INSTITUT FÜR TECHNISCHE THERMODYNAMIK
UND KÄLTETECHNIK
DER UNIVERSITÄT KARLSRUHE (TH)
PROF. DR.-ING. K. SCHABER

76128 KARLSRUHE
Richard-Willstätter-Allee 2
Postfach 96 80
Tel-Nr.: 0721 608(0)-2322
Fax-Nr.: 0721 607102

Skriptum
Statistische Thermodynamik

K. Schaber

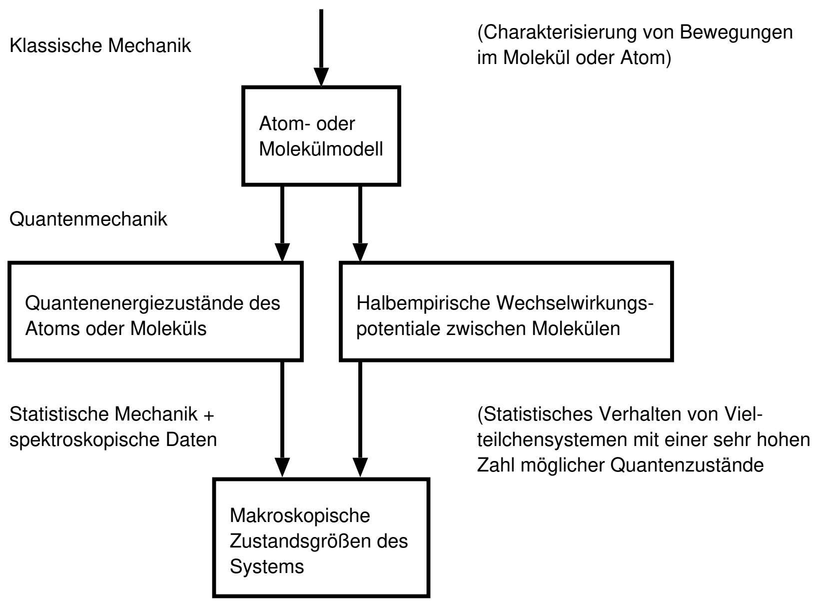
SS 1999
20. April 1999

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 0

Vorbemerkung

Die statistische Thermodynamik befaßt sich wie die klassische Thermodynamik mit den Eigenschaften thermodynamischer Systeme.
Ein thermodynamisches System ist dabei ein abgegrenzter Raum, der eine bestimmte Stoffmenge enthält und der durch makroskopische Zustandsgrößen (= Zustandsvariable) beschrieben wird (z. B. Masse, Volumen, Druck, Temperatur, Energie, Entropie). Die klassische phänomenologische Thermodynamik liefert ausgehend von fundamentalen Prinzipien der Physik, wie z. B. den Erhaltungssätzen für Energie und Masse, allgemeine und stoffunabhängige Zusammenhänge zwischen den das System beschreibenden Zustandsgrößen. Spezifische Stoffgesetze, z. B. thermische Zustandsgleichungen $p = p(v, T)$ für Wasser oder Luft, können im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik nur durch Messungen bestimmt werden.
Dahingegen ist es das Ziel der statistischen Thermodynamik, die makroskopischen Eigenschaften eines Systems aus seiner jeweiligen molekularen Struktur zu erklären und zu berechnen. Das Vorgehen wird durch folgende Grafik verdeutlicht:



Auf dem Weg einer vollständigen quantenmechanischen Beschreibung zu den makroskopischen Zustandsgrößen zu gelangen, ist bislang nur für ideale Gase und Kristalle möglich.

Die Beschreibung stark realer Systeme ist nur in wenigen Fällen gelungen. Gleichwohl liefert die statistische Thermodynamik auch für solche Systeme grundlegende Erkenntnisse und Zusammenhänge, die in die Struktur moderner Zustandsgleichungen für komplexe Stoffsysteme einfließen.

Literatur zur Vorlesung:

E. Hála, T. Boublik: Einführung in die statistische Thermodynamik, Vieweg, 1970

K. Lucas: Angewandte statistische Thermodynamik, Springer-Verlag, 1986

P.W. Atkins: Physikalische Chemie, VCH Weinheim, 1987

T.M. Reed, K.E. Gubbins: Applied Statistical Mechanics, McGraw Hill, 1973

D.A. McQuarrie: Statistical Mechanics, Harper & Row, New York, 1976

Din, Gutmann, Lederer, Roukt: Grundlagen der statistischen Physik, De Gruyter– Verlag, Berlin 1994

Wichtige Kennzeichnungen:

Symbole:

c	Lichtgeschwindigkeit	299 792 458 m/s
e	Elementarladung	$1,6 \cdot 10^{-19}$ As
E	Energie allgemein	
$\mathrm{E_j}$	Energieniveau eines Systems	
F	freie Energie in kJ	
$\overline{\mathrm{F}}$	molare freie Energie in kJ/mol	
G	freie Enthalpie in kJ	
$\overline{\mathrm{G}}$	molare freie Enthalpie in kJ/mol	
g	Erdbeschleunigung	$9,81\,\mathrm{m/s^2}$
$\mathrm{g_j}$	Entartungsgrad eines Quantenzustandes	
H	Enthalpie	
$\overline{\mathrm{H}}$	molare Enthalpie in kJ/mol	
H	Hamilton-Funktion (=Gesamtenergie)	
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34}$ Js
k	Boltzmann–Konstante	$1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
K	Kraft in N	
L	Lagrange-Funktion	
$\mathrm{M_j}$	Molmasse in kg/kmol	
m	Atommasse in kg	
n	Molzahl in kmol	
n	Quantenzustand	
$\mathrm{n(n_i)}$	Verteilung	
N	Teilchenzahl eines Systems	
$\mathrm{N_L}$	Loschmidt–Zahl	

P	Wahrscheinlichkeit	
p	Druck in bar	
p_j	generalisierter Impuls	
p_i	Partialdruck in bar	
Q, q	Zustandssumme	
q_j	generalisierte Ortskoordinate	
r	Radius	
$\mathbf{R}$	universelle Gaskonstante	$8,314\,\mathrm{kJ/(kmol\,K)}$
S	Entropie	
T	Thermodynamische Temperatur	
V	Volumen in m^3	
$\overline{\mathrm{V}}$	molares Volumen in $\mathrm{m}^3/\mathrm{kmol}$	
w	Geschwindigkeit	
x_i, y_i	Molanteile der Komponente i flüssiger Phase/Gasphase	
x,y,z	kartesische Koordinaten	
X,Y,Z	kartesische Koordinaten	

Indizes:

i,j,k,l,m	Energieniveaus, Quantenzustände, Summationsindices
α, β, γ	Komponenten eines Gemisches
int	intern, innere Freiheitsgrade eines Moleküls

Griechische Buchstaben:

τ	Zeit
μ_α	chemisches Potential der Komponente α
ω	Winkelgeschwindigkeit
ϕ	potentielle Energie
ψ	Wellenfunktion
ε_j	Energieniveau eines Teilchens
ν	Frequenz
λ	Wellenlänge
Ω	stat. Gewicht einer Verteilung
$\tilde{\varrho} = N/V$	Anzahldichte

Kapitel 1

Mathematische und Mechanische Grundlagen

Im Folgenden sollen einige grundlegende Beziehungen aus Mathematik und Mechanik größtenteils ohne Herleitung oder Beweis angegeben werden. Es sei hierzu auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen.

1.1 Kombinatorik

a) Permutation von n Elementen = beliebige Anordnung in einer Reihe
Beispiel: 3 Elemente a,b,c → a,b,c ; a,c,b ; b,a,c ; b,c,a ; c,a,b ; c,b,a

Permutation P_n von n verschiedenen Elementen:

$$P_n = n! = n(n-1)(n-2)\dots 1$$

Definition: $0! = 1$

Anwendung in der statistischen Mechanik:
Drei Moleküle befinden sich bei gleicher Gesamtenergie in verschiedenen Energiezuständen. Durch wieviele Systemzustände (Anordnungen) kann die konstante Gesamtenergie realisiert werden?

b) Permutation von n Elementen, wobei $n_1 < n$ Elemente gleich, d.h. nicht unterscheidbar sind

$$\underbrace{1, 1, 1, 1}_{n_1}, n_1 + 1, n_1 + 2, \dots, n$$

→ $n_1!$ Permutationen sind gleich
→ $n!/n_1!$ unterscheidbare Permutationen

Allgemein gilt:
Sind von n Elementen jeweils $n_1, n_2, \dots, n_p$ (mit $n_1 + n_2 + \dots + n_p = n$) Elemente nicht unterscheidbar, so gibt es

$$\Omega = \frac{n!}{n_1!\, n_2! \cdots n_p!}$$

= unterscheidbare Permutationen

1.2 Stirlingsche Formel

$$\begin{aligned}\ln(x!) &= \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \cdots + \ln x \\ &= \sum_{y=1}^{x} \ln y\end{aligned}$$

Für größere Werte x kann man die Summe durch ein Integral ersetzen:

$$\ln(x!) = \int_1^x \ln y \, dy = [y \ln y - y]_1^x$$

$$\ln(x!) = x \ln x - x + 1$$

Da $x \gg 1 \rightarrow$

$$\boxed{\ln(x!) = x \ln x - x = x(\ln x - 1)}$$

für hohe Werte von x

1.3 Methode des maximalen Terms

Ersetzen einer Summe von Verteilungen durch das größte Glied dieser Summe.

Begründung: Die wahrscheinlichste Verteilung überwiegt so stark, daß sie praktisch gleich der Durchschnittsverteilung ist.

<u>Beispiel:</u> Wir vergleichen zwei Verteilungen von $2 \cdot 10^7$ Elementen (n) in $2 \cdot 10^4$ Gruppen ($n_1 \cdots n_k$):

a) 1000 Elemente pro Gruppe (Gleichverteilung)

b) 1001 Elemente befinden sich in der einen Hälfte aller Gruppen, 999 Elemente in der anderen Hälfte.
Also werden $2 \cdot 10^7$ Kugeln in 20000 Kästchen aufgeteilt, wobei 10000 Kästchen jeweils 1001 Kugeln und 10000 Kästchen jeweils 999 Kugeln beinhalten.

a) Zahl der möglichen Anordnungen (Realisierungen) nach Kap. 1.1:

$$\Omega_a = \frac{n!}{n_1! \, n_2! \, \cdots \, n_k!} = \frac{(2 \cdot 10^7)!}{(10^3!)^{20000}} = \underline{\text{Gleichverteilung}}$$

b)

$$\Omega_b = \frac{(2 \cdot 10^7)!}{(1001!)^{10000}(999!)^{10000}}$$

von der Gleichverteilung leicht abweichende Verteilung

$$\frac{\Omega_a}{\Omega_b} = \left[\frac{1001!\,999!}{1000!\,1000!}\right]^{10000} = \left[\frac{1001 \cdot 1000!\,999!}{1000!\,999! \cdot 1000}\right]^{10000}$$

$$\frac{\Omega_a}{\Omega_b} = \left(\frac{1001}{1000}\right)^{10000} = 22000$$

Die Verteilung a) ist 22000 mal wahrscheinlicher als b), obwohl beide sehr nahe beieinander liegen.

In der statistischen Mechanik ist die Zahl der Elemente n noch wesentlich höher (z. B. 10^{23} Moleküle/Mol). Somit ist die Methode des maximalen Terms stets gerechtfertigt.

1.4 Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren

Problem: Extremwert einer Funktion mit Nebenbedingungen.

Gesucht: Maximum/Minimum einer Funktion $f(x_1 \cdots x_n)$ unter den Nebenbedingungen $\phi_i(x_1 \cdots x_n) = 0 \qquad (i = 1 \cdots K)$.

Lösung: Definition einer neuen Funktion

$$G = f + \lambda_1\phi_1 + \lambda_2\phi_2 + \cdots + \lambda_K\phi_K$$

Den Extremwert erhält man aus der Lösung des Gleichungssystems:

$$\begin{aligned} G_{x_i} &\equiv \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_{x_{j\neq i}} \stackrel{!}{=} 0 \\ G_{\lambda_i} &\equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda_i}\right)_{\lambda_{j\neq i}} = \phi_i \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

$\lambda_i =$ Langrangesche Multiplikatoren

1.5 Klassische Mechanik und Hamiltonfunktion

Prinzipien der klassischen Mechanik:

- Ein System besteht aus Massenpunkten, die starr verbunden sein können oder sich relativ zueinander bewegen.
- Die Massenpunkte stehen über bekannte Kräfte in gegenseitiger Wechselwirkung (WW).
- Das System wird charakterisiert durch die Raumkoordinaten und die Geschwindigkeiten (Impulse) der Massenpunkte.

- Das System besitzt eine mit den Geschwindigkeiten der Massenpunkte verknüpfte kinetische Energie und eine mit den Raumkoordinaten verknüpfte potentielle Energie.

Newtonsches Grundgesetz:

$$\vec{K} = m\frac{d\vec{w}}{d\tau} \tag{1.1}$$

bzw. mit dem Impuls $\vec{p}$ ($\vec{p} = m\,\vec{w}$) gilt allgemein:

$$\boxed{\frac{d\vec{p}}{d\tau} \equiv \dot{\vec{p}} = \vec{K}(x,y,z)} \tag{1.2}$$

Allgemeines Newtonsches Grundgesetz

Sonderfall: m = const. $\neq f(\tau) \rightarrow$ (1.1)

Erweiterung auf N Teilchen:

$$\dot{\vec{p}_i} = \vec{K}(x_i, y_i, z_i) \quad ; \quad i = 1 \cdots N \tag{1.3}$$

Wenn 6N Anfangsbedingungen bekannt sind,

$$\begin{Bmatrix} x_{i0} & p_{xi0} \\ y_{i0} & p_{yi0} \\ z_{i0} & p_{zi0} \end{Bmatrix}$$

ist das Gleichungssystem (1.3) lösbar und alle Teilchenbahnen $\vec{r}_i(t)$ sind berechenbar.

Nachteil der Formulierung (1.3): Sie ist an ein spezielles Koordinatensystem gebunden. Bei Verwendung nicht kartesischer Koordinaten müssen zusätzliche Kräfte eingeführt werden (z. B. Zentrifugalkraft etc.).

Lagrangesche Formulierung: Ein Massenpunkt besitzt kinetische und potentielle Energie:

$$E_{kin}(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \tag{1.4}$$

$$\phi(x,y,z) = \text{ potentielle Energie} \tag{1.5}$$

Wir betrachten nur konservative Systeme, d. h. $\phi \neq \phi(\tau)$

Newton:

$$-\frac{\partial \phi}{\partial x} = m\ddot{x} = K_x \tag{1.6}$$

ebenso für y, z.

Definition: Lagrange-Funktion für einen Massenpunkt

$$L(x, y, z, \dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) \equiv E_{kin}(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}) - \phi(x, y, z) \tag{1.7}$$

Mit den Gleichungen (1.4) und (1.5) folgt

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{\partial E_{kin}}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$$

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -\frac{\partial \phi}{\partial x} = K_x$$

Newtons Gesetz formuliert mit Lagrange-Funktion:

$$\boxed{\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) = \frac{\partial L}{\partial x}} \tag{1.8}$$

Transformation zu beliebigen Koordinaten q_j mit $x(q_1, q_2, q_3, \ldots)$ führt, wie nachweisbar ist, zur gleichen Form wie (1.8).

$$\boxed{\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}\right) = \frac{\partial L}{\partial q_j}} \tag{1.9}$$

$q_j =$ generalisierte Koordinaten

Vorteil der <u>Lagrange-Formulierung</u>: Funktionen für die potentielle Energie ϕ eines Systems sind leichter zugänglich als Kräfte. ϕ ist unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems. Die Einführung von sog. "Scheinkräften" entfällt.
$L(q_j, \dot{q}_j)$ ist ein <u>mechanisches Potential</u> (vergleichbar mit dem thermodynamischen Potential).

Ist L für ein System bekannt, können alle anderen Größen daraus abgeleitet werden.

$$\frac{\partial L}{\partial q_j} = K_j = \dot{p}_j \leftarrow \text{ Kräfte} \tag{1.10}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} = p_j \leftarrow \text{ Impulse} \tag{1.11}$$

Transformation von $L(q_j, \dot{q}_j)$:
Ausgehend vom totalen Differential

$$dL = \sum_j \underbrace{\frac{\partial L}{\partial q_j}}_{=\dot{p}_j} dq_j + \sum_j \underbrace{\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}}_{=p_j} d\dot{q}_j$$

$$dL = \sum_j \dot{p}_j \, dq_j + \underbrace{\sum_j p_j \, d\dot{q}_j}_{*)} \tag{1.12}$$

*) eliminieren über Produktregel:

$$\begin{aligned} \sum p_j \, d\dot{q}_j &= d \sum (p_j \dot{q}_j) - \sum \dot{q}_j \, dp_j \\ dL - d \sum_j (p_j \dot{q}_j) &= \sum_j \dot{p}_j \, dq_j - \sum \dot{q}_j \, dp_j \end{aligned}$$

$$d \quad \underbrace{\left[\sum_j p_j \dot{q}_j - L \right]}_{\text{H = Hamilton-Funktion}} = -\sum \dot{p}_j \, dq_j + \sum \dot{q}_j \, dp_j \tag{1.13}$$

→ totales Differential in den Variablen q_j und p_j

$$\boxed{H(p_j, q_j) = \sum_j p_j \dot{q}_j - L} \tag{1.14}$$

Lagrange-Funktion: $L = E_{kin} - \phi \quad ; \quad j = 1, 2, 3$

$$\begin{aligned} H &= \sum_j p_j \dot{q}_j - E_{kin} + \phi(q_i) \\ E_{kin} &= \sum_j \frac{m}{2} \dot{q}_j^2 = \sum \frac{1}{2} m \dot{q}_j \dot{q}_j = \sum \frac{1}{2} p_j \dot{q}_j \end{aligned}$$

$$\boxed{H = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_j p_j \dot{q}_j}_{E_{kin}} + \phi(q_j)}$$

$$E_{kin} = \sum_j \frac{m}{2} \dot{q}_j^2 = \sum_j \frac{m}{2} \dot{q}_j^2 \frac{m}{m} = \sum_j \frac{p_j^2}{2m}$$

$$\boxed{H = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + \phi(q_j)} \tag{1.15}$$

Hamilton-Funktion = Gesamtenergie eines Systems in den Koordinaten p_j und q_j (= generalisierte Impuls- und Ortskoordinaten).

Zurück zu Gleichung (1.13): totales Differential von H

$$dH = -\sum \dot{p}_j \, dq_j + \sum \dot{q}_j \, dp_j$$

$$\boxed{\frac{\partial H}{\partial q_j} = -\dot{p}_j \quad ; \quad \frac{\partial H}{\partial p_j} = \dot{q}_j} \tag{1.16}$$

Hamiltonsche Bewegungsgleichungen, $j = 1 \cdots 3$ für ein Einteilchensystem mit der Masse m

Verallgemeinerung auf N-Teilchensystem:

$$\boxed{H = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{3} \frac{p_{ji}^2}{2m_i} + \phi(\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N)} \tag{1.17}$$

mit $\vec{r}_i = \vec{r}_i(q_{i1}, q_{i2}, q_{i3})$

bzw. Bewegungsgleichungen:

$$\boxed{\frac{\partial H}{\partial q_j} = -\dot{p}_j \quad ; \quad \frac{\partial H}{\partial p_j} = \dot{q}_j} \tag{1.18}$$

j = 1,2,3 für alle N Teilchen mit der Masse m_i $(i = 1 \ldots N)$

In der theoretischen klassischen Mechanik wird ein Vielteilchensystem über die Hamilton-Funktion beschrieben ($\rightarrow$ vollkommene Analogie zur phänomenologischen Thermodynamik $\rightarrow$ Thermodynamische Potentiale).

Kapitel 2

Quantenmechanische Grundlagen

2.1 Klassische Atomphysik

$$\text{Atommasse m} = \frac{\text{Molmasse M}}{\text{Loschmidtzahl } N_L}$$

$$N_L = 6,0225 \cdot 10^{23}\, mol^{-1} \tag{2.1}$$

Masse Wasserstoffatom: $m_H = 1,673 \cdot 10^{-24}\, g$

Größe von Atomen: $1 \cdot 10^{-8}$ cm bis $5 \cdot 10^{-8}$ cm entspricht 1 Å bis 5 Å.

$$\begin{aligned} 1\,\text{Å} &= 10^{-8}\,\text{cm} &= 10^{-10}\,\text{m} \\ 1\,\text{Å} &= 0{,}1\,\text{nm} &= 0,1 \cdot 10^{-9}\,\text{m} \end{aligned}$$

- Rutherfordsches Atommodell:
  - Elektronen kreisen um den Atomkern (wie Planeten um die Sonne)
    Zentrifugalkraft = elektrostatische Anziehung
  - Elektronen: negativ geladene Teilchen mit Elementarladung

    $$e = \frac{F}{N_L} = 1,6 \cdot 10^{-19}\, C \tag{2.2}$$

    F = Faraday-Konstante (aus Elektrolyse bekannt)
  - Atomkerne sind positiv geladen; Größe ca. 10^{-12} bis 10^{-13} cm

Schwachpunkte im Rutherfordschen Atommodell:

- Nach den Gesetzen der Elektrodynamik muß ein auf einer Kreisbahn umlaufendes Elektron Energie abstrahlen. → Elektron müßte Energie verlieren und in den Kern zurückfallen → Atom wäre nicht stabil
- Elektronen können nach Rutherford auf beliebigen Bahnen (r beliebig) umlaufen und somit Strahlung beliebiger Frequenz aussenden. In Wirklichkeit senden Atome einer chemischen Spezies immer Strahlung der genau gleichen Frequenz aus.

