

# **Statistische Thermodynamik**

**ein Kapitel der Vorlesung Physikalische Chemie II**

Michael Allan (2001)

## **Inhalt**

1. Zielsetzung
2. Einleitendes Beispiel
3. Mathematisches Werkzeug: Permutationen und Wahrscheinlichkeiten
  - 3.1 Unterscheidbare Objekte
  - 3.2 Nicht unterscheidbare Objekte
  - 3.3 Gruppen von nicht unterscheidbaren Objekten
4. Die Boltzmann'sche Verteilung
5. Die molekulare Zustandssumme
  - 5.1 Definition
  - 5.2 Berechnung der Gesamtenergie aus der Zustandssumme
  - 5.3 Interpretation der Zustandssumme
  - 5.4 Zustandssumme für Molekülschwingungen
  - 5.5 Zustandssumme für Translation
  - 5.6 Zustandssumme für Rotation
  - 5.7 Zustandssumme für elektronische Anregung
  - 5.8 Zustandssumme für mehrere Bewegungsarten gleichzeitig
6. Die Zustandssumme für ein System von  $N$  Molekülen
7. Die Zustandssumme und die Entropie
8. Zusammenfassung des bisherigen Stoffes
9. Die Mittelwerte der Energie und der Gleichverteilungssatz
  - 9.1 Die Translation
  - 9.2 Die Schwingung
  - 9.3 Die Rotation

10. Die Wärmekapazitäten

10.1 Die Translation

10.2 Die Rotation

10.3 Die Schwingung

10.4 Zusammenfassung

10.5 Wärmekapazität von monoatomaren Kristallen

11. Die Entropie

11.1 Schwingungsentropie

11.2 Translationsentropie

12. Freie Energie, Druck, und freie Enthalpie

13. Gleichgewichtskonstanten

13.1 Qualitative Betrachtung

13.2 Die Gleichgewichtskonstante

13.3 Die Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls

13.4 Ein konkretes Beispiel:  $\text{Na}_2 \rightleftharpoons \text{Na} + \text{Na}$

14. Abschliessende Bemerkungen

14.1 Das kanonische Ensemble

14.2 Die Fluktuationen

14.3 Die Nullpunksentropie

14.4 Niedrigste Energie *versus* höchste Entropie

15. Bibliographie

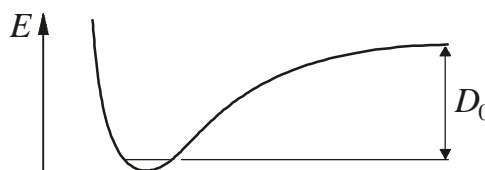
## 1. Zielsetzung

- Verständniss der Beziehung:

mikroskopische Eigenschaften der Moleküle (Lösung der Schrödinger Gleichung)  $\leftrightarrow$  makroskopische Eigenschaften der Substanz (bei einer gegebenen Temperatur)

- Die wichtigen mikroskopischen Eigenschaften der Moleküle:

- die Dissoziationsenergie einer Bindung:



- die Quantelung der Energieniveaus im Bezug auf eine der folgenden Bewegungsarten:

Art	Schema	Energie	Anzahl Realisierungsmöglichkeiten
Rotation eines zweiatomigen Moleküls:	<p>Energy level diagram for rotation of a diatomic molecule. The vertical axis is energy <math>E</math>. Three horizontal lines represent energy levels for <math>J=0</math>, <math>J=1</math>, and <math>J=2</math>. The spacing between levels increases as <math>J</math> increases.</p>	$E(J) = hcBJ(J+1)$	$g_J = 2J + 1$
Schwingung eines zweiatomigen Moleküls:	<p>Energy level diagram for vibration of a diatomic molecule. The vertical axis is energy <math>E</math>. Three horizontal lines represent energy levels for <math>v=0</math>, <math>v=1</math>, and <math>v=2</math>. The spacing between levels decreases as <math>v</math> increases.</p>	$E(v) = hv\left(v + \frac{1}{2}\right)$	$g_v = 1$
elektronische Energie des H-Atoms	<p>Energy level diagram for electronic energy of a hydrogen atom. The vertical axis is energy <math>E</math>. Four horizontal lines represent energy levels labeled 1s, 2s, 2p, and 3d. The 2s and 2p levels are degenerate, and the 3d level is higher in energy than the 2p level.</p>	$E(n) = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$	$g_n = n^2$
Translation	<p>Energy level diagram for translation. A rectangular box of length <math>L</math> is shown. Three horizontal lines represent energy levels. Below each line, a wavefunction is plotted, showing the characteristic standing wave patterns for the first three energy levels.</p>	$\epsilon_n = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$	$g_{n_x n_y n_z} = 1$

Tabelle 1.1

- Beispiele für makroskopische Eigenschaften der Substanzen:

Wärmekapazität, Gleichgewichtskonstanten, Entropie

Informell ausgedrückt:

Sie wissen, dass der makroskopische Zustand von Systemen (i.e. chemisches Gleichgewicht) das Resultat von zwei Bestreben ist:

- Bestreben nach tiefster Energie
- Bestreben nach "Unordnung", d.h. höchster Entropie

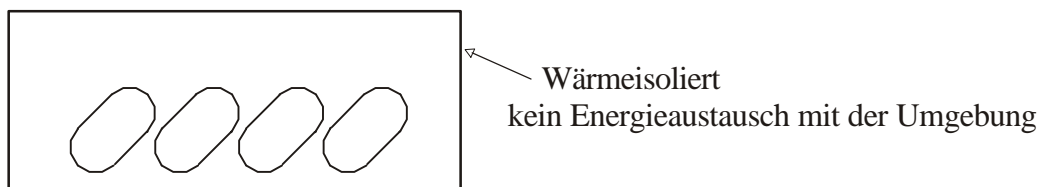
Wir fragen hier: Welche sind die mikroskopischen "Kräfte", die die Moleküle in die Zustände der tiefsten Energie

Es sei vorausgeschickt: es gibt keine solchen "Kräfte"! Alle mikroskopischen Quantenzustände sind gleich berechtigt. Die "Bestreben" haben einen rein statistischen Ursprung! Dies zu verstehen ist der Inhalt dieser Vorlesung.

Der Höhepunkt wird also sein, von der Schrödinger Gleichung auszugehen und die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion zu berechnen !

## 2. Einleitendes Beispiel

- Betrachten Sie ein System von  $n = 4$  zweiatomigen Molekülen:



- Betrachten Sie nur die Schwingung dieser Moleküle. Es sei  $h\nu = 100$  (arbiträre Einheiten). Wir schreiben als Index  $j = \nu = 1, 2, 3, \dots$  und verschieben einfachheitshalber die Energieskala, so dass  $\epsilon_0 = 0$ :  $\epsilon_j = 100j$  (im folgenden steht  $\epsilon$  für die Energie eines Moleküls,  $E$  für die Energie eines Ensembles von Molekülen)
- Die Moleküle können Schwingungsenergie austauschen. Gesamt- Schwingungsenergie sei  $E_{\text{tot}} = 300$

Eine mögliche Aufteilung der Energie ist die folgende:

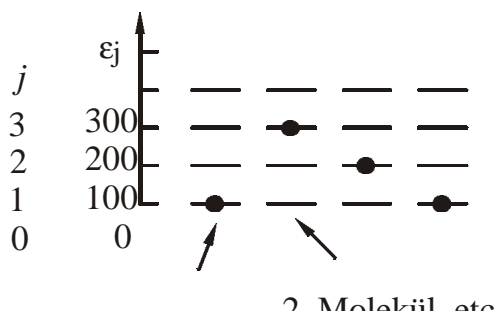


Abb. 2.1

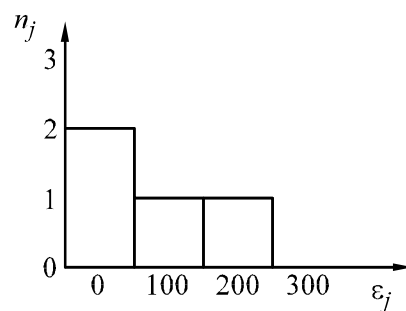
- d.h. das 1. Molekül hat die Energie  $e_0 = 0$ ,  
das 2. Molekül hat die Energie  $e_2 = 200$ ,  
das 3. Molekül hat die Energie  $e_1 = 100$ ,  
das 4. Molekül hat die Energie  $e_0 = 0$

- die **Besetzungszahlen**  $n_j$  geben an, wieviele Moleküle die Energie  $\varepsilon_j$  haben.

es gilt natürlich 
$$n = \sum_{j=0}^r n_j \quad (1)$$

und 
$$E_{\text{tot}} = \sum_{j=0}^r e_j n_j \quad (1a)$$

im obigen Beispiel ist  $n_0 = 2$ ,  $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 1$ ,  $n_3 = 0$ , oder graphisch dargestellt:

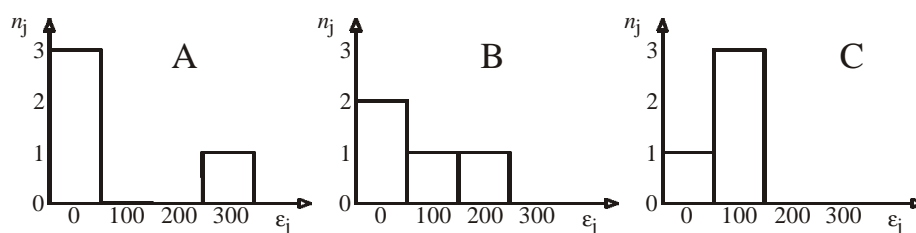
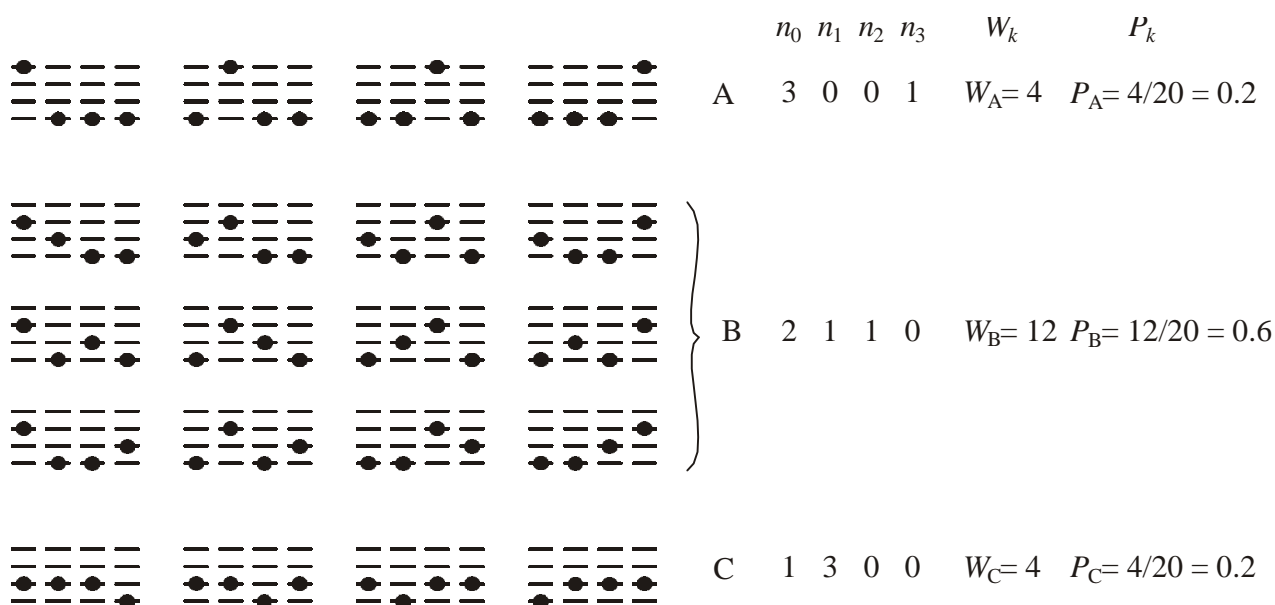


**Abb. 2.2**

Wir suchen die Antwort auf die Frage:

**Wie werden sich die Moleküle die Energie untereinander aufteilen?**

Wir können alle möglichen Aufteilungen der Energie zeichnen:



**Abb 2.3**

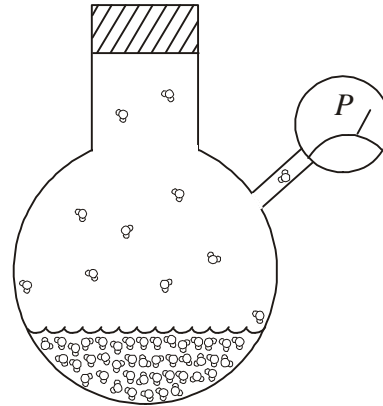
- Die Moleküle tauschen untereinander Energie aus, das System wird im verlaufe der Zeit in zufälliger Reihenfolge von der einen Anordnung zur anderen “springen”.
- Es stellt sich die Frage, wie häufig kommen die einzelnen Anordnungen vor, oder anders gesagt, mit welcher Wahrscheinlichkeit trifft man sie im zeitlichen Mittel an. Zieht die Natur irgendwelche Anordnungen vor? Die Antwort ist nein, die Natur hat keine Präferenzen, jede Anordnung ist gleichberechtigt und hat die gleiche Wahrscheinlichkeit!

**Postulat I: In einem isolierten thermodynamischen system (mikrokanonisches Ensemble) hat jeder Satz von Quantenzuständen die gleiche Wahrscheinlichkeit!**

Dies mag sehr überraschend wirken. Wir wissen doch, dass die Natur Präferenzen hat, sie strebt den Zustand mit der tiefsten Energie und den Zustand mit der höchsten Unordnung an. In welchem Zusammenhang mit dem Postulat I stehen diese Bestrebungen?

