfertigt ist.

A.2. Die Gamma-Funktion

Die sog. Gammafunktion ist die Grundlage für die Berechnung wichtiger, in der statistischen Thermodynamik häufig vorkommender Integrale.

Die Gammafunktion lautet:

$$\Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} t^n \cdot e^{-t} dt$$

Sie ist hier für positive ganzzahlige Werte definiert.

Das Integral lässt sich durch partielle Integration ($\int u' v dx = u \cdot v - \int v' u dx$) in eine Rekursionsformel überführen ($u = e^{-t}, v = t^n$):

$$-\int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = t^n e^{-t} \Big|_0^{\infty} - n \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt$$

Also gilt:

$$\int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = n \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt$$

Die Rekursion dieser Rechnung ergibt:

$$\int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = n(n-1) \cdots (n-n+1) \int_0^{\infty} e^{-t} dt$$

Da

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-t} dt = 1$$

ergibt sich somit:

$$\boxed{\Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} t^n \cdot e^{-t} dt = n! \quad \text{für } n = 0, 1, 2, 3, 4, \dots} \quad (\text{A.4})$$

Gl. (A.4) kann auch als Definition für $n!$ aufgefasst werden. Daraus ergibt sich, dass $0! = \Gamma(1) = 1$.

Die Gamma-Funktion lässt sich auch für ungradzahlige Argumente einführen. hier spielen häufig halbzahlige Argumente eine Rolle, für die man die Gammafunktion folgendermaßen definiert:

$$\Gamma\left(u + \frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} t^{u-\frac{1}{2}} \cdot e^{-t} dt \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Die Integrale lassen sich für alle ganzzahligen Werte von n einschließlich der Null lösen. Dazu kann man folgenden Trick anwenden. Statt t schreibt man at , wobei a eine beliebige endliche positive Zahl ist. Dann gilt offensichtlich:

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} (at)^{n-\frac{1}{2}} \cdot e^{-at} \cdot d(a \cdot t)$$

Jetzt differenzieren wir nach dem Parameter a , von dem der Wert des Integrals aber nicht abhängt. Daher gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right)}{da} &= 0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) \int_0^{\infty} (a \cdot t)^{n-\frac{1}{2}} \cdot e^{-at} \cdot dt \\ &\quad - \int_0^{\infty} (at)^{n-\frac{1}{2}} \cdot t \cdot e^{-at} \cdot d(at) \\ &= \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) - \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

Also gilt:

$$\Gamma\left(n + \frac{3}{2}\right) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Setzen wir $n = 0, n = 1$ usw., gilt:

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\vdots \quad \quad \quad \vdots$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^n} \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

Jetzt berechnen wir $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$, indem wir substituieren $t = n^2$ bzw. $dt = 2n$:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} t^{-1/2} \cdot e^{-t} dt = 2 \int_0^{\infty} e^{-n^2} dn = \sqrt{\pi}$$

wobei wir vom Integral Gl. (A.10) Gebrauch gemacht haben.

Damit erhalten wir als Endergebnis:

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} t^{n-\frac{1}{2}} e^{-t} dt = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2n-1)}{2^n} \cdot \sqrt{\pi} \quad (\text{A.5})$$

Das gilt für $n = 1, 2, 3, \dots$

A.3. Wichtige Integrale

Integrale der Art

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{1}{a^{n+1}} \int_0^{\infty} y^n e^{-y} dy = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}}$$

lassen sich durch die Einführung einer neuen Variablen $y = ax$ auf die Gammafunktion zurückführen.

Also gilt:

$$\int_0^{\infty} x^n \cdot e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.6})$$

Für Integrale der Art

$$\int_0^{\infty} x^n \cdot e^{-ax^2} dx \quad \text{mit } n = 1, 3, 5, 7, \dots$$

führt man die neue Variable $y = x^2$ bzw. $dy = 2x dx$ ein, und nimmt danach noch eine Variablensubstitution mit $u = a \cdot y$ vor:

$$\frac{1}{2} \int_0^{\infty} y^{(n-1)/2} e^{-ay} dy = \frac{1}{2} \frac{1}{a^{(n+1)/2}} \int_0^{\infty} u^m e^{-u} du \quad \text{mit } m = \frac{n-1}{2}$$

Also gilt mit $n = 2m + 1$:

$$\int_0^{\infty} x^{2m+1} \cdot e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \cdot m! \cdot \frac{1}{a^{m+1}} \quad \text{mit } m = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (\text{A.7})$$

Um auch Integrale der Art

$$\int_0^{\infty} x^n \cdot e^{-ax^2} dx \quad \text{mit } n = 0, 2, 4, 6, \dots$$

also mit geradzahligen Werten von n zu lösen, führen wir zunächst die Variablensubstitution $y^2 = ax^2$ bzw. $dx = dy / \sqrt{a}$ durch:

$$\int_0^{\infty} x^n \cdot e^{-ax^2} dx = \frac{1}{a^{(n+1)/2}} \int_0^{\infty} y^n \cdot e^{-y^2} dy$$

Im nächsten Schritt wird wieder eine partielle Integration durchgeführt ($\int u' v dx = u v - \int u \cdot v' dx$ mit $u = e^{-y^2}$ und $v = y^n$):

$$- \int_0^{\infty} 2y \cdot y^n e^{-y^2} dy = y^n e^{-y^2} \Big|_0^{\infty} - n \int_0^{\infty} y^{n-1} \cdot e^{-y^2} dy$$

oder mit $m = n + 1$

$$\int_0^{\infty} y^m e^{-y^2} dy = \frac{m-1}{2} \int_0^{\infty} y^{m-2} \cdot e^{-y^2} dy$$

Das ist wiederum eine Rekursionsformel, die ergibt

$$\int_0^{\infty} y^m e^{-y^2} dy = \frac{(m-1)}{2} \frac{(m-3)}{2} \frac{(m-5)}{2} \dots \frac{(m-m+1)}{2} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy$$

Die Formel gilt nur für gradzahlige Werte von m .

Wir schreiben sie folgendermaßen um:

$$\frac{(m-1)}{2} \frac{(m-3)}{2} \dots \frac{1}{2} = \frac{(m-1)!}{2^{m/2} \cdot (m-2)(m-4) \dots 2} = \frac{(m-1)!}{2^{m/2} \cdot 2^{m/2-1} \cdot (\frac{m}{2} - 1)!} = \frac{(2l-1)!}{2^{2l}(l-1)!}$$

Also ergibt sich mit $m = 2l$ und $l = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

$$\int_0^{\infty} y^{2l} \cdot e^{-y^2} dy = \frac{(2l-1)!}{2^{2l-1}(l-1)!} \cdot \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy$$

Also folgt dann:

$$\int_0^{\infty} x^{2l} \cdot e^{-ax^2} dx = \frac{1}{a^{l+1/2}} \frac{(2l-1)!}{2^{2l-1}(l-1)!} \cdot \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy$$

Es fehlt nun noch die Berechnung des verbleibenden Integrals auf der rechten Seite. Wir wenden folgenden Trick an und schreiben zunächst:

$$\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy \cdot \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-(y^2+z^2)} dy \cdot dz$$

Wir wechseln zu Polarkoordinaten:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-(y^2+z^2)} dy \cdot dz = \frac{1}{4} \int_0^{2\pi} dy \int_0^{\infty} e^{-r^2} \cdot r \cdot dr = \frac{\pi}{4}$$

Der Faktor $1/4$ vor dem zweiten Doppelintegral berücksichtigt, dass über r nur im ersten Kreisviertel ($y > 0, z > 0$) integriert wird.

Beim Integrieren haben wir von Gl. (A.6) Gebrauch gemacht ($x = r$ und $m = 0, a = 1$).

Damit folgt:

$$\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

und ferner das Endergebnis:

$$\int_0^{\infty} x^{2l} \cdot e^{-ax^2} dx = \frac{(2l-1)!}{a^l \cdot 2^{2l} \cdot (l-1)!} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{mit } l = 1, 2, 3, 4 \dots \quad (\text{A.8})$$

Für den Fall $l = 0$ gilt ($y = ax^2$):

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (\text{A.9})$$

Gl. (A.8) lässt sich auch durch wiederholtes Differenzieren von Gl. (A.9) nach dem Parameter a erhalten.

A.4. Bernoulli-Zahlen und Bernoulli-Funktionen

Dieser Anhang dient der mathematischen Vorbereitung zur Ableitung der Euler - McLaurin'schen Summenformel in Anhang A.4.

Die sog. **Bernoulli-Zahlen** B_n können am einfachsten durch die Taylorreihenentwicklung folgender Funktion um den Wert $x = 0$ definiert werden:

$$\frac{x}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{1}{n!} x^n \quad (\text{A.10})$$

also mit

$$B_n = \left[\frac{d^n}{dx^n} \left(\frac{x}{e^x - 1} \right) \right]_{x=0} \quad (\text{A.11})$$

Da $\lim_{x \rightarrow 0} [x/(e^x - 1)] = 1$ ist, folgt für B_0 :

$$B_0 = 1$$

Ferner ergibt sich:

$$B_1 = \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{x}{e^x - 1} \right) \right]_{x=0} = \left[\frac{1}{e^x - 1} - \frac{xe^x}{(e^x - 1)^2} \right]_{x=0} = -\frac{1}{2} \quad (\text{A.12})$$

Gl. (A.12) wird erhalten, indem man für kleine Werte von x schreibt $e^x \cong 1 + x \dots$ und dann den $\lim_{x \rightarrow 0} [\dots]$ bildet, bzw. man wendet die Regel von L'Hospital an.

