

Quantenstatistische Aufgaben – elementar gelöst (I)

Vortrag am 14.5.91 im Rahmen des „Physikalisch-chemischen Seminars“
im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Georg Job

Mai 1991

überarbeitet 2006-11-13

Inhalt

1.	Einleitung	1
2.	Erste Bekanntschaft mit der Molekularstatistik	3
3.	Vorausgesetzte Formeln	3
4.	Schwingungsbeitrag zum chemischen Potential	5
5.	Rotationsbeitrag zum chemischen Potential	6
6.	Molekulare Geschwindigkeitsverteilung	8
7.	Barometrische Höhenformel	9
8.	Sedimentationsgleichgewicht in einer Zentrifuge	9
9.	Wahrscheinlichkeit eines Energiezustandes	10
10.	Ausblick	11

Quantenstatistische Aufgaben – elementar gelöst (I)

Vortrag am 14.5.91 im Rahmen des „Physikalisch-chemischen Seminars“
im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Georg Job

Zusammenfassung: Zur Herleitung des Zusammenhanges der makroskopischen thermodynamischer Größen mit den quantenmechanischen Eigenschaften von Atomen oder Atomverbänden wird in der Regel die statistische Thermodynamik bemüht. Sie gilt als notwendiges Hilfsmittel zur Lösung von Aufgaben dieser Art, da ja „die phänomenologische Thermodynamik als makroskopische Theorie grundsätzlich nicht in der Lage sei, Aussagen über atomare Systeme zu machen“. Dieses feststehende, ja prüfungsrelevante Vorurteil zu korrigieren, ist Ziel dieser Darstellung. Es werden verschiedene wichtige Ergebnisse der Quantenstatistik hergeleitet, wozu neben den bekannten Beziehungen aus der Quantenmechanik praktisch nur das chemische Potential und dessen Konzentrations- und Energieabhängigkeit benötigt wird.

1. Einleitung

Das hier behandelte Thema ist ein kleiner Ausschnitt aus einem umfassenderen Vorhaben. Zweck dieses Vorhabens ist eine gründliche Durchmusterung aller derjenigen Bereiche der Chemie, die man unter der Überschrift *chemische Dynamik* zusammenfassen könnte, mit dem Ziel, das allen Teilen gemeinsame Begriffsgefüge aufzuspüren und herauszuarbeiten. Das Bild 2 gibt einen gewissen Überblick über den damit umschriebenen Bereich. Wenn man die einzelnen Stichwörter durchgeht, sieht man, daß sich darin fast alle Teilgebiete der physikalischen Chemie wiederfinden.

Die chemische Dynamik ist von vielen Seiten gleichzeitig erschlossen worden. Sie hat daher auch kein streng einheitliches Gefüge, einem Einkristall vergleichbar, sondern ähnelt eher einem Polykristall, in dem verschieden geordnete Bereiche an mehr oder minder zufälligen, geschichtlich bedingten Grenzen zusammengewachsen sind (Bild 1). Man braucht sich also über stark differierende Beschreibungsmuster für ähnliche Erscheinungen aus verschiedenen Bereichen nicht zu wundern. Man vergleiche etwa die Begriffe und Gleichungen, mit denen man Vorgänge wie *Stoffaustausch* an adsorbierenden Grenzflächen, *Protonenaustausch* bei Säure-Base-Reaktionen, *Elektronenaustausch* zwischen Redoxsystemen und *Photonenaustausch* in der Spektroskopie beschreibt. Gemeinsamkeiten sind hier kaum erkennbar und, sie zu suchen, wirkt konstruiert.

Daß ein unnötiges und unabgestimmtes Nebeneinander verschiedener Begriffssysteme nicht ökonomisch ist, liegt auf der Hand. Der Übergang von einem Bereich in einen anderen ist umständlich, weil man die alte Ordnung in eine neue umdenken muß.

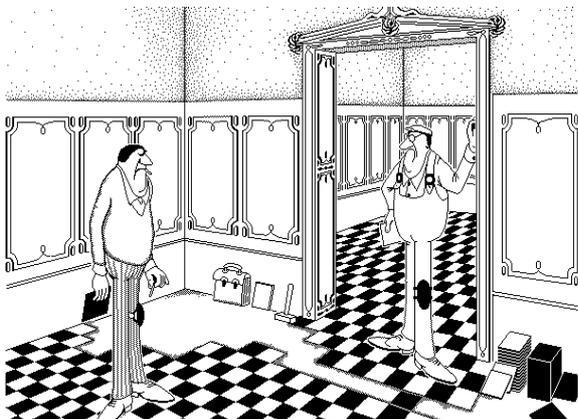


Bild 1: Von verschiedenen Seiten aus zusammengewachsene Strukturen sind selten durchgehend geordnet. Bildschirmzeichnung nach einer photographischen Vorlage unbekannter Herkunft.

