

Freiheitsgrade der Rotation

Advanced

- Da Sie diesen Modul aufgemacht haben, sind Sie möglicherweise über die Zahl " $f = 2$ " bei den Freiheitsgraden der Rotation eines zweiatomigen Moleküls gestolpert. Bis vor kurzem stand im Backbone auch noch:
- "Bei einem 2-atomigen Gas wird es komplizierter: Zu den 3 Freiheitsgraden der Translation kommen im Prinzip noch 3 Freiheitsgrade der Rotation (es kann um zwei Achsen senkrecht zur Bindungsrichtung *und um die Bindungsachse* rotieren) und Freiheitsgrade möglicher Schwingungen".
 - Über die "**3**" sind dann andere Leser gestolpert.
- Was ist nun richtig? $f = 2$ oder 3? Schauen wir in klassische Textbücher:
- Im "[Wedler](#)" steht: "*Das Trägheitsmoment für die Rotation um die Molekülachse ist verschwindend klein; die Rotationsenergie wird ... nur durch die Rotation um die senkrecht zur Molekülachse stehenden Achsen bestimmt*". Schon wahr, aber der Freiheitsgrad ist trotzdem da - es gibt keine "kleinen" Freiheitsgrade.
 - Der "[Atkins](#)" weiß (Kapitel 22.3): "*Bei linearen Molekülen ist keine Rotation um die z-Achse möglich*", sagt aber nicht warum.
 - Beide sind sich also einig: Wir haben $f = 2$ für die Rotationsfreiheitsgrade. Es wird nur nicht so ganz klar, warum.
- Wir kommen hier auf ein typisches didaktisches Problem: Die [Komplementarität zwischen Klarheit und Wahrheit](#). Aber schauen wir mal etwas genauer hin:
- Im Rahmen der klassischen Mechanik können wir über Atome und Moleküle eigentlich gar nicht so recht reden, ein zweiatomiges Molekül können wir allenfalls in zwei *verschiedenen* Abstraktionsformen beschreiben:
1. Als zwei Massenpunkte, die "irgendwie" durch eine Art Feder zusammengehalten werden.
 2. Als zwei *Kugeln* mit kleinem, aber endlichem Durchmesser, die "irgendwie" durch eine Art Feder zusammengehalten werden. Die Masse der Kugeln können wir dabei homogen oder irgendwie sonst in der Kugel verteilen.
- Bezüglich der Freiheitsgrade der Rotation besteht zwischen den beiden Modellen aber ein fundamentaler Unterschied.
- Im ersten Fall hat die "Massenpunkthantel" *kein* Trägheitsmoment bei Rotationen um die **z**-Achse. Diese Rotation kann also *keine* Energie aufnehmen; die Zahl der Rotationsfreiheitsgrade ist $f = 2$.
 - Im zweiten Fall gilt das nicht; die Zahl der Freiheitsgrade wäre $f = 3$.
- Der zweite Fall ist aber eigentlich der realistischere; deshalb stand es bis vor kurzem auch noch so im Backbone. Allerdings laufen wir dann in ein (schamhaft unterschlagenes) Problem:
- Auch ein einzelnes "Kugelatom" hätte jetzt schon 3 Freiheitsgrade der Rotation - es könnte als Kugel ja auch schon selbst rotieren und dadurch Energie aufnehmen.
- Das Problem wird klar: In ganz einfachen klassischen Modellierungen läßt sich die Zahl der Freiheitsgrade nicht eindeutig beschreiben.
- Aber mittels der [spezifischen Wärme](#) kann man sie messen! Man findet eher $f = 2$ für den Rotationsteil, und vermittelt dann naturgemäß diese Zahl.
 - Erst mit der Quantentheorie wird das Ganze dann wirklich klarer, aber das wissen wir ja schon.
- Die wesentliche Argumentationskette ist im übrigen von dieser Unsicherheit gar nicht berührt.
- Denn wieviele Freiheitsgrade ein zweiatomiges Molekül auch "wirklich" haben sollte - es ist *eine* wohldefinierte Zahl. Und damit ist die spezifische Wärme aller zweiatomigen Moleküle konstant und gleich - im eklatanten Widerspruch zum Experiment.
 - Dieser Widerspruch alleine, unabhängig vom errechneten Zahlenwert, reicht schon völlig aus, um die Notwendigkeit eines "Paradigmenwechsels" zu begründen.