Dieses Verfahren zur Berechnung von B_n ist umständlich und man gelangt zu einer einfacheren Rekursionsformel zur Berechnung von B_n , indem man zunächst schreibt:

$$\frac{x}{e^x - 1} - 1 + \frac{x}{2} = \sum_{n=2}^{\infty} B_n \frac{x^n}{n!} \quad (\text{A.13})$$

Man erkennt, dass die linke Seite von Gl. (A.13) eine gerade Funktion ist, d. h., es gilt:

$$\frac{x}{e^x - 1} - 1 + \frac{x}{2} = -\frac{x}{e^{-x} - 1} - 1 + \frac{x}{2}$$

Daraus folgt sofort, dass alle Bernoulli-Zahlen

$$B_{2n+1} = 0$$

für alle $n = 1, 2$ bis ∞ . Nur geradzahlige Werte für $n \geq 2$ führen in Gl. (A.13) zu einer geraden Funktion. Also muss gelten:

$$\sum_{n=2}^{\infty} B_n \frac{x^n}{n!} = \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \quad (\text{A.14})$$

Wir bilden jetzt folgenden Ausdruck:

$$\frac{e^x - 1}{x} \cdot \frac{x}{e^x - 1} = 1 = \left\{ \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{(m+1)!} \right\} \cdot \left\{ 1 - \frac{x}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \right\} \quad (\text{A.15})$$

Der Ausdruck für den ersten Faktor in den geschweiften Klammern ergibt sich unter Beachtung, dass $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} x^n/n!$:

$$\frac{e^x - 1}{x} = \frac{1}{x} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \cdot x^{n-1} - \frac{1}{x} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{(m+1)!} = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^m}{(m+1)!} \quad \text{mit } m = n - 1 \quad (\text{A.16})$$

Aus Gl. (A.15) wird damit:

$$\begin{aligned} 1 &= 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^m}{(m+1)!} - \frac{x}{2} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^{m+1}}{2 \cdot (m+1)!} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{(m+1)!} \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \\ &= 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^m}{(m+1)!} - \frac{x}{2} - \sum_{m=2}^{\infty} \frac{1}{2 \cdot m!} x^m + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{(m+1)!} \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \\ &= 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^m}{(m+1)!} - \frac{x}{2} + \frac{x}{2} - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{x^m}{2 \cdot m!} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{(m+1)!} \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \\ &= 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{1}{(m+1)!} - \frac{1}{2 \cdot m!} \right) x^m + \sum_{N=2}^{\infty} x^N \sum_{1 \leq n \leq N/2} \frac{B_{2n}}{(2n)!(N-2n+1)!} \end{aligned}$$

Das letzte Glied mit der Doppelsumme ergibt sich aus:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{(m+1)!} \sum_{n=1}^{\infty} B_{2n} \frac{x^{2n}}{(2n)!} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^{m+2n}}{(2n)!(m+1)!} = \sum_{N=2}^{\infty} x^N \sum_{1 \leq n \leq N/2} \frac{B_{2n}}{(2n)!(N-2n+1)!}$$

Hierbei wurde beachtet, dass bei gegebenem $N = m + 2n$, also $m = N - 2n + 1$, die Variationsgrenzen für n in der zweiten Summation durch $N = m + 2n (m = 0)$ und durch $N = (N - 1) + 2n (m = N - 2 \text{ bzw. } n = 1)$ gegeben sind, also durch $n \leq N/2$ bzw. $n \geq 1$.

Daraus folgt nun:

$$\sum_{m=1}^{\infty} x^m \left(\frac{1}{2 \cdot m!} - \frac{1}{(m+1)!} \right) = \sum_{N=2}^{\infty} x^N \sum_{1 \leq n \leq N/2} \frac{B_{2n}}{(2n)!(N-2n+1)!} \quad (\text{A.17})$$

Das erste Summenglied mit $m = 1$ auf der linken Seite von Gl. (A.17) ist gleich null, so dass man schreiben kann:

$$\sum_{N=2}^{\infty} x^N \left(\frac{1}{2 \cdot N!} - \frac{1}{(N+1)!} \right) = \sum_{N=2}^{\infty} x^N \sum_{1 \leq n \leq N/2} \frac{B_{2n}}{(2n)!(N-2n+1)!} \quad (\text{A.18})$$

Damit ist ein direkter Koeffizientenvergleich möglich:

$$\frac{1}{2 \cdot N!} - \frac{1}{(N+1)!} = \sum_{1 \leq n \leq N/2} \frac{B_{2n}}{(2n)!(N-2n+1)!} \quad (\text{A.19})$$

Multiplikation mit $(N+1)!$ ergibt:

$$\frac{N+1}{2} - 1 = \sum_{1 \leq n \leq N/2} B_{2n} \frac{(N+1)!}{(2n)!(N-2n+1)!} = \sum_{1 \leq n \leq N/2} B_{2n} \binom{N+1}{2n} \quad (\text{A.20})$$

oder mit $M = N/2$ als neuem Zählindex:

$$\boxed{M - \frac{1}{2} = \sum_{1 \leq n \leq M} B_{2n} \frac{(2M+1)!}{(2n)!(2M-2n+1)!}} \quad (\text{A.21})$$

Gl. (A.21) dient als Rekursionsformel für die Bernoulli-Zahlen B_2, B_4, B_6, \dots

Man startet mit $M = 1$. Das ergibt:

$$1 - \frac{1}{2} = B_2 \frac{3!}{2! \cdot 1}$$

Daraus folgt $B_2 = 1/6$. Dann setzt man in Gl. (A.21) $M = 2$, setzt $B_2 = 1/6$ ein und berechnet B_4 usw.

Das Ergebnis für die ersten Bernoulli-Zahlen zeigt die folgende Tabelle:

B_n	1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$	$-\frac{1}{30}$	$\frac{1}{42}$	$-\frac{1}{30}$	$\frac{5}{66}$
n	0	1	2	4	6	8	10

Wir wenden uns jetzt den sog. **Bernoulli-Funktionen** $B_n(s)$ zu mit der kontinuierlichen Variablen s . $B_n(s)$ wird definiert über folgende Gleichung:

$$\frac{x \cdot e^{xs}}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n(s) \frac{x^n}{n!} \quad (\text{A.22})$$

Die rechte Seite ist also eine Taylor-Reihenentwicklung nach x um den Wert $x = 0$ für die Funktion auf der linken Seite, die sich von Gl. (A.10) nur durch den Faktor e^{xs} unterscheidet. Dadurch werden die Entwicklungskoeffizienten $B_n(s)$ Funktionen des Parameters s . Wir differenzieren (A.22) nach s :

$$\frac{x^2 \cdot e^{xs}}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dB_n(s)}{ds} \cdot \frac{x^n}{n!} \quad (\text{A.23})$$

Division durch x ergibt wieder Gl. (A.22):

$$\frac{x \cdot e^{xs}}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{dB_n(s)}{ds} \cdot \frac{x^{n-1}}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n} \frac{dB_n(s)}{ds} \cdot \frac{x^{n-1}}{(n-1)!}$$

Koeffizientenvergleich mit Gl. (A.22) ergibt:

$$\boxed{\frac{1}{n} \frac{dB_n(s)}{ds} = B_{n-1}(s)} \quad (\text{A.24})$$

Integration ergibt:

$$B_n(s) = n \cdot \int_0^s B_{n-1}(s) ds + B_n(s=0) \quad (\text{A.25})$$

Aus Gl. (A.22) geht hervor, dass die Werte von $B_n(s=0)$ nicht anders sind als die Bernoulli-Zahlen entsprechend der Definition in Gl. (A.10). Da $B_n(s=0) = B_n$ und diese Werte von B_n ja bekannt sind, kann mit Hilfe von Gl. (A.25) $B_1(s)$ berechnet werden, wenn $B_0(s)$ bekannt ist. $B_0(s)$ ist aber identisch mit dem Grenzwert der linken Seite von Gl. (A.22) für $x \rightarrow 0$. Bedenkt man, dass für kleine x gilt, dass $e^{xs} = 1 + xs + \dots$ bzw. $e^x = 1 + x + \dots$, ergibt sich bei Einsetzen in Gl. (A.22 nach Bilden des $\lim_{x \rightarrow 0}$ für $B_0(s) = 1$ für alle s .

Damit ergibt sich:

$$B_1(s) = s - \frac{1}{2} \quad (\text{A.26})$$

Jetzt kann man $B_2(s)$ berechnen, indem man $B_{n-1}(s) = B_1(s)$ für $n = 2$ in Gl. (A.25) einsetzt. $B_s(s=0) = B_2$ ist ja bekannt und damit auch nach Integration die Funktion $B_2(s)$. So verfährt man weiter und erhält so alle Funktionen $B_n(s)$ für $n = 1, 2, \dots \infty$.

Die folgende Tabelle zeigt die so erhaltenen ersten 6 Bernoulli Funktionen.

Tabelle: Bernoulli Funktionen

$B_0(s) = 1$
$B_1(s) = s - \frac{1}{2}$
$B_2(s) = s^2 - s + \frac{1}{6}$
$B_3(s) = s^3 - \frac{3}{2} s^2 + \frac{1}{2} s$
$B_4(s) = s^4 - 2s^3 + s^2 - \frac{1}{30}$
$B_5(s) = s^5 - \frac{5}{2} s^4 + \frac{5}{3} s^3 - \frac{1}{6} s$
$B_6(s) = s^6 - 3s^5 + \frac{5}{2} s^4 - \frac{1}{2} s^2 + \frac{1}{42}$

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Bernoulli-Funktion erfolgt aus einer Symmetrieüberlegung.

Wir setzen in Gl. (A.22) $-x$ statt x ein und betrachten den Fall $s = 0$. Das ergibt:

$$-\frac{x}{x^{-x} - 1} = \frac{xe^x}{e^x - 1} = \sum B_n(s = 0) \frac{(-x)^n}{n!} = \sum B_n(0) (-1)^n \frac{x^n}{n!} \quad (\text{A.27})$$

Ferner betrachten wir Gl. (A.22) für den Fall $s = 1$.