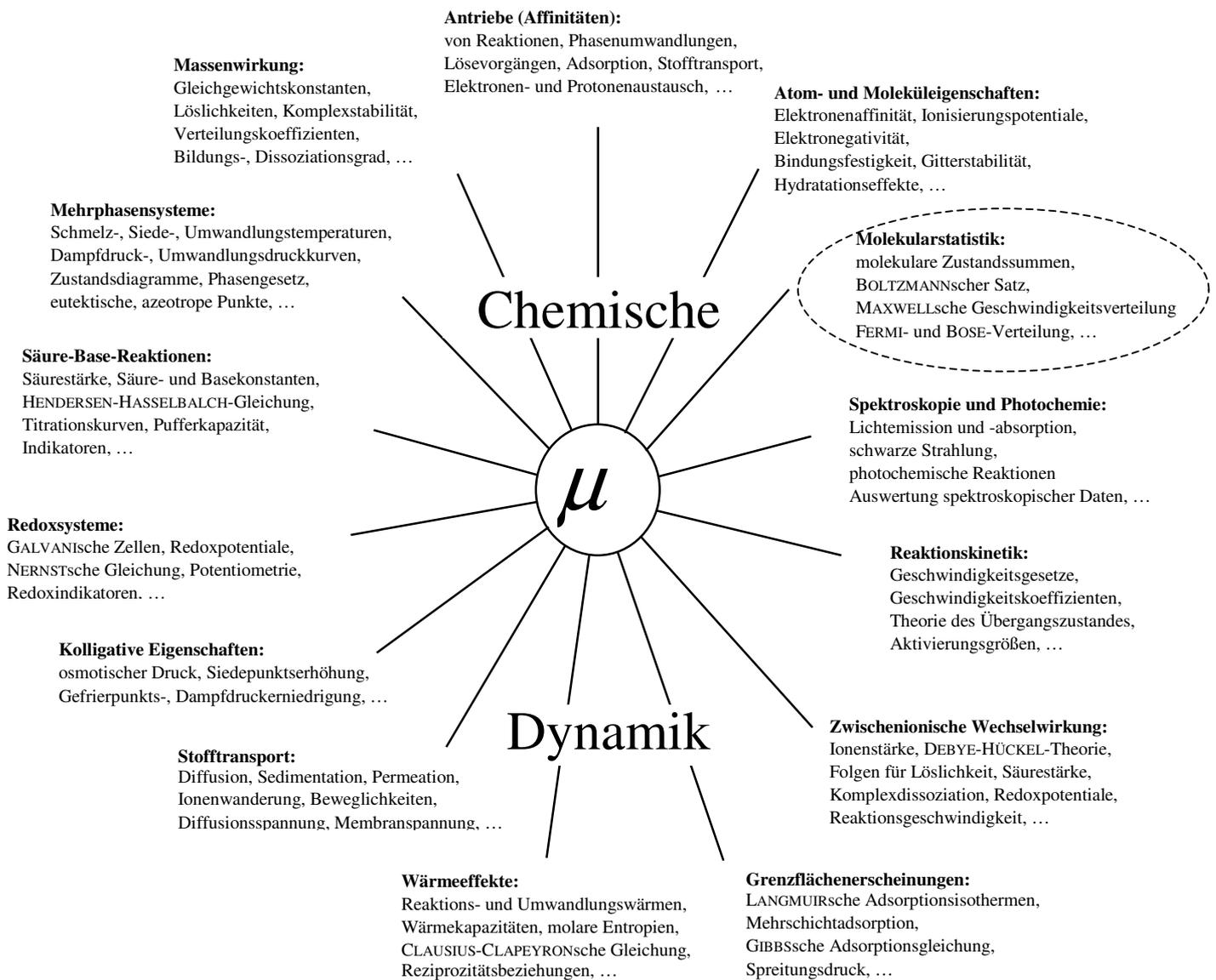


Bild 2: Bereiche der Chemie, die sich unter dem Oberbegriff „Chemische Dynamik“ zusammenfassen lassen. Das chemische Potential μ bildet in der gesamten chemischen Dynamik den zentralen Angelpunkt, an den sich die Hebel zur Lösung der anfänglichen Aufgaben am wirkungsvollsten ansetzen lassen.¹ Das trifft auch für die hier näher untersuchte „Molekularstatistik“ zu, in der sonst die *Zustandssummen* die Schlüsselrolle spielen.

Meist ist man geneigt, diesen Umstand als naturgegeben und daher unvermeidlich hinzunehmen. Tatsächlich sind aber die Begriffe und Formeln, die wir zur Beschreibung benutzen, Konstruktionen, die viele willkürliche Elemente enthalten, so daß leicht Unterschiede vorgetäuscht werden, wo in der Natur keine bestehen (Bild 3). Ein gutes Beispiel hierfür bildet die „Molekularstatistik“, deren Anwendung gegenüber der phänomenologischen Thermodynamik ein neues, spezifisches Begriffsrepertoire voraussetzt. Die dort bearbeiteten Aufgaben lassen sich jedoch ebenso gut mit bereits bekannten Mitteln lösen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

¹ vgl. G. JOB: „Thermodynamik im Unterricht: Chemisches Potential von Anfang an“, Vortrag auf der Thermodynamik-Konferenz in Taormina (Sizilien) am 20. 2. 91. Die Rücksichtnahme auf die Vielzahl thermodynamischer Sonderbildungen - neben dem üblichen Energiebegriff E beispielsweise die Größen innere Energie U , Enthalpie H , freie Energie F , freie Enthalpie G oder neben den chemischen Potentialen μ etwa die Aktivitäten λ , Fugazitäten f , Ionenexponenten pH , pOH ... samt aller davon abgeleiteten Begriffe - verlängert nur die Rechnungen. Um den Zusammenhang mit den bisherigen Darstellungen zu wahren, läßt sich ein Eingehen auf diese Begriffe vorerst nicht vermeiden.

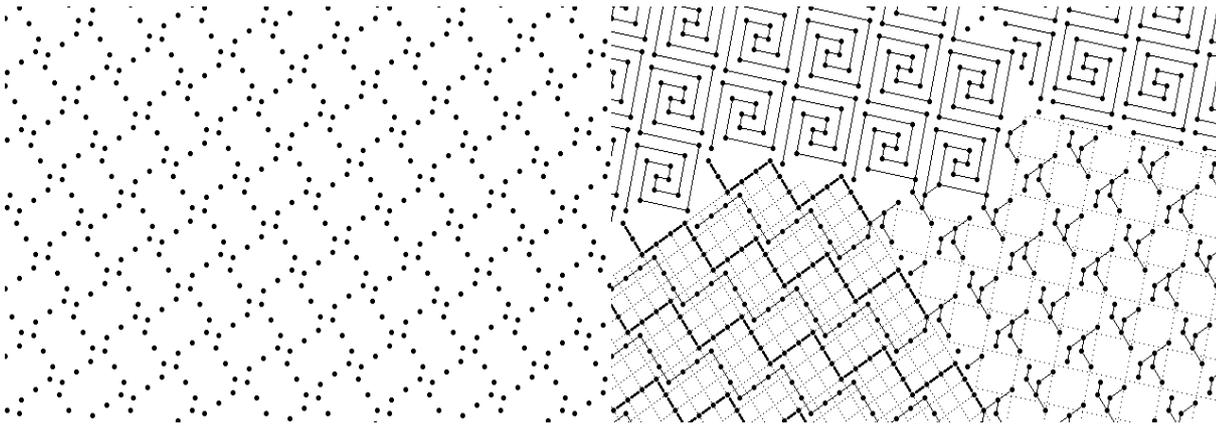


Bild 3: Wie leicht trotz gleicher Grundstruktur unvereinbare Beschreibungsmuster entstehen können, zeigt der dargestellte Versuch. Vorgegeben war das links gezeigte periodische Punktmuster. Die Aufgabe war, die Lage der Punkte mit geeigneten Hilfslinien, deren Schnitte oder Knicke die Punkte markieren, möglichst einfach und einprägsam zu beschreiben. Eine Auswahl der Ergebnisse verschiedener Personen ist im rechten Teilbild zusammengestellt. Die Punktanordnung ist links und rechts genau gleich. Das Mäandermuster war dasjenige, das beim Zeichnen der Punkte zugrunde gelegt worden war. Selbst dieses Muster ist durch die Punkte nicht eindeutig festgelegt, so daß verschiedene Mäandermuster entstehen können mit gestörtem Gefüge an den Bereichsgrenzen.

