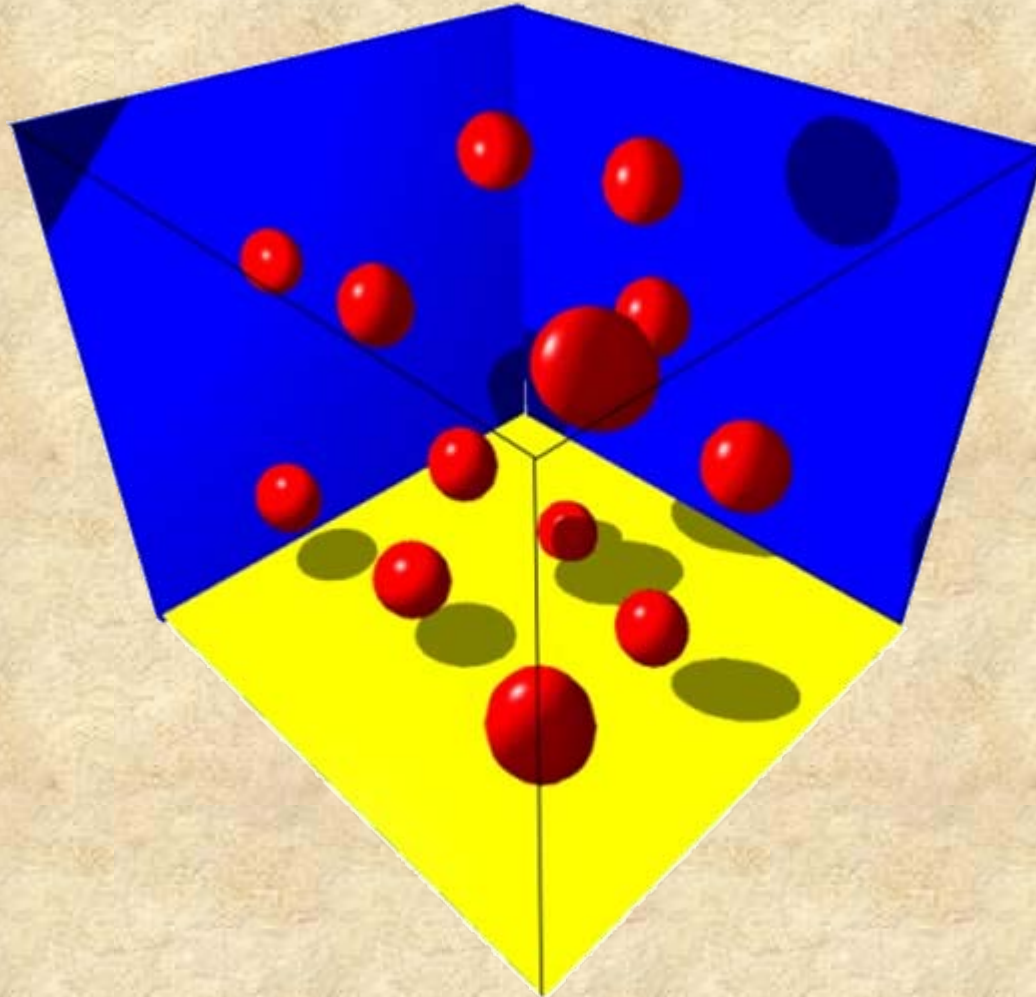


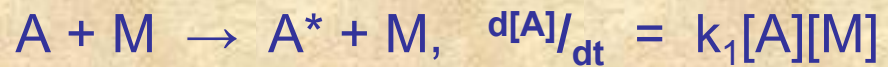
PC IV - Reaktionsdynamik

Kapitel 5



Statistische Thermodynamik

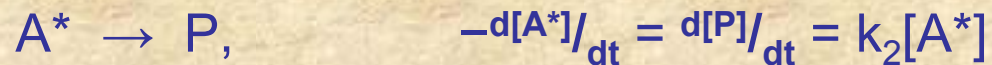
Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus



Anregung von A durch Stoß



Energieverlust durch Stoß



Zerfall von A zum Produkt P

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{(k_1k_2[A][M])}{(k_2+k_{-1}[M])}$$

für kleines k_2

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{(k_1k_2[A][M])}{(k_{-1}[M])} = \left\{ \frac{(k_1k_2)}{(k_{-1})} \right\} [A]$$

für $k_{-1}[A^*][M] \gg k_2[A^*]$

Reaktion 1.Ordnung

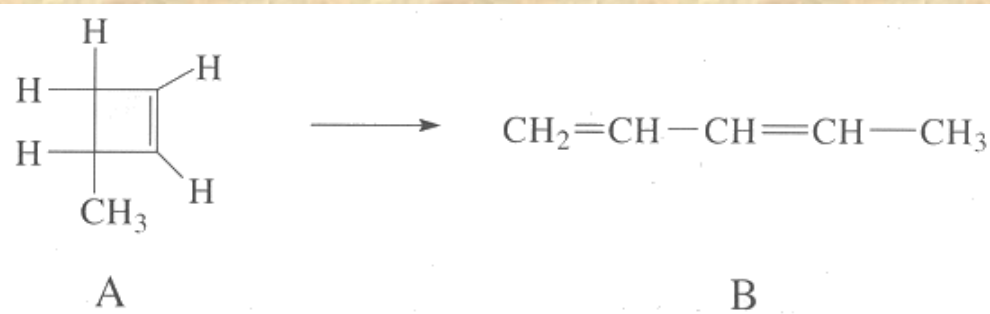
$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{(k_1k_2[A][M])}{k_2} = k_1[A][M]$$

für kleine Konzentration M

Reaktion 2.Ordnung

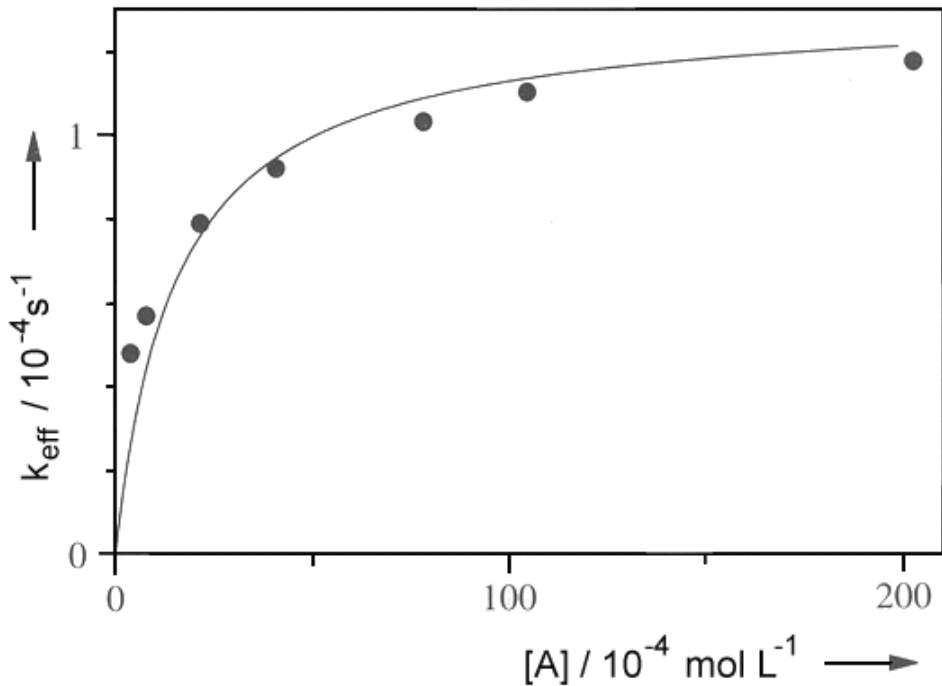
Experiment zu Lindemann-Hinshelwood

Isomerisierung von 3-Methyl-Cyclobutan in 2-Methyl-Butadien



$$\frac{d[P]}{dt} = k_{\text{eff}}[A]$$

$$k_{\text{eff}} = \frac{(k_1 k_2 [M])}{(k_2 + k_{-1} [M])}$$



Experimentelle Daten für die Isomerisierung von 3-Methyl-Cyclobutan (volle Kreise) und deren Vorhersage nach Lindemann-Hinshelwood (Kurve).

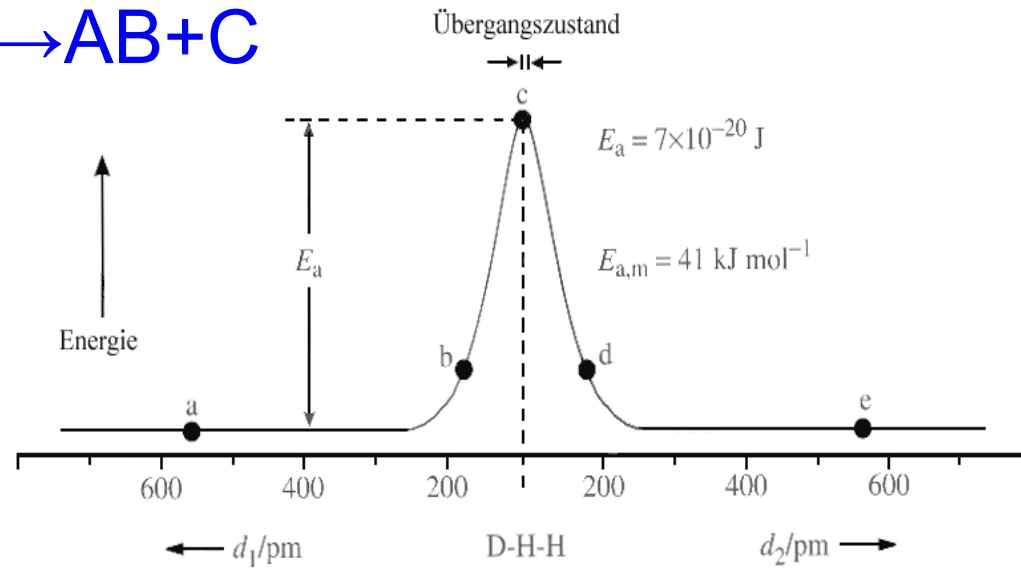
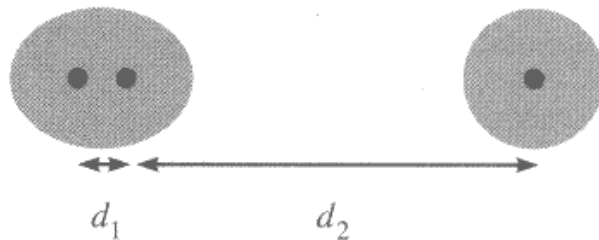
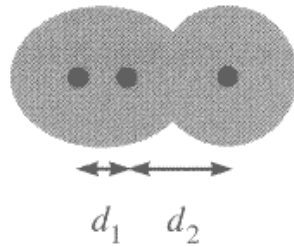
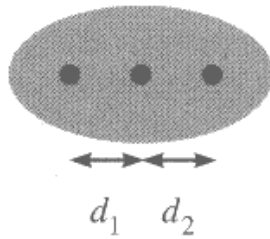
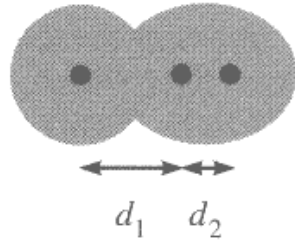
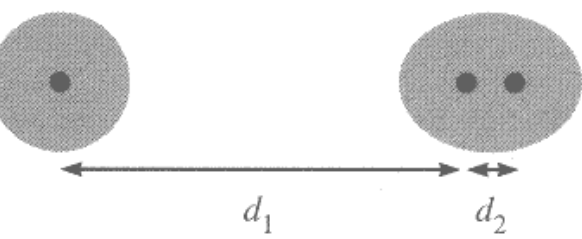
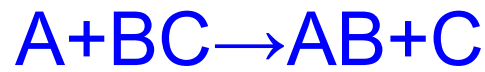
Werte: $k_1 k_2 / k_{-1} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$, $k_1 = 0,084 \text{ Mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Grenzen von Lindemann-Hinshelwood