Es folgt:

$$\frac{x \cdot e^x}{e^x - 1} = \sum B_n(s = 1) \frac{x^n}{n!} \quad (\text{A.28})$$

Koeffizientenvergleich unter den Summen in den Gl. (A.27) und (A.28) ergibt:

$$\boxed{(-1)^n B_n(s = 0) = B_n (-1)^n = B_n(s = 1)} \quad (\text{A.29})$$

A.5. Die Euler-McLaurin'sche Summenformel

Die Euler-McLaurin Formel liefert die Möglichkeit Summen mit beliebig genauer Näherung durch Integrale darzustellen. Dazu ist es notwendig, auf die Ergebnisse in Anhang A.3. über Bernoulli-Zahlen und Bernoulli-Funktionen zurückzugreifen. Zunächst lässt sich schreiben für ein allgemeines Integral

$$\int_0^1 f(x) \cdot dx = \int_0^1 f(x) \cdot dx \cdot B_0(s) \cdot dx \quad (\text{A.30})$$

da die Bernoulli-Funktion $B_0(x) = 1$ ist. Nach Gleichung (A.24) ist $B_1'(x) = B_0(x) = 1$. Substitution in (A.30) und partielle Integration ergibt:

$$\begin{aligned} \int_0^1 f(x) \cdot dx &= f(1) \cdot B(1) - f(0) \cdot B_1(0) - \int_0^1 f'(x) B_1(x) \cdot dx \\ &= \frac{1}{2} [f(1) + f(0)] - \int_0^1 f'(x) B_1(x) dx \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Mit Gl. (A.24) folgt nun weiterhin:

$$B_1(x) = \frac{1}{2} B_2'(x) \quad (\text{A.32})$$

Einsetzen in (A.31) und erneute partielle Integration ergibt:

$$\begin{aligned} \int_0^1 f(x) dx &= \frac{1}{2} [f(1) + f(0)] - \frac{1}{2!} [f'(1) \cdot B_2(1) - f'(0) \cdot B_2(0)] \\ &\quad + \frac{1}{2!} \int_0^1 f^{(2)}(x) B_2(x) dx \end{aligned}$$

Wenn man jetzt die Beziehungen (s. Gl. (A.29))

$$\begin{aligned} B_{2n}(1) &= B_{2n}(0) = B_{2n} & n = 0, 1, 2, \dots \\ B_{2n+1}(1) &= B_{2n+1}(0) = 0 & n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

benutzt und den Prozess weiterführt, erhält man

$$\int_0^1 f(x)dx = \frac{1}{2} [f(1) + f(0)] - \sum_{p=1}^q \frac{1}{(2p)!} B_{2p} [f^{(2p-1)}(1) - f^{(2p-1)}(0)] + \frac{1}{(2q)!} \int_0^1 f^{(2q)}(x) B_{2q}(x) dx \quad (\text{A.34})$$

Das ist bereits die **Euler-McLaurin-Formel** für die Integrationsgrenzen 0 bis 1, wobei q eine frei wählbare Zahl ist. Je größer q gewählt wird, desto mehr Summenglieder im zweiten Term von Gl. (A.34) werden berücksichtigt und desto kleiner ist das Restglied, also der dritte Term in Gl. (A.34). In der Regel ist man jedoch an Integrationsgrenzen von 0 bis n interessiert, wobei n eine beliebig hohe ganze Zahl sein soll. Um das entsprechende Integral zu erhalten, werden in Gl. (A.34) die Integrationsgrenzen verschoben von 1 bis 2, dann von 2 bis 3 usw.

Addition ergibt dann:

$$\int_0^1 f(x)dx = \left(\frac{1}{2} f(0) + f(1) + f(2) + \dots + f(n-1) + \frac{1}{2} f(n) \right) - \sum_{p=1}^q \frac{1}{(2p)!} B_{2p} [f^{(2p-1)}(n) - f^{(2p-1)}(0)] + \frac{1}{(2q)!} \int_0^1 f^{(2q)}(x) \sum_{v=0}^{n-1} f^{2q}(x+v) dx \quad (\text{A.35})$$

Wieder gilt, dass Gleichung (A.35) vollständig korrekt ist. Als Näherung wird genutzt, dass der letzte Term vernachlässigt wird, was zu einer umso besseren Näherung führt, je größer die Zahl q gewählt wird.

Zur näherungsweise Berechnung von Summen durch Integrale kann man Gl. (A.35) umschreiben unter Vernachlässigung des Restgliedes:

$$\sum_{x=0}^n f(x) \cong \frac{1}{2} (f(0) + f(1)) + \sum_{p=1}^q \frac{B_{2p}}{(2p)!} [f^{(2p-1)}(n) - f^{(2p-1)}(0)] + \int_0^1 f(x) dx \quad (\text{A.36})$$

Wenn man Summen bzw. Integrale zwischen $x = a \neq 0$ und n zu berechnen hat, muss von Gl. (A.36) die entsprechende Summe $\sum_{x=0}^a f(x)$ subtrahiert werden.

Wir wenden als Beispiel die näherungsweise Berechnung der molekularen Rotationszustandssumme eines zweiatomigen Moleküls an:

$$q_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \cdot \exp \left[-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} l(l+1) \right] \quad (\text{A.37})$$

wobei $\Theta_{\text{rot}} = \hbar^2 / (2Ik)$ die Rotationstemperatur bedeutet und l ein ganzzahliger Laufindex ist. Damit folgt:

$$\sum_{l=0}^{\infty} f(l) = \int_0^{\infty} f(l) dl + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{(5)}(0) + \dots$$

für das Integral gilt (s. Abschnitt 2.5, Gl. (2.31)).

$$\int_0^{\infty} (2l+1) \cdot \exp \left[-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} l(l+1) \right] dl = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}$$

Die folgenden Terme sind:

$$\begin{aligned} f(0) &= 1 \\ f'(0) &= 2 - \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \\ f'''(0) &= -12 \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} + 12 \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 - \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^3 \\ f^{(5)}(0) &= 120 \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 - 180 \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^3 + 30 \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^4 - \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^5 \end{aligned}$$

Einsetzen und Ordnen nach Potenzen von (Θ_{rot}/T) bis zum quadratischen Glied ergibt:

$$q_{\text{rot}} \approx \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right) + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right) + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + \dots \quad (\text{A.38})$$

Diese Näherung gilt nur für Werte von T , die deutlich größer als Θ_{rot} sind.

Bei sehr großen Werten von T geht der Ausdruck bekanntlich über in:

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

A.6. Die Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren

Wir betrachten eine Funktion z , die von n Variablen x_1, \dots, x_n abhängt:

$$z = z(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\text{A.39})$$

Ferner sollen noch s Gleichungen existieren, die funktionale Zusammenhänge zwischen den Variablen angeben und die allgemein formuliert lauten:

$$\begin{aligned} \varphi_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ \varphi_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ \vdots & \\ \varphi_s(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

wobei $s < n$ gilt.

Die Frage lautet jetzt: wie findet man den Extremwert der Funktion z unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen $\varphi_1 = 0, \varphi_2 = 0, \dots, \varphi_n = 0$?

Dazu bildet man zunächst das totale Differential von z .

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x_1} \right)_{x_i \neq x_1} dx_1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x_2} \right)_{x_i \neq x_2} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial z}{\partial x_n} \right)_{x_i \neq x_n} dx_n \quad (\text{A.41})$$

Ohne Nebenbedingungen findet man das Extremum durch

$$dz = 0 \quad \text{mit} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x_j} \right)_{x_j \neq i} = 0 \quad \text{für alle } j$$

da alle dx_j frei wählbar und damit verschieden von Null sein können.

Wegen der Nebenbedingungen sind jedoch die Werte x_1, x_2, \dots, x_n nicht alle unabhängig voneinander, d. h. nur für $n - s$ Variable $x_n, x_{n-1}, \dots, x_{n-s+1}$ ist dx_i frei wählbar, die restlichen Differentiale dx_1 bis dx_s sind dann festgelegt.

Die Nebenbedingungen führt man nun folgendermaßen ein: Man bildet die totalen Differentiale der Nebenbedingungsgleichungen φ_1 bis φ_s :

$$\begin{aligned} d\varphi_1 &= 0 = \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_2} \right) dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial x_n} \right) dx_n \\ &\vdots \\ d\varphi_s &= 0 = \left(\frac{\partial \varphi_s}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left(\frac{\partial \varphi_s}{\partial x_2} \right) dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial \varphi_s}{\partial x_n} \right) dx_n \end{aligned} \quad (\text{A.42})$$

A. Anhang

$$z_{\text{Extrem}} = \frac{9}{100} + \frac{1}{100} = \frac{1}{10}$$

Man kann dieses Ergebnis durch die konventionelle Substitutionsmethode nachprüfen, indem man als Lösungsweg die Nebenbedingung $3x - y - 1 = 0$ in z einsetzt und dann das Extremum sucht, also z. B.:

$$\begin{aligned}x &= \frac{y+1}{3} \\z &= y^2 + \left(\frac{y+1}{3}\right)^2 \\ \frac{dz}{dy} = 0 &= 2y + 2 \cdot \frac{y+1}{3} \cdot \frac{1}{3}\end{aligned}$$

Also ergibt sich:

$$\begin{aligned}y &= -\frac{1}{10} \\x &= \frac{3}{10}\end{aligned}$$

Die Methode der Lagrange-Multiplikation erscheint zwar in diesem Beispiel fast umständlicher als die konventionelle Substitutionsmethode, aber bei der Formulierung komplexerer Probleme ist sie von erheblichem Vorteil wegen ihrer klaren Systematik.