2. Erste Bekanntschaft mit der Molekularstatistik

Der Chemiker kommt mit der Molekularstatistik, und zwar mit ihrer klassischen Variante, zum ersten Mal in der kinetischen Gastheorie in Berührung. Das MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, der BOLTZMANNsche Satz, der Gleichverteilungssatz der Energie sind einige Ergebnisse der klassischen mechanischen Theorie, die einerseits als wichtig genug, andererseits als einfach genug gelten, daß man sie Studenten auch in den Anfangssemestern zumuten kann. Auf eine statistische Herleitung wird dabei wegen ihrer Umständlichkeit verzichtet. Häufig wird die barometrische Höhenformel bemüht, um wenigstens irgendeine Begründung für die Existenz des BOLTZMANN-Faktors $e^{-\epsilon/kT}$ zu liefern.

Als wohl häufigste Anwendung des Gleichverteilungssatzes wird die innere Energie und die sich aus deren Temperaturabhängigkeit ergebenden Wärmekapazität idealer Gase erörtert. Während der Beitrag der *Fortbewegung* der Gasmolekeln völlig regulär ist und sich auch der Beitrag der Drehung noch durch vergleichsweise einfache Regeln erfassen läßt, macht die Beschreibung der *Schwingungen* Schwierigkeiten. Wenn diese bei hinreichend tiefen Temperaturen ganz „eingefroren“ sind und damit keinen Beitrag liefern, sind die Verhältnisse immerhin einfach, wenn auch vom Standpunkt der klassischen Theorie unverständlich. Der Bereich etwas höherer Temperatur, in dem die Schwingungen allmählich „auftauen“, ist die eigentliche Domäne der *Quantenstatistik*, in der quantentheoretische Ergebnisse mit statistischen Methoden kombiniert werden. Erst bei voller Anregung ist der Gleichverteilungssatz zur Berechnung der kinetischen und potentiellen Schwingungsenergie benutzbar, versagt aber erneut, wenn bei noch höheren Temperaturen die Schwingungen anharmonisch werden.

3. Vorausgesetzte Formeln

Gerade an dieser Stelle ist der Rückgriff auf die phänomenologische Thermodynamik als Alternative zur Statistik besonders leicht möglich. Und zwar benötigen wir von dem ausgedehnten thermodynamischen Kalkül – wie überhaupt zur Lösung fast aller Aufgaben der chemischen Dynamik¹ – nur die Existenz und einige Eigenschaften des chemischen Potentials. Insbesondere die

Formel für dessen Konzentrationsabhängigkeit werden wir häufig bemühen. Da wir uns im folgenden auf dünne Gase und dünne Lösungen beschränken, genügt die einfache Gleichung:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{c}{c_0} \quad (\text{Massenwirkungsformel})$$

Diese Gleichung beschreibt die Erscheinung, die der Chemiker Massenwirkung nennt, als Eigenschaft des chemischen Potentials eines Stoffes. Daher bietet sich hierfür der Name Massenwirkungsformel an. Wegen der Proportionalität von Druck und Konzentration bei dünnen Gasen derselben Temperatur, $p \sim c$, können wir den Quotienten c/c_0 bei Bedarf auch durch den Druckquotienten p/p_0 ersetzen. Ähnliches gilt in dünnen Lösungen für andere Gehaltsmaße – Molalität b , Massengehalt w , Mengengehalt x usw. –, so daß wir leicht verschiedene Spielarten der Massenwirkungsformel erhalten. Den Wert μ_0 beim Bezugswert des gewählten Gehaltsmaßes, $c_0, p_0, b_0 \dots$, nennen wir den Potential-Grundwert (im weiteren Sinne²).

Noch eine weitere Gleichung wird oft benötigt. Wenn man die Molekeln eines Stoffes in einen angeregten, um ε energiereicheren Zustand versetzt, ohne sie sonst und ihre Umgebung (Art des Lösemittels, Temperatur, Druck, Konzentrationen, Feldstärken usw.), zu verändern, dann nimmt das chemische Potential des Stoffes um die molare Energie ε/τ zu (τ bezeichnet die *Elementarmenge*³):

$$\mu(\varepsilon) = \mu(0) + \varepsilon/\tau \quad (\text{Anregungsformel})$$

Als einfachste Art einer solchen „rein energetischen“ Anregung, die die Molekeln selbst ungeändert läßt, können wir uns die Verschiebung in einem äußeren Feld an einen Ort mit einer um ε höheren potentiellen Energie vorstellen. Bei geeigneter Wahl des Ausgangsorts kann man beispielsweise im Schwerfeld $\varepsilon = mgh$ und im elektrischen Feld $\varepsilon = ze\varphi$ setzen. $\mu(\varepsilon) = \mu(0) + Mgh$ wird auch als *gravitochemisches* Potential $\mu(\varepsilon) = \mu(0) + z \mathcal{F} \varphi$ als *elektrochemisches* Potential bezeichnet, während $\mu(0)$ das chemische Potential im engeren Sinne darstellt (m Molekelmasse, $M = m/\tau$ molare Masse, g Fallbeschleunigung, h Höhe, z Ladungszahl, e Elementarladung, $\mathcal{F} = e/\tau$ FARADAY-Konstante, φ elektrisches Potential).

Die innere Anregung der Molekeln erfordert etwas mehr Aufmerksamkeit. Im allgemeinen entspricht der Ausgangszustand der Molekeln nicht einem einzigen „Quantenzustand“ mit einer bestimmten Energie ε_0 , sondern umfaßt eine Gesamtheit solcher Zustände mit den Energien $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$. Nur wenn die Anregung auf eine gleichartige Verschiebung aller Energiewerte um ε hinausläuft, $\varepsilon_0 + \varepsilon, \varepsilon_1 + \varepsilon, \varepsilon_2 + \varepsilon \dots$, ohne die Zahl der Zustände zu ändern, läßt sich μ wie angegeben berechnen. Bei den üblichen Ansätzen wird diese Bedingung schon gefühlsmäßig eingehalten, so daß man darüber kaum besonders nachdenken muß.