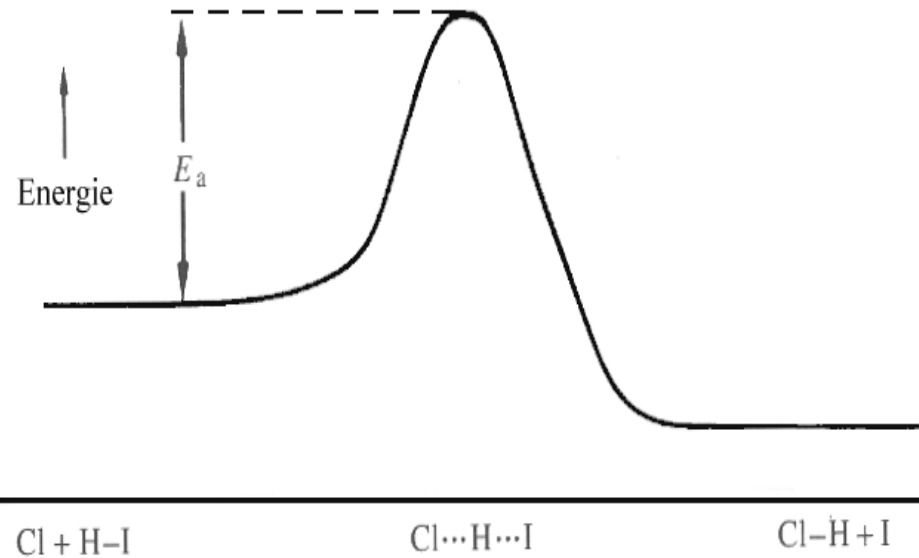
- Der Lindemann-Hinshelwood Mechanismus berücksichtigt nicht, dass bei den meisten Reaktionen eine *ganz bestimmte* Anregung notwendig ist, damit die Reaktion ablaufen kann.
- Wir müssen unterscheiden zwischen einem *angeregten* Molekül A^* (Anregungsenergie ist über viele Freiheitsgrade verteilt) und einem *aktivierten Zustand* A^\ddagger (Anregungsenergie im „richtigen“ Freiheitsgrad zum Ablauf der Reaktion)



- Nach der *Rice-Ramsperger-Kassel-Theorie (RRK-Theorie)* hängen die Zahlenwerte dieser Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Anzahl und den Frequenzen der zugänglichen Schwingungsfreiheitsgrade zusammen. Die weiterentwickelte RRKM-Theorie (M steht für Markus) berücksichtigt auch die Rotation der Moleküle.



Energien bei der Reaktion $D + H_2 \rightarrow HD + H$.



Energiediagramm für die Reaktion $Cl + HI \rightarrow HCl + I$

Eyring-Gleichung



Gleichgewicht zwischen Edukten A, B und dem aktivierten Komplex AB[#]

$$K^\# = c_0 [AB^\#] / [A][B]$$

c_0 ist Standardkonzentration 1 mol/l für dimensionsloses $K^\#$

$$d[P]/dt = k^\# [AB^\#] = (k^\# K^\# / c_0) [A][B] = k_r [A][B]$$

für Gase: $p_0 = c_0 RT$, $k_r = (RT/p_0) k^\# K^\#$

$$k^\# = 1/\tau = mv^2/h = kT/h$$

Ergebnis der Quantenmechanik mit τ , Lebensdauer des aktivierten Komplexes

$$k_r = \frac{kT}{hc_0} K^\#$$

Gleichgewichtskonstante $K^\#$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\# = \Delta_r H^\# - T\Delta_r S^\# = -RT \ln K^\#$$

Aus Thermodynamik bekannt

Ersetzen von K , $\Delta_r H^\circ$ und $\Delta_r S^\circ$ durch die entsprechenden Größen des aktivierten Komplexes, Gleichgewichtskonstante $K^\#$, Aktivierungsenthalpie $\Delta_r H^\#$ und Aktivierungsentropie $\Delta_r S^\#$:

$$K^\# = \exp(\Delta_r S^\# / R) \cdot \exp(-\Delta_r H^\# / RT)$$

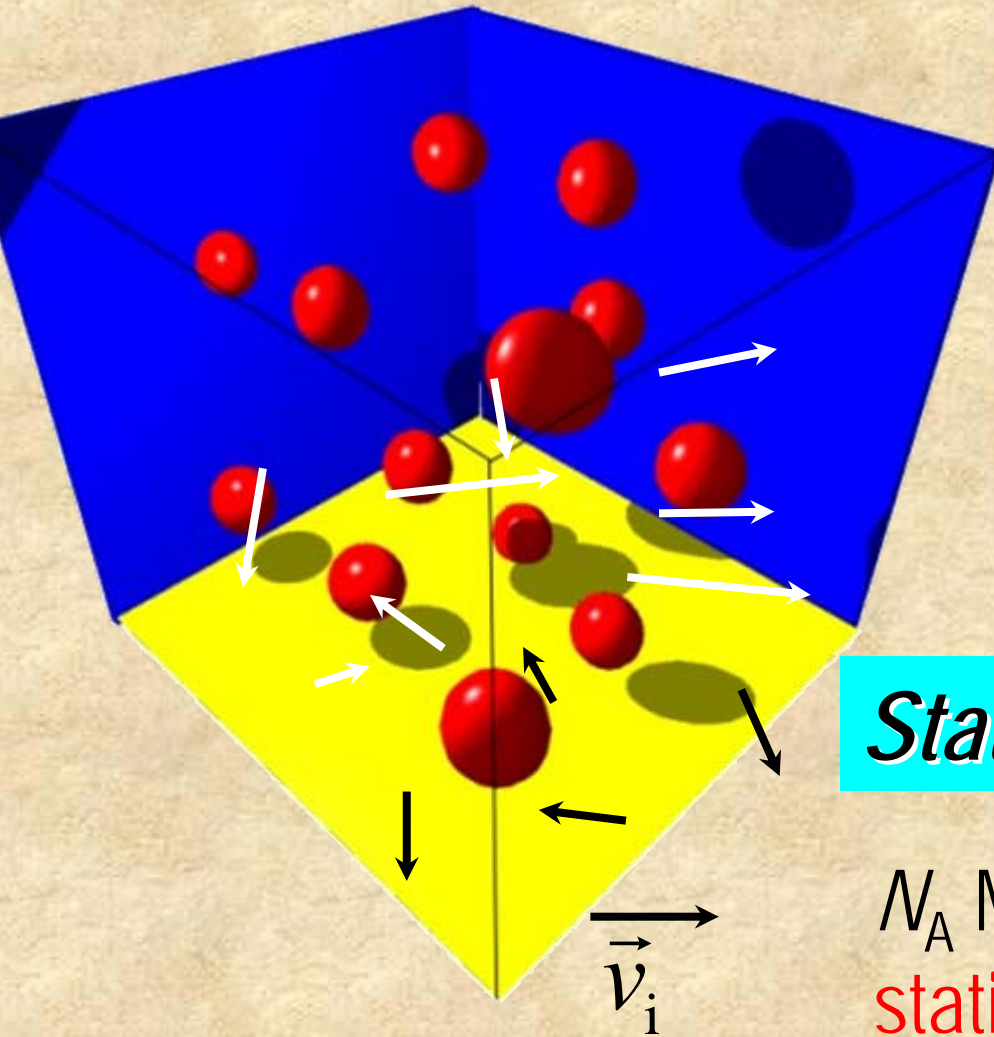
und damit für die Geschwindigkeitskonstante

$$k_r = A_r \cdot e^{-\Delta_r H^\# / RT} \quad \text{mit} \quad A_r = \left(\frac{kT}{hc_0} \right) e^{\Delta_r S^\# / R}$$

(quasi Arrhenius)

Die Größen $\Delta_r H^\#$ und $\Delta_r S^\#$ stehen in Beziehung zur Verteilung der Energieniveaus des Spezies A, B und $AB^\#$, die über das Boltzmannsche Verteilungsgesetz bestimmt werden können. Diesen schönen Ausflug in die phantastische Welt der Statistik wollen wir nun unternehmen.

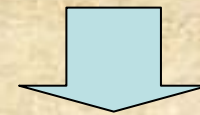
Das Problem



$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\vec{\nabla} V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