- Bohrsches Atommodell (1913)
  Postulate, die die Gültigkeit der klassischen Mechanik einschränken:
  - Jedes Atom besitzt eine Anzahl diskreter, stationärer Zustände, in denen Elektronen strahlungslos umlaufen.
    Elektronenbahnen sind dadurch bestimmt, daß die sog. Wirkungsintegrale ganzzahlige Vielfache des Planckschen Wirkungsquantums h sind.

$$\underbrace{\oint p_j \, dq_j}_{\text{Drehimpuls}} = n_j \, h \quad \text{mit} \quad n_j = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.3}$$

q_j, p_j: Bahn- bzw. Impulskoordinate eines Elektrons,
j = Bahn; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \, Js$

  - Das Atom ändert seine Energie durch Übergang zwischen stationären Zuständen. Dabei wird Strahlung aufgenommen oder abgegeben, gemäß

$$\varepsilon' - \varepsilon = h\nu \tag{2.4}$$

$\varepsilon', \varepsilon$ = Energiewerte der Zustände vor und nach Übergang
ν = Strahlungsfrequenz

Die Begründung der Bohrschen Postulate erfolgte erst 1926 durch Heisenberg und Schrödinger im Rahmen der Quantenmechanik.

Bohrsches Modell des H-Atoms (Zahl der Elektronen z = 1):

$$\underbrace{\text{Elektrostatische Anziehungskraft}}_{K_{el}=\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_o r^2)}} = \underbrace{\text{Zentrifugalkraft}}_{K_Z = m_e r \omega^2}$$

$$\frac{e^2}{fr^2} = m_e r \omega^2$$

r = Bahnradius, ω = Winkelgeschwindigkeit, m_e = Elektronenmasse,
$f = 4\pi\varepsilon_o = 1,11 \cdot 10^{-10} \frac{As}{Vm}$ (Influenzkonstante)

$$\rightarrow r^3 = \frac{e^2}{m_e \omega^2 f}$$

Energie des Elektrons:

$$\varepsilon = \frac{m_e}{2} w^2 - \frac{e^2}{rf}$$

$$w = r\omega \quad ; \quad w^2 = r^2\omega^2$$

$$\rightarrow \varepsilon = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{rf} \tag{2.5}$$

Bohrsche Quantelung der Energie:

$$\begin{aligned} \text{Impuls des Elektrons:} \quad & p = m_e\, w = m_e r\omega \\ \text{Ortskoordinaten:} \quad & q = r\phi \end{aligned}$$

Nach Gleichung (2.3) folgt mit $dq = r\, d\phi$

$$\oint_0 p\, dq = \int_0^{2\pi} mr^2\omega\, d\phi = 2\pi mr^2\omega = n\, h$$

$$\omega = \frac{n\, h}{2\pi mr^2}$$

mit $r^3 = \frac{e^2}{m\omega^2 f}$ folgt:

$$\text{Bahnradius:} \quad r_n = \frac{h^2\, n^2\, f}{4\pi^2 me^2} \tag{2.6}$$

mit Gleichung (2.5) folgt:

$$\text{Energie:} \quad \varepsilon_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2\, n^2\, f^2} \tag{2.7}$$

n = Hauptquantenzahl	$\rightarrow$	bestimmt r_n und ε_n
Einfügen von Ellipsenbahnen	$\rightarrow$	Drehimpulsquantenzahl
Eigenrotation des Elektrons	$\rightarrow$	Spinquantenzahl

Quantenzahlen können nur diskrete ganzzahlige (oder halbzahlige) Werte annehmen.
Die Energie eines Atoms hängt von allen Quantenzahlen ab, d. h. ein Atom besitzt diskrete Energiezustände.

Spektrum des H-Atoms:
Energiezustände eines Atoms werden im sog. Termschema dargestellt, Abb. 2.1.1. Dabei wird die Anregungsenergie anstelle der negativen Bindungsenergie aufgetragen.

$$\varepsilon_a = \varepsilon_n - \varepsilon_1$$

$n = 1$ innerste Elektronenbahn = Grundzustand; $n \rightarrow \infty \Rightarrow$ Termgrenze (Ionisierungsgrenze)

Die Änderung der Energie eines Atoms erfolgt durch Absorption oder Emission von Strahlung.

Absorption $\rightarrow$ Elektron wird auf eine Bahn $n > 1$ gebracht. Nach ca. $10^{-8}\, s$ fällt das Elektron unter Abgabe von Strahlung auf die ursprüngliche Bahn zurück. Diese Strahlungsabgabe wird bei der Spektroskopie gemessen.

Aus Gleichung (2.4) und Gleichung (2.7) folgt

$$h\nu = \varepsilon' - \varepsilon = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2\, f^2}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \tag{2.8}$$

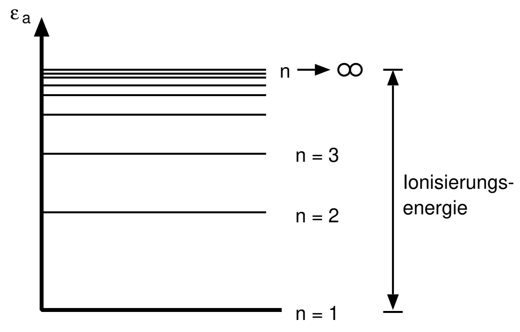


Abbildung 2.1.1: Energiezustände des H-Atoms

Für Werte n, n' von 1 bis ∞ erhält man eine diskrete Folge von Frequenzen, die mit großer Genauigkeit den tatsächlich beobachteten Spektrallinien des H-Atoms entsprechen.

Sichtbarer Spektralbereich: 400 - 800 nm

2.2 Quantenmechanische Atomtheorie

Anstoß für die Quantenmechanik war der in Experimenten beobachtete Dualismus Welle - Korpuskel:
Man kann Lichtwellen über die Energie eine Masse zuordnen.
"Lichtteilchen" sind Photonen (= Quanten).

Abgestrahlte Energie eines Elektrons beim Übergang zwischen zwei Bahnen:

$$\varepsilon = h\nu = m_\nu c^2 = \quad \text{Photonenenergie}$$

mit m_ν = Masse eines Photons, c = Lichtgeschwindigkeit

$$c = \lambda\nu$$

mit λ = Wellenlänge des Lichtes

$$\text{Impuls:} \quad p = m_\nu c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \tag{2.9}$$

De Broglie (1924):
Verallgemeinerung von Gleichung (2.9) auf beliebige Teilchen der Masse m, die sich mit der Geschwindigkeit w bewegen.

$$\begin{aligned} \varepsilon = mw^2 &= h\nu \\ mw &= \frac{h\nu}{w} \\ \lambda\nu &= w \end{aligned}$$

$$\text{Impuls:} \quad p = mw = \frac{h}{\lambda} \tag{2.10}$$

$\lambda =$ Wellenlänge der Materiewellen

$$\lambda = \frac{h}{mw} \tag{2.11}$$

Die wesentliche These von De Broglie besteht also darin, daß man jedem mit der Geschwindigkeit w fliegenden Teilchen eine Wellenlänge λ zuordnen kann.

Schrödinger 1926: Übertragung der Wellengleichung des Lichtes auf Materiewellen. Für die stationäre, d. h. zeitunabhängige Ausbreitung von Licht in homogenem Medium gilt mit

$$\Delta\psi \equiv \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = \quad \text{Laplace-Operator}$$

$$\boxed{\Delta\psi + k^2\psi = 0} \tag{2.12}$$

ψ ist eine Komponente der elektrischen/magnetischen Feldstärke, also eine das Licht charakterisierende Größe.

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Wellenzahl} \tag{2.13}$$

Mit Einsetzen von Gleichung (2.11) für λ folgt:

$$k = \frac{2\pi mw}{h}$$

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2 m^2 w^2}{h^2}\psi = 0 \tag{2.14}$$

Unter der Annahme, daß keine relativistischen Effekte ($w \ll c$) auftreten, kann man schreiben:

$$\frac{1}{2}mw^2 = \varepsilon - \phi$$

mit $\varepsilon =$ Gesamtenergie des Teilchens, $\phi =$ potentielle Energie

Im Prinzip gilt $\varepsilon =$ H (= Hamilton-Funktion eines Teilchens)

$$\rightarrow w^2 = 2(\varepsilon - \phi)\frac{1}{m} \tag{2.15}$$

Einsetzen von (2.15) in (2.14) ergibt:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m^2(\varepsilon - \phi)}{mh^2}\psi = 0$$

$$\boxed{\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + (\varepsilon - \phi)\psi = 0} \tag{2.16}$$

stationäre Schrödinger Gleichung

Die stationäre Schrödinger-Gleichung ist eine homogene Differentialgleichung zweiter Ordnung. Sie beschreibt Eigenschaften atomarer Systeme in stationären Zuständen.
Mechanisches Analogon: stehende elastische Wellen einer schwingenden Saite. Die Randbedingungen für ψ führen auf ein sog. Eigenwertproblem, d. h. die Lösungen sind Eigenfunktionen von ψ, die sich nur für bestimmte diskrete Werte von ε lösen lassen ($\rightarrow \psi_n, \varepsilon_n$).
Somit hat Schrödinger den physikalischen Tatbestand der Energiequantelung mathematisch durch ein Eigenwertproblem abgebildet.
ψ ist in der Quantenmechanik eine Wahrscheinlichkeitsfunktion ohne anschauliche Bedeutung (i. a. eine komplexe Funktion).
In der Schwingungslehre ist ψ die Amplitude der Schwingung. Diese kann positiv oder negativ sein. In der Quantenmechanik hat nur der Betrag von $\mid \psi \mid$ bzw. $\mid \psi^2 \mid$ eine Bedeutung:

$$\mid \psi \mid^2 = \psi\psi^*$$

ψ^* = zu ψ konjugiert komplexe Funktion

$W\,dV = \mid \psi^2 \mid \, dV$ = Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen im Volumenelement dV am Ort x anzutreffen ist.

$$\boxed{\int_V \mid \psi \mid^2 \, dV = 1} \tag{2.17}$$

In der Physik benutzt man gerne die sog. Operatorschreibweise der Schrödinger-Gleichung.

Umformen von (2.16):

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi - \phi\psi = -\varepsilon\psi$$

bzw.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + \phi\psi = \varepsilon\psi$$

Definition Hamilton-Operator $= \tilde{H}$:

$$\tilde{H} = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \phi$$

Damit lautet die Schrödinger-Gleichung:

$$\boxed{\tilde{H}\,\psi = \varepsilon\psi}$$

2.3 Anwendungen der Quantenmechanik

2.3.1 Translationsbewegung eines Teilchens in einem Volumen V

Eindimensionale Betrachtung $0 < x < X$.
Außerhalb dieses Bereichs ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $= 0 \rightarrow \psi = 0$ und zwischen $0 < x < X$ gilt $\phi = 0$.

$$\frac{d^2\psi_x}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\varepsilon_x\psi_x = 0$$

$$\text{Randbedingungen:} \quad \begin{array}{ll} x = 0 & \psi(0) = 0 \\ x = X & \psi(X) = 0 \end{array}$$

Lösung: $\psi_x = c_1 \sin\omega x + c_2 \cos\omega x$ mit $\omega^2 = \frac{8\pi^2 m\varepsilon_x}{h^2}$

Aus den Randbedingungen folgt $c_2 = 0$ und $c_1 \sin\omega X = 0$
$c_1 = 0 \rightarrow$ Triviallösung scheidet aus

$$\rightarrow sin\omega X = 0$$

$$X\sqrt{\frac{8\pi^2 m\varepsilon_x}{h^2}} = n_x\pi$$

mit $n_x =$ Vielfaches von π

$$\rightarrow \text{Gesamtenergie} \quad \boxed{\varepsilon_{n_x} = \frac{h^2}{8mX^2}n_x^2} \quad n_x = 1, 2, \ldots \tag{2.18}$$

Fazit: Nach der Qantenmechanik sind nur diskrete Energiewerte möglich, die durch die <u>Translationsquantenzahl</u> festgelegt sind.

Berechnung der Wellenfunktion: $\psi_{n_x} = c_1 \sin\omega x$

$$\int_0^X |\,\psi\,|^2 \; dx = 1 = c_1^2 \int_0^X \sin^2\omega x \, dx = 1$$

$$c_1^2 \left[\frac{1}{2}x - \frac{1}{4\omega} \sin 2\omega x \right]_o^X = 1$$

$$c_1^2 \left[\frac{1}{2}X - \underbrace{\frac{1}{4\omega} \sin 2\omega X}_{=0,\ \text{da gilt } \sin \omega x = 0} \right] = 1$$

$$\rightarrow c_1 = \sqrt{\frac{2}{X}}$$

$$\boxed{\psi_{n_x} = \sqrt{\frac{2}{X}} \sin \frac{n_x \pi x}{X}}$$

Physikalische Deutung: stehende Wellen

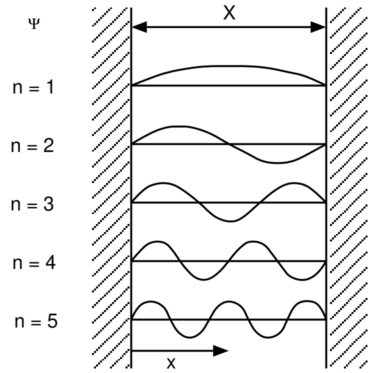


Abbildung 2.3.1: Eigenfunktionen von ψ für Quantenzahlen

Verallgemeinerung auf drei Dimensionen:

$$\varepsilon_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{X^2} + \frac{n_y^2}{Y^2} + \frac{n_z^2}{Z^2} \right)$$

Mit $X = Y = Z = V^{1/3}$ gilt allgemein für die Energie der Translationsbewegung eines Teilchens:

$$\boxed{\varepsilon_{\text{trans}} = \varepsilon_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \right)} \tag{2.19}$$

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \ldots$$

<u>Wichtiger Hinweis:</u>
Ein bestimmter Energiewert $\varepsilon_{n_x,n_y,n_z}$ kann durch mehrere Quantenzustände realisiert werden.

Zum Beispiel liefern $(n_x = 1, n_y = 2, n_z = 3)$ und $(n_x = 2, n_y = 1, n_z = 3)$ den gleichen Wert $\varepsilon_{n_x,n_y,n_z}$ aber verschiedene Wellenfunktionen $\rightarrow$ Entartung eines Energieniveaus

Beispiel: Ne bei 300K in $V = 1\,dm^3$

$$\varepsilon_{n_x} = \frac{h^2}{8mX^2}n_x^2 = \underbrace{\frac{1}{2}kT}_{\text{Vorgriff}}$$

h	=	$6,6 \cdot 10^{-34}$ Nms
X	=	$0,1$ m
m	=	$\frac{20}{6\cdot 10^{26}}$ kg
k	=	$1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K (Boltzmann-Konstante)

$$\rightarrow \boxed{n_x \approx 3,6 \cdot 10^9} \;!$$

$$\left(\frac{\Delta\varepsilon_T}{\varepsilon_T}\right)_{n_x \rightarrow n_x+1} \approx 3 \cdot 10^{-10}$$

Damit wird deutlich, daß die Energie bei der Translationsbewegung im Prinzip gequantelt ist, de facto aber eine kontinuierliche Energieverteilung vorliegt. Dies gilt aber nur für die Translation!

2.3.2 Bewegung und Energiezustände von Molekülen

Ein Molekül besteht aus mehreren Atomen.
Neben der Translation existieren weitere Bewegungsfreiheitsgrade:

- Rotation
- Schwingungen
- Bewegung der Elektronen und Atomkerne

Ein Molekül ist ein System aus K Teilchen.

$$\begin{array}{lcl} \psi(x_i, y_i, z_i) & ; & i = 1 \cdots K \\ \phi(x_i, y_i, z_i) & & \end{array}$$

Die Schrödinger-Gleichung für ein Molekül (K-Teilchensystem) lautet:

$$\sum_{i=1}^{K} \frac{1}{m_i}\Delta_i\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(\varepsilon - \phi)\psi = 0$$

Δ_i bezieht sich auf die Koordinaten des Teilchens i

Annahme: Translation und sog. innere Bewegungen erfolgen unabhängig voneinander und beeinflussen sich nicht gegenseitig. Dies gilt für Gase bei nicht allzu hohen Dichten.

Ein Molekül ist dann beschreibbar durch:

- Translation des Schwerpunktes
- Bewegungen der Atome relativ zum Schwerpunkt des Moleküls

Die Energie des Moleküls läßt sich somit aufspalten:

$$\varepsilon = \varepsilon_{trans} + \varepsilon_{int}$$

Indizes: trans = Translation; int = interne Freiheitsgrade

Dadurch ist die Schrödingergleichung separierbar in eine Translationsgleichung und eine Gleichung für interne Bewegungen:

In den meisten Fällen gilt nun, daß die Energien ε der internen Freiheitsgrade unabhängig voneinander sind.

$$\rightarrow \varepsilon = \varepsilon_t rans + \varepsilon_{int} = \varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_e + \varepsilon_K \tag{2.20}$$

Indizes: trans = Translation; rot = Rotation; vib = Schwingung; e = Elektronenanregung; K = Kernenergie

Die Schrödinger-Gleichung ist dann für einzelne Freiheitsgrade lösbar. Elektronenanregung und Kernzustände sind für die statistische Thermodynamik irrelevant. Im Folgenden sollen daher nur

- der starre Rotator (ε_{rot}) und
- der harmonische Oszillator (ε_{vib})

betrachtet werden.

a) Der harmonische Oszillator

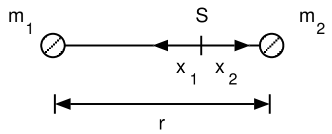


Abbildung 2.3.2: Harmonischer Oszillator

Relativkoordinate: $r = x_1 - x_2$
Auslenkung der Teilchen aus ihrer Ruhelage: $x = r - r_0$

Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{d^2\psi_{vib}}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_r}{h^2}(\varepsilon_{vib} - \phi)\psi_{vib} = 0 \tag{2.21}$$

$m_r = \frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)}$	reduzierte Masse
$K = -cx$	Federkraft
$\phi = -\int\limits_0^x K\,dx = +\frac{1}{2}cx^2$	potentielle Energie
$\varepsilon = \frac{1}{2}m_r\dot{x}^2$	kinetische Energie

Ein harmonischer Oszillator ist somit äquivalent einem in einem Potentialfeld schwingenden Teilchen mit der Masse m_r.
In der klassischen Mechanik gilt hierfür die Differentialgleichung:

$$m_r\ddot{x} + cx = 0$$

$$x = c_1 \sin(2\pi\nu_0\tau) + c_2\cos(2\pi\nu_0\tau)$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{c}{m_r}} \quad \text{Eigenfrequenz}$$

$$c = 4\pi^2\nu_0^2 m_r \quad \text{Federkonstante}$$

Damit ergibt sich für Gleichung (2.21):

$$\frac{d^2\psi_{vib}}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_r}{h^2}(\varepsilon_{vib} - 2\pi^2\nu_0^2 m_r x^2)\psi_{vib} = 0$$

Die Lösung dieser Dgl. erfolgt über die Kombination eines Exponential- und Reihenansatzes. Dieser führt auf sog. Hermitesche Polynome.
Diese entsprechen den Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators. Für die Energiewerte des harmonischen Oszillators ergibt sich:

$$\boxed{\varepsilon_{vib} = h\nu_0\left(n + \frac{1}{2}\right)} \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{2.22}$$

$$\nu_0 = \text{Eigenfrequenz}$$

Hinweis: Das einfache Modell des harmonischen Oszillators bedeutet, daß das Spektrum des betrachteten Oszillators nur eine Frequenz, nämlich die Eigenfrequenz ν_0 enthält, da die Abstände zwischen den Energieniveaus gleich bleiben .
Bei Schwingungen realer Moleküle werden dagegen die Abstände $\Delta\varepsilon$ zwischen den Energieniveaus kleiner mit wachsenden Quantenzahlen, d. h. mit wachsenden Energiewerten. Für $n \to \infty$ dissoziiert das Molekül, d. h. aus dem Oszillator werden zwei getrennte Teilchen.

Bei praktischen Berechnungen führt man deshalb oft sog. Anharmonizitätskorrekturen ein (siehe später).

Bemerkenswert ist weiterhin: Für $n = 0$ ist $\varepsilon \neq 0$, d. h. der quantenmechanische Oszillator besitzt eine Nullpunktsenergie!

b) Der starre Rotator (starre Rotation = Hantelmodell)

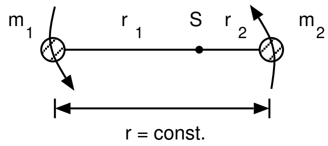


Abbildung 2.3.3: Starrer Rotator

$m_2 r_2 = m_1 r_1$ (Schwerpunkt)

Es erfolgt keine Rotation um die Hantelachse, da m_1, m_2 Massenpunkte sind.

Potentielle Energie: $\phi = 0$

Trägheitsmoment: $I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$

Schrödinger-Gleichung in Kugelkoordinaten Θ, ϕ, r:

$$\sin\Theta \frac{\partial}{\partial\Theta}\left(\sin\Theta \frac{\partial\psi_r}{\partial\Theta}\right) + \frac{\partial^2\psi_r}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 I\varepsilon_r}{h^2}\sin^2\Theta\psi_r = 0 \tag{2.23}$$

Lösung durch Produktansatz:

$$\psi_{rot}(l,m) = Ce^{i\,m\,\phi}P_l^m$$

$$e^{i\,m\,\phi}P_l^m = \text{Kugelflächenfkt.}$$

$$m, l \rightarrow \text{ganzzahlige Werte}$$

$$l = 0, 1, 2, \ldots$$

$$\underbrace{m = -l, -(l-1)\cdots -1, 0, 1\cdots l}_{2l+1\ \text{Werte}}$$

$$\boxed{\varepsilon_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1)} \tag{2.24}$$

Die Energie eines starren Drehkörpers ist gequantelt und hängt nur von der Drehimpulsquantenzahl l ab.

Jedoch sind jedem Wert l $2l+1$ Werte für m zugeordnet. Es liegt also eine Entartung der Energiezustände vor.

Entartungsgrad: $g_{rot} = 2l+1$

Physikalische Bedeutung: Richtungsquantelung des Drehimpulses, d. h. der Drehimpulsvektor kann nur diskrete Richtungen haben. Der Drehimpuls ist somit wie die Energie gequantelt.
Zu jedem Wert l gehört also ein Drehimpulsvektor bestimmter Länge, der (2l+1) verschiedene Orientierungen im Raum besitzt.

Zusammenfassung:
Die Bewegung der Moleküle/Atome bzw. deren Energie ist gequantelt.
Die Energiestufen hängen ab von:

- Teilcheneigenschaften: m, I, ν_0
- Gefäßabmessungen: V (Translation)
- Quantenzahlen: n_x, n_y, n_z, n, l,etc.

