

Statistische Thermodynamik

Prof. Dr. W.S. Veeman

Inhalt

Theorie

- I. A. Einleitung
B. Molekular-Dynamik Berechnungen
- II. Die Energieniveaus der Moleküle
- III. Moleküle ohne Wechselwirkung
 - A. Verteilungen
 - B. Die wahrscheinlichste Verteilung; das Boltzmann'sche Gesetz
- IV. Moleküle mit Wechselwirkung;
 - A. Die kanonische Gesamtheit
 - B. Die kanonische Zustandssumme für unabhängigen Teilchen
- V. Die statistische Entropie
 - A. Das Teilchen in einem Kasten
 - B. Die Entropie

Anwendungen

- VI. Informationstheorie
- VII. Die Maximum-Entropie-Methode
- VIII. Ein ideales, einatomiges Gas
- IX. Die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung
- X. Ein ideales mehratomiges Gas
 - A. Translation
 - B. Rotation
 - C. Schwingungen
- XI. Der Gleichverteilungssatz
- XII. Die thermodynamischen Größe
- XIII. Die Zustandsgleichung eines idealen Gases
- XIV. Die Gleichgewichtskonstante
- XV. Der ideale Kristall
 - A. Einstein'sche Modell
 - B. Debye'sche Modell
- XVI. Flüssigkeiten
 - A. Zellentheorie
 - B. Radiale Verteilungsfunktion

Literatur

- P.W. Atkins, Physikalische Chemie
- J.B.Ott und J. Boerio-Goates, Chemical Thermodynamics: Principles and Applications, Kap. 10
Zu den Kapiteln XV und XVI:
- B. J. McLelland, Statistical Thermodynamics, Moore-Hummel: Physikalische Chemie, Kap. 21
und Kap.22.1 und 2.

Theorie

I. Einleitung

Das Hauptproblem der Physikalischen Chemie besteht in der Berechnung von makroskopischen Eigenschaften eines Systems aus den Eigenschaften der Atome und Moleküle, aus welchen das System zusammengesetzt ist. Die makroskopischen Eigenschaften von Systemen beschreiben wir mit thermodynamischen Variablen. Bisher ist bei dieser thermodynamischen Beschreibung nicht unsere Kenntnis von den einzelnen Molekülen benützt worden, z.B. daß man im Prinzip mit quantenmechanischen Methoden die Struktur und Eigenschaften eines Moleküls und die Wechselwirkungen zwischen Molekülen ausrechnen kann.

Die Statistische Mechanik beschreibt und erklärt das Verhalten makroskopischer Systeme auf Grund der Eigenschaften der Mikroteilchen (Atome, Moleküle, Ionen, usw.), aus denen die Systeme zusammengesetzt sind und auf Grund der zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte. Es ist gebräuchlich, zwischen der Statistischen Mechanik des Gleichgewichtszustandes und des Nichtgleichgewichtszustandes zu unterscheiden. Erstere wird gewöhnlich **Statistische Thermodynamik** genannt und befaßt sich mit Systemen im thermodynamischen Gleichgewicht. Wir werden uns nur mit der Statistischer Thermodynamik beschäftigen.

Die Statistische Thermodynamik versucht also eine Verknüpfung herzustellen zwischen mikroskopischen Moleküleigenschaften (**Quantenmechanik**) und makroskopischen thermodynamischen Eigenschaften (**Thermodynamik**).

Das Problem ist natürlich, daß jedes makroskopische System eine sehr große Anzahl von Teilchen, Atomen oder Molekülen enthält. Ein Gramm Sauerstoff besteht aus $1,88 \times 10^{22}$ Sauerstoff Molekülen. Sicherlich kann man heutzutage die unterschiedenen Energiezustände eines Moleküls Sauerstoff ausrechnen und auch die Wechselwirkungen zwischen zwei oder drei Molekülen. Wahrscheinlich kann man eben für 1000 Moleküle mit zur Zeit $t=0$ gegebene Ortskoordinaten x_i , y_i , z_i , Massen m_i und Impulse p_{xi} , p_{yi} , p_{zi} diese Koordinaten für eine spätere Zeit t ausrechnen (dieses Wissenschaftsteilgebiet wird Molekulare Dynamik genannt). Aber für 10^{22} Teilchen ist eine solche Berechnung bisher, auch angenähert, nicht möglich.

Jede Theorie, die versucht das Verhalten makroskopischer Systeme durch die Eigenschaften von Molekülen zu deuten, muß sich auf statistischen Methoden stützen. In der Thermodynamik geht es um **gemittelte** Eigenschaften. Unter dem Druck eines Gases verstehen wir z.B. das zeitliche Mittel der Kraft pro Flächeneinheit, die die Gasteilchen bei ihre Stößen an die Wand ausüben. Dabei ist es nicht so wichtig zu wissen welche Teilchen in einem bestimmten Augenblick an die Wand stoßen.

Molekular-Dynamik Berechnungen, eine Einführung

Wie in der Einführung gesagt, ist es für eine beschränkte Zahl von Molekülen möglich bestimmte makroskopischen Eigenschaften zu berechnen. Obwohl die Molekular-Dynamik Berechnungen nicht zu dem Gebiet der Statistischen Thermodynamik gehören, zeigen wir hier mit einem einfachen Beispiel doch wie das im Prinzip geht. Lass uns als Beispiel versuchen zu berechnen, wie groß der Druck eines Gases ist.

Ausgegangen wird von einem System mit N identischen Molekülen. Wir nehmen an, dass am Zeitpunkt $t=t_0$ die Raumkoordinaten x_i, y_i, z_i und die Geschwindigkeiten v_{xi}, v_{yi}, v_{zi} von allen N Teilchen gegeben sind. Eine logische Annahme für die Raumkoordinaten am $t=t_0$ wäre, dass die Teilchen einheitlich in einem Volumen verteilt sind (homogene Dichte). Die Geschwindigkeit ist eine Vektorgröße mit Richtung und Größe. Für die Größen der Vektoren am $t=t_0$ ist eine vernünftige Annahme, dass sie das Maxwell'sche Gesetz entsprechen, siehe Abb. I.1.

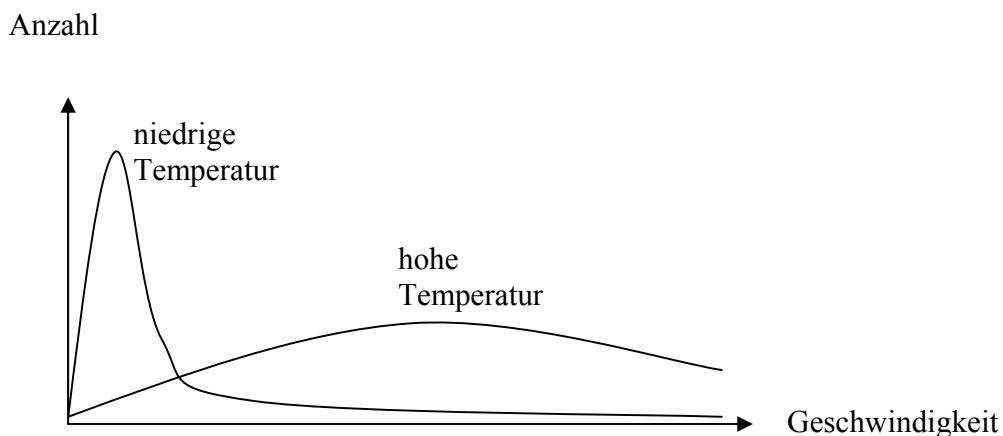


Abb. I. 1 Die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Für die Richtungen der Geschwindigkeitsvektoren nehmen wir an, dass sie wieder einheitlich über allen Richtungen verteilt sind (Abb. I.2).

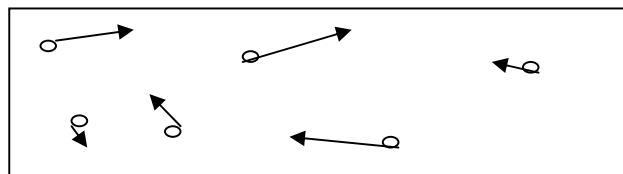


Abb. I.2

Mit diesen Annahmen sind für alle Teilchen am $t=t_0$ die drei Raumkoordinaten $x_i(t_0)$, $y_i(t_0)$, $z_i(t_0)$ und die Geschwindigkeiten $v_{xi}(t_0)$, $v_{yi}(t_0)$, $v_{zi}(t_0)$ gegeben.

Wir können jetzt die Koordinaten und Geschwindigkeiten für spätere Zeiten berechnen, z.B. für $t=t_0+\Delta t$. Hier muss Δt kleiner sein als die Zeit zwischen den möglichen Stößen zwischen Teilchen, z.B. $\Delta t=10^{-15}$ s. Dann:

$$\begin{aligned}x_i(t_1) &= x_i(t_0) + v_{xi}(t_0) \Delta t \\y_i(t_1) &= y_i(t_0) + v_{yi}(t_0) \Delta t \\z_i(t_1) &= z_i(t_0) + v_{zi}(t_0) \Delta t\end{aligned}$$

Für jeden nächsten Zeitintervall muss für alle Teilchen berechnet werden, ob zwei Teilchen in diesem Intervall stoßen werden oder nicht. Mit der gegebenen Durchmesser der Teilchen und den Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen ist es ein einfaches geometrisches Problem zu berechnen ob die Teilchen i und j im Zeitintervall $t_{k+1}-t_k$ stoßen oder nicht.

Beim Stoßen ändern sich die Richtungen der Geschwindigkeitsvektoren der beiden beteiligten Teilchen und müssen diese beide Vektoren neu berechnet werden. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten. Man kann z.B. annehmen, dass die Teilchen sich als harte Kugel verhalten (Billiardballe), oder man bringt die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung in Rechnung mit z.B. dem Lennard-Jones Modell (Abb. I.3).

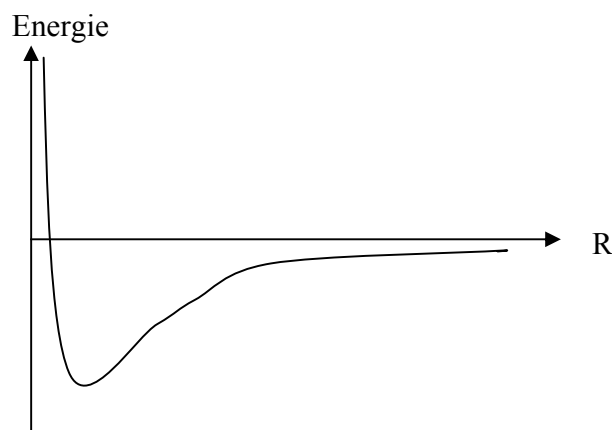


Abb.I.3 Die Wechselwirkungsenergie zweier Molekülen als Funktion ihrer Entfernung R.

Wenn die Rechnung fortgesetzt wird und man betrachtet für jedes Intervall die möglichen Stöße und die Folgen für die Geschwindigkeitsänderungen, dann ist der Druck des Gases, bestehend aus N Moleküle, auf dem Wand zu berechnen.

Unter der Annahme, dass die Teilchen elastisch mit der Wand stößen, ist die Kraft auf der Wand gleich an der Summe der Änderungen der Impulse pro Zeiteinheit (Impuls = mv , wobei m die Masse der Teilchen ist). Wie das geht, kann man vereinfacht im folgenden Beispiel sehen. Die Vereinfachung besteht darin, dass wir annehmen, alle Teilchen haben die gleiche v_x . Die Abb. I.4 zeigt, dass für allen Teilchen in dem Volumen $0v_x\Delta t$, wofür v_x nach rechts gerichtet ist, in der Zeit Δt die Wand erreichen (Δt wurde so kurz gewählt, dass in Δt keine Stöße, die v_x ändern können, auftreten!).

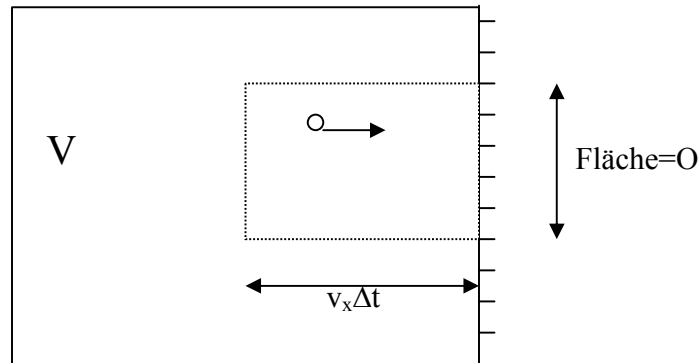


Abb. I.4 Nur die Moleküle innerhalb einem Zylinder mit dem Volumen $0v_x\Delta t$ haben die Möglichkeit mit der Wand zu stoßen

Wenn im Volumen V sich n Mol Moleküle befinden, dann befinden sich im Volumen $0v_x\Delta t$:

$$\frac{nN_A}{V} 0v_x\Delta t$$

Teilchen (N_A = Avogadro'sche Zahl), wovon die Hälfte sich nach rechts bewegt. Die Zahl der Moleküle, die mit der Wand stoßen, ist deshalb:

$$\frac{1}{2} \frac{nN_A}{V} 0v_x\Delta t$$

Für elastischen Stößen gilt, dass bei einem Stoß die Geschwindigkeitskomponente v_x von Vorzeichen ändert, so dass die Änderung der Impuls gleich $2mv_x$ ist. Für allen Molekülen, die in Δt mit der Wand stoßen ist die Änderung des Impulses an der Wand pro Zeit Δt deshalb:

$$\frac{1}{2} \frac{nN_A}{V} 0v_x 2mv_x = \frac{nN_A 0v_x^2 m}{V}$$

Damit ist der Druck auf der Wand:

$$\text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{nMv_x^2}{V} \quad \text{I.1}$$

wenn $M=mN_A$, die molare Masse.

Im obigen Beispiel wurde angenommen, dass alle Geschwindigkeiten gleich sind, in der Molekular-Dynamik Berechnung muß für jeden Zeitintervall berechnet werden, wie viel Teilchen mit der Wand stoßen und wie groß die Impulsänderung ist. Der Druck ist dann der Mittelwert für allen Teilchen und viele Zeitintervalle. Mit wie viel Teilchen man solche Rechnungen durchführen kann, hängt von der Geschwindigkeit und Speicherkapazität des Rechners ab. In der Praxis können im Augenblick solche Berechnungen durchgeführt werden für ca. 10.000 Teilchen und bis 10^5 - 10^6 Schritten.