A.7. Die Newton'schen Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik in der Formulierung nach Lagrange und Hamilton

Wir haben bereits festgestellt, dass es in vielen Fällen, die in der statistischen Thermodynamik chemischer Systeme vorkommen, ausreicht, die Gesetzmäßigkeiten der klassischen Mechanik anzuwenden, um Bewegungsformen der Moleküle und ihre Energiezustände zu berechnen. Das ist immer dort möglich, wo die „quasiklassische Methode“ zur Berechnung der Zustandssumme (s. Abschnitt 5.1) mit völlig ausreichender Genauigkeit angewandt werden darf, z. B. bei der Translation von Molekülen in äußeren oder durch ihre eigene Wechselwirkung untereinander bedingten Kraftfeldern. Ähnliches gilt in den meisten Fällen für Rotationsbewegungen, und selbst bei Molekülschwingungen lassen sich die Schwingungsfrequenzen ν_i nach der klassischen Mechanik und daraus die quantenmechanischen Energieniveaus über $\varepsilon_{\nu,i} = (1/2 + \nu)h \cdot \nu_i$ berechnen, die dann in die Zustandssumme eingehen.

Wir wollen uns daher mit den Grundlagen der klassischen Mechanik vertraut machen. Die folgende Darstellung soll und kann kein Studium eines einführenden Lehrbuches der theoretischen Mechanik ersetzen, sondern dient mehr als Zusammenfassung bzw. als Anregung, sich mit diesem Thema eingehender zu beschäftigen.

1. Die Newton'schen Bewegungsgleichungen

Wir betrachten ein Teilchen im Raum mit der Masse m und den kartesischen Koordinaten x, y, z .

Auf dieses Teilchen soll eine Kraft $\vec{F} = (F_x, F_y, F_z)$ wirken. Dann gilt nach den Newton'schen Gesetzen, dass Kraft gleich „Masse mal Beschleunigung“ ist, also:

$$\begin{aligned} m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} &= m \cdot \ddot{x} = F_x \\ m \cdot \frac{d^2y}{dt^2} &= m \cdot \ddot{y} = F_y \\ m \cdot \frac{d^2z}{dt^2} &= m \cdot \ddot{z} = F_z \end{aligned} \tag{A.45}$$

oder in Vektorschreibweise:

$$m \cdot \ddot{\vec{r}} = \vec{F}$$

mit

$$\ddot{\vec{r}} = \left(\frac{d^2x}{dt^2}, \frac{d^2y}{dt^2}, \frac{d^2z}{dt^2} \right)$$

Die Variable t ist die Zeit und die Symbole $\ddot{x}, \ddot{y}, \ddot{z}$ bedeuten die zweiten Ableitungen der Ortskoordinaten nach der Zeit, also die Komponenten des Beschleunigungsvektors $\ddot{\vec{r}}$. Wenn das System N Teilchen statt einem Teilchen enthält, gibt es $3N$ solche Gleichungen mit den Koordinaten x_1, y_1, z_1 bis x_N, y_N, z_N und den Massen m_1, m_2, \dots, m_N .

Wir betrachten ein einziges Teilchen i der Masse m_i , das sich unter dem Einfluss einer Kraft \vec{F} von einem Punkt x_i, y_i, z_i zu einem Punkt x'_i, y'_i, z'_i bewegt. Dabei wird eine Arbeit $W_{i,12}$ geleistet:

$$\begin{aligned} W_{i,12} &= \int_{x_i}^{x'_i} F_x \cdot dx_i + \int_{y_i}^{y'_i} F_y \cdot dy_i + \int_{z_i}^{z'_i} F_z \cdot dz_i \\ &= \int m_i \ddot{x}_i dx_i + \int m_i \ddot{y}_i dy_i + \int m_i \ddot{z}_i dz_i \\ &= \int m_i \dot{x}_i d\dot{x}_i + \int m_i \dot{y}_i d\dot{y}_i + \int m_i \dot{z}_i d\dot{z}_i \end{aligned}$$

In der letzten Zeile haben wir von

$$\ddot{x}_i dx_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) \cdot dx = d \left(\frac{dx}{dt} \right) \cdot \left(\frac{dx}{dt} \right) = \dot{x} d\dot{x} \quad \text{usw.}$$

Gebrauch gemacht.

Durch Integration folgt dann:

$$\Delta W = W'_i - W_i = \frac{1}{2} m_i \left[(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)' - (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) \right] = T'_i - T_i$$

wobei T'_i und T_i die kinetische Energie des Teilchens i am Ort (x, y, z) bzw. (x', y', z') bedeuten.

Wenn es sich um **konservative** Kräfte handelt, existiert ein vollständiges Differential:

$$-dW_i = +F_x \cdot dx_i + F_y \cdot dy_i + F_z \cdot dz_i = \vec{F} \cdot d\vec{r}_i$$

und es gilt nach Integration unabhängig vom Integrationsweg

$$\Delta W = V - V'$$

wobei V und V' die potentielle Energie des Teilchens i am Ort (x, y, z) bzw. (x', y', z') bedeuten. Die Kombination der beiden Ausdrücke für ΔW ergibt:

$$T + V = T' + V' = E = \text{konstant}$$

Die Gesamtenergie E bleibt also in konservativen Systemen konstant. Mit solchen Systemen werden wir es hier ausschließlich zu tun haben.

2. Zwangsbedingungen und verallgemeinerte Koordinaten

Häufig sind kartesische Koordinaten nicht gut geeignet, um bestimmte Bewegungsvorgänge zu beschreiben. Man wechselt dann je nach Problemstellung zu Relativkoordinaten, Zylinderkoordinaten, Kegelkoordinaten, elliptischen Koordinaten oder nach anderen Koordinatensystemen über. Man spricht allgemein von **generalisierten Koordinaten**.

Welches Koordinatensystem das geeignetste ist, hängt von den äußeren Bedingungen ab, denen das jeweilige Bewegungsproblem unterworfen ist. Solche äußeren Bedingungen werden mathematisch vorgegeben als **Zwangsbedingungen** in Form von **Bedingungsgleichungen**.

Wir geben zur Erläuterung drei Beispiele:

- a) Ein System von 2 oder mehr Teilchen, deren Abstand untereinander jeweils immer konstant bleibt.

Bei N Teilchen sind das $3(N - 2)$ Bedingungsgleichungen der Art

$$r_{ij} = c_{ij}$$

wobei c_{ij} konstante Werte für unabhängige Paare von Teilchen i und j darstellen.

Es bleiben dann nur noch $3N - 3(N - 2) = 6$ freie Koordinaten übrig. Liegen alle Teilchen noch auf einer Linie, ist das eine weitere Zusatzbedingung, und die Zahl der freien Koordinaten reduziert sich auf 5.

- b) Die Bewegung von Teilchen sei durch eine Vorschrift auf die Oberfläche einer Kugel oder Ellipse beschränkt. Dann findet die Bewegung nicht mehr im freien 3-dimensionalen Raum, sondern auf einer vorgeschriebenen Oberfläche statt, und die Zahl der freien Koordinaten beträgt $2N$ statt $3N$ und muss praktischerweise der Form der Oberfläche angepasst werden (Kugelkoordinaten, elliptische Koordinaten).
- c) Wir betrachten N Teilchen, die sich frei im Raum bewegen, auf die aber keine **äußeren** Kräfte einwirken. Dann verlangt der Energieerhaltungssatz und der Impulserhaltungssatz, dass nicht alle $3N$ Koordinaten als Funktion der Zeit frei wählbar sind.

Ist das System aus N Teilchen noch zusätzlich in einem endlichen Raum mit starren Wänden eingeschlossen, kommen noch weitere Zwangsbedingungen hinzu, die die Zahl der freien Koordinaten weiter verringern.

Es sei noch erwähnt, dass man zwischen **holonomen** und **nicht-holonomen** Zwangsbedingungen unterscheidet.

Holonom heißen die Zwangsbedingungen, wenn sie in einer integrierten Form als Funktionen der Koordinaten vorliegen. Sind die Bedingungen als differentielle Beziehungen formuliert, sind sie nicht-holonom. Wir haben es in der Regel mit holonomen Zwangsbedingungen zu tun.

Aus dem Gesagten folgt also, dass die Zahl der unabhängig und frei wählbaren Koordinaten $3N - k$ ist, wenn k holonome Zwangsbedingungen vorliegen.

Bei holonomen Zwangsbedingungen kann man immer von rechtwinkligen Koordinaten in $3N - k$ unabhängige generalisierte Koordinaten übergehen durch einen

Satz von $3N - k$ unabhängige Gleichungen, die den Zusammenhang von kartesischen Koordinaten

$x_1, x_2, x_3 \dots x_{3N-k}$ zu den verallgemeinerten Koordinaten $q_1, q_2, q_3 \dots q_{3N-k}$ herstellen:

$$\begin{aligned} x_1 &= f_1(q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}) \\ x_2 &= f_2(q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}) \\ &\vdots \\ x_{3N-k} &= f_{3N-k}(q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}) \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

An dieser Stelle weisen wir ausdrücklich darauf hin, dass die Zeit t **nicht** als unabhängige Variable wie q_1, q_2, \dots usw. erscheint, sondern ein Parameter ist, von dem alle x_i und q_i abhängen, also:

$$x_i(t) = f_i(q_1(t), q_2(t), \dots, q_{3N-k}(t))$$

3. Die Formulierung der Bewegungsgleichungen nach Lagrange

Für $f_2, f_2, \dots, f_{3N-k}$ in Gl. (A.46) können totale Differentiale formuliert werden:

$$df_i = dx_i = \sum_j \frac{\partial x_i}{\partial q_j} dq_j \quad (\text{A.47})$$

Wenn man durch dt dividiert, erhält man einen Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeiten $dx_i/dt = \dot{x}_i$ und $dq_i/dt = \dot{q}_i$:

$$\dot{x}_i = \sum_j \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \cdot \dot{q}_j \quad (\text{A.48})$$

Der Zusammenhang zwischen kartesischen Geschwindigkeiten \dot{x}_i und generalisierten Geschwindigkeiten \dot{q}_i ist also linear und es gilt:

$$\left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_j} \right)_{\dot{q}_i \neq \dot{q}_j} = \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right)_{q_i \neq q_j} \quad (\text{A.49})$$

Wir wollen jetzt die differentielle Arbeit dW_{q_j} berechnen, die im System der generalisierten Koordinaten entlang der Koordinate q_j geleistet wird.