Größenordnungen der Energiestufen:

Elektronenanregung (Ionisierung)	$\approx$	$10\,eV$ (H_2-Atome)
Schwingung	$\approx$	$10^{-2} - 10^{-1}\,eV$
Rotation	$\approx$	$10^{-3} - 10^{-1}\,eV$
Translation	$\approx$	$10^{-10}\,eV$

Kapitel 3

Grundlagen der statistischen Mechanik

Wir betrachten ausschließlich die statistische Mechanik des Gleichgewichtszustandes.

3.1 Grundlegende Postulate

Die in der statistischen Thermodynamik behandelten Systeme sind Systeme, die aus homogenen Phasen bestehen.
Im Folgenden werden praktisch nur einphasige Systeme betrachtet (Gase, Flüssigkeiten, Kristalle).

In einem so definierten System befinden sich N Teilchen, die in Wechselwirkung zueinander stehen. Man spricht in diesem Fall von einem Makrosystem.
Ein aus mehreren Atomen bestehendes Molekül würde man als Mikrosystem bezeichnen.

Ein Makrosystem, bei dem aber alle N Teilchen in gegenseitiger Wechselwirkung stehen, ist im Sinne der klassischen Mechanik aber auch als "Makromolekül" aus N Einzelteilchen interpretierbar.

Der quantenmechanische Zustand des Makrosystems ist im Prinzip bestimmt, wenn alle Eigenfunktionen bekannt sind. Eine Wellenfunktion ψ für 10^{25} Teilchen ist aber praktisch nicht lösbar!
Daher müssen statistische Methoden zur Überwindung der unlösbaren mathematischen Probleme angewendet werden.

Grundsätzlich gilt:

- Quantenzustände des Makrosystems sind existent. Die Zahl ist astronomisch hoch.
- In einem bestimmten thermodynamischen Zustand existieren eine enorme Zahl möglicher Quantenzustände, die mit den Werten E,V,N vereinbar sind (E = Gesamtenergie des Systems, V = Volumen)

Prinzip der statistischen Mechanik: Mittelwertbildung über alle möglichen Quantenzustände.

Unterschied zwischen Mikrozustand und Makrozustand eines Systems am Beispiel des Druckes p, Abb. 3.1.1:

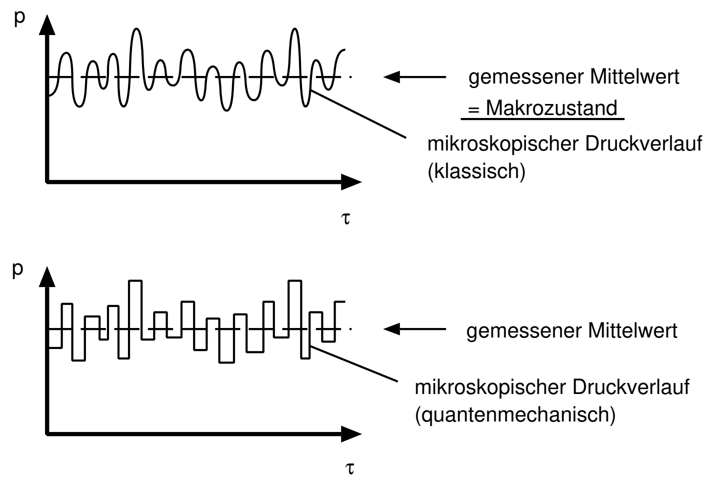


Abbildung 3.1.1: Mikrozustand - Makrozustand

Ein bestimmter Makrozustand eines Systems (N,E,V) kann durch eine astronomisch hohe Zahl möglicher Mikrozustände realisiert werden!

Man führt nun den Begriff der Gesamtheit ein. Eine Gesamtheit (Ensemble) ist eine (gedachte) Menge sehr vieler Systeme im gleichen Makrozustand.

Zum Beispiel:

I	$E, V, N = const.$	adiabates System
II	$V, N, T = const.$	geschlossenes isothermes System
III	$V, T, \mu_i = const.$	offenes System im Kontakt mit Stoff- und Wärmereservoir

I Mikrokanonische Gesamtheit
II kanonische Gesamtheit
III großkanonische Gesamtheit

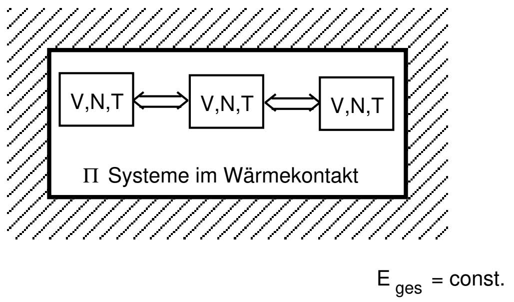


Abbildung 3.1.2: Gesamtheit

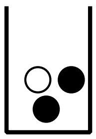
Grundpostulate der statistischen Mechanik:
Jedes einzelne System durchläuft in einer Zeit τ Mikrozustände, die den Makrozustand bestimmen. Gemessene makroskopische Größen sind zeitliche Mittelwerte von Schwankungsgrößen, z. B. von der Energie E.

1.Postulat:
Zeitmittelwert einer Größe X = Scharmittelwert über π Systeme der betrachteten Gesamtheit (Ergodenhypothese)
Hintergrund: Durch die Ergodenhypothese wird die Zeit eliminiert.

2.Postulat:
In der insgesamt mikrokanonischen Gesamtheit (E_{ges} = const.) haben alle möglichen Quantenzustände der Gesamtheit gleiche a priori-Wahrscheinlichkeit

Beispiel für Unterschied Zeitmittel und Scharmittel

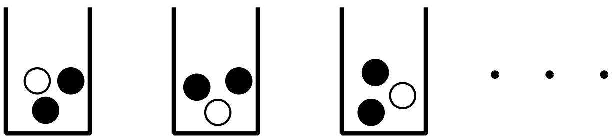
a) Drei Kugeln in einem Kasten



Wir entnehmen blind eine Kugel, prüfen die Farbe und legen sie wieder zurück. Der Vorgang wird 1000 mal wiederholt.
Ergebnis:

$$\frac{\text{gezogene weiße Kugeln}}{\text{gezogene schwarze Kugeln}} = \frac{1}{2}$$

b) 1000 gleiche Kästen



Wir entnehmen aus jedem Kasten nur eine Kugel.
Ergebnis:

$$\frac{\text{gezogene weiße Kugeln}}{\text{gezogene schwarze Kugeln}} = \frac{1}{2}$$

$$\rightarrow \text{Zeitmittel} = \text{Scharmittel}$$

3.2 Die kanonische Gesamtheit

Π_K Systeme befinden sich in thermischem Kontakt mit einem großen Wärmebad, Abb. 3.2.1.

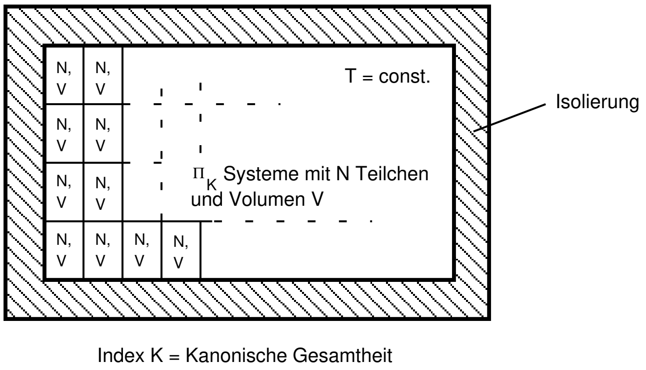


Abbildung 3.2.1: Kanonische Gesamtheit (K)

Ziel: Berechnung des Gesamtheitsmittelwertes einer Zustandsgröße,
z. B. $< U >$ eines Systems $\{N, V\}$.
Frage: Verteilung der Systemenergie U_K über einzelne Quantenzustände: Wieviele Möglichkeiten gibt es, die Systemenergie über die möglichen Quantenzustände zu verteilen bzw. durch wieviele Mikrozustände kann ein Makrozustand realisiert werden?

Dabei gilt:

- Zahl der möglichen Quantenzustände eines Einzelsystems (N,V) = Zahl der möglichen Quantenzustände der Gesamtheit (alle Systeme der Gesamtheit sind gleich).

- Die Gesamtheit ist ein abgeschlossenes System. Der konstante Makrozustand der kanonischen Gesamtheit ist durch folgende Größen festgelegt:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Volumen:} & V_K = \Pi_K\ V \\ \text{Teilchenzahl:} & \Pi_K\ N \\ \text{Gesamtenergie:} & U_K\end{array}\right\} = const. \tag{3.1}$$

  Hierzu gehören sehr viele Mikrozustände bzw. Quantenzustände.

- Die möglichen Quantenzustände eines Systems der Gesamtheit werden durch die Energieeigenwerte E_i charakterisiert.
  Die Quantenzustände i und die zugeordneten Energieeigenwerte E_i eines Systems sind im Prinzip mit der Schrödinger-Gleichung berechenbar:

$$E_i = E_i(V, N, \text{Molekülparameter, WW-Parameter}) \tag{3.2}$$

Beachte: $\underbrace{E_i}_{\text{System}} \neq \underbrace{\varepsilon_i}_{\text{Einzelmolekül}}$

Annahme: Die Quantenzustände mit den Energiewerten E_i liegen fest, d.h. ein Wertesatz $E_1, E_2, E_3, \ldots$ sei bekannt.
Jedes System der kanonischen Gesamtheit befindet sich in einem dieser Zustände, deren Anzahl unvorstellbar groß ist, und die Zahl Π_K bei weitem überschreitet.

- Es existieren spezielle Verteilungen n $(n_1, n_2, \ldots)$ der Systeme der kanonischen Gesamtheit über die möglichen Quantenzustände mit den zugeordneten Werten E_i ,z.B.

  n_1 Systeme mit E_1
  n_2 Systeme mit E_2 usw.

  Eine Verteilung n$(n_1, n_2, \ldots)$ bestimmt somit einen Quantenzustand der kanonischen Gesamtheit. Es sind allerdings viele Verteilungen n und damit Quantenzustände denkbar.

- Alle möglichen Verteilungen müssen folgende Randbedingungen erfüllen:

$$\boxed{\sum_i n_i(n) = \pi_K} \tag{3.3}$$

$$\boxed{\sum_i n_i(n)\, E_i = U_K} \tag{3.4}$$

  Die Gleichungen (3.3) und (3.4) sind grundlegend für die folgenden Berechnungen zur Verteilung der Systemenergie über die möglichen Quantenzustände.

Beispiel für eine spezielle Verteilung $n(n_i)$:

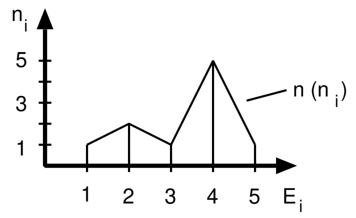


Abbildung 3.2.2: Beispiel für eine Verteilung $n(n_i)$ mit $\Pi_K = \sum_i n_i = 10$

Für eine spezielle Verteilung n existieren verschiedene Mikrozustände der Gesamtheit, z. B.

System Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mikrozust. 1	E_1	E_2	E_2	E_3	E_4	E_4	E_4	E_4	E_4	E_5
Mikrozust. 2	E_2	E_1	E_2	E_3	E_4	E_4	E_4	E_4	E_4	E_5

usw.

d. h. die Verteilung n kann durch verschiedene Konfigurationen (= Anordnungen der Systeme) realisiert werden.

Die Gesamtheit besteht aus π_K Elementen, von denen $n_1, n_2, n_3, \ldots$ Elemente nicht unterscheidbar sind, da sich diese im gleichen Quantenzustand E_i befinden. Wieviele Konfigurationen einer Gesamtheit sind möglich, um eine spezielle Verteilung n zu realisieren?

Die Frage führt uns auf die in Kap. 1.1 b) behandelte kombinatorische Aufgabe der Permutation von π_K Elementen, von denen $n_1, n_2, \ldots$ nicht unterscheidbar sind.

$$\Omega(n) = \frac{\pi_K!}{\prod\limits_i n_i(n)!} \tag{3.5}$$

$\Omega(n)$ = statistisches Gewicht der Verteilung n
= Anzahl der kombinatorischen Realisierungsmöglichkeiten einer Verteilung n der Systeme der kanonischen Gesamtheit auf ihre Energieeigenwerte = Zahl von Zuständen der kanonischen Gesamtheit in der Verteilung n

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich bei einer gegebenen Verteilung n ein System der Gesamtheit im Quantenzustand i mit E_i befindet, ist

$$(P_i)_n = \frac{n_i(n)}{\pi_K} = \frac{\text{Anzahl der Systeme mit } E_i \text{ bei der Verteilung n}}{\text{Gesamtzahl der Systeme}} \tag{3.6}$$

$(P_i)_n$ ist nur auf eine spezielle Verteilung n bezogen.

Es existieren aber sehr viele mögliche Verteilungen n, die mit den Gl. (3.3) und (3.4) kompatibel sind.

P_i = Wahrscheinlichkeit des Quantenzustandes i über alle möglichen Verteilungen = Wahrscheinlichkeit des Quantenzustandes i in der kanonischen Gesamtheit.

$$P_i = \sum (P_i)_n \cdot P_n$$

P_n ist die Wahrscheinlichkeit der Verteilung n. Zur Berechnung von P_n benutzen wir das zweite Postulat der stat. Thermodynamik:
Die kanonische Gesamtheit ist insgesamt ein isoliertes System. Es haben alle Quantenzustände

die gleiche a priori Wahrscheinlichkeit.
Somit ist P_n proportional dem statistischen Gewicht von $n(n_i)$.

$$P_n \sim \Omega(n)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Verteilung n auftritt ist direkt proportional Ω, also der Anzahl der kombinatorischen Realisierungsmöglichkeiten.
Eine Wahrscheinlichkeit P ist immer eine auf 1 normierte Größe. Es folgt:

$$P_n = \frac{\Omega(n)}{\sum\limits_n \Omega(n)} \tag{3.7}$$

Wenn eine Verteilung in besonders vielfältiger Weise realisiert werden kann, also Ω groß ist, tritt sie auch entsprechend wahrscheinlich auf. Somit kann P_i aus den vorstehenden Gleichungen berechnet werden.

$$P_i = \frac{\sum\limits_n (P_i)_n \, \Omega(n)}{\sum\limits_n \Omega(n)} = \frac{\sum\limits_n n_i(n) \, \Omega(n)}{\pi_K \sum\limits_n \Omega(n)} \tag{3.8}$$

Da gilt:
$\pi_K \to \infty$, kann die Methode des maximalen Terms angewandt werden (siehe 1.3). Die Summen in Gl. (3.8) sind durch den maximalen Term zu ersetzen, da die wahrscheinlichste Verteilung n^* stark überwiegt.
Damit ergibt sich:

$$P_i = \frac{1}{\pi_K} \frac{\Omega(n^*) \, n_i(n^*)}{\Omega(n^*)} = \frac{n_i(n^*)}{\pi_K} \tag{3.9}$$

Das Ziel besteht nun darin, $n_i(n^*)$ zu finden, d. h. den Wert $n_i(n)$ zu berechnen ,für den $\Omega(n)$ maximal wird.

Unter den Nebenbedingungen (NB)

$$\begin{aligned} \sum n_i(n) &= \pi_K \\ \sum n_i(n) \, E_i &= U_K \end{aligned}$$

kann man den Extremwert mit NB gemäß Kap. 1.4 berechnen.

Hierzu wird zunächst Gleichung (3.5) umgeformt:

$$\ln \Omega(n) = \ln \pi_K! - \sum \ln(n_i!) \tag{3.10}$$

Mit Hilfe der Stirlingschen Formel gemäß Kap. 1.2 ($\ln x! = x \ln x - x$) ergibt sich:

$$\ln \Omega(n) = \pi_K \ln \pi_K - \pi_K - \sum_i (n_i \ln n_i) + \underbrace{\sum_i n_i}_{\pi_K}$$

$$\ln \Omega(n) = \pi_K \ln \pi_K - \sum n_i \ln n_i \tag{3.11}$$

Methode der Lagrange-Multiplikatoren:

$$\ln \Omega(n) = f(n_i)$$

NB 1: $\Phi_1(n_i) = \pi_K - \sum n_i = 0$

NB 2: $\Phi_2(n_i, E_i) = U_K - \sum n_i E_i = 0$

$$G = \pi_K \ln \pi_K - \sum n_i \ln n_i + \alpha(\pi_K - \sum n_i) + \beta(U_K - \sum n_i E_i)$$

$\alpha, \beta =$ Lagrange-Multiplikatoren

$$G_{n_i} = 0$$

$$-\ln n_i - n_i \frac{1}{n_i} - \alpha - \beta E_i = 0$$

Da $\ln n_i \gg 1$ folgt:

$$\boxed{\ln n_i + \alpha + \beta E_i = 0} \quad \text{für} \quad n_i = n_i(n^*) \tag{3.12}$$

$$n_i(n^*) = e^{(-\alpha - \beta E_i)} \tag{3.13}$$

Mit 1. NB

$$\sum n_i = \pi_K = \sum_i e^{(-\alpha - \beta E_i)}$$

folgt:

$$e^{-\alpha} = \frac{\pi_K}{\sum e^{-\beta E_i}} \tag{3.14}$$

$$n_i(n^*) = \frac{\pi_K e^{-\beta E_i}}{\sum\limits_i e^{-\beta E_i}} \tag{3.15}$$

$$P_i = \frac{n_i(n^*)}{\pi_K} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum\limits_i e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \tag{3.16}$$

Q = kanonische Zustandssumme

$$\boxed{Q = \sum_i e^{-\beta E_i(V,N)}} \tag{3.17}$$

$E_i(V,N)$ = Energie eines Systems der Gesamtheit im i-ten Quantenzustand
$\sum\limits_i$ = Summation über alle Quantenzustände

Unter Berücksichtigung der g_j-fachen Entartung eines Energieniveaus (g_j = Zahl der Quantenzustände mit dem gleichen Wert E_j) gilt auch:

$$\boxed{Q = \sum_j g_j \, e^{-\beta E_j(V,N)}} \tag{3.18}$$

$\sum_j$ = Summation über alle Energieniveaus

Die 2. NB ergibt mit Gl. (3.9)

$$P_i = \frac{n_i(n^*)}{\pi_K}$$

für die mittlere innere Energie U eines Systems (mit (3.16))

$$U = U_K/\pi_K$$

$$U = \sum_i P_i \, E_i = \frac{\sum E_i e^{-\beta E_i}}{\sum e^{-\beta E_i}} \tag{3.19}$$

Fazit:
Aus der Statistik ergeben sich zwei ein System charakterisierende Schlüsselgrößen:

- E_i Energieeigenwert des i-ten Quantenzustandes
- P_i Wahrscheinlichkeit des i-ten Quantenzustandes

3.3 Thermodynamische Funktionen und kanonische Gesamtheit

Aus Gl. (3.19) folgt mit den Definitionen der Zustandssumme

$$U = \frac{1}{Q} \sum E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

und somit

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{V,N} \tag{3.20}$$

Die innere Energie U ist eine Funktion der beiden Schlüsselgrößen der statistischen Thermodynamik P_i und E_i:

$$U(E_i, P_i) = \sum_i P_i E_i \quad \text{aus (3.19)}$$

Das totale Differential dieser Funktion lautet:

$$dU = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial P_i}\right)_{E_i} dP_i + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial E_i}\right)_{P_i} dE_i$$

Vergleich mit (3.19) ergibt:

$$dU = \sum_i E_i \, dP_i + \sum_i P_i \, dE_i \tag{3.21}$$

Aus Gl. (3.16) $P_i = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i}$ folgt durch Logarithmieren:

$$E_i = -\frac{1}{\beta}(\ln P_i + \ln Q) \tag{3.22}$$

Nach den Gesetzen der Quantenmechanik sind die Energieeigenwerte durch Vorgabe von N und V festgelegt bzw. bei einem Gemisch aus K Komponenten durch alle Größen N_α $(\alpha = 1 \cdots K)$. Energieeigenwerte eines K Komponentengemisches: $E_i(V, N_\alpha)$

$$dE_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_{N_\alpha} dV + \sum_\alpha \left(\frac{\partial E_i}{\partial N_\alpha}\right)_{V,N_{j\neq\alpha}} dN_\alpha \tag{3.23}$$

Insgesamt folgt für das totale Differential von U aus (3.21) mit (3.22) und (3.23):

$$dU = -\frac{1}{\beta}\sum_i (\ln P_i + \ln Q)\, dP_i + \sum_i P_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_{N_\alpha} dV + \sum_i P_i \sum_\alpha \left(\frac{\partial E_i}{\partial N_\alpha}\right)_{V,N_{j\neq\alpha}} dN_\alpha$$

Weiterhin gilt:

$$\sum (\ln P_i + \ln Q)\, dP_i = \sum \ln P_i \, dP_i + \ln Q \sum dP_i$$

Mit $\sum P_i = 1$ bzw. $\sum dP_i = 0$, sowie $\sum \ln P_i \, dP_i = d\sum(P_i \ln P_i)$ folgt somit das totale Differential von U als Funktion der Variablen $[\sum P_i \ln P_i], V$ und N_α:

$$\boxed{dU = -\frac{1}{\beta} d \sum_i (P_i \ln P_i) + \sum_i P_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_{N_\alpha} dV + \sum_\alpha \left[\sum_i P_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial N_\alpha}\right)_{V,N_{j\neq\alpha}}\right] dN_\alpha} \tag{3.24}$$

Aus der phänomenologischen Thermodynamik ist die Gibbssche Fundamentalgleichung bekannt:

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum_{\alpha} \mu_\alpha\,dN_\alpha \tag{3.25}$$

Koeffizientenvergleich liefert:

$$-p = \sum_i P_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_{N_\alpha} \tag{3.26}$$

Mit Gleichung (3.16) $P_i = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i}$ folgt:

$$-p = \frac{1}{Q} \sum_i \left[e^{-\beta E_i} \left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_{N_\alpha} \right] \tag{3.27}$$

Es gilt:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{\beta,N_\alpha} &= \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_{\beta,N_\alpha} = \frac{1}{Q}\left(\frac{\partial \sum_i e^{-\beta E_i}}{\partial V}\right)_{\beta,N_\alpha} \\
\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{\beta,N_\alpha} &= -\beta \frac{1}{Q} \sum_i \left[\left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_{N_\alpha} e^{-\beta E_i} \right]
\end{aligned}$$

Vergleich mit (3.27) ergibt:

$$\boxed{p = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{\beta,N_\alpha}} \tag{3.28}$$

Gleichung (3.28) liefert somit einen Zusammenhang zwischen Druck und Zustandssumme.