Beobachte, dass unsere einfache Betrachtung, die zu der Gl. I.1 geführt hat, schon für ideale Gase richtig ist, falls wir in Gl. I.1 die mittlere quadratische Geschwindigkeit $\langle v_x^2 \rangle$ einsetzen:

$$p \propto \frac{nM\langle v_x^2 \rangle}{V} \quad (\text{vergleiche mit Atkins I.3})$$

II. Die Energieniveaus der Moleküle

Der Zustand eines Moleküls wird so vollständig wie möglich beschrieben durch die Wellenfunktion Ψ , deren Änderung mit der Zeit gegeben ist durch die **zeitabhängige Schrödinger Gleichung**:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (\text{II.1})$$

wobei \hat{H} der Hamiltonoperator ist (siehe Theoretische Chemie). \hat{H} ist einen Differentialoperator, der auf der Raumkoordinaten der Teilchen operiert.

Die Wellenfunktion Ψ kann geschrieben werden als Produkt $\psi(q)\phi(t)$, wo ψ abhängig ist von den Koordinaten q und ϕ von der Zeit t . Für den Fall, daß der Hamilton Operator \hat{H} nicht von der Zeit abhängt, gibt einsetzen in (II.1):

$$\hat{H}\psi(q)\phi(t) = \phi(t)\hat{H}\psi(q) = i\hbar\psi(q) \frac{d\phi}{dt} \quad (\text{II.2})$$

Oder:

$$\frac{1}{\psi(q)} \hat{H}\psi(q) = i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi}{dt} \quad (\text{II.3})$$

In dieser Gleichung stehen links nur Terme, die von der Variablen q abhängen, auf der rechten Seite erscheint lediglich die Variable t . Gleichung (II.3) kann für beliebige und unabhängige Werte von q und t nur erfüllt sein, wenn beide Seiten gleich einer Konstanten sind. Diese Konstante nennen wir E und erhalten zwei neue Gleichungen:

$$\frac{1}{\psi(q)} \hat{H}\psi(q) = E \quad \text{und} \quad i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{d\phi}{dt} = E \quad (\text{II.4})$$

Oder:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{und} \quad \phi(t) = C \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) \quad (\text{II.5})$$

Die Lösung der **zeitunabhängige Schrödinger Gleichung**

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.6})$$

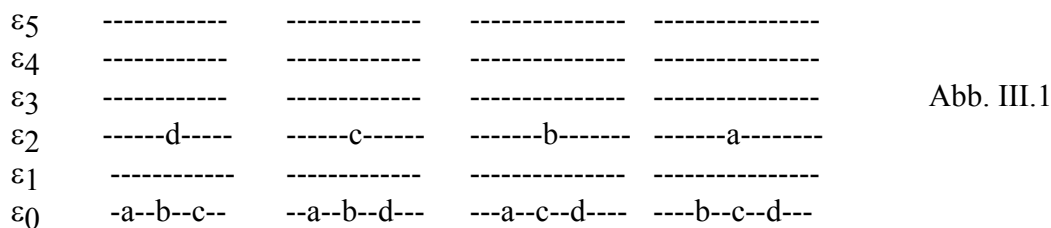
gibt für ein isoliertes Molekül die Eigenfunktionen (molekulare Wellenfunktionen) ψ_0, ψ_1, \dots und Eigenwerte (molekulare Energiewerte) $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots$ dieses Moleküls. Es kann auch sein, daß g_i Zustände gleiche Energie ε_i haben, man sagt dann, daß das Energieniveau ε_i **g_i -fach entartet** ist.

III. Ein System von N Molekülen ohne Wechselwirkung (das Boltzmann'sche Gesetz)

A. Verteilungen

Wir betrachten ein System mit N identischen Teilchen und jedes Teilchen (Molekül, Atom,..) hat die Energieniveaus $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_i, \dots$. Die Teilchen haben keine Wechselwirkung, aber können trotzdem durch Stöße Energie austauschen. Die Gesamtenergie des Systems ist einfach die Summe der Energien ϵ_i der individuellen Teilchen, aber wir wissen noch nicht wie die Gesamtenergie über die Moleküle verteilt ist. Für die Anzahl der Teilchen, die im Zustand mit der Energie ϵ_i sind, schreiben wir n_i , n_i ist die **Besetzungszahl** des Zustandes i mit Energie ϵ_i . Die Verteilung der Teilchen über die Zustände i charakterisiert das System mit N Teilchen und wird die **Konfiguration** genannt.

Es gibt viele Konfigurationen, nehmen wir z.B. 4 unterscheidbare Moleküle a, b, c und d und jedes Molekül hat 6 Energiezustände. Die vier möglichen Verteilungen mit der Gesamtenergie $E = 3\epsilon_0 + \epsilon_2$ sind:



Jede Verteilung in Abb. III.1 hat die gleichen Besetzungszahlen $n_0 = 3, n_1 = 0, n_2 = 1, n_3 = 0, n_4 = 0$ und $n_5 = 0$ oder schematisch $\{3, 0, 1, 0, 0, 0\}$. Die Konfiguration $\{4, 0, 0, 0, 0, 0\}$ kann man nur auf eine Weise erreichen:



Die Anzahl der Möglichkeiten einer Konfiguration $\{n_0, n_1, \dots\}$, mit $N = n_0 + n_1 + \dots$ zu erreichen, nennen wir ihr **Gewicht** W. Für W kann man ableiten (Intermezzo 1):

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots} \tag{III.1}$$

Intermezzo 1: Permutationen und Kombinationen

In wieviel unterscheidbaren Reihenfolgen kann man drei Buchstaben a, b, c schreiben?

a, b, c a, c, b b, a, c b, c, a c, a, b c, b, a

Diese 6 Möglichkeiten werden die **Permutationen** dieser Gruppe von drei Elementen genannt. Im allgemeinen Fall mit N Elementen kann man die Zahl von Permutationen ausrechnen durch das folgende Verfahren:

Für die erste Stelle in der Reihenfolge kann man aus N Elementen wählen, für die zweite Stelle nur aus N-1 Elemente, weil ein Element schon zugewiesen ist, usw. Die Zahl von möglichen Reihenfolgen ist darum: $N(N-1)(N-2)(N-3)\dots\dots\dots 2.1 = N!$ (N Fakultät). Für 3 Elementen findet man dann $6!=1.2.3 = 6$ Möglichkeiten.

Jetzt möchten wir wissen wieviel Möglichkeiten es gibt, um vier Moleküle a, b, c, d gleichmäßig zu verteilen über zwei Energieniveaus ϵ_1 und ϵ_2 . Erstens geben wir die 24 (=4!) Permutationen von a, b, c, d an:

abcd abdc acbd acdb adbc adcb
 bacd badc bcad bcda bdac bdca
 cabd cadb cbad cbda cdab cdba
 dabc dacb dbac dbca dcab dcba

Wenn wir voraussetzen daß die ersten zwei Moleküle in jeder Reihe in ϵ_1 sind (also a und b für "abcd") und Moleküle 3 und 4 in ϵ_2 , dann bleiben nur 6 unterschiedliche Verteilungen über, weil z.B. abcd, bacd, abdc und badc alle korrespondieren mit Molekül a und b in ϵ_1 und c und d in ϵ_2 .

Im allgemeinen Fall will man N Moleküle verteilen über k Energieniveaus, so daß die Besetzung von ϵ_0 n_0 ist, von ϵ_1 n_1 , usw.; $N = n_0 + n_1 + n_2 + \dots\dots\dots$

Die Zahl der Permutationen ist wieder $N!$, aber es gibt weniger Möglichkeiten um die erwünschte Verteilung zu erreichen weil n_0 Moleküle auf $n_0!$ unterschiedene Weise geordnet werden können, n_1 auf $n_1!$ Weisen, usw. Die Anzahl der **Kombinationen** ist darum:

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots\dots\dots} \quad \text{(III.1)}$$

Beachten Sie, dass $0!=1$ ist!

Für das oben besprochene Beispiel der Konfiguration $\{3,0,1,0,0,0\}$ ist das Gewicht:

$$W = \frac{4!}{3!0!1!0!0!0!} = 4 \quad \text{(III.2)}$$

und für die Konfiguration $\{4,0,0,0,0,0\}$:

$$W = \frac{4!}{4!0!0!0!0!} = 1 \quad (\text{III.3})$$

Mit diesem Beispiel haben wir festgestellt, dass unterschiedliche Konfigurationen unterschiedliche Gewichte haben können, auch Konfigurationen mit der gleiche Gesamtenergie:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i .$$

Jetzt setzen wir voraus, daß jede Verteilung, die die gleiche Gesamtenergie entspricht, die gleiche Wahrscheinlichkeit hat. Die Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Konfiguration an zu treffen ist dann proportional zu dem Gewicht dieser Konfiguration. Man kann sich dann auch vorstellen, daß es eine Konfiguration gibt, die wahrscheinlicher ist als alle anderen Konfigurationen. Wenn es eine solche dominante Konfiguration oder Verteilung gibt, kann man erwarten, daß das System die meiste Zeit diese Konfiguration hat.

B. Die wahrscheinlichste Verteilung, die Boltzmann'sche Verteilung

Wenn wir die wahrscheinlichste Konfiguration bestimmen wollen, müssen wir nach denjenigen Werten von n_i suchen, die zu einem Maximum von W führen. Weil W eine Funktion von allen n_i ist, könnte man denken daß man das Maximum von W finden kann durch W nach n_i zu differenzieren (wie immer bei der Bestimmung des Maximums einer Funktion):

$$dW = \sum_i \frac{\partial W}{\partial n_i} dn_i = 0 \quad (\text{III.4})$$

und

$$\frac{\partial W}{\partial n_i} = 0 \quad (\text{III.5})$$

Dass es so nicht geht, kommt weil die n_i nicht unabhängig sind. Erstens ist die Gesamtenergie E des Systems gegeben, und deshalb gilt:

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = E \quad \text{oder} \quad \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \quad (\text{III.6})$$

Eine zweite Beschränkung wird gegeben durch das Kriterium, daß

$$\sum_i n_i = N \quad \text{oder} \quad \sum_i dn_i = 0 \quad (\text{III.7})$$

Gleichungen (III.6) und (III.7) zeigen daß in der Gleichung (III.4) zwar μ Variablen dn_i sind, aber nur $\mu-2$ sind unabhängig, wenn μ die Zahl der Energieniveaus ist (μ kann unendlich groß sein).

Um dieses Problem zu lösen, ist es erstens einfacher um nicht das Maximum von W zu suchen, sondern das Maximum von $\ln W$:

$$d(\ln W) = \sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} dn_i = 0 \quad (\text{III.8})$$

Mit der Methode der unbestimmten Multiplikatoren von Lagrange können wir eine Gleichung mit nur $\mu-2$ Variablen herstellen.

Intermezzo 2: Methode der unbestimmten Multiplikatoren von Lagrange,
(siehe auch Zachmann, Mathematik für Chemiker, S. 352)

Beispiel: Für drei Variablen x, y, z ist gefunden worden, dass die Änderungen Δx , Δy , Δz die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$a\Delta x + b\Delta y + c\Delta z = 0 \quad (\text{vergleiche } \sum \frac{\partial(\ln W)}{\partial n_i} dn_i = 0)$$

$$\text{mit der Nebenbedingung } \Delta x + \Delta y + \Delta z = 0$$

Eine direkte Lösungsmethode ist:

$$\Delta x = -\Delta y - \Delta z$$

$$a(-\Delta y - \Delta z) + b\Delta y + c\Delta z = 0$$

$$(b-a)\Delta y + (c-a)\Delta z = 0$$

jetzt sind Δy and Δz völlig unabhängig, deshalb, wenn Δy und $\Delta z \neq 0$,

$$b = a \text{ und } c = a$$

Eine andere Lösungsmethode ist:

$$a\Delta x + b\Delta y + c\Delta z + \delta(\Delta x + \Delta y + \Delta z) = 0, \text{ wo } \delta \text{ eine beliebige Konstante ist;}$$

$$(a + \delta)\Delta x + (b + \delta)\Delta y + (c + \delta)\Delta z = 0;$$

Weil δ eine beliebige Konstante ist, darf man $\delta = -a$ setzen, dann:

$$(b - a)\Delta y + (c - a)\Delta z = 0$$

mit der Lösung: $a=b=c$.

Eine Gleichung mit Nebenbedingungen kann man also lösen, wenn man die mit einer beliebigen Konstante multiplizierten Nebenbedingungen zur Hauptgleichung addiert. Durch eine geschickte

Wahl der Konstanten kann man genau so viel Variablen eliminieren wie es Nebenbedingungen gibt. Das ist die Methode der unbestimmten Lagrangeschen Multiplikatoren.

Nach dieser Methode addieren wir die Gleichungen (III.6), (III.7) und (III.8), wobei (III.6) und (III.7) multipliziert werden mit den Konstanten γ und $-\beta$:

$$d(\ln W) = \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} - \beta \varepsilon_i + \gamma \right) dn_i = 0 \quad (\text{III.9})$$

Es ist klar, daß unabhängig der Werte von γ und β , (III.9) immer richtig sein muß, aber (III.9) hat noch immer μ Variablen dn_i , wovon $\mu-2$ unabhängig. Wir können aber γ und β so bestimmen daß die Koeffizienten von dn_k und dn_l in (III.9) gleich 0 werden:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_k} - \beta \varepsilon_k + \gamma = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \ln W}{\partial n_l} - \beta \varepsilon_l + \gamma = 0 \quad (\text{III.10})$$

Jetzt hat (III.9) nur noch $\mu-2$ unabhängige Variablen und $d(\ln W) = 0$ für jede Änderung dn_i wenn:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} - \beta \varepsilon_i + \gamma = 0 \quad i \neq k, l \quad (\text{III.11})$$

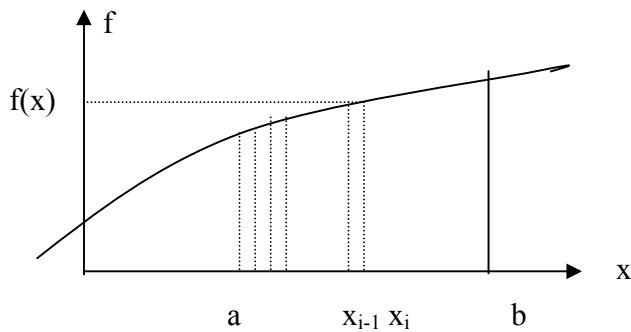
Kombination von (III.10) und (III.11) gibt:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} - \beta \varepsilon_i + \gamma = 0 \quad \text{für alle } i \quad (\text{III.12})$$

Um diese Gleichungen lösen zu können, müssen wir $\ln W$ ausrechnen mit (III.1):

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (\text{III.1})$$

Intermezzo 3: Stirlingsche Formel



$$x_i - x_{i-1} = \Delta x \text{ und } b = a + n\Delta x$$

Falls n sehr groß oder Δx sehr klein, dann:

$$\sum_{i=1}^n f(x_i) \Delta x \approx \int_a^b f(x) dx$$

oder:

$$\sum_{i=1}^n f(a + i\Delta x) \approx \frac{1}{\Delta x} \int_a^b f(x) dx = \frac{1}{\Delta x} \int_a^b f(y) dy \tag{III.13}$$

Gl. (III.13) anwenden auf $\ln x!$:

$$\ln(x!) = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \dots + \ln x = \sum_{i=1}^{x-1} \ln(1+i) \tag{III.14}$$

Vergleicht man Gl. (III.14) mit der linken Hälfte der Gl.(III.13) zeigt, dass: $a=1$, $\Delta x=1$ und $n=x-1$. Also:

$$\ln(x!) = \sum_{i=1}^{x-1} \ln(1+i) \approx \int_1^x \ln y dy = y \ln y \Big|_1^x - \int_1^x y(d \ln y) = x \ln x - x + 1$$

Die Qualität der Näherung hängt davon ab, daß x groß ist! Wenn x sehr groß ist, dann:

$$\ln(x!) \approx x \ln x - x \quad (\text{Stirling})$$

x	lnx!	xlnx-x
10	15,1	13,0
20	42,3	39,9
50	148,5	145,6
100	363,7	360,5
150	605,0	601,6

In den Fällen worüber wir sprechen ist $x \sim 10^{22}$!

