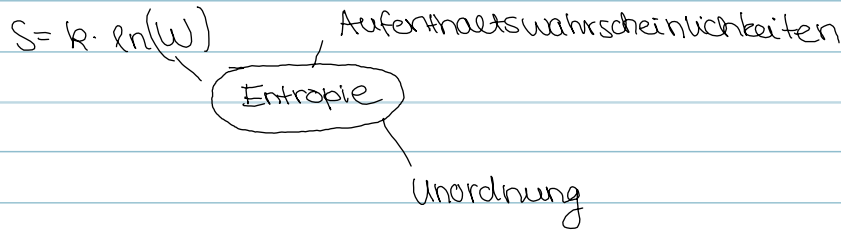


PC III

25.06.

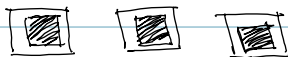


8.3 Entropie

Statistische Betrachtung

sollen bei allen Systemen gleich sein

- Ensemble aus A isolierten Systemen mit E, N, V



- Systeme besitzen die selbe Energie, können aber unterschiedliche Quantenzustände besetzen (Entartung)

$$W = \frac{A!}{a_1! a_2! a_3! \dots}$$

Zahl der mikroskop. Realisierungen
von a_1 Systemen im Zustand 1,
von a_2 Systemen im Zustand 2, ...

Bsp.: Systeme a, b, c, d

(a) Gruppe von 4 entarteten Zuständen

$$W = \frac{4!}{4!} = 1$$

(b) 1er- und 3er-Gruppe

$$W = \frac{4!}{3! 1!} = 4$$

a,b,c d
a,b,d c
a,d,c b
d,c,b a

(c) 2 2er-Gruppen

$$W = \frac{4!}{2! 2!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2}{2 \cdot 2} = 6$$

z.B. (I) alle Systeme in Zustand a_1 : $a_1 = A, a_2 = a_3 = \dots = 0$

$$W = \frac{A!}{A!} = 1$$

(II) alle Systeme a_j gleich. $a_1 = a_2 = a_3 = \dots$

$$W = \max$$

↳ W ist ein quantitatives Maß für Unordnung!

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

Boltzmann

k = Boltzmann-Konstante

W = Zahl der Mikroskop. Darstellungen eines makroskop. Systems

$S = 0$; System vollständig geordnet : $a_1 = 1, a_2 = a_3 = \dots = 0$

$S = \max$; System vollständig ungeordnet : $a_1 = a_2 = a_3 = \dots$

Warum ist $S \sim \ln W$?

System aus zwei Teilen : A, B

$$S_{\text{tot}} = S_A + S_B$$

System A $\rightarrow W_A$

System B $\rightarrow W_B$

Zusammengesetztes System : $W_{AB} = W_A \cdot W_B$

$$\begin{aligned} \text{↳ } S_{AB} &= k \ln(W_{AB}) = k \ln(W_A) + k \ln(W_B) \\ &= S_A + S_B \end{aligned}$$

Entropie in Ableitung von der Zustandssumme

$$\begin{aligned} S_{\text{ensembel}} &= k \ln(\Omega) = k \ln\left(\frac{A!}{a_1! a_2! \dots}\right) = k \ln\left(\frac{A!}{\prod_j a_j!}\right) \\ &= k \ln(A!) - k \sum_j \ln(a_j!) \end{aligned}$$

Stirling-Näherung: $\ln x! \approx x \ln x - x$

Qualität d. Näherung
abhängig vom Wert von
 x (je größer x , desto
genauer)

$$S_{\text{ensembel}} = k A \ln(A) - k A - k \sum_j a_j (\ln a_j) + k \sum_j a_j$$

$$= k A \ln(A) - k \sum_j a_j \ln(a_j)$$

mit $a_j = p_j A$
Wahrscheinlichkeit

$$= k A \ln(A) - k \sum_j p_j A \ln(p_j A)$$

$$= k A \ln(A) - k \sum_j p_j A \ln(p_j) - k \sum_j p_j A \ln(A)$$

$$= -k \sum_j p_j A \ln(p_j)$$

$$S_{\text{system}} = \frac{S_{\text{ensembel}}}{A} = -k \sum_j p_j \ln(p_j) \quad \text{mit } p_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q}$$

$$= -k \sum_j \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q} \left(-\frac{E_j}{kT} - \ln Q\right)$$

$$= \frac{1}{T} \sum_j \frac{E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q} + k \frac{\ln Q}{Q} \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