Wir fahren fort mit dem Koeffizientenvergleich von (3.24):

$$T\,dS = -\frac{1}{\beta}\,d\Big(\sum P_i \ln P_i\Big)$$

S hat die Dimension [Energie/Temperatur], P_i ist dimensionlos. Wir führen daher einen Faktor k ein:

$$dS = -k\,d\Big(\sum_i P_i \ln P_i\Big) \tag{3.29}$$

Der gesamte Term muß sich zu $T\,dS$ ergänzen. Also folgt:

$$\boxed{T = \frac{1}{k\beta}} \tag{3.30}$$

k ist eine universelle Konstante.
Vermutung: k = Boltzmann-Konstante (Beweis später!)

$$S = -k \sum P_i \ln P_i + C$$

Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik sagt, daß die Entropie für perfekte Kristalle am absoluten Nullpunkt verschwindet.

$$\lim_{T \to O} S = 0$$

Der perfekte Kristall bei $T \to O$ stellt den Zustand niedrigster Energie dar :

$$\lim P_1 = 1 \quad \text{bei} \quad P_2, P_3 \cdots = 0$$

$$\to C = 0$$

Unter Anwendung des 3. Hauptsatzes folgt somit:

$$\boxed{S = -k \sum P_i \ln P_i} \tag{3.31}$$

Logarithmieren von Gleichung (3.16) ergibt:

$$\ln P_i = -\beta E_i - \ln Q$$

Mit

$$P_i \ln P_i = -P_i \beta E_i - P_i \ln Q$$

bzw.

$$\sum P_i \ln P_i = -\underbrace{\beta}_{1/kT} \underbrace{\sum P_i E_i}_{U} - \ln Q \underbrace{\sum P_i}_{1}$$

ergibt sich eine Gleichung, die es erlaubt, die Entropie direkt aus der Zustandssumme Q zu berechnen.

$$\boxed{S = \frac{U}{T} + k \ln Q} \tag{3.32}$$

bzw. mit $\beta = \frac{1}{kT}$ und $d\beta = -\frac{1}{kT^2}\, dT$ folgt aus (3.20):

$$\boxed{U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N_\alpha, V}} \tag{3.33}$$

und

$$\boxed{S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N_\alpha}} \tag{3.34}$$

Das chemische Potential folgt ebenso aus dem Koeffizientenvergleich der Gl. (3.24) und (3.25):

$$\begin{aligned} \mu_\alpha &= \sum_i P_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial N_\alpha} \right)_{V,Nj\neq\alpha} \\ \mu_\alpha &= \sum_i \underbrace{\left(\frac{1}{Q} e^{-\beta E_i} \right)}_{=P_i} \left(\frac{\partial E_i}{\partial N_\alpha} \right)_{V,Nj\neq\alpha} \end{aligned} \tag{3.35}$$

$$\boxed{\mu_\alpha = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_\alpha} \right)_{T,V,N_{j\neq\alpha}}} \tag{3.36}$$

Abschließend soll noch eine Funktion für die freie Energie F abgeleitet werden:

$$F = U - TS \tag{3.37}$$

$$F = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N_\alpha} - kT \ln Q - kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N_\alpha}$$

$$\boxed{F = -kT \ln Q} \tag{3.38}$$

3.4 Die große kanonische Gesamtheit

= Gesamtheit von offenen Systemen, die mit umgebenden Systemen Materie und Wärme austauschen können.
Fluktuierende Größen: E_j, N
Konstante Größen im Einzelsystem: $\mu_1, \ldots, \mu_k, V$

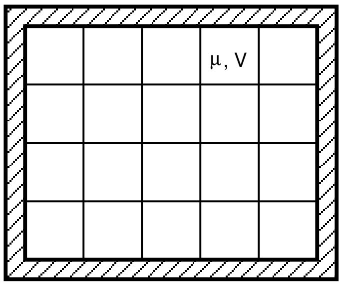


Abbildung 3.4.1: Großkanonische Gesamtheit (GK) aus π_{GK} Systemen

Zur Vereinfachung der folgenden Herleitung betrachten wir zunächst Systeme mit nur einer Komponente (μ, N). Die Übertragung auf K Komponenten erfolgt später.

Der Quantenzustand der Gesamtheit liegt fest, wenn N und $E_j(N, V)$ bekannt sind.
Es bedeuten:

$i \equiv N$ = Anzahl der Teilchen im System
j = Energiezustand eines Einzelsystems.

$n_{i\,j}$ = Zahl der Systeme mit i Teilchen im j-ten Quantenzustand mit der Energie $E_{i\,j}$
Beispiel für n_{ij}:

n_{11}	$\rightarrow$	Zahl der Systeme mit 1 Teilchen im Energiezustand 1
n_{21}	$\rightarrow$	Zahl der Systeme mit 2 Teilchen im Energiezustand 1
n_{31}	$\rightarrow$	Zahl der Systeme mit 3 Teilchen im Energiezustand 1
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
n_{12}	$\rightarrow$	Zahl der Systeme mit 1 Teilchen im Energiezustand 2
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
	usw.	

Die Wahrscheinlichkeit, ein System mit der Molekülzahl i im Energiezustand "ij" anzutreffen bei einer bestimmten Verteilung n beträgt:

$$P_{ij}(n) = \frac{n_{ij}(n)}{\pi_{GK}} \tag{3.39}$$

Nebenbedingungen:

$$\sum_i \sum_j n_{ij} \quad = \quad \pi_{GK} \tag{3.40}$$

$$\sum_i \sum_j n_{ij} E_{ij} = U_{GK} \tag{3.41}$$

$$\sum_i \sum_j n_{ij} i = N_{GK} \tag{3.42}$$

$N_{GK} =$ Gesamtzahl der Teilchen in der großkanonischen Gesamtheit

Die Ableitung erfolgt analog zur kanonischen Gesamtheit (Kap. 3.2).
Die Methode des maximalen Terms liefert:

$$P_{ij}(n^*) = \frac{n_{ij}(n^*)}{\pi_{GK}} \tag{3.43}$$

Statistisches Gewicht einer Verteilung n:

$$\Omega_{GK}(n) = \frac{\pi_{GK}!}{\prod_i \prod_j n_{ij}!} \tag{3.44}$$

Maximierung der Funktion:

$$\ln \Omega_{GK}(n) = \ln(\pi_{GK})! - \sum_i \sum_j \ln(n_{ij})! \tag{3.45}$$

Unter Beachtung der Nebenbedingungen (Gl. (3.40) - Gl. (3.42)) ergibt sich mit der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren α, β, γ die wahrscheinlichste Verteilung n^*:

$$n_{ij}(n^*) = e^{-\alpha}\, e^{-\beta E_{ij}}\, e^{-\gamma \cdot i} \tag{3.46}$$

Einsetzen der Nebenbedingungen ergibt:

$$P_{ij} = \frac{n_{ij}(n^*)}{\pi_{GK}} = \frac{e^{-\beta E_{ij}}\, e^{-\gamma \cdot i}}{\Xi} \tag{3.47}$$

mit:

$$\boxed{\Xi = \sum_i \sum_j e^{-\beta E_{ij}}\, e^{-\gamma \cdot i}} \tag{3.48}$$

$=$ <u>großkanonische Zustandssumme</u>

Analog zur kanonischen Zustandssumme kann man schreiben:

$$T = \frac{1}{\beta k} \quad ; \quad \mu = -\gamma k T$$

Damit folgt mit $i \equiv N$

$$\Xi = \sum_i \sum_j e^{-E_{ij}/kT} \, e^{i\mu/kT} = \sum_N e^{N\mu/kT} \sum_j e^{-E_j(N,V)/kT}$$

$$\boxed{\Xi = \sum_{N=0}^{N_{GK}} Q_N \, e^{N\mu/kT}} \tag{3.49}$$

mit $Q_N = \sum_j e^{-E_j(N,V)/kT}$ = kanonische Zustandssumme eines Systems aus N Teilchen.

Die großkanonische Zustandssumme läßt sich somit als eine Ansammlung von kanonischen Gesamtheiten mit der Teilchenzahl N interpretieren. Dies sei im folgenden Beispiel erläutert:

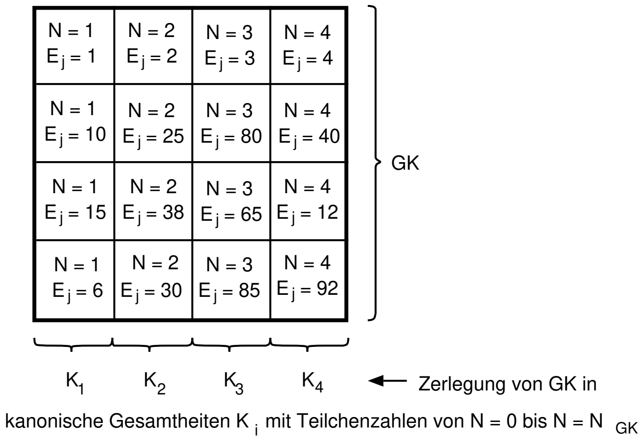


Abbildung 3.4.2: Großkanonische Gesamtheit (GK) als Ansammlung kanonischer Gesamtheiten (K)

Es lassen sich folgende thermodynamische Funktionen ableiten:

$$\boxed{S = \frac{1}{T}(U - N\mu) + k \, \ln \Xi} \tag{3.50}$$

$$\boxed{B(T, V, \mu) = -kT \, \ln \Xi(T, V, \mu)} \tag{3.51}$$

$$B = -pV \quad = \text{großkanonisches Potential} \tag{3.52}$$

$$\boxed{p = \frac{kT}{V} \ln \Xi} \tag{3.53}$$

Anmerkung: $B = G - F$

Für Gemische aus K Komponenten gilt:

$$\Xi = \sum_{N_\alpha} \sum_{N_\beta} \cdots \sum_i e^{N_\alpha \mu_\alpha / kT} \, e^{N_\beta \mu_\beta / kT} \cdots e^{-E_i/kT} \tag{3.54}$$

3.5 Die halbklassische Schreibweise und das Konfigurationsintegral

In der Quantenmechanik wird der Systemzustand durch diskrete Energieeigenwerte E_i beschrieben. Die vollständige Information über ein System steckt in der Zustandssumme $Q = \sum_i e^{-E_i/kT}$, bei der die Summation über alle Quantenzustände erfolgt.
In der klassischen statistischen Mechanik wird dagegen der Mikrozustand eines Systems durch kontinuierliche Orts- und Impulskoordinaten aller N Teilchen beschrieben.
Die Gesamtheit aller 6N-Koordinaten, d. h. den 6N-dimensionalen Raum bezeichnet man als Molekülphasenraum Γ.
Anstelle der Energieeigenwerte E_i tritt nun die (kontinuierliche) Hamiltonfunktion.

H(Γ)	=	Gesamtenergie des N-Teilchen-Systems
	=	kinetische Energie + pot. Energie aufgrund von WW zwischen den Teilchen

Es gilt:

$$H = \sum_1^N \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i} + \phi(\vec{r}_i)$$

mit p_i = Impulskoordinaten, $\vec{r}_i$ = Ortskoordinaten

$$d\Gamma = d\vec{r}\, d\vec{p}$$

Die Postulate der klassischen statistischen Mechanik sind vollkommen analog zur Quantenmechanik:

- Eine makroskopische Zustandsgröße X ist eine Schwankungsgröße

$$X = \int_\Gamma P(\Gamma)\, X(\Gamma)\, d\Gamma \tag{3.55}$$

mit $P(\Gamma)$ = Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes

Γ symbolisiert einen Mikrozustand des Makrosystems. Das Makrosystem wird durch sehr viele Mikrozustände realisiert.

- Jeder Mikrozustand mit gleicher Hamilton-Funktion (also Gesamtenergie) ist gleich wahrscheinlich.

$$P(\Gamma_1) = P(\Gamma_2) \text{ , wenn gilt: } \quad H(\Gamma_1) = H(\Gamma_2) \tag{3.56}$$

Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Mikrozustandes ist analog zu Gl. (3.16):

$$P(\Gamma)\,d\Gamma = \frac{e^{-H(\Gamma)/kT}\,d\Gamma}{\int\limits_\Gamma e^{-H(\Gamma)/kT}\,d\Gamma} \tag{3.57}$$

$\int\limits_\Gamma e^{-H(\Gamma)/kT}\,d\Gamma$ ist das Phasenintegral und entspricht bei quantenmechanischer Betrachtung der Zustandssumme.

Für hohe Quantenzahlen $(E_{i+1} - E_i)/kT \to 0$ (u. a. für hohe Temperaturen) gehen die Gesetze der Quantenmechanik asymptotisch in die der klassischen Mechanik über. Also muß gelten:

$$Q = C \int\limits_\Gamma e^{-H(\Gamma)/kT}\,d\Gamma \tag{3.58}$$

mit

$$C = \lim_{i\to\infty} \frac{\sum\limits_i e^{-E_i/kT}}{\int\limits_\Gamma e^{-H(\Gamma)/kT}\,d\Gamma}$$

$C \neq 1$, weil

- In der Quantenmechanik Nicht-Unterscheidbarkeit gleichartiger Moleküle besteht. E_i berücksichtigt jeden Zustand nur einmal. In der klassischen Herleitung wird bei N identischen Teilchen jeder Beitrag $N!$-mal gezählt, anstatt nur einmal.
- Die Heisenbergsche Unschärferelation gilt:

$$\Delta p\,\Delta r = h$$

Orts- und Impulskoordinaten eines Moleküls sind in Zellen der Größe h aufzuteilen.

$$d\Gamma = h^f \text{ für ein Molekül}$$

$$\begin{aligned} \text{f} &= \text{Anzahl der Freiheitsgrade pro Molekül} \\ &= \text{Anzahl der Impuls-Orts-Koordinatenpaare} \end{aligned}$$

Daraus folgt, daß das klassische Ergebnis durch $N! \cdot h^{Nf}$ zu dividieren ist, und somit $C = \frac{1}{N! \cdot h^{Nf}}$ gesetzt werden muß.

$$\boxed{Q = \frac{1}{N!\,h^{Nf}} \int\limits_\Gamma e^{-H/kT}\,d\Gamma} \tag{3.59}$$

Dies ist die halbklassische Schreibweise der kanonischen Zustandssumme.

Wir nehmen nun an, daß die Hamiltonfunktion separierbar ist:

$$H = H_{trans.,kin.} + H_{int} + \phi$$

$\phi =$ Potentielle Energie der gesamten intermolekularen WW

Diese Separation ist dann möglich, wenn die inneren Molekülbewegungen die Translation nicht beeinträchtigen.

Die kanonische Zustandssumme schreibt sich damit:

$$Q = Q_{kin.}^{trans.} \cdot Q_{int} \cdot Z \cdot \frac{1}{N!} \tag{3.60}$$

mit

$$Q_{kin}^{trans} = \frac{1}{n^{N\,f\,trans}} \int\limits_{\vec{p}} e^{-H-trans,kin}$$

$$\boxed{Z = \int\limits_{\vec{r}} e^{-\phi/kT}\, d\vec{r}} \tag{3.61}$$

Z = Konfigurationsintegral

<u>Fazit:</u> Q läßt sich nach Einzelbeträgen faktorisieren. Z enthält eine intermolekulare Energiefunktion, die durch Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestimmt wird.

$$Q = \frac{1}{N!} Q^{ideal} Z \tag{3.62}$$

Kapitel 4

Thermodynamische Funktionen des idealen Gases

4.1 Die kanonische Zustandssumme für das ideale Gas

Allgemein ist

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT}$$

$i =$ Quantenzustände des Makrosystems aus N Molekülen

Ein ideales Gas ist ein System aus voneinander unabhängigen Molekülen ohne zwischenmolekulare WW und ohne Eigenvolumen.
Die Energie im Quantenzustand i setzt sich somit additiv aus den Energien der Moleküle j zusammen. Wir betrachten zunächst ein ideales Gas mit <u>unterscheidbaren</u> Molekülen $a, b, c, d, \ldots$ ($\varepsilon =$ Energieeigenwerte eines Moleküls):

$$\begin{array}{ccl}
E_1 & = & \varepsilon_{a1} + \varepsilon_{b1} + \varepsilon_{c1} + \cdots + \varepsilon_{N1} \\
E_2 & = & \varepsilon_{a2} + \varepsilon_{b1} + \cdots + \varepsilon_{N1} \\
E_3 & = & \varepsilon_{a1} + \varepsilon_{b2} + \cdots + \varepsilon_{N1} \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
\underset{\substack{\text{Quantenzustände} \\ \text{des Systems}}}{\sum_i} e^{-E_i/kT} & = & e^{-[\varepsilon_{a1}+\varepsilon_{b1}+\cdots]/kT} + e^{-[\varepsilon_{a2}+\varepsilon_{b1}+\cdots]/kT} + \cdots
\end{array}$$

Umrechnung und Umsortieren ergibt (siehe nachfolgendes Beispiel):

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT} = \prod_{s=1}^{N} \sum_i e^{-\varepsilon_{si}/kT} \tag{4.1}$$

für <u>unterscheidbare</u> Moleküle.

Definition: Molekül-Zustandssumme

$$\boxed{q_s = \sum_i e^{-\varepsilon_{si}/kT}} \tag{4.2}$$

Zustandssumme für ein Molekül s; Summation über i Quantenzustände

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT} = \prod_1^N q_s \tag{4.3}$$

Die Moleküle a, b, c eines idealen Gases sind aber nicht unterscheidbar. Somit werden $N!$ Permutationen,d. h. Realisierungsmöglichkeiten eines Quantenzustandes zuviel gezählt
(vgl. Kap. 1. 1 : Permutation von N Elementen). Die Zustandssumme für nicht unterscheidbare Teilchen ist somit durch den Faktor $1/N!$ zu korrigieren.

$$\boxed{Q = \frac{1}{N!} q^N} \tag{4.4}$$

wobei

$$\boxed{q = \underbrace{\sum_i}_{\text{Quantenzustände}} e^{-\varepsilon_i/kT}} \tag{4.5}$$

kanonische Zustandssumme des idealen Gasmoleküls

oder mit Entartungsgrad g_j

$$\boxed{q = \underbrace{\sum_j}_{\text{Energieniveaus}} g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} \tag{4.6}$$

Für Gemische gilt:

$$Q = \frac{1}{N_\alpha!\, N_\beta! \ldots N_K!} q_\alpha^{N_\alpha} q_\beta^{N_\beta} \cdots q_K^{N_K} \tag{4.7}$$

Hinweis : Bei allen folgenden Betrachtungen wird vorausgesetzt, daß die Zahl der möglichen Quantenzustände eines Moleküls wesentlich größer ist als die Zahl der Moleküle N, so daß sich keines der Moleküle in exakt dem gleichen Quantenzustand befindet (Grundannahme der korrigierten Boltzmann-Statistik). Dies ist nicht zu verwechseln mit den Energieniveaus ε_i. Es

gibt selbstverständlich viele Moleküle im gleichen Energieniveau ε_i. Diese Energieniveaus sind aber sehr stark entartet !
Diese Grundannahme der klassischen Boltzmann-Statistik gilt bei ausreichend hohen Temperaturen (> 20 K).
Ausserhalb dieses Bereiches bzw. für Teilchen mit stark begrenzter Zahl möglicher Quantenzustände gelten die Quantenstatistiken (Fermi-Dirac-bzw. Bose-Einstein-Statistik), die im Rahmen dieser Vorlesung nicht behandelt werden.
Im folgenden Beispiel wird nachgewiesen, daß ein Umsortieren der Energieterme und damit die Schreibweise von Gleichung (4.1) korrekt sind.

Beispiel: 3 Moleküle (a,b,c) mit je zwei Quantenniveaus

$$\begin{aligned}
E_1 &= a_1 + b_1 + c_1 \\
E_2 &= a_2 + b_1 + c_1 \\
E_3 &= a_1 + b_2 + c_1 \\
E_4 &= a_2 + b_2 + c_1 \\
E_5 &= a_2 + b_1 + c_2 \\
E_6 &= a_1 + b_1 + c_2 \\
E_7 &= a_1 + b_2 + c_2 \\
E_8 &= a_2 + b_2 + c_2 \\
\sum e^{-E_i/kT} &= e^{-[a_1+b_1+c_1]/kT} + e^{-[\cdots]/kT}
\end{aligned}$$

Abk.: $e^{-a_1/kT} = A_1$ etc.

$$\begin{aligned}
\sum e^{-E_i/kT} &= A_1B_1C_1 + A_2B_1C_1 + A_1B_2C_1 + A_2B_2C_1 + A_2B_1C_2 \\
&\quad + A_1B_1C_2 + A_1B_2C_2 + A_2B_2C_2 \\
&= (A_1 + A_2)B_1C_1 + (A_1 + A_2)B_2C_1 + (A_1 + A_2)B_1C_2 + (A_1 + A_2)B_2C_2 \\
&= (A_1 + A_2)[B_1C_1 + B_2C_1 + B_1C_2 + B_2C_2] \\
&= (A_1 + A_2)(B_1 + B_2)(C_1 + C_2)
\end{aligned}$$

Gleiches gilt für N Moleküle.

4.2 Aufspaltung der Molekülzustandssumme

Moleküle sind im allgemeinen durch 3n Paare von Lage- und Impulskoordinaten gekennzeichnet (n = Zahl der Atome im Molekül). Man spricht von 3n-Freiheitsgraden.

Beispiel: zweiatomiges Molekül

3n = 6 Koordinaten ≡ Freiheitsgrade

- 3 Translationsfreiheitsgrade des Schwerpunktes
- 2 Rotationsbewegungen

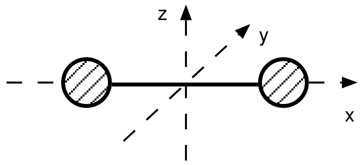


Abbildung 4.2.1: Zweiatomiges Molekül

- 1 Schwingung der Atome gegeneinander

Generell haben nichtlineare, drei- und mehratomige Moleküle $3n - 6$ Freiheitsgrade für innere Molekülbewegungen, da

- 3 Translations- und
- 3 Rotationsfreiheitsgrade um 3 Achsen

abzuziehen sind.

