

Fragen zum Kapitel 16.3

- F- 16.3.a Gilt die Boltzmann-Verteilung nur für eine sehr große Teilchenmenge oder auch für ein einzelnes Molekül?
- F- 16.3.b Mit welcher Zustandsgröße lässt sich die Verteilung der Energie eines Moleküls auf seine Energieniveaus verändern?
- F- 16.3.c Wird die Boltzmann-Verteilung angewendet, um für ein einzelnes Molekül die Verteilung seiner Energie auf verschiedene Energieniveaus zu ermitteln?
- F- 16.3.d Welche mittlere Energie hat im obigen Beispiel das Molekül mit $\Delta\varepsilon = 2 kT$?
- F- 16.3.e Ein Molekül hat u. a. die Energieniveaus $\varepsilon_1 = 2,50 \cdot 10^{-20}$ J und $\varepsilon_2 = 1,25 \cdot 10^{-20}$ J. Wie groß ist das Besetzungsverhältnis der Niveaus 1 und 2 bei 25 °C und bei 500 °C?

16.4 Die molekulare Zustandssumme (Molekülzustandssumme)

16.4.1 Energieniveaus und Exponentialterme

Ein gasförmiges Molekül kann zur Veränderung seiner freien Bewegung Energie in kleinsten Beträgen aufnehmen. Die Translationsenergie lässt sich somit kontinuierlich verändern und die für das Molekül erreichbaren Energieniveaus der Translation liegen extrem eng beieinander (vgl. Abb. 17.1 (S. 337)). Demgegenüber wird eine Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit eines Moleküls durch die Übertragung molekülspezifischer Beträge an Energie erreicht. Die Rotationsenergie kann somit nur durch bestimmte Energiequanten verändert werden. Die vom Molekül besetzbaren (erlaubten) Energieniveaus der Rotation, liegen zwar eng beieinander, sind aber doch eindeutig abgestuft. Noch ausgeprägter zeigt sich dieses Verhalten bei der Veränderung der Schwingungsfrequenz eines Moleküls oder auch der Oszillation eines Teilchens in einem Kristall. Die Schwingungsenergie (*Oszillationsenergie*) kann nur in Energiequanten verändert werden, die mit der Eigenfrequenz zusammenhängen und u. U. beträchtliche Energiewerte haben. Die für das Molekül erlaubten Energieniveaus sind daher deutlich abgestuft.

Der Energiewert ε_i eines Energieniveaus sagt uns, welchen Betrag an Energie (Rotationsenergie, Schwingungsenergie usw.) ein Teilchen haben bzw. aufnehmen muss, um dieses Niveau zu besetzen. Wenn wir diese Energie auf einen festgelegten Nullpunkt beziehen, können wir Absolutwerte der Energie angeben. Davon unterscheiden müssen wir den Energiebetrag $\Delta\varepsilon$, den ein Teilchen beim Übergang von einem auf ein anderes Niveau aufnimmt oder abgibt.

Die *diskreten Energieniveaus* der Rotation und der Schwingung sind molekülspezifisch festgelegt und können aus Moleküldaten berechnet werden. Sie lassen sich aber auch mit Hilfe der IR- oder Raman-Spektroskopie bzw. der Mikrowellenspektroskopie experimentell sehr genau ermitteln. Basis dafür ist die Beziehung zwischen der Teilchenenergie ε (in J) und der Frequenz ν (in s^{-1}) bzw. der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ (in cm^{-1}):

$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu} \quad \text{mit} \quad \tilde{\nu} = 1/\lambda \quad \text{und} \quad \nu = c\tilde{\nu} \quad (16.11)$$

h = Plancksche Konstante ($= 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js), c = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ($= 2,998 \cdot 10^8$ ms^{-1} und λ = Wellenlänge).

Für jedes Molekül und für jede Anregungsart (z. B. Rotation und Schwingung) gibt es eine Vielzahl charakteristischer erlaubter Energieniveaus ε_i . Der Index i steht hier nicht für die Art des Moleküls, sondern für die Nummer des relevanten Energieniveaus, indem diese in Bezug auf ihre zunehmende Energie von 0, 1, 2 ... durchgezählt werden.