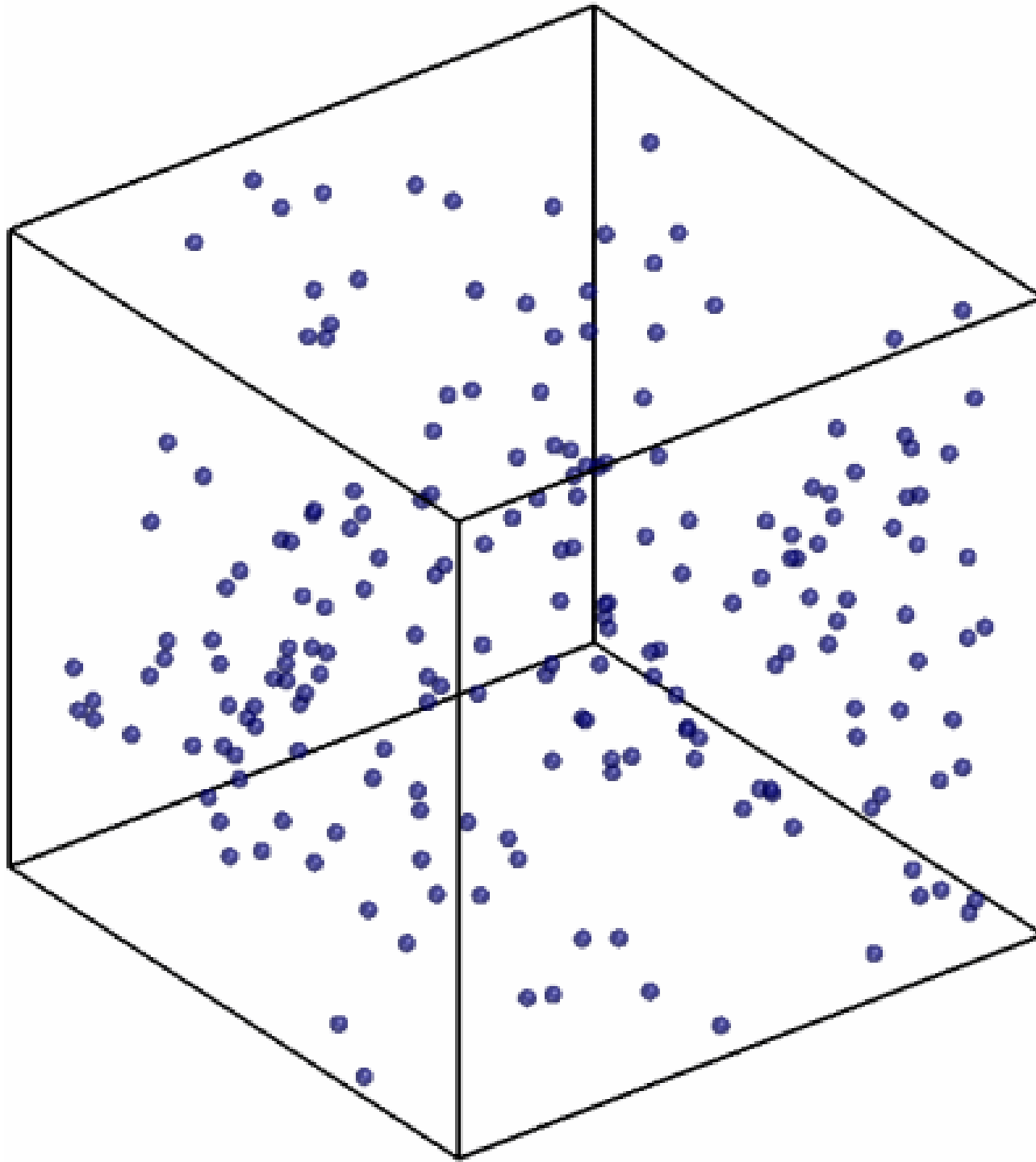
$$i = 1, \dots, N$$

$$N \approx N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$$



Statistische Beschreibung!!

N_A Moleküle führen
statistisch unabhängige
Bewegungen aus.



Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Geschwindigkeitsverteilung in einer Dimension

$$f(\mathbf{v}_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

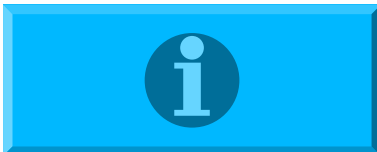
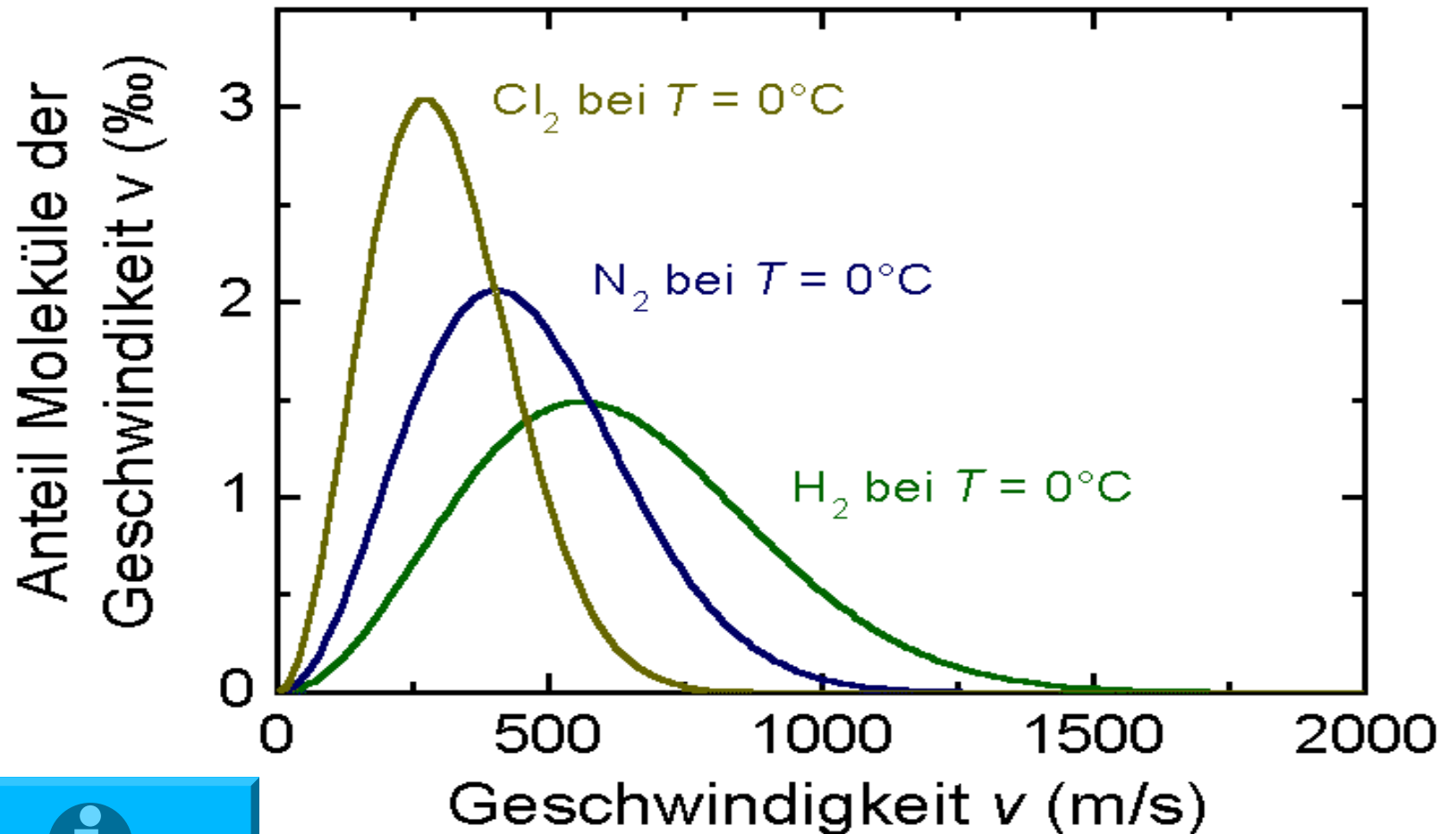
Für den dreidimensionalen Fall gibt $F(v)dv$ die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen im Geschwindigkeitsintervall $[v, v+dv]$ anzutreffen:

$$F(v)dv = f(v_x)f(v_y)f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad dv_x dv_y dv_z \rightarrow 4\pi v^2 dv$$

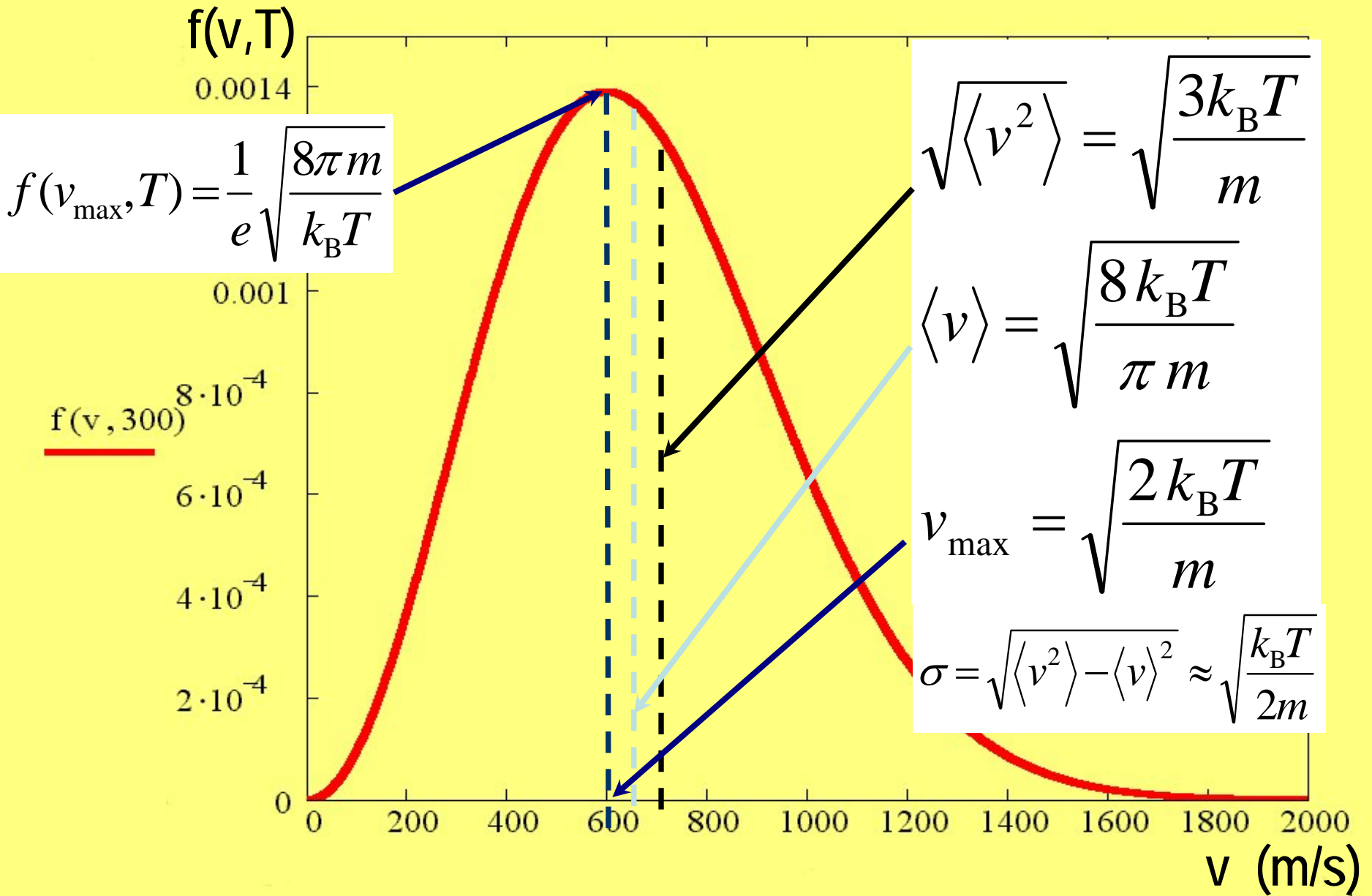
Geschwindigkeitsverteilung in drei Dimensionen

$$F(\mathbf{v}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

Darstellung der Maxwell-Verteilungsfunktion



Unterschiedliche Geschwindigkeiten



Geschwindigkeiten

wahrscheinlichste Geschwindigkeit
Maximum von $F(v)$:

$$v_m = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$$

mittlere Geschwindigkeit:

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

quadratisch gemittelte Geschwindigkeit:

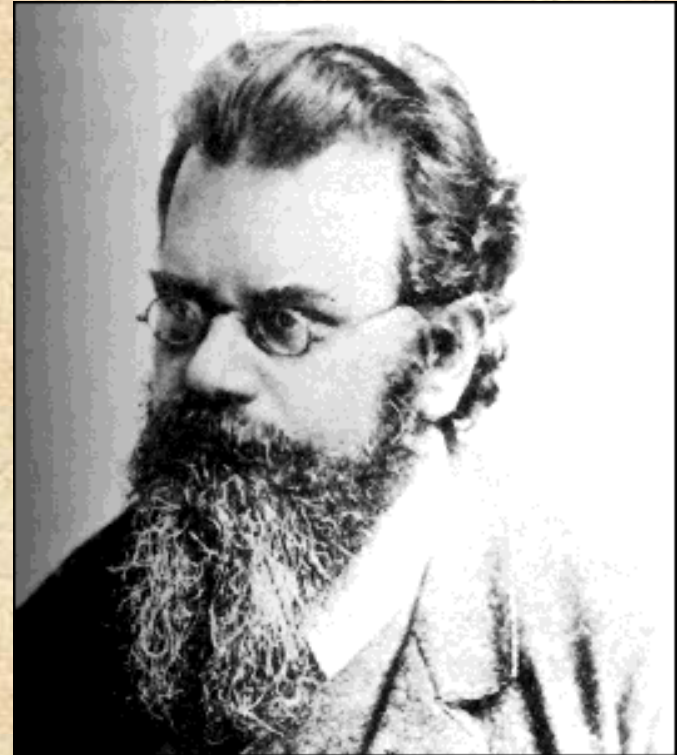
$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$$

Geschwindigkeiten (25°C) / ms ⁻¹			
Teilchenart	v_m	$\langle v \rangle$	$\langle v^2 \rangle^{1/2}$
He	1113	1256	1363
N ₂	421	475	516
CO ₂	336	379	411
C ₆ H ₆	252	284	308



James Clerk Maxwell

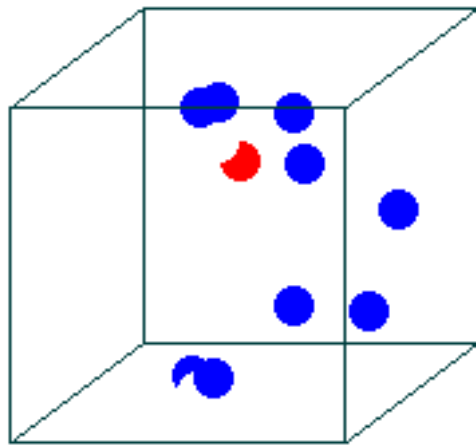
* 13.Juni 1831, Edinburg (Schottland)
+ 5.Nov. 1879, Cambridge (England)
Maxwellgleichungen



Ludwig Boltzmann

* 20. Feb. 1844, Wien (Österreich)
+ 5. Okt. 1906, Duino (heute Italien)
Statistische Thermodynamik

Statistical Machine 3: Gas of 10 hard spheres in a box



$P_{ex}=0.03189$
 $P_{th}=0.02666$

$Z_{ex}=0.0018999$
 $Z_{th}=0.001451$

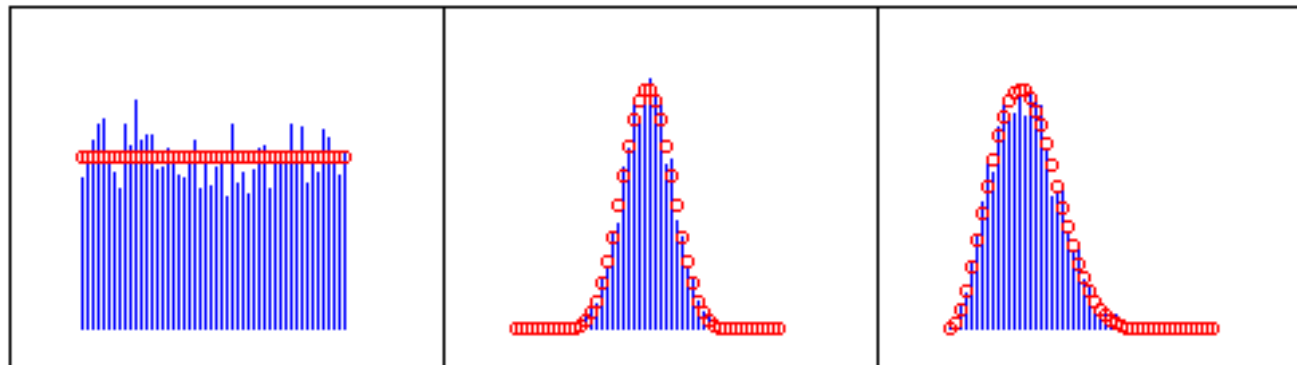
Collis. nt=

Particles N=

Density rho=

$E_{kin}/N=$

Distributions: ○ ○ ○ ○ theory



$N=1$: density on
energy surface
 $N>1$: flight dir. (ϕ)

$p(x)$ (all particles):
should approach
a Gaussian

$p(|v|)$: should approach a
Maxwell-Boltzmann
distribution

Energieverteilung der Teilchen

In Maxwell-Verteilung die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Energie ($E = \frac{1}{2}mv^2$; $dE = mvdv = (2E/m)^{1/2}dv$) einsetzen liefert die Verteilung der Teilchenenergie

$$G(E)dE = 2\pi(\pi kT)^{-3/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$



Energieverteilung Boltzmann

Anteil von Teilchen mit Energie E unter einer Gesamtheit von Teilchen

$$N(E)/N = e^{-E/kT} / \sum_E e^{-E/kT}$$

Bei Mitberücksichtigung von g verschiedenen Zuständen gleicher Energie, der Entartung