Die Antwort hat etwas damit zu tun, dass wir, bzw. die Experimente die Energieverteilung, das heisst die Besetzungszahlen  $n_j$  wahrnehmen, nicht die detaillierte Anordnung der Quantenzustände.

Betrachten Sie ein geschlossenes Glas mit Wasser, wo der Dampfdruck (eine makroskopische Eigenschaft) gemessen werden. Der gemessene Druck hängt nur davon ab, **wie viele** Moleküle sich in der Gasphase befinden, nicht **welche** Moleküle gerade in der Gasphase sind.



Beachten Sie also die Besetzungszahlen  $n_j$  in der Figur 2.3. Für alle vier Anordnungen in der ersten Reihe sind die Besetzungszahlen gleich, nämlich  $n_0 = 3, n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 3$ . Das statistische Gewicht („weight“) dieser Verteilung ist  $W_A = 4$ .

Auch für alle 12 Anordnungen in den Reihen 2, 3 und 4 sind die Besetzungszahlen gleich, nämlich  $n_0 = 2, n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 0$ . Das Gewicht dieser Verteilung ist  $W_B = 12$ .

Auch für alle vier Anordnungen in der letzten Reihe sind die Besetzungszahlen gleich, nämlich  $n_0 = 1, n_1 = 3, n_2 = 0, n_3 = 0$ . Das Gewicht dieser Verteilung ist  $W_C = 4$ .

Die Wahrscheinlichkeit  $P$ , bei einer Beobachtung in einem beliebigen Augenblick eine Bestimmte Verteilung anzutreffen, ist das Gewicht dieser Verteilung, geteilt durch die Anzahl aller Anordnungen, d.h. durch 20.

- Der rechte Teil der Abb. 2.3 zeigt, dass die mittlere Verteilung (B) am wahrscheinlichsten ist! Und dies obwohl alle detaillierten Quantenanordnungen im linken Teil der Abb. 2.3 gleich wahrscheinlich sind!
- Sie können die graphischen Darstellungen der Energieverteilungen im unteren Teil der Abb. 2.3 mit etwas vergleichen, das Sie bereits kennen, nämlich mit der Boltzmann'schen Formel für die Energieverteilung:

$$n_j \propto e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (2)$$

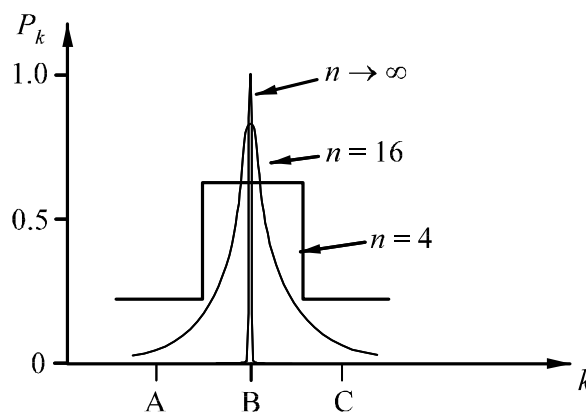
(Eigentlich werden wir diese Formel in dieser Vorlesung erst ableiten)

Es ist beruhigend, dass die wahrscheinlichste Verteilung in der Abb. 2.3 am ehesten dieser Formel entspricht.

- Wir scheinen auf dem richtigen Weg zu sein, wir müssen aber Systeme mit viel mehr Molekülen betrachten. Das dazu benötigte mathematische Werkzeug wird im zweiten Kapitel behandelt.

### **Einfluss der Anzahl der Moleküle $n$**

- In unserem Beispiel (Abb. 2.3) ist B die wahrscheinlichste Energieverteilung. Die Wahrscheinlichkeiten, Energieverteilungen A und C anzutreffen, sind aber mit 20% nicht vernachlässigbar.
- Dies ist bei Systemen mit sehr vielen Molekülen anders. Energieverteilungen, die von der wahrscheinlichsten Energieverteilung nennenswert abweichen, haben dann nur verschwindende Wahrscheinlichkeiten. Dies ist in der Abb. 2.4 schematisch dargestellt.



**Abb. 2.4**

- Wir brauchen uns also in der Regel nur um die wahrscheinlichste Verteilung zu kümmern.

(Die Abweichungen von der wahrscheinlichsten Verteilung heißen Fluktuationen. Sie sind nur bei Systemen mit wenigen Molekülen (Cluster) nennenswert.)

### *Zusammenfassung:*

Die Natur hat keine Präferenz für bestimmte detaillierten Quantenanordnungen - alle haben die gleiche Wahrscheinlichkeit. Die Präferenz für gewisse makroskopische Energie-Verteilungen kommt daher, dass gewisse Verteilungen mit vielen Quantenanordnungen verwirklicht werden können - sie haben ein grosses statistisches Gewicht.

### 3. Mathematisches Werkzeug: Permutationen und Wahrscheinlichkeiten

#### 3.1 Unterscheidbare Objekte

- Betrachten sie drei unterscheidbare Objekte A, B und C, die auf drei Kästchen verteilt werden:

A	B	C
---	---	---

A	C	B
---	---	---

B	A	C
---	---	---

B	C	A
---	---	---

C	A	B
---	---	---

C	B	A
---	---	---

Für das erste Objekt stehen drei Kästchen zur Wahl, für das zweite nur zwei, für das letzte nur eines. Die Anzahl der Permutationen ist somit

$$A_3^3 = 3 \times 2 \times 1 \quad (3)$$

allgemein  $A_n^n = n(n-1)(n-2) \dots \times 2 \times 1 = n!$  (4)

- Jetzt betrachten Sie  $m$  unterscheidbare Objekte in  $n$  Kästchen ( $n \geq m$ ).

Wie oben stehen für das erste Objekt  $n$  Kästchen zur Wahl, für das zweite  $n-1$ , für das letzte  $n-(m-1)$ . Die Anzahl der Permutationen ist somit

$$A_m^n = n(n-1)(n-2) \dots \{n-(m-1)\} = \frac{n!}{(n-m)!} \quad (5)$$

#### 3.2 Nicht unterscheidbare Objekte

- Betrachten Sie zunächst zwei unterscheidbare Objekte in vier Kästchen

1	A	B			7	B	A		
2	A		B		8	B		A	
3	A			B	9	B			A
4		A	B		10		B	A	
5		A		B	11		A		A
6			A	B	12			B	A

Wenn die Objekte nun identisch werden, werden einige der obigen Permutationen gleich, zum Beispiel 1 und 7, 2 und 8, etc. Nicht unterscheidbare Objekte haben weniger Permutationen, soviel mal weniger, wie es Permutationen unter den unterscheidbaren Objekten gibt.

$$B_2^4 = \frac{1}{2!} A_2^4$$

allgemein 
$$B_m^n = \frac{1}{m!} A_m^n = \frac{n!}{m!(n-m)!} \quad (6)$$

### 3.3 Gruppen von nicht unterscheidbaren Objekten

- Nehmen Sie an, dass die Objekte  $r$  Gruppen bilden. Die Objekte innerhalb jeder Gruppe sind nicht unterscheidbar, Objekte in verschiedenen Gruppen ja.

In der ersten Gruppe sind  $n_1$  Objekte, in der zweiten  $n_2$  Objekte, etc. Summe aller Objekte ist gleich der Anzahl der Kästchen:

$$n = \sum_{j=1}^r n_j \quad (1)$$

Die Anzahl Permutationen einer bestimmten Verteilung, gegeben durch die Zahlen  $n_1, n_2$ , ist gegeben durch (analog zu Formel (6), wenn Sie die leeren Kästchen als eine Gruppe von Objekten betrachten):

$$B_{n_1, n_2, \dots, n_r}^n = \frac{n!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_r!} = \frac{n!}{\prod_{j=1}^r n_j!} \quad (7)$$

#### 4. Die Boltzmann'sche Verteilung

- Wir fahren weiter, wo wir im Kapitel 2 aufgehört haben.
- In der Abb. 2.3 (Seite 5) haben wir das statistische Gewicht ermittelt, indem wir alle detaillierten Quantenzustände hingezeichnet und dann zusammengezählt haben.
- Jetzt haben wir mit der Gleichung 7 ein besseres Werkzeug.

Die Objekte („Energieportionen“  $\epsilon_j$ , z. B.  $\epsilon_j = 0$ ,  $\epsilon_j = 100$ ,  $\epsilon_j = 200$ ) werden auf die Kästchen (die Moleküle) verteilt. Gleich grosse „Energieportionen“ bilden Gruppen von nicht unterscheidbaren Objekten.  $j$  fängt in diesem Beispiel mit 0 an.

Prüfen wir, ob Gl. 7 für unseres Beispiel die richtigen Resultate liefert ( $n = 4$ ):

$$\text{Verteilung A:} \quad n_0 = 3, n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 1, \quad W_A = \frac{4!}{3!0!0!1!} = 4 \quad \text{O. K.}$$

$$\text{Verteilung B:} \quad n_0 = 2, n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 0, \quad W_B = \frac{4!}{2!1!1!0!} = 12 \quad \text{O. K.}$$

$$\text{Verteilung C:} \quad n_0 = 1, n_1 = 3, n_2 = 0, n_3 = 0, \quad W_C = \frac{4!}{1!3!0!0!} = 4 \quad \text{O. K.}$$

- Mit einer grossen Anzahl  $N$  der Moleküle im System nimmt das relative Gewicht der wahrscheinlichsten Verteilung zu. Für  $N \approx N_A$  kommt praktisch nur noch die wahrscheinlichste Verteilung vor.
- Wir nehmen ein grosses System von  $N$  Molekülen und suchen diejenige Verteilung  $k$  (gegeben durch die Besetzungszahlen  $n_1, n_2, n_3, \dots$ ), die das grösste Gewicht  $W_k$  hat:

$$W_k = \frac{N!}{\prod_j n_j!} = \max \quad (8)$$

- dabei müssen wir natürlich die zwei bereits erwähnten Nebenbedingungen einhalten:

$$\text{- Gesamtzahl der Moleküle bleibt konstant:} \quad N = \sum_j n_j \quad (9)$$

$$\text{- Gesamtenergie bleibt konstant:} \quad E_{\text{tot}} = \sum_j \epsilon_j n_j \quad (10)$$

- Fangen wir mit einer qualitativen Betrachtung an:
- Im obigen numerischen Beispiel (Seite 10) sehen Sie woran es ankommt: der Nenner muss möglichst klein sein!
- Wie wird es erreicht?
  - Erster naiver Vorschlag wäre es, alle  $n_j$  gleich 1 zu setzen. Das geht aber nicht, da Randbedingung (9) nicht erfüllt wäre! Die  $n_j$  können nicht beliebig klein gemacht werden.
  - Als nächstes merken wir, dass der Nenner in Gl. (8) kleiner wird, wenn alle  $n_j$  möglichst gleich gross sind. Ungleichheiten in den  $n_j$  machen den Nenner grösser. Der nächstbeste Vorschlag wäre deshalb, alle  $n_j$  gleich gross zu machen.
  - Auch das geht nicht, wegen Gl. (10). Wir haben nicht genug Energie, um alle  $n_j$  gleich gross zu machen! Mit dem eingeschränkten Energievorrat sind wir gezwungen, die Energieärmeren Niveaus stärker zu besetzen.
- Die beste Lösung ist somit ein Kompromiss zwischen zwei Forderungen:

(a) keine grossen Ungleichheiten zwischen den  $n_j$

(b) untere Niveaus stärker besetzen

Wir erwarten also eine Verteilung, wo die unteren Niveaus stärker besetzt sind, und die Besetzungszahlen zu höheren Energie hin gleichmässig abnehmen.

- **Diese Erwartung wird sich bestätigen!**

- Nun verstehen wir die Physik und können mathematisch vorgehen:
- Es ist mathematisch einfacher, das Maximum von  $\ln W_k$  zu finden.
- Wir Suchen die Verteilung  $k$ , wo bei jeder kleinen Änderung der Besetzungszahlen  $n_i$  die daraus folgende Änderung von  $W$  gleich Null ist

$$d \ln W = \sum_i \left( \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) dn_i = 0 \quad (11)$$

- Aus (8) erhalten wir

$$\ln W = \ln N! - \sum_j \ln(n_j!) \quad (12)$$

- Wir benutzen die Stirling'sche Näherung, gültig für grosse  $x$

$$\ln x! \approx x \ln(x) - x \quad (13)$$

und erhalten:

$$\ln W = N \ln(N) - N - \sum_j \{n_j \ln(n_j) - n_j\} =$$

$$= N \ln(N) - N - \sum_j \{n_j \ln(n_j)\} + \sum_j (n_j) \quad (14)$$

und mit Gl. (9)

$$\ln W = N \ln(N) - \sum_j n_j \ln(n_j) \quad (15)$$

- Beachten Sie, dass diese harmlos aussehende Formel zu esoterisch grossen Werten des statistischen Gewichts führen:
- für  $N \approx N_A$  wird der erste Term  $N_A \ln N_A \approx 55 N_A$  und der Beitrag zu  $W$  wird  $e^{55 N_A} \approx 10^{24 N_A}$ , d.h. 10 hoch eine Zahl mit 25 Nullen !! Auch nach dem Abzug des zweiten Terms bleibt eine extrem grosse Zahl zurück.

Zum Vergleich: es wurde geschätzt, dass das gesamte Universum etwa  $10^{80}$  Elementarteilchen enthält, das ist 10 hoch eine Zahl mit weniger als zwei Nullen !!

