

# **Quantenstatistische Aufgaben – elementar gelöst (I)**

Vortrag am 14.5.91 im Rahmen des „Physikalisch-chemischen Seminars“  
im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Georg Job

**Mai 1991**

überarbeitet 2006-11-13

## Inhalt

1.	Einleitung .....	1
2.	Erste Bekanntschaft mit der Molekularstatistik .....	3
3.	Vorausgesetzte Formeln .....	3
4.	Schwingungsbeitrag zum chemischen Potential .....	5
5.	Rotationsbeitrag zum chemischen Potential .....	6
6.	Molekulare Geschwindigkeitsverteilung .....	8
7.	Barometrische Höhenformel .....	9
8.	Sedimentationsgleichgewicht in einer Zentrifuge .....	9
9.	Wahrscheinlichkeit eines Energiezustandes .....	10
10.	Ausblick .....	11

# Quantenstatistische Aufgaben – elementar gelöst (I)

Vortrag am 14.5.91 im Rahmen des „Physikalisch-chemischen Seminars“  
im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Georg Job

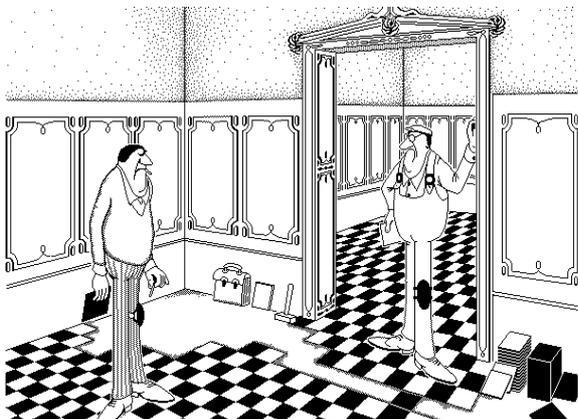
**Zusammenfassung:** Zur Herleitung des Zusammenhanges der makroskopischen thermodynamischer Größen mit den quantenmechanischen Eigenschaften von Atomen oder Atomverbänden wird in der Regel die statistische Thermodynamik bemüht. Sie gilt als notwendiges Hilfsmittel zur Lösung von Aufgaben dieser Art, da ja „die phänomenologische Thermodynamik als makroskopische Theorie grundsätzlich nicht in der Lage sei, Aussagen über atomare Systeme zu machen“. Dieses feststehende, ja prüfungsrelevante Vorurteil zu korrigieren, ist Ziel dieser Darstellung. Es werden verschiedene wichtige Ergebnisse der Quantenstatistik hergeleitet, wozu neben den bekannten Beziehungen aus der Quantenmechanik praktisch nur das chemische Potential und dessen Konzentrations- und Energieabhängigkeit benötigt wird.

## 1. Einleitung

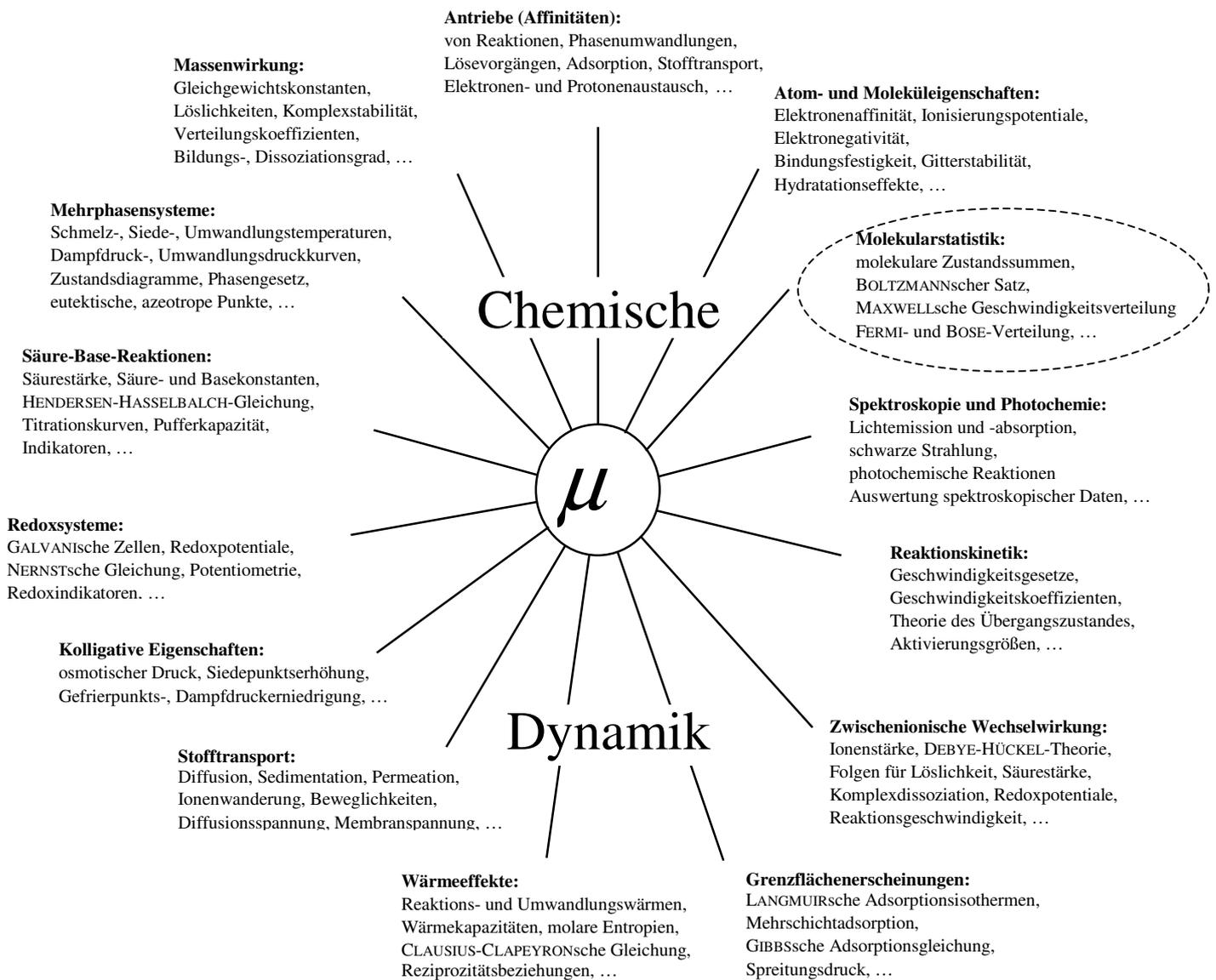
Das hier behandelte Thema ist ein kleiner Ausschnitt aus einem umfassenderen Vorhaben. Zweck dieses Vorhabens ist eine gründliche Durchmusterung aller derjenigen Bereiche der Chemie, die man unter der Überschrift *chemische Dynamik* zusammenfassen könnte, mit dem Ziel, das allen Teilen gemeinsame Begriffsgefüge aufzuspüren und herauszuarbeiten. Das Bild 2 gibt einen gewissen Überblick über den damit umschriebenen Bereich. Wenn man die einzelnen Stichwörter durchgeht, sieht man, daß sich darin fast alle Teilgebiete der physikalischen Chemie wiederfinden.