Es gilt zunächst für die gesamte differentielle Arbeitsleistung dW , die ja unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems sein muss:

$$dW = \sum_j dW_{q_j} = \sum_j \sum_i F_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) dq_j = \sum_i dW_{x_i}$$

wobei von Gl. (A.47) Gebrauch gemacht wurde und von $dW_{x_i} = F_i dx_i$ ausgegangen wurde. Also gilt:

$$dW_{q_j} = \sum_i F_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) dq_j$$

Damit können wir nach Gl. (A.45) auch schreiben:

$$dW_{q_j} = \sum_i m_i \ddot{x}_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) dq_j \quad (\text{A.50})$$

Jetzt machen wir von der Identität folgender Beziehung Gebrauch (Produktregel der Differentiation angewandt auf den 1. Term der rechten Seite von Gl. (A.51):

$$\dot{x}_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) = \frac{d}{dt} \left(\dot{x}_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \right) - \dot{x}_i \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \quad (\text{A.51})$$

Wir beachten, dass die Ableitung $(\partial x_i / \partial q_j)$ ebenso wie x_i eine Funktion von $q_1, q_2 \dots q_{3N-k}$ ist. Ihr totales Differential lautet also:

$$d \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) = \sum_l \frac{\partial}{\partial q_l} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) dq_l$$

Division durch dt ergibt:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) = \sum_l \frac{\partial}{\partial q_l} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \dot{q}_l \quad (\text{A.52})$$

Andererseits gilt nach Gl. (3.2):

$$\left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_j} \right) = \sum_l \frac{\partial}{\partial q_j} \left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_l} \right) \dot{q}_l \quad (\text{A.53})$$

Da unter den Summen in Gl. (A.52) und Gl. (A.53) die Reihenfolge der Differentiation nach q_j bzw. q_e vertauschbar ist, gilt, dass Gl. (A.52) und Gl. (A.53) identisch sind:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_j}$$

Ferner ersetzen wir entsprechend Gl. (A.49) $(\partial x_i / \partial q_j)$ durch $(\partial \dot{x}_i / \partial \dot{q}_j)$.

Damit lässt sich Gl. (A.51) folgendermaßen schreiben:

$$\dot{x}_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) = \frac{d}{dt} \left[\dot{x}_i \left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_j} \right) \right] - \dot{x}_i \left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_j} \right)$$

und für die differentielle Arbeit dW_{q_j} gilt dann (s. Gl. (A.50)):

$$dW_{q_j} = \left\{ \sum_i m_i \frac{d}{dt} \left[\dot{x}_i \left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial \dot{q}_j} \right) \right] - \sum_i m_i \dot{x}_i \left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q_j} \right) \right\} dq_j \quad (\text{A.54})$$

Nun gilt ja für die kinetische Energie T des gesamten Systems:

$$T = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2$$

Damit kann für Gl. (A.54) geschrieben werden:

$$dW_{q_j} = \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) - \left(\frac{\partial T}{\partial q_j} \right) \right] dq_j = Q_j dq_j \quad (\text{A.55})$$

Die eckige Klammer bezeichnen wir also mit Q_j , das ist die generalisierte Kraft in Richtung der generalisierten Komponente q_j . In konservativen Systemen kann, wie bereits gesagt, die Kraftkomponente F_i im kartesischen Koordinatensystem durch die partielle Ableitung der potentiellen Energie V des Systems nach x_i dargestellt werden:

$$F_i = - \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)$$

Da nach Gl. (A.50) gilt:

$$dW_{q_j} = \sum_i m_i \dot{x}_i^2 \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) dq_j = - \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \cdot dq_j = Q_j \cdot dq_j$$

lässt sich für Q_j schreiben:

$$Q_j = - \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) = - \left(\frac{\partial V}{\partial q_j} \right) \quad (\text{A.56})$$

Die Kombination der Gleichungen (A.55) und (A.56) ergibt dann:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) - \frac{\partial(T - V)}{\partial q_j} = 0$$

Bezeichnen wir mit

$$L = T - V$$

die sog. **Lagrange Gleichung**, erhält man schließlich unter Beachtung, dass $(\partial V / \partial \dot{q}_j) = 0$:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0 \quad \text{für alle } j} \quad (\text{A.57})$$

Die **Lagrange'schen Bewegungsgleichungen** Gl. (A.57) sind eine verallgemeinerte Formulierung der Newton'schen Bewegungsgleichungen, die in allen Koordinatensystemen die Form der Gl. (A.57) hat. Die Lagrange Funktion L ist eine Funktion aller verallgemeinerten Koordinaten q_j und aller verallgemeinerten Geschwindigkeiten \dot{q}_j , ist also von $2 - (3N - k)$ Variablen abhängig. Die meisten Bewegungsprobleme der Mechanik lassen sich durch das Gleichungssystem (A.57) einfacher formulieren und lösen also die entsprechenden Newton'schen Bewegungsgleichungen.

4. Die Hamilton-Funktion

An dem Differentialgleichungssystem (A.57) der Lagrange Funktion fällt folgendes auf:

- Die Differentialgleichungen sind 2. Ordnung

- Die Variablen q_j und \dot{q}_j tauchen als gekoppelte Größen in jeder der Gleichungen (A.57) auf.

Es stellt sich die Frage, ob man diese Koppelung nicht aufheben kann und ferner, ob man nicht zu linearen Differentialgleichungen 1. Ordnung gelangen kann ausgehend von Gl. (A.57). Diese Frage kann bejaht werden, und um das gewünschte Resultat zu erhalten, gehen wir aus von der Lagrange Funktion L und schreiben sie als totales Differential ihrer abhängigen Variablen q_i und \dot{q}_i :

$$dL = \sum_i \left[\left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right) dq_i + \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) d\dot{q}_i \right]$$

Wir bezeichnen

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = p_i \quad (\text{A.58})$$

als verallgemeinerten Impuls p_i .

Aus Gl. (A.57) folgt sofort:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = \frac{dp_i}{dt} = \dot{p}_i$$

Damit lässt sich für dL schreiben:

$$dL = \sum_i (\dot{p}_i dq_i + p_i d\dot{q}_i) \quad (\text{A.59})$$

Jetzt bilden wir den Ausdruck:

$$d \sum_i p_i \dot{q}_i = \sum_i p_i d\dot{q}_i + \sum_i \dot{q}_i dp_i \quad (\text{A.60})$$

Nun subtrahieren wir Gl. (A.58) von Gl. (A.59) und erhalten:

$$d \left(\sum_i p_i \dot{q}_i - L \right) = \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i p_i d\dot{q}_i = dH \quad (\text{A.61})$$

Die neue Funktion

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$$

heißt **Hamilton-Funktion** und die partiellen Ableitungen nach ihren Variablen p_i und q_i lauten:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = \dot{q}_i \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = -\dot{p}_i \quad (\text{A.62})$$

Das sind die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen, es sind Differentialgleichungen 1. Ordnung und es gibt für jeden Freiheitsgrad i zwei solche Gleichungen, also insgesamt $2 \cdot (3N - k)$ Gleichungen.

Die in Gl. (A.61) neu eingeführte Funktion H ist nichts anderes als die Gesamtenergie des Systems. Das wollen wir jetzt zeigen.

Dazu berechnen wir zunächst die kinetische Energie T des Systems als Funktion der verallgemeinerten Geschwindigkeiten \dot{q}_i . Wir gehen aus von Gl. (A.48), die wir mit sich selbst multiplizieren:

$$\dot{x}_i^2 = \sum_k \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) \cdot \dot{q}_k \cdot \sum_j \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \cdot \dot{q}_j$$

Dann erhält man:

$$2T = \sum_i m_i \dot{x}_i^2 = \sum_i \sum_j \sum_k m_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \cdot \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) \cdot \dot{q}_j \cdot \dot{q}_k$$

Wir bezeichnen

$$\sum_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_j} \right) \cdot \left(\frac{\partial x_i}{\partial q_k} \right) \cdot \frac{m_i}{2} = a_{jk} = a_{kj}$$

und erhalten so:

$$T = \sum_j \sum_k a_{jk} \cdot \dot{q}_j \cdot \dot{q}_k \tag{A.63}$$

Wir differenzieren jetzt diese Doppelsumme nach einer bestimmten verallgemeinerten Geschwindigkeitskomponente i und erhalten nach der Produktregel

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} &= \frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \left[\sum_j \dot{q}_j \sum_k a_{jk} \dot{q}_k \right] = \sum_k a_{jk} \dot{q}_k + \sum_j \dot{q}_j a_{ji} \\ &= 2 \sum_j a_{ji} \cdot \dot{q}_j \end{aligned} \tag{A.64}$$

Multiplikation von Gl. (A.63) mit \dot{q}_i und Summation über alle i ergibt:

$$\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = 2 \sum_i \sum_j a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j = 2T \tag{A.65}$$

Gl. (A.65) besagt, dass die kinetische Energie T eine homogene Funktion zweiter Ordnung in den Variablen \dot{q}_i ist. Nach Gl. (A.58) ist nun $\partial T / \partial \dot{q}_i = p_i$, der verallgemeinerte Impuls und es lässt sich somit nach Gl. (A.65) auch schreiben:

$$\sum_i \dot{q}_i \cdot p_i = 2T \tag{A.66}$$

Setzen wir Gl. (A.66) in Gl. (A.61) ein, so ergibt sich

$$\boxed{H = 2T - L = T + V} \tag{A.67}$$

Die Hamilton-Funktion H stellt also nichts anderes als die Gesamtenergie, d. h. kinetische plus potentielle Energie des Systems dar.

