

0 Organisation

0.1 Vorlesung

Die Klausur findet jetzt am 29.07.2014 (nicht 22.07.2014!) um 10:15 in Hörsaal 4 statt (Termin vorläufig). Die Vorlesung findet ab dem 15.04.2014 statt.

0.2 Praktikum

Das Praktikum Organische Chemie läuft im Block I (09.04.2014. . . 28.05.2014), das Praktikum Physikalische Chemie II im Block II (29.05.2014. . . 18.07.2014), wobei der längste Versuch über etwa vier Stunden verläuft.

Die Anmeldung verläuft über Moodle2, Passwort

PC2-2014

Anmeldung ab 08.04.2014, 18:00 bis 20.04.2014.

0.3 Anforderungen

Zu jedem Versuch gehört ein Antestat (schriftlich oder mündlich), die Durchführung und die Protokollabgabe und -abholung (beide zeitnah).

Versuchsdaten sind immer unterschreiben zu lassen.

Es gibt insgesamt 10 Punkte pro Versuch und Protokoll (also insgesamt 160 Punkte). 80 Punkte sind für das Bestehen notwendig, der Notenschlüssel findet sich auf Moodle2.

Protokolle sind in der Regel nach zwei Wochen gedruckt und geheftet sowie zusätzlich elektronisch abzugeben (Form: Aufgabe, Theorie, Messergebnisse, Diskussion, Zusammenfassung). Die Abholung sollte noch während der Praktikumszeit erfolgen.

Der vollständige Laufzettel ist im Sekretariat einzureichen.

2014-04-15
Physikalische Chemie für Fortgeschrittene
Statistische Thermodynamik
Prof. Dr. Knut Asmis knut.asmis@uni-leipzig.de und TA436

Klausur auf den 29.07.2014 verschoben.

Passwort für Moodle: PCF2014

1 Statistische Thermodynamik

1.0 Einführung

Spektroskopie untersucht Quantenzustände an Molekülen. Immer gequantelt sind elektronische, Schwingungs- und Rotationszustände; auch die Translation kann gequantelt sein.

Ziel der Vorlesung ist das Verständnis der Beziehungen zwischen mikroskopischen Eigenschaften der Moleküle und den makroskopischen Eigenschaften der Substanzen. (Hat ein einzelnes Teilchen eine Temperatur und einen Druck? Wie kommt man vom einzelnen Molekül zum Mittelwert?) Dieses Verständnis erlaubt die Berechnung der Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion ausgehend von der SCHRÖDINGER-Gleichung.

Die statistische Thermodynamik geht auf Ludwig BOLTZMANN (1844-1906), James Clerk MAXWELL (1831-1879) und Josiah GIBBS zurück. Sowohl BOLTZMANN als auch MAXWELL waren starke Vertreter der atomistischen Sichtweise, im Gegensatz zu OSTWALD und der frühe PLANCK, die das Konzept des Kontinuums bevorzugten.

1.1 Einleitendes Beispiel

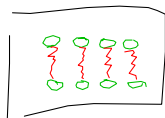
1.1.1 System

Wir betrachten vier Moleküle in einem **abgeschlossenen System** (keine Änderung der Teilchenanzahl oder der Energie $\Delta N = \Delta E = 0$). Wir betrachten nur Schwingungsanregungen. Es sei die Anzahl der Teilchen

$$N = 4$$

und die Energien

$$\varepsilon'_j = \left(\frac{1}{2} + j\right) \cdot h \cdot \nu$$
$$E = E_{vib} = 3 \cdot h \cdot \nu$$

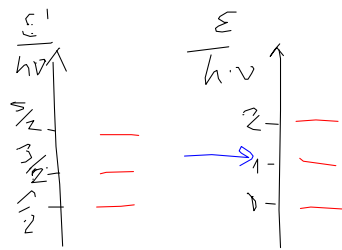


1.1.2 Energieskala

Um die Betrachtung zu vereinfachen, führen wir eine neue Energieskala ein:

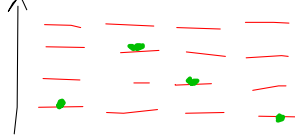
$$\varepsilon_j = \varepsilon'_j - \frac{1}{2}$$

Dies hat den Vorteil, dass wir die Nullpunktenergie zunächst nicht betrachten müssen.



1.1.3 Mögliche Anordnung

Im Falle



ist die Energie

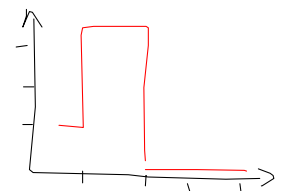
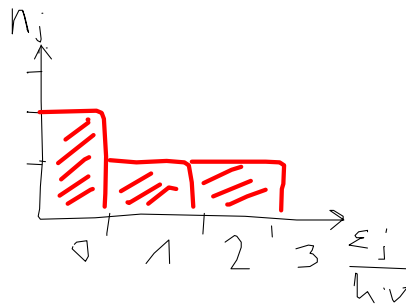
$$E = \varepsilon_0 + \varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_0 = 0 + 2h \cdot \nu + h \cdot \nu + 0 = 3h \cdot \nu$$

Die Indices unter dem ε stehen dabei für den Energiezustand, nicht für das Teilchen.