Die chemische Dynamik ist von vielen Seiten gleichzeitig erschlossen worden. Sie hat daher auch kein streng einheitliches Gefüge, einem Einkristall vergleichbar, sondern ähnelt eher einem Polykristall, in dem verschieden geordnete Bereiche an mehr oder minder zufälligen, geschichtlich bedingten Grenzen zusammengewachsen sind (Bild 1). Man braucht sich also über stark differierende Beschreibungsmuster für ähnliche Erscheinungen aus verschiedenen Bereichen nicht zu wundern. Man vergleiche etwa die Begriffe und Gleichungen, mit denen man Vorgänge wie *Stoffaustausch* an adsorbierenden Grenzflächen, *Protonenaustausch* bei Säure-Base-Reaktionen, *Elektronenaustausch* zwischen Redoxsystemen und *Photonenaustausch* in der Spektroskopie beschreibt. Gemeinsamkeiten sind hier kaum erkennbar und, sie zu suchen, wirkt konstruiert.

Daß ein unnötiges und unabgestimmtes Nebeneinander verschiedener Begriffssysteme nicht ökonomisch ist, liegt auf der Hand. Der Übergang von einem Bereich in einen anderen ist umständlich, weil man die alte Ordnung in eine neue umdenken muß.



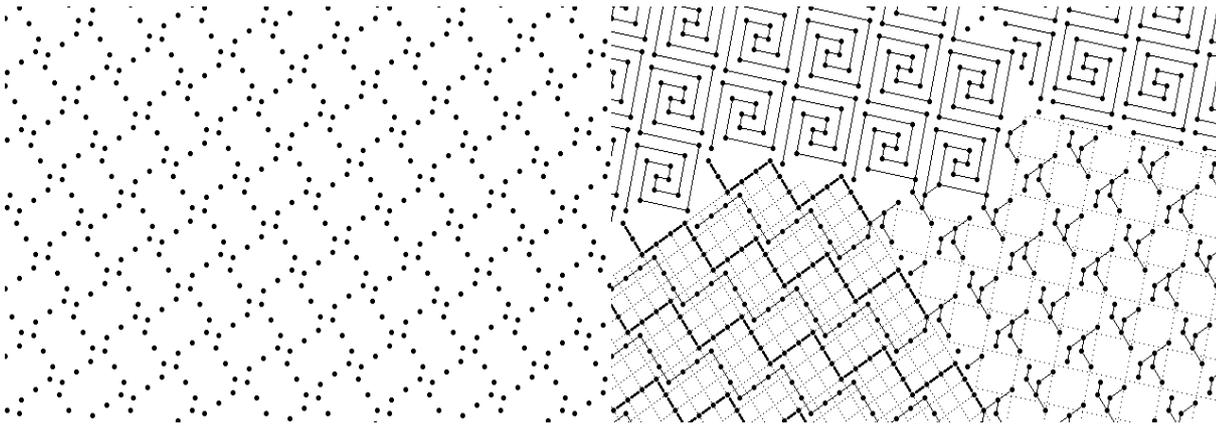
**Bild 1:** Von verschiedenen Seiten aus zusammengewachsene Strukturen sind selten durchgehend geordnet. Bildschirmzeichnung nach einer photographischen Vorlage unbekannter Herkunft.



**Bild 2:** Bereiche der Chemie, die sich unter dem Oberbegriff „Chemische Dynamik“ zusammenfassen lassen. Das chemische Potential  $\mu$  bildet in der gesamten chemischen Dynamik den zentralen Angelpunkt, an den sich die Hebel zur Lösung der anfallenden Aufgaben am wirkungsvollsten ansetzen lassen.<sup>1</sup> Das trifft auch für die hier näher untersuchte „Molekularstatistik“ zu, in der sonst die *Zustandssummen* die Schlüsselrolle spielen.

Meist ist man geneigt, diesen Umstand als naturgegeben und daher unvermeidlich hinzunehmen. Tatsächlich sind aber die Begriffe und Formeln, die wir zur Beschreibung benutzen, Konstruktionen, die viele willkürliche Elemente enthalten, so daß leicht Unterschiede vorgetäuscht werden, wo in der Natur keine bestehen (Bild 3). Ein gutes Beispiel hierfür bildet die „Molekularstatistik“, deren Anwendung gegenüber der phänomenologischen Thermodynamik ein neues, spezifisches Begriffsrepertoire voraussetzt. Die dort bearbeiteten Aufgaben lassen sich jedoch ebenso gut mit bereits bekannten Mitteln lösen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

<sup>1</sup> vgl. G. JOB: „Thermodynamik im Unterricht: Chemisches Potential von Anfang an“, Vortrag auf der Thermodynamik-Konferenz in Taormina (Sizilien) am 20. 2. 91. Die Rücksichtnahme auf die Vielzahl thermodynamischer Sonderbildungen - neben dem üblichen Energiebegriff  $E$  beispielsweise die Größen innere Energie  $U$ , Enthalpie  $H$ , freie Energie  $F$ , freie Enthalpie  $G$  oder neben den chemischen Potentialen  $\mu$  etwa die Aktivitäten  $\lambda$ , Fugazitäten  $f$ , Ionenexponenten  $\text{pH}$ ,  $\text{pOH}$  ... samt aller davon abgeleiteten Begriffe - verlängert nur die Rechnungen. Um den Zusammenhang mit den bisherigen Darstellungen zu wahren, läßt sich ein Eingehen auf diese Begriffe vorerst nicht vermeiden.