Der besondere Zusammenhang, der zwischen der Lagrange-Funktion L und der Hamilton-Funktion H besteht, wird deutlich, wenn man Gl. (A.61) explizit als Funktion der abhängigen Variablen schreibt:

$$H(q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}, p_1, p_2, \dots, p_{3N-k}) = \sum_{i=1}^{3N-k} p_i \cdot \dot{q}_i - L(q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N-k}) \quad (\text{A.68})$$

mit

$$p_i = \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right). \text{ (s. Gl. (A.58))}$$

Die Hamilton-Funktion ist also die **Legendre-Transformation** der Lagrange-Funktion bezüglich der Variablen $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N-k}$, da die Variablen \dot{q}_i der Lagrange-Funktion L durch die Ableitungen von L nach den \dot{q} , also durch die Impulse p_i , in der Hamilton-Funktion ersetzt sind. Wenn diese Variablen-Transformation „ein-eindeutig“ ist, d. h. für beide Richtungen eindeutig ist und die Form von Gl. (A.68) hat, spricht man von Legendre-Transformation. In analoger Weise sind z. B. in der Thermodynamik die sog. thermodynamischen Potentiale durch Legendre-Transformationen miteinander verknüpft.

A.8. Variablentransformation in Mehrfachintegralen: Die Funktionaldeterminante (Jacobi-Determinante)

Wir wollen beweisen, dass gilt:

$$\int \int \int f(x, y, z) dx \cdot dy \cdot dz = \int \int \int f(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)} \cdot d\alpha \cdot d\beta \cdot d\gamma$$

wobei wir mit

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_{\beta, \gamma} & \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_{\alpha, \gamma} & \left(\frac{\partial x}{\partial \gamma}\right)_{\alpha, \beta} \\ \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_{\beta, \gamma} & \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_{\alpha, \gamma} & \left(\frac{\partial y}{\partial \gamma}\right)_{\alpha, \beta} \\ \left(\frac{\partial z}{\partial \alpha}\right)_{\beta, \gamma} & \left(\frac{\partial z}{\partial \beta}\right)_{\alpha, \gamma} & \left(\frac{\partial z}{\partial \gamma}\right)_{\alpha, \beta} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_\alpha & x_\beta & x_\gamma \\ y_\alpha & y_\beta & y_\gamma \\ z_\alpha & z_\beta & z_\gamma \end{vmatrix}$$

abgekürzt haben. Dieser Ausdruck heißt **Funktionaldeterminante** oder **Jacobi-Determinante**.

Zum Beweis setzen wir voraus, dass folgende funktionale Zusammenhänge existieren:

$$x = x(\alpha, \beta, \gamma) \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \alpha(x, y, z) \tag{A.69}$$

$$y = y(\alpha, \beta, \gamma) \quad \text{bzw.} \quad \beta = \beta(x, y, z) \tag{A.70}$$

$$z = z(\alpha, \beta, \gamma) \quad \text{bzw.} \quad \gamma = \gamma(x, y, z) \tag{A.71}$$

Wir ersetzen in Gl. (A.71, links) γ durch Gl. (A.71, rechts) und erhalten $z = z(x, y, \gamma)$. Damit kann für das Integral geschrieben werden:

$$\int dx \int dy \int f(x, y, z) \cdot dz = \int dx \left[\int f(\alpha, \beta, \gamma) \left(\frac{\partial z}{\partial \gamma}\right)_{x, y} d\gamma \right] dy$$

Da über γ bereits integriert wurde, kann y ebenso wie x nur noch von α und β abhängen, also $y = y(\alpha, \beta)$ bzw. $x = x(\alpha, \beta)$. Damit kann das Integral erneut umgeschrieben werden:

$$\int dx \int \left[\int f(\alpha, \beta, \gamma) \left(\frac{\partial z}{\partial \gamma}\right)_{x, y} d\gamma \right] \cdot dy = \int dx \int \left[\int f(\alpha, \beta, \gamma) \left(\frac{\partial z}{\partial \gamma}\right)_{x, y} d\gamma \right] \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_x d\beta$$

Bei der partiellen Ableitung von y nach β kann also nur noch eine Variable, nämlich x , konstant gehalten werden. Erneutes Umschreiben ergibt:

$$\int dx \int \left[\int f(\alpha, \beta, \gamma) \left(\frac{\partial z}{\partial \gamma}\right)_{x, y} \cdot d\gamma \right] \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_x \cdot d\beta = \int \left[\int \int f(\alpha, \beta, \gamma) \left(\frac{\partial z}{\partial \gamma}\right)_{x, y} d\gamma \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_x d\beta \right] dx$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer auf der rechten Gleichungsseite kann nur noch von α abhängen, da über γ und β bereits integriert wurde, so dass sich mit $x = x(\alpha)$ schreiben lässt:

$$\int \int \int f(x, y, z) dx \cdot dy \cdot dz = \int \int \int f(\alpha, \beta, \gamma) \left(\frac{\partial z}{\partial \gamma} \right)_{x,y} \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial \beta} \right)_x \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha} \right) \cdot d\alpha \cdot d\beta \cdot d\gamma$$

Wir schreiben jetzt für die totalen Differentiale der Gleichungen (A.69, links), (A.70, links) und (A.71, links):

$$dx = x_\alpha d\alpha + x_\beta d\beta + x_\gamma d\gamma$$

$$dy = y_\alpha d\alpha + y_\beta d\beta + y_\gamma d\gamma$$

$$dz = z_\alpha d\alpha + z_\beta d\beta + z_\gamma d\gamma$$

Wir ermitteln zunächst $(dz)_{x,y}$:

$$0 = x_\alpha d\alpha + x_\beta d\beta + x_\gamma d\gamma$$

$$0 = y_\alpha d\alpha + y_\beta d\beta + y_\gamma d\gamma$$

$$(dz)_{x,y} = z_\alpha d\alpha + z_\beta d\beta + z_\gamma d\gamma$$

Die Auflösung dieses linearen Gleichungssystems nach $d\gamma$ ergibt:

$$d\gamma = \frac{\begin{vmatrix} x_\alpha & x_\beta & 0 \\ y_\alpha & y_\beta & 0 \\ z_\alpha & z_\beta & dz \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_\alpha & x_\beta & x_\gamma \\ y_\alpha & y_\beta & y_\gamma \\ z_\alpha & z_\beta & z_\gamma \end{vmatrix}} = \frac{x_\alpha \cdot y_\beta \cdot dz - y_\alpha \cdot x_\beta \cdot dz}{\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)}} = \frac{\frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)} \cdot dz}{\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)}}$$

Jetzt wird $(dy)_x$ ermittelt, wobei zu beachten ist, dass nur noch α und β als Variable auftauchen:

$$0 = x_\alpha d\alpha + x_\beta d\beta$$

$$(dy)_x = y_\alpha d\alpha + y_\beta d\beta$$

Auflösen nach $d\beta$ ergibt:

$$d\beta = \frac{\begin{vmatrix} x_\alpha & 0 \\ y_\alpha & dy \end{vmatrix}}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)}} = \frac{x_\alpha (dy)_x}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)}}$$

Damit folgt:

$$\int \int \int f(x, y, z) dx dy dz = \int \int \int f(\alpha, \beta, \gamma) \left(\frac{dx}{d\alpha} \right) \frac{\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)}}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)}} \cdot \frac{1}{x_\alpha} \cdot \frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)} \cdot d\alpha \cdot d\beta \cdot d\gamma$$

Und damit ergibt sich der zu erbringende Beweis:

$$\boxed{\int \int \int f(x, y, z) dx dy dz = \int \int \int f(\alpha, \beta, \gamma) \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\alpha, \beta, \gamma)} d\alpha \cdot d\beta \cdot d\gamma} \quad (\text{A.72})$$

Das Verfahren kann leicht für n Variable verallgemeinert werden:

$$\boxed{\int \int \dots \int f(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 dx_2 \dots dx_n = \int \int \dots \int f(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \frac{\partial(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)} d\alpha_1 d\alpha_2 \dots d\alpha_n} \quad (\text{A.73})$$

wenn die folgenden funktionalen Zusammenhänge vorliegen:

$$\begin{array}{ll} x_1 = x_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) & \text{bzw.} \quad \alpha_1 = \alpha_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ x_2 = x_2(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) & \text{bzw.} \quad \alpha_2 = \alpha_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \vdots & \vdots \\ x_n = x_n(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) & \text{bzw.} \quad \alpha_n = \alpha_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{array}$$

Als Beispiel wollen wir die Transformation im 3-dimensionalen Raum von kartesischen Koordinaten in Kugelkoordinaten anführen.