1.1.4 Besetzungszahlen n_j

Die n_j geben an, wieviele Moleküle die Energie ε_j besitzen. Es gilt für die Gesamtzahl der Teilchen

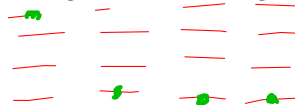
$$N = \sum_{j=0}^{\infty} n_j$$



$$B = \{2, 1, 1, 0\} \quad A = \{3, 0, 0, 1\} \quad C = \{1, 3, 0, 0\}$$

1.1.5 Alle möglichen Anordnungen für $N = 4$ und $E = 3h \cdot \nu$

Eine mögliche Anordnung ist

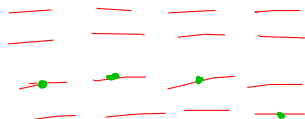


$n_0 = 3, n_1 = 0, n_2 = 0, n_3 = 1$ und die drei analogen Möglichkeiten mit der Konfiguration $A = \{3, 0, 0, 1\}$. Das statistische Gewicht ist $w = 4$.

Auch möglich ist



mit elf gleichwertigen Möglichkeiten mit der Konfiguration $B = \{2, 1, 1, 0\}$ (statistisches Gewicht $w = 12$) und

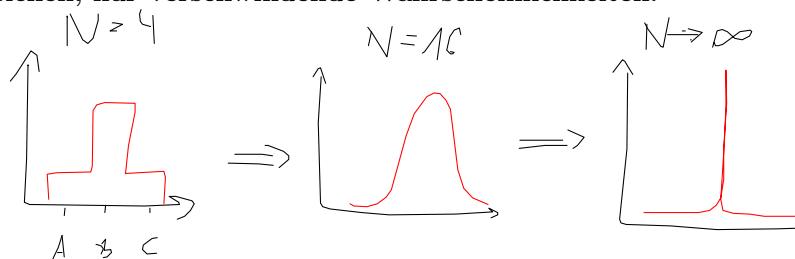


mit drei gleichwertigen Möglichkeiten mit der Konfiguration $C = \{1, 3, 0, 0\}$ (statistisches Gewicht $w = 4$).

Es gibt insgesamt 20 Anordnungsmöglichkeiten, sodass A eine Wahrscheinlichkeit von $p_A = 20\%$ aufweist ($p_B = 60\%$ sowie $p_C = 20\%$).

1.1.6 Einfluss der Anzahl der Moleküle

Bei System mit sehr vielen Molekülen haben Energieverteilungen (Konfigurationen), die von der wahrscheinlichsten nennenswert abweichen, nur verschwindende Wahrscheinlichkeiten.



1.1.7 Zusammenfassung

- **Besetzungszahlen** n_j geben an, wie viele Moleküle die Energie ε_j innehaben.
- Die Angabe in der Form $\{n_0, n_1, n_2, \dots\}$ beschreibt die momentane **Konfiguration** des Systems.
- Das **statistische Gewicht** w_k einer Konfiguration k bezeichnet die Anzahl der Anordnungen, auf die diese Konfiguration realisiert wird.
- Die Wahrscheinlichkeit p_k bei einer Beobachtung eine bestimmte Konfiguration k anzutreffen, entspricht dem statistischen Gewicht w_k dieser Konfiguration geteilt durch die Anzahl aller möglichen Anordnungen des Systems. Diese Annahme setzt Postulat I voraus.

Postulat I (Prinzip der gleichen a-priori-Wahrscheinlichkeit) In einem abgeschlossenen System (mikrokanonisches Ensemble) besitzt jeder Satz von Quantenzahlen (jede mögliche Anordnung) die gleiche Wahrscheinlichkeit.

1.2 Mathematisches Werkzeug

Das folgende mathematische Werkzeug soll nicht auswendig gelernt werden, aber anwendungsbereit sein.

1.2.1 Permutationen und Wahrscheinlichkeiten

Unterscheidbare Objekte n Kästchen und m unterscheidbare Objekte, wobei ein Objekt einem Kästchen bijektiv (=eindeutig) zugeordnet ist. Die Anzahl der Anordnungen ist

$$A_m^n = \frac{n!}{(n-m)!}$$

Im Sonderfall $m = n$ gilt

$$A_n^n = n!$$

Nicht-unterscheidbare Objekte n Kästchen und m nicht unterscheidbare Objekte, wobei jedes Kästchen von genau einem Objekt belegt wird. Die Anzahl der Anordnungen ist

$$B_m^n = \frac{A_m^n}{m!} = \frac{n!}{m! \cdot (n-m)!}$$

Gruppen von nicht-unterscheidbaren Objekten Zuordnung Objekt $\rightarrow \varepsilon_j$, Kästchen \rightarrow Moleküle. Die Objekte bilden Gruppen (Moleküle mit gleich großen Energieportionen).

Die Objekte bilden r Gruppen, wobei Objekte innerhalb jeder Gruppe nicht unterscheidbar sind. Wohl unterscheidbar sind Objekte aus unterschiedlichen Gruppen. Gruppe j habe n_j Objekte. Es gilt

$$N = \sum_{j=1}^r n_j$$

Die Anzahl der Permutationen für eine Konfiguration $\{n_1, n_2, \dots, n_r\}$ ist

$$B_{n_1, n_2, \dots, n_r}^N = \frac{N!}{\prod_{j=1}^r n_j}$$

Im Beispiel $A = \{3, 0, 0, 1\}$ gilt

$$W_A = B_{3,0,0,1}^4 = \frac{4!}{3! \cdot 0! \cdot 0! \cdot 1!} = 4$$

und für $B = \{2, 1, 1, 0\}$ gilt

$$W_B = B_{2,1,1,0}^4 = \frac{4!}{2! \cdot 1! \cdot 1! \cdot 0!} = 12$$

und für $C = \{1, 3, 0, 0\}$ gilt

$$W_C = B_{1,3,0,0}^4 = \frac{4!}{1! \cdot 3! \cdot 0! \cdot 0!} = 4$$

Man sieht: Damit die Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration groß wird, sollten die n_j im Nenner möglichst gleichverteilt sein. Ein großes und viele kleine n_j liefern geringe Wahrscheinlichkeiten.