**Bild 3:** Wie leicht trotz gleicher Grundstruktur unvereinbare Beschreibungsmuster entstehen können, zeigt der dargestellte Versuch. Vorgegeben war das links gezeigte periodische Punktmuster. Die Aufgabe war, die Lage der Punkte mit geeigneten Hilfslinien, deren Schnitte oder Knicke die Punkte markieren, möglichst einfach und einprägsam zu beschreiben. Eine Auswahl der Ergebnisse verschiedener Personen ist im rechten Teilbild zusammengestellt. Die Punktanordnung ist links und rechts genau gleich. Das Mäandermuster war dasjenige, das beim Zeichnen der Punkte zugrunde gelegt worden war. Selbst dieses Muster ist durch die Punkte nicht eindeutig festgelegt, so daß verschiedene Mäanderbereiche entstehen können mit gestörtem Gefüge an den Bereichsgrenzen.

## 2. Erste Bekanntschaft mit der Molekularstatistik

Der Chemiker kommt mit der Molekularstatistik, und zwar mit ihrer klassischen Variante, zum ersten Mal in der kinetischen Gastheorie in Berührung. Das MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, der BOLTZMANNsche Satz, der Gleichverteilungssatz der Energie sind einige Ergebnisse der klassischen mechanischen Theorie, die einerseits als wichtig genug, andererseits als einfach genug gelten, daß man sie Studenten auch in den Anfangssemestern zumuten kann. Auf eine statistische Herleitung wird dabei wegen ihrer Umständlichkeit verzichtet. Häufig wird die barometrische Höhenformel bemüht, um wenigstens irgendeine Begründung für die Existenz des BOLTZMANN-Faktors  $e^{-\epsilon/kT}$  zu liefern.

Als wohl häufigste Anwendung des Gleichverteilungssatzes wird die innere Energie und die sich aus deren Temperaturabhängigkeit ergebenden Wärmekapazität idealer Gase erörtert. Während der Beitrag der *Fortbewegung* der Gasmolekeln völlig regulär ist und sich auch der Beitrag der Drehung noch durch vergleichsweise einfache Regeln erfassen läßt, macht die Beschreibung der *Schwingungen* Schwierigkeiten. Wenn diese bei hinreichend tiefen Temperaturen ganz „eingefroren“ sind und damit keinen Beitrag liefern, sind die Verhältnisse immerhin einfach, wenn auch vom Standpunkt der klassischen Theorie unverständlich. Der Bereich etwas höherer Temperatur, in dem die Schwingungen allmählich „auftauen“, ist die eigentliche Domäne der *Quantenstatistik*, in der quantentheoretische Ergebnisse mit statistischen Methoden kombiniert werden. Erst bei voller Anregung ist der Gleichverteilungssatz zur Berechnung der kinetischen und potentiellen Schwingungsenergie benutzbar, versagt aber erneut, wenn bei noch höheren Temperaturen die Schwingungen anharmonisch werden.

## 3. Vorausgesetzte Formeln

Gerade an dieser Stelle ist der Rückgriff auf die phänomenologische Thermodynamik als Alternative zur Statistik besonders leicht möglich. Und zwar benötigen wir von dem ausgedehnten thermodynamischen Kalkül – wie überhaupt zur Lösung fast aller Aufgaben der chemischen Dynamik<sup>1</sup> – nur die Existenz und einige Eigenschaften des chemischen Potentials. Insbesondere die

Formel für dessen Konzentrationsabhängigkeit werden wir häufig bemühen. Da wir uns im folgenden auf dünne Gase und dünne Lösungen beschränken, genügt die einfache Gleichung:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{c}{c_0} \quad (\text{Massenwirkungsformel})$$

Diese Gleichung beschreibt die Erscheinung, die der Chemiker Massenwirkung nennt, als Eigenschaft des chemischen Potentials eines Stoffes. Daher bietet sich hierfür der Name Massenwirkungsformel an. Wegen der Proportionalität von Druck und Konzentration bei dünnen Gasen derselben Temperatur,  $p \sim c$ , können wir den Quotienten  $c/c_0$  bei Bedarf auch durch den Druckquotienten  $p/p_0$  ersetzen. Ähnliches gilt in dünnen Lösungen für andere Gehaltsmaße – Molalität  $b$ , Massengehalt  $w$ , Mengengehalt  $x$  usw. –, so daß wir leicht verschiedene Spielarten der Massenwirkungsformel erhalten. Den Wert  $\mu_0$  beim Bezugswert des gewählten Gehaltsmaßes,  $c_0, p_0, b_0 \dots$ , nennen wir den Potential-Grundwert (im weiteren Sinne<sup>2</sup>).

Noch eine weitere Gleichung wird oft benötigt. Wenn man die Molekeln eines Stoffes in einen angeregten, um  $\varepsilon$  energiereicheren Zustand versetzt, ohne sie sonst und ihre Umgebung (Art des Lösemittels, Temperatur, Druck, Konzentrationen, Feldstärken usw.), zu verändern, dann nimmt das chemische Potential des Stoffes um die molare Energie  $\varepsilon/\tau$  zu ( $\tau$  bezeichnet die *Elementarmenge*<sup>3</sup>):

$$\mu(\varepsilon) = \mu(0) + \varepsilon/\tau \quad (\text{Anregungsformel})$$

Als einfachste Art einer solchen „rein energetischen“ Anregung, die die Molekeln selbst ungeändert läßt, können wir uns die Verschiebung in einem äußeren Feld an einen Ort mit einer um  $\varepsilon$  höheren potentiellen Energie vorstellen. Bei geeigneter Wahl des Ausgangsorts kann man beispielsweise im Schwerfeld  $\varepsilon = mgh$  und im elektrischen Feld  $\varepsilon = ze\varphi$  setzen.  $\mu(\varepsilon) = \mu(0) + Mgh$  wird auch als *gravitochemisches* Potential  $\mu(\varepsilon) = \mu(0) + z \mathcal{F} \varphi$  als *elektrochemisches* Potential bezeichnet, während  $\mu(0)$  das chemische Potential im engeren Sinne darstellt ( $m$  Molekelmasse,  $M = m/\tau$  molare Masse,  $g$  Fallbeschleunigung,  $h$  Höhe,  $z$  Ladungszahl,  $e$  Elementarladung,  $\mathcal{F} = e/\tau$  FARADAY-Konstante,  $\varphi$  elektrisches Potential).

Die innere Anregung der Molekeln erfordert etwas mehr Aufmerksamkeit. Im allgemeinen entspricht der Ausgangszustand der Molekeln nicht einem einzigen „Quantenzustand“ mit einer bestimmten Energie  $\varepsilon_0$ , sondern umfaßt eine Gesamtheit solcher Zustände mit den Energien  $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ . Nur wenn die Anregung auf eine gleichartige Verschiebung aller Energiewerte um  $\varepsilon$  hinausläuft,  $\varepsilon_0 + \varepsilon, \varepsilon_1 + \varepsilon, \varepsilon_2 + \varepsilon \dots$ , ohne die Zahl der Zustände zu ändern, läßt sich  $\mu$  wie angegeben berechnen. Bei den üblichen Ansätzen wird diese Bedingung schon gefühlsmäßig eingehalten, so daß man darüber kaum besonders nachdenken muß.