Ein Molekül besetzt also einen bestimmten Energiezustand, der durch seinen *Energieeigenwert* ε_i charakterisiert wird. Bei Kenntnis der Zahl aller Moleküle N_i mit ihren individuellen Energiewerten ε_i kann die Gesamtenergie E des Systems (bezogen auf einen festgelegten Nullwert der Energie) ermittelt werden. Division dieser Energie durch die Gesamtzahl N der Moleküle gibt die mittlere Energie $\bar{\varepsilon}$ eines jeden Moleküls des Reinstoffs.

Zur Anregung der Rotation und der Schwingung eines zweiatomigen Moleküls mit äquidistanten Energieniveaus benötigen wir für die Besetzung des ersten angeregten Energieniveaus die Energie $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) = \varepsilon_1$ (mit $\varepsilon_0 = 0$). Die Besetzung des zweiten angeregten Niveaus erfordert die Energie $2\Delta\varepsilon$, d. h. $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1$ usw. Der für alle erlaubten Energieniveaus ε_i eines Moleküls gemeinsame Nenner kT im Quotienten ε_i/kT der Boltzmann-Verteilung entspricht der Energie, die wir zur Anregung eines Freiheitsgrads der Schwingung eines Moleküls benötigen. Der Bezug der Energieniveaus eines Moleküls auf die thermische Energie kT ermöglicht daher für jede Temperatur eine Bewertung des Energieniveaus bezüglich der Aufnahme von Energie.

Daher macht es Sinn, neben dem energetischen Zustand eines Niveaus einen auf die thermische Energie bezogenen Zustand festzulegen. Allerdings formulieren wir dazu nicht einfach den Quotienten ε_i/kT , sondern gemäß der Boltzmann-Verteilung den dimensionslosen Term $\exp(-\varepsilon_i/kT)$, also den Zähler im rechten Quotienten der Gleichung (16.10).

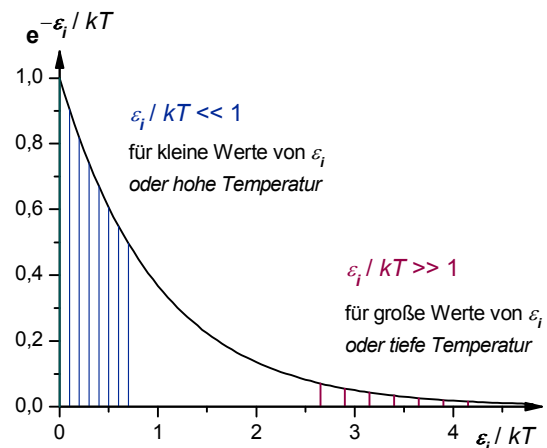
Die Quotienten ε_i/kT können Werte zwischen Null und Unendlich haben. Da der Quotient aber mit negativem Vorzeichen in einer einfachen Exponentialfunktion auftritt, liegen alle Werte des Terms $\exp(-\varepsilon_i/kT)$, also die auf die thermische Energie bezogenen Zustände des Moleküls, zwischen 1 (für $\varepsilon_i/kT \rightarrow 0$) und 0 (für $\varepsilon_i/kT \rightarrow \infty$).

Die so definierten Zustände mit Werten nahe bei 1 weisen darauf hin, dass entweder die Energieniveaus nur eine sehr geringe Energie haben oder die Temperatur sehr hoch ist. Umgekehrt zeigen Werte nahe 0, dass die Energieniveaus eine für das Molekül fast unerreichbar hohe Energie haben oder aber die Temperatur sehr niedrig ist. In Abb. 16.3 sind diese Grenzfälle schematisch dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die in grüner Farbe eingetragene Strecke beim Abszissenwert 0 immer dann auftritt, wenn dem untersten Energieniveau die Energie Null zugewiesen wird.

Abb. 16.3 Darstellung der Exponentialterme (Zustände) der Boltzmann-Verteilung. In jedem Fall tritt für das Energieniveau mit der als Null festgelegten Energie der Wert 1 auf. Die Werte der anderen Zustände liegen zwischen 1 und 0.