Der Zusammenhang zwischen den kartesischen Koordinaten x, y, z und den Kugelkoordinaten r, ϑ und φ lautet:

$$\begin{aligned} x &= r \cdot \sin \varphi \cdot \sin \vartheta \\ y &= r \cdot \cos \varphi \cdot \sin \vartheta \\ z &= r \cdot \cos \vartheta \end{aligned}$$

Die Funktionaldeterminante der Transformation von kartesischen auf sphärische Koordinaten lautet dann entsprechend Gl. (A.72):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \varphi, \vartheta)} &= \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial r} \\ \frac{\partial x}{\partial \varphi} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial x}{\partial \vartheta} & \frac{\partial y}{\partial \vartheta} & \frac{\partial z}{\partial \vartheta} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin \varphi \cdot \sin \vartheta & \cos \varphi \cdot \sin \vartheta & \cos \vartheta \\ r \cdot \cos \varphi \cdot \sin \vartheta & -r \cdot \sin \varphi \cdot \sin \vartheta & 0 \\ r \cdot \sin \varphi \cdot \cos \vartheta & r \cdot \cos \varphi \cdot \cos \vartheta & -r \cdot \sin \vartheta \end{vmatrix} \\ &= r^2 \cdot \sin \vartheta \end{aligned}$$

Also gilt:

$$\int \int \int f(x, y, z) dx \cdot dy \cdot dz = \int \int \int f(r, \varphi, \vartheta) \cdot r^2 \sin \vartheta \cdot d\vartheta \cdot d\varphi \cdot dr$$

A.9. Verfahren zur Berechnung von Normalschwingungen

A.10. Verfahren zur Berechnung von Trägheitsmomenten

A.11. Die Zustandssumme für unsymmetrische Kreiselmoleküle

A.12. Wechselwirkungsenergie von Dipolen

Wir wollen das elektrische Potential Φ eines Dipols in der Entfernung r von seinem Zentrum aus näherungsweise berechnen.

Das sog. Dipolmoment μ ist definiert als (s. Abb. 9.1):

$$\boxed{\mu = |q| \cdot \vec{e}} \quad (\text{A.74})$$

ABB. 9.1 EINFÜGEN!

Abbildung 9.1: Definition: Dipol und Dipolmoment

Hierbei ist der positive ($+q$) bzw. der negative ($-q$) Ladungsschwerpunkt im Molekül und a der Abstand der Ladungsschwerpunkte.

Das elektrische Potential im großen Abstand \vec{r} vom Molekülzentrum lautet:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{q}{\left(r^2 + \frac{e^2}{4} - er \cdot \cos \vartheta\right)^{\frac{1}{2}}} - \frac{q}{\left(r^2 + \frac{e^2}{4} + er \cdot \cos \vartheta\right)^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{q}{r} \left(1 + \frac{e^2}{4r^2} - \frac{e}{r} \cos \vartheta\right)^{-\frac{1}{2}} - \frac{q}{r} \left(1 + \frac{e^2}{4r^2} + \frac{e}{r} \cos \vartheta\right)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Taylorreihenentwicklung der runden Klammern in den Nennern bis zu Gliedern von $1/r$ ergibt das Potential in großen Abständen vom Dipol ($|\vec{r}| \gg e$):

$$\Phi = \frac{q \cdot e}{r^2} \cos \vartheta$$

oder als Skalarprodukt geschrieben:

$$\boxed{\Phi = \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}}{r^3}} \quad \left(|r| \gg \left|\frac{\vec{\mu}}{q}\right|\right) \quad (\text{A.75})$$

Das Dipolmoment $\vec{\mu}$ ist also ein Vektor.

Wir berechnen jetzt das elektrische Feld \vec{E} eines Dipols im Abstand \vec{r} :

$$\vec{E} = -\text{grad}\Phi = -\text{grad}\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{r}}{r^3}\right)$$

Für die x -Komponente von \vec{E} gilt:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_x \cdot x + \mu_y \cdot y + \mu_z \cdot z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} \right) &= - \left(\frac{1}{r^3} \cdot \mu_x + (\mu_x \cdot x + \mu_y \cdot y + \mu_z \cdot z) \left(-\frac{3}{2} \right) \frac{2x}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} \right) \\ &= \left(-\frac{1}{r^3} \mu_x + 3\vec{\mu} \cdot \vec{r} \cdot \frac{x}{r^5} \right) \end{aligned}$$

Entsprechendes gilt für die y - und z -Komponente von \vec{E} .

Damit ergibt sich:

$$\boxed{\vec{E}_{\text{Dipol}} = -\frac{\vec{\mu}}{r^3} + \frac{3\vec{\mu} \cdot \vec{r}}{r^5} \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.76})$$

Wir berechnen nun die potentielle Energie W_μ eines Dipols im elektrischen Feld \vec{E} (sh. Abb. 9.2).

ABB. 9.2 EINFÜGEN!

Abbildung 9.2: Dipolmoment im elektrischen Feld

$$\boxed{W_\mu = -e \cdot |q| \cdot \cos \vartheta \cdot |\vec{E}| = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}} \quad (\text{A.77})$$

Bei $\vartheta = 90^\circ$ ($\cos \vartheta = 0$) ist W_μ definitionsgemäß gleich Null. Damit lässt sich sogleich auch die potentielle Wechselwirkungsenergie W_{12} zweier Dipole mit $\vec{\mu}_1$ und $\vec{\mu}_2$ im Abstand \vec{r} angeben:

$$\boxed{W_{12} = +\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}) \cdot (\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5}} \quad (\text{A.78})$$

A.13. Text zum Abschnitt A.13

A.14. Zum Grenzwert der Debye'schen Funktion

In Abschnitt 7.4 wurde die Debye'sche Funktion eingeführt. Das in ihr enthaltene Integral kann im Grenzfall $x_D = x \rightarrow \infty$ analytisch gelöst werden. Für mathematisch interessierte Leser wollen wir hier beweisen, dass für dieses Integral gilt:

$$\int_{x=0}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (\text{A.79})$$

Der Beweis ist etwas umständlich, erfordert aber keine allzu hohen mathematischen Kenntnisse. Zunächst kann für den Integranden geschrieben werden:

$$x^3 \cdot (e^x - 1)^{-1} = x^3 e^{-x} (1 - e^{-x})^{-1}$$

Da $e^{-x} \leq 1$, kann der Faktor $(1 - e^{-x})^{-1}$ als eine geometrische Reihe aufgefasst werden (oder als Taylor-Reihen-Entwicklung um den Wert $x = 0$):

$$\frac{1}{1 - e^{-x}} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-x \cdot n}$$

und somit gilt:

$$e^{-x} (1 - e^{-x})^{-1} = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-x \cdot n} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-x \cdot n}$$

Also lässt sich für das fragliche Integral schreiben:

$$\int_{x=0}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_{x=0}^{\infty} x^3 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-x \cdot n} = \sum_{n=1}^{\infty} \int_{x=0}^{\infty} x^3 e^{-x \cdot n} \cdot dx$$

Jetzt substituieren wir mit $y = nx$ bzw. $dy = n \cdot dx$:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \int_{x=0}^{\infty} x^3 e^{-x \cdot n} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy$$

Das Integral unter der Summe hat nach Gl. (A.6) den Wert $3! = 6$. Also besteht das noch zu lösende Problem in der Berechnung der Summe:

$$6 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}$$

Um hier weiterzukommen, verwenden wir einen Trick und machen Gebrauch von der Fourier-Reihen-

entwicklung von Funktionen $f(x)$ mit Werten $-\pi \leq x \leq +\pi$. Für gerade Funktionen, d. h. $f(x) = f(-x)$, gilt (s. Lehrbücher der Mathematik für Chemiker):

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cdot \cos(nx) \quad (\text{A.80})$$

mit

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) dx \quad \text{und} \quad a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} f(x) \cos(nx) dx$$

Wir betrachten jetzt zunächst $f(x) = x^2$ und erhalten:

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} x^2 dx = \frac{\pi^2}{3}$$

und

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} x^2 \cos(nx) dx = (-1)^n \frac{4}{n^2}$$

Das letzte Integral erhält man durch 2-fache Anwendung der partiellen Integration.

Mit Gl. (A.80) ergibt sich somit:

$$x^2 = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos(nx)$$

Jetzt setzen wir $x = \pi$, was noch innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Fourier-Reihenentwicklung liegt, und erhalten:

$$\pi^2 = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot (-1)^n$$

oder

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6} \quad (\text{A.81})$$

Entsprechend gehen wir jetzt vor für den Fall der Funktion $f(x) = x^4$ mit $-\pi \leq x \leq +\pi$. Die Darstellung durch eine Fourierreihe ergibt:

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} x^4 dx = \frac{\pi^4}{5}$$

und

$$a_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} x^4 \cdot \cos(nx) dx = (-1)^n \frac{8\pi^2}{n^2} - (-1)^n \frac{48}{n^4}$$

Die Lösung dieses Integrals zur Bestimmung von a_n erfolgt wieder durch mehrfache Anwendung der partiellen Integration.

Man erhält nach Einsetzen in Gl. (A.80):

$$x^4 = \frac{\pi^4}{5} + 8\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos(nx) dx - 48 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^4} \cos(nx)$$

Wir setzen wieder $x = \pi$ und erhalten:

$$\pi^4 = \frac{\pi^4}{5} + 8\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} - 48 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}$$

Wenn wir Gl. (A.81) beachten, ergibt sich somit:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$$

Damit folgt der Beweis von Gl. (A.79):

$$\int_{x=0}^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

A.15. Bedingungen am kritischen Punkt für Flüssig-Flüssig Entmischungen

Ausgangspunkt für die folgenden Ableitungen ist die sog. Gibbs-Duhem'sche Gleichung für partielle molare Größen, in diesem Fall für das chemische Potential μ_i in einer binären Mischung A + B. Es gilt (x_A = Molenbruch von A). Es gilt bei $T = \text{const}$ und $p = \text{const}$ (s. Vorlesung „Chemische Thermodynamik“):

$$x_A \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,V} + (1 - x_A) \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x_A} \right)_{T,V} = 0 \quad (\text{A.82})$$

Die zum chemischen Potential gehörende molare Größe ist die molare freie Energie \bar{F}_{Misch} :

$$\bar{F}_{\text{Misch}} = x_A \cdot \mu_A + (1 - x_A) \cdot \mu_B$$

Daraus folgt:

$$\left(\frac{\partial \bar{F}_{\text{Misch}}}{\partial x_A} \right)_{T,V} = \mu_A - \mu_B = \left(\frac{\partial \Delta \bar{F}_{\text{Misch}}}{\partial x_A} \right)_{T,V} \quad (\text{A.83})$$

wobei die freie molare Mischungsenergie $\Delta \bar{F}_{\text{Misch}}$ definiert ist durch:

$$\Delta \bar{F}_{\text{Misch}} = \bar{F}_{\text{Misch}} - x_A \bar{F}_A^0 - (1 - x_A) \bar{F}_B^0$$

\bar{F}_A^0 und \bar{F}_B^0 sind die konzentrationsunabhängigen molaren freien Energien der reinen Flüssigkeiten A und B.