Für die in Gl. (11) benötigte Ableitung erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} &= - \sum_j \frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i} = - \sum_j \left\{ \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \ln n_j + n_j \frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i} \right\} \\ &= - \sum_j \left\{ \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \ln n_j + 1 \right\} \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \end{aligned} \quad (16)$$

(die Ableitung des ersten Terms in (15) ist gleich Null, da  $N$  konstant ist)

Um die Ableitung unter dem Summanden zu berechnen, benutzen wir die Formel für die Ableitung des Produkts zweier Funktionen  $f$  und  $g$ :  $(fg)' = f'g + fg'$

Weiter gilt  $\frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i} = \frac{1}{n_j} \frac{\partial n_j}{\partial n_i}$

Wenn sich  $n_i$  ändert, ändert sich  $n_j$  nicht, deshalb ist  $\frac{\partial n_j}{\partial n_i} = 0$ , ausser wenn  $i = j$ , dann ist  $\frac{\partial n_j}{\partial n_i} = 1$

Somit wird Gl. (16) zu

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = -(\ln n_i + 1) \approx -\ln n_i \quad (17)$$

Diese Beziehung kann in die Gl. (11) eingesetzt werden.

- Wir müssen aber auch die Randbedingungen (9) und (10) erfüllen. Wir suchen ein Satz von  $n_j$ , wo (9), (10) und (11) gleichzeitig erfüllt sind. Dies wird mit der La

unbestimmten Multiplikatoren gemacht. Wir schreiben zunächst die Randbedingungen (9) und (10) in differentieller Form:

$$\sum_j dn_j = 0 \quad (18)$$

$$\sum_j \varepsilon_j dn_j = 0 \quad (19)$$

dann multiplizieren wir sie mit zunächst unbestimmten Faktoren  $\alpha$  und  $-\beta$ , bilden dann die Summe der linken Seiten der Gl. (11), (18) und (19), und setzen sie gleich Null;

$$\sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} dn_i + \alpha \sum_i dn_i - \beta \sum_i \varepsilon_i dn_i = \sum_i \left\{ \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i \right\} dn_i = 0 \quad (20)$$

- In dieser Summe können die  $n_i$ 's als voneinander unabhängig betrachtet werden, die Summe wird nur dann gleich Null, wenn jeder Summand gleich Null wird.

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (21)$$

- Nun können wir Beziehung (17) einsetzen und erhalten

$$\begin{aligned} -\ln(n_i) + \alpha - \beta \varepsilon_i &= 0 \\ n_i &= e^\alpha e^{-\beta \varepsilon_i} \end{aligned} \quad (22)$$

$\alpha$  ist leicht zu bestimmen. Gl. (22) wird in Gl. (9) eingesetzt:

$$\begin{aligned} N &= \sum_j n_j = e^\alpha \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \\ e^\alpha &= \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \end{aligned} \quad (23)$$

und (23) ins (22) eingesetzt ergibt

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} \quad (24)$$

- Dies ist die gewünschte Gleichung für die  $n_i$ 's der wahrscheinlichsten Verteilung.

- Zwei Sachen müssen noch gemacht werden:

a) Ergänzung für den Fall entarteter Quantenzustände, d.h. für den Fall, dass ein Quantenzustand auf mehrere Arten realisiert werden kann (wie zum Beispiel die Molekülrotation)

b)  $\beta$  ermitteln.

- Zu a). Gl. (24) ist die korrekte Gleichung für die Bestimmung der Zahl der Moleküle  $n_i$  in einem bestimmtem Quantenzustand  $i$ .

Manchmal haben aber mehrere Quantenzustände die gleiche Energie  $\epsilon_i$  (Wir sagen, sie sind entartet, es sind zum Beispiel rotatorische Zustände eines Moleküls mit dem gleichen  $J$  aber verschiedener Ausrichtung des Drehimpulses, oder Elektronen in  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  Atomorbitalen) und wir möchten die gesamt-Besetzungszahl für alle Quantenzustände mit der gleichen Energie  $\epsilon_i$ . Den Ausmass der Entartung geben wir mit den **statistischen Gewichten**  $g_i$  an, die die Gewichte der einzelnen Verteilungen vergrössern (siehe Tabelle 1.1). Analog zu (8) erhalten wir:

$$W_k = N! \frac{\prod_i (g_i^{n_i})}{\prod_i n_i!} \quad (25)$$

Dies führt zu der Formel

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}} \quad (26)$$

- Die Bestimmung von  $\beta$  ist schwieriger. Eine Berechnung der gesamten kinetischen Energie eines idealen Gases und Vergleich mit dem Resultat der kinetischen Gastheorie, wo die mittlere kinetische Energie eines Moleküls  $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$  beträgt (vergl. Vorlesung "Allgemeine Chemie" und Kapitel 5.4 dieser Vorlesung), ergibt

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

Gleichung (26) wird damit zu der gewünschten **Boltzmann'schen Formel**

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-(\epsilon_i/kT)}}{\sum_j g_j e^{-(\epsilon_j/kT)}} \quad (28)$$

- Die Gleichung (28) ist eigentlich sehr erstaunlich:

- Sie gründet alleine auf dem Postulat I, das sagt, dass alle mikroskopischen Quantenzustände gleichberechtigt, d.h. **gleich wahrscheinlich** sind, wo also kein Bestreben nach tiefster Energie eingebaut ist.
- Sie widergibt aber korrekt das grundlegende Konzept der Thermodynamik, nämlich dass die Energieverteilung (und jedes chemische Gleichgewicht) ein Kompromiss zwischen zwei Bestrebungen ist:
  1. das Bestreben nach dem Zustand der niedrigsten Energie (die energetisch tiefliegenden Niveaus sind mehr bevölkert)
  2. das Bestreben nach dem Zustand der grössten Unordnung (nicht ausschliesslich die energetisch tiefstliegenden Niveaus sind bevölkert)
- Die zwei Konzepte sind also nicht eine Konsequenz von gezielten "Bestrebungen" (im Sinne einer Kraft), sondern rein die Konsequenz davon, dass der Zustand des "Kompromisses" zwischen tiefster Energie und grösster Unordnung gleichzeitig der Zustand ist, der in einem Zufall-regierten System das grösste Gewicht  $W$ , die meisten Realisierungsmöglichkeiten hat.
- Denken Sie auch an die Analogie zu einem Stapel Jasskarten, die beim mischen häufig in 'ungeordneten' und selten in 'geordneten' Zustand gefunden werden.
- Überlegen Sie sich im Licht dieser Erkenntnisse den genauen Grund dafür, dass eine fallengelassene Kreide am Boden liegen bleibt (also den Zustand der tiefsten Energie wählt) und nicht wieder hochfliegt, und warum ein Gemisch von  $H_2$  und  $O_2$  (angezündet) zu  $H_2O$  verbrennt.

- Die folgende Form der Boltzmann'schen Formel ist häufig nützlich

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{kT}\right) \quad (29)$$

## 5. Die molekulare Zustandssumme

### 5.1 Definition

- Der Nenner von Gl. (28) sieht wie ein harmloser Normierungsquotient aus, dessen einzige Aufgabe darin besteht, dafür zu sorgen, dass  $\sum_j n_j = N$ , d.h. die Summe der Besetzungszahlen der Gesamtzahl der Teilchen gleich ist.
- Entgegen dem ersten Eindruck spielt dieser Quotient eine zentrale Rolle. Wir bezeichnen ihn als die **Zustandssumme**  $q$ :

$$q = \sum_j g_j e^{-\left(\varepsilon_j/kT\right)} \quad (30)$$

eine kompaktere Schreibweise ist

$$q = \sum_j g_j e^{-\beta\varepsilon_j} \quad (31)$$

mit  $\beta = \frac{1}{kT}$

- Die Zustandssumme ist eine Funktion der Temperatur  $T$ ,
- sie hängt aber auch von den Energieniveaus  $\varepsilon_i$  ab, und damit zum Beispiel vom Volumen  $V$

### 5.2 Berechnung der Gesamtenergie aus der Zustandssumme

- Um die Bedeutung der Zustandssumme zu illustrieren, wird hier gezeigt, dass man aus ihr die Gesamtenergie  $E$  eines Ensembles von Molekülen berechnen kann (vergl. Gl. 10 und Gl. 28):

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i = \frac{N}{q} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Beachten Sie dass

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

Damit kann man für  $E$  weiter schreiben

$$E = \frac{N}{q} \sum_i -\frac{d}{d\beta} e^{-\beta\epsilon_i} = -\frac{N}{q} \frac{d}{d\beta} \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} = -\frac{N}{q} \frac{dq}{d\beta}$$

$q$  hängt nicht nur von  $\beta$  ab, sondern auch vom Volumen  $V$ , deshalb muss man bei  $V = \text{konst.}$

partiell ableiten. Weiter ist  $(\ln x)' = 1/x$

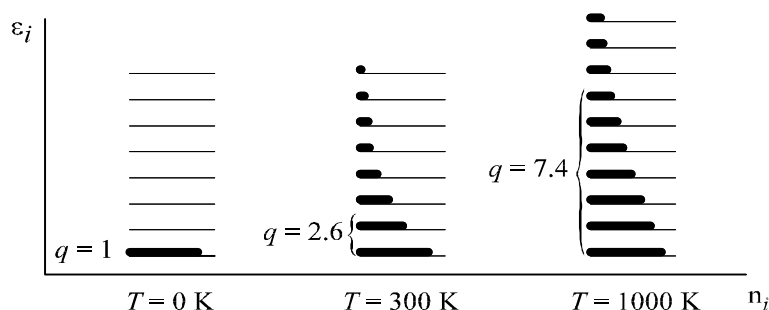
$$E = -\frac{N}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = -N \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V \quad (32)$$

- Auf ähnliche Weise lassen sich alle thermodynamischen Größen aus  $q$  ableiten.

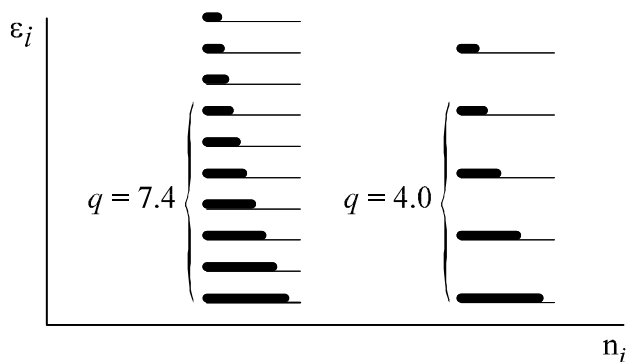
### 5.3 Interpretation der Zustandssumme

- Die Zustandssumme ist ein Ausdruck dafür, wieviele Quantenzustände bei einer gegebenen Temperatur für ein Molekül thermisch zugänglich sind.

Diese Interpretation ist qualitativ, da die bevölkerten Energie-Niveaus natürlich keine scharfe Grenze haben. Es werden diejenigen Zustände gezählt, die "nennenswert" bevölkert sind.



**Abb. 5.1** Zustandssumme bei verschiedenen Temperaturen. ( $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ )



**Abb. 5.2** Zustandssumme bei verschiedenen Energie-Niveau Abständen (und gleicher Temperatur).

### 5.4 Zustandssumme für Molekülschwingungen

- Nehmen Sie ein zweiatomiges Molekül und die harmonische Näherung an, die Schwingungswellenzahl sei  $\tilde{\nu}_e$ . Wählen Sie den Energie-Ursprung  $\varepsilon_0 = 0$ . Die Energie-Niveaus werden

$$\varepsilon_j = \varepsilon_v - \varepsilon_0 = j\varepsilon, \quad j = 0, 1, 2, \dots, \text{ und } \varepsilon = hc\tilde{\nu}_e$$

- Die Zustandssumme ist dann nach Gl. 31

$$q = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_j} = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + \dots = 1 + \left(e^{-\beta\varepsilon}\right) + \left(e^{-\beta\varepsilon}\right)^2 + \dots \quad (33)$$

- Die Mathematik gibt uns einen Ausdruck für die Summe einer solchen Geometrischen Reihe (für  $x < 1$ ):

$$1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x} \quad (34)$$

Somit erhalten wir für die Schwingungs-Zustandssumme

$$q_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \quad (35)$$

### 5.5 Zustandssumme für Translation

- Wir gehen von der Gl. (31) aus. Dazu brauchen wir quantenmechanischen Energieniveaus für die Bewegung eines Teilchens in einem Behälter.

Mit diesem Problem sind Sie aber bereits aus der Vorlesung Physikalische Chemie 1 vertraut, es ist die Bewegung eines Teilchens in einem rechteckigen Potential-Topf, ausser dass wir hier einen dreidimensionalen Potential-Topf benötigen.

- Zur Rekapitulation:

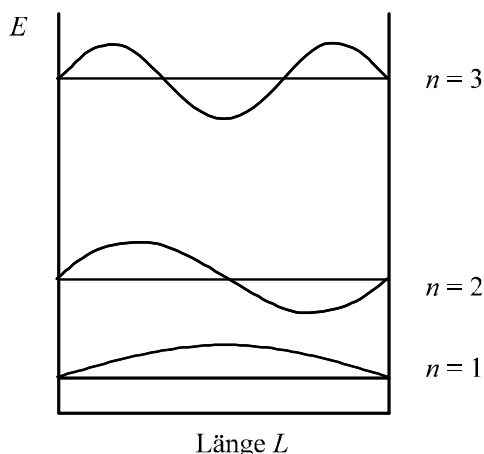


Abb. 5.2

- Die Energien sind

$$\varepsilon_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (36)$$

- Die Energien relativ zum untersten Niveau sind ( $m$  ist die Masse eines Teilchens)

$$\varepsilon_n = \frac{h^2}{8mL^2} (n^2 - 1) \quad (37)$$

- In 3 Dimensionen (ein Würfel mit der Kantenlänge  $L$ ) haben wir ein Bild wie Abb. 5.2 in jeder der Dimensionen  $x, y, z$ . In jeder Dimension gibt es eine Quantenzahl:  $n_x, n_y, n_z$

- Die Energie des Quantenzustandes ist die Summe der Energien der einzelnen Dimensionen

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \varepsilon_{n_z} \quad (38)$$

- Wir setzen dies in die Gl. (31) ein:

$$q = \sum_{n_x n_y n_z} e^{-\beta(\varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \varepsilon_{n_z})} = \left\{ \sum_{n_x} e^{-\beta(\varepsilon_{n_x})} \right\} \left\{ \sum_{n_y} e^{-\beta(\varepsilon_{n_y})} \right\} \left\{ \sum_{n_z} e^{-\beta(\varepsilon_{n_z})} \right\} = q_x q_y q_z = q_x^3 \quad (39)$$

- mit Gl. (37)

$$q_x = \sum_n e^{-\beta \frac{(n^2-1)h^2}{8mL^2}} = \int_1^{\infty} e^{-\beta \frac{(n^2-1)h^2}{8mL^2}} dn \approx \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{n^2 h^2}{8mL^2}} dn \quad (40)$$

Summation wurde mit Integration ersetzt, da für ein makroskopisches Gefäß die Niveaus sehr dicht beieinander liegen, die 1 wurde neben  $n^2$  vernachlässigt, da  $n$  in der Regel sehr gross ist.