Mit der Stirlingschen Formel findet man:

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \ln n_0! - \ln n_1! - \dots = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \approx \\ &\approx N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Differentiation nach n_i liefert (N ist konstant und n_j unabhängig von n_i):

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = - \sum_j \frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i} = - \frac{\partial n_i}{\partial n_i} \ln n_i - n_i \frac{\partial \ln n_i}{\partial n_i} = - \ln n_i - 1 \quad (\text{III.16})$$

Das gefundene Extremum ist wirklich ein Maximum, weil weitere Differentiation gibt:

$$\frac{\partial^2 \ln W}{\partial n_i^2} = - \frac{1}{n_i}$$

Die Werte von n_i wobei $\ln W$ maximal ist, nennen wir n_i^* .
Kombinieren von (III.12) und (III.16) gibt:

$$- \ln n_i^* + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (\text{III.17})$$

wobei $\alpha = \gamma - 1$ ist.

Mit gegebener Gesamtenergie E ist dann die wahrscheinlichste Besetzung des Zustandes mit der Energie ε_i :

$$n_i^* = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} \quad (\text{III.18})$$

Aus
$$N = \sum_i n_i^* = \sum_i e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{\alpha} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

folgt:
$$e^{\alpha} = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (\text{III.19})$$

Kombination von (III.18) und (III.19) führt zu der **Boltzmann-Verteilung**, wobei die wahrscheinlichste Besetzung n_i^* des Zustandes ε_i gegeben ist durch:

$$n_i^* = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \quad (\text{III.20})$$

Später werden wir noch β bestimmen!

Jetzt behaupten wir, daß alle Verteilungen, die abweichen von der wahrscheinlichsten Verteilung, so unwahrscheinlich sind, daß man diese Verteilungen völlig vernachlässigen kann. Als stark vereinfachtes Beispiel betrachten wir im Intermezzo 4 zwei Verteilungen.

Intermezzo 4.

2. 10^7 Elemente werden in $2 \cdot 10^4$ Gruppen aufgeteilt. Man vergleicht nun die Zahl der möglichen Anordnungen für den Fall, daß

- a. in jeder Gruppe 1000 Elemente sind,
- b. sich in einer Hälfte der Gruppen 1001 Elemente und in der anderen Hälfte 999 Elemente befinden.

Die Zahl der mögliche Anordnungen im Falle a. ist:

$$W_a = \frac{2 \cdot 10^7 !}{10^3 ! 10^3 ! \dots} = \frac{2 \cdot 10^7 !}{(10^3 !)^{20000}}$$

und im Falle b.:

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

Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten beider Verteilungen ist

$$\frac{W_a}{W_b} = \left[\frac{1001! 999!}{1000! 1000!} \right]^{10000} = \left[\frac{1001}{1000} \frac{1000!}{1000!} \frac{999!}{999!} \right]^{10000} \approx 22000$$

Die Verteilung a ist 22000 -mal wahrscheinlicher als die sehr ähnliche Verteilung b. Sehr ähnliche Verteilungen können stark unterschiedliche Gewichte haben! Dabei beträgt die Zahl der Elemente nur $2 \cdot 10^7$; die Zahl der Gruppen ist $2 \cdot 10^4$. In Systemen, mit denen sich die Statistische Mechanik befaßt, ist die Zahl der Elemente (Moleküle) und Gruppen (Energien) wesentlich größer (10^{20} und mehr). Deshalb ist die Methode, das System mit der wahrscheinlichsten Verteilung zu beschreiben, gerechtfertigt.

C. Die molekulare Zustandssumme

Die Summe im Nenner der Gleichung (III.20) heißt die **Zustandssumme Z** oder **molekulare Zustandssumme** (engl. molecular partition function) wenn man über Moleküle redet:

$$Z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\text{III.21})$$

Diese Summe kann man auch etwas anders formulieren. In (III.21) wird über Zustände summiert, aber es kann sein, daß es g_i Zustände i mit der gleichen Energie ε_i gibt (**Entartung**). Wir können (III.21) dann auch schreiben:

$$Z = \sum_i^{\text{Energie}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\text{III.22})$$

wobei nur über die Energiewerte der Niveaus summiert wird. Diese zwei Beschreibungen sind völlig äquivalent:

$$Z = \sum_i^{\text{Zustände}} e^{-\beta \varepsilon_i} = \sum_i^{\text{Energie}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\text{III.23})$$

Man sieht auch warum Z die Zustandssumme genannt wird.

Die Zustandssumme ist wichtig, weil sie alle thermodynamischen Informationen über ein System aus unabhängigen Teilchen im thermischen Gleichgewicht enthält.

Wenn wir die Besetzungszahlen der Energieniveaus kennen, ist es zum Beispiel möglich, die Gesamtenergie des Systems

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

anzugeben, indem wir anstelle aller Verteilungen einfach die wahrscheinlichste Verteilung einsetzen:

$$E = \sum_i n_i^* \varepsilon_i = \frac{N}{Z} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (\text{III.24})$$

Man kann die Summe (I.28) so umformen, daß sie nur noch Z enthält. Mit

$$\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \varepsilon_i} = -\varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

ergibt sich:

$$E = \frac{N}{Z} \sum_i \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad (\text{III.25})$$

Wenn wir definitionsgemäß $\varepsilon_0 = 0$ wählen, ist E die thermodynamische innere Energie U relativ zu ihrem Wert bei $T=0$; deshalb:

$$U = U(T=0) + E = U(0) - \frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = U(0) - N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z) \quad (\text{III.26})$$

Zur Berechnung der inneren Energie $U-U(0)$ braucht man nur die Zustandssumme. Später werden wir sehen, daß man, wenn man die Zustandssumme kennt, alle thermodynamischen Funktionen berechnen kann. Später werden wir auch beweisen daß:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (\text{III.27})$$

wobei k eine Konstante, die Boltzmann-Konstante, ist und T die Temperatur in Kelvin. Mit (III.28) kann man die Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme betrachten:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad (\text{III.28})$$

Für $T \Rightarrow 0$ ist $1/kT$ unendlich groß, und alle Terme in (III.33) verschwinden bis auf einen, wenn man $\varepsilon_0 = 0$ wählt. Für den Fall, daß dieser Grundzustand ε_0 g_0 -fach entartet ist, gilt:

$$Z \Rightarrow g_0 \quad \text{für } T \Rightarrow 0 \quad (\text{III.29})$$

Für $T \Rightarrow \infty$ wird die Summe gleich der Anzahl der Zustände des Moleküls:

$$Z \Rightarrow \infty \quad \text{für } T \Rightarrow \infty$$

Die Zustandssumme gibt also an, wieviele Zustände bei einer gegebenen Temperatur für ein Molekül thermisch zugänglich sind. Bei $T=0$ ist nur der Grundzustand besetzt, bei sehr hohen Temperaturen sind praktisch alle Zustände erreichbar.

Beispiel

Die Schwingungsenergieniveaus eines zweiatomigen Moleküls (harmonischer Oszillator) sind gegeben durch:

$$\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2}) \hbar \omega \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad , \text{ wobei} \quad (\text{III.30})$$

k = Kraftkonstante und μ = reduzierte Masse = $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ und v die Schwingungsquantenzahl mit den Werten $v=0,1,2,\dots$; $\varepsilon = \hbar \omega$.

Dann:

$$Z = \sum_v e^{-\beta \varepsilon_v} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon (v + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{1}{2} \beta \varepsilon} (1 + e^{-\beta \varepsilon} + e^{-2\beta \varepsilon} + e^{-3\beta \varepsilon} + \dots) = \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \varepsilon}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}} \quad (\text{III.31})$$

Für $r < 1$ und die unendlich vielen Terme einer geometrische Reihe gilt:

$$a + ar + ar^2 + ar^3 + \dots = \frac{a}{1-r}$$

Die Besetzungszahl des Energieniveaus ϵ_m ist deshalb:

$$n_m^* = N \frac{e^{-\beta \epsilon_m}}{Z} = N(1 - e^{-\beta \epsilon}) e^{-\beta m \epsilon} \quad (\text{III.32})$$

Für I_2 gilt $\epsilon = 0.4317 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ und dann findet man bei 300 K ($\beta = 2.4 \cdot 10^{20} \text{ J}^{-1}$):

n_4^*	= 0,010 N	-							
n_3^*	= 0,029 N	---							
n_2^*	= 0,081 N	-----							
n_1^*	= 0,229 N	-----							
n_0^*	= 0,645 N	-----							
0									
									ϵ
								----->	n^*

IV. Moleküle mit Wechselwirkungen

A. Die kanonische Gesamtheit

Jetzt wollen wir die in Kap. III hergeleiteten Ergebnisse so verallgemeinern, daß sie auch für Systeme gelten, deren Teilchen untereinander in Wechselwirkung stehen. Dazu führen wir den Begriff **Gesamtheit** (Eng. ensemble) ein.

Wir haben zuerst ein geschlossenes System mit N Teilchen (Molekülen), dessen Volumen V und Temperatur T gegeben sind. Jetzt stellen wir uns eine Gesamtheit vor, die besteht aus N_G dieser Systeme, wobei durch thermischen Kontakt alle Systeme die gleiche Temperatur haben. Deshalb können die Systemen untereinander Energie austauschen aber die Gesamtenergie E_G soll konstant sein. Diese Gesamtheit wird die **kanonische Gesamtheit** genannt.

kanonische Gesamtheit: Gesamtenergie E_G
 Zahl der Teilsysteme N_G
 Jedes Teilsystem hat N Teilchen, Volumen V und Temperatur T

Eine Gesamtheit ist nicht ein physikalisch existierendes System, es ist nur ein Produkt unserer Vorstellung und wir können, wenn wir wollen, N_G unendlich groß wählen. Der Begriff Gesamtheit wird aus dem folgenden Grund eingeführt. Alle thermodynamische Größen eines Systems sind zeitliche Mittelwerte. Zeitliche Mittelwerte lassen sich schwer berechnen und darum formuliert die statistische Mechanik das **Postulat**:

 Das Zeitmittel einer dynamischen Eigenschaft eines wirklichen Systems ist gleich dem Gesamtmittel ($N_G \Rightarrow \infty$) dieser Eigenschaft in einem bestimmten Augenblick

Die Gesamtenergie E_G der Gesamtheit ist über alle Glieder der Gesamtheit verteilt und der durchschnittliche Energiewert eines Gliedes ist dann E_G / N_G . Diese Größe können wir mit der inneren Energie identifizieren, wenn N_G , und darum auch E_G , gegen unendlich geht. Zwischen allen Gliedern besteht ein thermischer Kontakt, so daß sie untereinander Energie austauschen können. Die Anzahl der Glieder einer Gesamtheit mit Energie E_i bezeichnen wir mit N_i , und wir können dann, in vollständiger Analogie zur Beschreibung eines Systems, von der Gesamtheit sprechen mit den Begriffen einer Konfiguration und einer Verteilung mit dem Gewicht W_G . Wir können wieder voraussetzen, daß es Konfigurationen gibt, die sehr viel wahrscheinlicher sind als andere. Es ist z.B. absolut unwahrscheinlich daß sich die ganze Energie E_G in einem System (einem Glied der Gesamtheit) anhäufen wird.

Es gibt also wieder eine dominierenden Konfiguration der Gesamtheit mit der Zusammensetzung $N_0^*, N_1^*, N_2^*, \dots$ und Gewicht W_G^* , womit wir die thermodynamischen Eigenschaften des Systems ausreichend genau berechnen können, indem wir einfach die Mittelwerte der betreffenden Größen über die wahrscheinlichste Konfiguration berechnen.

$$W_G = \frac{N_G!}{N_0!N_1!N_2!\dots}$$

Genau so wie in IIb, mit Nebenbedingungen

$$\sum_i N_i E_i = E_G \quad \text{und} \quad \sum_i N_i = N_G$$

findet man:

$$N_j^* = N_G \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = N_G \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \quad (\text{IV.1})$$

wobei $Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$ die **kanonische Zustandssumme** ist.

N_j^* ist eine exponentiell abnehmende Funktion der Energie E_j . Aber, je größer E_j , desto mehr gibt es Möglichkeiten aus den Energien der Moleküle E_j zusammenzustellen.

Zum Beispiel für 4 Moleküle mit Energien $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ gibt es nur eine Möglichkeit $E = 4\varepsilon_0$ zu machen (Konfiguration $\{4,0,0,\dots\}$ und Gewicht $4! / (4! 0! 0! \dots) = 1$), aber für die Energie: $E = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$ gibt es schon $4! / (1! 1! 1! 0! \dots) = 24$ Möglichkeiten. Deshalb nimmt die Zustandsdichte, die Zahl der Zustände pro Energieeinheit, schnell zu mit E_j .