<sup>2</sup> In der Praxis ist es zweckmäßig, den Namen *Grundwert* (im engeren Sinne) auf den am häufigsten anzusprechenden Fall zu beschränken, daß die Bezugswerte  $c_0, p_0, b_0 \dots$  des gewählten Gehaltsmaßes  $c, p, b \dots$  den Normwerten  $c^0 = 1 \text{ kmol m}^{-3}, p^0 = 101 \text{ kPa}, b^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1} \dots$  entsprechen, und diese Grundwerte durch ein besonderes Formelzeichen - etwa  $\overset{\circ}{\mu}$  - zu kennzeichnen.

<sup>3</sup>  $\tau$  ist - nach einem Vorschlag G. FALKS (Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 2, Schroedel: Hannover 1978, S. 9) - der Kehrwert der AVOGADRO-Konstanten,  $\tau = N_A^{-1} = 1,6606 \cdot 10^{-23} \text{ mol}$ , und bezeichnet die *Elementarmenge* eines Stoffes, das heißt gerade diejenige Menge, die man als ein Teilchen zu bezeichnen pflegt. Diese nicht unbedingt erforderliche und zunächst fremdartig wirkende Abweichung von der üblichen Schreibweise liefert einheitlichere Formeln und Sprechweisen. Teilchenzahl  $N$  und Ladungszahl  $z$  oder Elementarmenge  $\tau$  und Elementarladung  $e$  werden einander entsprechende Größen: Die Stoffmenge  $n$  ist wie die Ladung  $q$  ganzzahlig gequantelt, wobei  $\tau$  und  $e$  die elementaren Quanten dieser Größen darstellen:  $n = N \tau, q = z e$ .

Es sei noch darin erinnert, daß die erste Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur  $T$  bei festem Druck  $p$  und festen Stoffmengen  $n$  die molare Entropie  $S_m$ , die zweite Ableitung die molare Wärmekapazität  $C_{p,m}$  liefert:

$$S_m = -(\partial\mu/\partial T)_{p,n} \quad \text{und} \quad C_{p,m} = -T(\partial^2\mu/\partial T^2)_{p,n}.$$

Wenn wir von den chemischen Potentialen zu Entropien oder Wärmekapazitäten übergehen, begeben wir uns bereits auf Abwege, die – außer im Falle der Wärmeeffekte – die Beschreibung komplizierter, die Formeln aufwendiger, die Begründungen undurchsichtiger machen. Daher sollte man diesen Schritt, den wir hier nur zum besseren Vergleich mit herkömmlichen Ergebnissen öfter tun werden, möglichst vermeiden.

Die Ergebnisse der Quantentheorie wollen wir vorerst unbesehen übernehmen, obwohl man für eine Reihe von Anwendungen auch dort mit sehr stark vereinfachten Beziehungen auskommt. Manche der unten angegebenen Herleitungen lassen sich also auch von dieser Seite her noch weiter straffen.

#### 4. Schwingungsbeitrag zum chemischen Potential

Als einfachstes Beispiel betrachten wir ein zweiatomiges Gas B, etwa Ioddampf. Wir fassen alle Gasteilchen, die sich in demselben Schwingungszustand mit der Schwingungsquantenzahl  $v$  befinden, als Molekeln eines Stoffes  $B(v)$  auf und das ganze Gas als ein Gemisch dieser Stoffe<sup>4</sup>. Die Verschiedenheit der Energie in den einzelnen Schwingungszuständen berücksichtigen wir durch den Ansatz  $\varepsilon(v) = v \cdot hv$ , wobei wir die Schwingung näherungsweise als harmonisch und unabhängig von den anderen Bewegungsarten der Molekel ansehen<sup>5</sup>. Im Rahmen dieser Näherung ergibt sich für das chemische Potential der einzelnen Stoffe  $B(v)$  aus der Anregungsformel

$$\mu_0(v) = \mu_0(0) + v \cdot hv/\tau \quad \text{für} \quad v=0,1,2,3\dots$$

Da die Umrechnung der Potentiale ineinander unter gleichen Bedingungen, insbesondere bei gleichen Konzentration geschehen muß, stehen in der Formel die Grundwerte. Die Änderungen des Schwingungszustandes der Teilchen durch Zusammenstöße untereinander und mit der Wand erscheinen dann als Umwandlungen von folgender Art:

$$B(v) \rightarrow B(v').$$

Nach kurzer Zeit stellt sich für alle diese Vorgänge Gleichgewicht ein, wobei sich die Konzentrationen der Mischungsbestandteile  $B(v)$  auf ihre Gleichgewichtswerte  $c(v)$  einpendeln. Das Potential  $\mu$  ist in diesem Zustand für alle Stoffe  $B(v)$  gleich, das heißt, wenn wir Massenwirkungs- und Anregungsformel gleichzeitig berücksichtigen:

$$\mu = \mu_0(0) + v \cdot \frac{hv}{\tau} + RT \ln \frac{c(v)}{c_0} \quad \text{für} \quad v=0,1,2,3\dots$$

Hieraus sind die  $c(v)$  leicht berechenbar. Indem wir auf beiden Seiten  $\mu_0(0) + v \cdot hv/\tau$  abziehen, durch  $RT$  teilen, unter Beachtung der Regeln  $e^{a+b} = e^a \cdot e^b$  und  $e^{\ln a} = a$  exponieren und mit  $c_0$  multiplizieren, erhalten wir wegen  $R = k/\tau$ ,

<sup>4</sup> Diesen Kunstgriff benutzte wohl erstmalig A. EINSTEIN (Verh. Dtsch. Phys. Ges. **12** (1914) 820), und zwar ausdrücklich mit dem Hinweis darauf, daß sich auf diese Weise der Rückgriff auf das BOLTZMANNsche Prinzip und damit auf statistische Erwägungen erübrigt.