- Dieses Integral lässt sich evaluieren (siehe Atkins: Physikalische Chemie) und wir erhalten

$$q_{\text{tr}} = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad \Lambda = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} \quad (41)$$

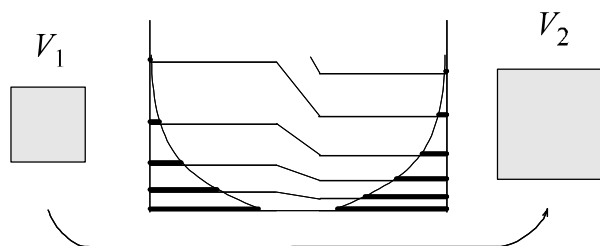
wo  $V = L^3$  das Volumen ist und die charakteristische Länge  $\Lambda$  zur Übersichtlichkeit eingeführt wurde

- Beachten sie, dass  $q_{\text{tr}}$  korrekterweise dimensionslos ist.
- Wie gross ist  $\Lambda$ ? Betrachten Sie He bei 300 K als Beispiel:

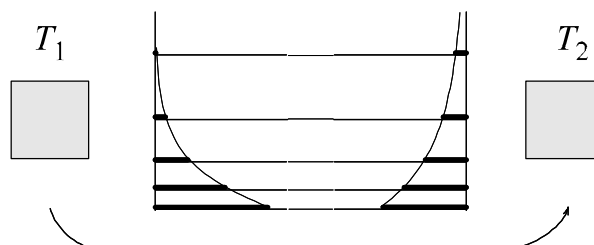
$$\Lambda = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} = \frac{6.6 \times 10^{-34}}{\sqrt{2\pi \times 4 \times 1.66 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}} = 5.04 \times 10^{-11} \text{ m} = 50.4 \text{ pm}$$

$\Lambda$  ist etwa gleich gross wie die deBroglie Wellenlänge eines Moleküls, dessen kinetische Energie der mittleren thermischen Energie entspricht – also sehr klein. (siehe Übungen)

- Beachten Sie, dass die Zustandssumme sowohl mit dem Volumen wie auch mit der Temperatur zunimmt. Überlegen Sie sich warum:
- Bei zunehmenden Volumen wird die Kantenlänge  $L$  des Kastens länger und die quantenmechanischen Energieniveaus  $\epsilon_n$  rücken nach Gl. 36 näher zusammen. Bei der gleichen Temperatur werden mehr Quantenzustände erreicht.



- Bei zunehmender Temperatur bleiben die  $\epsilon_n$  unverändert (wie bei der Schwingung und Rotation).



- Die harmlos aussehende Formel (41) ergibt astronomische Zahlen. Auch wenn Sie das leichte Atom He nehmen (das gibt weniger Zustände, siehe Gl. 36), nur *ein einziges* Atom, es bei 300 K in einem Gefäss von 1 Liter Inhalt

plazieren, und die translatorische Zustandssumme berechnen, erhalten Sie

$$q_{\text{tr}} = \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{10^{-3}}{(5.04 \times 10^{-11})^3} = 7.8 \times 10^{27} \text{ Quantenzustände, die thermisch erreicht werden!!}$$

- Die Gl. (41) ist für die Berechnung Thermodynamische Grössen nützlich. Wir können sie zum Beispiel in die Gl. (32) einsetzen, um die translatorische Energie bei einer gegebenen Temperatur zu berechnen:

$$E = -\frac{N}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial \hat{a}} \right) = -\frac{N}{q} V \frac{d\Lambda^3}{d\hat{a}} = -\frac{N}{q} V \times \left[ -\frac{3}{\Lambda^4} \frac{d\Lambda}{d\hat{a}} \right] = \frac{N}{q} V \frac{3}{2\hat{a}\Lambda^3} = N \frac{\Lambda^3}{V} \frac{3}{2\hat{a}\Lambda^3} = \frac{3}{2} \frac{N}{\hat{a}} \quad (42)$$

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

- Mit  $\beta = \frac{1}{kT}$  erhalten Sie

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad (42a)$$

in anderen Worten die mittlere translatorische Energie für ein Molekül ist

$$\frac{E}{N} = \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (43)$$

- Das wissen Sie aber bereits aus der Vorlesung "Allgemeine Chemie"! Dort wurde die Gleichung aus dem empirischen Verhalten der idealen Gase abgeleitet. Somit haben wir eine wichtige Brücke zwischen der mikroskopischen ( $\beta$ ) und der makroskopischen ( $T$ ) Welt geschlagen, die Beziehung

$$\beta = \frac{1}{kT} \text{ (Gl. 27) ist korrekt!}$$

## 5.6 Zustandssumme für Rotation

- Diese Grösse muss numerisch berechnet werden

$$q_{\text{rot}} = \sum_J (2J+1) e^{-\frac{hcBJ(J+1)}{kT}} \quad (44)$$

### 5.7 Zustandssumme für elektronische Anregung

- Für die Energien elektronisch angeregter Zustände gibt es (mit Ausnahme von H-Atom und H-ähnlicher atomarer Ionen) keine systematische Formel, so dass kein Ausdruck analog zu Gl. (44) geschrieben werden kann.
- In der Regel liegen die elektronisch angeregten Zustände hoch und werden thermisch nicht bevölkert. Damit trägt nur der erste Term in der Summe bei und wir haben

$$q_{el} = g_0 \quad (45)$$

die elektronische Zustandssumme ist gleich dem Entartungsgrad des elektronischen Grundzustandes. In den meisten Fällen ist  $g_0 = 1$ . (Kennen Sie Fälle mit  $g_0 > 1$ ?)

### 5.8 Zustandssumme für mehrere Bewegungsarten gleichzeitig

- Bisher haben wir nur die Schwingung, oder nur die Translation, oder nur die Rotation betrachtet
- Nehmen Sie als Beispiel zunächst nur die Rotation und die Schwingung eines 2-atom. Moleküls. Jedes Schwingungs-Niveau kann mit allen Rotations-Niveaus kombiniert werden, so dass wir die folgenden Quantenzustände erhalten:

$v = 0, J = 0$	$v = 0, J = 1$	$v = 0, J = 2$	...
$v = 1, J = 0$	$v = 1, J = 1$	$v = 1, J = 2$	...
...	...	...	...

- Die Zustandssumme für alle Bewegungsarten gleichzeitig erhalten wir, wenn wir über alle

$$\begin{aligned}
 q_{\text{vib+rot}} &= \sum_{v,J} g_J e^{-\beta(E_v+E_J)} = \sum_{v,J} e^{-\beta E_v} g_J e^{-\beta E_J} = \\
 &= e^{-\beta E_{v=0}} \left\{ \sum_J g_J e^{-\beta E_J} \right\} + e^{-\beta E_{v=1}} \left\{ \sum_J g_J e^{-\beta E_J} \right\} + e^{-\beta E_{v=2}} \left\{ \sum_J g_J e^{-\beta E_J} \right\} + \dots =
 \end{aligned}$$

- anschauliches Beispiel: Schwingungszustände eines Systems von zwei (unabhängigen) Molekülen
  - Die Schwingungs-Quantenzahl des ersten Moleküls ist  $\nu_1$ , die des zweiten Moleküls  $\nu_2$
  - unser System hat zum Beispiel die folgenden Quantenzustände:  $(\nu_1=0, \nu_2=0)$ , oder  $(\nu_1=1, \nu_2=0)$ ,  $(\nu_1=0, \nu_2=1)$ ,  $(\nu_1=1, \nu_2=1)$ ,  $(\nu_1=2, \nu_2=0)$ , ...
  - Die Summe muss sich über alle diese Zustände erstrecken

$$Q = \sum_{\nu_1, \nu_2} e^{-\beta(\epsilon_{\nu_1} + \epsilon_{\nu_2})} = \left\{ \sum_{\nu_1} e^{-\beta(\epsilon_{\nu_1})} \right\} \left\{ \sum_{\nu_2} e^{-\beta(\epsilon_{\nu_2})} \right\} = \left\{ \sum_{\nu} e^{-\beta(\epsilon_{\nu})} \right\}^2 = q^2$$

- Generell gilt für  $N$  unterscheidbare Moleküle:

$$Q_{\text{tot}} = (q_{\text{tot}})^N \quad (48)$$

- Für  $N$  nicht unterscheidbare Moleküle:

$$Q_{\text{tot}} = \frac{1}{N!} (q_{\text{tot}})^N = \frac{1}{N!} (q_{\text{tr}})^N \times (q_{\text{rot}})^N \times (q_{\text{vib}})^N \times (q_{\text{el}})^N \quad (49)$$

- nicht unterscheidbar sind aus prinzipiellen Gründen identische Teilchen in der Gasphase, zum Beispiel:

zwei Ar-Atome

zwei H-Atome

zwei CH<sub>4</sub> Moleküle

- unterscheidbar sind zum Beispiel: ein H-Atom und ein D-Atom
- unterscheidbar sind auch identische Teilchen an unterscheidbaren fixen Orten, zum Beispiel Si-Atome in einem Kristall

## 7. Die Zustandssumme und die Entropie

- Die Entropie wird als makroskopische Grösse in der Thermodynamik definiert:

$$dS = \frac{dw_{\text{rev}}}{T} \quad (50)$$

wo  $dw_{\text{rev}}$  die vom System bei einem reversiblen Prozess aufgenommene Wärmemenge ist.

- Frage: welche mikroskopische Grösse entspricht der Entropie?
- Die Antwort lässt sich nicht strikte ableiten. Wir müssen vielmehr eine mikroskopische Grösse suchen, die die gleichen Eigenschaften hat.
- Sie wissen, dass Entropie etwas mit der “Unordnung”, oder besser mit der Wahrscheinlichkeit zu tun hat. Denken Sie also über eine Beziehung vom Typus

$$S \propto P.$$

Aber die Wahrscheinlichkeiten sind multiplikativ, Gesamtwahrscheinlichkeit ist gleich dem Produkt der Teilwahrscheinlichkeiten, hingegen Entropie ist additiv, Entropie eines Systems ist gleich der Summe der Entropien der Teilsysteme. Die eine Eigenschaft wird durch Logarithmus in die andere überführt. Wir suchen also etwas wie

$$S \propto \ln P.$$

In unserem ersten Beispiel (Abb. 2.3) haben Sie gesehen, dass die Wahrscheinlichkeit den statistischen Gewichten  $W$  proportional ist, die die primäre Grösse sind, also

$$S \propto \ln W.$$

Boltzmann erkannte, dass dies die richtige Beziehung ist, und dass die gesuchte Proportionalitäts-

$$S = k \ln W$$

(51)

- Die Entropie einer bestimmten Verteilung ist also durch ihr statistisches Gewicht gegeben, d.h. durch die Anzahl der Mikrozustände, mit welchen sie sich realisieren lässt (denken sie an das Beispiel in Abb. 2.3)

Diese Formel ist im hohen Masse erstaunlich. Die Entropie wurde als eine etwas ominöse Grösse eingeführt, ein „Mass für die Unordnung“, verantwortlich für das Vorwärtskommen aller chemischen Prozesse. Man könnte erwarten, dass die Formel für ihre Berechnung kompliziert und verwickelt sein wird. Nein – sie ist genial einfach,  $S$  ist durch nur eine Grösse, das statistische Gewicht  $W$ , gegeben.

Es ist aber etwas besonderes an dieser Formel: sie „hantiert“ mit unvorstellbar grossen Zahlen!

Versuchen Sie  $W$  für ein Beispiel zu berechnen: 1 mol Helium bei 300 K in einem 1 Liter Volumen. Die Entropie von diesem Helium beträgt 99.5 J/K (das werden wir weiter unten berechnen):

$$W = e^{\frac{S}{k}} = e^{\frac{99.5}{1.38 \times 10^{-23}}} = e^{7.2 \times 10^{24}} = 10^{3.1 \times 10^{24}} = 10^{3'100'000'000'000'000'000'000'000}$$

Diese grossen Zahlen haben eine interessante Konsequenz: das statistische Gewicht muss *immens* zunehmen, damit das einen nennenswerten Einfluss auf die Entropie hat. Stellen Sie sich vor, dass die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten auf das Millionen-fache erhöht wird. Wie ändert sich die Entropie?

$$S_2 = k \ln(1'000'000 \times W_1) = k \ln W_1 + k \ln 10^6 = S_1 + 1.9 \times 10^{-22} \text{ J/K}$$

Die Änderung ist verschwindend klein !

Hierzu hatte einmal ein Student eine amüsante Frage. Er sagte:

Ich nehme ein Glas mit einem mol Wasser. Nun gebe ich 1 Molekül Amoniak dazu. Dieses Amoniakmolekül kann sich nun an unvorstellbar vielen verschiedenen Orten zwischen den Molekülen befinden. Die Entropie müsste *immens* zunehmen – aber das ist kontraintuitiv, ein einziges Molekül kann keine grosse Änderung hervorrufen.