Grundannahme zur Berechnung der Zustandssumme eines idealen Gases:

Unabhängigkeit der Translation von anderen Molekülbewegungsarten

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i,tr} + \varepsilon_{i,int}$$

mit Index i,int = Innere Freiheitsgrade incl. Rotation

$$Q = \frac{1}{N!} \left[\sum_i e^{-(\varepsilon_{i,tr} + \varepsilon_{i,int})/kT} \right]^N$$

Wir spalten im Folgenden von den Energieeigenwerten ε die Nullpunktsbeiträge ab.

$$\boxed{Q = \frac{1}{N!} \, q_{trans}^N \, q_{int}^N \, e^{-N\varepsilon_0/kT}} \tag{4.8}$$

Vereinbarung:

$$\boxed{U_0 = N\varepsilon_0} \tag{4.9}$$

Nullpunktsenergie

Im Weiteren soll bei Einzelbeträgen zu q_{int} ε_0 abgezogen werden.

$$F = -kT \ln Q = kT \ln N! + U_0 - NkT \ln q_{trans} - NkT \ln q_{int}$$

$$F - U_0 = [kT \ln N! - NkT \ln q_{trans}] + [-NkT \ln q_{int}]$$

$$\boxed{F - U_0 = F_{trans} + F_{int}} \tag{4.10}$$

Man erkennt aus Gleichung (4.10), daß prinzipiell auch thermodynamische Funktionen in Beiträge der Translation und der Inneren Bewegung zerlegbar sind.

Gemäß Kap.2 ist nur die Translationsbewegung vom Volumen abhängig.
Es folgt aus Gl. (3.28) mit Gl. (3.30)

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

Da alle Faktoren von Gl. (4.8) außer q_{trans} keine Funktionen des Volumens sind, folgt:

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial V} \right)_{T} \tag{4.11}$$

Fazit: Für ein ideales Gas ist die thermische Zustandsgleichung $p(V,T)$ unabhängig vom Molekülaufbau!

Eine weitere wesentliche Vereinfachung ergibt sich dann, wenn man die Unabhängigkeit der inneren Molekülbewegungsarten voneinander voraussetzt.

$$\varepsilon_{int} = \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{el} + (\varepsilon_{Kern} + \ldots) + \varepsilon_{Korr} \tag{4.12}$$

ε_{Korr} = Korrekturterm zur Berücksichtigung der WW zwischen Rotations- und Schwingungsfreiheitsgraden.

Hieraus folgt:

$$q_{int} = q_{rot} \cdot q_{vib} \cdot q_{el} \cdot q_{Korr} \cdots \tag{4.13}$$

4.3 Die thermische Zustandsgleichung idealer Gase und translatorische kalorische Zustandsgrößen

Wir benutzen nun die Ergebnisse der Quantentheorie (Kap. 2) und koppeln diese mit den statistischen Gleichungen. Mit Gl. (2.19) folgt:

$$q_{trans} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\frac{h^2}{8mkT} V^{-2/3} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} \tag{4.14}$$

Die einzelnen Energieniveaus der Translation liegen sehr eng beieinander. Man kann daher die Summen durch Integrale ersetzen.

$$q_{trans} = \int\limits_{n_x=0}^{\infty} \int\limits_{n_y=0}^{\infty} \int\limits_{n_z=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT} V^{-2/3} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} \, dn_x \, dn_y \, dn_z$$

$$q_{trans} = \left[\int_{n_x=0}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT}V^{-2/3}n_x^2}\, dn_x \right]^3$$

Mit $\int_0^\infty e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$ (siehe Tabellenwerke der Mathematik) ergibt sich:

$$q_{trans} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\pi 8mkTV^{\frac{2}{3}}}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^3 = \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{3}} \right]^3$$

$$\boxed{q_{trans} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V} \qquad (4.15)$$

Die Nullpunktsenergie $n_x, n_y, n_z = 1$ ist sehr klein und bleibt unberücksichtigt.

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \left[\ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + \ln V \right]}{\partial V} \right)_T$$

$$\boxed{p = \frac{NkT}{V}} \qquad (4.16)$$

Dies ist die Gleichung des idealen Gases. Somit ist nachträglich Gl. (3.30) $\beta = \frac{1}{kT}$ gerechtfertigt!

$$\boxed{N_L k = \mathbf{R}} \qquad (4.17)$$

mit $\mathbf{R}$ = universelle Gaskonstante, N_L = Loschmidt-Zahl

$$p\overline{V} = \mathbf{R}T \qquad (4.18)$$

mit $n = \frac{N}{N_L}$ und $\frac{V}{n} = \overline{V}$,

bzw. :

$$p = \frac{NkT}{v} \cdot \frac{N_L}{N_L} = n\frac{RT}{V}$$

mit n = Molzahl

Weitere thermodynamische Funktionen der Translation :

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{trans}}{\partial T} \right)$$

$$U = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V\right\}\right] = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{3}{2}\ln T\right]$$

$$\boxed{U_{trans} = \frac{3}{2}NkT} \tag{4.19}$$

mit $N_L = \mathbf{R}$ und $\frac{N}{N_L} = n$ folgt

$$\overline{U}_{trans} = \frac{3}{2}\mathbf{R}T$$

bzw.

$$\boxed{C_{V,trans} = \frac{3}{2}Nk} \tag{4.20}$$

$$\overline{C}_{V,trans} = \frac{3}{2}\mathbf{R}$$

Ebenso folgen Funktionen für Gemische aus

$$Q = \frac{1}{N_\alpha!\, N_\beta! \ldots} q_\alpha^{N_\alpha}\, q_\beta^{N_\beta} \ldots$$

Beispielsweise:

$$p = \sum_\alpha \frac{N_\alpha kT}{V} = \sum_\alpha p_\alpha \tag{4.21}$$

Gesetz von Dalton

4.4 Beiträge der inneren Freiheitsgrade zu den thermodynamischen Zustandsgrößen

4.4.1 Beitrag der Elektronenenergie

$$q_{el} = \underbrace{\sum_j}_{\text{Energieniveaus}} g_{el,j} e^{-\varepsilon_{el,j}/kT} \tag{4.22}$$

Die Verteilungsfunktion einatomiger Moleküle ist nur durch Elektronenanregung bestimmt.
Die Energieeigenwerte ε_{el} erhält man aus spektroskopischen Daten.

Definition:

$$\boxed{\Theta_{el,j} = \frac{\varepsilon_{el,j}}{k}} \tag{4.23}$$

charakteristische Temperatur des j-ten Elektronenanregungszustandes

Grundsätzlich sind ε_{el}, g_{el} bzw. Θ_{el} aus der Schrödinger-Gleichung berechenbar. Allgemeine Lösungen für mehratomige Moleküle sind nicht bekannt.
Der Beitrag der Elektronenenergie spielt nur bei sehr hohen Temperaturen eine Rolle.

Beispiel: Argon-Atom, 4000K

$$j = 0: \quad g_{el,0} = 1, \quad \varepsilon_{j,0} = 0 \quad \text{(Grundzustand nicht entartet)}$$

$$\begin{aligned}
\Theta_{el,1} &= \frac{\varepsilon_{el,1}}{k} = 134\,017\,K \\
\frac{\Theta_{el,1}}{4000K} &= 33,5
\end{aligned}$$

$$q_{el} = 1 + 2,8 \cdot 10^{-15} + \cdots \rightarrow q_{el} \approx 1$$

Elektronenanregung ist also selbst bei 4000 K irrelevant.

4.4.2 Äußere Rotation

$$q_{rot} = \sum_i e^{-\varepsilon_{rot,i}/kT} \tag{4.24}$$

a) Lineare Moleküle (vgl. Kap. 2, Gl. (2.24))
   Für ein einfaches lineares Molekül (Hantel) gilt:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{rot,j} &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1)\,; \quad j = 0, 1, 2, \ldots \\
g_{rot,j} &= 2j + 1
\end{aligned}$$

$$I = \sum_j m_j r_j^2$$

$$\boxed{q_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\Theta_{rot}}{T}}} \tag{4.25}$$

mit

$$\boxed{\Theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}} \tag{4.26}$$

charakteristische Rotationstemperatur

Grenzwert: $j = 0; \quad T \to 0 \;\Rightarrow\; q_{rot} = 1$

Normalerweise ist $T \gg \Theta_{rot}$, so daß die Summe durch ein Integral ersetzt werden kann.

$$q_{rot} = \int\limits_0^\infty (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\Theta_{rot}}{T}}\, dj = \int\limits_0^\infty e^{-j(j+1)\frac{\Theta_{rot}}{T}}\, d(j(j+1))$$

$q_{rot} = \frac{T}{\Theta_{rot}}$ für unsymmetrische Moleküle.

Allgemeine Lösung:
Es ist die Nichtunterscheidbarkeit der Molekülorientierungen zu berücksichtigen. Wenn beide Atome eines Hantelmoleküls gleich sind, ergibt eine Vertauschung keinen neuen Quantenzustand (Aufrechterhaltung der Symmetrieeigenschaft der Wellenfunktion).

Einführung der Symmetriezahl σ_r:

$$\boxed{q_{rot} = \frac{T}{\Theta_{rot}} \frac{1}{\sigma_r}} \tag{4.27}$$

$\sigma_r = 1 \quad \rightarrow \quad$ unsymmetrische Moleküle wie NO
$\sigma_r = 2 \quad \rightarrow \quad$ symmetrische lineare Moleküle wie $\mathrm{N_2}, \mathrm{CO_2}$ etc.

Aus Gl. (3.33) folgt

$$U_{rot} = NkT^2 \frac{\partial \ln q_{rot}}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial \ln T}{\partial T} = NkT$$

$$C_{V,rot} = Nk \text{ (lineares Molekül)} \tag{4.28}$$

b) Nichtlineare Moleküle

Die kinetische Energie eines starren Rotators wird in der Mechanik durch Hauptträgheitsmomente ausgedrückt: I_A, I_B, I_C.

Für $T \gg \Theta_{rot}$ kann die Summe durch ein Integral ersetzt werden. Integration mit Kugelkoordinaten ergibt dann :

$$\boxed{q_{rot} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_r} \left(\frac{T}{\Theta_{rot,A}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T}{\Theta_{rot,B}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T}{\Theta_{rot,C}}\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{4.29}$$

mit

$$\boxed{\Theta_{rot,i} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_i k}} \tag{4.30}$$

charakteristische Rotationstemperaturen der Hauptträgheitsachsen

$$\boxed{q_{rot} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_r} \left(\frac{T^3}{\Theta_{rot,A}\,\Theta_{rot,B}\,\Theta_{rot,C}}\right)^{\frac{1}{2}}} \tag{4.31}$$

allgemeine Zustandssumme der Rotation

Allgemeine Definition der Symmetriezahl σ_r :

σ_r gibt die Zahl der Möglichkeiten an, ein Molekül durch Drehung um 2π in ein und denselben Zustand zu versetzen, wenn man gleichartige Atome als nicht unterscheidbar betrachtet.

Es ist dabei über alle Symmetrieachsen des Moleküls zu addieren.

$$\begin{aligned} \rightarrow U_{rot} &= \frac{3}{2}NkT \\ C_{v,rot} &= \frac{3}{2}Nk \end{aligned} \tag{4.32}$$

$$\boxed{\overline{C}_{v,rot} = \frac{3}{2}\mathbf{R}} \tag{4.33}$$

Die Gleichungen (4.32) und (4.33) gelten nur für $T \gg \Theta_{rot} = (\Theta_{rot,A}\,\Theta_{rot,B}\,\Theta_{rot,C})^{\frac{1}{3}}$, d. h. dann, wenn die Rotationsfreiheitsgrade voll angeregt sind. Bei tiefen Temperaturen muß eine direkte Aufsummierung vorgenommen werden, damit gemäß Gl. (4.25) gilt:

$$C_{v,rot} \rightarrow 0 \quad \text{bei} \quad T \rightarrow 0 \tag{4.34}$$

Bei tiefen Temperaturen wächst der Abstand der Energieniveaus!

4.4.3 Beitrag der Schwingungsfreiheitsgrade

a) Zweiatomige Moleküle
Der Verlauf der potentiellen Energie eines Oszillators ist in Abb. 4.4.1 dargestellt.

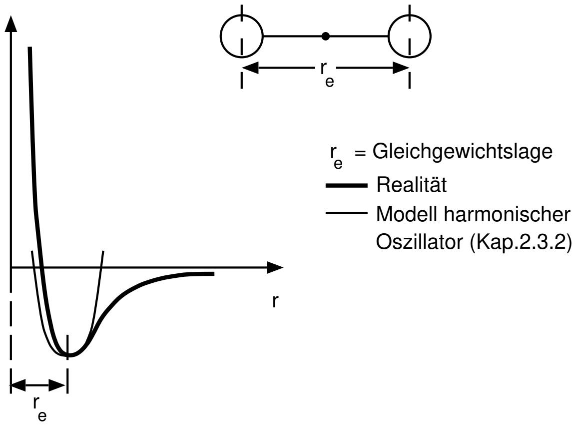


Abbildung 4.4.1: Verlauf der intramolekularen potentiellen Energie

Linearer harmonischer Oszillator (Gl. (2.22)):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{vib} &= h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad ; n = 0, 1, 2, \ldots \\ g_{vib} &= 1 \quad \text{(keine Entartung)} \\ q_{vib} &= \sum_i e^{-\varepsilon_{vib,i}/kT} \end{aligned}$$

Die Quantenzahl $n = 0$ entspricht der Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}h\nu_0$. Sie ist in der Nullenergie U_0 enthalten (siehe Gl. (4.9)). Somit gilt:

$$q_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu_0/kT} \tag{4.35}$$

Die Energieniveaus liegen bei Schwingungen zu weit auseinander, so daß die Summe nicht durch ein Integral ersetzbar ist.

Gl. (4.35) ist eine geometrische Reihe entsprechend $1 + x + x^2 + x^3 + \cdots$:

$$q_{vib} = 1 + e^{-h\nu_0/kT} + \left(e^{-h\nu_0/kT}\right)^2 + \cdots$$

Für $x < 1$ gilt gemäß den Handbüchern der Mathematik die Summenformel $(1 - x)^{-1}$.

$$\boxed{q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{vib}/T}}} \tag{4.36}$$

mit

$$\boxed{\Theta_{vib} = \frac{h\nu_0}{k}} \tag{4.37}$$

charakteristische Eigenschwingungstemperatur

Die Frequenz ν_0 erhält man aus spektroskopischen Daten.
Nur die ersten Summanden liefern nennenswerte Beiträge zu q_{vib}.

b) Mehratomige Moleküle
Es erfolgt eine Reduktion des Schwingungszustandes mehratomiger Moleküle auf sog. unabhängige Normalschwingungen, die durch Grundfrequenzen ν_0 charakterisiert sind. Die Zahl der charakteristischen Eigenschwingungen entspricht der Zahl der Freiheitsgrade.

- $(3n-5)$ für lineare n-atomige Moleküle (nur zwei Rotationsfreiheitsgrade relevant)
- $(3n-6)$ für nichtlineare Moleküle

Unter Beachtung der Nullpunktsdefinition folgt für die i-te Eigenschwingung gemäß (4.36):

$$\boxed{q_{vib,i} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{vib,i}/T}}} \tag{4.38}$$

mit $\Theta_{vib,i}$ = charakteristische Temperatur der i-ten Eigenschwingung.

Somit ist:

$$q_{vib} = \prod^{3n-5} q_{vib,i} \quad \text{bzw.} \quad q_{vib} = \prod^{3n-6} q_{vib,i} \tag{4.39}$$

$$\boxed{q_{vib} = \prod_i^{3n-6} \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{vib,i}/T}}} \tag{4.40}$$

Gl. (4.39) und (4.40) gelten für harmonische Oszillatoren!

Thermodynamische Funktionen am Beispiel von C_v:

$$\boxed{\overline{C}_{v,vib,i} = \mathbf{R}\left(\frac{\Theta_{vib,i}}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_{vib,i}/T}}{\left(e^{\Theta_{vib,i}/T} - 1\right)^2}} \tag{4.41}$$

$\overline{C}_{v,vib,i}/\mathbf{R} =$ Planck-Einstein-Funktion

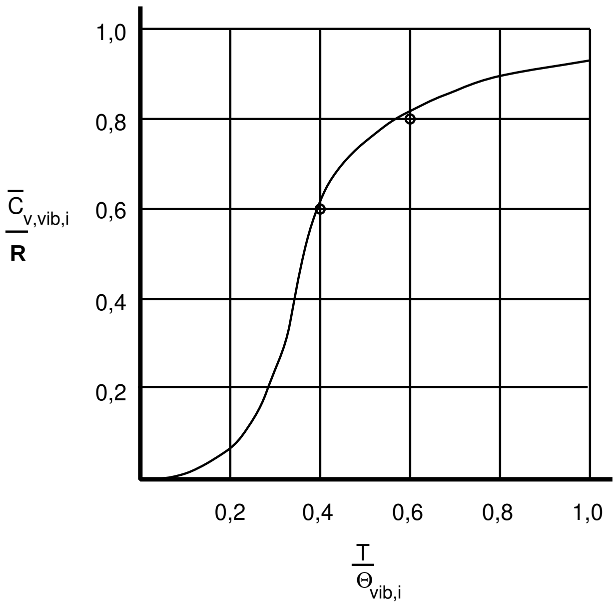


Abbildung 4.4.2: Planck-Einstein-Funktion

Grenzfall: $T \gg \Theta_{vib,i} \quad \rightarrow \quad \overline{C}_{v,vib,i} = \mathbf{R}$

4.4.4 Beiträge von Korrekturen

Die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Bewegungsarten der Atome im Molekül bzw. die Abweichungen von der einfachen Modellvorstellung des harmonischen Oszillators beschreibt man mit den sog. störungstheoretischen Ansätzen. Dabei geht man davon aus, daß der Hamiltonoperator des zu untersuchenden Systems sich nur wenig von dem Operator eines bekannten einfachen Systems unterscheidet.
Der Energieoperator $\widetilde{H}$ des Systems setzt sich dann aus dem Operator $\widetilde{H}_0$ des einfachen Systems und einer Störungsenergie $\widetilde{H}_S$ zusammen.

$$\widetilde{H} = \widetilde{H}_0 + \widetilde{H}_S \tag{4.42}$$

Mit diesem Ansatz ergeben sich dann aus der Schrödingergleichung additive Korrekturterme in Form einer Potenzreihe in den Quantenzahlen. Die folgenden Ansätze sind entnommen aus :
→ K. Schäfer : Statistische Theorie der Materie Bd. 1,Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1960.
→ Vgl. auch : W. Barho : Berechnung der Molwärme der Fluor-Chlor-Derivate von Methan und Äthan im Zustand idealer Gase. Diss, Univ. Karlsruhe, 1966.

a) Gegenseitige Beeinflussung von Rotation und Schwingung
Bei niedrigen Temperaturen sind Rotation und Schwingung unabhängig voneinander. Bei höheren Temperaturen muß berücksichtigt werden, daß sich bei hohen Schwingungsamplituden das Trägheitsmoment I der Rotation periodisch verändert.
Störungstheoretischer Ansatz :

$$\varepsilon_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(i+1) - Dj^2(i+1)^2 + \ldots \tag{4.43}$$

$D =$ Parameter, der aus spektroskopischen Daten ermittelt werden kann.

b) Anharmonische Schwingungen
Der reale Verlauf der potentiellen Energie ist keine Parabel (vgl. Abb. 4.4.1). In erster Näherung gilt folgender störungstheoretischer Ansatz für die Energieeigenwerte der i-ten Eigenschwingung :

$$\varepsilon_{vib,i} = (\frac{1}{2} + j)h\nu_{0i} - x_{ei}(j + \frac{1}{2})^2 h\nu_{0i} \tag{4.44}$$

mit $x_{ei} =$ Anharmonizitätskonstante der i-ten Eigenschwingung.

Damit folgt für die molare Wärmekapazität $\overline{c}_v$:

$$\overline{C}_{vvib,i} = C_{vvib,i}^{harm} + \Delta\overline{C}_i^{anh} \tag{4.45}$$

Nach Schäfer gilt :

$$\Delta\overline{C}_i^{anh} = \mathbf{R}(\alpha_\mathbf{i} \mathbf{x_{ei}} + \beta_\mathbf{i} \mathbf{x_{ei}^2}) \tag{4.46}$$

$$\alpha_i = \frac{4\vartheta^2}{\sinh^4\vartheta}\left[\frac{1}{2}\vartheta(1 + 2\cosh^2\vartheta) - \cosh\vartheta\sinh\vartheta\right]$$

$$\beta_i = \frac{4\vartheta^2}{\sinh^6\vartheta}\Big[\sinh^2\vartheta(\frac{1}{4}+\cosh^2\vartheta) - 2\vartheta\cosh\vartheta\sinh\vartheta(3+2\cosh^2\vartheta) + \vartheta^2(\frac{3}{2}+9\cosh^2\vartheta+2\cosh^4\vartheta)\Big]$$

$$\text{mit} \qquad \vartheta = \frac{\Theta_{vib,i}}{2T}$$

$\Delta\bar{C}_{anh}$ ist stets positiv und steigt mit wachsender Temperatur annähernd linear an. Für kompliziertere Moleküle nimmt man im allgemeinen ein mittleres $\bar{x_e}$ für die Schwingungen und passt dieses an genaue Meßwerte der molaren Wärmekapazität an. Dadurch verliert $\bar{x_e}$ seine ursprüngliche Bedeutung und berücksichtigt auch noch Wechselwirkungen der Schwingungs- mit den Rotationsfreiheitsgraden, sowie weitere mögliche kleinere Effekte. Im allgemeinen ist $\bar{x}_e$ nicht größer als 0,01 .