² In der Praxis ist es zweckmäßig, den Namen *Grundwert* (im engeren Sinne) auf den am häufigsten anzusprechenden Fall zu beschränken, daß die Bezugswerte $c_0, p_0, b_0 \dots$ des gewählten Gehaltsmaßes $c, p, b \dots$ den Normwerten $c^0 = 1 \text{ kmol m}^{-3}, p^0 = 101 \text{ kPa}, b^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1} \dots$ entsprechen, und diese Grundwerte durch ein besonderes Formelzeichen - etwa $\overset{0}{\mu}$ - zu kennzeichnen.

³ τ ist - nach einem Vorschlag G. FALKS (Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 2, Schroedel: Hannover 1978, S. 9) - der Kehrwert der AVOGADRO-Konstanten, $\tau = N_A^{-1} = 1,6606 \cdot 10^{-23} \text{ mol}$, und bezeichnet die *Elementarmenge* eines Stoffes, das heißt gerade diejenige Menge, die man als ein Teilchen zu bezeichnen pflegt. Diese nicht unbedingt erforderliche und zunächst fremdartig wirkende Abweichung von der üblichen Schreibweise liefert einheitlichere Formeln und Sprechweisen. Teilchenzahl N und Ladungszahl z oder Elementarmenge τ und Elementarladung e werden einander entsprechende Größen: Die Stoffmenge n ist wie die Ladung q ganzzahlig gequantelt, wobei τ und e die elementaren Quanten dieser Größen darstellen: $n = N \tau, q = z e$.

Es sei noch darin erinnert, daß die erste Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur T bei festem Druck p und festen Stoffmengen n die molare Entropie S_m , die zweite Ableitung die molare Wärmekapazität $C_{p,m}$ liefert:

$$S_m = -(\partial\mu/\partial T)_{p,n} \quad \text{und} \quad C_{p,m} = -T(\partial^2\mu/\partial T^2)_{p,n}.$$

Wenn wir von den chemischen Potentialen zu Entropien oder Wärmekapazitäten übergehen, begeben wir uns bereits auf Abwege, die – außer im Falle der Wärmeeffekte – die Beschreibung komplizierter, die Formeln aufwendiger, die Begründungen undurchsichtiger machen. Daher sollte man diesen Schritt, den wir hier nur zum besseren Vergleich mit herkömmlichen Ergebnissen öfter tun werden, möglichst vermeiden.

Die Ergebnisse der Quantentheorie wollen wir vorerst unbesehen übernehmen, obwohl man für eine Reihe von Anwendungen auch dort mit sehr stark vereinfachten Beziehungen auskommt. Manche der unten angegebenen Herleitungen lassen sich also auch von dieser Seite her noch weiter straffen.

4. Schwingungsbeitrag zum chemischen Potential

Als einfachstes Beispiel betrachten wir ein zweiatomiges Gas B, etwa Ioddampf. Wir fassen alle Gasteilchen, die sich in demselben Schwingungszustand mit der Schwingungsquantenzahl v befinden, als Molekeln eines Stoffes $B(v)$ auf und das ganze Gas als ein Gemisch dieser Stoffe⁴. Die Verschiedenheit der Energie in den einzelnen Schwingungszuständen berücksichtigen wir durch den Ansatz $\varepsilon(v) = v \cdot hv$, wobei wir die Schwingung näherungsweise als harmonisch und unabhängig von den anderen Bewegungsarten der Molekel ansehen⁵. Im Rahmen dieser Näherung ergibt sich für das chemische Potential der einzelnen Stoffe $B(v)$ aus der Anregungsformel

$$\mu_0(v) = \mu_0(0) + v \cdot hv/\tau \quad \text{für} \quad v=0,1,2,3\dots$$

Da die Umrechnung der Potentiale ineinander unter gleichen Bedingungen, insbesondere bei gleichen Konzentration geschehen muß, stehen in der Formel die Grundwerte. Die Änderungen des Schwingungszustandes der Teilchen durch Zusammenstöße untereinander und mit der Wand erscheinen dann als Umwandlungen von folgender Art:

$$B(v) \rightarrow B(v').$$

Nach kurzer Zeit stellt sich für alle diese Vorgänge Gleichgewicht ein, wobei sich die Konzentrationen der Mischungsbestandteile $B(v)$ auf ihre Gleichgewichtswerte $c(v)$ einpendeln. Das Potential μ ist in diesem Zustand für alle Stoffe $B(v)$ gleich, das heißt, wenn wir Massenwirkungs- und Anregungsformel gleichzeitig berücksichtigen:

$$\mu = \mu_0(0) + v \cdot \frac{hv}{\tau} + RT \ln \frac{c(v)}{c_0} \quad \text{für} \quad v=0,1,2,3\dots$$

Hieraus sind die $c(v)$ leicht berechenbar. Indem wir auf beiden Seiten $\mu_0(0) + v \cdot hv/\tau$ abziehen, durch RT teilen, unter Beachtung der Regeln $e^{a+b} = e^a \cdot e^b$ und $e^{\ln a} = a$ exponieren und mit c_0 multiplizieren, erhalten wir wegen $R = k/\tau$,

⁴ Diesen Kunstgriff benutzte wohl erstmalig A. EINSTEIN (Verh. Dtsch. Phys. Ges. **12** (1914) 820), und zwar ausdrücklich mit dem Hinweis darauf, daß sich auf diese Weise der Rückgriff auf das BOLTZMANNsche Prinzip und damit auf statistische Erwägungen erübrigt.

⁵ Wir unterstellen damit, daß der Übergang von einem Schwingungszustand in einen anderen keinen Einfluß auf die sonstigen Quantenzustände der Molekel hat (Fortbewegung, Drehung usw.). Das ist sicherlich bei den höheren Schwingungszuständen nicht gerechtfertigt, weil dort der Zuwachs des Trägheitsmomentes durch die vergrößerte Schwingungsamplitude und damit die Rückwirkung auf die Drehbewegung merklich wird. Dieser Fehler fällt aber bei niedrigen Temperaturen nicht ins Gewicht, weil der Anteil stärker angeregter Molekeln im Gleichgewichtsgemisch dann sehr klein ist.

$$\underbrace{c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0)}{RT}\right)}_{c(0)} \cdot \underbrace{(e^{-hv/kT})^v}_{q < 1} = c(v).$$

Daß der Ausdruck links gerade $c(0)$ ist, sieht man, wenn man $v = 0$ setzt. Summieren aller Konzentrationen $c(v)$ liefert die Gesamtkonzentration c des Gases B:

$$c = \sum_{v=0}^{\infty} c(v) = c(0) \cdot \sum_{v=0}^{\infty} q^v = c(0) \cdot \frac{1}{1-q} = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0)}{RT}\right) \underbrace{\frac{1}{1 - e^{-hv/kT}}}_{z_s}.$$