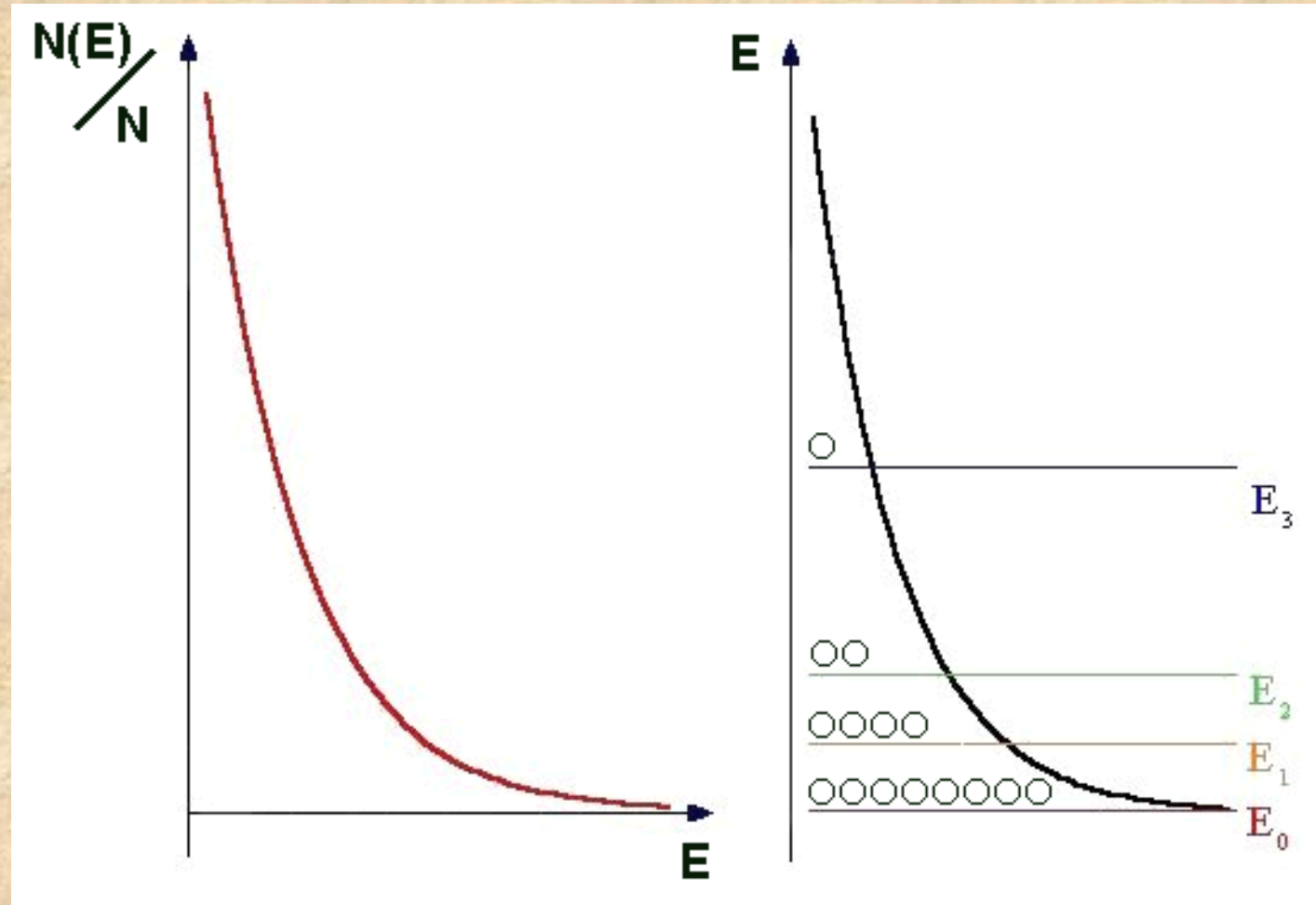
$$N(E) \sim g(E) e^{-E/kT}$$

Wahrscheinlichkeit $P(E)dE$ ein Teilchen bei der Energie E zu finden

$$P(E)dE = \frac{N(E)}{N}$$

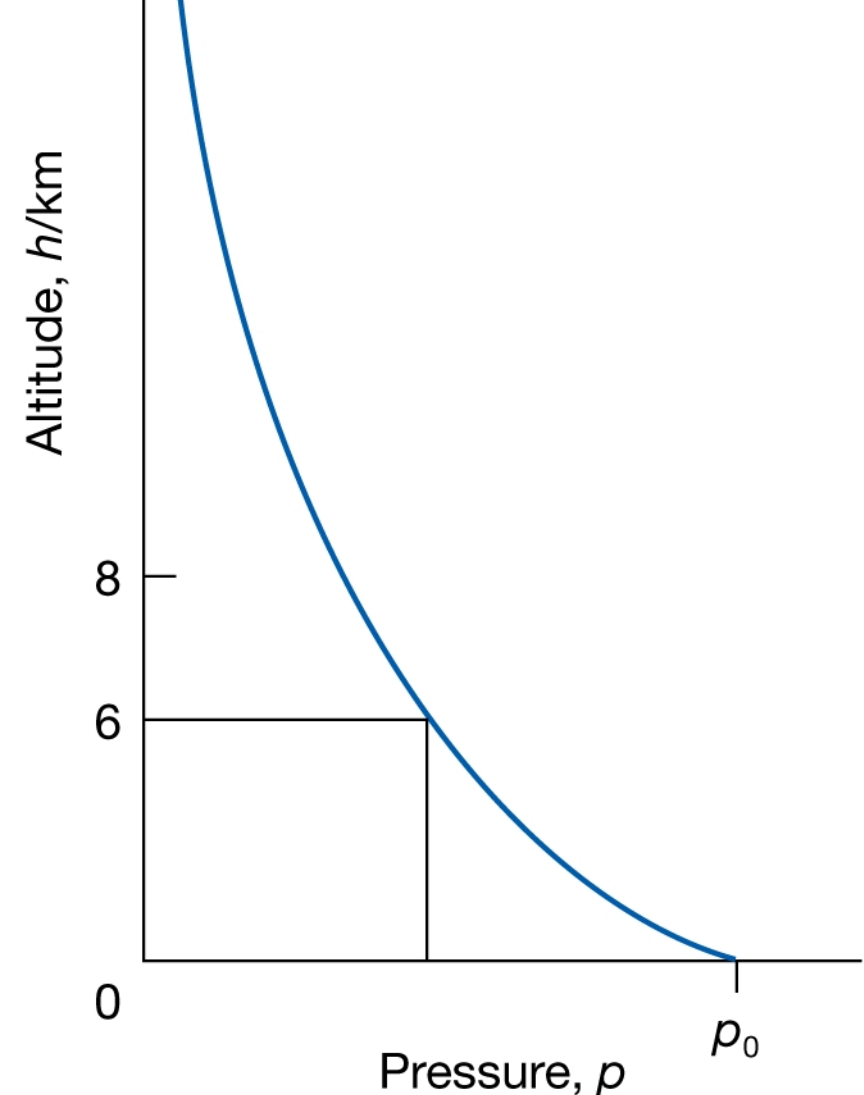
$$\sim g(E) e^{-E/kT} dE$$

$g(E)$: Entartung

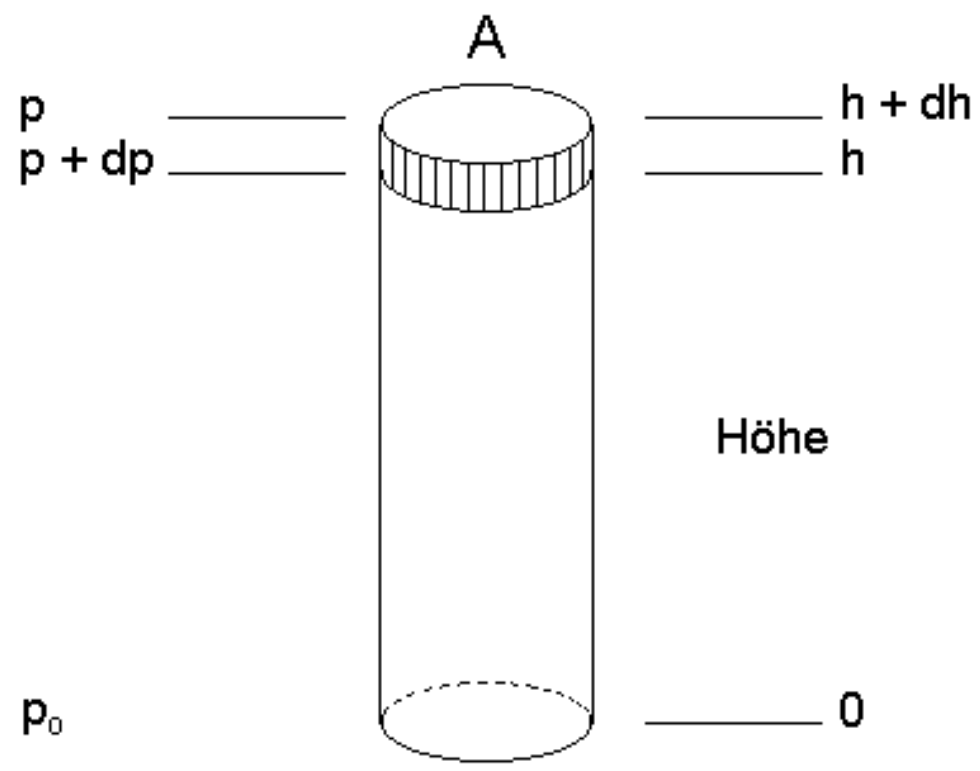


Barometrische Höhenformel (pot. Energie = $m \cdot g \cdot h$)

$$p(h) \propto p_0 \cdot e^{-mgh/kT}$$



$$\tilde{N}(h) \propto \tilde{N}_0 \cdot e^{-mgh/kT}$$



Innere Energie in der Statistischen Thermodynamik

Für die Gesamtzahl N aller Teilchen in einem abgeschlossenen System gilt:

$$N = \sum_i N_i$$

und für die innere Energie U des Gesamtsystems:

$$U = \sum_i N_i E_i$$

Wahrscheinlichkeit das System im i -ten Zustand zu finden ist nach Boltzmann:

$$P_i = N_i/N = (g_i e^{-E_i/kT})/Q$$

wobei Q Zustandssumme genannt wird (partitioning function im Englischen) :

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

g_i ist die Entartung; Zahl der Zustände bei der Energie E_i .

Die mittlere Energie $\langle E \rangle$ ist die aus der Thermodynamik bekannte innere Energie U :

$$U = \langle E \rangle = \sum_i P_i E_i = 1/Q \sum_i E_i g_i e^{-E_i/kT}$$

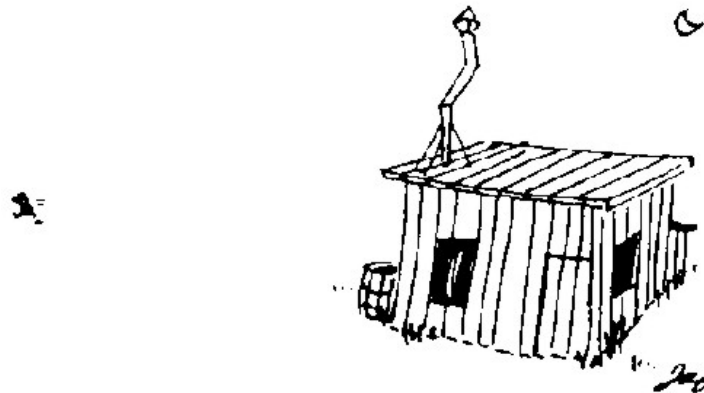
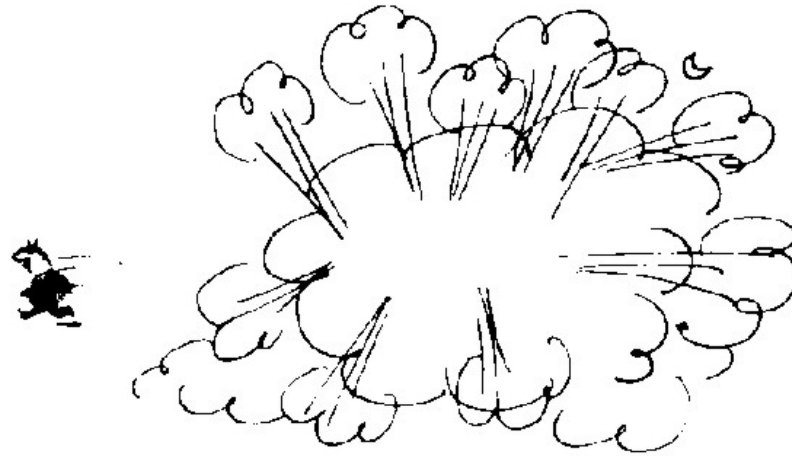
Wir können U berechnen, wenn wir die Energiezustände i des Systems kennen!

Innere Energie U: ein Trick

Ableiten der Zustandssumme Q nach T: $kT^2 \frac{\partial Q}{\partial T} = \sum_i g_i E_i e^{-E_i/kT}$

$$U = kT^2 \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

Beispiel für
einen
(unmöglichen)
reversiblen
Prozeß



THE SATURDAY EVENING POST

Die Entropie

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i \quad \text{neue Definition}$$

Für ein System, in dem jeder Zustand gleich wahrscheinlich ist, gilt dann

$$P_i = 1/W$$

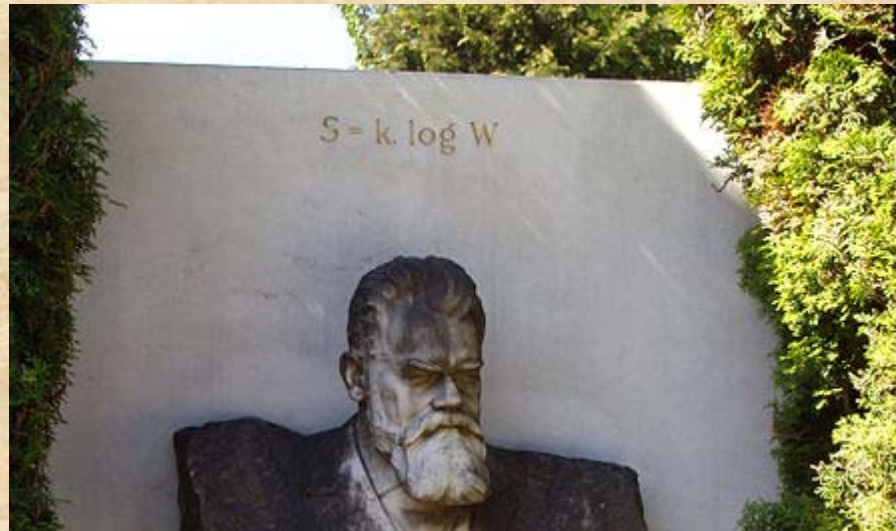
z.B. bei einem Würfel eine bestimmte Zahl zu würfeln, ist $1/6$, bei $W = 6$ Möglichkeiten.

$$S = -k \sum_i (1/W) (-\ln W)$$

Da die Summe über Konstanten geht, ist $\sum_i 1 = W$, die Gesamtzahl der Möglichkeiten (d.h. 6 beim Würfeln), oder

$$S = k \ln W$$

Diese nette Gleichung für die Entropie schmückt den Grabstein von Boltzmann.



Thermodynamische Größen

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

$$S = k \cdot \left\{ \frac{U}{kT} + \ln Q \right\}$$

berechnet über Definition von S

Wir können jetzt alle thermodynamische Größe ableiten:

$$A = -kT \ln Q$$

freie Energie über $A = U - TS$

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

Druck über $p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N_i, T}$

$$H = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N_i, V} + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N_i, T}$$

Enthalpie über $H = U + pV$

$$G = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)$$

freie Enthalpie (Gibbsenergie) über
 $G = H - TS = U + pV - TS = A + pV$

$$U = \langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

mit $\beta = 1/k_B T$. Es wird dabei über alle Quantenzustände i summiert.