Differentiation von Gl. (A.83) nach x_A ergibt dann unter Berücksichtigung von Gl. (A.82):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta \bar{F}_{\text{Misch}}}{\partial x_A^2} \right)_{T,V} = \frac{1}{1 - x_A} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,V} \quad (\text{A.84})$$

Ferner ergibt weiteres Differenzieren von Gl. (A.84) nach x_A :

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta \bar{F}_{\text{Misch}}}{\partial x_A^3} \right)_{T,V} = \frac{1}{(1 - x_A)^2} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,V} + \frac{1}{1 - x_A} \left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial x_A^2} \right)_{T,V} \quad (\text{A.85})$$

Nun wird im Falle einer Flüssig-Flüssig Entmischung die Lage des oberen kritischen Entmischungspunkts ($T_{\text{cr}}, x_{\text{cr}}$) bei $V = \text{const}$ durch die Bedingungen nach Gl. (8.63) und (8.64) festgelegt durch:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta \bar{F}_{\text{Misch}}}{\partial x_A^2} \right)_{T,V} = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial^3 \Delta \bar{F}_{\text{Misch}}}{\partial x_A^3} \right)_{T,V} = 0$$

Damit ergibt sich nach Gl. (A.84):

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \Phi_A}\right)_{T,V} \cdot \frac{d\Phi_A}{dx_A} = 0$$

Da $d\Phi_A/dx_A \neq 0$ ist, gilt also:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \Phi_A}\right)_{T,V} = 0} \quad \text{bei } T = T_{\text{cr}} \quad \text{und} \quad x_A = x_{A,\text{cr}} \quad (\text{A.86})$$

Ferner gilt:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial x_A^2}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \Phi_A}\right)_{T,V} \cdot \left(\frac{d^2 \Phi_A}{dx_A^2}\right) + \left(\frac{d\Phi_A}{dx_A}\right) \cdot \frac{\partial}{\partial x_A} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \Phi_A}\right)_{T,V} \\ &= \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \Phi_A}\right)_{T,V} \cdot \left(\frac{d^2 \Phi_A}{dx_A^2}\right) + \left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial \Phi_A^2}\right)_{T,V} \cdot \left(\frac{d\Phi_A}{dx_A}\right)^2 = 0 \end{aligned}$$

Also gilt bei Berücksichtigung von Gl. (A.86):

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial \Phi_A^2}\right)_{T,V} = 0} \quad \text{bei } T = T_{\text{cr}} \quad \text{und} \quad x_A = x_{A,\text{cr}} \quad (\text{A.87})$$

A.16. Ableitung der Frequenzverteilungsfunktion für einatomige Festkörper nach Debye

A.17. Ableitung der kanonischen Zustandssumme auf der Grundlage des kanonischen Ensembles

Die kanonische Zustandssumme Z (Gl. (2.3)) und die Wahrscheinlichkeitsfunktion $P_j(E_j)$ (Gl. 2.2) können auch mit Hilfe des Begriffes des kanonischen Ensembles abgeleitet werden. Dazu gehen wir von Abb. 2.1 aus, indem wir uns vorstellen, dass das gesamte Ensemble von G Mikrosystemen eines gegebenen makroskopischen Systems das ganze Wärmebad ausfüllt (Abb. 9.3).

ABB. 9.3 EINFÜGEN!

Abb. 9.3: Das kanonische Ensemble eines Makrosystems bestehend aus G Mikrosystemen.

Die Mikrosysteme enthalten alle dieselbe Teilchenzahl N und haben dasselbe Volumen V . Sie unterscheiden sich nur durch den jeweiligen Energieinhalt E_j , d. h., sie können Energie miteinander austauschen. Das ist durch die gestrichelten Linien angedeutet. Die Summe der Energien aller G Mikrosysteme E_{total} bleibt dabei konstant, da das gesamte Ensemble von einer isolierenden Wand umgeben ist, die Energieaustausch mit der Außenwelt verhindert.

Wenn es n_j Mikrosysteme gibt, die sich jeweils im Energiezustand E_j befinden, so gelten für das ganze kanonische Ensemble der G Mikrosysteme folgende Bilanzen:

$$\sum_j n_j = G \quad (\text{A.88})$$

$$\sum n_j \cdot E_j = E_{\text{total}} \quad (\text{A.89})$$

Wir berechnen jetzt die Gesamtzahl der unterscheidbaren Anordnungen Ω für den Fall, dass es n_1 identische, d. h. ununterscheidbare Mikrosysteme mit der Energie E_1 gibt, n_2 mit E_2 usw. bis n_k mit E_k .

Nach Gl. (1.11) beträgt diese Zahl:

$$\Omega(n_1, n_2, \dots, n_k) = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_k)!}{n_1! n_2! \dots n_k!} = \frac{G!}{\prod_i n_i!}$$

Es gibt viele Arten von Verteilungen $\Omega(n_1, n_2, \dots, n_k)$ entsprechend den unterschiedlichen Zahlenwerten für n_1, n_2, \dots, n_k .

Wir möchten nun wissen, mit welcher Wahrscheinlichkeit das makroskopische System sich im Mikrosystemzustand (Quantenzustand) j befindet. Diese Wahrscheinlichkeit P_j ist:

$$P_j = \frac{\langle n_j \rangle}{G}$$

wobei $\langle n_j \rangle$ einen geeigneten Mittelwert über die möglichen Werte von n_j darstellt. Hier bringt uns nun die **Methode des maximalen Terms** weiter. Statt des Mittelwertes $\langle n_j \rangle$ brauchen wir nur den **wahrscheinlichsten** Wert von n_j zu berechnen, den wir mit n_j^* bezeichnen, denn alle anderen Werte von n_j sind neben n_j^* vernachlässigbar. Wir müssen also für $\Omega(n_1, n_2, \dots, n_k)$ den maximalen Wert $\Omega(n_1^*, n_2^*, \dots, n_k^*)$ berechnen. Dazu bilden wir zunächst den Logarithmus von Ω :

$$\ln \Omega(n_1, n_2, \dots, n_k) = \ln(G!) - \sum_i \ln(n_i!)$$

Für $\ln n_i!$ verwenden wir die Stirling'sche Formel ($\ln(n_i!) \cong n_i \ln n_i - n_i$, siehe Anhang A.1) und suchen das Maximum von $\ln \Omega$ auf unter Beachtung, dass $G!$ eine Konstante ist. Man erhält:

$$-d(\ln \Omega(n_1, n_2, \dots, n_k)) = \sum_i (\ln n_i^* dn_i^* + n_i^* \cdot \frac{1}{n_i^*} dn_i^* - dn_i^*) = \sum_i \ln n_i^* \cdot dn_i^* = 0 \quad (\text{A.90})$$

Jetzt müssen aber noch die Nebenbedingungen nach Gl. (A.89) und (A.90) berücksichtigt werden. Das geschieht nach der Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren (s. Anhang A.6). Die totalen Differentiale von Gl. (A.89) und (A.90) sind gleich Null, da E und E_{total} konstante Größen sind:

$$\begin{aligned} \sum_i dn_i &= dG = 0 \\ \sum_i E_i dn_i &= dE_{\text{total}} = 0 \end{aligned}$$

Diese Ausdrücke werden nun jeweils mit den Lagrange'schen Multiplikatoren α und β multipliziert und die resultierenden Ausdrücke zu Gl. (A.90) hinzuaddiert:

$$\sum_i (\alpha + \beta \cdot E_i + \ln n_i^*) \cdot dn_i^* = 0$$

Da nun die Nebenbedingungen eingeführt sind, muss die runde Klammer für jedes i gleich Null sein, da für dn_i beliebige differentielle Werte eingesetzt werden dürfen. Also ergibt sich:

$$\alpha + \beta \cdot E_i + \ln n_i^* = 0 \quad (\text{für alle } i)$$

Also folgt:

$$n_i^* = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot E_i}$$

$e^{-\alpha}$ lässt sich eliminieren durch die Bedingung

$$\sum_i n_i^* = G$$

A.17. Ableitung der kanonischen Zustandssumme auf der Grundlage des kanonischen Ensembles

womit wir erhalten:

$$e^{-\alpha} = \frac{G}{\sum e^{-\beta E_i}}$$

Damit ergibt sich

$$P_j = \frac{\langle n_j \rangle}{G} = \frac{n_j^*}{G} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

wobei P_j die Wahrscheinlichkeit bedeutet, dass das Makrosystem sich im Mikrozustand (Quantenzustand) i befindet. Das ist genau Gl. (2.2) mit $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ nach Gl. (2.3). Wenn wir statt über die Quantenzustände über die Energiezustände E_i summieren, erhält man

$$P_j = \frac{g_j \cdot e^{-\beta E_j}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}$$

wobei g_j der energetische Entartungsfaktor für den Quantenzustand j bedeutet.