Der Bruch ganz links ist der aus der Quantenstatistik bekannte Ausdruck für die *Schwingungszustandssumme* z_s des harmonischen Oszillators. Auflösen nach μ ergibt

$$\mu = \mu_0(0) + \underbrace{RT \ln(1 - e^{-hv/kT})}_{\mu_s(T)} + RT \ln \frac{c}{c_0}$$

Das eingerahmte Glied $\mu_s(T)$ ist der gesuchte Beitrag der Molekülschwingung zum chemischen Potential. Durch zweimaliges Ableiten nach T und Multiplikation mit $-T$ können wir den Schwingungsbeitrag zur molaren Wärmekapazität, $C_s = -T(d^2\mu_s/dT^2)$ berechnen. Das Ergebnis hierfür, das in Bild 4 zeichnerisch dargestellt ist, lautet unter Fortlassung der Zwischenrechnung:

$$C_s = R \cdot \frac{(hv/kT)^2 \cdot e^{hv/kT}}{[e^{hv/kT} - 1]^2}.$$

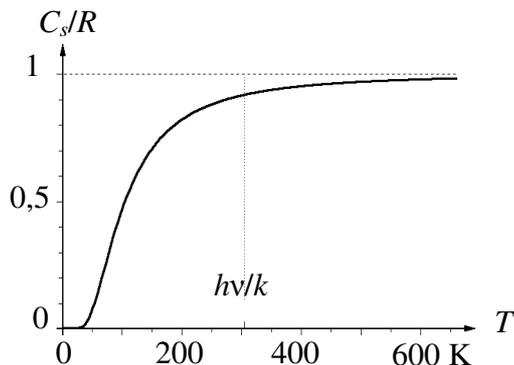


Bild 4: Beitrag $C_s(T)$ der Molekülschwingung zur molaren Wärmekapazität des I_2 -Dampfes. Die charakteristische Schwingungstemperatur $\theta_s = hv/k$ beträgt 305 K.

5. Rotationsbeitrag zum chemischen Potential

Die Berechnung des Rotationsbeitrages gelingt nach demselben Muster. Interessant ist diese Aufgabe eigentlich nur für Wasserstoff, wo die Drehungen wie die Schwingungen schon bei vergleichsweise hohen Temperaturen „einzufrieren“ beginnen. Wir wollen uns im folgenden auf den Parawasserstoff beschränken. Quantenmechanisch ergibt sich für die Energie der Wasserstoffmolekel in dem durch die Rotationsquantenzahl J und die Richtungsquantenzahl m_j gekennzeichneten Rotationszustand: $\varepsilon(J, m_j) = k \Theta_r \cdot J(J+1)$, wobei Θ_r die aus den Molekelabmessungen berechenbare *Rotationstemperatur* darstellt. Wieder fassen wir die Gesamtheit aller Molekeln in demselben Rotationszustand als einen Stoff $B(J, m_j)$ auf. Laut Anregungsformel gilt für den Potentialgrundwert:

$$\mu_0(J, m_j) = \mu_0(0, 0) + R\theta_r J(J+1), \quad \begin{cases} J = 0, 2, 4, 6, 8, \dots, \\ m_j = -J, -J+1, \dots, J-1, J. \end{cases}$$

Natürlich hätten wir auch die Gesamtheit aller zu einem Rotationsniveau gehörigen Molekeln, die sich also in Rotationszuständen mit demselben J , aber nicht notwendig gleichem m_j befinden

und sich daher nicht in der Energie, sondern nur durch ihre Ausrichtung im Raum unterscheiden, zu einem Stoff $B(J)$ zusammenfassen können.

Da aber die Zahl der durch m_j unterschiedenen Quantenzustände $2J + 1$ beträgt und sich folglich von einem Rotationsniveau zu einem anderen ändert, wären die Voraussetzungen für die Anwendung der Anregungsformel nicht erfüllt.

Bei den Zusammenstößen untereinander, wandeln sich die Molekeln verschiedener Art ineinander um, so daß sich die Konzentrationen $c(J + m_j)$ verändern, bis schließlich mit demselben Wert des chemischen Potentials für alle Mischungsbestandteile $B(J, m_j)$ Gleichgewicht erreicht ist. Aufgrund der Massenwirkungsformel gilt in diesem Fall für alle J und m_j die Gleichung

$$\mu = \mu_0(0,0) + R\theta_r J(J+1) + RT \ln \frac{c(J, m_j)}{c_0},$$

aus der man wie im letzten Abschnitt die Konzentrationen aller Stoffe berechnen kann,

$$c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0,0)}{RT}\right) \cdot (e^{-\theta_r J(J+1)/T}) = c(J, m_j).$$

Summieren über alle J und m_j – letzteres liefert $2J + 1$ gleiche Glieder und damit einen Faktor $2J + 1$ – ergibt für die Gesamtkonzentration c des Gases B

$$c = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0,0)}{RT}\right) \cdot \underbrace{\sum_J (2J+1) e^{-\theta_r J(J+1)/T}}_{z_r}$$

z_r entspricht der *Rotationszustandssumme* aus der Quantenstatistik. Wenn man die Gleichung nach μ auflöst und die Summe ausschreibt, erhält man für μ den Ausdruck

$$\mu = \mu_0(0,0) \underbrace{\left[-RT \ln(1 + 5e^{-6\theta_r/T} + 9e^{-20\theta_r/T} + \dots) \right]}_{\mu_r(T)} + RT \ln \frac{c}{c_0},$$

in dem $\mu_r(T)$ den gesuchten Rotationsbeitrag in Gestalt einer Reihe darstellt. Da die Reihe für niedrige und mittlere Temperaturen rasch konvergiert, genügen im Bereich $0 \dots 300$ K die angegebenen drei Glieder, wenn der Fehler $< 0,001$ kG bleiben soll.