1.2.2 Nützliche Rechenregeln

$$\begin{aligned}\ln a^b &= b \cdot \ln a \\ \ln(a \cdot b) &= \ln a + \ln b \\ \ln \frac{a}{b} &= \ln a - \ln b\end{aligned}$$

Die STIRLING-Näherung ist nützlich, um die Fakultätsfunktion zu umgehen. Sie gilt für große a :

$$\ln(a!) \approx a \cdot \ln a - a$$

(Produkt- und Kettenregel)

(KRONECKER-Delta)

Totales Differential:

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot dx_i$$

1.2.3 Methode der Lagrange-Multiplikation

Es handelt sich um eine Methode zur Bestimmung von Extremwerten einer Funktion, wenn zusätzlich Nebenbedingungen berücksichtigt werden müssen.

Es gibt eine Hauptbedingung

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

und Nebenbedingungen

$$\varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

mit $i = 1, 2, \dots, r$.

Ziel ist es nun, eine Lösung für die Hauptbedingung zu finden, sodass die Nebenbedingungen ebenfalls erfüllt sind.

2014-04-22

Physikalische Chemie für Fortgeschrittene
Statistische Thermodynamik
Prof. Dr. Knut Asmis

1.3 Die Boltzmann-Verteilung

Entscheidend für die Wahrscheinlichkeit, einen makroskopischen Zustand vorzufinden, ist das statistische Gewicht der mikroskopischen Konfiguration ab, die diesem makroskopischen Zustand entspricht.

Wir suchen deshalb diejenige Konfiguration k , die das größte statistische Gewicht w_k besitzt. Unsere Hauptbedingung ist

$$w_k = \frac{N!}{\prod_j n_j!} = \text{maximal} \quad (1)$$

mit der Anzahl N der Moleküle und den Besetzungszahlen n_j . Die Nebenbedingungen sind

$$N = \sum_i n_j \quad (2)$$

$$E = \sum_i \varepsilon_j \cdot n_j \quad (3)$$

Es ist mathematisch einfacher, das Maximum von $\ln w_k$ zu finden, sodass wir Gleichung 1 logarithmieren. Ausgedrückt mit LAGRANGE-Multiplikatoren:

$$F = \ln w_k + \lambda_1 \cdot N + \lambda_2 \cdot E$$

oder nach Lehrbuchkonvention

$$F = \ln W + \alpha \cdot N - \beta \cdot E \quad (4)$$

Das totale Differential ist

$$dF = d \ln W + \alpha \cdot dN - \beta \cdot E \quad (5)$$

Einsetzen von Gleichung (2-11) aus der Folie sowie 2 und 3 liefert

$$0 = \sum_j \frac{\partial \ln W}{\partial n_j} \cdot dn_j + \alpha \sum_i dn_j - \beta \cdot \sum_i \varepsilon_j \cdot dn_j$$

Da alle n_j statistisch unabhängig sind, lässt sich dies zu

$$0 = \left(\sum_j \frac{\partial \ln W}{\partial n_j} + \alpha - \beta \cdot \varepsilon_j \right) \quad (6)$$

umformen. Es sind also alle Gleichungen

$$\frac{d \ln W}{dn_i} + \alpha - \beta \cdot \varepsilon_i = 0 \quad (7)$$

zu lösen. Mit 1 ist

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln \frac{N!}{\prod_j n_j!} \\ &= \ln N! - \ln \prod_j n_j! \\ &= \ln N! - \sum_j \ln n_j! \end{aligned}$$

Mit der STIRLING-Näherung ergibt sich

$$\begin{aligned}
\ln W &\approx N \cdot \ln N - N - \sum_j (n_j \cdot \ln n_j - n_j) \\
&\approx N \cdot \ln N - N - \sum_j (n_j \cdot \ln n_j) + \sum_j n_j \\
&\approx N \cdot \ln N - N - \sum_j (n_j \cdot \ln n_j) + N \\
&\approx N \cdot \ln N - \sum_j (n_j \cdot \ln n_j)
\end{aligned}$$

Die Ableitung ist nun

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = \frac{\partial N \cdot \ln N}{\partial n_i} - \sum \frac{\partial (n_j \cdot \ln n_j)}{\partial n_i} \quad (8)$$

Dabei ist der linke Term in 8

$$\begin{aligned}
\frac{\partial N \cdot \ln N}{\partial n_i} &= \frac{\partial N}{\partial n_i} \cdot \ln N + N \cdot \frac{\partial \ln N}{\partial n_i} \\
&= \frac{\partial N}{\partial n_i} \cdot \ln N + N \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{\partial N}{\partial n_i} \\
&= 1 \cdot \ln N + N \cdot \frac{1}{N} \cdot 1 \\
&= \ln N + 1
\end{aligned}$$

Der rechte Term ist

$$\begin{aligned}
\sum \frac{\partial (n_j \cdot \ln n_j)}{\partial n_i} &= \sum_j \left(\frac{\partial n_i}{\partial n_j} \cdot \ln n_j + \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \cdot n_j \right) \\
&= \sum_j \left(\delta_{ij} \cdot \ln n_j + \frac{1}{n_j} \cdot \delta_{ij} \cdot n_j \right) \\
&= \sum_j \delta_{ij} \cdot \ln n_j + \delta_{ij} \\
&= \ln n_i + 1
\end{aligned}$$