Die Antwort:

Der erste Schluss ist richtig. Stellen Sie sich (vereinfachend) vor, dass das Amoniakmolekül neben dem ersten Wassermolekül „sitzen“ kann (erste Realisierungsmöglichkeit), oder neben dem zweiten (zweite Realisierungsmöglichkeit), etc. bis zum letzten. Die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten hat sich  $N_A$  – mal, d.h.  $6 \times 10^{23}$  mal vervielfacht!!! Aber bei der Berechnung des daraus folgenden Anstiegs der Entropie bekommt diese riesige Zahl zweimal einen „Hammerschlag“, erstmals durch den Logarithmus, dann durch die Multiplikation mit der sehr kleinen Boltzmann'schen Konstante. Die Entropieänderung ist somit nur

$$S_2 = k \ln(N_A \times W_1) = k \ln W_1 + k \ln(6 \times 10^{23}) = S_1 + 7.5 \times 10^{-22} \text{ J/K}$$

also vernachlässigbar, wie aus der chemischen Intuition erwartet.

Wenn Sie  $N$  Moleküle Ammoniak zugeben, steigt die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten (in unserer

vereinfachten Betrachtung)  $\frac{1}{N!} (N_A)^N$  mal. Mit 0.01 mol Ammoniak macht es  $z = \frac{1}{(6 \times 10^{21})!} (6 \times 10^{23})^{6 \times 10^{21}}$  -

eine wahrhaft unvorstellbare Zahl! Der Logarithmus dieser Zahl ist (mit der Stirling'schen Näherung)

$$\ln(z) = 6 \times 10^{21} \times \ln(6 \times 10^{23}) - [6 \times 10^{21} \times \ln(6 \times 10^{21}) - 6 \times 10^{21}] = 3.4 \times 10^{22}$$

Für Schätzung der die Entropieänderung erhalten wir dann:

$$S_2 = k \ln(z \times W_1) = k \ln W_1 + k \ln(z) = S_1 + k \times 3.4 \times 10^{22} = S_1 + 0.46 \text{ J/K}$$

Erst jetzt erhalten wir eine makroskopisch signifikante Zahl!

- Für die Berechnung ist eine Formel praktischer, die sich auf die Zustandssumme bezieht:

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Q \quad (52)$$

wo  $E$  die Gesamt-Energie ist.

$E$  ist mit der inneren Energie  $U$  verwandt, die Sie in der Thermodynamik kennengelernt haben.

Der einzige Unterschied ist die Wahl des Nullpunkts. Nullpunkt von  $E$  ist so gewählt, dass  $E = 0$

bei  $T = 0$ , hingegen kann  $U(0)$ , bei  $T = 0$ , von Null verschieden sein, z.B. wegen der

Schwingungs-Nullpunktenergie. Es ist also

$$E = U - U(0) \quad (53)$$

## 8. Zusammenfassung des bisherigen Stoffes

- Sie haben gelernt, die molekulare Zustandssumme für die vier fundamentale Bewegungsarten zu berechnen.

- Die Zustandssumme für ein System von  $N$  nicht unterscheidbaren Molekülen (die kanonische Zustandssumme) ist dann

$$Q_{\text{tot}} = \frac{1}{N!} (q_{\text{tot}})^N = \frac{1}{N!} (q_{\text{tr}})^N \times (q_{\text{rot}})^N \times (q_{\text{vib}})^N \times (q_{\text{el}})^N \quad (49)$$

Die translatorische Zustandssumme wird als extern bezeichnet, die übrigen als intern.

$Q_{\text{tot}}$  kann als Produkt von Zustandssummen für die einzelnen Bewegungsgrade ausgedrückt werden:

$$Q_{\text{tr}} = \frac{1}{N!} (q_{\text{tr}})^N \quad (54)$$

$$Q_{\text{rot}} = (q_{\text{rot}})^N \quad (55)$$

$$Q_{\text{vib}} = (q_{\text{vib}})^N \quad (56)$$

$$Q_{\text{el}} = (q_{\text{el}})^N \quad (57)$$

Beachten Sie, dass die nicht-Unterscheidbarkeit nur für die externe Zustandssumme wichtig ist.

- Aus der Zustandssumme können Sie zwei wichtige thermodynamische Größen berechnen:

1. Die gesamt-Energie  $E = U - U(0)$

$$E = -\frac{N}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = -N \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V \quad (32)$$

oder mit der kanonischen Zustandssumme ausgedrückt

$$E = -\frac{1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_V = -\left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V \quad (58)$$

2. Die Entropie

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Q \quad (52)$$

- Die Thermodynamik (Vorlesung von Prof. Bally) sagt uns, wie sich aus diesen zwei Größen alle übrigen interessanten Größen der Thermodynamik berechnen lassen.

Einige Beispiele werden wir in den folgenden Kapiteln behandeln.

## 9. Die Mittelwerte der Energie und der Gleichverteilungssatz

### 9.1 Die Translation

- Die mittlere translatorische Energie von einem Molekül haben wir bereits in Kapitel 5.4 berechnet:

$$\bar{E} = \frac{3}{2}kT \quad (43)$$

- Beachten Sie, dass die klassische Formel für die translatorische Energie,

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m\mathbf{v}_x^2 + \frac{1}{2}m\mathbf{v}_y^2 + \frac{1}{2}m\mathbf{v}_z^2,$$

drei quadratische Terme enthält, und dass damit im thermischen Gleichgewicht jeden dieser quadratischen Terme eine mittlere Energie von  $\frac{1}{2}kT$  zugeschrieben werden kann. Sie werden sehen, dass dies bei genügend hoher Temperatur auch für die anderen Bewegungsarten (Rotation, Schwingung) gilt. (Satz der Gleichverteilung der Energie)

### 9.2 Die Schwingung

- Die Zustandssumme für die Schwingung haben Sie mit Gl. (35) bereits abgeleitet.
- Nun müssen Sie Gl. (35) in die Gl. (32) einsetzen (oder, mit dem gleichen Resultat, Gl. (56) in die Gl. (58)):

$$\begin{aligned} E &= -\frac{N}{q} \left( \frac{\partial q_{\text{vib}}}{\partial \beta} \right) = -N(1 - e^{-\beta\epsilon}) \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right) = \\ &= -N(1 - e^{-\beta\epsilon}) \frac{-1}{(1 - e^{-\beta\epsilon})^2} \times \frac{\partial}{\partial \beta} (1 - e^{-\beta\epsilon}) = -N(1 - e^{-\beta\epsilon}) \frac{-1}{(1 - e^{-\beta\epsilon})^2} \times (-e^{-\beta\epsilon}) \times (-\epsilon) = \\ &= -N \frac{-1}{(1 - e^{-\beta\epsilon})} \times (-e^{-\beta\epsilon}) \times (-\epsilon) = \frac{N\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \end{aligned} \quad (59)$$

- Dies ist die genaue Gleichung, die die quantenmechanische Natur der Molekülschwingung mit ihren diskreten Energieniveaus berücksichtigt.
- Für genügend hohe Temperaturen kann eine Näherungsformel abgeleitet werden. Diese gilt wenn die thermische Energie der Moleküle gross ist im Vergleich zu den Abständen der

Schwingungsniveaus, d.h. wenn  $kT \gg \epsilon$  und damit  $\beta\epsilon \rightarrow 0$ , oder, noch anders gesagt, in der klassischen Näherung, wenn die quantenmechanischen Effekte vernachlässigbar werden.

$$e^{\beta\epsilon} \approx 1 + \beta\epsilon \quad \text{für } |\beta\epsilon| \ll 1$$

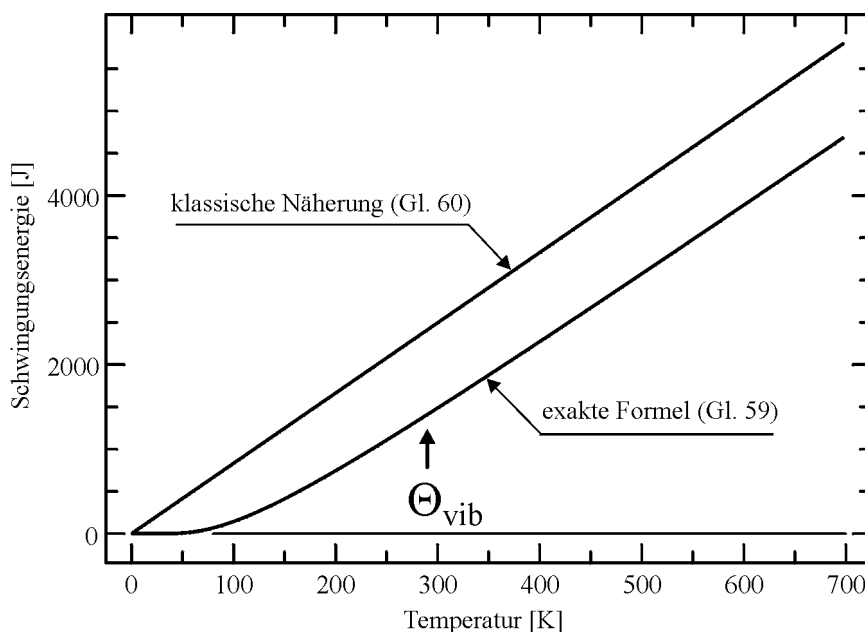
dann ist

$$\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \approx \frac{\epsilon}{1 + \beta\epsilon - 1} = \frac{1}{\beta} = kT \quad (60)$$

- Beachten Sie, dass die klassische Formel für die Schwingungs-Energie ( $k$  ist hier die Federkonstante),

$$E_{\text{Schw}} = \frac{1}{2}m\dot{v}^2 + \frac{1}{2}kx^2,$$

zwei quadratische Terme enthält, und dass damit im thermischen Gleichgewicht jeden dieser quadratischen Terme ebenfalls eine mittlere Energie von  $\frac{1}{2}kT$  zugeschrieben werden kann.



**Abb. 9.2.1** Schwingungsenergie von einem Molekül mit  $\tilde{\nu}_e = 200 \text{ cm}^{-1}$  (entspricht etwa  $\text{I}_2$ ).

### 9.3 Die Rotation

- Die Formel für die rotatorische Zustandssumme haben Sie bereits mit der Gl. (44) kennengelernt

$$q_{\text{rot}} = \sum_J (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon(J)}{kT}} = \sum_J (2J+1) e^{-hcB\beta J(J+1)} \quad (44)$$

- Diese Formel hat allerdings zwei Probleme:

1. Sie muss numerisch berechnet werden. Wir leiten deshalb eine Näherungsformel her, die bei nicht allzu tiefen Temperaturen gilt und viel leichter handzuhaben ist.
2. Bei Symmetrischen Molekülen mit Rotationsachsen benötigt die Formel (44) wegen der nicht-unterscheidbarkeit der Kerne eine Korrektur, die wir mit der **Symmetriezahl** vornehmen werden.

#### - Die Näherungsformel

Wenn die Temperatur genügend hoch ist, können die rotatorischen Energieniveaus als kontinuierlich betrachtet werden und die Summe in der Gl. (44) kann mit Integral ersetzt werden:

$$\begin{aligned} q_{\text{rot}} &\approx \int_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-hcB\beta J(J+1)} dJ = \\ &= \frac{-1}{\beta hc B} \left\{ e^{-hcB\beta J(J+1)} \right\}_{J=0}^{\infty} = \frac{1}{\beta hc B} = \frac{kT}{hc} \times \frac{1}{B} = \frac{\tilde{\nu}_{kT}}{B} \end{aligned} \quad (61)$$

Sie können sich durch das Ableiten der Funktion in der geschwungenen Klammer überzeugen, dass sie das richtige Integral ist.

#### - Die Symmetriezahl

Bei gewissen symmetrischen Molekülen kommen in der Natur gewisse rotatorische Niveaus nicht vor. Dies folgt aus dem Pauli-Prinzip.

So kommen zum Beispiel bei *para*-H<sub>2</sub> nur die rotatorischen Niveaus  $J = 0, 2, 4, \dots$  vor, jedes zweite Niveau fehlt!

Die rotatorische Zustandssumme muss nur über die Niveaus berechnet werden, die in der Natur auch vorkommen.

$$\text{para-H}_2: \quad q_{\text{rot}} = \sum_J (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon(J)}{kT}} \quad (J = 0, 2, 4, \dots)$$

Bei *ortho*-H<sub>2</sub> kommen nur die rotatorischen Niveaus  $J = 1, 3, 5, \dots$  vor, auch hier fehlt jedes zweite Niveau!

Die rotatorische Zustandssumme muss auch hier nur über diejenigen Niveaus berechnet werden, die in der Natur auch vorkommen.

$$\text{ortho-H}_2: \quad q_{\text{rot}} = \sum_J (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon(J)}{kT}} \quad (J = 1, 3, 5, \dots)$$

- Bemerkung:

In jedem Behälter mit H<sub>2</sub> befinden sich zwei Arten von Wasserstoff-Molekülen (ausser vielleicht in den Behältern von gewissen Tieftemperatur-Forschern, die *para* H<sub>2</sub> anreichern können):

25% sind *para*-H<sub>2</sub>: die Spins der Kerne sind antiparallel - - (Kern - Singulett)

75% sind *ortho*-H<sub>2</sub>: die Spins der Kerne sind parallel - - (Kern - Triplett)

Bei den zwei Arten von Molekülen werden nur gewisse rotatorischen Niveaus gefunden, wie oben beschrieben.

- Zurück zu den Zustandssummen:

- Bei beiden Arten von Wasserstoff ist die rotatorische Zustandssumme nur etwa halb so gross, wie man erwarten würde, wenn man das Vorkommen von allen rotatorischen Niveaus (i.e.  $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ ) annehmen würde.