Natürlich kann man wieder zum besseren Vergleich mit herkömmlichen Darstellungen durch zweimaliges Ableiten von $\mu_r(T)$ nach T den Rotationsbeitrag zur molaren Wärmekapazität, $C_r = -T(d^2\mu_r/dT^2)$, berechnen. Man gelangt unter Fortlassung der Zwischenrechnung zu dem im Vergleich zu $\mu_r(T)$ komplizierten Ergebnis (vgl. Bild 5)

$$C_r(T) = R \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 \cdot \left\{ \frac{180e^{-6\theta_r/T} + 3600e^{-20\theta_r/T}}{1 + 5e^{-6\theta_r/T} + 9e^{-20\theta_r/T}} - \left[\frac{30e^{-6\theta_r/T} + 180e^{-20\theta_r/T}}{1 + 5e^{-20\theta_r/T}e^{-6\theta_r/T} + 9e^{-20\theta_r/T}} \right]^2 \right\}.$$

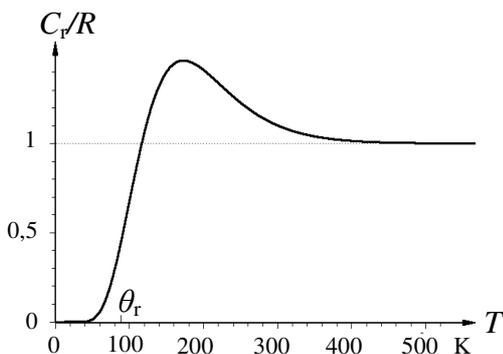


Bild 5: Beitrag $C_r(T)$ der Molekelrotation zur molaren Wärmekapazität des Parawasserstoffs. Die charakteristische Rotationstemperatur θ_r beträgt 87,7 K. Für die Berechnung bis 300 K wurde die im Text angegebene Formel benutzt, in der nur die drei niedrigsten Rotationsniveaus ($J = 0, 2, 4$) berücksichtigt sind. Oberhalb 300 K wurde das vierte Niveau ($J = 6$) hinzugenommen.

6. Molekulare Geschwindigkeitsverteilung

Um die Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten in einem Gas herzuleiten, benutzen wir denselben Kunstgriff wie bisher. Wir fassen alle Teilchen mit dem gleichen Geschwindigkeitsvektor \boldsymbol{v} als Molekeln eines Stoffes $B(\boldsymbol{v})$ auf und das ganze Gas als ein Gemisch vieler solcher Stoffe. Hierbei stoßen wir auf eine Schwierigkeit. Die Zahl der Teilchen, die genau die Geschwindigkeit \boldsymbol{v} besitzt, ist strenggenommen null. Daher denken wir uns den Geschwindigkeitsraum in ein Würfelgitter mit der Kantenlänge Δv zerlegt, wobei Δv klein im Vergleich zur Breite der Geschwindigkeitsverteilung soll, und fassen alle Teilchen, deren Geschwindigkeitsvektoren innerhalb eines solchen Würfels enden, als Molekeln desselben Stoffes $B(\boldsymbol{v})$ auf.

Da sich in verschiedene Richtungen bewegte Teilchen chemisch nicht voneinander unterscheiden, ordnen wir ihnen dasselbe Grundpotential μ_0 zu. Die unterschiedliche Energie bei verschiedenen Geschwindigkeitsbeträgen $v = |\boldsymbol{v}|$ berücksichtigen wir durch das Glied $\varepsilon/\tau = 1/2 m v^2 / \tau = 1/2 M v^2$, die *molare kinetische Energie* der Stoffe:

$$\mu_0(\boldsymbol{v}) = \mu_0(0) + \frac{1}{2} M v^2.$$

Im einfachsten Fall eines Gases strukturloser Teilchen im Volumen V läßt sich dieser Ansatz wie folgt genauer begründen. Alle zum Stoff $B(\boldsymbol{v})$ zusammengefaßten Teilchen liegen im molekularen Phasenraum in einer Zelle, die das Phasenvolumen $(m\Delta v)^3 V$ besitzt und damit $\zeta = (m\Delta v)^3 V/h^3$ Quantenzustände umfaßt, die für hinreichend kleines Δv alle zu demselben Energieniveau $1/2 m v^2$ gehören (h PLANCK-Konstante). Da ζ in allen Fällen gleich ist, erfüllen die Stoffe $B(\boldsymbol{v})$ hinsichtlich Anzahl und Energie der molekularen Quantenzustände die Voraussetzungen der Anregungsformel.

Die Geschwindigkeitsänderungen der Teilchen durch die vielfältigen Zusammenstöße untereinander erscheinen dann als Umwandlungen der einfachen Art $B(\boldsymbol{v}) \rightarrow B(\boldsymbol{v}')$. Wenn wir das Gas nicht durch Rühren oder andere Eingriffe dauernd stören, dann stellt sich in kurzer Zeit für alle diese Vorgänge Gleichgewicht ein. Das chemische Potential μ wird für alle Stoffe $B(\boldsymbol{v})$ gleich, so daß laut Massenwirkungsformel mit den Gleichgewichtswerten $c(\boldsymbol{v})$ der Konzentrationen

$$\mu = \mu_0(0) + \frac{1}{2} M v^2 + RT \ln \frac{c(\boldsymbol{v})}{c_0} \quad \text{für alle } \boldsymbol{v}$$

gilt. Durch Auflösen nach $c(\boldsymbol{v})$ gelangen wir zu der gesuchten Verteilung (vgl. Bild 6):

$$c(\boldsymbol{v}) = \overbrace{c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0)}{RT}\right)}^{c(0)} \cdot \exp\left(-\frac{\frac{1}{2} M v^2}{RT}\right) \Rightarrow \boxed{c(\boldsymbol{v}) = c(0) \cdot e^{-\frac{m \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}}$$

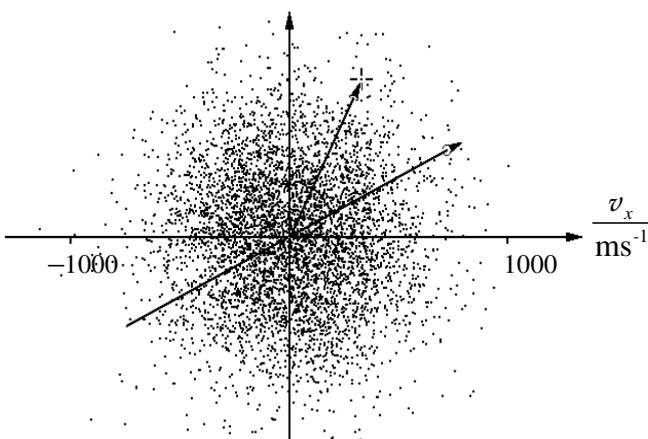


Bild 6: Wenn wir $c(\boldsymbol{v})$ gemäß der obigen Gleichung als Punktdichte im dreidimensionalen Geschwindigkeitsraum darstellen, erhalten wir die links wiedergegebene kugelige Punktwolke. Die Wertangaben gelten für Stickstoff bei 298 K.