4.4.5 Torsionsschwingungen und innere Rotation

Bei mehratomigen Molekülen können Torsionsschwingungen einzelner Molekülgruppen relativ zueinander auftreten. Sind die Molekülgruppen durch Einfachbindungen
(z. B. $\mathrm{C-C}$ -Bindung) miteinander verbunden, kann bei höheren Temperaturen sogar eine Rotation der beiden Molekülgruppen gegeneinander auftreten. Man spricht dann von innerer Rotation, Abb. 4.4.3

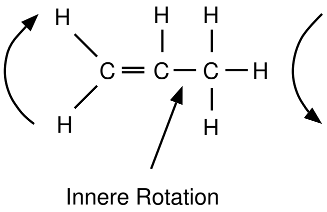


Abbildung 4.4.3: Innere Rotation am Beispiel Propylen

Den Potentialverlauf bei der Drehung zweier Drehgruppen gegeneinander kann man näherungsweise mit dem sog. Cosinus-Potential nach Pitzer beschreiben, Abb. 4.4.4

$$V = \frac{1}{2}V_0(1 - cos\sigma_{irot}\gamma) \tag{4.47}$$

Der Potentialverlauf bildet die teilweise Überlappung von Elektronenwolken bei einer Drehbewegung ab. V_0 ist die Potentialschwelle, die quantenmechanisch berechnet werden kann,
σ_{irot} ist die Symmetriezahl der inneren Rotation.

Man unterscheidet drei Fälle der Torsions-/inneren Rotationsbewegung :

a) $\frac{V_0}{kT}$ ist groß. Es liegt eine Torsionsschwingung vor. Die Energie reicht nicht aus, um die Potentialhöhe zu überspringen.

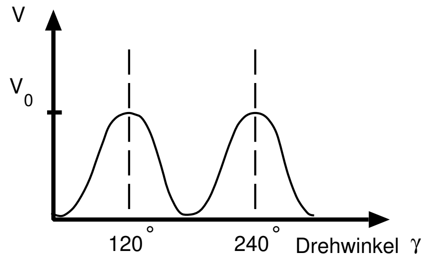


Abbildung 4.4.4: Cosinus - Potential (V-Potential)

b) $\frac{V_0}{kT} \approx 1$ Gehemmte Rotation (schrittweises Überspringen der Potentialberge)

c) $\frac{V_0}{kT} << 1$ freie innere Rotation

Die Beschreibung der Torsions-/Rotationsbewegung kann man mit einem von Schäfer beschriebenen halbklassischen Näherungsverfahren durchführen.

a) Torsionsschwingung (bei tiefen Temperaturen)
Torsionsschwingungen lassen sich formal wie Normalschwingungen behandeln, da beide Bewegungsgleichungen bei linearer Rückstellkraft formal identisch sind, wenn man die reduzierte Masse durch ein reduziertes Trägheitsmoment ersetzt. Für die Eigenfrequenz der harmonischen Torsionsschwingung ergibt sich in diesem Fall :

$$\nu_0 = \frac{\sigma_{irot}}{2\pi}\sqrt{\frac{V_0}{2I_{irot}}} \tag{4.48}$$

mit $I_{irot} = \frac{I_1 I_2}{I_1+I_2}$ reduziertes Trägheitsmoment
I_1,I_2 = Trägheitsmoment der beiden Drehgruppen

Da es sich hier allerdings bei höheren Temperaturen um eine stark anharmonische Torsionsschwingung handelt, ist eine Anharmonizitätskorrektur nach Gl. (4.44) unbedingt erforderlich.
Im Fall der Torsionsschwingung gilt hierfür :

$$x_{ei} = \frac{\sigma_{irot}}{8}\sqrt{\frac{h^2}{8\pi^2 I_{irot} V_0}} \tag{4.49}$$

b) Geht die Torsionsschwingung in eine innere Rotation über, verwendet man nach Schäfer folgenden Ansatz :

$$\overline{C}_{irot} = \frac{\mathbf{R}}{2} + Rf(\vartheta, \eta) \tag{4.50}$$

$f(\vartheta, \eta)$ ist eine komplizierte Funktion, in der u. a. Besselfunktionen auftauchen (siehe Schäfer, Dissertation Barho).

$$\vartheta = \frac{V_0}{2kT} \tag{4.51}$$

$$\eta = \sigma_{irot} \sqrt{\frac{h^2}{8\pi^2 I_{irot} V_o}} \tag{4.52}$$

c) Für hohe Temperaturen ($\vartheta \to 0$) geht $f \to 0$.

   Dann beträgt gemäß Gl. (4.50) der Beitrag der inneren Rotation $\frac{\mathbf{R}}{2}$ wie der eines äußeren Rotationsfreiheitsgrades.

Man muß somit zur Beschreibung des Übergangs Torsion/innere Rotation zwei Gleichungen benutzen, nämlich Gl. (4.45) und Gl. (4.50). Beide Gleichungen sind in einem bestimmten Bereich gültig.

Definiert man die charakteristische Eigenschwingungstemperatur der Torsionsschwingung durch

$$\Theta_{vib,T} = \frac{h\nu_0}{k} \qquad \text{und setzt Gl. (4.48) ein}$$

$$\Theta_{vib,T} = \frac{h\sigma_{irot}}{k2\pi} \sqrt{\frac{V_0}{2I_{irot}}} \tag{4.53}$$

so gilt Gl.(4.45) bei Werten $\frac{T}{\Theta} < 0,1$ und Gl. (4.50) bei Werten $\frac{T}{\Theta} > 0,1$ (vgl. Diss. Barho).

4.5 Beispiel: Die molare Wärmekapazität von Propylen

Mit den Moleküldaten aus Tabelle 4.1 läßt sich $\bar{C}_p^0$ von Propylen berechnen. Es liegen $3n - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade vor. Mit $n = 9$ ergeben sich 21 Freiheitsgrade $\Rightarrow$ 20 Wellenzahlen + 1 innere Rotation.

$$\bar{C}_p^0 = \mathbf{R} + \bar{C}_v^0$$

$$\boxed{\overline{C}_p^0 = \mathbf{R} + \underbrace{\overline{C}_{v,trans}}_{\frac{3}{2}\mathbf{R}} + \underbrace{\overline{C}_{v,rot}}_{\frac{3}{2}\mathbf{R}} + \underbrace{\overline{C}_{v,i\,rot}}_{\text{1 Freiheitsgrad inn. Rot}} + \underbrace{\overline{C}_{v,vib}}_{\text{20 Freiheitsgrade}}} \tag{4.54}$$

$$\bar{C}_p^0 = 4\mathbf{R} + \overline{C}_{i\,rot} + \overline{C}_{vib}$$

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in den Abb. 4.5.1 und 4.5.2, sowie in der Tabelle 4.2 dargestellt.

Man erkennt, daß sich mit statistischen Methoden die spezifischen Wärmekapazitäten sehr genau bestimmen lassen.

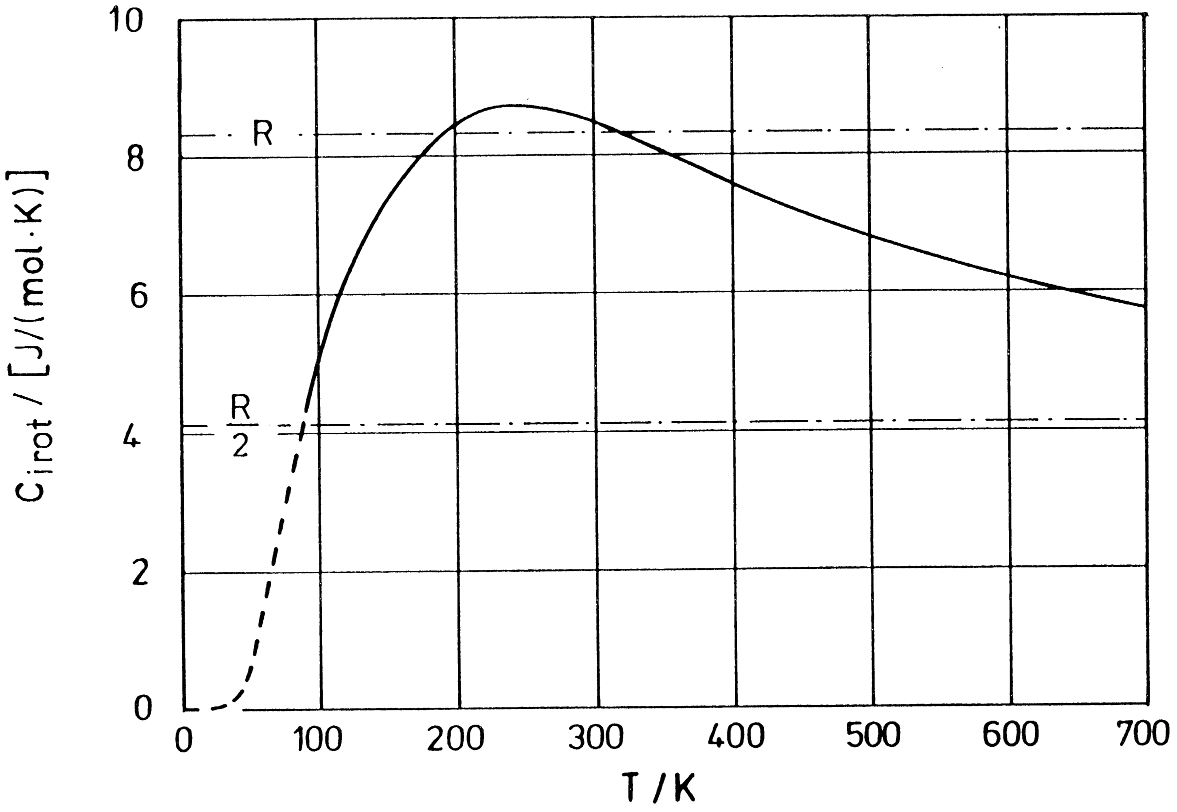
Tabelle 4.1: Die molare Wärmekapazität $\bar{C}_p^0$ von Propylen

Moleküldaten von Propylen Klipatrick und Pitzer J. Research of the Nat. Bureau of Standards 3 (1946)163	
<u>Rotation</u>	
Hauptträgheitsmomente $I_X = 10,3286 * 10^{-39} \frac{g}{cm^2}$ $I_Y = 1,9348 * 10^{-39} \frac{g}{cm^2}$ $I_Z = 8,9199 * 10^{-39} \frac{g}{cm^2}$ Symmetriezahl $\sigma = 3$	charakt. Temp. $\Theta_{Ax} = 0,39K$ $\Theta_{Ay} = 2,85K$ $\Theta_{Az} = 0,45K$
<u>Schwingungen</u>	
Wellenzahlen in $\frac{1}{cm}$	charakt. Temp. Θ_i in K
3050 (3) *)	4388
2950 (3) *)	4244
1649	2373
1444 (2) *)	2078
1415	2036
1370	1971
1297	1866
1172	1686
1050	1611
1042	1499
990	1424
930	1338
911	1311
580	834
417	600
<u>Innere Rotation</u>	
Reduziertes Trägheitsmoment	$I_{red} = 4,073 * 10^{-40} \frac{g}{cm^2}$
Symmetriezahl	$\sigma = 3$
Potentialschwelle der anharmonischen Torsionsschwingungen	$V_0 = 8161 \frac{J}{mol}$

*) Die Zahlen in den Klammern geben an, wieviele Schwingungen mit der betreffenden Wellenzahl vorliegen

Tabelle 4.2: Die molare Wärmekapazität $\bar{C}_p^0$ von Propylen

$t[^oC]$	$\overline{C}_p^0[J/mol\ K]$	
	berechnete Werte	Meßwerte
-10	58,721	
0	60,178	
10	61,663	
20	63,172	
25	63,934	63,790
40	66,248	
50	67,808	67,872
60	69,377	
75	71,742	71,777
90	74,109	
100	75,684	75,782
110	77,253	
125	79,591	79,843
140	81,905	
150	83,431	83,609
160	84,942	
175	87,179	87,438
190	89,378	
200	90,821	91,141
210	92,246	
225	94,348	
240	96,408	
250	97,757	



----- Torsionsschwingung

Beitrag der inneren Rotation C_{irot} zur Molwärme $\bar{C}_p^o$
(skizziert am Beispiel der C-C-Einfachbindung in Propylen)

Berechnet mit der halbklassischen Näherung nach K. Schäfer
(Stat. Theorie der Materie, Bd. 1, Vandenhoeck und Ruprecht,
Göttingen, 1960)

Abbildung 4.5.1: Die molare Wärmekapazität $\bar{C}_p^0$ von Propylen

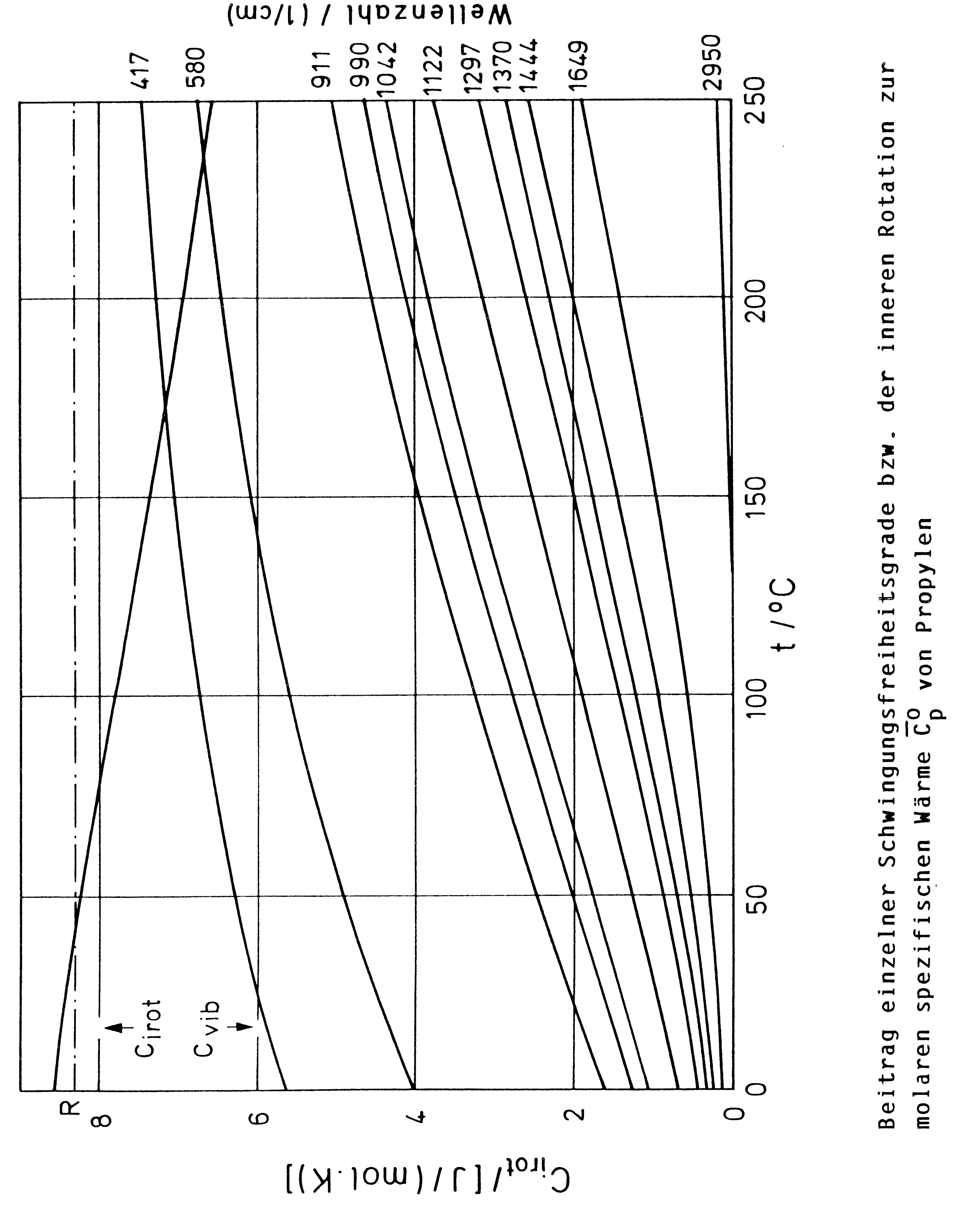


Abbildung 4.5.2: Die molare Wärmekapazität $\bar{C}_p^0$ von Propylen

4.6 Gleichgewichtskonstante homogener Gasreaktionen

Die allgemeine aus der phänomenologischen Thermodynamik bekannte Bedingung für chemisches Gleichgewicht lautet:

$$\sum_{\alpha} \mu_{\alpha}\, \nu_{\alpha} = 0 \tag{4.55}$$

Mit dem chemischen Potential einer realen Komponente α

$$\mu_{\alpha} = \mu_{0\,\alpha}(p^{+}, T) + \mathbf{R}T \ln \frac{f_{\alpha}}{p^{+}}$$

(Bezugszustand reines ideales Gas bei Bezugsdruck p^{+}) folgt das Massenwirkungsgesetz (MWG) für homogene Gasreaktionen.

$$\begin{aligned} K(T) &= \frac{1}{(p^{+})^{\Delta\nu}} \prod_{\alpha} f_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} \qquad (4.56) \\ K(T) &= \exp\left\{ -\frac{\sum\limits_{\alpha} \mu_{0\,\alpha}(p^{+}, T)\nu_{\alpha}}{\mathbf{R}T} \right\} \end{aligned}$$

Wir benutzen eine vereinfachende Schreibweise:

$$\mu_{0\,\alpha} = G_{0\,\alpha} \equiv \overline{G} = \text{molare freie Enthalpie eines reinen Stoffes}$$

$$G = F + pV = \underbrace{F + n\mathbf{R}T}_{\text{ideales Gas}}$$

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Q = -kT \ln \left(\frac{1}{N!}\, q_{ges}^{N}\, e^{-N\varepsilon_0/kT} \right) \\ G &= +kT \ln N! - kT \ln q_{ges}^{N} + U_0 + n\mathbf{R}T \end{aligned}$$

Mit Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$) und $Nk = \frac{N}{N_L} N_L k = n\mathbf{R}$ folgt:

$$\begin{aligned} G &= n\mathbf{R}T\,(\ln N - 1) - n\mathbf{R}T \ln q_{ges} + n\mathbf{R}T + U_0 \\ G &= n\mathbf{R}T \ln N - n\mathbf{R}T \ln q_{ges} + U_0 \\ \overline{G} &= \frac{G}{n} = \mathbf{R}T\,(\ln N - \ln q_{ges}) + \overline{U}_0 \end{aligned}$$

$$\boxed{\overline{G} = -\mathbf{R}T \ln \frac{q_{ges}}{N} + \overline{U}_0} = \mu_{0\,\alpha} \tag{4.57}$$

$$q_{ges} = q_{trans} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib}$$

$$\boxed{\overline{G} = -\mathbf{R}T \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N} \, q_{rot} \, q_{vib} \right] + \overline{U}_0} \tag{4.58}$$

$$\begin{aligned}
-\mathbf{R}T \ln K(T) &= \Delta_R \mu_{0\,\alpha}(p^+, T) = \sum_\alpha \mu_{0\,\alpha}(p^+, T) \, \nu_\alpha \\
-\mathbf{R}T \ln K(T) &= -\mathbf{R}T \left(\sum_\alpha \ln \left(\frac{q_{ges,\alpha}}{N} \right)^{\nu_\alpha} \right) + \Delta_R \overline{U}_0(T = 0, p^+)
\end{aligned}$$

$$\boxed{K(T) = \prod_\alpha \left(\frac{q_{ges,\alpha}}{N} \right)^{\nu_\alpha} e^{-\Delta_R \overline{U}_0 / \mathbf{R}T}} \tag{4.59}$$

$$q_{ges} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V(p^+, T) q_{rot} \, q_{vib}$$

$$\frac{V}{N} = \frac{\mathbf{R}T}{p^+ N_L}$$

Gl. (4.59) erlaubt, die Gleichgewichtskonstante aus den Zustandssummen der reinen idealen Komponenten zu berechnen.

Die Größe $\Delta_R U_0$ ist aus vertafelten Standardbildungsenthalpien zu ermitteln.

4.7 Der Gleichverteilungssatz

Ein Fazit aus bisherigen Berechnungen der Eigenschaften idealer Gase lautet:

Im thermodynamischen Gleichgewicht entfällt im Mittel pro Molekül auf alle Translations- und Rotationsfreiheitsgrade dieselbe Energie $\varepsilon = \frac{1}{2}kT$, wenn diese Freiheitsgrade "voll angeregt" sind.

Für voll angeregte Freiheitsgrade gilt z. B.

$$\overline{U} = \frac{1}{2} f \mathbf{R}T \tag{4.60}$$

$$\overline{C}_V = \frac{1}{2} f \mathbf{R} \tag{4.61}$$

Isentropenexponent:

$$\kappa = \frac{\overline{C}_p}{\overline{C}_V} = 1 + \frac{\mathbf{R}}{\overline{C}_V} = 1 + \frac{2}{f} \tag{4.62}$$

Im Temperaturbereich $\Theta_{rot} \ll T \ll \Theta_{vib}$, wenn also Translation und Rotation voll, Schwingungen aber noch nicht angeregt sind, gilt für

- einatomige Gase: $f = 3$, $\kappa = 1,667$
- zweiatomige Gase: $f = 5$, $\kappa = 1,4$
- mehratomige Gase: $f = 6$, $\kappa = 1,33$

Isentropenexponenten für Gase bei 20^oC:

$f = 3$	$f = 5$	$f = 6$
$\mathrm{He} = 1,63$	$\mathrm{H_2} = 1,408$	$\mathrm{CO_2} = 1,305$
$\mathrm{Ne} = 1,642$	$\mathrm{N_2} = 1,41$	$\mathrm{N_2O} = 1,311$
$\mathrm{Xe} = 1,67$	$\mathrm{CO} = 1,401$	$\mathrm{H_2O} = 1,33$
$\mathrm{Hg} = 1,67$	$\mathrm{O_2} = 1,398$	$\mathrm{CH_4} = 1,32$
	$\mathrm{HBr} = 1,42$	
	$\mathrm{HCl} = 1,398$	

Merke:

- Voll angeregte Freiheitsgrade der Translation, Rotation und inneren Rotation liefern zu $\overline{C}_V$ den Beitrag $\frac{\mathbf{R}}{2}$
- Voll angeregte Schwingungsfreiheitsgrade liefern zu $\overline{C}_V$ den Beitrag $\mathbf{R}$

4.8 Maxwell-Boltzmannsche Energie- und Geschwindigkeitsverteilung

Wir betrachten N unabhängige Teilchen mit der Energie ε_i. Davon sind

N_0 Teilchen im Energiezustand ε_0
N_1 Teilchen im Energiezustand ε_1
N_2 Teilchen im Energiezustand ε_2
$\vdots$
usw.