- Dies kann man berücksichtigen, wenn man in der Gl. (61) mit der sogenannten Symmetriezahl  $\sigma$  dividiert:

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{kT}{hc} \times \frac{1}{B} \quad (\text{für lineare Moleküle}) \quad (62)$$

-  $\sigma$  hat den Wert  $\sigma = 1$  für Moleküle ohne Rotationsachsen (HCl, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, ...)  
 $\sigma = 2$  für homonukleare zweiatomige Moleküle und alle linearen Moleküle mit einem Inversionszentrum (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)

generell ist:  $\sigma = 1 + (\text{Anzahl von Rotations-Symmetrieeoperationen})$

Beispiele:

NH <sub>3</sub>	$\sigma = 3$ (2 Rotations-Symmetrieoperationen: C <sub>3</sub> und 2C <sub>3</sub> )
Ethen	$\sigma = 4$ (3 Rotations-Symmetrieoperationen: C <sub>2x</sub> , C <sub>2y</sub> , C <sub>2z</sub> )
CH <sub>4</sub>	$\sigma = 12$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$\sigma = 12$

- **Mehratomige Moleküle**

- Anstelle der einzigen Rotationskonstante  $B$  haben generelle nichtlineare mehratomige Moleküle drei Rotationskonstanten  $A, B, C$ .

Die Zustandssumme (ohne Ableitung) ist

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \times \left( \frac{kT}{hc} \right)^{3/2} \left( \frac{\pi}{ABC} \right)^{1/2} \quad (63)$$

**Die rotatorische Energie (für lineare Moleküle)**

- Wir setzen die Näherungsformel (62) in die Gl. (32):

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{kT}{hc} \times \frac{1}{B} = \frac{1}{\sigma hc B} \times \frac{1}{\beta}$$

$$\frac{\partial q_{\text{rot}}}{\partial \beta} = \frac{1}{\sigma hc B} \times \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{\beta} \right) = \frac{1}{\sigma hc B} \times \frac{-1}{\beta^2} = q_{\text{rot}} \times \frac{-1}{\beta}$$

$$E = - \frac{N}{q_{\text{rot}}} \left( \frac{\partial q_{\text{rot}}}{\partial \beta} \right) = \frac{N}{\beta} = NkT \quad \bar{\epsilon}_{\text{rot}} = \frac{2}{2} kT \quad (64)$$

(beachten Sie, dass die Symmetriezahl  $\sigma$  in dieser Formel nicht mehr enthalten ist - sie hat somit keinen Einfluss auf die gespeicherte thermische Energie und die Wärmekapazität)

- Die klassische Formel für die Rotations-Energie ( $\omega$  ist die Winkelgeschwindigkeit),

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2,$$

enthält zwei quadratische Terme, und jedem kann im thermischen Gleichgewicht eine mittlere

Energie von  $\frac{1}{2} kT$  zugeschrieben werden. Der Gleichverteilungssatz gilt auch für die Rotation.

## 10. Die Wärmekapazitäten

- Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (65)$$

Wegen  $\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} = -k\beta^2$  ist

$$C_V = -k\beta^2 \left( \frac{\partial E}{\partial \beta} \right)_V \quad (66)$$

Für unabhängige Teilchen (perfektes Gas) ist die Gesamt-Energie gleich der Summe der einzelnen

$E = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}}$ , und damit kann auch die Wärmekapazität als Summe geschrieben werden:

$$C_V = C_V^{\text{tr}} + C_V^{\text{rot}} + C_V^{\text{vib}} + \dots \quad (67)$$

- Für 1 mol haben wir die molare Wärmekapazität  $C_{V,m}$ .

### 10.1 Die Translation

- Die mittlere translatorische Energie haben wir bereits in der Gl. (42a) abgeleitet und können sie in Gl. (65) einsetzen (da die Quanteneffekte für Translation vernachlässigbar sind, entspricht die Formel dem Gleichverteilungssatz):

$$C_V^{\text{tr}} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{3}{2} NkT \right) \right)_V = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR \quad (68)$$

Für  $n = 1$  mol haben wir die molare Wärmekapazität

$$C_{V,m}^{\text{tr}} = \frac{3}{2} R \quad (68a)$$

- Bei einatomigen Gasen ist dies der einzige Beitrag.

## 10.2 Die Rotation

- Es ist praktisch, eine charakteristische Rotationstemperatur zu definieren

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\epsilon_{\text{rot}}}{k} = \frac{hcB}{k} \quad (69)$$

### *lineare Moleküle*

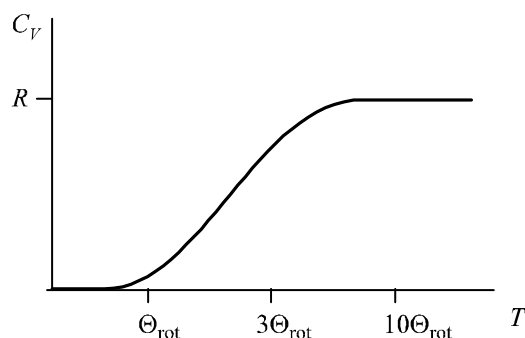
- Bei genügend hoher Temperatur, d.h. für  $T \gg \Theta_{\text{rot}}$  können wir die aus der Näherungsformel (62) für die Zustandssumme abgeleitete Formel (64) benutzen (Gleichverteilungssatz):

$$C_V^{\text{rot}} = \left( \frac{\partial}{\partial T} (NkT) \right)_V = Nk = nR \quad (70)$$

und die molare Wärmekapazität

$$C_{V,m}^{\text{rot}} = R \quad (70a)$$

- Für tieferen Temperaturen,  $T \approx \Theta_{\text{rot}}$ , muss aus der genauen Formel (44) ausgegangen werden - dies ist sehr aufwendig und wir werden es hier nicht tun.
- Bei sehr tiefer Temperatur,  $T \ll \Theta_{\text{rot}}$ , ist die Rotation inaktiv und die Wärmekapazität wird Null.
- Graphisch zusammengefasst erhalten wir



**Abb. 10.2.1** Rotationsanteil der Wärmekapazität für ein lineares Molekül.

### *nicht lineare Moleküle*

Die molare Wärmekapazität wird für  $T \gg \Theta_{\text{rot}}$  zu

$$C_{V,m}^{\text{rot}} = \frac{3}{2} R \quad (70a)$$

Unabhängige Rotation um drei Achsen ist möglich, für jede  $\frac{1}{2} kT$

### 10.3 Die Schwingung

#### *Zweiatomige Moleküle*

- Wir definieren die charakteristische Schwingungstemperatur

$$\Theta_{\text{vib}} = \frac{\epsilon_{\text{vib}}}{k} = \frac{hc\tilde{\nu}}{k} \quad (71)$$

- Bei genügend hoher Temperatur, d.h. für  $T \gg \Theta_{\text{vib}}$  können wir die Näherungsformel (60) benutzen (Gleichverteilungssatz):

$$C_V^{\text{vib}} = \left( \frac{\partial}{\partial T} (NkT) \right)_V = Nk = nR \quad (72)$$

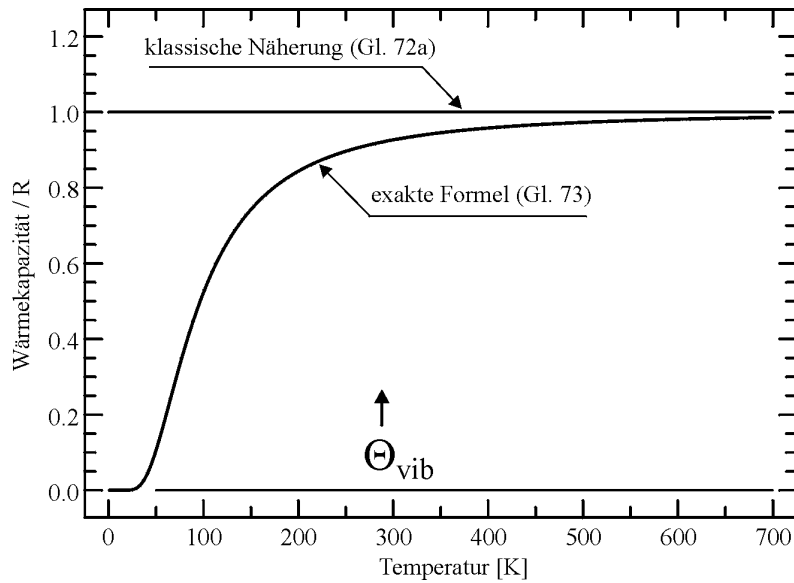
und die molare Wärmekapazität

$$C_{V,m}^{\text{vib}} = R \quad (72a)$$

- Allerdings liegt  $\Theta_{\text{vib}}$  in der Regel deutlich höher als  $\Theta_{\text{rot}}$  und die Formel (72a) wird selten vollständig, da bei genügend hohen Temperaturen die Dissoziation einsetzt.
- Für tiefere Temperaturen,  $T \approx \Theta_{\text{vib}}$ , muss aus der genauen Formel (59) ausgegangen werden - dies ergibt (ohne Beweis)

$$C_{V,m}^{\text{vib}} = R \left\{ \frac{\left( \frac{\Theta_{\text{vib}}}{T} \right) e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}}}{T}}} \right\}^2 \quad (73)$$

- Bei noch tieferer Temperatur,  $T \ll \Theta_{\text{vib}}$ , ist die Schwingung inaktiv und die Wärmekapazität wird Null.
- Graphisch zusammengefasst erhalten wir ähnlich wie bei der Rotation



**Abb. 10.2.1** Schwingungsanteil der Wärmekapazität für ein zweiatomiges Molekül.

- Mehratomige Moleküle haben mehrere Schwingungsmoden, mit eigenen Schwingungsfrequenzen. Für jeden Schwingungsmodus gilt das oben gesagte. Die gesamte Wärmekapazität ist die Summe der Beiträge der einzelnen Schwingungsmoden.
- Die verschiedenen Schwingungsfrequenzen ergeben verschiedene charakteristische Temperaturen.

#### 10.4 Zusammenfassung

- Schematisch kann man die Wärmekapazität eines Gases von zweiatomigen Molekülen wie folgt angeben:

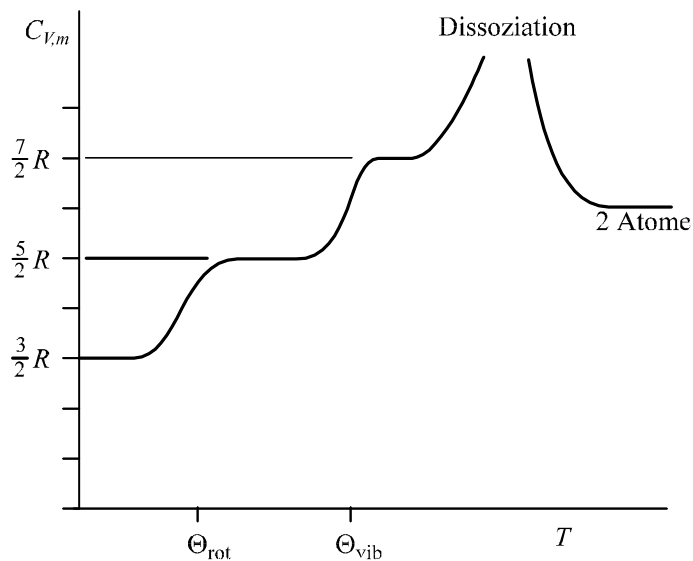


Abb. 10.4.1

- Einige Beispiele der charakteristischen rotatorischen und vibratorischen Temperaturen (K):

Molekül	$\Theta_{\text{rot}}$	$\Theta_{\text{vib}}$
H <sub>2</sub>	85.4	5755
HCl	15.2	4140
O <sub>2</sub>	2.06	2230
Cl <sub>2</sub>	0.35	810
I <sub>2</sub>	0.054	310

Können Sie die Trends verstehen?

### 10.5 Wärmekapazität von monoatomaren Kristallen

- Die einfachste Annahme:

- Die einzelnen Atome erfahren bei einer Auslenkung entlang jeder Raumrichtung eine zurückstossende Kraft, mit einer bestimmten Kraftkonstante.
- Jedes Atom kann also entlang den drei Raumrichtungen schwingen.

- Bei genügend hohen Temperaturen wird der Gleichverteilungssatz gelten und die Atome werden die Energie  $NkT$  für jede Raumrichtung annehmen.

- Die ergibt die molare Wärmekapazität

$$C_{V,m} = 3R \quad (74)$$

- Bei tieferen Temperaturen werden die quantenmechanischen Effekte wirksam und die Wärmekapazität wird (wie bei den Gasen) kleiner.
- Bei sehr tiefen Temperaturen werden die Schwingungen inaktiv, die Zustandssumme wird gleich 1, und die Wärmekapazität wird gleich Null

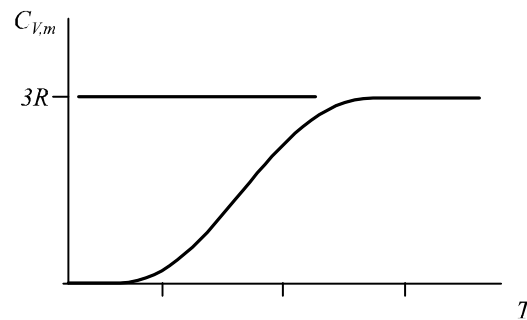


Abb. 10.5.1

statistischen Thermodynamik!