7. Barometrische Höhenformel

Nach demselben Muster wie oben lässt sich auch die Verteilung eines Gases im homogenen Schwerfeld gewinnen. Dazu fassen wir die Teilchen in einer bestimmten Höhenlage h als Molekeln eines Stoffes $B(h)$ auf⁶. Die Grundpotentiale $\mu_0(h)$ der Stoffe $B(h)$ unterscheiden sich, da sie chemisch identisch sind, nur durch die *molare potentielle* Energie $\varepsilon/\tau = Mgh$:

$$\mu_0(h) = \mu_0(0) + Mgh.$$

Dem Teilchenaustausch zwischen verschiedenen Höhenlagen entsprechen die Reaktionen $B(h) \rightarrow B(h')$. Bei gleichförmiger Temperatur bildet sich über kurz oder lang zwischen allen Stoffen ein Gleichgewicht aus. Die Gleichgewichtsbedingung hierfür lautet

$$\mu = \mu_0(0) + Mgh + RT \ln \frac{c(h)}{c_0}$$

mit einem von h unabhängigen Potential μ . Auflösen nach $c(h)$ liefert die Gleichung

$$c(h) = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0)}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \Rightarrow \boxed{c(h) = c(0) \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}}}$$

8. Sedimentationsgleichgewicht in einer Zentrifuge

Die Fliehkraft auf ein Teilchen der Masse m im Abstand r von der Drehachse einer mit der Winkelgeschwindigkeit ω umlaufenden Zentrifuge beträgt $F = m\omega^2 r$ und folglich die potentielle Energie dort im Vergleich zu einem Punkt im Abstand r_0

$$\varepsilon = -\int_{r_0}^r F dr = -\frac{1}{2} m \omega^2 (r^2 - r_0^2).$$

Neben dem Beitrag ε/τ zum chemischen Potential ist in einer zentrifugierten Lösung wegen der hohen auftretenden Drücke noch die Druckabhängigkeit der Potentiale zu beachten, wobei wir uns mit einem linearen Ansatz zufrieden geben können,

$$\mu(p) = \mu(p_0) + V_m \cdot (p - p_0),$$

da das molare Volumen V_m von kondensierten Stoffen nur schwach vom Druck p abhängt. Wir betrachten nun eine zentrifugierte dünne Lösung eines Stoffes B in einer Flüssigkeit A (Bild 7 links). Als Bezugsort wählen wir die Flüssigkeitsoberfläche im Abstand r_0 von der Drehachse.

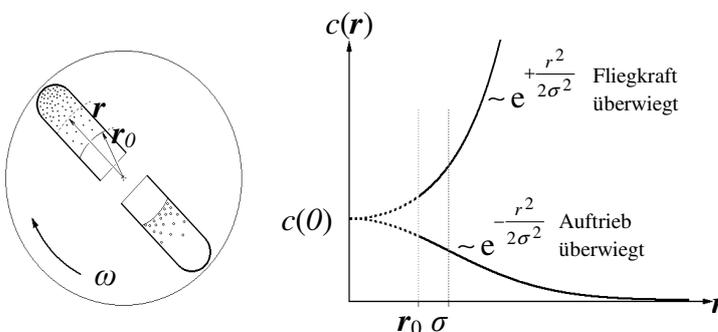


Bild 7: Sedimentationsgleichgewicht in einer Zentrifuge für einen Stoff B (Teilchenmasse m_B , Teilchenvolumen v_B), der in einer Flüssigkeit der Dichte ρ_A gelöst oder suspendiert ist. Wenn die Fliehkraft die Auftriebskraft übertrifft, reichert sich der Stoff B außen an (oberes Gefäß, obere Kurve), sonst innen (unteres Gefäß, untere Kurve). ω Winkelgeschwindigkeit, r Abstand von der Drehachse, r_0 Abstand der Flüssigkeitsoberflächen von der Drehachse, c Konzentration von B, $c(0)$ auf die Drehachse extrapolierte Wert von c ; der Kurvenparameter σ ist der Achsenabstand, in dem der Betrag der auftriebskorrigierten potentiellen Energie $|m_B - \rho_A v_B| \cdot \frac{1}{2} \omega^2 \sigma^2 = \frac{1}{2} kT$ wird.

⁶ Strenggenommen müßte man bei dieser Art des Vorgehens wieder eine Schicht endlicher Dicke Δh betrachten, damit die Teilchenzahl nicht verschwindet. Anders als im letzten Abschnitt, wo $c(v)$ für $\Delta v \rightarrow 0$ proportional zu $(\Delta v)^3$ verschwindet, ist jedoch $c(h)$ für $\Delta h \rightarrow 0$ von Δh unabhängig und bleibt stets endlich, so daß die oben benutzten Gleichungen auch für $\Delta h = 0$ sinnvoll bleiben.

Dann gilt für die Potentiale μ_A und μ_B der Stoffe A und B an einem Ort im Innern der Lösung ($r > r_0$), wenn wir die sehr kleine Erniedrigung von μ_A durch den gelösten Stoff B vernachlässigen:

$$\mu_A(\mathbf{r}) = \mu_A(\mathbf{r}_0) - \frac{1}{2} M_A \omega^2 (\mathbf{r}^2 - \mathbf{r}_0^2) + V_A \cdot [p(\mathbf{r}) - p(\mathbf{r}_0)],$$

$$\mu_B(\mathbf{r}) = \mu_B(\mathbf{r}_0) - \frac{1}{2} M_B \omega^2 (\mathbf{r}^2 - \mathbf{r}_0^2) + V_B \cdot [p(\mathbf{r}) - p(\mathbf{r}_0)] + RT \ln \frac{c(\mathbf{r})}{c(\mathbf{r}_0)}.$$

Gleichgewicht ist erreicht, wenn sich die Potentiale überall ausgeglichen haben, also sowohl $\mu_A(\mathbf{r})$ überall denselben Wert hat als auch $\mu_B(\mathbf{r})$. In diesem Zustand heben sich die Glieder $\mu(\mathbf{r})$ und $\mu(\mathbf{r}_0)$ in beiden Gleichungen weg, so daß wir aus der ersten von ihnen für die Druckverteilung in der Lösung die quadratische Beziehung

$$p(\mathbf{r}) = p(\mathbf{r}_0) + \frac{1}{2} \rho_A \omega^2 (\mathbf{r}^2 - \mathbf{r}_0^2)$$

erhalten. $\rho_A = M_A/V_A$ bedeutet hierin die Dichte der Flüssigkeit A. Dies Ergebnis in die zweite Gleichung oben eingesetzt, liefert die gesuchte Konzentrationsverteilung:

$$[M_B - \rho_A V_B] \cdot \frac{1}{2} \omega^2 (\mathbf{r}^2 - \mathbf{r}_0^2) = RT \ln \frac{c(\mathbf{r})}{c(\mathbf{r}_0)} \Rightarrow \boxed{c(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}_0) \cdot e^{\frac{[m_B - \rho_A v_B] \omega^2 (\mathbf{r}^2 - \mathbf{r}_0^2)}{2kT}}.}$$