Statistisches Gewicht der Energieverteilung:

$$\Omega = \frac{N!}{N_0!\, N_1!\, N_2!\, \ldots} \tag{4.63}$$

Randbedingungen:

$$\begin{aligned} U &= \sum N_i \varepsilon_i \\ \sum_i N_i &= N \end{aligned} \tag{4.64}$$

Die Berechnung der wahrscheinlichsten Verteilung erfolgt wie in Kap. 3 (Kanonische Gesamtheit) durch Maximierung der Funktion $\ln \Omega$ unter den gegebenen Randbedingungen:

$$\boxed{\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta\varepsilon_i}}} \qquad \beta = \frac{1}{kT} \tag{4.65}$$

<u>Maxwell-Boltzmannsche Energieverteilung für diskrete Energiewerte</u>

$$q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \tag{4.66}$$

ist die molekulare Zustandssumme eines unabhängigen Teilchens. Die Summation erfolgt über alle Quantenzustände i.
Alternativ kann die Summation über die Energiewerte ε_j ausgeführt werden:

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{\sum g_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

mit g_j = Entartung des j-Niveaus.

Übergang zur klassischen Schreibweise für <u>kontinuierliche</u> Energiewerte:

$$\boxed{\frac{dN}{N} = \frac{g(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}}{q}} \tag{4.67}$$

Zur Ermittlung der <u>Geschwindigkeitsverteilung</u> betrachten wir nur die <u>Translationsbewegung</u>.

$$\frac{dN}{N} = \frac{g(\varepsilon_{trans})e^{-\beta\varepsilon_{trans}}}{q_{trans}}$$

$$\varepsilon_{trans} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \equiv \alpha n^2$$

Abkürzung:

$$\alpha = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}$$

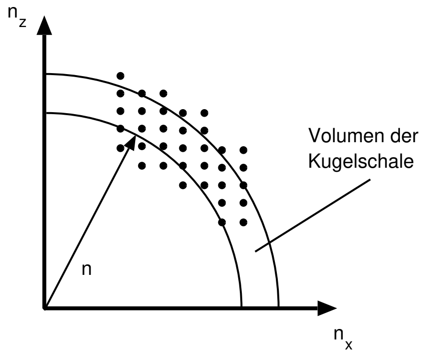


Abbildung 4.8.1: Quantenzustände gleicher Energie liegen auf einer Kugelfläche mit dem Radius n (hier Projektion in x-z-Ebene)

Die Entartung $g(\varepsilon_{trans})$ der Translationsenergie gibt die Zahl der Quantenzustände (n_x, n_y, n_z) an, die Energiewerte zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ besitzen.
n_x, n_y, n_z besitzen ganzzahlige Werte. Die Quantenzustände sind Punkte eines regelmäßigen Gitters im Koordinatenraum n_x, n_y, n_z

$$g(\varepsilon_{trans}) = \frac{1}{8} 4\pi n^2 \, dn$$

Es kommen lt. Definition nur positive Werte n $(n_x, n_y, n_z > 0)$ in Betracht. Daher der Faktor $\frac{1}{8}$; vgl. 4.8.1.
Mit $d\varepsilon = 2\alpha n \, dn$ und $\varepsilon = \alpha n^2$ folgt:

$$\begin{aligned} g(\varepsilon_{trans}) &= \frac{\pi}{2} \frac{\varepsilon}{\alpha} \frac{d\varepsilon}{2\alpha\sqrt{\frac{\varepsilon}{\alpha}}} = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\alpha}} \frac{d\varepsilon}{\alpha} \\ &= \frac{\pi\sqrt{\varepsilon} \, d\varepsilon \, 8^{3/2} m^{3/2} V}{4h^3} \\ &= \frac{4\pi m V}{h^3} \sqrt{2m\varepsilon} \, d\varepsilon \end{aligned}$$

$$dN = N(2\pi m k T)^{-\frac{3}{2}} \, 4\pi m \sqrt{2m\varepsilon_{trans}} \, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \, d\varepsilon_{trans}$$

Für die Translation gilt:

$$\varepsilon_{trans} = \tfrac{1}{2} m w^2$$

$$d\varepsilon_{trans} = m w \, dw \quad ; \quad \sqrt{2m\varepsilon_{trans}} = m w$$

Eingesetzt in die obige Gleichung folgt die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung:

$$\boxed{\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{\frac{3}{2}} w^2 \, e^{-\frac{m w^2}{2kT}} \, dw} \tag{4.68}$$

dN = Zahl der Teilchen, die sich mit der Geschwindigkeit zwischen w und $w + dw$ bewegen.

Maximum $\hat{=}$ wahrscheinlichste Geschwindigkeit:

$$\boxed{w_w = \sqrt{\frac{2kT}{m}}} \tag{4.69}$$

Mittlere Geschwindigkeit:

$$\overline{w} = \frac{1}{N} \int_0^\infty w \, dN$$

$$\rightarrow \boxed{\overline{w} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} w_w = 1,128 \, w_w \tag{4.70}$$

Beispiele:

Gas	M [g/mol]	$\overline{w}$ [m/s]	w_w [m/s]
H_2	2	1694	1487
N_2	28	453	398

Kapitel 5

Intermolekulare Kräfte

5.1 Arten intermolekularer Kräfte

Moleküle bestehen aus Protonen $\oplus$ und Elektronen $\ominus$. Die Ladungen üben gemäß dem Gesetz von Coulomb Wechselwirkungen aus. Intermolekulare Kräfte sind also elektrostatischen Ursprungs.

Es treten dabei

a) Abstoßungskräfte der Atome bei überlappenden Elektronenwolken auf. Dies ist der Grund für die Inkompressibilität von Flüssigeiten.

b) Anziehungskräfte auf, die sich ihrerseits in drei Kategorien einteilen lassen:

   1. Moleküle mit asymmetrischen Ladungsverteilungen haben permanente Multipole (Dipole, Quadrupole, Oktopole, etc.)
   Je nach Anordnung der Moleküle treten Anziehungs- oder Abstoßungskräfte auf $\rightarrow$ Multipolkräfte

   z. B. Dipolkräfte:

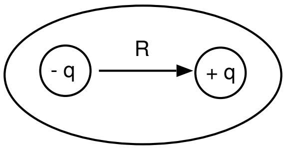


Abbildung 5.1.1: Dipol

Dipolmoment:

$$\mu = qR$$

$$\mu \neq 0 \rightarrow \text{polare Moleküle}$$

Einheit: $[\mu] = [Cm]$ bzw. in Debye $[D] = [1,336 \cdot 10^{-30} Cm]$

Dipolmomente einiger Moleküle (μ in D):

$$\begin{aligned} H_2 &= 0 \\ HCl &= 1{,}08 \\ H_2O &= 1{,}85 \\ CCl_4 &= 0 \end{aligned}$$

Das CO_2-Molekül hat kein permanentes Dipolmoment, aber ein permanentes Quadrupolmoment, das sich aus zwei Rücken an Rücken liegenden Dipolen ergibt, Abb. 5.1.2.

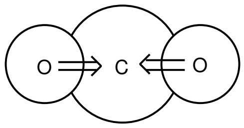


Abbildung 5.1.2: CO_2-Molekül als Quadrupol

2. Induktionskräfte:
   Ein permanenter Dipol induziert in unpolaren Molekülen einen Dipol durch Ladungsverschiebung $\rightarrow$ Polarisierung.

$$\mu_{ind} = \alpha E^*$$

   mit E^* = elektrische Feldstärke, α = Polarisierbarkeit des Moleküls $\rightarrow$ Angabe meist als $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\varepsilon_0}$ (ε_0 = Dielektrizitätskonstante im Vakuum).
   Beispiel: α' in $10^{-24} cm^3$

$$\begin{aligned} H_2 &= 0{,}819 \\ HCl &= 2{,}63 \\ H_2O &= 1{,}48 \\ CCl_4 &= 10{,}5 \end{aligned}$$

3. Dispersionskräfte:
   Durch ständige Bewegung der Elektronen werden momentane Dipole induziert.
   Dies gilt auch für unpolare Moleküle. Häufig sind Dispersionskräfte entscheidend.

5.2 Intermolekulare Potentialfunktionen zwischen zwei Molekülen

Energie zweier Moleküle im Abstand r_{12}:

$$E(r_{12} \rightarrow \infty) = E_1 + E_2$$

$r_{12} \rightarrow \infty$ keine WW; die Gesamtenergie setzt sich additiv aus den Einzelenergien zusammen.
Bei endlicher Entfernung r_{12} gilt jedoch:

$$E(r_{12}) = E_1 + E_2 + \varphi(r_{12})$$

WW-Energie $\varphi(r_{12})$ = Arbeit der intermolekularen Kraft bei Annäherung der Moleküle von $\infty \rightarrow r_{12}$.

$$K = -\frac{d\varphi}{dr} \quad \text{bzw.} \quad \varphi = -\int_{\infty}^{r_{12}} K\, dr \tag{5.1}$$

Vorzeichenvereinbarung: K negativ $\rightarrow$ Anziehungskraft; K positiv $\rightarrow$ Abstoßung

Der Verlauf der WW-Energie φ (Potential φ) und der Kraft K zwischen zwei Molekülen ist in Abb. 5.2.1 dargestellt.

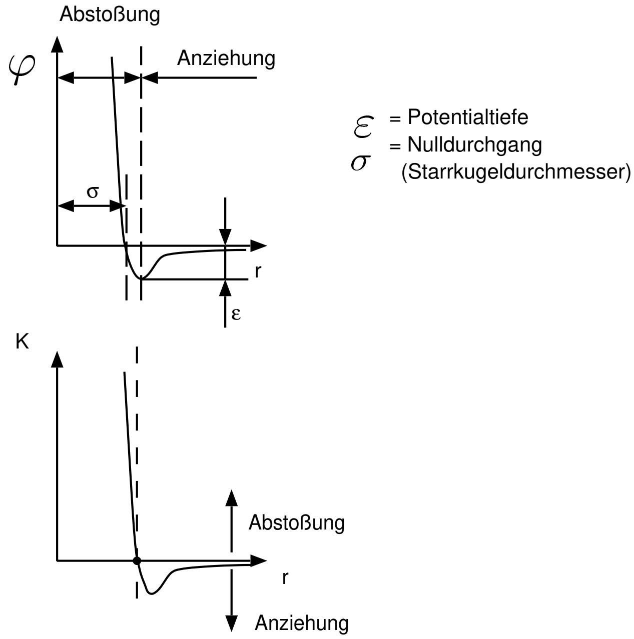


Abbildung 5.2.1: Potential φ und Kraft K in Abhängigkeit des Abstandes r zwischen zwei Molekülen

Allgemein gilt für die gesamte intermolekulare Potentialfunktion Φ eines N-Teilchensystems:

- Einatomiges N-Teilchensystem:
  $\Phi(r)$ = Summe aller Paarpotentiale + den darüber hinaus wirksamen Dreikörperpotentialen + höhere Mehrkörperpotentiale

- Mehratomiges N-Teilchensystem:
  $\Phi = \Phi(r, \beta, \Theta)$; β, Θ = Orientierungswinkel
  Weiterhin findet bei mehratomigen Molekülen eine Beeinflussung von Φ durch Molekülschwingungen statt.

Ansätze für Φ bzw. zur Lösung der Schrödinger-Gleichung:

- <u>Störungstheorie:</u> Ausgangspunkt $\Psi_n^{(0)}, E_n^{(0)}$ für ideales Gas (bekannt) $\rightarrow$ Reihenentwicklung der Wellenfunktionen mit Störparameter

- Multipolentwicklung der WW-Energie

Diese Art von Rechnungen sind sehr aufwendig. Trotzdem ist die Beschreibung der intermolekularen WW durch diese komplexen mathematischen Ansätze nicht befriedigend möglich.

Für eine Reihe einfacher Moleküle verwendet man empirische isotrope Paarpotentiale mit 2 oder 3 anpassbaren Parametern.

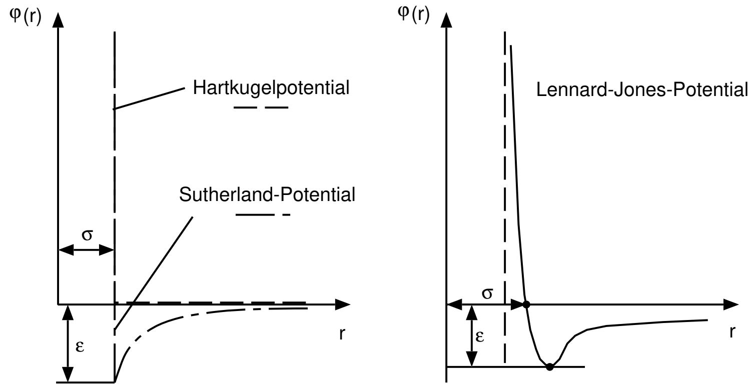


Abbildung 5.2.2: Potentialmodelle

a) Hartkugelpotential, siehe Abb. 5.2.2.

b) Sutherland-Potential, siehe Abb. 5.2.2.

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty & \quad r \leq \sigma \\ \varphi(r) &= -c_m\, r^{-m} & \quad r \geq \sigma \end{aligned} \tag{5.2}$$

Modellvorstellung: anziehende harte Kugeln

c) Lennard-Jones (12-6) -Potential, siehe Abb. 5.2.2.

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{5.3}$$

d) Lennard-Jones n-6 -Potential
Flexibler als c), da drei Parameter angepaßt werden können.

$$\varphi(r) = \frac{n\varepsilon}{n-6} \left(\frac{n}{6}\right)^{\frac{6}{n-6}} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{n} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{5.4}$$

e) Kihara-Potential mit kugelförmigem Kern

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma-d}{r-d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma-d}{r-d}\right)^{6} \right]$$

mit d = Durchmesser eines harten kugelförmigen Kerns

Wie d) ist auch e) ein 3-Parameter-Potential

Kombinationsregeln für Potentialparameter bei isotropen WW zwischen ungleichen Molekülen: In Gemischen treten WW zwischen den Molekülen $\alpha\alpha$, $\beta\beta$ und $\beta\alpha$ auf. Die Berechnung von Gemischeigenschaften erfolgt über Kombinationsregeln für die Potentialparameter.

Beispiel: Lennard-Jones (12-6) -Potential

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\sigma_\alpha + \sigma_\beta\right)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta}$$

Dies sind halbempirische Mischungsregeln, die sich teilweise über Dispersionskräfte mathematisch begründen lassen.

Kapitel 6

Reale Gase und Virialentwicklung

Zur Beschreibung realer Gase gehen wir von Gl. (3.53) aus:

$$\frac{pV}{kT} = \ln \Xi \tag{6.1}$$

$\Xi =$ großkanonische Zustandssumme

Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, daß hierdurch ein verhältnismäßig einfacher Zugang zur Virialgleichung geschaffen wird.

$$\Xi = \sum_{N \geq 0} Q_N(T, V, N) e^{N\mu/kT} \tag{6.2}$$

$Q_N =$ Kan. Zustandssumme für ein N–Molekülsystem
$\mu =$ chem. Potential eines einzelnen Moleküls

Achtung: Die Translationsbewegung findet jetzt im Potentialfeld statt, d. h. die Translation ist durch ein Potentialfeld eingeschränkt!

Für diese Aufgabenstellung ist die halbklassische Näherung für Q_N zweckmäßig (3.59):

$$Q_N = \frac{1}{N! h^{Nf}} \int\limits_{\Gamma} e^{-H/kT} d\Gamma$$

Aufspalten der Hamilton–Funktion ergibt:

$$H = H^{trans,kin} + H^{inn} + \Phi \tag{6.3}$$

Voraussetzung: Innere Bewegungen sind unabhängig von der Translation und unabhängig von zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

$\Phi =$ Potential für zwischenmolekulare WW

$$Q_N = \frac{1}{N!h^{Nf}} \int\limits_{\vec{p}} e^{-H^{trans,kin}/kT} d\vec{p} \underbrace{\int\limits_{\Gamma_{inn}} e^{-H^{inn}/kT} d\Gamma_{inn}}_{Q_{inn}} \underbrace{\int\limits_{\vec{r}} e^{-\Phi(\vec{r})/kT} d\vec{r}}_{Z_N}$$

$$H^{trans,kin} = \sum_{i}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i}$$

$$\left.\begin{array}{rcl} d\vec{p} & = & dp_{1x}dp_{1y}dp_{1z}dp_{2x}dp_{2y}dp_{2z}\ldots \\ d\vec{r} & = & dr_{1x}dr_{1y}dr_{1z}dr_{2x}dr_{2y}dr_{2z}\ldots \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{je 3 N} \\ \text{Faktoren}\end{array}$$

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h^{Nf}} \int\limits_{\vec{p}} e^{-\sum\limits_{i}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i}/kT} d\vec{p} \right] q_{inn}^N Z_N \tag{6.4}$$

$[\,] \rightarrow$ getrennte Integration über alle Koordinaten möglich, da jeder individuelle Beitrag einer Koordinate unabhängig von allen anderen Koordinaten ist.

Mit $f = 3 \rightarrow$ Translatorische Freiheitsgrade pro Molekül
$p_i =$ Schwerpunktsimpulskoordinaten des Moleküls

$$[\,] = \frac{1}{h^{3N}} \left[\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \right]^{3N}$$

und dem bestimmten Integral

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \qquad a = \frac{1}{2mkT}$$

ergibt sich:

$$[\,] = \frac{1}{h^{3N}} \left[\left(\frac{2\pi mkT}{1} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{3N} = \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{3N}$$

Definition:

$$\boxed{\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2}} \tag{6.5}$$

$$[\,] = \lambda^{-3N}$$

$$\boxed{Q_N = \frac{1}{N!}\lambda^{-3N} q_{inn}^N Z_N} \tag{6.6}$$

$$\boxed{\Xi = \sum_{N\geq 0} Q_N e^{N\mu/kT} = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N}{N!}\lambda^{-3N} q_{inn}^N e^{N\mu/kT}} \tag{6.7}$$

$N = 0$: leerer Raum: $\Xi = 1$

$$Z_N = \int \dots \int \exp(-\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

Z_N ist das Konfigurationsintegral

Grenzfall: $\Phi \rightarrow 0$ (ideales Gas)

$$Z_N = V^N \tag{6.8}$$

$$\hookrightarrow \quad Q_N = \frac{1}{N!}\underbrace{\left(\lambda^{-3}V\right)^N}_{q_{trans}\text{ bei id. Gas}} q_{inn}^N \qquad \text{(id. Gas)} \tag{6.9}$$

Definition: absolute Aktivität

$$\boxed{a = \lambda^{-3} q_{inn} e^{\mu/kT}} \tag{6.10}$$

Im Grenzfall $\tilde{\varrho} = N/V \rightarrow 0$ geht $a \rightarrow \tilde{\varrho}$ mit $\tilde{\varrho}$ = Teilchendichte

Beweis: Für das ideale Gas ($N/V \rightarrow 0$) gilt:

$$F = -kT \ln \frac{q_{inn}^N V^N}{N!\lambda^{3N}}$$

Ableitung nach N ergibt μ:

$$\mu = kT \ln \frac{N\lambda^3}{q_{inn} V}$$

eingesetzt in (6.10):

$$a = \lambda^{-3} q_{inn} \frac{N\lambda^3}{q_{inn} V}$$

Allgemein gilt:

$$\lim_{N/V \to 0} a = \frac{N}{V} = \tilde{\varrho}$$

Mit der Definition der absoluten Aktivität folgt aus (6.7):

$$\boxed{\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N}{N!} a^N} \tag{6.11}$$

Ziel der folgenden Ableitungen ist eine Virialentwicklung der Form:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + B(\tilde{\varrho}) + C(\tilde{\varrho})^2 + \cdots \tag{6.12}$$

mit $\tilde{\varrho} = \frac{N}{V}$ = Teilchendichte

Hierzu geht man wie folgt vor:

- $\rightarrow$ Entwicklung von p und N in Potenzen von a
- $\rightarrow$ Eliminieren von a aus beiden Reihen ergibt die gesuchte Relation $p(N/V)$

Ausgehend vom thermodynamischen Potential $B(T, V, \mu)$

$$B = -kT \ln \Xi = -pV \tag{6.13}$$

folgt für den Druck p:

$$p = -\frac{B}{V} = \frac{kT}{V} \ln \left[1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N}{N!} a^N \right] \tag{6.14}$$

Entwicklung des Logarithmus als Potenzreihe ergibt:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots \tag{6.15}$$

mit $x = \sum\limits_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N}{N!} a^N$.

Man kann nun eine Potenzreihe in der folgenden Form ansetzen, wobei zweckmäßigerweise die Koeffizienten b_j jeweils mit V multipliziert werden.

$$\boxed{\frac{pV}{kT} = V\sum_{j=1}^{\infty} b_j a^j} \tag{6.16}$$

Die Koeffizienten b_j lassen sich bestimmen, wenn man die Reihenentwicklung von (6.14) für x durchführt. Um zu den Koeffizienten b_1 bis b_3 zu gelangen, entwickelt man x bis zur dritten Potenz.

$$x = Z_1 a + \frac{Z_2}{2}a^2 + \frac{Z_3}{3!}a^3$$

$$\frac{pV}{kT} = \ln(1+x) = (Z_1 a + \frac{Z_2}{2}a^2 + \frac{Z_3}{3!}a^3) - \frac{1}{2}(Z_1 a + \frac{Z_2}{2}a^2 + \frac{Z_3}{3!}a^3)^2 + \cdots$$

Ausmultiplizieren und Vergleich mit (6.16) ergibt

$$\begin{aligned} b_1 V &= Z_1 \\ b_2 V &= \frac{1}{2}[Z_2 - Z_1^2] \qquad \text{usw.} \end{aligned} \tag{6.17}$$

Die Teilchenzahl N ist gegeben durch die Beziehung

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -N \tag{6.18}$$

Mit $\mu =$ chem. Potential eines einzelnen Moleküls.