Jetzt fragen wir zunächst nach dem Mittelwert von $\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$, also der Varianz von E entsprechend Gl. (1.8) mit $f(x) = E$ und $\langle f \rangle = \langle E \rangle$. Man erhält:

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 - 2E \cdot \langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

Jetzt berechnen wir zunächst:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V = \frac{-\sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \cdot \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) + \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \cdot \sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right)^2} = -\langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2$$

Also gilt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{dT}{d\beta} \right) = -k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \langle E \rangle^2 - \langle E^2 \rangle$$

Mit der Molwärme $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ ergibt sich somit:

$$\boxed{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 \cdot C_V}$$

Sinnvoll ist es, die relative Schwankungsbreite $\langle \Delta E \rangle / \langle E \rangle$ zu berechnen:

$$\frac{\langle \Delta E \rangle}{\langle E \rangle} = \frac{(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)^{1/2}}{\langle E \rangle} \cong T \frac{(k_B \cdot C_V)^{1/2}}{T \cdot C_V} = \left(\frac{k_B}{C_V} \right)^{1/2}$$

wenn man $\langle E \rangle = U \cong C_V \cdot T$ setzt.

$$\frac{\langle \Delta E \rangle}{\langle E \rangle} \cong 10^{-12}$$

Zustandssumme eines Zweiniveau-Systems

$$q_e = g_1 e^{-E_1/kT} + g_2 e^{-E_2/kT}$$

$$q_e = 4 + 2e^{-\Delta E/kT}$$

z.B. Halogenatome $^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$

$$g_1 = 2 \quad g_2 = 4$$

$\Delta E = E_2 - E_1$ hängt vom Halogenatom ab

F-Atome: $\Delta E(\text{F}) = 404 \text{ cm}^{-1}$

Cl-Atome: $\Delta E(\text{Cl}) = 882 \text{ cm}^{-1}$

Iod-Atome: $\Delta E(\text{I}) = 8000 \text{ cm}^{-1}$.

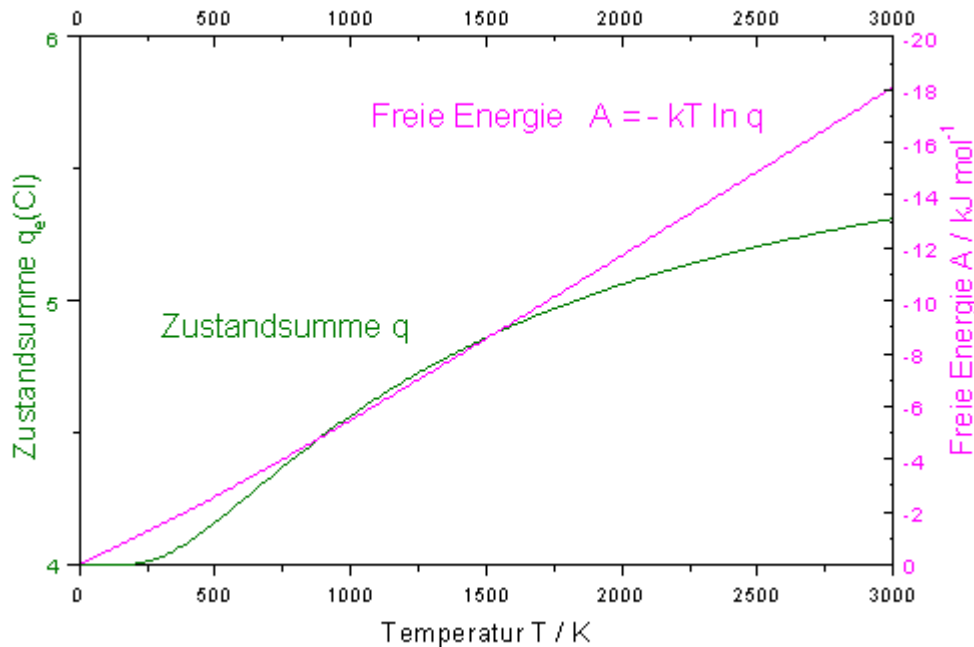


Abb. : Verlauf der Zustandssumme q_e und der freien Energie A_e für den elektronischen Anteil von 1 mol Cl-Atome.

Aufgabe bis morgen!

Berechnung + Zeichnung der thermodynamischen Funktionen für Fluratome als Fkt. der Temperatur

- **A**

- **U**

- **H**

s. Unter Unterlagen ZweiniveauSystemUHAGSCvCp.xls
im Download-Bereich

- **S**

- **G**

- **C_V**

- **C_p**

Zustandssumme des Gesamtsystems

Die Zustandssumme des Gesamtsystems können wir leicht berechnen unter der Annahme, dass die Teilchen nicht miteinander wechselwirken:

$$Q = \{q\}_{\text{Teilchen1}} \cdot \{q\}_{\text{Teilchen2}} \cdot \{q\}_{\text{Teilchen3}} \cdot \dots \cdot \{q\}_N$$

für *unterscheidbare* Teilchen: $Q = q^N$

für **ununterscheidbare** Teilchen: $Q = q^N / N!$

Daraus können wir die thermodynamischen Funktionen berechnen (s. nächste Folie). Wir finden dann:

U, H, c_v , c_p sind für beide Teilchentypen gleich, während sich für **S, A, G** Unterschiede ergeben.

unterscheidbare Teilchen $Q = q^N$

ununterscheidbare Teilchen $Q = q^N/N!$

freie Energie $A = -kT \ln Q$

$$A_u = -NkT \ln q$$

$$A_i = -NkT \ln q + kT \ln N!$$

$$A_i = -NkT (\ln q/N + 1) \quad \text{mit Stirling: } \ln N! \approx N \ln N - N$$

innere Energie $U = kT^2 \partial \ln Q / \partial T$

$$U_u = NkT^2 \partial \ln q / \partial T$$

$$U_i = kT^2 (N \partial \ln q / \partial T - \partial \ln N! / \partial T)$$

$$U_i = NkT^2 \partial \ln q / \partial T$$

Enthalpie $H = U + pV = kT^2 (\partial \ln Q / \partial T) + kTV \partial \ln Q / \partial V$ mit $p = -\partial A / \partial V$

$$H_u = NkT (T \partial \ln q / \partial T + 1)$$

$$H_i = NkT (T \partial \ln q / \partial T + 1)$$

Entropie $S = U/T + k \ln Q$

$$S_u = Nk(T \partial \ln q / \partial T + \ln q)$$

$$S_i = NkT \partial \ln q / \partial T + kN \ln q - k \ln N!$$

$$S_i = Nk (T \partial \ln q / \partial T + \ln q/N + 1) \quad \text{mit Stirling}$$

freie Enthalpie $G = A + pV$

$$G_u = NkT (1 - \ln q)$$

$$G_i = -NkT (\ln q/N + 1) + NkT$$

$$G_i = -NkT \ln q/N$$

spezifische Wärme $c_V = \partial U / \partial T$ und $c_p = \partial H / \partial T$

$$c_V = NkT (2 \partial \ln q / \partial T + T \partial^2 \ln q / \partial T^2)$$

$$c_p = c_V + Nk$$

$$c_{V(i)} = c_{V(u)} \quad \text{und} \quad c_{p(i)} = c_{p(u)}$$

Zustandssumme des Gesamtsystems

Gesamtenergie E eines Moleküls ist durch die Energien für die Translations-, Rotations-, Vibrations- und elektronischen Zustände gegeben:

$$E = E_t + E_r + E_v + E_e$$

Für die Zustandssumme q eines Moleküls gilt dann:

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e$$

$$\ln q = \ln q_t + \ln q_r + \ln q_v + \ln q_e$$

U , H , C_v und C_p sind für unterscheidbare und *un*unterscheidbare Teilchen identisch.

S , A und G hängen vom Teilchentypus ab und es tritt ein Term $\ln(q/N)$ anstatt nur $\ln q$ auf. Die Translationsbewegung macht die Teilchen ununterscheidbar, und die Division durch N wird der Translation zugeschlagen:

$$\ln (q/N) = \ln (q_t/N) + \ln q_r + \ln q_v + \ln q_e$$

Beispiel Entropie

Der Beitrag der Translation zur Entropie wird berechnet über

$$S_t = Nk \left\{ T \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} + \ln(q_t/N) + 1 \right\} \quad \begin{array}{l} \text{(ununterscheidbare Teilchen)} \\ \text{und für die anderen Beiträge über} \end{array}$$

$$S_r = Nk \left\{ T \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} + \ln q_r \right\} \quad \begin{array}{l} \text{(unterscheidbare Teilchen)} \end{array}$$

$$S_v = Nk \left\{ T \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} + \ln q_v \right\}$$

$$S_e = Nk \left\{ T \frac{\partial \ln q_e}{\partial T} + \ln q_e \right\}$$

Zustandssumme der Translation

Nach de Broglie gilt: $p = h/\lambda$

Es passen nur bestimmte stehende Wellen hinein: $n_x \lambda/2 = x$

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = n_x^2 \frac{h^2}{8mx^2}$$

niedrigstes Energieniveau ($n=1$): $E_1 = \frac{h^2}{8mx^2}$

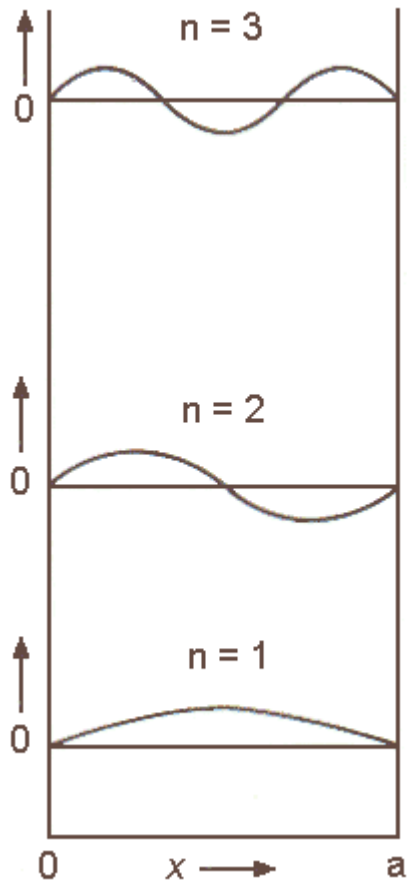
$$q_{t,x} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-[(n^2-1)h^2/8mx^2]/kT} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n^2-1)C}$$

wobei die Konstante $C = \frac{h^2}{8mx^2kT}$ ist.

Die Summe wird zum Integral:

$$q_{t,x} = \int_1^{\infty} e^{-C(n^2-1)} dn \approx \int_0^{\infty} e^{-Cn^2} dn = (\pi/C)^{1/2}/2 = x(2\pi mkT/h^2)^{1/2}$$

$$q_t = q_{t,x} \cdot q_{t,y} \cdot q_{t,z} = x \cdot y \cdot z (2\pi mkT)^{3/2}/h^3 = V (2\pi mkT)^{3/2}/h^3$$



Translationsbeitrag für U und H

$$q_t = V (2\pi mkT)^{3/2} / h^3$$

$$U_t = NkT^2 \partial \ln q_t / \partial T = 3/2 NkT$$

$$H_t = NkT (T \partial \ln q_t / \partial T + 1) = 5/2 NkT$$

$$c_v = \partial U_t / \partial T = 3/2 NkT$$

$$c_p = \partial H_t / \partial T = 5/2 NkT$$

$$S_t = Nk \{ T \partial \ln q_t / \partial T + \ln(q_t / N) + 1 \} \quad (\text{ununterscheidbare Teilchen})$$

Wird später detaillierter behandelt.

Das ideale Gasgesetz

Die statistische Thermodynamik ermöglicht es mit den bisher entwickelten Gesetzmäßigkeiten direkt die Zustandsgleichung für ideale Gase, also das ideale Gasgesetz, abzuleiten.