Einsetzen in 8 ergibt

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} &= \ln N + 1 - (\ln n_i + 1) \\
&= \ln N - \ln n_i \\
&= -\ln \frac{n_i}{N}
\end{aligned}$$

Einsetzen in 7 ergibt

$$\begin{aligned}
0 &= -\ln \frac{n_i}{N} + \alpha - \beta \cdot \varepsilon_i \\
\frac{n_i}{N} &= e^{\alpha - \beta \cdot \varepsilon_i} \quad (9)
\end{aligned}$$

Aus 2 ergibt sich α :

$$\begin{aligned} N &= \sum_j n_j \\ &= \sum_j (N \cdot e^{\alpha - \beta \cdot \varepsilon_j}) \\ &= N \cdot e^\alpha \cdot \sum_j e^{-\beta \cdot \varepsilon_j} \\ e^\alpha &= \frac{1}{\sum_j e^{-\beta \cdot \varepsilon_j}} \end{aligned}$$

Einsetzen in 9 gibt

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \cdot \varepsilon_j}}$$

Diese Gleichung ist die BOLTZMANN-Verteilung, die Summe über alle Mikrozustände. Berücksichtigt man entartete Zustände mit

$$w_k = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \cdot \prod_i g_i^{n_i}, \quad (10)$$

so ergibt sich

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_i}}{\sum_j g_j \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_j}}$$

β kann aus der kinetischen Gastheorie bestimmt werden. Es ergibt sich

$$\beta = \frac{1}{k \cdot T} \quad (11)$$

Allgemein ergibt sich damit

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{k \cdot T}}}{\sum_j g_j \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j}{k \cdot T}}} \quad (12)$$

Dabei ist p_i die Wahrscheinlichkeit, einen Mikrozustand mit der Energie ε_i anzutreffen.

Das Modell beruht darauf, dass es viele Anordnungen mit derselben *a priori*-Wahrscheinlichkeit gibt, in der Praxis jedoch Konfigurationen gemessen werden und der tatsächliche Messwert einer Messung bei großen System sehr nahe am Wert mit höchster Wahrscheinlichkeit (Anordnungen pro Konfiguration) liegt.

1.4 Die molekulare Zustandssumme

Der Nenner in Gleichung 12 wird als Zustandssumme q bezeichnet

$$q = \sum_j g_j \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_j} \quad (13)$$

1.4.1 Interpretation der Zustandssumme

Die Zustandssumme ist die Summe aller statistischen Gewichte.

Nützlich für das Verständnis einer Größe ist die Betrachtung von Extremwerten bei bestimmten Randbedingungen. Für die Zustandssumme gilt beispielsweise

$$\lim_{T \rightarrow 0} q = g_0$$
$$\lim_{T \rightarrow \infty} q = \infty$$

Aus diesen Betrachtungen ist zu erkennen, dass die Zustandssumme ein Maß für die Anzahl von Zuständen j darstellt, die für ein Molekül bei einer gegebenen Temperatur thermisch erreichbar sind. Wichtig ist, dass thermisch auch für unendlich hohe Temperatur maximal Gleichbesetzung aller Zustände erreicht wird. Zu Besetzungsinversion kommt es nicht!

Die Zustandssumme steigt mit der Temperatur und nimmt ab, wenn die Abstände der Energieniveaus $\Delta\varepsilon$ größer werden.

1.4.2 Zustandssumme für Molekülschwingungen

Wir betrachten den Fall eines zweiatomigen Moleküls (harmonischer Oszillator) mit einem Schwingungsfreiheitsgrad. Die Energieniveaus sind gegeben durch

$$\varepsilon_j = \varepsilon_v - \varepsilon_0$$
$$= j \cdot \Delta\varepsilon$$
$$\Delta\varepsilon = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

Es ist die Zustandssumme

$$q_{vib} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta \cdot \varepsilon_j}$$
$$= 1 + e^{-\beta \cdot \Delta\varepsilon} + (e^{-\beta \cdot \Delta\varepsilon})^2 + \dots$$

Dies ist eine geometrische Reihe, für die gilt:

$$q_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \cdot \Delta\varepsilon}} \quad (14)$$

Gleichung 14 gibt die Schwingungszustandssumme eines zweiatomigen Moleküls.

1.4.3 Zustandssumme der Translation

Teilchen mit einer Masse m im dreidimensionalen Würfel der Kantenlänge L haben Energieniveaus

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m \cdot L^2} \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

mit den Quantenzahlen n_x, n_y, n_z aus $1, 2, \dots$

Es ergibt sich

$$\begin{aligned}
 q_{trans} &= \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \cdot \varepsilon_{n_x, n_y, n_z}} \\
 &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \cdot \varepsilon_{n_x, n_y, n_z}} \\
 &= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta \cdot h^2}{8m \cdot L^2} \cdot n_x^2} \cdot \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta \cdot h^2}{8m \cdot L^2} \cdot n_y^2} \cdot \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta \cdot h^2}{8m \cdot L^2} \cdot n_z^2} \\
 &= \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta \cdot h^2}{8m \cdot L^2} \cdot n^2} \right)^3 \\
 &\approx \left(\int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta \cdot h^2}{8m \cdot L^2} \cdot n^2} dn \right)^3
 \end{aligned}$$