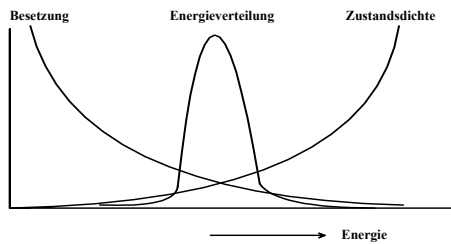


Abbildung 3

Abb. 3 zeigt die Energieabhängigkeit des N_i^* und der Zustandsdichte. Das Produkt $N_i^* \cdot$ Zustandsdichte gibt die Energieverteilung der Glieder der Gesamtheit. Es ist nur eine schmale Bande mit einem scharfen Maximum bei der mittleren Energie. Fast alle Glieder der Gesamtheit haben gerade diese Energie. Wie die molekulare Zustandssumme, enthält auch die kanonische Zustandssumme alle für die Thermodynamik bedeutsame Informationen über ein System, aber sie ist eine allgemeinere Größe, als sie nicht mehr die Unabhängigkeit der einzelnen Teilchen voraussetzt.

Die innere Energie für die kanonische Gesamtheit wird zu:

$$U - U(0) = \frac{E_G}{N_G} = \frac{1}{N_G} \sum_i N_i^* E_i \quad \text{für } N_G \Rightarrow \infty \quad (\text{IV.2})$$

und

$$U - U(0) = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Q} = - \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \quad (\text{IV.3})$$

B. Die kanonische Zustandssumme für unabhängigen, nicht-wechselwirkenden Teilchen.

Die kanonische Zustandssumme ist allgemeiner als die molekulare Zustandssumme:

<u>kanonische Zustandssumme</u>	<u>molekulare Zustandssumme</u>
$Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$	$Z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$
für Teilchen mit Wechselwirkung	für unabhängige Teilchen
mittlere Systemenergie $E \neq \sum n_i \varepsilon_i$	$E = \sum n_i \varepsilon_i$

Jetzt versuchen wir für unabhängige Teilchen die **kanonische** Zustandssumme zu berechnen. Dann kann man schreiben für die Energie:

$$E_j = p_{j0}\varepsilon_0 + p_{j1}\varepsilon_1 + \dots + p_{ji}\varepsilon_i + \dots \quad (\text{IV.4})$$

wobei p_{ji} die Zahl der Moleküle mit Energie ε_i ist im System mit Energie E_j . Dieses System hat die Konfiguration: $\{p_{j0}, p_{j1}, p_{j2}, \dots, p_{ji}, \dots\}$ und: $\sum_i p_{ji} = N$. Es gibt

$\frac{N!}{p_{j0}! p_{j1}! \dots p_{ji}! \dots}$ Möglichkeiten um die Energie E_j zusammenzustellen.

 Beispiel: System mit 2 Molekülen mit 3 möglichen Energien $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$:

<u>Systemenergie</u>	<u>Konfiguration</u>	<u>Gewicht = Anzahl</u>
$E_1 = \varepsilon_0 + \varepsilon_0$	$\{2,0,0\}$	1
$E_2 = \varepsilon_0 + \varepsilon_1$	$\{1,1,0\}$	2
$E_3 = \varepsilon_0 + \varepsilon_2$	$\{1,0,1\}$	2
$E_4 = \varepsilon_1 + \varepsilon_1$	$\{0,2,0\}$	1
$E_5 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$	$\{0,1,1\}$	2
$E_6 = \varepsilon_2 + \varepsilon_2$	$\{0,0,2\}$	1

Deshalb:
$$Q = \sum_j^{\text{Zustände}} e^{-\beta E_j} = \sum_j^{\text{Energie}} \frac{N!}{p_{j0}! p_{j1}! \dots} e^{-\beta(p_{j0}\varepsilon_0 + \dots + p_{ji}\varepsilon_i + \dots)} \quad (\text{IV.5})$$

Man kann beweisen (Intermezzo 4):

$$Q = \sum_j^{\text{Energie}} \frac{N!}{p_{j0}! p_{j1}! \dots} e^{-\beta(p_{j0}\epsilon_0 + \dots + p_{ji}\epsilon_i + \dots)} = \left\{ \sum_j e^{-\beta\epsilon_j} \right\}^N =$$

$$= Z^N \quad \text{für unterscheidbaren Teilchen} \quad (\text{IV.6})$$

$$= Z^N / N! \quad \text{für ununterscheidbaren Teilchen} \quad (\text{IV.7})$$

Für identische Atome oder Moleküle in einem Gas müssen wir (43) berücksichtigen, für Atome oder Moleküle in einem Kristallgitter, immer (42) weil die Teilchen durch ihre Gitterplatz unterscheidbar sind.

Intermezzo 4

Um Gl. (IV.6) und (IV.7) im allgemeinen Fall zu beweisen ist nicht so leicht, wir prüfen Gl. (IV.7) darum nur für ein einfaches Beispiel.

Für das oben diskutierte Beispiel (2 Moleküle und 3 Energiewerte) gibt Gl. (IV.5):

$$Q = \sum_j e^{-\beta E_j} = e^{-\beta(\epsilon_0 + \epsilon_0)} + e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_1)} + e^{-\beta(\epsilon_2 + \epsilon_2)} + 2e^{-\beta(\epsilon_0 + \epsilon_1)} + 2e^{-\beta(\epsilon_0 + \epsilon_2)} + 2e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2)} =$$

$$= \left[e^{-\beta\epsilon_0} + e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} \right]^2 \quad (\text{IV.8})$$

Es ist wichtig einzusehen, daß wir die Termen mit der Energie $\epsilon_0 + \epsilon_1$, $\epsilon_0 + \epsilon_2$ und $\epsilon_1 + \epsilon_2$ zweimal gezählt haben, weil wir angenommen haben, daß die Situation mit Molekül 1 in ϵ_0 und Molekül 2 in ϵ_1 unterschieden werden kann von Molekül 1 in ϵ_1 und Molekül 2 in ϵ_0 . Wenn, aber, Moleküle 1 und 2 ununterscheidbar sind, gibt es kein unterschied zwischen diesen beiden Zustände. In diesem Fälle haben wir in (44) alle Kreuzterme zweimal (=2!) zuviel gezählt. Für N Moleküle ist diese Faktor gleich N!. Leider gibt es in (44) auch Terme, wobei beide Teilchen im gleichen Zustand sind ("Diagonalterme"). Man kann deswegen für nur zwei ununterscheidbare Moleküle und 3 Zustände nicht einfach sagen:

$$Q = \frac{Z^2}{2!}$$

Für 2 Moleküle und 1000 Molekülzustände, aber, gibt es 10^6 Möglichkeiten die beiden Teilchen zu verteilen, mit nur 1000 Diagonalterme. Bei gewöhnlichen Temperaturen stehen Moleküle so viele Zustände zu Verfügung, daß man in guten Annäherung für ununterscheidbaren Teilchen schreiben kann:

$$Q = \frac{Z^N}{N!}$$

V. Die statistische Entropie

V. A. Das Teilchen in einem Kasten

Ein Teilchen mit der Masse m bewegt sich eindimensional entlang x . Die Energie des Teilchens kann geschrieben werden als die Summe der kinetischen und potentiellen Energie:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m} + V \quad (\text{V.1})$$

Hier ist V die potentielle Energie und p der Impuls des Teilchens $p=mv$; \vec{p} ist einen Vektor mit den Komponenten $(p_x, 0, 0)$.

Die Wellenfunktion Ψ des Teilchens wird durch die Schrödinger Gleichung gegeben:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{V.2})$$

Hier ist \hat{H} der Hamiltonoperator, der aus den klassischen Ausdruck für die Energie gefunden wird mit der Substitution $p_x = m\frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$.

Also:

$$\hat{H}\Psi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + V \right\} \Psi = E\Psi \quad (\text{V.3})$$

Das Teilchen bewegt jetzt frei (d.h. $V=0$) zwischen zwei Wänden bei $x=0$ und $x=L$, Abb. 4.

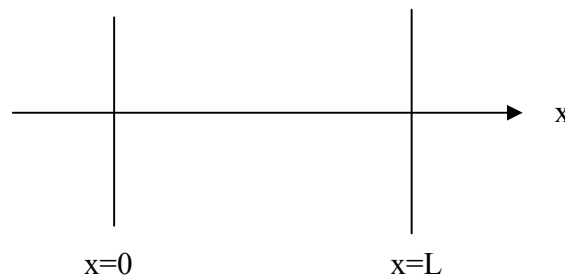


Abb. 4 Eindimensionale Bewegung zwischen $x=0$ und $x=L$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 \right\} \Psi = E\Psi \quad (\text{V.4})$$

Als Randbedingungen gelten $\Psi=0$ für $x \leq 0$ und $x \geq L$, weil das Teilchen nicht ausserhalb der Wände gefunden wird.

Die allgemeine Lösung der Gl. (V.4) ist:

$$\Psi = A \sin kx + B \cos kx \quad (\text{V.5})$$

V. Die statistische Entropie

Mit der Randbedingung $\Psi=0$ für $x=0$ finden wir sofort $B=0$ und mit der zweiten Randbedingung:

$$A \sin kL = 0, \quad \text{oder: } kL = n\pi, \quad n=0,1,2,3,4,\dots$$

Einsetzen der Lösung (V.5) in der Gl. (V.4):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} (-Ak^2 \sin kx) = EA \sin kx$$

liefert:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{mit } k = \frac{n\pi}{L}, \quad n=0,1,2,\dots$$

Oder:

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \tag{V.6}$$

Die Gl. (V.6) zeigt daß die Energie des Teilchens gequantelt ist, Ursachen der Quantelung sind die Randbedingungen.

Für $L=1$ cm liegen die Energieniveaus sehr dicht zueinander, z. B. für ein Xe Atom mit $m=2.10^{-25}$ kg:

$$\frac{\hbar^2}{8mL^2} = 0,25 \times 10^{-38} \text{ J}, \quad \text{aber für } L=1 \text{ nm } \frac{\hbar^2}{8mL^2} = 0,25 \times 10^{-24} \text{ J}$$

Für eine eindimensionale Bewegung ist E_n abhängig von $(L)^{-2}$, für eine dreidimensionale Bewegung in einem Kasten mit Längen L_1, L_2, L_3 ist E_n abhängig von $(L_1 L_2 L_3)^{-2} = (\text{Volumen})^{-2}$:

$$E \propto \frac{1}{V^2} \tag{V.7}$$

V. B. Die statistische Entropie

Bisher haben wir uns mit dem Zusammenhang zwischen der Zustandssumme und der Energie beschäftigt (erster Hauptsatz der Thermodynamik). Jetzt möchten wir den Zusammenhang der Zustandssumme und die Entropie diskutieren.

$$U - U(0) = \frac{E_G}{N_G} = \frac{1}{N_G} \sum_i N_i^* E_i \quad \text{für } N_G \Rightarrow \infty \tag{V.8}$$

und:

$$dU = \frac{1}{N_G} \left\{ \sum_i N_i^* dE_i + \sum_i E_i dN_i^* \right\} \tag{V.9}$$

Gl. (V.9) zeigt, daß eine Änderung dU entstehen kann durch eine Änderung der Energieniveaus E_i oder durch eine Änderung der Besetzungszahlen N_i^* .

Die Kombination der ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik führt zu der Fundamentalgleichung:

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{V.10})$$

Bei Erwärmen eines Systems bei konstantem Volumen ändern sich nur die Besetzungen N_i^* , weil sich bei der Änderung des Volumens eines Gases bei konstanter Temperatur die Energieniveaus ändern müssen (Gl. V.7). Deshalb kann man stellen:

$$TdS = \frac{1}{N_G} \sum_i E_i dN_i^* \quad (\text{V.11})$$

oder:
$$dS = \frac{1}{TN_G} \sum_i E_i dN_i^* \quad (\text{V.12})$$

Wir **definieren** jetzt:

$$S = \frac{k}{N_G} \ln W_G^* \quad (\text{V.13})$$

wobei k eine Konstante ist und W_G^* ist das Gewicht der wahrscheinlichsten Konfiguration, und beweisen jetzt, dass diese Definition zu der Gl. (V. 13) führt.

Im Allgemeinen ist W_G eine Funktion der Besetzungszahlen N_i :

$$W_G = F(N_1, N_2, N_3, \dots) \quad (\text{V.14})$$

Nach Differenzierung der Gl. (V.13) bekommt man:

$$dS = \frac{k}{N_G} d(\ln W_G) = \frac{k}{N_G} \sum_i \frac{\partial(\ln W_G)}{\partial N_i} dN_i \quad (\text{V.15})$$

Bei der Ableitung der Boltzmann Gleichung haben wir gefunden (Gl. III.12):

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} - \beta \varepsilon_i + \gamma = 0 \quad \text{für alle } i$$

Ebenso kann man für die Gesamtheit ableiten:

$$\frac{\partial \ln W_G}{\partial N_i} - \beta E_i + \gamma = 0 \quad \text{für alle } i$$

$$\text{Also: } dS = \frac{k}{N_G} \sum_i (\beta E_i - \gamma) dN_i = \frac{k\beta}{N_G} \sum_i E_i dN_i - \frac{k\gamma}{N_G} \sum_i dN_i \quad (\text{V.16})$$

Weil $\sum_i dN_i = 0$ gilt:

$$dS = \frac{k\beta}{N_G} \sum_i E_i dN_i \quad (\text{V.17})$$

Die Gleichungen (V.12) und (V.17) stimmen überein wenn $\beta = 1 / kT$ ist, und damit ist die Gl. (V.13) eine sinnvolle Definition der Entropie:

$$S = \frac{k}{N_G} \ln W_G^* \quad (\text{V.13})$$

Die Gl. (V.13) zeigt dass für die wahrscheinlichste Konfiguration die Entropie maximal ist.