<sup>5</sup> Wir unterstellen damit, daß der Übergang von einem Schwingungszustand in einen anderen keinen Einfluß auf die sonstigen Quantenzustände der Molekel hat (Fortbewegung, Drehung usw.). Das ist sicherlich bei den höheren Schwingungszuständen nicht gerechtfertigt, weil dort der Zuwachs des Trägheitsmomentes durch die vergrößerte Schwingungsamplitude und damit die Rückwirkung auf die Drehbewegung merklich wird. Dieser Fehler fällt aber bei niedrigen Temperaturen nicht ins Gewicht, weil der Anteil stärker angeregter Molekeln im Gleichgewichtsgemisch dann sehr klein ist.

$$\underbrace{c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0)}{RT}\right)}_{c(0)} \cdot \underbrace{(e^{-hv/kT})^v}_{q < 1} = c(v).$$

Daß der Ausdruck links gerade  $c(0)$  ist, sieht man, wenn man  $v = 0$  setzt. Summieren aller Konzentrationen  $c(v)$  liefert die Gesamtkonzentration  $c$  des Gases B:

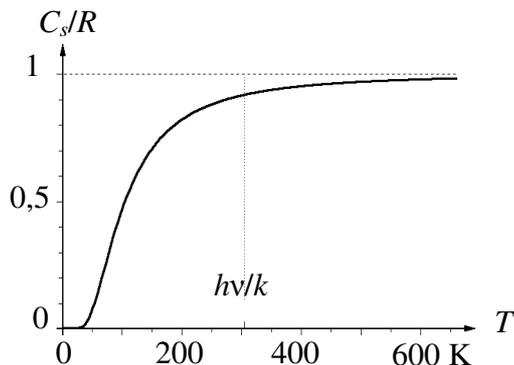
$$c = \sum_{v=0}^{\infty} c(v) = c(0) \cdot \sum_{v=0}^{\infty} q^v = c(0) \cdot \frac{1}{1-q} = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0)}{RT}\right) \underbrace{\frac{1}{1 - e^{-hv/kT}}}_{z_s}.$$

Der Bruch ganz links ist der aus der Quantenstatistik bekannte Ausdruck für die *Schwingungszustandssumme*  $z_s$  des harmonischen Oszillators. Auflösen nach  $\mu$  ergibt

$$\mu = \mu_0(0) + \underbrace{RT \ln(1 - e^{-hv/kT})}_{\mu_s(T)} + RT \ln \frac{c}{c_0}$$

Das eingerahmte Glied  $\mu_s(T)$  ist der gesuchte Beitrag der Molekülschwingung zum chemischen Potential. Durch zweimaliges Ableiten nach  $T$  und Multiplikation mit  $-T$  können wir den Schwingungsbeitrag zur molaren Wärmekapazität,  $C_s = -T(d^2\mu_s/dT^2)$  berechnen. Das Ergebnis hierfür, das in Bild 4 zeichnerisch dargestellt ist, lautet unter Fortlassung der Zwischenrechnung:

$$C_s = R \cdot \frac{(hv/kT)^2 \cdot e^{hv/kT}}{[e^{hv/kT} - 1]^2}.$$



**Bild 4:** Beitrag  $C_s(T)$  der Molekülschwingung zur molaren Wärmekapazität des  $I_2$ -Dampfes. Die charakteristische Schwingungstemperatur  $\theta_s = hv/k$  beträgt 305 K.

## 5. Rotationsbeitrag zum chemischen Potential

Die Berechnung des Rotationsbeitrages gelingt nach demselben Muster. Interessant ist diese Aufgabe eigentlich nur für Wasserstoff, wo die Drehungen wie die Schwingungen schon bei vergleichsweise hohen Temperaturen „einzufrieren“ beginnen. Wir wollen uns im folgenden auf den Parawasserstoff beschränken. Quantenmechanisch ergibt sich für die Energie der Wasserstoffmolekel in dem durch die Rotationsquantenzahl  $J$  und die Richtungsquantenzahl  $m_j$  gekennzeichneten Rotationszustand:  $\varepsilon(J, m_j) = k \theta_r \cdot J(J+1)$ , wobei  $\theta_r$  die aus den Molekelabmessungen berechenbare *Rotationstemperatur* darstellt. Wieder fassen wir die Gesamtheit aller Molekeln in demselben Rotationszustand als einen Stoff  $B(J, m_j)$  auf. Laut Anregungsformel gilt für den Potentialgrundwert:

$$\mu_0(J, m_j) = \mu_0(0, 0) + R\theta_r J(J+1), \quad \begin{cases} J = 0, 2, 4, 6, 8, \dots, \\ m_j = -J, -J+1, \dots, J-1, J. \end{cases}$$

Natürlich hätten wir auch die Gesamtheit aller zu einem Rotationsniveau gehörigen Molekeln, die sich also in Rotationszuständen mit demselben  $J$ , aber nicht notwendig gleichem  $m_j$  befinden

und sich daher nicht in der Energie, sondern nur durch ihre Ausrichtung im Raum unterscheiden, zu einem Stoff  $B(J)$  zusammenfassen können.

Da aber die Zahl der durch  $m_j$  unterschiedenen Quantenzustände  $2J + 1$  beträgt und sich folglich von einem Rotationsniveau zu einem anderen ändert, wären die Voraussetzungen für die Anwendung der Anregungsformel nicht erfüllt.

Bei den Zusammenstößen untereinander, wandeln sich die Molekeln verschiedener Art ineinander um, so daß sich die Konzentrationen  $c(J + m_j)$  verändern, bis schließlich mit demselben Wert des chemischen Potentials für alle Mischungsbestandteile  $B(J, m_j)$  Gleichgewicht erreicht ist. Aufgrund der Massenwirkungsformel gilt in diesem Fall für alle  $J$  und  $m_j$  die Gleichung

$$\mu = \mu_0(0,0) + R\theta_r J(J+1) + RT \ln \frac{c(J, m_j)}{c_0},$$

aus der man wie im letzten Abschnitt die Konzentrationen aller Stoffe berechnen kann,

$$c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0,0)}{RT}\right) \cdot (e^{-\theta_r J(J+1)/T}) = c(J, m_j).$$

Summieren über alle  $J$  und  $m_j$  – letzteres liefert  $2J + 1$  gleiche Glieder und damit einen Faktor  $2J + 1$  – ergibt für die Gesamtkonzentration  $c$  des Gases B

$$c = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0,0)}{RT}\right) \cdot \underbrace{\sum_J (2J+1) e^{-\theta_r J(J+1)/T}}_{z_r}$$