Dieses Integral ist

$$\begin{aligned}
 q_{trans} &= \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot L^2}{\beta \cdot h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \\
 &= \left(\frac{2\pi \cdot m}{\beta \cdot h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot L^3 \\
 &= \left(\frac{2\pi \cdot m}{\beta \cdot h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \\
 &= \frac{V}{\Lambda^3} \tag{15}
 \end{aligned}$$

mit der charakteristischen Länge

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

2014-04-29
 Physikalische Chemie für Fortgeschrittene
 Statistische Thermodynamik
 Prof. Dr. Knut Asmis

Hinweis zur mikroskopischen Interpretation von Arbeit und Wärme

Wird einem System Wärme zugeführt, wird die Wahrscheinlichkeit, höhere Niveaus zu bevölkern, größer; es kommt zu einer Veränderung der Besetzungszahlen, nicht jedoch zu einer Veränderung der Niveaus selbst. Wird an einem System Arbeit verrichtet, so wird der Abstand der Zustände vergrößert, also die Lage der Niveaus angehoben.

1.4.4 Zustandssumme der Rotation

Wir betrachten auch hier ein zweiatomiges Molekül und nehmen an, dass es sich um einen starren Rotor handelt (keine Abhängigkeit der Bindungslänge von der

Rotation). Die Energieniveaus sind gegeben durch

$$\varepsilon_j = B \cdot J \cdot (J + 1)$$

mit der Rotationskonstante

$$B = \frac{\hbar^2}{2I},$$

der Rotationsquantenzahl J und dem Trägheitsmoment I des Moleküls.

In der Spektroskopie wird statt ε_j gern $\tilde{\varepsilon}_j$ verwendet. Die Umrechnung erfolgt über

$$B = h \cdot c \cdot \tilde{B}$$

Rotationszustände weisen Entartung auf. Der Grad der Entartung ist über

$$g_j = 2J + 1$$

gegeben.

Die Zustandssumme der Rotation ist damit

$$q_{rot} = \sum_0^{\infty} (2J + 1) \cdot e^{-\beta \cdot B \cdot J \cdot (J+1)} \quad (16)$$

Um den Ausdruck zu vereinfachen, wird die **charakteristische Rotations-temperatur** Θ_{rot} eingeführt:

$$\begin{aligned} \Theta_{rot} &= \frac{B}{k} \\ &= \frac{h \cdot c \cdot \tilde{B}}{k} \end{aligned} \quad (17)$$

Damit folgt aus 16

$$q_{rot} = \sum_0^{\infty} (2J + 1) \cdot e^{-\frac{\Theta_{rot}}{T} \cdot J \cdot (J+1)}$$

Ist die $T \gg \Theta_{rot}$, was in der Regel der Fall ist, da Θ_{rot} im Bereich weniger Kelvin liegt, ist die Approximation durch das Integral möglich:

$$q_{rot} \approx \int_0^{\infty} (2J + 1) \cdot e^{-\frac{\Theta_{rot}}{T} \cdot J \cdot (J+1)} dJ$$

Substitution

$$\begin{aligned} x &= J \cdot (J + 1) \\ \frac{dx}{dJ} &= 2J + 1 \end{aligned}$$

liefert

$$\begin{aligned} q_{rot} &\approx \int_0^{\infty} e^{-\frac{\Theta_{rot}}{T} \cdot x} dx \\ &= \frac{T}{\Theta_{rot}} \end{aligned}$$

Allgemeiner gilt für die Rotationszustandssumme

$$q_{rot} = \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}} \quad (18)$$

mit der Symmetriezahl σ , die als Summe der Rotationssymmetrioperationen und der Identitätsoperation gegeben ist (etwa $\sigma = 1$ für CO, $\sigma = 2$ für H₂, $\sigma = 3$ für NH₃)

1.4.5 Zustandssumme für elektronische Anregung

Hier gibt es keine systematische Formel (außer für das H-Atom). In der Regel können jedoch die angeregten Zustände vernachlässigt werden, da sie thermisch praktisch nicht populiert werden. Es gilt näherungsweise für die **elektronische Zustandssumme**:

$$q_{el} = g_0$$

Typischerweise ist $g_0 = 1$, bei Tripletgrundzuständen ist aber $g_0 = 3 \dots$

1.4.6 Die molekulare Zustandssumme

Es gilt für die molekulare Zustandssumme eines einzigen Moleküls

$$\begin{aligned} \varepsilon_{tot} &= \sum_m \varepsilon_m \\ q_{tot} &= \prod_m q_m \end{aligned}$$

mit der Gesamtzahl aller Freiheitsgrade m :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{tot} &= \varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{el} \\ q_{tot} &= q_{trans} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib} \cdot q_{el} \end{aligned} \quad (19)$$

19 beschreibt die **molekulare Zustandssumme**.

Aus dem Beispiel (Folien) ist zu erkennen, dass Translationsniveaus in der Regel stark angeregt sind, Rotation mit abzählbar vielen Zuständen angeregt ist und Schwingungen wie elektronische Anregungen in der Regel kaum angeregt sind.