## 11. Die Entropie

### 11.1 Schwingungsentropie

- Wir gehen von der Gleichung (52) aus

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Q$$

und setzen für  $E$  die Gl. (59) und für  $Q$  die Gl. (56) ein, wo  $q_{\text{vib}}$  durch die Gl. (35) gegeben ist

$$S_{\text{vib}} = \frac{1}{T} \frac{N\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} + k \ln \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon}} \right)^N = Nk \left\{ \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta\epsilon}) \right\} \quad (75)$$

## 11.2 Translationsentropie

- Wir gehen wieder von der Gleichung (52) aus

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Q$$

und setzen für  $E$  die Gl. (42a) und für  $Q$  die Gl. (54) ein, wo  $q_{\text{tr}}$  durch die Gl. (41) gegeben ist

$$S_{\text{tr}} = \frac{\frac{3}{2}NkT}{T} + kN \ln q_{\text{tr}} - k \ln N!$$

für den letzten Term benutzen wir die Stirlingsche Näherung

$$S_{\text{tr}} = \frac{3}{2}Nk + Nk \ln q_{\text{tr}} - k(N \ln N - N) =$$

$$= \frac{3}{2}Nk + Nk \ln \frac{V}{\Lambda^3} - Nk(\ln N - 1) =$$

$$= Nk \left\{ \ln e^{3/2} + \ln \frac{V}{\Lambda^3} - \ln N + \ln e \right\}$$

$$S_{\text{tr}} = Nk \ln \left( e^{5/2} \frac{V}{N\Lambda^3} \right) \quad (76)$$

- Das ist die Sackur-Tetrode-Gleichung für die Entropie eines einatomigen idealen Gases.

Betrachten Sie ein numerisches Beispiel: 1 mol Helium bei 300 K in einem Behälter von 1 Liter Volumen

$\Lambda$  haben wir bereits auf der Seite 20 bestimmt:  $\Lambda = 5.04 \times 10^{-11} \text{m}$

$$S_{\text{tr}} = N_{\text{A}} k \ln \left( e^{5/2} \frac{V}{N_{\text{A}} \Lambda^3} \right) = 6.02 \times 10^{23} \times 1.38 \times 10^{-23} \times \ln \left( e^{5/2} \frac{10^{-3}}{6.02 \times 10^{23} \times (5.04 \times 10^{-11})^3} \right) = 99.5 \text{ J/K}$$

- Für die Entropieänderung bei der isothermen Expansion eines idealen Gases von  $V_{\text{A}}$  nach  $V_{\text{E}}$  erhalten wir

$$\Delta S = S_{\text{tr}}(V_{\text{E}}) - S_{\text{tr}}(V_{\text{A}}) = Nk \ln \left( \frac{V_{\text{E}}}{V_{\text{A}}} \right) \quad (77)$$

- Damit haben wir aus den ersten Prinzipien eine Gleichung der klassischen Thermodynamik abgeleitet! (vergl. Vorlesung von Prof. Bally)

## 12. Freie Energie, Druck, und freie Enthalpie

- Die klassische Thermodynamik (Vorl. Prof. Bally) gibt uns die Formel für die Helmholtzsche **Freie Energie**

$$A = U - TS \quad (78)$$

- Nun können wir A aus den ersten Prinzipien berechnen

$$A - A(0) = \{U - U(0)\} - TS = E - T \left( \frac{E}{T} + k \ln Q \right)$$

$$\boxed{A - A(0) = -kT \ln Q} \quad (79)$$

- Für den Druck gilt

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (80)$$

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (81)$$

- Die Gibbsche **Freie Enthalpie** ist gegeben durch

$$G = H - TS = U + PV - TS = A + PV \quad (82)$$

$$G - G(0) = -kT \ln Q + kTV \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (83)$$

- Die Gibbsche Freie Enthalpie ist eine zentrale Funktion der chemischen Thermodynamik. Gl. (83) erlaubt ihre Berechnung aus spektroskopischen Daten oder aus der Quantenmechanik.

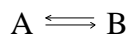
Aus der Gibbschen Freie Enthalpie lassen sich die Gleichgewichtskonstanten berechnen

$$\Delta_r G^\ddot{Y} = -RT \ln K_P^\ddot{Y} \quad (84)$$

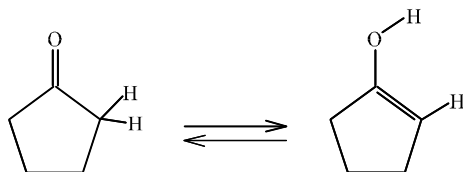
### 13. Gleichgewichtskonstanten

#### 13.1 Qualitative Betrachtung

- Betrachten Sie an ein einfaches chemisches Gleichgewicht (zum Beispiel eine Isomerisierung)

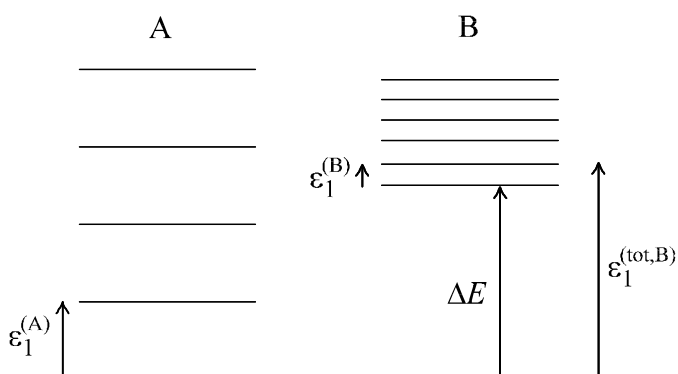


- A und B sind hypothetisch aber Sie können zum Beispiel an so was denken:



(die beinahe frei rotierende O-H Gruppe bewirkt eine höhere Zustandsdichte und damit eine höhere Zustandssumme)

- Die Energieniveaus seien wie folgt



- $\epsilon_i^{(A)}$  sind die Energieniveaus des Isomeren A,  $\epsilon_j^{(B)}$  sind die Energieniveaus des Isomeren B.
- $\epsilon_j^{(\text{tot},B)}$  sind die Energieniveaus des Isomeren B, bezogen auf den gemeinsamen Nullpunkt  $\epsilon_0^{(A)}$ .
- Die Boltzmann'sche Formel wird für alle Energieniveaus genau gleich angewendet, ohne darauf zu achten, ob es sich um A oder um B handelt.

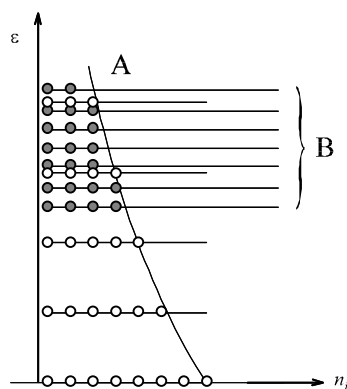
Für die Boltzmann'sche Verteilung ist B nur ein anderer Quantenzustand von A!

$\epsilon_i$ , egal ob es A oder B ist, gilt

$$n_i = \frac{N}{q} e^{-\beta \epsilon_i}$$

(mit  $\epsilon_i$  wird entweder  $\epsilon_i^{(A)}$  oder  $\epsilon_i^{(\text{tot},B)}$  gemeint!)

- Auf den ersten Blick würde man meinen, dass von A viel mehr vorliegt, weil es energetisch tiefer liegt und damit von der Boltzmann-Verteilung begünstigt ist. Dieser Energie-Faktor kann aber weitgehend von der höheren Zustandsdichte von B kompensiert werden.



- Eine tiefere Energie, aber auch eine höhere Zustandsdichte können also ein bestimmtes Isomer begünstigen.
- Dies entspricht den zwei Ihnen bereits bekannten Bestreben:
  - Bestreben nach einer tieferen Energie
  - Bestreben nach einer höheren Entropie

### 13.2 Die Gleichgewichtskonstante

- Nun wollen wir die Mengenverhältnisse quantitativ berechnen, wir suchen die Zahl

$$K_N = \frac{N_B}{N_A} \quad (85)$$

wo  $N_A$  und  $N_B$  die Anzahl der Teilchen A und B ist, so dass  $N_A + N_B = N$

$K_N$  ist die Gleichgewichtskonstante, bezogen auf die Teilchenzahl

- $N_A$  ist die Summe aller Besetzungszahlen der Niveaus von A

$$N_A = \sum_i n_i^{(A)} = \frac{N}{q} \sum_i e^{-\beta \epsilon_i^{(A)}} = \frac{N}{q} q_A \quad (86)$$

wo  $q_A$  die Zustandssumme des Isomeren A ist.

- Für  $N_B$  erhalten wir

$$N_B = \sum_j n_j^{(B)} = \frac{N}{q} \sum_j e^{-\beta \epsilon_j^{(\text{tot}, B)}} = \frac{N}{q} \sum_j e^{-\beta(\epsilon_j^{(B)} + \Delta E)} = \frac{N}{q} \times q_B \times e^{-\beta \Delta E} \quad (87)$$

wo  $q_B = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j^{(B)}}$  die Zustandssumme von B ist.

Eingesetzt in die Gl. (85) ergibt dies

$$K_N = \frac{N_B}{N_A} = \frac{q_B}{q_A} e^{-\Delta E \beta} = \frac{q_B}{q_A} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (88)$$

- Achten Sie auf die qualitative Interpretation:

- Falls die Zustandssummen vergleichbar gross sind, bestimmt der Exponential-Term und die Form A überwiegt.
- Falls die Zustandssumme  $q_B$  viel grösser als  $q_A$  ist, d.h. wenn B viele eng beieinander liegende Zustände hat, kann die Form B in der Mehrzahl vorliegen, obwohl sie

- Allgemein erhält man für die Reaktion



die Formel

$$K_N = \frac{(N_C)^c (N_D)^d}{(N_A)^a (N_B)^b} = \frac{(q_C)^c (q_D)^d}{(q_A)^a (q_B)^b} e^{-\beta \Delta E} \quad (90)$$

### 13.3 Die Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls

- Die Gasphasen-Reaktion



ist ein spezieller Fall der Gl. (89) und wir erhalten nach Gl. (90) die Gleichgewichtskonstante

$$K_N = \frac{(N_A)^2}{N_{A_2}} = \frac{(q_A)^2}{q_{A_2}} e^{-\beta \Delta E} \quad (92)$$

wo  $\Delta E$  die Dissoziationsenergie von  $A_2$  ist.

- Nun müssen wir die Zustandssummen berechnen. Die Produkte sind Atome und nur die Translation und eine allfällige Entartung des elektronischen Grundzustandes müssen berücksichtigt werden. Nach Gl. (47) haben wir

$$q_{A,\text{tot}} = q_{A,\text{tr}} \times q_{A,\text{el}} \quad (93)$$

wo die zwei Terme nach Gl. (41) und (45) berechnet werden müssen.

Das Edukt ist ein zweiatomiges Molekül und nach Gl. (47) haben wir

$$q_{A_2,\text{tot}} = q_{A_2,\text{tr}} \times q_{A_2,\text{rot}} \times q_{A_2,\text{vib}} \times q_{A_2,\text{el}} \quad (94)$$

wo die einzelnen Zustandssummen nach den Gl. (41), (62), (35) und (45) berechnet werden.

- In der Praxis wird häufig anstelle der oben abgeleiteten Gleichgewichtskonstante  $K_N$ , die sich auf die Anzahl der Teilchen bezieht, die Gleichgewichtskonstante  $K_P$  angegeben, die sich auf die Partialdrücke von  $A_2$  und von A bezieht:

$$K_P = \frac{P_A^2}{P_{A_2}} \quad (95)$$

- Die Partialdrücke sind (siehe Vorl. Allgemeine Chemie)

$$P_A = P_{\text{tot}} x_A = P_{\text{tot}} \frac{N_A}{N}; \quad P_{A_2} = P_{\text{tot}} x_{A_2} = P_{\text{tot}} \frac{N_{A_2}}{N} \quad (96)$$

und für den Gesamtdruck haben wir aus der Zustandsgleichung für ideale Gase

$$P_{\text{tot}} = \frac{nRT}{V} = \frac{NkT}{V} \quad (97)$$

Somit ist

$$K_p = \frac{P_A^2}{P_{A_2}} = \frac{P_{\text{tot}}^2}{P_{\text{tot}}} \frac{N_A^2 N}{N_{A_2} N^2} = P_{\text{tot}} \frac{N_A^2}{N_{A_2} N} = K_N \frac{P_{\text{tot}}}{N} = K_N \frac{kT}{V} \quad (98)$$

- $K_p$  hat einen Nachteil: es ist nicht Dimensionslos.  $[K_p] = \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$

Deshalb wird in der Regel eine **dimensionslose Gleichgewichtskonstante**  $K_p^\ddagger$  definiert, wo sich die Partialdrücke auf einen Standarddruck  $P^\ddagger$  beziehen:

$$K_p^\ddagger = \frac{\left(\frac{P_A}{P^\ddagger}\right)^2}{\frac{P_{A_2}}{P^\ddagger}} = K_p \frac{1}{P^\ddagger}$$

- Standard-Bedingungen:

altes System:  $0^\circ\text{C}$ ,  $P^\ddagger = 1 \text{ atm} (=101'325 \text{ N/m}^2)$  (STP)

neues System:  $25^\circ\text{C}$ ,  $P^\ddagger = 1 \text{ bar} (=100'000 \text{ N/m}^2)$  (SATP)

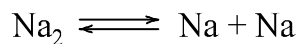
Vorsicht: der numerische Wert von  $K_p^\ddagger$  hängt von der Wahl der Standardbedingungen ab!

(Warnung Nr. 2: In manchen Büchern wird  $K_p$  geschrieben und  $K_p^\ddagger$  gemeint)

### 13.4 Ein konkretes Beispiel

- Nun sind wir imstande, eine Gleichgewichtskonstante ausgehend aus spektroskopischen Daten zu berechnen
- Es ist heute kein grosses Problem, diese Spektroskopischen Daten ihrerseits mit Hilfe eines Quantenchemischen Programs aus den ersten Prinzipien zu berechnen (dies ist aber Inhalt einer anderen Vorlesung) **Somit sind Sie imstande, eine chemische Reaktion aus den ersten Prinzipien zu berechnen. Was für eine Leistung!!**
- *unseres Beispiel:*

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstanten  $K_N$  und  $K_p^\ddagger$  für die Reaktion



in der Gasphase bei 1000 K.