Die Formel für die Entropie (V.13) läßt sich umwandeln, da sie als Funktion der Zustandssumme auftritt:

$$\begin{aligned} S &= \frac{k}{N_G} \ln W_G^* = \frac{k}{N_G} \ln \left[\frac{N_G!}{N_0^*! N_1^*! \dots} \right] = \frac{k}{N_G} \left[\ln N_G! - \sum_i \ln N_i^*! \right] = \\ &= \frac{k}{N_G} \left[N_G \ln N_G - N_G - \sum_i N_i^* \ln N_i^* + \sum_i N_i^* \right] = \frac{k}{N_G} \left[N_G \ln N_G - \sum_i N_i^* \ln N_i^* \right] = \\ &= \frac{k}{N_G} \left[\left(\sum_i N_i^* \right) \ln N_G - \sum_i N_i^* \ln N_i^* \right] = k \sum_i \left[\frac{N_i^*}{N_G} \ln N_G - \frac{N_i^*}{N_G} \ln N_i^* \right] = \\ &= -k \sum_i \frac{N_i^*}{N_G} \ln \left(\frac{N_i^*}{N_G} \right) \end{aligned} \quad (\text{V.18})$$

Mit $P_i = \frac{N_i^*}{N_G}$, wobei P_i der Bruchteil der Glieder der Gesamtheit ist, die die Energie E_i haben, dann wird (V.18):

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad (\text{V.19})$$

Jetzt versuchen wir S in Q aus zu drücken:

$$N_i^* = N_G \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \quad \text{und} \quad P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \quad \text{und} \quad \ln P_i = -\beta E_i - \ln Q$$

$$S = k \sum_i P_i (\beta E_i + \ln Q) = k\beta \sum_i P_i E_i + k \ln Q \sum_i P_i \quad (\text{V.20})$$

Auch wissen wir:

$$U - U(0) = \frac{E_G}{N_G} = \frac{1}{N_G} \sum_i N_i^* E_i = \sum_i P_i E_i \quad (\text{V.8})$$

Die Kombination der Gl. (V.20) und (V.8) bringt:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q = -\frac{1}{QT} \frac{\partial Q}{\partial \beta} + k \ln Q \quad (\text{V.21})$$

VI. Informationstheorie

Es gibt eine Beziehung zwischen der Entropie und dem Begriff Informationsinhalt in der Informationstheorie. Nach Shannon wird der Informationsinhalt I einer Kode definiert als:

$$I = v^2 \log \lambda \quad (\text{Einheit=bit}) \tag{VI.1}$$

wobei v die Zahl der „Plätze“ in der Kode ist und λ die Anzahl der Möglichkeiten pro Platz.

Beispiel: Würfel werfen (einmal): v=1 und λ=6; $I = 2 \log 6 = 2,58$ bit.

Die Wahrscheinlichkeit eine Zahl zu werfen ist $1/6 \rightarrow P_i = \frac{1}{6}$ und:

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i = -k \left(\frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} + \frac{1}{6} \ln \frac{1}{6} \right) = k \ln 6$$

S und I sind proportional! (${}^a \log x = \frac{{}^b \log x}{{}^b \log a}$)

Beispiel 1. Der Informationsinhalt eines Wurfes mit dem Würfel ist 2,58 bit und das bedeutet, dass man gemittelt 2,58 Fragen stellen muss um zu raten was geworfen wurde:

	1. Frage			$\leq 3?$	
Antwort:		ja			nein
	2. Frage		$\leq 2?$		$\leq 5?$
Antwort:	Ja		nein	ja	nein
			3!		6!
	3. Frage	1?		4?	
Antwort:	ja		nein	ja	nein
	1!		2!	4!	5!

Beispiel 2. Binäre Zahlen

Dezimale Zahl	Binäre Zahl
0	000
1	001
2	010
3	011
4	100
5	101
6	110
7	111

Der Informationsinhalt der obenstehenden binären Zahl $I = 3^2 \log 2 = 3$ bit; ich brauche 3 Fragen zur raten einer 3-bit binären Zahl:

1. Frage $\leq 011?$
- | | |
|-----------------|-----------------|
| Ja | nein |
| 000,001,010,011 | 100,101,110,111 |
2. Frage $\leq 001?$ $\leq 101?$
- | | | | |
|---------|---------|---------|---------|
| Ja | nein | ja | nein |
| 000,001 | 010,011 | 100,101 | 110,111 |
3. Frage $000?$ $010?$ $100?$ $110?$
- | | | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ja | nein | ja | nein | ja | nein | ja | nein |
| 000! | 001! | 010! | 011! | 100! | 101! | 110! | 111! |

Beispiel 3: DNS besteht aus eine Reihenfolge von 4 Basen: Adenine (A), Uracil (U), Cytosine (C) und Guanine (G). Es gibt 20 Aminosäure und eine Reihenfolge von drei Basen kodiert für eine Aminosäure.

Die Reihenfolge von 20 Aminosäuren entspricht eine Informationsinhalt $I = 1^2 \log 20 = 4,3$ bit; eine Reihenfolge von zwei Basen würde einen Informationsinhalt von nur $I = 2^2 \log 4 = 4$ bit haben, dass ist zu wenig! Deshalb kodieren drei Basen für eine Aminosäure.

VII. Die Maximum Entropie Methode

An Hand des folgenden Beispiels wird die Methode demonstriert, sie kann natürlich auch für andere ähnliche Probleme angewandt werden.

In Polymermaterialien sind die Polymerketten oft in einer bestimmten Richtung mehr oder wenig orientiert, z.B. in Fasern durch das Verstrecken bei der Produktion oder in Bauteile, wo man sich in einer Richtung bessere mechanischen Eigenschaften wünscht.

Die Orientierung der Ketten kann mittels einer Orientierungsverteilungsfunktion $P(\theta)$ festgelegt werden (Abb. VII.1):

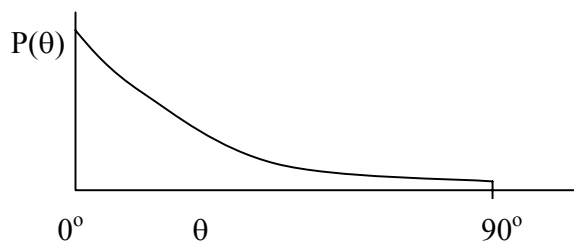


Abb. VII.1 Eine mögliche Orientierungsverteilungsfunktion

Es ist im Allgemeinen nicht möglich $P(\theta)$ für viele Werte von θ zu messen. Relativ einfach ist es mit IR, NMR oder Doppelbrechungsmethoden die folgende Größe zu bestimmen:

$$\langle P_2 \rangle = \sum_{i=1}^N P(\theta_i)(3 \cos^2 \theta_i - 1) \equiv \sum_{i=1}^N P_i(3 \cos^2 \theta_i - 1) \text{ für diskrete Werte } \theta_i, \quad (\text{VII.1})$$

wobei P_i die Wahrscheinlichkeit ist, dass eine Molekülkette die Richtung θ_i hat:

$$\sum_i P_i = 1 \quad (\text{VII.2})$$

Mit den Gleichungen (VII.1) und (VII.2) verfügen wir über zwei Gleichungen für N unbekannte Werte P_i , es fehlen $N-2$ Gleichungen. Wir suchen jetzt die Werte P_i , für die die Gl. (VII.1) und (VII.2) erfüllt werden und wofür:

$$S = -k \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i \quad (\text{VII.3})$$

maximal ist, oder:

$$dS = \sum_i^N \frac{\partial S}{\partial P_i} dP_i = -k \sum_i^N (\ln P_i + 1) dP_i = 0 \quad (\text{VII.4})$$

Mathematisch gesehen ist dieses Problem identisch zum Problem bei der Ableitung des Boltzmann'schen Gesetz. Die Gl. (VII.1) und (VII.2) erfüllen hier die Rolle der Nebenbedingungen. Die Addition der Gl. (VII.1), (VII.2) und (VII.4) mit den Lagrange'schen Konstanten λ und μ erbringt:

$$\left[-k(\ln P_i + 1) + \lambda + \mu \left\{ 3 \cos^2 \theta_i - 1 + P_i \frac{-3 \sin 2\theta_i}{\left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_i} \right\} \right] dP_i = 0 \quad (\text{VII.5})$$

Wenn wir für $\left(\frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_i = \frac{P_{i+1} - P_i}{\theta_{i+1} - \theta_i}$ in der Gl. (VII.5) einsetzen, haben wir N+2 gekoppelten Gleichungen mit N+2 unbekanntem (P_i , λ und μ) und sind die P_i zu bestimmen. Das würde bedeuten, dass wir mit nur *einem* Messwert die wahrscheinlichste Orientierungsverteilungsfunktion bestimmen können!

VIII. Die Entropie eines einatomigen Gases, die Zustandssumme der Translation

Für ein ideales, einatomiges Gas kann man die Entropie berechnen. In solch einem Gas sind die Atome unabhängig und ununterscheidbar, deshalb:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q \quad (\text{VII.1})$$

und:

$$Q = \frac{Z^N}{N!} \quad \text{und} \quad \ln Q = N \ln Z - \ln N! = N \ln Z - N \ln N + N \quad (\text{VII.2})$$

Mit $N = n N_A$ (N_A = Avogadro'sche Konstante, n die Substanzmenge in Mol) und $R = k N_A$, wird Gl. (VII.1):

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + nR(\ln Z - \ln N + 1)$$

Für die innere Energie gibt Gl.(IV.3):

$$U - U(0) = -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\frac{N!}{Z^N} \frac{\partial Q}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{N!}{Z^N} \frac{N}{N!} Z^{N-1} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

Wir können jetzt S ausdrücken in Z:

$$S = -\frac{N}{TZ} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + nR(\ln Z - \ln N + 1) \quad (\text{VII.3})$$

Um S zu berechnen müssen wir jetzt die molekulare Zustandssumme Z für ein perfektes Gas in einem Behälter mit Volumen V bestimmen. Dafür brauchen wir die Energien dieses Gases:

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

Im allgemeinen wird die Gesamtenergie eines atomaren Systems gegeben durch die Translationsenergie, die Rotationsenergie, die Schwingungsenergie und die elektronische Energie. Für Atome bei Raumtemperatur kann man voraussetzen daß nur der elektronische Grundzustand besetzt ist und dafür der Beitrag der Elektronenenergie zu der Gesamtenergie gleich null ist. Weiterhin können Teilchen die bestehen aus ein Atom keine Rotationen und Schwingungen haben. Die (atomaren) Energien ε_i eines einatomigen Gas werden deshalb nur durch die Translationsbewegungen der Atome bestimmt. Wenn das Volumen ein Parallelepiped mit Längen X,Y,Z ist kann man die Translationsenergie schreiben wie ein Summe der Translationsenergien in der drei Richtungen:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \varepsilon_j(x) + \varepsilon_k(y) + \varepsilon_l(z)$$

Hierbei repräsentieren j, k und l die mögliche Energiewerte für die Bewegung entlang x, y oder z; diese Bewegungen sind unabhängig von einander und die Kombination j, k und l bestimmt i.

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i \text{Exp}[-\beta \varepsilon_i] = \sum_{k,j,l} \text{Exp}[-\beta \{\varepsilon_j(x) + \varepsilon_k(y) + \varepsilon_l(z)\}] = \\ &= \left\{ \sum_j \text{Exp}[-\beta \varepsilon_j(x)] \right\} \left\{ \sum_k \text{Exp}[-\beta \varepsilon_k(y)] \right\} \left\{ \sum_l \text{Exp}[-\beta \varepsilon_l(z)] \right\} = Z_x Z_y Z_z \end{aligned}$$

Unter Benützung der Ergebnisse des Teilchen in einem Kasten finden wir für die Energieniveaus eines Teilchens der Masse m in einem Behälter mit der Länge X:

$$\varepsilon_j(x) = \frac{j^2 h^2}{8mX^2} \quad ; \quad \varepsilon_k(y) = \frac{k^2 h^2}{8mY^2} \quad ; \quad \varepsilon_l(z) = \frac{l^2 h^2}{8mZ^2}$$

und dann gibt es für Z_x :

$$Z_x = \sum_{j=0}^{\infty} \text{Exp} \left[\frac{-\beta j^2 h^2}{8mX^2} \right] \approx \int_0^{\infty} \text{Exp} \left[\frac{-\beta j^2 h^2}{8mX^2} \right] dj = X \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{8m}{\beta h^2}}$$

und Z :

$$Z = Z_x Z_y Z_z = XYZ \left\{ \sqrt{\frac{8m}{\beta h^2}} \right\}^3 \left\{ \sqrt{\frac{\pi}{4}} \right\}^3 = V \left\{ \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right\}^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (\text{VII.4})$$

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m}} \beta^{\frac{1}{2}}$$

Jetzt benützen wir die Gl.(VII.4) um die Entropie eines idealen Gases, Gleichung (VII.3), weiter zu berechnen:

$$\begin{aligned} S &= -\frac{N\Lambda^3}{TV} \frac{-3V}{2\Lambda^3\beta} + nR \left\{ \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) - \ln N + 1 \right\} = \frac{3kN}{2} + nR \left\{ \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right) - \ln N + 1 \right\} = \\ &= \frac{3}{2} nR + nR \ln \left(\frac{eV}{nN_A \Lambda^3} \right) = nR \ln \left(\frac{e^{\frac{5}{2}} V}{nN_A \Lambda^3} \right) \quad \text{Sackur - Tetrode Gleichung} \end{aligned} \quad (\text{VII.5})$$

Mit diesem Sackur-Tetrode-Gleichung können wir eine Verbindung mit dem klassischen Thermodynamik herstellen.

Die Fundamentalgleichung der klassischen Thermodynamik besagt:

$$dU=TdS-pdV \quad (\text{nur Volumenarbeit}).$$

Bei der Expansion eines idealen Gases ist $dU=0$, oder $TdS=pdV$ und:

$$\Delta S = \int_{V_a}^{V_e} \frac{pdV}{T} = \int_{V_a}^{V_e} \frac{nRTdV}{TV} = nR \int_{V_a}^{V_e} \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_e}{V_a}\right)$$

Nach der Sackur-Tetrode Gleichung ändert sich bei der isothermischen Expansion eines ideales Gas von V_a nach V_e , die Entropie um:

$$\Delta S = nR \left[\ln \left\{ \frac{e^{\frac{5}{2}} V_e}{n N_A \Lambda^3} \right\} - \ln \left\{ \frac{e^{\frac{5}{2}} V_a}{n N_A \Lambda^3} \right\} \right] = nR \ln\left(\frac{V_e}{V_a}\right);$$

wie die Gl.(VII.5) in der klassischen Thermodynamik

IX. Die Clausius-Clapeyron Gleichung

Die Grenzlinie zwischen zwei Phasen wird durch die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung gegeben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{Übergang}}}{T_{\text{Übergang}} \Delta \bar{V}}$$

Für den Übergang flüssig-Dampf gilt: $\Delta \bar{V} \approx \bar{V}_{\text{Dampf}}$ und $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{Verdampfung}}}{T_S \bar{V}_{\text{Dampf}}}$ (weit weg vom kritischen Punkt).