1.5 Thermodynamische Eigenschaften

1.5.1 Innere Energie

Nach Gleichung 3 ist die Gesamtenergie (ohne Nullpunktenergie)

$$E(T) = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i \quad (20)$$

Die wahrscheinlichste Konfiguration ist nach 10

$$n_i = \frac{N}{q} \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_i} \quad (21)$$

mit

$$q = \sum_j e^{-\beta \cdot \varepsilon_j}$$

Es gilt

$$\frac{d}{d\beta} e^{-\beta \cdot \varepsilon_i} = -\varepsilon_i \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_i} \quad (22)$$

Damit folgt aus 20 und 21

$$\begin{aligned} E(T) &= \frac{N}{q} \cdot \sum_i \varepsilon_i \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_i} \\ &= -\frac{N}{q} \cdot \sum_i \frac{d}{d\beta} e^{-\beta \cdot \varepsilon_i} \\ &= -\frac{N}{q} \cdot \frac{d}{d\beta} \sum_i e^{-\beta \cdot \varepsilon_i} \\ &= -\frac{N}{q} \cdot \frac{dq}{d\beta} \end{aligned} \quad (23)$$

Gleichung 23 beschreibt die **Gesamtenergie als Funktion von q** .

Es ergibt sich die innere Energie U

$$\begin{aligned} U(T) &= U(0) + E(T) \\ &= U(0) - \frac{N}{q} \cdot \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V \end{aligned}$$

mit der inneren Energie $U(T)$ bei einer Temperatur und der inneren Energie $U(0)$ am absoluten Nullpunkt (Nullpunktsenergie). Dies ist äquivalent zu

$$U(T) = U(0) - N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V \quad (24)$$

Gleichung 24 ist ein Ausdruck für die innere Energie bei einer gegebenen Temperatur, mit $\beta = \frac{1}{k \cdot T}$

1.5.2 Statistische Definition der Entropie

Es gilt die Fundamentalgleichung

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \quad (25)$$

Bei konstantem Volumen gilt damit

$$dS = \frac{dU}{T}$$

und wegen 20

$$\begin{aligned} U(T) &= U(0) + \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i \\ dU &= dU(0) + \sum_i n_i \cdot d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i \cdot dn_i \end{aligned}$$

Die Nullpunktenergie ändert sich natürlich nicht und eine Änderung der Energieniveaus ist auch nicht möglich, da wir das Volumen als konstant annehmen, sodass

$$dU = \sum_i \varepsilon_i \cdot dn_i$$

Mit 25 und 11 gilt

$$dS = k \cdot \sum_i \beta \cdot \varepsilon_i \cdot dn_i$$

Auf 7 wissen wir, dass

$$\beta \cdot \varepsilon_i = \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha$$

Damit ist

$$dS = k \cdot \sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \cdot dn_i + k \cdot \alpha \cdot \sum_i dn_i$$

Da sich die Anzahl der Teilchen nicht ändert, muss die rechte Summe verschwinden.

$$\begin{aligned} dS &= k \cdot d \ln W \\ S &= k \cdot \ln W \end{aligned} \tag{26}$$

Gleichung 26 ist die **Boltzmann-Gleichung für die Entropie**.

Die Entropie lässt sich auch mithilfe der Zustandssumme definieren:

$$S(T) = \frac{U(T) - U(0)}{T} + k \cdot N \cdot \ln q$$

1.5.3 Die kanonische Zustandssumme

Die molekulare Zustandssumme bezieht sich auf einzelne Teilchen, die kanonische Zustandssumme bezieht sich auf System miteinander wechselwirkender Teilchen. Die kanonische Zustandssumme ist damit eine Verallgemeinerung der molekularen Zustandssumme und geht bei Vernachlässigung der intermolekularen Wechselwirkungen in diese über.

Ein Ensemble (eine Gesamtheit) bezeichnet eine Menge von gleichzeitig präparierten Systemen von Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht. Man unterscheidet

- das **mikrokanonische Ensemble** (abgeschlossenes System: N, V, E konstant)
- das **kanonische Ensemble** (geschlossenes System: N, V, T konstant)
- das **großkanonische Ensemble** (offenes System: μ, V, T konstant)

mit der Teilchenanzahl N , dem Volumen V , der Energie E , der Temperatur T und dem chemischen Potential μ .

Für **innere Energie** und **Entropie** eines Systems N wechselwirkender Teilchen erhält man mithilfe der **kanonischen Zustandssumme** Q folgende Ausdrücke

$$U(T) = U(0) - \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_V \quad (27)$$

$$S(T) = \frac{U(T) - U(0)}{T} + k \cdot \ln Q \quad (28)$$

Für unabhängige Moleküle gilt

- N unterscheidbare Teilchen

$$Q_{tot} = q_{tot}^N \quad (29)$$

- N nicht unterscheidbare Teilchen

$$Q_{tot} = \frac{1}{N!} \cdot q_{tot}^N \quad (30)$$

1.5.4 Freie Energie, Druck und freie Enthalpie

Die freie Energie (HELMHOLTZ-Energie) ist

$$A = U - T \cdot S \quad (31)$$

mit 28 ergibt sich

$$\begin{aligned} A - A(0) &= U - U(0) - T \cdot S \\ &= E - T \cdot \left(\frac{E}{T} + k \cdot \ln Q \right) \\ &= -k \cdot T \cdot \ln Q \end{aligned} \quad (32)$$

Dies ist die **freie Energie** in Abhängigkeit von der kanonischen Zustandssumme.

2014-05-06
Physikalische Chemie für Fortgeschrittene
Statistische Thermodynamik
Prof. Dr. Knut Asmis

Für den Druck gilt

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} \\ &= k \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \end{aligned} \quad (33)$$

Für die freie Enthalpie (GIBBS-Energie) gilt

$$\begin{aligned} G &= H - T \cdot S \\ &= U + p \cdot V - T \cdot S \\ &= A + p \cdot V \end{aligned}$$

Es ergibt sich

$$G - G(0) = -k \cdot T \cdot \ln Q + k \cdot T \cdot V \cdot \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (34)$$

und unter Standardbedingungen für eine Reaktion im Gleichgewicht

$$\Delta_r G^\ominus = -R \cdot T \cdot \ln K_p^\ominus \quad (35)$$

Für die freie Enthalpie ein ideales Gas ergibt sich

$$G - G(0) = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{q}{N} \quad (36)$$

$$G_m - G_m(0) = -R \cdot T \cdot \ln \frac{q_m}{N_A} \quad (37)$$

mit der molaren freien Enthalpie G_m , der molaren Zustandssumme q_m und der AVOGADRO-Konstante N_A .