Berechnen Sie auch den Anteil von  $\text{Na}_2$  bei 1 mbar (dies wäre zum Beispiel für eine Niederdruck-Natriumlampe relevant).

- Die folgenden Daten von  $\text{Na}_2$  werden benötigt:

$B = 0.1547 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_e = 159.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_0 = 70.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (0.73 eV), Masse von Na ist 23 a.m.u., der elektronische Grundzustand des Na-Atoms ist ein Doublett und damit zweifach entartet.

- **die Lösung:**

Wir benutzen die Formel  $K_N = \frac{(N_A)^2}{N_{A_2}} = \frac{(q_A)^2}{q_{A_2}} e^{-\beta \Delta E}$

$$K_N = \frac{(N_{\text{Na}})^2}{N_{\text{Na}_2}} = \frac{(q_{\text{Na}})^2}{q_{\text{Na}_2}} e^{-\beta D_0} = \frac{(q_{\text{Na,tr}} \times q_{\text{Na,el}})^2}{q_{\text{Na}_2,\text{tr}} \times q_{\text{Na}_2,\text{rot}} \times q_{\text{Na}_2,\text{vib}} \times q_{\text{Na}_2,\text{el}}} e^{-\beta D_0}$$

- wir berechnen zunächst die translatorischen Zustandssummen:

$$\Lambda_{\text{Na}} = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} = 1.151 \times 10^{-11} \text{ m} \quad \Lambda_{\text{Na}_2} = 8.141 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$q_{\text{Na,tr}} = \frac{V}{\Lambda_{\text{Na}}^3} = \frac{V}{(1.151 \times 10^{-11})^3} = V \times 6.558 \times 10^{32}$$

$$q_{\text{Na}_2,\text{tr}} = \frac{V}{\Lambda_{\text{Na}_2}^3} = \frac{V}{(8.141 \times 10^{-12})^3} = V \times 1.853 \times 10^{33} \quad \text{– astronomische Zahlen!}$$

- nun die rotatorische Zustandssumme von  $\text{Na}_2$

mit  $\sigma_{\text{Na}_2} = 2$ ,  $\tilde{\nu}_{kT} = 208 \frac{1000}{300} = 693 \text{ cm}^{-1}$  und  $B = 0.1547 \text{ cm}^{-1}$

$$q_{\text{Na}_2,\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{kT}{hc} \times \frac{1}{B} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{\tilde{\nu}_{kT}}{B} = \frac{1}{2} \times \frac{693}{0.1547} = 2240$$

dies ist wegen der hohen Temperatur und dem kleinen  $B$  auch eine grosse Zahl, aber bei weitem nicht so gross wie für Translation

- die vibratorische Zustandssumme von  $\text{Na}_2$

mit  $\tilde{\nu}_e = 159.2 \text{ cm}^{-1}$

$$q_{\text{Na}_2,\text{el}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\tilde{\nu}_\epsilon}{kT}}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{159.2}{693}}} = 4.872$$

dies ist eine bescheidene Zahl (verstehen Sie warum?)

- die elektronischen Zustandssummen

$$q_{\text{Na},\text{el}} = g_{\text{Na}} = 2 \text{ (ein Doublett)} \quad q_{\text{Na}_2,\text{el}} = g_{\text{Na}_2} = 1 \text{ (ein Singulett)}$$

schliesslich der "Energiefaktor"

$$\text{mit } \tilde{\nu}_{D_0} = 5880 \text{ cm}^{-1}$$

$$e^{-\beta D_0} = e^{-\frac{\tilde{\nu}_{D_0}}{kT}} = e^{-\frac{5880}{693}} = 2.066 \times 10^{-4}$$

dieser Faktor begünstigt das energieärmere, stabilere  $\text{Na}_2$

und zusammenfassend:

$$K_N = \frac{(q_{\text{Na},\text{tr}} \times q_{\text{Na},\text{el}})^2}{q_{\text{Na}_2,\text{tr}} \times q_{\text{Na}_2,\text{rot}} \times q_{\text{Na}_2,\text{vib}} \times q_{\text{Na}_2,\text{el}}} e^{-\beta D_0} =$$

$$= \frac{(V \times 6.558 \times 10^{32} \times 2)^2}{V \times 1.853 \times 10^{33} \times 2240 \times 4.872 \times 1} \times 2.066 \times 10^{-4} = 1.757 \times 10^{25} \times V$$

- die riesige translatorische Zustandssumme der zwei Na-Atome auf der Produktseite überwiegt bei weitem die rotatorische und vibratorische Zustandssumme, sowie die höhere Stabilität des  $\text{Na}_2$

$$K_P^{\ddot{Y}} = \frac{K_N}{V} \frac{kT}{P^{\ddot{Y}}} = \frac{1.757 \times 10^{25} \times V}{V} \times \frac{k \times 1000}{10^5} = 2.43$$

- Die Berechnung von  $P_{\text{Na}}$

(Einfachheit halber schreibe ich  $K$  statt  $K_P^{\ddot{Y}}$ )

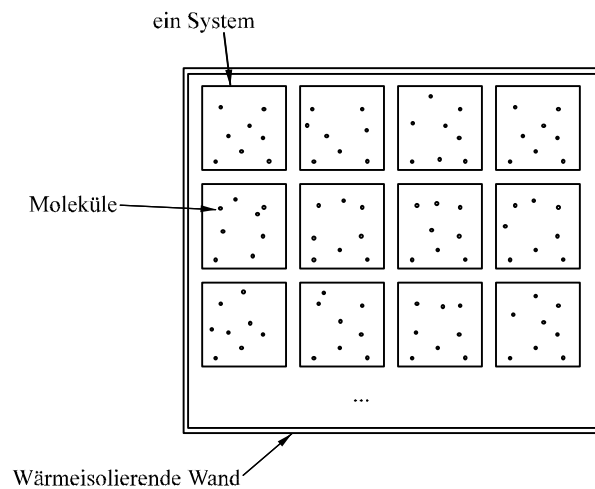
$$K = \frac{\left(\frac{P_{\text{Na}}}{P^{\ddot{Y}}}\right)^2}{\frac{P_{\text{Na}_2}}{P^{\ddot{Y}}}} = \frac{P_{\text{Na}}^2}{P_{\text{Na}_2}} \times \frac{1}{P^{\ddot{Y}}} \quad \text{und} \quad P_{\text{Na}} + P_{\text{Na}_2} = P_{\text{tot}} = 1 \text{ mbar}$$

$$K = \frac{P_{\text{Na}}^2}{(P_{\text{tot}} - P_{\text{Na}_2})} \times \frac{1}{P^{\ddot{Y}}}$$

$$P_{\text{Na}}^2 + KP^{\ddot{Y}}P_{\text{Na}} - KP^{\ddot{Y}}P_{\text{tot}} = 0$$

<sup>23</sup> Teilchen und die Zeitskala ist in fs - Bereich!

- In der Suche nach einem Umweg postulieren wir das **kanonische Ensemble**. Es besteht aus sehr vielen (hypothetischen) Kopien unseres Systems:



Wärmeaustausch zwischen den Systemen innerhalb des Ensembles ist erlaubt: alle Systeme haben die gleiche Temperatur.

- Nun kommt das **Postulat II** der statistischen Thermodynamik:

Das zeitliche Mittel einer Variablen in einem System ist gleich dem Mittel dieser Variable über sehr viele Systeme eines kanonischen Ensembles in einem bestimmten Augenblick.

## 14.2 Die Fluktuationen

- Klassische Thermodynamik lehrt, dass wenn ein System das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ( $P, V, E, N, n_i$  etc.), wird es von diesem Gleichgewichts-Zustand keine spontanen Abweichungen geben. Gleichgewichts-Zustand ist der Zustand mit der höchsten Entropie (für System und Umgebung), jede Abweichung wäre mit einer Herabsetzung der Entropie verbunden, und das geschieht nicht spontan.
- Statistische Thermodynamik zeigt, dass der Gleichgewichts-Zustand der Zustand mit dem höchsten statistischen Gewicht ist. Das statistischen Gewicht der anderen Verteilungen ist nicht Null, vorübergehende (und in der Regel geringe) Abweichungen sind möglich → **Fluktuationen**.
- Die Fluktuationen sind in der Regel sehr klein und nicht beobachtbar. Sie werden umso grösser, je kleinere Systeme man betrachtet und können dann zu beobachtbaren Phänomenen führen.

Beispiele:

- Lichtstreuung an Dichte - Fluktuationen in Gasen: blauer Himmel.
- Die Fluktuationen werden in der Nähe des kritischen Punktes viel grösser: die Lichtstreuung nimmt dramatisch zu (die kritische Opaleszenz, vergl. Vorlesung Allgemeine Chemie, insbesondere Demonstrationsexperiment "kritischer Punkt").
- Brownsche Bewegung, verursacht von Druck - Fluktuationen an entgegengesetzten Seiten einer kleinen Partikel (Rauchpartikel in der Luft, Öltropfen im Kafferahm, vergl. Vorlesung Allgemeine Chemie, insbesondere Demonstrationsexperiment "Brownsche

- Die statistische Thermodynamik gibt uns (im Unterschied zu der klassischen Thermodynamik) die Mittel, die Grösse der Fluktuationen zu berechnen. Wir wollen an dieser Stelle die Fluktuationen der mittleren Energie  $\bar{E}$  betrachten.
- Stellen Sie sich ein Gasbehälter vor, das von (nur in unserer Vorstellung existierenden) Wänden in viele kleine Abteile unterteilt ist. In jedem Abteil sind  $N$  Teilchen. Dieses Gasbehälter erinnert an das obige kanonische Ensemble. (Es ist allerdings eine andere Anwendung des Begriffs Ensemble als in Absch. 14.1, dort war das Ensemble hypothetische Wiederholung von reellen Systemen, hier ist das Ensemble reel, ein Gasbehälter, die 'Systeme' sind kleine Bereiche innerhalb des
- Wenn die einzelnen Abteile (=Systeme) sehr klein werden (so dass sie im Schnitt vielleicht nur  $10^2$ - $10^4$  Moleküle enthalten) fängt die momentane Energie  $E$  der einzelnen Systeme von dem Mittelwert  $\bar{E}$  (Vergl. Gl. 43) merklich abzuweichen  $\rightarrow$  Fluktuationen der Energie.
- Ein geeigneter Mass der Fluktuationen ist die Wurzel der mittleren quadratische Abweichung = Wurzel vom Mittel der Quadrate der momentanen Abweichungen in den einzelnen Systemen:

$$\sqrt{\overline{\delta E^2}} = \sqrt{\overline{(E - \bar{E})^2}} \quad (99)$$

- Man kann zeigen (relativ leicht – siehe Kemp, Phys. Chem. Bibl. Nr. 3.31, Seiten 529-532), dass für die Fluktuationen der translatorische Energie eines Gases gilt:

$$\frac{\sqrt{\overline{\delta E^2}}}{\bar{E}} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (100)$$

- Die (relativen) Fluktuationen nehmen mit der sinkenden Anzahl der Teilchen im System zu!

Für viele Teilchen (1 mol) haben wir  $\sqrt{\overline{\delta E^2}} \approx 10^{-12} \bar{E}$ , d.h. unmessbar wenig

Für wenige Teilchen (zum Beispiel 10  $\sqrt{\delta E^2} \approx 10^{-2} \bar{E}$  d.h. 1% – die Fluktuationen machen sich bemerkbar, an Bereichen dieser Grössenordnung kann Lichtstreuung stattfinden.

### 14.3 Die Nullpunktsentropie

- Ein ideales Kristall bei  $T = 0$  K hat die Entropie  $S(0) = 0$ , da es sich in dem tiefsten mikroskopischen Quantenzustand befindet, von dem es nur eines gibt, und das deshalb das statistische Gewicht von 1 hat.

$$S(0) = k \ln W = 0$$

- Nicht perfekte Kristalle können aber auch bei 0 K eine Restentropie haben, da die Teilchen (z. B. Kohlenmonoxid) verschiedene Anordnungen einnehmen können:

CO CO CO OC CO CO OC

Damit wird das statistische Gewicht  $W$  grösser als 1.

### 14.4 Niedrigste Energie *versus* höchste Entropie

- Ein System strebt ein Dynamisches Gleichgewicht an. Dieses Gleichgewicht stellt ein Kompromiss zwischen:

- a) dem Bestreben nach der tiefsten Energie und
- a) dem Bestreben nach der höchsten Entropie dar.

- Es ist wichtig zu realisieren, dass wenn **das System und seine Umgebung** gemeinsam betrachtet werden, nur ein Bestreben massgebend ist: dasjenige nach der höchsten Entropie!

Das System, für sich allein, strebt nur deshalb die tiefere Energie an, weil es dabei Wärme  $\Delta q$  an die Umgebung abgibt, und dabei die Entropie der Umgebung um den Betrag  $\Delta S = \Delta q / T$  zunimmt!

## 15. Bibliographie

- Peter W. Atkins, Physikalische Chemie, Kapitel 21 & 22. (VCH 1988) , Phys. Chem. Bibliothek 3.51. Das Standardwerk in Fribourg.
- Marwin K Kemp, Physical Chemistry, Kapitel 9. (Marcel Dekker 1979), Phys. Chem. Bibliothek 3.31 & 3.36.
- G. K. Vemulapalli, Physical Chemistry, Kapitel 2 & 29. (Prentice Hall 1993), Phys. Chem. Bibliothek 3.49. Beachten Sie die amüsanten Überlegungen “Some Entropy Puzzles” auf den Seiten 126-128.