Für eine bestimmte Temperatur liegen alle Werte der Zustände nahe 1, wenn die Energie der Niveaus niedrig ist, sie sind aber nahe Null bei hohen Werten der Energieniveaus.

Bei vorgegebenen Energieniveaus haben die Zustände bei niedriger Temperatur Werte nahe 0, erreichen bei hoher Temperatur aber Werte nahe bei 1.



| Merktafel 132 | Verschiedenartige Zustände eines Moleküls |
|---|---|
| Absoluter energetischer Zustand: Die Energie eines Energieniveaus. | Auf die thermische Energie bezogener Zustand: Der Term $\exp(-\varepsilon_i / kT)$ |

Da der als Referenzenergie festgelegt Term kT um den Faktor zwei größer ist als die auf einen quadratischen Freiheitsgrad der Translation oder Rotation entfallende Energie, erscheint in Formeln bzw. im Exponenten der Faktor 0,5, wenn wir Energieniveaus bezüglich nur eines dieser Freiheitsgrade betrachten. Aufgrund der drei Freiheitsgrade der Translation tritt der Faktor 1,5 bei der Beschäftigung mit idealen einatomigen Gasen auf.

16.4.2 Definition und allgemeine Eigenschaften

Die Summe der Exponentialterme der Boltzmann-Verteilung, also die Summe der durch Zahlenwerte zwischen 1 und 0 ausgedrückten auf die thermische Energie bezogenen Zustände, die ein Molekül bei einer bestimmten Temperatur hat, wird als *molekulare Zustandssumme* q oder auch als *Molekülzustandssumme* bezeichnet.

$$q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (16.12)$$

Mit $\beta = (kT)^{-1}$ lässt sich die Zustandssumme dann folgendermaßen formulieren:

$$q = \sum_i e^{-\varepsilon_i / kT} \quad (16.13)$$

Die Zustandssumme hat weit mehr Bedeutung als nur als Nenner in Gleichung (16.10) die Berechnung der Besetzungswahrscheinlichkeit N_i/N zu ermöglichen. In der molekularen Zustandssumme stecken alle wesentlichen Informationen, die zur Beschreibung eines thermodynamischen Systems im thermischen Gleichgewicht erforderlich sind. Darauf gehen wir weiter unten näher ein. Zunächst wollen wir uns aber mit der Eigenart der Zustandssumme beschäftigen.

Da ein Gasmolekül bereits bei niedriger Temperatur sehr viele Energieniveaus der Translation besetzen kann, hat die diesbezügliche Zustandssumme selbst in einem kleinen Volumen sehr hohe Werte. Entsprechend der schematischen Darstellung in Abb. 16.3 haben wir zahllose dicht beieinander liegende "blaue" Strecken zu addieren.

Die Anregung der Rotation erfolgt in energetischer Hinsicht nicht mehr kontinuierlich, sondern mit Energiequanten von definiertem Wert. Die Energieniveaus liegen, mit Ausnahme von H_2 , schon weit unterhalb der Raumtemperatur im Bereich der thermischen Energie und überdies dicht beisammen. Die Zustandssumme der Rotation erreicht mittlere Werte, hängt aber stark von der Molekülstruktur ab. Bezogen auf Abb. 16.3 haben wir mehrere senkrechte Strecken, vor allem im linken Bereich.

Die Anregung der Schwingung erfordert bereits beträchtliche Energie, deren Betrag stark von der Art des Moleküls (oder des Kristalls) abhängt. Selbst bei Temperaturen um 1000°C haben daher einige zweiatomige Moleküle nur Werte der molekularen Zustandssumme in der Nähe von 1. Gemäß der schematischen Darstellung in Abb. 16.3 sind, neben der grün markierten Strecke, nur rote Strecken für eine Addition verfügbar.

Besonders viel Energie erfordert normalerweise die elektronische Anregung durch Licht oder UV-Strahlung. Dann können unter den für die Thermodynamik relevanten Bedingungen (also Übertragung von Energie durch Wärme und/oder Arbeit, aber nicht durch Strahlung) die hohen Energieniveaus nicht erreicht werden. Die Zustandssumme hat dann den Wert 1 und ist in Abb. 16.3 nur durch die grün eingetragene Strecke beim Abszissenwert 0 gegeben.