1.5.5 Mittlere Energien

Nach 20 ist

$$E(T) = \sum_i n_i \cdot \varepsilon_i$$

Gesucht ist der Mittelwert

$$= \frac{E(T)}{N}$$

pro Freiheitsgrad M (Translation, Rotation, Schwingung und elektronischer Zustand). Es ist nach 23

$$\begin{aligned} E(T) &= -\frac{N}{q_m} \cdot \left(\frac{\partial q_m}{\partial \beta} \right)_V \\ &= -\frac{1}{q_m} \cdot \left(\frac{\partial q_m}{\partial \beta} \right)_V \end{aligned} \quad (38)$$

Translation

Für die Translation ist nach ??

$$q_{trans} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

mit

$$\begin{aligned} \Lambda &= h \cdot \sqrt{\frac{\beta}{2\pi \cdot m}} \\ \Lambda &= c \cdot \sqrt{\beta} \end{aligned}$$

Damit ist nach 38

$$\begin{aligned}
 \langle \varepsilon_{trans} \rangle &= -\frac{\Lambda^3}{V} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{V}{\Lambda^3} \right) \\
 &= -\Lambda^3 \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{c^3 \cdot \beta^{\frac{3}{2}}} \right) \\
 &= -\frac{\Lambda^3}{c^3} \cdot \left(\frac{\partial \beta^{-\frac{3}{2}}}{\partial \beta} \right) \\
 &= -\frac{\Lambda^3}{c^3} \cdot \left(-\frac{3}{2} \cdot \beta^{-\frac{5}{2}} \right) \\
 &= -\frac{\Lambda^3}{c^3 \cdot \beta^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(-\frac{3}{2} \cdot \beta \right) \\
 &= \frac{3}{2} \cdot k \cdot T
 \end{aligned} \tag{39}$$

Gleichung 39 gibt die **mittlere Translationsenergie**, pro Freiheitsgrad der Translation $\frac{k \cdot T}{2}$.

Rotationsenergie

Ohne Herleitung gilt für lineare Moleküle

$$\langle \varepsilon_{rot} \rangle = k \cdot T$$

und für nicht-lineare Moleküle

$$\langle \varepsilon_{rot} \rangle = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

Auch hier ist die Energie pro Freiheitsgrad der Rotation $\frac{k \cdot T}{2}$.

Dies gilt allerdings nur, wenn die Gleichung

$$q_{rot} = \frac{T}{\sigma \cdot \theta_{rot}}$$

erfüllt ist, also T ausreichend groß ist.

Schwingungsenergie

Die Herleitung ist analog. Es gilt für ein zweiatomiges Molekül

$$\langle \varepsilon_{vib} \rangle = k \cdot T,$$

für ein lineares Molekül

$$\langle \varepsilon_{vib} \rangle = (3 \cdot N - 5)k \cdot T$$

und für ein lineares Molekül

$$\langle \varepsilon_{vib} \rangle = (3 \cdot N - 6)k \cdot T$$

Die Energie pro Freiheitsgrad ist hier allerdings $k \cdot T$. Es muss jedoch T größer als die charakteristische Schwingungstemperatur θ_{rot} sein, was in der Regel erst bei sehr hohen Temperaturen gilt.

1.6 Wärmekapazität

Es ist

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (40)$$

Man kann zeigen, dass

$$C_V^M = -N \cdot k \cdot \beta^2 \cdot \left(\frac{\partial \langle \varepsilon_M \rangle}{\partial \beta} \right)_V$$

$$C_V^{trans} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot N$$

$$C_{V,m}^{trans} = \frac{3}{2} \cdot R \quad (41)$$

und für ein lineares Molekül

$$C_{V,m}^{rot} = R \quad (42)$$

$$C_{V,m}^{vib} = (3N - 5) \cdot R \quad (43)$$

beziehungsweise für ein nicht lineares Molekül

$$C_{V,m}^{rot} = \frac{3}{2} R \quad (44)$$

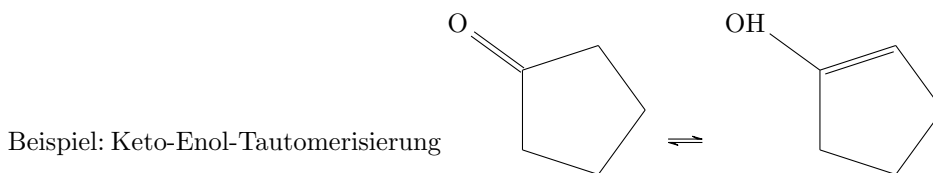
$$C_{V,m}^{vib} = (3N - 6) \cdot R$$

Damit ergibt sich in Summe

$$C_{V,m} = \frac{1}{2} \cdot (3 + \nu_{rot}^* + 2\nu_{vib}^*) \cdot R \quad (45)$$

Das * bezieht sich auf die aktiven Freiheitsgrade. Aktiv sind Freiheitsgrade, wenn die Temperatur (sehr viel) größer ist als die charakteristische Freiheitsgradtemperatur.