Dazu berechnen wir den Druck p , für den ganz allgemein gilt:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

Falls es keine Wechselwirkung zwischen E_{trans} , E_{vib} , E_{rot} und E_{el} gibt, erhalten wir:

$$\ln Q = N \ln q_{\text{trans}}(T, V) - N \ln N + N + N \ln q_{\text{vib}}(T) + N \ln q_{\text{rot}}(T) + N \ln q_{\text{el}}(T)$$

Nur $q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$ hängt vom Volumen V ab. Daraus folgt das ideale Gasgesetz :

$$p = kT \cdot N \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_T = \frac{N \cdot kT}{V}$$

$$p \cdot V = N \cdot kT$$

Noch einfacher: für ununterscheidbare Teilchen gilt $H = NkT \left(T \frac{\partial \ln q}{\partial T} + 1 \right)$ und $U_i = NkT^2 \frac{\partial \ln q}{\partial T}$ oder $H - U = pV$ nach Definition von H , also

$$N \cdot kT = p \cdot V$$

Zustandssumme der Rotation

$$q_r = \sum_J g_J e^{-E_J/kT} = \sum_J (2J+1) e^{-BJ(J+1)/kT}$$

$$q_r = \int_0^\infty (2J+1) e^{-BJ(J+1)/kT} dJ = \int_0^\infty e^{-Bx/kT} dx$$

$$q_r = kT/B = T/\theta_r \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \theta_{\text{rot}} &= B/k \\ \theta_{\text{rot}} &= B/k\sigma \end{aligned}$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right) \cdot \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} \right)^3 + \dots \right]$$

$$q_{\text{rot,sphär}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 \cdot I \cdot k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right)^{3/2}$$

$$q_{\text{rot,symm}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot,A}}} \right) \left(\frac{T}{\Theta_{\text{rot,C}}} \right)^{1/2}$$

$$q_{\text{rot,asy}} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_{\text{rot,A}} \cdot \Theta_{\text{rot,B}} \cdot \Theta_{\text{rot,C}}} \right)^{1/2}$$

für lineare Moleküle

$$B = h^2/8\pi^2 I \quad \text{und} \quad I = \mu r^2$$

Summe durch ein Integral ersetzt

charakteristische Rotationstemp.

Symmetriezahl σ

$\sigma = 2$ für homonukleare Moleküle

$\sigma = 1$ für heteronukleare Moleküle.

Eine bessere Näherung $\Sigma \Leftrightarrow \int$

Sphärischer Rotator:

Alle drei Trägheitsachsen gleich.

Symmetrischer Rotator:

$$I_A = I_B \neq I_C.$$

Asymmetrischer Rotator:

$$I_A \neq I_B \neq I_C.$$

Die Symmetriezahl ist für H_2O $\sigma = 2$, für NH_3 $\sigma = 3$, für Ethylen $\sigma = 4$, für CH_4 $\sigma = 12$ und für C_6H_6 $\sigma = 12$. σ ist durch die Anzahl der Rotationsoperationen + Identitätsoperationen gegeben.

Zustandssumme der Vibration

Schwingungsenergieniveaus: $E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu$ mit $v = 0, 1, 2, \dots$

Oberhalb Nullpunktsschwingung: $E_v = i \cdot h\nu$ mit $i = 0, 1, 2, \dots$

$$q_v = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT} = \sum_{i=0}^{\infty} [e^{-h\nu/kT}]^i = \sum_{n=0}^{\infty} z^n = 1 + z + z^2 + z^3 + \dots = \frac{1}{1 - z}$$

$$q_v = \frac{1}{(1 - e^{-h\nu/kT})}$$

In einem mehratomigen Molekül führt *jede* Normalschwingung zu einer derartigen Zustandssumme.

Der Anteil der Vibration an der inneren Energie U_v ist

$$U_v = NkT^2 \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} = (Nh\nu e^{-h\nu/kT}) / (1 - e^{-h\nu/kT}) = \frac{Nh\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)}$$

Für hohe Temperaturen, d.h. $h\nu/kT \ll 1$, gilt $e^x \approx 1+x$:

$$U_v \approx \frac{Nh\nu}{(1 + h\nu/kT - 1)} = NkT$$

Charakteristische Temperaturen für Rotation und Vibration

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

Molekül	Θ_{rot}	Θ_{vib}
H ₂	85.4	5755
HCl	15.2	4140
O ₂	2.06	2230
Cl ₂	0.35	810
I ₂	0.054	310

$$\theta_{\text{rot}} = B/k\sigma$$
$$\theta_{\text{vib}} = hv/k$$

Tabelle: Molekulare Parameter ausgewählter Moleküle in der Gasphase (Atome beziehen sich immer auf die Form des am häufigsten vorkommenden Isotops, wenn nicht anders vermerkt. Also z.B. C = ^{12}C , O = ^{16}O , N = ^{14}N , J = ^{127}J , Na = ^{23}Na usw.)

$$\theta_r = B/k\sigma$$

$$\theta_{\text{Schw}} = hv/k$$

Molekül	Θ_{Schw}/K	Θ_{rot}/K	$\frac{N_e D_e}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	σ
H ₂	6215	85,35	457.6	2
HD	5420	64,26	457.8	1
D ₂	4394	42,7	457.8	2
F ₂	1312	1,27	160.2	2
Cl ₂	805	0.351	242.3	2
Br ₂	463	0.116	191.9	2
I ₂	308	0.0537	150.3	2
N ₂	3352	2.86	953.0	2
O ₂	2265	2,069	502,9	2
CO	3103	2.77	1085	1
HF	5890	60,875	589.7	1
HCl	4227	15.02	445.2	1
HBr	3787	12.02	377.7	1
HI	3266	9.25	308.6	1
Na ₂	229	0.221	72.4	2
K ₂	133	0.081	54.1	2
CO ₂	3360, 954(2), 1890	0.561	1596	2
H ₂ O	5360, 5160, 2290	40.1, 20.9, 13.4	917.6	2
NH ₃	4800, 1360, 4880(2), 2330(2)	13.6, 13.6, 8.92	1158	3
ClO ₂	1360, 640, 1600	2.50, 0.478, 0.400	378	2
SO ₂	1660, 750, 1960	2.92, 0.495, 0.422	1063	2
N ₂ O	3200, 850(2), 1840	0.603	1104	2
NO ₂	1900, 1080, 2330	11.5, 0.624, 0.590	928.0	2
CH ₄	4170, 2180(2), 4320(3), 1870(3)	7.54, 7.54, 7.54	1642	12
CH ₃ Cl	4270, 1950, 1050, 4380(2) 2140(2), 1460(2)	7.32, 0.637, 0.637	1551	3
CCl ₄	660, 310(2), 1120(3), 450(3)	0.0823, 0.0823, 0.0823	1292	12

Die Zahlen in Klammern hinter den Schwingungstemperaturen Θ_{Schw} geben die Entartung der betreffenden Normalschwingung an, CH₄ z. B. hat 9 Normalschwingungen, von denen eine 2-fach und 2 jeweils 3-fach entartet sind. Dasselbe gilt für CCl₄.

Gesamt-Zustandssumme eines Moleküls

Für ein zweiatomiges Molekül erhalten wir

$$q = q_e \left\{ \frac{V}{\Lambda^3} \right\} \left\{ \frac{kT}{\sigma hc B} \right\} \left\{ \frac{1}{1 - e^{-hv/kT}} \right\} \quad \text{mit } \Lambda = h \left(\frac{1}{2\pi m kT} \right)^{1/2}$$

(der Term hc ergibt sich, wenn B in Wellenzahlen verwendet wird).

Im Allgemeinen liegen die angeregten elektronischen Zustände energetisch sehr hoch (gegenüber kT), so dass $q_e = g_e$, Entartung des Grundzustandes, ist.

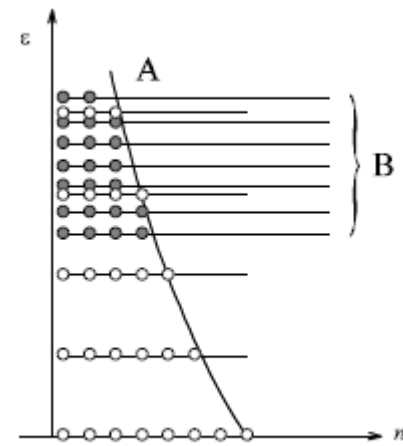
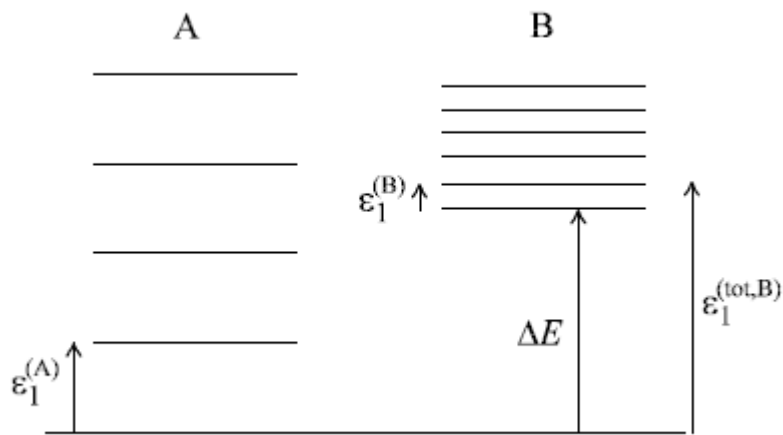
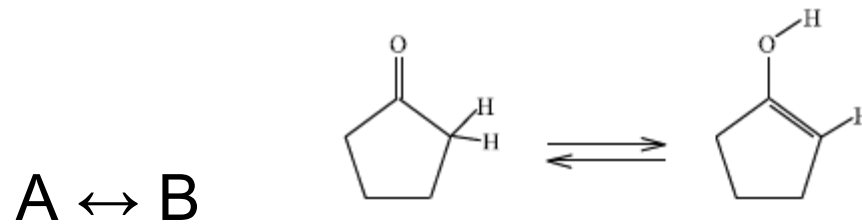
Aufgabe für Na_2

Berechnen Sie die Zustandssummen getrennt für die Translation, Rotation, Vibration und elektronischem Zustand und die Gesamtzustandssumme.

$B = 0.1547 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 159.2 \text{ cm}^{-1}$, Masse Na = 23 a.m.u.,

Der elektronische Grundzustand des ist $^1\Sigma_g^+$, d.h. $g_e = 1$.