Die Gl. (6.18) folgt aus dem totalen Differential von B:

$$\begin{aligned} dB &= \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial B}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial B}{\partial \mu}\right) d\mu \\ dB &= -pdV - Vdp \end{aligned}$$

mit Gibbs–Duhem: $\quad -SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad$ ergibt sich:

$$dB = -SdT - pdV - Nd\mu \tag{6.19}$$

Zurück zu (6.18):

$$N = kT\frac{\partial}{\partial \mu}(\ln \Xi)_{T,V} \tag{6.20}$$

Aus (6.10) folgt:

$$\begin{aligned} \mu &= kT\ln a - kT\ln\frac{\lambda^3}{q_{inn}} \\ \text{und}\quad d\mu|_{T,V} &= kT d\ln a = kT\frac{1}{a}da \end{aligned}$$

Einsetzen in (6.20):

$$N = a\left(\frac{\partial(-B/kT)}{\partial a}\right)_{T,V} = \frac{a}{kT}\left(\frac{\partial(pV)}{\partial a}\right)_{T,V}$$

$$\boxed{N = V\frac{a}{kT}\left(\frac{\partial p}{\partial a}\right)_{T,V}} \tag{6.21}$$

$$\frac{N}{V} = \tilde{\varrho} = \frac{a}{kT}\left(\frac{\partial p}{\partial a}\right)_{T,V}$$

Durch Differenzieren von Gl. (6.16) erhält man:

$$\tilde{\varrho} = \frac{N}{V} = a\sum_{j=1}^{\infty} j b_j a^{j-1} = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j a^j \tag{6.22}$$

Umschreiben von (6.22): Entwickeln von a in eine Potenzreihe von $\tilde{\varrho}$

$$a = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \tilde{\varrho}^i \tag{6.23}$$

$$\tilde{\varrho} = b_1(c_1\tilde{\varrho} + c_2\tilde{\varrho}^2 + c_3\tilde{\varrho}^3) + 2b_2(c_1\tilde{\varrho} + c_2\tilde{\varrho}^2 + c_3\tilde{\varrho}^3)^2 + \cdots$$

Ausmultiplizieren und Nullsetzen eines jeden Summanden ergibt

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{1}{b_1} \\ c_2 &= -\frac{2b_2}{b_1^3} \qquad \text{usw.} \end{aligned} \tag{6.24}$$

Einsetzen von (6.23) in (6.10) unter Berücksichtigung von (6.24):

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{V}{N} = \sum_{j=1}^{\infty} b_j a^j = \frac{1}{\tilde{\varrho}}\left[b_1\left(\frac{1}{b_1}\tilde{\varrho} - \frac{2b_2}{b_1^3}\tilde{\varrho}^2 + \cdots\right) + \cdots\right]$$

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \underbrace{\left(\frac{b_2}{b_1^2} - 2\frac{b_2}{b_1^2}\right)}_{\substack{\text{B = zweiter} \\ \text{Virialkoeffizient}}} \tilde{\varrho} + \cdots \tag{6.25}$$

Aus (6.17) ergibt sich mit $Z_1 = V$:

$$b_1 = Z_1/V = 1$$

$$b_2 = \frac{1}{2V} Z_2 - \frac{1}{2} V$$

Aus (6.25) folgt $B = -b_2$.
Die Größe b_2 und somit der zweite Virialkoeffizient B charakterisiert die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen.

$$B = -\frac{1}{2V} Z_2 + \frac{1}{2} V = -\frac{1}{2V}(Z_2 - V^2) \tag{6.26}$$

Einsetzen des Konfigurationsintegrals Z_2 für $N = 2$ Moleküle ergibt:

$$B = -\frac{1}{2V} \int \int \left(e^{-\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)/kT} - 1\right) dr_1 dr_2 \tag{6.27}$$

Die Potentialfunktion $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ kann man in ein Zweikörperpotential überführen:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \rightarrow \quad \varphi(r) \quad \text{wobei} \qquad r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

Das Potential hängt also nur vom Absolutwert des Abstands r ab.

Die Transformation in Kugelkoordinaten ergibt dann:

$$\boxed{B = -2\pi \int_0^\infty \left[e^{-\varphi(r)/kT} - 1\right] r^2 dr} \tag{6.28}$$

Für $\phi(r)$ kann man bespielsweise das Lennard–Jones Potential einsetzen.

Kapitel 7

Der ideale Kristall

Als idealen Kristall bezeichnet man in einer (Kristall–) Gitterstruktur angeordnete Teilchen ohne innere Freiheitsgrade, die nur Schwingungsbewegungen ausführen können, Abb. 7.0.1.

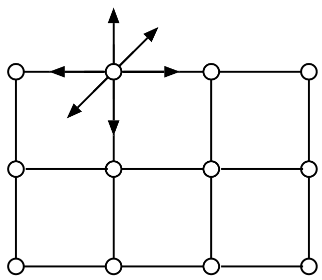


Abbildung 7.0.1: Idealer Kristall

Charakteristiken eines idealen Kristalls:

- $\rightarrow$ regelmäßige Anordnung
- $\rightarrow$ unterscheidbare Teilchen
- $\rightarrow$ Schwingungen in 3 Richtungen $\rightarrow$ 3N Oszillatoren, entsprechend 3N Freiheitsgraden

Gegenüber dem idealen Gas entfällt also der Faktor $\frac{1}{N!}$ in Q.

Weiterhin existiert bei Oszillatoren eine Nullpunktsenergie: pot. Energie zur Überführung von N Teilchen (Abstand $r \rightarrow \infty$) vom Energienullwert (idealer Gaszustand) in Gitterlagen gegen die Wechselwirkungsenergie. Somit ergibt sich für die Zustandssumme:

$$Q = e^{-U_0/kT} Q_{vib} \tag{7.1}$$

Berechnung der Zustandsumme Q_{vib} gemäß der Einsteinschen Theorie:
Annahmen:

- $\rightarrow$ Alle Schwingungen sind voneinander unabhängig.
- $\rightarrow$ Ein Teilchen bewegt sich im Potentialfeld, das durch die nächsten Nachbarn in "eingefrorener Gleichgewichtslage" gebildet wird, d. h. die pot. Energie ist nur eine Funktion der Verschiebung aus der Gleichgewichtslage (Hooksches Gesetz).

Somit erhält man 3N harmonische Oszillatoren, wobei pro Oszillator gilt:

$$q_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-h\nu_0(\frac{1}{2}+n)/kT} \tag{7.2}$$

$$q_{vib} = e^{-h\nu_0/2kT} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu_0/kT}$$

$$\Theta = \frac{h\nu_0}{k} = \text{charakt. Temperatur} \tag{7.3}$$

$$q_{vib} = e^{-\frac{\Theta}{2T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\frac{\Theta}{T}} \qquad \rightarrow \text{Reihenentwicklung gemäß Kap. 4}$$

$$q_{vib} = \frac{e^{-\frac{\Theta}{2T}}}{1-e^{-\frac{\Theta}{T}}}$$

$$\boxed{Q = e^{-U_0/kT}\left(\frac{e^{-\frac{\Theta}{2T}}}{1-e^{-\frac{\Theta}{T}}}\right)^{3N}} \tag{7.4}$$

Mit der Zustandssumme nach Gl. (7.4) ergibt sich beispielsweise für C_v:

$$\boxed{C_v = 3Nk\frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}}-1\right)^2}} \tag{7.5}$$

Dieses Ergebnis ist identisch mit Gl. (4.41) für 1 Freiheitsgrad. Hier entfallen 3 Freiheitsgrade auf einen Oszillator.

a) Grenzfall hohe Temperatur $T \rightarrow \infty$

$$\lim_{T\rightarrow\infty} C_v = 3Nk \lim_{x\rightarrow 0} \frac{x^2 e^x}{(e^x-1)^2} = 3Nk$$

$$\boxed{\lim_{T\rightarrow\infty} \bar{C}_v = 3\mathbf{R}} \quad = \quad 24.94\, J/mol\, K \tag{7.6}$$

$$\text{bzw.} \qquad \approx \quad 6\, cal/mol\, K$$

Dies entspricht dem experimentell gefundenen Gesetz von Dulong-Petit.

Spezifische Wärmekapazitäten verschiedener Feststoffe bei 300 K:

Stoff	$C_v\, cal/mol\, K$
Al	5.7
Fe	5.9
Ni	5.9
Cu	5.6
Ag	5.8
Cd	5.6
Sn	6.1

Die Bedingung $T/\Theta >> 1$ ist bei diesen Stoffen bei Umgebungstemperatur offensichtlich erfüllt.

Starke Abweichungen vom Dulong–Petitschen Gesetz ergeben sich bei Nichtmetallen ($T = 300\, K$):

Stoff	$C_v\, cal/mol\, K$
Si	4.95
Be	3.85
B	3.34
C	1.41

Die Bedingung $T/\Theta >> 1$ ist hier nicht erfüllt. Bei höheren Temperaturen erreicht man allerdings ebenfalls den Wert $6\, cal/mol\, K$.

b) Grenzfall $T \to 0$

$$\Theta/T \to \infty \qquad\qquad e^{\frac{\Theta}{T}} >> 1$$

$$\begin{aligned}
\lim_{T\to 0} \frac{C_v}{Nk} &= \lim_{T\to 0} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - \underbrace{1}_{vern.})^2} = \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2}{e^{\Theta/T}} = \frac{1}{\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2} \frac{1}{1 + \frac{\Theta}{T} + \frac{1}{2}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \cdots} \\
&= \frac{1}{\underbrace{\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2}_{\to 0} + \underbrace{\left(\frac{T}{\Theta}\right)}_{\to 0} + \frac{1}{2} + \frac{1}{6}\underbrace{\left(\frac{T}{\Theta}\right)^{-1}}_{\to\infty} + \cdots}
\end{aligned}$$

$$\boxed{\lim_{T\to 0} C_v = 0} \tag{7.7}$$

Einige typische Verläufe von C_v sind in Abb. 7.0.2 dargestellt.

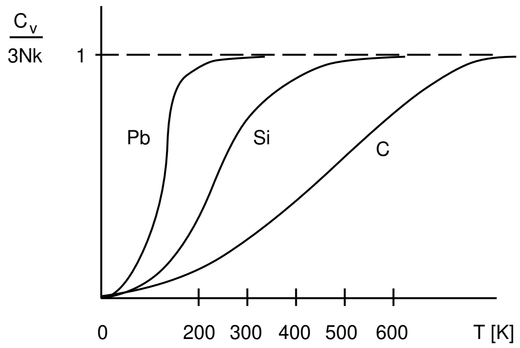


Abbildung 7.0.2: Spezifische Wärmekapazitäten verschiedener Stoffe

Genauere Näherungen:
In der Nähe des absoluten Nullpunktes ist die Einstein Theorie zu ungenau.
Die Berücksichtigung der Bewegung der Nachbarteilchen führt zu einer Frequenzverteilung (Frequenzdichte) und letztendlich auf die Debyesche Näherung. Die Frequenzdichte folgt aus der Kontinuumstheorie. Es ergibt sich dann das sog. Debyesche T^3–Gesetz:

$$C_v = \frac{12}{5} N k \pi^4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \tag{7.8}$$

$\Theta_D = \dfrac{h\nu_{max}}{k}$ Debysche charakt. Temperatur

Kapitel 8

Flüssigkeiten

Die Eigenschaften von Flüssigkeiten liegen zwischen denen von Festkörpern und denen von Gasen.

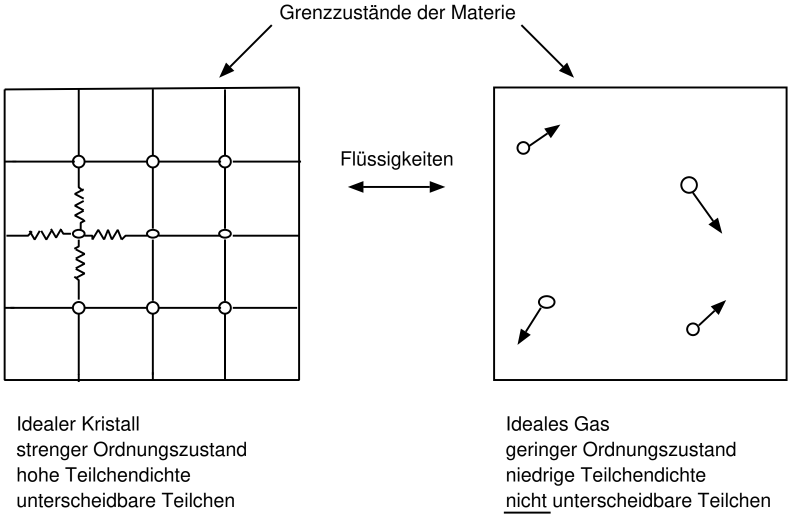


Abbildung 8.0.1: Flüssigkeiten

Der statischen Theorie von Flüssigkeiten liegt eine wesentliche Annahme zugrunde:

Die inneren Freiheitsgrade sind unabhängig von der Schwerpunktsbewegung der Moleküle.

Dies führt zu folgenden grundlegenden Annahmen:
bei realen Fluiden:

1) die Zustandssumme ist separierbar:

$$Q = Q_{kin} Q_{int} Z_N \quad ; \quad Q_{kin} = \frac{\left(\lambda^{3N}\right)^{-1}}{N!} \tag{8.1}$$

bei $\Phi \rightarrow 0$ ist $Z_N = V^N$
Die Teilchen sind nicht unterscheidbar.

2) die zwischenmolekularen Potentiale sind paarweise addierbar

$$\begin{array}{llll} & & \longleftarrow \quad (N-1) \quad \longrightarrow & \\ \Phi = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=i+1}^{N} \varphi(r_{ij}) & = & \uparrow \quad \varphi_{12} + \varphi_{13} + \varphi_{14} + \varphi_{15} \cdots & \\ & & (N-1) \qquad + \varphi_{23} + \varphi_{24} + \varphi_{25} \cdots & \\ & & \downarrow \qquad\qquad \varphi_{34} + \cdots & \end{array} \tag{8.2}$$

Prinzipiell existieren somit ca. $\frac{1}{2}N^2$ Paarpotentiale φ_{ij}. Die Beiträge zur potentiellen Energie, die aus Wechselwirkungen entfernter Moleküle resultieren, werden aber in der Regel vernachlässigt.

8.1 Methode der radialen Verteilungsfunktion

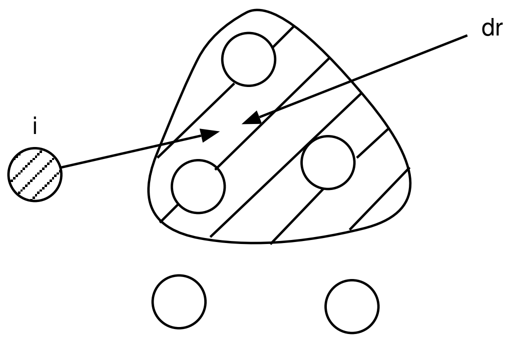


Abbildung 8.1.1: Radiale Verteilung

Man betrachtet die lokale Anzahldichte der Moleküle in Abstand r eines Moleküls i, Abb. 8.1.1:

$$\left(\frac{N}{V}\right)_{lokal} = \tilde{\varrho}\,(r) \tag{8.3}$$

und definiert die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$:

$$g(r) = \frac{\text{lokale Anzahldichte}}{\text{gesamte Anzahldichte}} = \frac{\tilde{\varrho}\,(r)}{\tilde{\varrho}} \qquad \text{mit} \quad \tilde{\varrho} = \frac{N}{V} \tag{8.4}$$

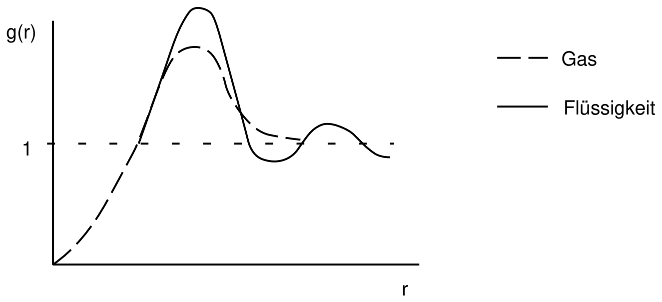


Abbildung 8.1.2: Radiale Verteilungsfunktion

Die Funktion $g(r)$ ist aus Röntgenbeugungsversuchen näherungsweise bestimmbar. Einen typischen Verlauf zeigt Abb. 8.1.2.

$g(r)$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Molekül im Abstand r vom Molekül i zu finden.

Rechnerische Ermittlung von ϕ:

Zahl der Moleküle dN in einem Element $dV = 4\pi r^2 dr$ im Abstand zwischen $r + dr$, Abb. 8.1.3, beträgt:

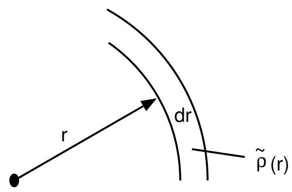


Abbildung 8.1.3: Zur Herleitung der Funktion $g(r)$

$$dN = \tilde{\varrho}\, g(r) 4\pi r^2 dr \tag{8.5}$$

Die pot. Energie dieses differentiellen Systems (Paarpotential) ist:

$$d\Phi(i) = \varphi(r)\, \tilde{\varrho}\, g(r) 4\pi r^2 dr \tag{8.6}$$

Die Integration über alle Entfernungen ergibt:

$$\Phi(i) = \int_0^\infty \varphi(r)\, \tilde{\varrho}\, g(r) 4\pi r^2 dr \tag{8.7}$$

Die Gesamtenergie des Systems berechnet sich über alle Moleküle N. Da jedoch die Paarwechselwirkungen zweimal gezählt werden, ist durch 2 zu dividieren:

$$\boxed{\Phi = \frac{N}{2}\Phi(i) = 2\pi \stackrel{\sim}{\varrho} N \int_0^\infty \varphi(r)g(r)r^2 dr} \tag{8.8}$$

Die Funktion Φ kann man nun dazu benutzen, das Konfigurationsintegral und somit letztendlich Q zu berechnen:

$$Z_N = \int_{\vec{r}} \int e^{-\Phi/kT} d\vec{r}_1 \cdots \vec{r}_N$$

Φ ist gemäß Voraussetzung (Paarpotentiale) unabhängig von $\vec{r}$.

$$Z_N = e^{-\Phi/kT} V^N \tag{8.9}$$

Somit folgt:

$$Q = Q_{kin} Q_{int} V^N e^{-\Phi/kT}$$

8.2 Die Gleichung von Van der Waals

Der Van der Waals–Gleichung liegt die in Abb. 8.2.1 dargestellte radiale Verteilungsfunktion zugrunde.

$$g(r) = \begin{cases} 0 \text{ für } r < \sigma \\ 1 \text{ für } r > \sigma \end{cases} \tag{8.10}$$

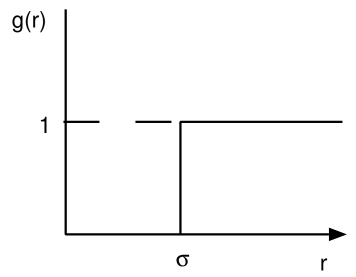


Abbildung 8.2.1: Radiale Verteilungfunktion der Van der Waals–Gleichung

Für die potentielle Energie gilt somit:

$$\Phi = 2\pi \; \tilde{\varrho} \; N \int\limits_{\sigma}^{\infty} \varphi(r) r^2 dr \tag{8.11}$$

Wir definieren eine neue Größe a durch:

$$\Phi = -\frac{N^2}{V} a \tag{8.12}$$

$$\boxed{a = -2\pi \int\limits_{\sigma}^{\infty} \varphi(r) r^2 dr} \tag{8.13}$$

Weiterhin betrachten wir Moleküle mit endlicher Ausdehnung gemäß Abb. 8.2.1.
Für das Konfigurationsintegral Z_N ergibt sich dann

$$Z_N = e^{-\Phi/kT}(V - Nb)^N \tag{8.14}$$

mit dem freien Volumen V_f

$$V_f = V - Nb$$

$\nwarrow$ Eigenvolumen des Moleküls

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} e^{-\Phi/kT}(V - Nb)^N Q_{int} \\ Q &= \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} e^{-N^2 a/VkT}(V - Nb)^N Q_{int} \end{aligned} \tag{8.15}$$

Der Van der Waals–Gleichung liegt das sogenannte Sutherland–Potential zugrunde, Abb. 8.2.2.

$$\varphi = -\varepsilon \frac{\sigma^6}{r^6} \quad \text{für } r > \sigma$$

$$a = -2\pi \int\limits_{\sigma}^{\infty} (-\varepsilon) \frac{\sigma^6}{r^6} r^2 dr = \frac{2}{3}\pi\varepsilon\sigma^3 \tag{8.16}$$

Für b wählt man das halbe Volumen einer Kugel mit dem Radius σ.

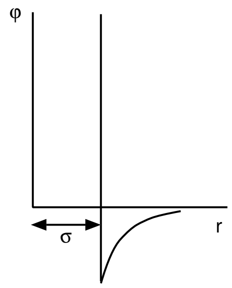


Abbildung 8.2.2: Sutherland–Potential

$$b = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 \tag{8.17}$$

Die Parameter a und b kann man somit auf die Potentialparameter σ und ε zurückführen.

Im folgenden berechnen wir die aus (8.15) sich ergebende Zustandsgleichung.

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{8.18}$$

$$\ln Q = \ln\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} + \frac{N^2 a}{VkT} + N\ln(V - Nb)$$

$$p = -\frac{N^2 a}{V^2} + NkT\frac{1}{V - Nb} \tag{8.19}$$

mit $n = \frac{N}{N_L}$; $N = N_L n$ folgt

$$\begin{aligned} p &= -\frac{N_L^2 a n^2}{V^2} + n\mathbf{R}T\frac{1}{V - N_L n b} \\ p &= \frac{\mathbf{R}T}{\bar{V} - b^*} - \frac{a^*}{\bar{V}^2} \end{aligned} \tag{8.20}$$

$$\text{mit} \qquad b^* = N_L b \tag{8.21}$$

$$a^* = N_L^2 a \tag{8.22}$$

Kapitel 9

Gashydrate