1.7 Gleichgewichtskonstanten



Cyclopentanon

Cyclopentenol

Während die Keto-Form energetisch günstiger ist, ist die Enol-Form aufgrund ihres zusätzlichen Rotationsfreiheitsgrades in der OH-Gruppe begünstigt.

Die Frage ist nun, ob

$$N_A = \sum n_i^{(A)} \stackrel{?}{=} N_B = \sum n_i^{(B)}$$

gilt.

Es gibt also zwei Triebkräfte:

- Bestreben nach tieferer Energie, da nur eine begrenzte Menge an Energie zur Verfügung steht und alle Teilchen entsprechend gleich wenig Energie erhalten.
- Bestreben nach höherer Entropie (Zustandsdichte größer, Besetzung wahrscheinlicher)

1.7.1 Die Gleichgewichtskonstante K_N

Die Gleichgewichtskonstante K_N für das Gleichgewicht

2005/06/28ver : 1.3subfigpa

ist

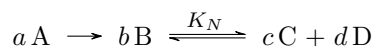
$$K_N = \frac{N_B}{N_A} \quad (46)$$

Es gilt für die Gesamtzahl der Teilchen N und die Anzahl der einzelnen Spezies

$$\begin{aligned} N &= N_A + N_B \\ N_A &= \sum_i n_i^{(A)} \\ &= \frac{N}{q} \cdot \sum_i e^{-\beta \cdot \varepsilon_i^{(A)}} \\ &= \frac{N}{q} \cdot q_A N_B &= \sum_j n_j^{(B)} \\ &= \frac{N}{q} \cdot \sum_j e^{-\beta \cdot \varepsilon_j^{tot, (B)}} \\ &= \frac{N}{q} \cdot \sum_j e^{-\beta \cdot (\varepsilon_j^{(B)} + \Delta E)} \\ &= \frac{N}{q} \cdot q_B \cdot \varepsilon^{-\beta \cdot \Delta E} \end{aligned}$$

Damit ist

Im allgemeinen Fall gilt für eine Reaktion



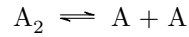
die Gleichung

$$\begin{aligned} K_N &= \frac{N_C^c + N_D^d}{N_A^a + N_B^b} \\ &= \frac{q_C^c + q_D^d}{q_A^a + q_B^b} \cdot \varepsilon^{-\beta \cdot \Delta E} \end{aligned} \quad (47)$$

Die einzige Schwierigkeit besteht darin, die Zustandssummen zu bestimmen. Diese werden in der Regel näherungsweise bestimmt, wobei die Näherungen manchmal nicht gut sind.

1.8 Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls

Wir betrachten die Gasphasenreaktion



Es ist nach 47

$$K_N = \frac{q_A^2}{q_{\text{A}_2}} \cdot e^{-\beta \cdot \Delta E}$$

Dabei ist ΔE die Dissoziationsenergie des Moleküls. Dies lässt sich auch ausdrücken mit den Partialdrücken. Es gilt

$$K_p = K_N \cdot \frac{k \cdot T}{V} \quad (48)$$

Um die Einheit loszuwerden, werden alle Drücke durch den Standarddruck $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ geteilt. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \frac{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{A}_2}}{p^\ominus}\right)} \\ &= K_p \cdot \frac{1}{p^\ominus} \end{aligned} \quad (49)$$

- Begriff der Zustandssumme und ihre Bedeutung für den Zusammenhang zwischen mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften.
- Tiefere Energie ist bevorzugt dadurch, dass die wahrscheinlichste Konfiguration eine Gleichverteilung der Energie bedeutet. Entsprechend bekommt jedes Teilchen wenig Energie.
- Hohe Entropie ist dadurch bevorzugt, dass Zustände hoher Entropie hohe Zustandsdichten haben und dadurch statistisch begünstigt sind.
- Die Zustandssumme sagt aus, ob angeregte Zustände besetzt werden oder nicht (1). Andere thermodynamische Größen stecken in der Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme.
- Temperatur auf molekularer Ebene hat keinen Sinn. Temperatur bezieht sich immer auf ein Ensemble. Sie ist auch nur dann sinnvoll anwendbar, wenn ein Zustand als thermodynamisches Gleichgewicht beschrieben werden kann.

2014-05-13
Physikalische Chemie für Fortgeschrittene
Biophysikalische Chemie
Dr. T. Häupl (Vertretung für Prof. Bernd Abel)

2 Biophysikalische Chemie

2.0 Einführung

2.0.1 Literatur

- Alan Cooper, Biophysical Chemistry, RSC Publishing 2011
- Berndt Nölting, Methodes in Modern Biophysics, Springer
- Philip Nelson, Biological Physics, Freeman & Company
- James Allen, Biophysical Chemistry, Wiley-Blackwell

2.0.2 Biomoleküle

Bekannte Biomoleküle sind Zucker (Kohlenhydrate), Fette, Eiweiße und DNA (Nucleinsäuren). Diese sind im Bereich von 1-10 μm . Lichtmikroskope (Auflösung bis etwa 200 nm) können in diesen Bereich nicht vordringen (Elektronen- und Rasterkraftmikroskopie möglich).

Zucker	Fette	Eiweiße	DNA
Kohlenhydrate	Lipide	Proteine	
Monosaccharide	Fettsäuren	L- α -Aminosäure	Basen/Nucleotide
glycosidische Bindung	Esterbindungen	Peptid/Amid-Bindung	Phosphorsäureester
Polysaccharide	Triacylglyceride	Polypeptide	DNA-Einzelstrang