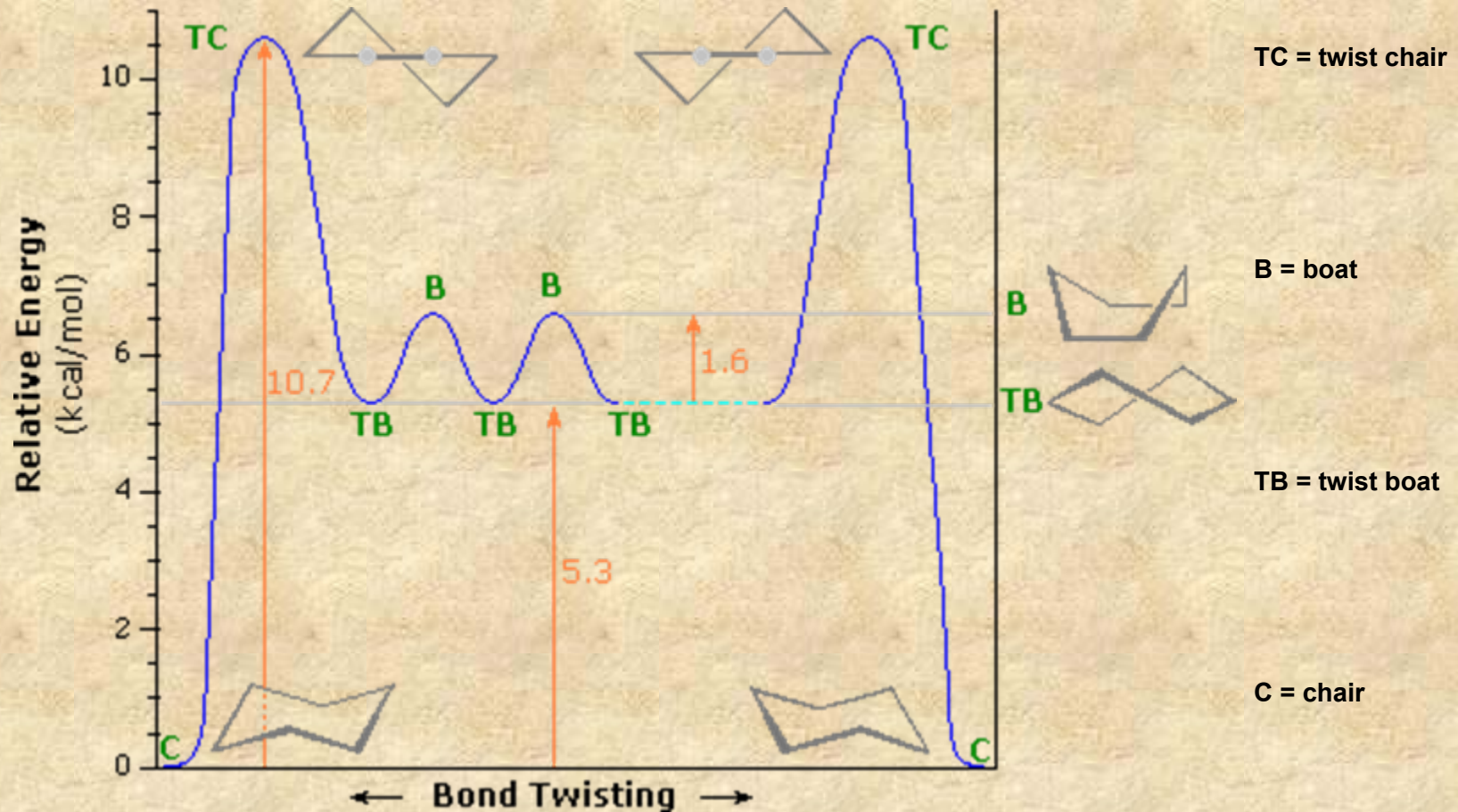
Gleichgewichtskonstanten (1)



Für Boltzmann zählt nur der energetische Abstand vom tiefsten Punkt. Der günstigere Energiefaktor von A kann durch eine höhere Zustandsdichte kompensiert werden (rechts). Eine niedrigere Energie, aber auch eine höhere Zustandsdichte kann also ein Molekül begünstigen. Das kennen wir aus der Thermodynamik:

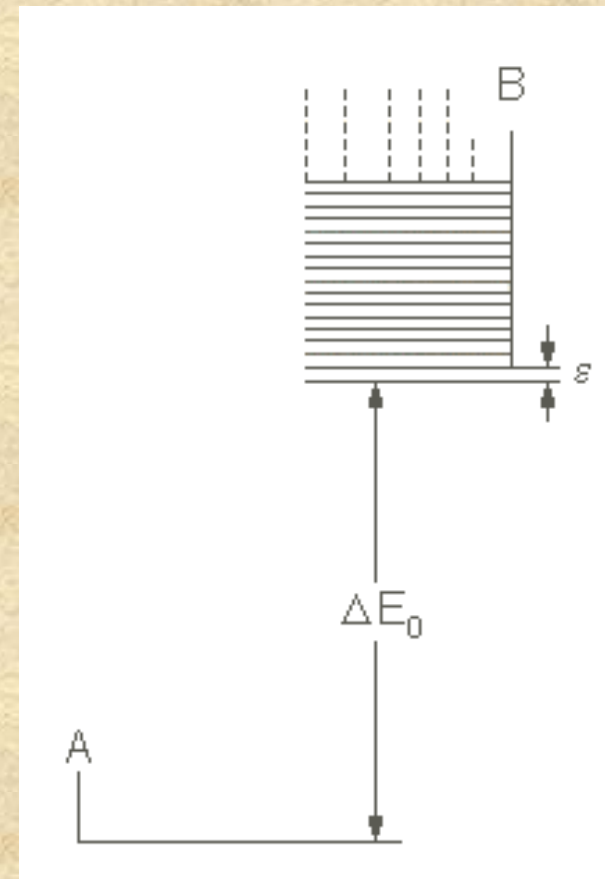
- Bestreben nach tieferer Energie
- Bestreben nach höherer Entropie

Entropie vs. Energie



Viel mehr Energieniveaus für Bootform (Entropie!) als für energetisch tiefere Sesselform (Energie!)

A ↔ B

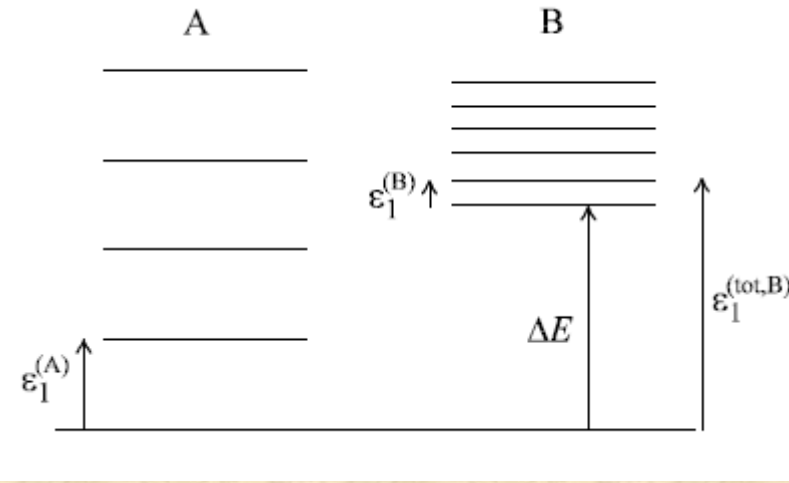


Die Summe der Besetzungszahlen (horizontale Balkenlänge) bestimmt wieviel A oder B im Gleichgewicht vorhanden ist. Links mehr A, rechts mehr B,

Nur ein Zustand von A ist besetzt, B überwiegt (falls ΔE nicht zu groß ist)

Gleichgewichtskonstanten (2)

Gleichgewichtskonstante $K_N = N_B / N_A$



$$N_A = \sum_i n_i(A) = N \sum_i e^{-E_i(A)/kT} / q = N q_A / q$$

$$N_B = \sum_j n_j(B) = N \sum_j e^{-(\Delta E + E_j(B))/kT} / q = N q_B / q e^{-\Delta E/kT}$$

$$K_N = N_B / N_A = q_B / q_A e^{-\Delta E/kT}$$

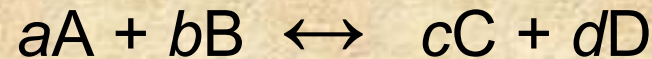
N_A und N_B Zahl der Teilchen A und B, $N_A + N_B = N$

q_A Zustandssumme von N_A
 q_B Zustandssumme von N_B

- Bei ähnlich großen Zustandssummen ist der exp.-Term bestimmend: A überwiegt
- Falls $q_B \gg q_A$, Zustände von B liegen dichter als bei A: B überwiegt (bei kleinem ΔE)

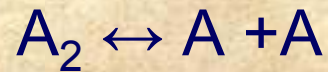
Gleichgewichtskonstanten (3)

Allgemein erhält man für die Reaktion



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

Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls



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

ΔE ist die Dissoziationsenergie von A_2

Zustandssummen:

$$q_{A,\text{total}} = q_{A,t} q_{A,\text{el}}$$

Produkt

$$q_{A,\text{total}} = q_{A,t} q_{A,\text{rot}} q_{A,\text{vib}} q_{A,\text{el}}$$

Edukt

Häufig wird der Druck (und nicht die Teilchenzahl, wie oben) für die Gleichgewichtskonstante genommen, dann gilt:

$$K_p = \frac{p_A^2}{p_{A_2}} = K_N kT/V$$

$$K_{p_0} = \frac{p_A^2/p_0^2}{p_{A_2}/p_0} = K_p/p_0$$

dimensionslos durch Standarddruck p_0

Beispiel $\text{Na}_2 \leftrightarrow \text{Na} + \text{Na}$ bei $T = 1000\text{K}$

Anteil von Na_2 eine Niederdruck-Natriumlampe bei 1 mbar

$B = 0.1547 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 159.2 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 70.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (0.73 eV), Masse Na = 23 a.m.u.,
der elektronische Grundzustand der Na-Atome ist ein Doublett, d.h. $g_e = 2$.

Nun müssen die Zustandssummen berechnet werden (und dann K_p).

Aufgabe:

Tun Sie dies jeweils für das Natrium-Atom und das -Molekül und getrennt für die Translation, Rotation, Vibration und elektronischem Zustand.

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

$$K_N = \frac{(N_{Na})^2}{N_{Na_2}} = \frac{(q_{Na})^2}{q_{Na_2}} e^{-\beta D_0} = \frac{(q_{Na,tr} \times q_{Na,el})^2}{q_{Na_2,tr} \times q_{Na_2,rot} \times q_{Na_2,vib} \times q_{Na_2,el}} e^{-\beta D_0}$$

- wir berechnen zunächst die translatorischen Zustandssummen:

$$\Lambda_{Na} = h \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} = 1.151 \times 10^{-11} \text{ m} \quad \Lambda_{Na_2} = 8.141 \times 10^{-12} \text{ m}$$

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

$$q_{Na_2,tr} = \frac{V}{\Lambda_{Na_2}^3} = \frac{V}{(8.141 \times 10^{-12})^3} = V \times 1.853 \times 10^{33} \quad \text{– astronomische Zahlen!}$$

- nun die rotatorische Zustandssumme von Na_2

$$\text{mit } \sigma_{Na_2} = 2, \tilde{\nu}_{kT} = 208 \frac{1000}{300} = 693 \text{ cm}^{-1} \text{ und } B = 0.1547 \text{ cm}^{-1}$$

$$q_{Na_2,rot} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{kT}{hc} \times \frac{1}{B} = \frac{1}{\sigma} \times \frac{\tilde{\nu}_{kT}}{B} = \frac{1}{2} \times \frac{693}{0.1547} = 2240$$

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 Na₂

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

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

- 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"

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

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

dieser Faktor begünstigt das energieärmere, stabilere Na₂

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 Na₂

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

Das Gleichgewicht liegt also bei den Na-Atomen