Wir betrachten zwei gleiche Volumina Dampf und Flüssigkeit mit N_D Dampfmolekülen und N_F flüssige Molekülen. In einer ganz einfachen Beschreibung nehmen wir an, dass alle N_D Dampfmoleküle das Energieniveau mit der Energie ε_D besetzen und die Moleküle in der flüssigen Phase das Niveau mit der Energie ε_F . Für den Dampf haben wir gesehen, falls es ein ideales Gas ist, dass die Energie pro Molekül:

$$U - U(0) = \frac{3}{2} kT$$

Deshalb gilt: $\varepsilon_D \approx kT$ und wir setzen $\varepsilon_F = -E$; wir beweisen später, dass $E \gg kT$ ist.

$$\varepsilon_D = kT \text{ ————— } N_D$$

$$\varepsilon_F = -E \text{ ————— } N_F$$

Das Boltzmann'sche Gesetz besagt:

$$\frac{N_D}{N_F} = \text{Exp} \left[\frac{-(\varepsilon_D - \varepsilon_F)}{kT} \right] \approx \text{Exp} \left[-\frac{E}{kT} \right] \text{ weil } \varepsilon_D - \varepsilon_F \approx E$$

Der Dampf ist ideal:

$$p = \frac{n_D RT}{V} = \frac{N_D}{N_A} \frac{RT}{V} = \frac{RT}{N_A V} N_D \text{Exp} \left[-\frac{E}{kT} \right] = n_F \frac{RT}{V} \text{Exp} \left[-\frac{E}{kT} \right]$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{n_F R}{V} \text{Exp} \left[-\frac{E}{kT} \right] \left(1 + \frac{E}{kT} \right) \approx \frac{n_F R}{V} \text{Exp} \left[-\frac{E}{kT} \right] \left(\frac{E}{kT} \right) \text{ weil } E \gg kT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{n_D R}{V} \left(\frac{E}{kT} \right) = \frac{N_D E}{VT}$$

Für 1 Mol Dampf gilt: $N_D = N_A$ und $V = \bar{V}_{\text{Dampf}}$:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{N_A E}{\bar{V}_{\text{Dampf}} T} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{Verdampfung}}}{T \bar{V}_{\text{Dampf}}}$$

Ist E wirklich viel größer dann kT?

Für Wasser bei 298 K: $\Delta \bar{H}_{\text{Verdampfung}} = N_A E = 44016 \text{ J}$, dann:

$$E = \frac{44016}{6,022 \times 10^{23}} \approx 7,3 \times 10^{-20} \text{ J}$$

und

$$kT \text{ bei } 298 \text{ K} = 4 \times 10^{-21} \text{ J} \quad \rightarrow \quad \frac{E}{kT} \approx \frac{73}{4}$$

X Die Zustandssumme eines mehratomigen Gases

Jetzt versuchen wir mit der kanonischen Zustandssumme die thermodynamischen Funktionen eines Gases von mehratomigen Molekülen zu berechnen. Unter der Voraussetzung, daß die Moleküle identisch und ununterscheidbar sind, gilt wieder:

$$Q = \frac{Z^N}{N!}$$

und wir brauchen nur die molekulare Zustandssumme zu bestimmen.

Der erste Schritt ist festzustellen daß die Energie eines Moleküls sich verteilen läßt in die kinetische Translationsenergie ε^T (Translationen des Massenschwerpunkts) und die Energie der inneren Freiheitsgrade des Moleküls, wie Rotationen, Schwingungen und Elektronenübergänge. Die Energie innerer Zustände läßt sich mit guter Näherung als Summe der Energieanteile der als unabhängig betrachteten Rotationen, Schwingungen und Elektronenübergänge darstellen:

$$\varepsilon = \varepsilon^T + \varepsilon^R + \varepsilon^S + \varepsilon^E \quad (\text{X.1})$$

Diese Energien kann man versuchen theoretisch zu berechnen (Quantenmechanik) oder spektroskopisch zu bestimmen (Mikrowellen Spektroskopie, Infrarot Spektroskopie, UV und sichtbares Licht Spektroskopie) und damit die Zustandssumme Z erhalten:

$$Z = \sum_i \text{Exp}[-\beta\varepsilon_i] = \sum_{j,k,l,m} \text{Exp}[-\beta(\varepsilon_j^T + \varepsilon_k^R + \varepsilon_l^S + \varepsilon_m^E)] \quad (\text{X.2})$$

In guter Annäherung sind diese Energien unabhängig voneinander, nur die Trennung der Rotations- und Schwingungsenergie ist problematisch, es gibt z.B. molekulare Übergänge wobei sich gleichzeitig der Rotations- und Schwingungszustand eines Moleküls ändert (Atkins 18.3d)). Die Trennung der Kernbewegungen (Translation, Rotation und Schwingung) und Elektronenbewegungen wird die Born-Oppenheimer-Näherung genannt.

Wenn wir trotzdem die vier Beiträge der Energie als unabhängig betrachten, können wir schreiben:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i \text{Exp}[-\beta\varepsilon_i] = \sum_{j,k,l,m} \text{Exp}[-\beta(\varepsilon_j^T + \varepsilon_k^R + \varepsilon_l^S + \varepsilon_m^E)] = \\ &= \left\{ \sum_j \text{Exp}[-\beta\varepsilon_j^T] \right\} \left\{ \sum_k \text{Exp}[-\beta\varepsilon_k^R] \right\} \left\{ \sum_l \text{Exp}[-\beta\varepsilon_l^S] \right\} \left\{ \sum_m \text{Exp}[-\beta\varepsilon_m^E] \right\} = Z^T Z^R Z^S Z^E \end{aligned}$$

(a) Translationsanteil Z^T

Für die molekulare Zustandssumme eines Teilchens mit der Masse m in einem Behälter mit Volumen V haben wir schon gefunden:

$$Z^T = \frac{V}{\Lambda^3}, \text{ wobei } \Lambda = h\sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}}, \beta = \frac{1}{kT} \text{ und } m \text{ jetzt die Gesamtmasse des Moleküls ist.}$$

(b) Rotationsanteil Z^R

Klassisch wird die Energie eines rotierenden Körpers gegeben durch:

$$\varepsilon^R = \frac{1}{2} I_\alpha \omega^2 \quad (\text{X.3})$$

wobei ω die Drehungsgeschwindigkeit ist (in Radialen/s) und I_α das Trägheitsmoment des Körpers ist für eine Rotation um die Achse α (Abb. X.3):

$$I_\alpha = \sum_i m_i R_i^2$$

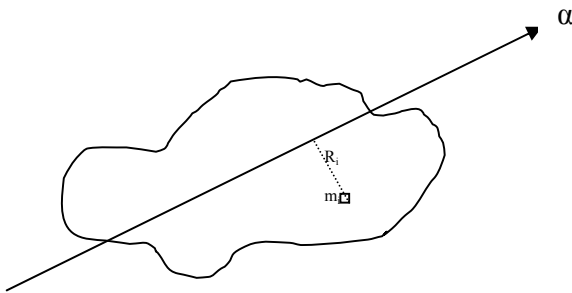


Abb. X.1 Das Trägheitsmoment

Mit der Definition des Drehimpulses $J=I\omega$ (J und I sind Vektoren!) wird die Gl. (X. 3):

$$\varepsilon^R = \frac{1}{2} \frac{J^2}{I} \quad (\text{X.4})$$

Um den quantenmechanische Ausdruck von (X.4) zu finden, wird J^2 ersetzt durch $J(J+1)\hbar^2$:

$$\varepsilon_J^R = \frac{J(J+1)\hbar^2}{I} = BJ(J+1) \quad (\text{X.5})$$

wobei die Rotationsquantenzahl J die Werte $0,1,2,\dots$ annehmen kann. Die Quantenmechanik zeigt auch, dass der Rotationszustand mit der Quantenzahl J $2J+1$ -fach entartet ist. Nur der Grundzustand $J=0$ ist nicht entartet.

Rotations- und Schwingungsenergien werden oft in cm^{-1} („Wellenzahlen“) ausgedrückt, für die Umrechnung $\text{Joule} \leftrightarrow \text{cm}^{-1}$ kann man die folgenden Beziehungen verwenden:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{oder} \quad \frac{E}{hc} = \frac{1}{\lambda}$$

Falls die Wellenlänge λ in cm ausgedrückt wird, ist $\frac{E}{hc}$ in cm^{-1} :

$$\varepsilon_J^R (\text{in } \text{cm}^{-1}) = \frac{\varepsilon_J^R (\text{in Joule})}{hc} = B' J(J+1)$$

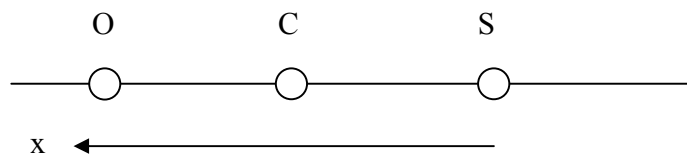
wobei

$$B' = \frac{B}{hc}$$

Ein Körper hat unendlich viele und unterschiedliche Trägheitsmomente, weil es unendlich viele mögliche Drehachsen gibt. Alle mögliche Trägheitsmomente können als eine Funktion von nur drei Hauptträgheitsmomenten I_A , I_B und I_C geschrieben werden. Diese Hauptträgheitsmomente gehören zu drei senkrechten Hauptachsen A, B und C. Im Allgemeinen, falls das Molekül eine gewisse Symmetrie hat, sind die Hauptachsen parallel zu den Symmetrieachsen

Man spricht von einem sphärischen Kreisel wenn $I_A = I_B = I_C$ ist (z.B. CH_4 und SF_6), von einem symmetrischen Kreisel wenn $I_A = I_B = I_{\perp}$, $I_C = I_{\parallel}$ ist (z.B. NH_3) und von einem linearen Kreisel wenn $I_A = I_B = I_{\perp} = I$ und $I_C = I_{\parallel} = 0$ sind (z.B. OCS).

Für die Berechnung eines Trägheitsmomentes wählen wir das Molekül $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ (Abb.X.2).



Den Ursprung eines Koordinatensystems legen wir zunächst ins Zentrum des S-Atoms ($x_S=0$) und die x-Achse durch das C ($x=x_C$) und O ($x=x_O$) Atom. Ein Trägheitsmoment wird immer definiert in Bezug auf das Massenzentrum. Dieses Massenzentrum des OCS Moleküls liegt irgendwo auf der OCS Achse, bei der Koordinate $x=x_M$. Wir finden x_M aus der Bedingung für den Massenschwerpunkt:

$$(x_O - x_M)m_O + (x_C - x_M)m_C + (x_S - x_M)m_S = 0$$

Für das Trägheitsmoment I_{\perp} des OCS gilt:

$$I_{\perp} = m_O(x_O - x_M)^2 + m_C(x_C - x_M)^2 + m_S(x_S - x_M)^2$$

Mit $r_{CO} = x_O - x_C = 0,1165$ nm, $r_{CS} = x_C - x_S = 0,1559$ nm und die atomare Masseneinheit = $1,66056 \cdot 10^{-27}$ kg finden wir $x_M = 0,1038$ nm, $I_{OCS} = 1,384 \cdot 10^{-45}$ kg m² und $B' = 20,28$ cm⁻¹.

Für einen sphärischen (Trägheitsmoment I) oder linearen Kreisel (Trägheitsmoment $I = I_{\perp}$) gilt also:

$$\varepsilon_J^R = \frac{J(J+1)\hbar^2}{I} = BJ(J+1) \quad (\text{X.5})$$

wobei das Niveau $(2J+1)$ -fach entartet ist.

Für einen symmetrischen Kreisel hat man:

$$\varepsilon_{J,K}^R = BJ(J+1) + (A - B)K^2$$

wobei $J=0,1,2,3,\dots$ und $K=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ und $A = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\parallel}}$, $B = \frac{h}{8\pi^2 c I_{\perp}}$

Das Niveau J eines symmetrischen Kreisels hat eine $(2J+1)$ -fache Entartung für $K=0$ und eine $2(2J+1)$ -fache Entartung für $K \neq 0$.

Für homonukleare, zwei-atomige Moleküle wird ein zusätzliches Problem gegeben durch die Symmetrie des Moleküls. Für das Molekül Wasserstoff H_2 zum Beispiel, sind die zwei Protonen Fermionen mit einer Kernspinzahl $I=1/2$. Sie unterliegen deshalb das Pauli-Prinzip, was sagt daß die Gesamtwellenfunktion ihr Vorzeichen ändern muß, wenn man die beide Kerne vertauscht bei eine Drehung um 180° . Jetzt ist die Orientierung der Kernspins wichtig, es gibt Wasserstoff mit parallelen Ausrichtung der Kernspins (Ortho-Wasserstoff) und Wasserstoff mit antiparallelen Ausrichtung (Para-Wasserstoff). Durch Drehung um 180° werden die beiden Wasserstoffkerne vertauscht. Für Ortho-Wasserstoff muß dann die Rotationswellenfunktion sein Vorzeichen ändern, d.h. dass nur ungerade Werte von J erlaubt sind. Für Para-Wasserstoff ändert sich bei Drehung um 180° die Kernspinwellenfunktion und bleibt das Vorzeichen der Rotationswellenfunktion gleich, d.h. nur gerade J -Werte sind erlaubt.