$v_B = V_B \cdot \tau$ bezeichnet das Volumen und $\rho_A \cdot v_B$ die Masse der von einem B-Teilchen verdrängten Flüssigkeit, mit anderen Worten $\rho_A \cdot v_B$ ist der scheinbare Massenverlust des B-Teilchens infolge des Auftriebs in der Flüssigkeit. Bemerkenswert ist, daß diese hydromechanische Korrektur sich hier als Folge der Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale ergibt. Daß V_B und damit v_B durch eine dichtere Packung der A-Molekeln in der Solvathülle auch negativ werden kann, setzt das Prinzip des ARCHIMEDES keineswegs außer Kraft.

Falls B nicht gelöst, sondern nur suspendiert ist, ändert sich nicht viel. Man kann Teilchen gleichen Durchmessers Φ als Molekeln eines gelösten Stoffes $B(\Phi)$ auffassen und die ganze Suspension als Gemisch vieler solcher Stoffe. Für jeden Stoff $B(\Phi)$ einzeln gilt wieder die hergeleitete Gleichung.

9. Wahrscheinlichkeit eines Energiezustandes

Wie die betrachteten Beispiele zeigen, leisten hier Massenwirkungs- und Anregungsformel, $\mu = \mu_0 + RT \ln (c/c_0)$ und $\mu_0(\varepsilon) = \mu_0(0) + \varepsilon/\tau$, zusammen dasselbe wie der BOLTZMANNsche Satz. Sie stellen zusammen, wie es scheint, nur eine besondere, der Chemie näher stehende und dort längst bekannte, aber schlecht genutzte Einkleidung dieses Satzes dar. Wir erhalten die gängige Fassung, wenn wir die Konzentration $c(\varepsilon, i)$ der Teilchensorte $B(\varepsilon, i)$ als Maß für die Wahrscheinlichkeit $p(\varepsilon, i)$ deuten, die B-Teilchen in einem Zustand mit der Energie ε und dem Parameterwert i anzutreffen, $p(\varepsilon, i) \sim c(\varepsilon, i)$. Der Parameter i , den wir als diskret annehmen, steht für irgendein Merkmal (räumliche Ausrichtung, Spinorientierung, Konformation usw.), durch das sich die zu den einzelnen Sorten zusammengefaßten Teilchen neben ε gegebenenfalls noch unterscheiden. Man braucht dazu nur die zweite in die erste Formel einzusetzen und nach $c = c(\varepsilon, i)$ aufzulösen,

$$c(\varepsilon, i) = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0)}{RT}\right) \cdot e^{-\varepsilon/kT} \Rightarrow p(\varepsilon, i) \sim e^{-\varepsilon/kT}.$$

Statistische Gewichte treten hier nicht auf, weil der Rückgriff auf die Anregungsformel voraussetzt, daß man die einzelnen Teilchensorten statistisch gleichgewichtig gewählt hat. Die Forderung, daß sich entsprechende „Quantenzustände“ der Teilchen verschiedener Sorte zwar um denselben Energiewert ε unterscheiden dürfen, aber nicht durch ihre Anzahl, bedeutet genau dies. Fragt man wie üblich nach der Wahrscheinlichkeit $p(\varepsilon)$ ein B-Teilchen auf dem Energieniveau ε anzutreffen, das heißt in einem Zustand mit der Energie ε unabhängig von i , dann braucht man nur die zugehörigen $p(\varepsilon, i)$ zu addieren. Da diese alle gleich sind, gilt, falls ihre Anzahl $g(\varepsilon)$ beträgt – $g(\varepsilon)$ ist das *statistische Gewicht* des Energieniveaus –,

$$p(\varepsilon) \sim g(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} .$$

(BOLTZMANNscher Satz)

10. Ausblick

Es steht nichts im Wege, sich bei weiterführenden Überlegungen in bekannter Weise auf den BOLTZMANNschen Satz zu stützen. Wir bleiben jedoch bei der „chemiegerechteren“ Beschreibung mit chemischen Potentialen, da dadurch Gemeinsamkeiten zwischen Bereichen erkennbar werden, die sonst wegen unterschiedlicher Beschreibungsmuster verborgen bleiben. Um zugleich die Tragweite des Ansatzes darzulegen, sollen in ergänzenden Beiträgen molekularstatistische Beispiele aus den verschiedensten Bereichen der chemischen Dynamik betrachtet werden.

Die im letzten Abschnitt betonte Gleichwertigkeit mit dem BOLTZMANNschen Satz läßt vermuten, daß der Ansatz irgendwann versagen muß. BOLTZMANN gründete seine Herleitung auf die aus quantentheoretischer Sicht unberechtigte Annahme individuell unterscheidbarer Teilchen. Tatsächlich zerfallen alle Teilchen – so die gängige Lehrmeinung – in zwei Klassen, Fermionen und Bosonen, die nur bei hinreichender Verdünnung der „BOLTZMANN-Statistik“ gehorchen, sonst aber – als Folge des PAULI-Prinzips und der Ununterscheidbarkeit von Teilchen, die sich in demselben Quantenzustand befinden – besonderen „Quantenstatistiken“ unterliegen, die Fermionen der „FERMI-DIRAC-“, die Bosonen der "BOSE-EINSTEIN-Statistik". Nur auf dieser Grundlage gelingt die Absolutberechnung der Entropie, wobei die Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen auch Konsequenzen für hochverdünnte Systeme hat. Die Zahl der möglichen Mikrozustände eines Systems aus N unabhängigen gleichen Teilchen ändert sich dadurch um den Faktor $1/N$ und die Entropie um $\Delta S = k \ln N$!.

Wir werden sehen, daß unser Ansatz auch mit Aufgaben dieser Art fertig wird. Hierbei ist es nützlich, auf die Oberflächenchemie zurückzugreifen, weil sie anschauliche Vorbilder für Systeme mit FERMI-DIRAC- und BOSE-EINSTEIN-Verteilungen liefert. Über die Ununterscheidbarkeit der Teilchen brauchen wir kein Wort zu verlieren. Wir bekommen die richtigen Entropiewerte, ohne den Faktor $1/N$! erwähnen zu müssen.