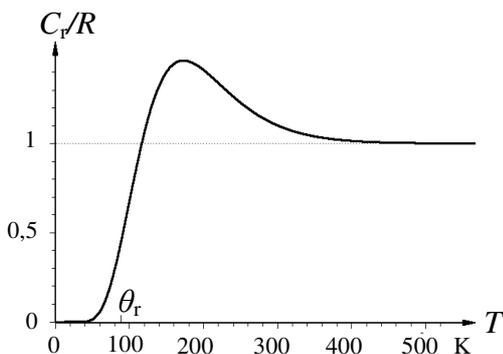
$z_r$  entspricht der *Rotationszustandssumme* aus der Quantenstatistik. Wenn man die Gleichung nach  $\mu$  auflöst und die Summe ausschreibt, erhält man für  $\mu$  den Ausdruck

$$\mu = \mu_0(0,0) \underbrace{\left[ -RT \ln(1 + 5e^{-6\theta_r/T} + 9e^{-20\theta_r/T} + \dots) \right]}_{\mu_r(T)} + RT \ln \frac{c}{c_0},$$

in dem  $\mu_r(T)$  den gesuchten Rotationsbeitrag in Gestalt einer Reihe darstellt. Da die Reihe für niedrige und mittlere Temperaturen rasch konvergiert, genügen im Bereich 0 ... 300 K die angegebenen drei Glieder, wenn der Fehler  $< 0,001$  kG bleiben soll.

Natürlich kann man wieder zum besseren Vergleich mit herkömmlichen Darstellungen durch zweimaliges Ableiten von  $\mu_r(T)$  nach  $T$  den Rotationsbeitrag zur molaren Wärmekapazität,  $C_r = -T(d^2\mu_r/dT^2)$ , berechnen. Man gelangt unter Fortlassung der Zwischenrechnung zu dem im Vergleich zu  $\mu_r(T)$  komplizierten Ergebnis (vgl. Bild 5)

$$C_r(T) = R \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 \cdot \left\{ \frac{180 e^{-6\theta_r/T} + 3600 e^{-20\theta_r/T}}{1 + 5e^{-6\theta_r/T} + 9e^{-20\theta_r/T}} - \left[ \frac{30 e^{-6\theta_r/T} + 180 e^{-20\theta_r/T}}{1 + 5e^{-6\theta_r/T} + 9e^{-20\theta_r/T}} \right]^2 \right\}.$$



**Bild 5:** Beitrag  $C_r(T)$  der Molekelrotation zur molaren Wärmekapazität des Parawasserstoffs. Die charakteristische Rotationstemperatur  $\theta_r$  beträgt 87,7 K. Für die Berechnung bis 300 K wurde die im Text angegebene Formel benutzt, in der nur die drei niedrigsten Rotationsniveaus ( $J = 0, 2, 4$ ) berücksichtigt sind. Oberhalb 300 K wurde das vierte Niveau ( $J = 6$ ) hinzugenommen.

## 6. Molekulare Geschwindigkeitsverteilung

Um die Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten in einem Gas herzuleiten, benutzen wir denselben Kunstgriff wie bisher. Wir fassen alle Teilchen mit dem gleichen Geschwindigkeitsvektor  $\boldsymbol{v}$  als Molekeln eines Stoffes  $B(\boldsymbol{v})$  auf und das ganze Gas als ein Gemisch vieler solcher Stoffe. Hierbei stoßen wir auf eine Schwierigkeit. Die Zahl der Teilchen, die genau die Geschwindigkeit  $\boldsymbol{v}$  besitzt, ist strenggenommen null. Daher denken wir uns den Geschwindigkeitsraum in ein Würfelgitter mit der Kantenlänge  $\Delta v$  zerlegt, wobei  $\Delta v$  klein im Vergleich zur Breite der Geschwindigkeitsverteilung soll, und fassen alle Teilchen, deren Geschwindigkeitsvektoren innerhalb eines solchen Würfels enden, als Molekeln desselben Stoffes  $B(\boldsymbol{v})$  auf.

Da sich in verschiedene Richtungen bewegte Teilchen chemisch nicht voneinander unterscheiden, ordnen wir ihnen dasselbe Grundpotential  $\mu_0$  zu. Die unterschiedliche Energie bei verschiedenen Geschwindigkeitsbeträgen  $v = |\boldsymbol{v}|$  berücksichtigen wir durch das Glied  $\varepsilon/\tau = 1/2 m v^2 / \tau = 1/2 M v^2$ , die *molare kinetische Energie* der Stoffe:

$$\mu_0(\boldsymbol{v}) = \mu_0(0) + \frac{1}{2} M v^2.$$

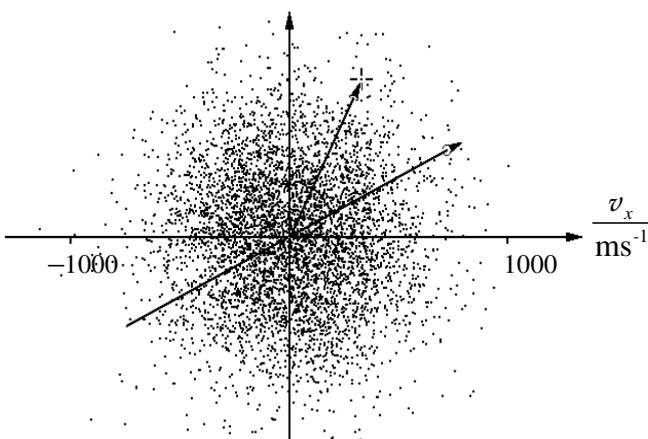
Im einfachsten Fall eines Gases strukturloser Teilchen im Volumen  $V$  läßt sich dieser Ansatz wie folgt genauer begründen. Alle zum Stoff  $B(\boldsymbol{v})$  zusammengefaßten Teilchen liegen im molekularen Phasenraum in einer Zelle, die das Phasenvolumen  $(m\Delta v)^3 V$  besitzt und damit  $\zeta = (m\Delta v)^3 V/h^3$  Quantenzustände umfaßt, die für hinreichend kleines  $\Delta v$  alle zu demselben Energieniveau  $1/2 m v^2$  gehören ( $h$  PLANCK-Konstante). Da  $\zeta$  in allen Fällen gleich ist, erfüllen die Stoffe  $B(\boldsymbol{v})$  hinsichtlich Anzahl und Energie der molekularen Quantenzustände die Voraussetzungen der Anregungsformel.