Für sphärische und lineare Kreisel können wir jetzt einen einfachen Ausdruck für den Rotationsanteil der molekularen Zustandssumme finden:

$$Z^R = \sum_j^{\text{Zustände}} \text{Exp}[-\beta \varepsilon_j^R] = \sum_J^{\text{Energiewerte}} (2J+1) \text{Exp}[-\beta \varepsilon_J^R] = \sum_J (2J+1) \text{Exp}[-\beta B J(J+1)]$$

Für T hoch sind viele Energiezustände besetzt und:

$$Z^R = \sum_J (2J+1) \text{Exp}[-\beta B J(J+1)] \approx \int_0^\infty (2J+1) \text{Exp}[-\beta J(J+1)] dJ = \frac{1}{\beta B} = \frac{kT}{B} \quad (\text{X.6})$$

(c) Schwingungsanteil Z^S

Für ein zweiatomiges Molekül kann man in erster Näherung die Schwingung als einen harmonischen Oszillator beschreiben. Nach der Quantenmechanik sind auch die Schwingungsenergien gequantelt:

$$\varepsilon_n^S = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \text{ mit Schwingungsquantenzahl } n=0,1,2,\dots$$

Oft werden wir die Energie des Schwingungsgrundzustand ($n=0$) gleich null setzen, d.h. wir ziehen von jeder Energie $\frac{1}{2} \hbar \omega$ ab:

$$\varepsilon_n^S = n \hbar \omega \quad (\text{X.7})$$

Mit der Gl. (X. 7) finden wir für die Zustandssumme die unendliche geometrische Reihe:

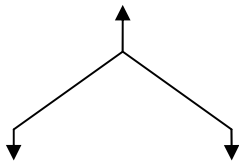
$$\begin{aligned} Z^S &= \sum_{n=0}^{\infty} \text{Exp}[-\beta n \hbar \omega] = \sum_{n=0}^{\infty} (\text{Exp}[-\beta \hbar \omega])^n = 1 + (\text{Exp}[-\beta \hbar \omega])^2 + (\text{Exp}[-\beta \hbar \omega])^3 + \dots = \\ &= \frac{1}{1 - \text{Exp}[-\beta \hbar \omega]} \end{aligned} \quad (\text{X.8})$$

Mehratomige (mehr als zwei) Moleküle haben mehrere Schwingungen. Ähnlich zu den Trägheitsmomenten kann man auch für Schwingungen Hauptschwingungen (Normalschwingungen genannt) definieren. Eine beliebige Schwingung kann als eine lineare Kombination von Normalschwingungen geschrieben werden. Ein N-atomiges Molekül verfügt über $3N$ Positionskoordinaten, 3 Koordinaten sind für die Festlegung des ganzen Moleküls, 2 , bzw. 3 für die Festlegung der Rotation des ganzen Moleküls. Also resultieren:

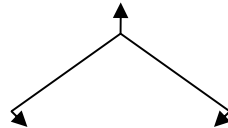
3N-5 Normalschwingungen für lineare Moleküle

3N-6 Normalschwingungen für nicht-lineare Moleküle

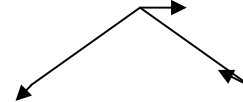
Beispiel: Wasserdampf hat drei Normalschwingungen:



$$\hbar\omega_1 = 3656 \text{ cm}^{-1}$$



$$\hbar\omega_2 = 1594 \text{ cm}^{-1}$$



$$\hbar\omega_3 = 3755 \text{ cm}^{-1}$$

Die molekulare Zustandssumme für Schwingungen ist jetzt:

$$Z^S = \frac{1}{1 - \text{Exp}[-\beta\hbar\omega_1]} \frac{1}{1 - \text{Exp}[-\beta\hbar\omega_2]} \frac{1}{1 - \text{Exp}[-\beta\hbar\omega_3]} \quad (\text{X.9})$$

Bei Raumtemperatur ist $kT=208 \text{ cm}^{-1}$ und für Wasserdampf:

$$Z^S \approx (1 + 2,3 \cdot 10^{-8})(1 + 4,7 \cdot 10^{-4})(1 + 2,4 \cdot 10^{-8}) \approx 1$$

d.h. nur der Grundzustand ist besetzt.

(d) Elektronenanteil Z^E

In der Regel ist $kT \ll \varepsilon^E$, z.B. für ein Molekül mit einer UV-Absorption bei 250 nm ist $\varepsilon^E = 40.000 \text{ cm}^{-1}$. Dies bedeutet:

$$Z^E = \sum_i \text{Exp}[-\beta\varepsilon_i^E] \approx \text{Exp}[-\beta\varepsilon_G] = 1 \quad (\text{X.10})$$

falls wir $\varepsilon_G=0$ setzen. Es könnte natürlich so sein, dass der Grundzustand entartet ist mit dem Entartungsgrad g , dann $Z^E=g$.

Zusammenfassend haben wir jetzt die Zustandssumme eines mehratomigen Moleküls:

$$Z = Z^T Z^R Z^S Z^E = \frac{V}{\Lambda^3} \frac{kT}{B} \left[\prod_i \frac{1}{1 - \text{Exp}[-\beta\hbar\omega_i]} \right] g \quad (\text{X.11})$$

Der Ausdruck (X.11) ist richtig für Temperaturen hoch genug, so dass viele Rotations- und Schwingungsniveaus besetzt sind, aber nur den elektronischen Grundzustand ist besetzt. Wenn auch nur den Schwingungsgrundzustand besetzt ist, verschwindet das Produkt Π in (X.11).

XI. Der Gleichverteilungssatz

Wir versuchen jetzt abzuleiten, wie im Gleichgewicht die Gesamtenergie eines Moleküls über die Freiheitsgraden Translation, Rotation und Schwingungen verteilt ist. Dazu fangen wir mit dem Ausdruck für die Gesamtenergie $U-U(0)$ an:

$$U - U(0) = -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \quad \text{mit } Q = \frac{Z^N}{N!} \quad \text{oder } Q = Z^N.$$

Unabhängig davon ob man unterscheidbare oder nicht-unterscheidbare Teilchen hat, gilt

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Dann:

$$\begin{aligned} U - U(0) &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{N}{Z^T Z^R Z^S Z^E} \frac{\partial}{\partial \beta} (Z^T Z^R Z^S Z^E) = \\ &= N \left[-\frac{1}{Z^T} \frac{\partial Z^T}{\partial \beta} - \frac{1}{Z^R} \frac{\partial Z^R}{\partial \beta} - \frac{1}{Z^S} \frac{\partial Z^S}{\partial \beta} - \frac{1}{Z^E} \frac{\partial Z^E}{\partial \beta} \right] = N \left[\langle \varepsilon^T \rangle + \langle \varepsilon^R \rangle + \langle \varepsilon^S \rangle + \langle \varepsilon^E \rangle \right] \end{aligned}$$

wobei $\langle \varepsilon \rangle$ die mittleren Energien pro Molekül darstellen:

Translation

$$\langle \varepsilon^T \rangle = -\frac{1}{Z^T} \frac{\partial Z^T}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z^T} \left(\frac{\partial Z^T}{\partial \Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial \beta} \right) = -\frac{1}{Z^T} \left(\frac{-3V}{\Lambda^4} \cdot \frac{h}{\sqrt{2\pi m}} \cdot \frac{1}{2} \beta^{-\frac{1}{2}} \right) = \frac{3}{2} kT \quad (\text{XI.1})$$

Rotation

$$\langle \varepsilon^R \rangle = -\frac{1}{Z^R} \frac{\partial Z^R}{\partial \beta} = -\beta B \frac{-1}{B\beta^2} = \frac{1}{\beta} = kT \quad (\text{XI.2})$$

Schwingung

$$\langle \varepsilon^S \rangle = -\frac{1}{Z^S} \frac{\partial Z^S}{\partial \beta} = -(1 - \text{Exp}[-\beta \hbar \omega]) \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{1 - \text{Exp}[-\beta \hbar \omega]} \right) = \frac{\hbar \omega \text{Exp}[-\beta \hbar \omega]}{1 - \text{Exp}[-\beta \hbar \omega]}$$

Hierfür kann man schreiben, falls $kT \gg \hbar \omega$:

$$\langle \varepsilon^S \rangle = \frac{\hbar \omega \text{Exp}[-\beta \hbar \omega]}{1 - \text{Exp}[-\beta \hbar \omega]} = \frac{1}{\beta} = kT \quad (\text{XI.3})$$

Die Translationsenergie stellt sich nach der klassischen Physik aus drei Beiträge zusammen: $\frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$. Pro quadratische Term in dem klassischen Energieausdruck für die kinetische Energie gibt es im Mittel eine Energie $\frac{1}{2} kT$. Genauso für die Rotation, pro

Rotationsachse gibt es eine mittlere Energie pro Molekül von $\frac{1}{2}kT$. Die Schwingungsenergie besteht aus kinetische und potentielle Energie, jeder bringt im Mittel eine Energie $\frac{1}{2}kT$.

Die Gesamtenergie verteilt sich also gleichmäßig über die zur Verfügung stehenden Bewegungsmoden oder Freiheitsgraden.

XII Die thermodynamischen Größe

Wir haben in den vorgehenden Kapiteln gesehen, dass wir die Innere Energie U und die Entropie S in Q ausdrücken können:

$$U - U(0) = -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} = -\frac{\partial(\ln Q)}{\partial \beta} \quad (\text{XII.1})$$

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q \quad (\text{XII.2})$$

Mit den Gl. (XII.1) und (XII.2) können wir auch den anderen thermodynamischen Größe in Q ausdrücken:

Die Freie Energie:

$$F = U - TS \rightarrow F(0) = U(0) \rightarrow F - F(0) = U - U(0) - T \left\{ \frac{U - U(0)}{T} + k \ln Q \right\} = kT \ln Q \quad (\text{XII.3})$$

Der Druck p :

$$\left. \begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT \\ dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \end{aligned} \right\} \rightarrow p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (\text{XII.4})$$

Bei der Herleitung der Gl. (XII.4) haben wir angenommen, dass: $\left(\frac{\partial F(0)}{\partial V} \right)_T = 0$, was nur richtig ist für ideale Gase. Deshalb zeigt die Gl. (XII.4), dass für $T=0$ auch $p=0$ sein muss.

Die Enthalpie:

$$H = U + pV \rightarrow H(0) = U(0) \rightarrow H - H(0) = U - U(0) + pV = -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

(nur ideale Gase) (XII.5)

Die freie Enthalpie:

$$G = H - TS \rightarrow G(0) = H(0)$$

$$G - G(0) = H - H(0) - TS = H - H(0) - U + U(0) - kT \ln Q = pV - kT \ln Q =$$

$$= kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - kT \ln Q \quad (\text{XII.6})$$

XIII. Die Zustandsgleichung eines idealen Gases

$$pV = kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{kTV}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_T \quad (\text{XIII.1})$$

Für ein monoatomiges ideales Gas gilt: $Q = \frac{Z^N}{N!}$ und $Z = \frac{V}{\Lambda^3}$, dann:

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{\partial Q}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{N}{N!} Z^{N-1} \cdot \frac{1}{\Lambda^3} \quad \text{und} \quad pV = \frac{kTVN!}{Z^N} \frac{N}{N!} Z^{N-1} \frac{1}{\Lambda^3} = NkT = nRT \quad (\text{XIII.2})$$

Man kann die Zustandsgleichung für ideale Gase mit den Methoden der statistische Thermodynamik herleiten!

XIV. Die Gleichgewichtskonstante

In PCIII haben wir gesehen, dass man für eine Gasgleichgewichtsreaktion $A \rightleftharpoons B$ eine Beziehung zwischen der standard freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^\circ$ und der Gleichgewichtskonstante K ableiten kann, wenn A und B ideale Gase sind:

$$\Delta_R G = \mu_B - \mu_A = \mu_B^\circ + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\circ}\right) - \mu_A^\circ - RT \ln\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right) = \Delta_R G^\circ + RT \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right) = \Delta_R G^\circ + RT \ln K \quad (\text{XIV.1})$$

Im Gleichgewicht ist $\Delta_R G = 0$ und

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{XIV.2})$$

Für die allgemeinere Gasreaktion: $(-\nu_A)A + (-\nu_B)B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$ gilt:

$$K = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^{\nu_C} \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^{\nu_A} \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^{\nu_B}}$$

Wir können K berechnen, weil wir $\Delta_R G$ berechnen können.

$$\begin{aligned} G - G(0) &= kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - kT \ln Q = pV - kT \ln Q = nRT - kT \ln Q \\ \ln Q &= \ln \left(\frac{Z^N}{N!} \right) = N \ln Z - \ln N! \\ G - G(0) &= nRT - NkT \ln Z + kT \ln N! = nRT - nRT \ln Z + kT(N \ln N - N) = \\ &= -nRT \ln \left(\frac{Z}{N} \right) = -nRT \ln \frac{\bar{Z}}{N_{\text{Avo}}} \end{aligned} \quad (\text{XIV.3})$$

Für die Reaktionskomponente J kann man die Gl. (XIV.2) schreiben als:

$$\bar{G}^\circ_J - \bar{G}^\circ_J(0) = -RT \ln \left(\frac{\bar{Z}^\circ_J}{N_{\text{Avo}}} \right) \quad (\text{XIV.4})$$

Hier ist \bar{Z}°_J die molare molekulare Zustandssumme von J in dem Standardzustand bei $p=1$ bar.

$$\text{Im Gleichgewicht ist: } \Delta_R G^\circ = \sum_J \nu_J \bar{G}^\circ_J = \sum_J \nu_J \bar{G}^\circ_J(0) - RT \sum_J \nu_J \ln \left(\frac{\bar{Z}^\circ_J}{N_{\text{Avo}}} \right)$$

Hier ist der Ausdruck $\sum_J \nu_J \bar{G}^\circ_J(0)$ die mit den stöchiometrischen gewichteten molare freie Enthalpiedifferenz zwischen den Edukten und den Produkten der Reaktion bei $T=0$. Bei dem absoluten Nullpunkt gilt für ideale Gase $G(0)=H(0)=U(0)$. Deshalb ist $\sum_J \nu_J \bar{G}^\circ_J(0)$ die gewichtete Differenz zwischen den Nullpunktsenergieniveaus ΔE_0 . Dann:

$$\Delta_R G^\circ = \Delta E_0 - RT \sum_J \ln \left(\frac{\bar{Z}^\circ_J}{N_{Avo}} \right)^{\nu_J} = -RT \left\{ -\frac{\Delta E_0}{RT} + \ln \prod_J \left(\frac{\bar{Z}^\circ_J}{N_{Avo}} \right)^{\nu_J} \right\} = -RT \ln \left[\text{Exp} \left(-\frac{\Delta E_0}{RT} \right) \prod_J \left(\frac{\bar{Z}^\circ_J}{N_{Avo}} \right)^{\nu_J} \right] \quad (\text{XIV.5})$$

Die Kombination der Gl. (XIV.2) und (XIV.5) führt zu:

$$K = \text{Exp} \left(-\frac{\Delta E_0}{RT} \right) \prod_J \left(\frac{\bar{Z}^\circ_J}{N_{Avo}} \right)^{\nu_J} \quad (\text{XIV.6})$$

Beispiel (Atkins): $\text{Na}_2(\text{Gas}) \rightleftharpoons 2 \text{Na}(\text{Gas}) \quad \nu_{\text{Na}_2} = -1, \nu_{\text{Na}} = 2$

$$K = \text{Exp} \left(-\frac{\Delta E_0}{RT} \right) \left(\frac{\bar{Z}^\circ_{\text{Na}}}{N_{Avo}} \right)^2 \left(\frac{\bar{Z}^\circ_{\text{Na}_2}}{N_{Avo}} \right)^{-1} = \left(\frac{\bar{Z}^\circ_{\text{Na}}^2}{N_{Avo} \bar{Z}^\circ_{\text{Na}_2}} \right) \text{Exp} \left(-\frac{D_0}{RT} \right) \quad (\text{XIV.7})$$

wobei D_0 die Dissoziationsenergie $2U(\text{Na})-U(\text{Na}_2)$ ist.