$= \langle E \rangle = U$

$S = \frac{U}{T} + k \ln Q$
$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q$

z.B. 1-atomiges id. Gas

$$Q = \frac{1}{N!} [q_{\text{trans}} q_{\text{elec}}]^N$$

$$\begin{aligned} \ln Q &= N \ln[q_{\text{trans}} q_{\text{elec}}] - \ln N! \\ &= N \ln \left[\left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V g_{\text{elec}} \right] - N \ln(N) + N \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{3}{2} N \frac{1}{T}$$

$$S = kT \cdot \frac{3}{2} N \frac{1}{T} + kN \ln \left[\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} V g_{el} \right] + kN \ln \left[\frac{V}{N} \right] + kN$$

$$S_m = \frac{3}{2} R + R + R \cdot \ln \left[\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V_m g_{el}}{N_A} \right]$$

$$= \frac{5}{2} R + R \ln \left[\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V_m g_{el}}{N_A} \right]$$

Bsp.: Berechne S_m (Ar) bei 298,2 K und 1 bar

$$\frac{V_m}{V_m} = \frac{N_A P}{RT}$$

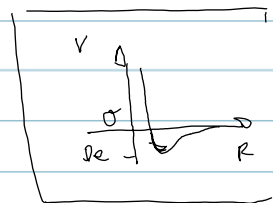
$$= \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1 \text{ bar}}{0,08314 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,2 \text{ K}}$$

$$= 2,429 \cdot 10^{22} \text{ L}^{-1} = 2,429 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} = 2,444 \cdot 10^{32} \text{ m}^{-3}$$

$$\frac{S_m}{R} = \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{2,444 \cdot 10^{32} \text{ m}^{-3}}{2,429 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}} \right] = 18,62$$

$$\hookrightarrow S_m = 154,8 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (\text{exp.: } 154,8 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}})$$



Bsp.: lineares Molekül: CO_2

Klausur-
aufgabe

$$q(V,T) = \underbrace{\left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} V}_{\text{Translation}} \cdot \underbrace{\frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}}_{\text{Rotation}} \cdot \prod_{j=1}^{3N-5} \frac{e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}} j}{T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{\text{vib}} j}{T}}} g_{el} e^{\frac{Q}{T}}$$

Anzahl der Schwingungen im linearen Molekül: $3N-5$

Nullpunktsentropie

Planck: $S_0 = 0$ Chem. reine, ideal kristallisierte Substanzen

$S_0 > 0$ reale Stoffe, wie amorphe, verunreinigte Materialien

„ideal kristallisiert“ \rightarrow mikroskop. Betrachtung

Boltzmann: $S = k \ln W$

Bsp. 1: Nickel-Einkristall ($T = 0K$)

Ni Ni Ni

Ni Ni Ni

Ni Ni Ni

a) alle Atome sitzen auf „richtigen“ Gitterplätzen

b) alle Atome sind im Schwingungs-Grundzustand

$\hookrightarrow S_0 = k \ln W = k \ln(1) = 0$

Bsp. 2: CO-Kristall ($T = 0K$)

CO CO CO

OC CO CO

CO OC CO

} jedes Molekül hat zwei Orientierungsmöglichkeiten

$\hookrightarrow S_0 = k \ln(2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \dots) = k \ln(2^{N_L}) = k N_L \ln(2) = R \ln(2)$
 $= 5,8 \frac{J}{mol \cdot K}$ (exp.: $4,6 \frac{J}{mol \cdot K}$)

exp. Wert geringer als erwartet: gewisse Ordnung im Kristall vorhanden (CO-Moleküle teilw. geordnet)