Die Geschwindigkeitsänderungen der Teilchen durch die vielfältigen Zusammenstöße untereinander erscheinen dann als Umwandlungen der einfachen Art  $B(\boldsymbol{v}) \rightarrow B(\boldsymbol{v}')$ . Wenn wir das Gas nicht durch Rühren oder andere Eingriffe dauernd stören, dann stellt sich in kurzer Zeit für alle diese Vorgänge Gleichgewicht ein. Das chemische Potential  $\mu$  wird für alle Stoffe  $B(\boldsymbol{v})$  gleich, so daß laut Massenwirkungsformel mit den Gleichgewichtswerten  $c(\boldsymbol{v})$  der Konzentrationen

$$\mu = \mu_0(0) + \frac{1}{2} M v^2 + RT \ln \frac{c(\boldsymbol{v})}{c_0} \quad \text{für alle } \boldsymbol{v}$$

gilt. Durch Auflösen nach  $c(\boldsymbol{v})$  gelangen wir zu der gesuchten Verteilung (vgl. Bild 6):

$$c(\boldsymbol{v}) = \overbrace{c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0)}{RT}\right)}^{c(0)} \cdot \exp\left(-\frac{\frac{1}{2} M v^2}{RT}\right) \Rightarrow \boxed{c(\boldsymbol{v}) = c(0) \cdot e^{-\frac{m \cdot (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}}$$



**Bild 6:** Wenn wir  $c(\boldsymbol{v})$  gemäß der obigen Gleichung als Punktdichte im dreidimensionalen Geschwindigkeitsraum darstellen, erhalten wir die links wiedergegebene kugelige Punktwolke. Die Wertangaben gelten für Stickstoff bei 298 K.

## 7. Barometrische Höhenformel

Nach demselben Muster wie oben lässt sich auch die Verteilung eines Gases im homogenen Schwerfeld gewinnen. Dazu fassen wir die Teilchen in einer bestimmten Höhenlage  $h$  als Molekeln eines Stoffes  $B(h)$  auf<sup>6</sup>. Die Grundpotentiale  $\mu_0(h)$  der Stoffe  $B(h)$  unterscheiden sich, da sie chemisch identisch sind, nur durch die *molare potentielle* Energie  $\varepsilon/\tau = Mgh$ :

$$\mu_0(h) = \mu_0(0) + Mgh.$$

Dem Teilchenaustausch zwischen verschiedenen Höhenlagen entsprechen die Reaktionen  $B(h) \rightarrow B(h')$ . Bei gleichförmiger Temperatur bildet sich über kurz oder lang zwischen allen Stoffen ein Gleichgewicht aus. Die Gleichgewichtsbedingung hierfür lautet

$$\mu = \mu_0(0) + Mgh + RT \ln \frac{c(h)}{c_0}$$

mit einem von  $h$  unabhängigen Potential  $\mu$ . Auflösen nach  $c(h)$  liefert die Gleichung

$$c(h) = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0)}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \Rightarrow \boxed{c(h) = c(0) \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}}}$$

## 8. Sedimentationsgleichgewicht in einer Zentrifuge

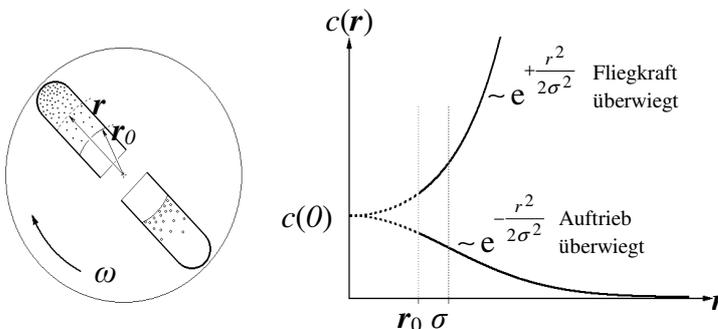
Die Fliehkraft auf ein Teilchen der Masse  $m$  im Abstand  $r$  von der Drehachse einer mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  umlaufenden Zentrifuge beträgt  $F = m\omega^2 r$  und folglich die potentielle Energie dort im Vergleich zu einem Punkt im Abstand  $r_0$

$$\varepsilon = -\int_{r_0}^r F dr = -\frac{1}{2} m \omega^2 (r^2 - r_0^2).$$

Neben dem Beitrag  $\varepsilon/\tau$  zum chemischen Potential ist in einer zentrifugierten Lösung wegen der hohen auftretenden Drücke noch die Druckabhängigkeit der Potentiale zu beachten, wobei wir uns mit einem linearen Ansatz zufrieden geben können,

$$\mu(p) = \mu(p_0) + V_m \cdot (p - p_0),$$

da das molare Volumen  $V_m$  von kondensierten Stoffen nur schwach vom Druck  $p$  abhängt. Wir betrachten nun eine zentrifugierte dünne Lösung eines Stoffes B in einer Flüssigkeit A (Bild 7 links). Als Bezugsort wählen wir die Flüssigkeitsoberfläche im Abstand  $r_0$  von der Drehachse.



**Bild 7:** Sedimentationsgleichgewicht in einer Zentrifuge für einen Stoff B (Teilchenmasse  $m_B$ , Teilchenvolumen  $v_B$ ), der in einer Flüssigkeit der Dichte  $\rho_A$  gelöst oder suspendiert ist. Wenn die Fliehkraft die Auftriebskraft übertrifft, reichert sich der Stoff B außen an (oberes Gefäß, obere Kurve), sonst innen (unteres Gefäß, untere Kurve).  $\omega$  Winkelgeschwindigkeit,  $r$  Abstand von der Drehachse,  $r_0$  Abstand der Flüssigkeitsoberflächen von der Drehachse,  $c$  Konzentration von B,  $c(0)$  auf die Drehachse extrapolierte Wert von  $c$ ; der Kurvenparameter  $\sigma$  ist der Achsenabstand, in dem der Betrag der auftriebskorrigierten potentiellen Energie  $|m_B - \rho_A v_B| \cdot \frac{1}{2} \omega^2 \sigma^2 = \frac{1}{2} kT$  wird.

<sup>6</sup> Strenggenommen müßte man bei dieser Art des Vorgehens wieder eine Schicht endlicher Dicke  $\Delta h$  betrachten, damit die Teilchenzahl nicht verschwindet. Anders als im letzten Abschnitt, wo  $c(v)$  für  $\Delta v \rightarrow 0$  proportional zu  $(\Delta v)^3$  verschwindet, ist jedoch  $c(h)$  für  $\Delta h \rightarrow 0$  von  $\Delta h$  unabhängig und bleibt stets endlich, so daß die oben benutzten Gleichungen auch für  $\Delta h = 0$  sinnvoll bleiben.