Im Allgemeinen gilt $\bar{Z}_J = \bar{Z}_J^T \bar{Z}_J^R \bar{Z}_J^S \bar{Z}_J^E$. Für die Na-Atome brauchen wir nur die Translation zu betrachten und den elektronischen Entartungsgrad des Grundzustandes $g=2$:

$$\bar{Z}^\circ_{\text{Na}} = 2 \bar{Z}^T_{\text{Na}} = 2 \frac{\bar{V}^\circ_{\text{Na}}}{\Lambda^3} \quad \text{mit} \quad \Lambda_{\text{Na}} = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m_{\text{Na}}}}$$

und für Na_2 :

$$\bar{Z}^\circ_{\text{Na}_2} = \frac{\bar{V}^\circ_{\text{Na}_2}}{\Lambda_{\text{Na}_2}^3} \frac{1}{\beta B} \frac{1}{1 - \text{Exp}(-\beta \hbar \omega)}$$

Damit erhalten wir:

$$K = \frac{4}{1} \frac{\Lambda_{\text{Na}_2}^3}{\Lambda_{\text{Na}}^6} \frac{\bar{V}^\circ}{N_A} \beta B (1 - \text{Exp}[-\beta \hbar \omega]) \quad (\text{XIV.8})$$

XV. Der ideale Kristall

In den vorgehenden Kapitel haben wir uns eigentlich nur mit (idealen) Gasen beschäftigt, jetzt werden wir mit der vorgehender Theorie Festkörper beschreiben. Die einfachsten Festkörper sind die ideale Kristallen. Ein Vergleich zwischen idealen Gasen und idealen Kristallen:

Ideales Gas: unabhängige, identische, ununterscheidbare Teilchen ohne Wechselwirkungen; keine regelmäßige Anordnung

Idealer Kristall: identische, unterscheidbare Teilchen (weil man im Prinzip die Lage der Teilchen unterscheiden kann) mit starken Wechselwirkungen und regelmäßigen räumlichen Anordnung.

In einem idealen Kristall mit N Atomen gibt es 3N Ortskoordinaten die die Positionen der Atome festlegen und deshalb 3N Bewegungsfreiheitsgraden. Davon werden 3 für die Translation des Kristalls benutzt und auch 3 für die Rotation des ganzen Kristalls. Also bleiben 3N-6 für Schwingungen der Atome im Kristall übrig. Aber, weil N so groß ist, ist $3N-6 \approx 3N$.

Nach der Definition der kanonischen Zustandssumme gilt:

$$Q = \sum_i \text{Exp}[-\beta E_i]$$

wobei E_i die Energieniveaus des Kristalls repräsentieren. Diese Energieniveaus entstehen durch Atom-Atom-Wechselwirkungen im Kristall und durch die kinetische Energie der Atome, weil die Atome Schwingungen ausführen können. Mann kann die Gesamtenergie aufteilen in eine potentielle Energie U_0 und die Schwingungsenergie E^S . Im Allgemeinen sind U_0 und E^S nicht unabhängig von einander, die Wechselwirkungsenergie ändert sich, wenn die Atome schwingen. Wenn die Schwingungsamplituden klein genug sind, könnte man annehmen, dass U_0 und E^S unabhängig von einander sind, also:

$$Q = \text{Exp}[-\beta U_0] \sum_i \text{Exp}[-\beta E_i^S] = \text{Exp}[-\beta U_0] Q^S$$

Für die Berechnung von Q^S gibt es zwei Modelle:

Modell 1 (nach Einstein): Die Amplituden der Schwingungen sind so klein, dass die Schwingungen von Nachbaratome einander nicht beeinflussen. Dann habe wir im Kristall 3N (eigentlich 3N-6) unabhängige, identische Schwingungen; d.h. die Schwingungen haben die gleiche Frequenz ω . Wenn die Schwingungen unabhängig sind und als harmonische Oszillatoren dargestellt werden können, gilt:

$$Q^S = \left(Z^{\text{harmonische Oszillator}} \right)^{3N} \quad (\text{XV.1})$$

wobei wir angenommen haben, dass durch ihre Lage im Kristall die Oszillatoren unterscheidbar sind. Weil wir die Energieniveaus eines harmonischen Oszillators im Kapitel X schon verwendet haben, können wir $Z^{\text{harmonische Oszillator}}$ berechnen:

$$Z^{\text{harmonischeOszillator}} = \sum_{n=0}^{\infty} \text{Exp}[-\beta \varepsilon_n] = \sum_{n=0}^{\infty} \text{Exp}[-\beta(n + \frac{1}{2})\hbar\omega] = \frac{\text{Exp}[-\beta \frac{1}{2} \hbar\omega]}{1 - \text{Exp}[-\beta \hbar\omega]} \quad (\text{XV.2})$$

Im Kapitel X sah die Zustandssumme etwas anders aus, weil wir da $\varepsilon_0 \equiv 0$ gesetzt hatten. Jetzt nehmen wir als die Energienullpunkt die Situation, in der die Teilchen unendlich weit voneinander entfernt sind.

Wir versuchen jetzt mit diesem Ergebnis die Wärmekapazität C_V zu berechnen.:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{und} \quad U - U(0) = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \\ \ln Q &= \ln \left[\text{Exp}(-\beta U_0) (Z^S)^{3N} \right] = -\beta U_0 + 3N \left\{ -\frac{1}{2} \beta \hbar\omega - \ln[1 - \text{Exp}(\hbar\omega\beta)] \right\} \\ -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} &= U - U(0) = U_0 + \frac{3}{2} N \hbar\omega + 3N \frac{\hbar\omega \text{Exp}(-\hbar\omega\beta)}{1 - \text{Exp}(-\hbar\omega\beta)} \\ C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -k\beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = \\ &= -3N\hbar\omega k\beta^2 \frac{(1 - \text{Exp}(-\hbar\omega\beta))(-\hbar\omega \text{Exp}(-\hbar\omega\beta)) - \text{Exp}(-\hbar\omega\beta) \cdot \hbar\omega \text{Exp}(-\hbar\omega\beta)}{(1 - \text{Exp}(-\hbar\omega\beta))^2} = \quad (\text{XV.3}) \\ &= 3N(\hbar\omega)^2 k\beta^2 \frac{\text{Exp}(-\hbar\omega\beta)}{(1 - \text{Exp}(-\hbar\omega\beta))^2} = 3kN \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\text{Exp}\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)}{\left(1 - \text{Exp}\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)\right)^2} \end{aligned}$$

$\Theta_E = \frac{\hbar\omega}{k}$ wird die Einstein'sche Temperatur genannt und ist eine Eigenschaft des Festkörpers.

Für eine Temperatur weit oberhalb Θ_E gilt:

$$C_V = 3kN \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{1 - \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 + \dots}{\left\{ \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) + \dots \right\}^2} \approx 3kN = 3nR \quad (\text{XV.4})$$

Die Gl. (XV.4) stimmt überein mit den experimentellen Bestimmungen von Dulong und Petit.

Auch für eine ganz niedrige T ist die Gl. (XV.3) richtig:

Für $T \rightarrow 0$ findet man, dass auch $C_V \rightarrow 0$ geht. Im Zwischengebiet $0 < T < \Theta_E$ stimmt das Einstein'sche Modell nicht sehr gut.

Das Modell von Debye geht auch von harmonischen Oszillatoren aus, nur nimmt er an, dass die Oszillatoren gekoppelt sind. In einem Netzwerk von $3N$ Federn, in dem die Netzwerkpunkte von Atomen besetzt sind, können kollektive Bewegungen der Atome auftreten, die als lineare Kombinationen von $3N$ Normalschwingungen geschrieben werden können. Diese Normalschwingungen haben $3N$ verschiedene Frequenzen ω_i in einem Bereich von 0 Hz bis einem Maximumwert ω_{\max} . Die Schwingungen werden auch Phonone genannt und der Bereich der Schwingungsfrequenzen als Phononspektrum gedeutet.

Die kanonische Zustandssumme Q^S kann dann geschrieben werden als:

$$Q^S = Q_1 Q_2 \dots Q_{3N}$$

wobei:

$$Q_i = Q(\omega_i) = \frac{\text{Exp}\left(-\frac{1}{2} \hbar \omega \beta\right)}{1 - \text{Exp}\left(-\hbar \omega \beta\right)}$$
 die Zustandssumme des Oszillators mit der Frequenz ω_i

ist. Damit können wir die Zustandssumme Q schreiben als:

$$\begin{aligned} \ln Q &= -\beta U_0 + \ln Q_1(\omega_1) + \ln Q_2(\omega_2) + \dots + \ln Q_{3N}(\omega_{3N}) = \\ &= -\beta U_0 + \int_0^{\omega_{\max}} N(\omega) \ln Q(\omega) d\omega \end{aligned} \tag{XV.5}$$

Der Integral (XV.5) kann berechnet werden, weil man beweisen kann, dass $N(\omega) \propto \omega^2$

XVI. Flüssigkeiten

Ein Vergleich zwischen einem Gas, einem idealen Kristall und einer Flüssigkeit zeigt:

- Kristall: sehr hohe Teilchendichte, strenger Ordnungszustand, starke Wechselwirkungen, die Bewegung der Teilchen sind hauptsächlich Teilchenschwingungen, hauptsächlich potentielle Energie;
- Gas: niedrige Teilchendichte, loser Ordnungszustand, schwache Wechselwirkungen, fast freie Teilchenbewegungen, hauptsächlich kinetische Energie;
- Flüssigkeit: Teilchendichte wie in einem Kristall, Teilchenbewegungen fast so frei wie in einem Gas, wenig Ordnung, starke Wechselwirkungen, kinetische und potentielle Energie.

Für die kanonische Zustandssumme Q braucht man die Energieniveaus der Teilchen. Die kinetische Energie ist relativ einfach allgemein zu schreiben:

$$E_{kin} = \frac{1}{2m} \sum_i (p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2)$$

wobei p_{xi} der Impuls des Teilchens i in der Richtung x ist: $p_{xi} = m_i v_{xi}$.

Für die potentielle Energie kann man annehmen, dass ein Teilchen sich in einem Potentialfeld bewegt, dass von der Position seinen Nachbarn, festgelegt durch den Positionsvektoren \vec{r} und von der Wechselwirkung mit den Nachbarn bestimmt wird:

$$E_{pot} = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Die wichtigste Frage ist hier, wie bestimmt man $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$?

In der Zellentheorie verteilt man die Flüssigkeit in Zellen und man nimmt an, dass ein Teilchen sich in einer Zelle befindet und diese Zelle nicht verlassen kann. In diesem Quasi-Gitter verteilt man die potentielle Energie in einer Wechselwirkungsenergie U_0 , wofür alle Teilchen sich in der Mitte der Zelle ($R_j=0$) befinden, und einen Beitrag $\sum_j \{\Phi(\vec{R}_j) - \Phi(0)\}$, wobei \vec{R}_j die Position des

Teilchens j im Bezug auf der Mitte der Zelle festlegt. Diese sehr alte Beschreibung ist nicht sehr genau, weil die Teilchen die Zelle nicht verlassen dürfen. Die Entropie des Systems, z.B., wird zu niedrig sein.

Obwohl man sich Methoden ausgedacht hat die Zellentheoretische Beschreibung zu verbessern, werden heutzutage Flüssigkeiten auf anderer Weise beschrieben, mit der Radiale Verteilungsfunktion.

Wir betrachten in einem Koordinatensystem x, y, z , in dem die Position des Teilchens j durch den Positionsvektor \vec{r}_j festgelegt ist und ein Elementarvolumen $dx dy dz$ durch $d\vec{r}$ repräsentiert wird. Die Wahrscheinlichkeit W_1 im Volumen $d\vec{r}_1$ das Teilchen 1 anzutreffen, sollte proportional zum Volumen $d\vec{r}_1$ sein:

$$W_1 = n^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1,$$

wobei $n^{(1)}(\vec{r}_1)$ die lokale Dichte ist.

In dieser Sprache können wir auch die kombinierte Wahrscheinlichkeit $W_{1,2}$ definieren das Teilchen 1 in $d\vec{r}_1$ anzutreffen und gleichzeitig das Teilchen 2 in $d\vec{r}_2$:

$$W_{1,2} = n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \equiv n^{(1)}(\vec{r}_1) n^{(1)}(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2 - \vec{r}_1)$$

wobei $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2 - \vec{r}_1)$ die Zwei-Teilchen-Korrelationsfunktion ist.

In einer homogenen, isotropen Flüssigkeit gilt:

$$n^{(1)}(\vec{r}) = n^{(1)}, \text{ unabhängig von der Position,}$$

und

$$n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n^{(2)}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = n^{(2)}(r) = \{n^{(1)}\}^2 g(r),$$

wo $g(r)$ die radiale Paar-Verteilungsfunktion ist.

Die radiale Paar-Verteilungsfunktion $g(r)$ gibt an, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, wenn sich am Ort 0 ein Teilchen befindet, an einem Ort r noch ein Teilchen anzutreffen. $g(r)$ kann mittels Röntgen oder Neutronenstreuung direkt gemessen werden.

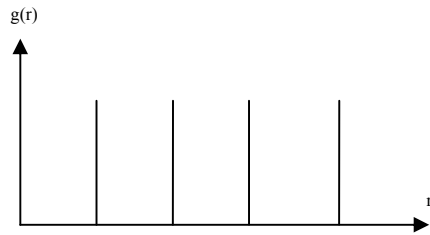
Man kann die folgenden Situationen unterscheiden:

Keine Ordnung:

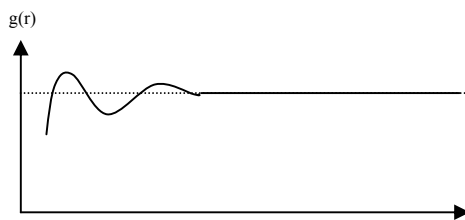
$g(r)=1$: die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen anzutreffen ist unabhängig von r ;



Kristall: strenge Ordnung, Nah- und Fernordnung



Flüssigkeit: Nur Nahordnung



Mit der experimentell bestimmten Paarverteilungsfunktion kann man im Prinzip die potentielle Energie in einer Flüssigkeit berechnen:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \iint n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \iint \{n^{(1)}\}^2 g(r_{12}) \Phi(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

wobei $\Phi(r)$ die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen mit der Entfernung r darstellt. Für Φ könnte man z.B. die Lennard-Jones 12-6 Potentialfunktion (Abb. I.3) nehmen:

$$\Phi(r_{12}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right]$$