Dann gilt für die Potentiale  $\mu_A$  und  $\mu_B$  der Stoffe A und B an einem Ort im Innern der Lösung ( $r > r_0$ ), wenn wir die sehr kleine Erniedrigung von  $\mu_A$  durch den gelösten Stoff B vernachlässigen:

$$\mu_A(\mathbf{r}) = \mu_A(\mathbf{r}_0) - \frac{1}{2} M_A \omega^2 (r^2 - r_0^2) + V_A \cdot [p(\mathbf{r}) - p(\mathbf{r}_0)],$$

$$\mu_B(\mathbf{r}) = \mu_B(\mathbf{r}_0) - \frac{1}{2} M_B \omega^2 (r^2 - r_0^2) + V_B \cdot [p(\mathbf{r}) - p(\mathbf{r}_0)] + RT \ln \frac{c(\mathbf{r})}{c(\mathbf{r}_0)}.$$

Gleichgewicht ist erreicht, wenn sich die Potentiale überall ausgeglichen haben, also sowohl  $\mu_A(\mathbf{r})$  überall denselben Wert hat als auch  $\mu_B(\mathbf{r})$ . In diesem Zustand heben sich die Glieder  $\mu(\mathbf{r})$  und  $\mu(\mathbf{r}_0)$  in beiden Gleichungen weg, so daß wir aus der ersten von ihnen für die Druckverteilung in der Lösung die quadratische Beziehung

$$p(\mathbf{r}) = p(\mathbf{r}_0) + \frac{1}{2} \rho_A \omega^2 (r^2 - r_0^2)$$

erhalten.  $\rho_A = M_A/V_A$  bedeutet hierin die Dichte der Flüssigkeit A. Dies Ergebnis in die zweite Gleichung oben eingesetzt, liefert die gesuchte Konzentrationsverteilung:

$$[M_B - \rho_A V_B] \cdot \frac{1}{2} \omega^2 (r^2 - r_0^2) = RT \ln \frac{c(\mathbf{r})}{c(\mathbf{r}_0)} \Rightarrow \boxed{c(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}_0) \cdot e^{\frac{[m_B - \rho_A v_B] \omega^2 (r^2 - r_0^2)}{2kT}}}$$

$v_B = V_B \cdot \tau$  bezeichnet das Volumen und  $\rho_A \cdot v_B$  die Masse der von einem B-Teilchen verdrängten Flüssigkeit, mit anderen Worten  $\rho_A \cdot v_B$  ist der scheinbare Massenverlust des B-Teilchens infolge des Auftriebs in der Flüssigkeit. Bemerkenswert ist, daß diese hydromechanische Korrektur sich hier als Folge der Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale ergibt. Daß  $V_B$  und damit  $v_B$  durch eine dichtere Packung der A-Molekeln in der Solvathülle auch negativ werden kann, setzt das Prinzip des ARCHIMEDES keineswegs außer Kraft.

Falls B nicht gelöst, sondern nur suspendiert ist, ändert sich nicht viel. Man kann Teilchen gleichen Durchmessers  $\Phi$  als Molekeln eines gelösten Stoffes  $B(\Phi)$  auffassen und die ganze Suspension als Gemisch vieler solcher Stoffe. Für jeden Stoff  $B(\Phi)$  einzeln gilt wieder die hergeleitete Gleichung.

## 9. Wahrscheinlichkeit eines Energiezustandes

Wie die betrachteten Beispiele zeigen, leisten hier Massenwirkungs- und Anregungsformel,  $\mu = \mu_0 + RT \ln (c/c_0)$  und  $\mu_0(\varepsilon) = \mu_0(0) + \varepsilon/\tau$ , zusammen dasselbe wie der BOLTZMANNsche Satz. Sie stellen zusammen, wie es scheint, nur eine besondere, der Chemie näher stehende und dort längst bekannte, aber schlecht genutzte Einkleidung dieses Satzes dar. Wir erhalten die gängige Fassung, wenn wir die Konzentration  $c(\varepsilon, i)$  der Teilchensorte  $B(\varepsilon, i)$  als Maß für die Wahrscheinlichkeit  $p(\varepsilon, i)$  deuten, die B-Teilchen in einem Zustand mit der Energie  $\varepsilon$  und dem Parameterwert  $i$  anzutreffen,  $p(\varepsilon, i) \sim c(\varepsilon, i)$ . Der Parameter  $i$ , den wir als diskret annehmen, steht für irgendein Merkmal (räumliche Ausrichtung, Spinorientierung, Konformation usw.), durch das sich die zu den einzelnen Sorten zusammengefaßten Teilchen neben  $\varepsilon$  gegebenenfalls noch unterscheiden. Man braucht dazu nur die zweite in die erste Formel einzusetzen und nach  $c = c(\varepsilon, i)$  aufzulösen,

$$c(\varepsilon, i) = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu - \mu_0(0)}{RT}\right) \cdot e^{-\varepsilon/kT} \Rightarrow p(\varepsilon, i) \sim e^{-\varepsilon/kT}.$$

Statistische Gewichte treten hier nicht auf, weil der Rückgriff auf die Anregungsformel voraussetzt, daß man die einzelnen Teilchensorten statistisch gleichgewichtig gewählt hat. Die Forderung, daß sich entsprechende „Quantenzustände“ der Teilchen verschiedener Sorte zwar um denselben Energiewert  $\varepsilon$  unterscheiden dürfen, aber nicht durch ihre Anzahl, bedeutet genau dies. Fragt man wie üblich nach der Wahrscheinlichkeit  $p(\varepsilon)$  ein B-Teilchen auf dem Energieniveau  $\varepsilon$  anzutreffen, das heißt in einem Zustand mit der Energie  $\varepsilon$  unabhängig von  $i$ , dann braucht man nur die zugehörigen  $p(\varepsilon, i)$  zu addieren. Da diese alle gleich sind, gilt, falls ihre Anzahl  $g(\varepsilon)$  beträgt –  $g(\varepsilon)$  ist das *statistische Gewicht* des Energieniveaus –,

$$p(\varepsilon) \sim g(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} .$$

(BOLTZMANNscher Satz)

## 10. Ausblick

Es steht nichts im Wege, sich bei weiterführenden Überlegungen in bekannter Weise auf den BOLTZMANNschen Satz zu stützen. Wir bleiben jedoch bei der „chemiegerechteren“ Beschreibung mit chemischen Potentialen, da dadurch Gemeinsamkeiten zwischen Bereichen erkennbar werden, die sonst wegen unterschiedlicher Beschreibungsmuster verborgen bleiben. Um zugleich die Tragweite des Ansatzes darzulegen, sollen in ergänzenden Beiträgen molekularstatistische Beispiele aus den verschiedensten Bereichen der chemischen Dynamik betrachtet werden.

Die im letzten Abschnitt betonte Gleichwertigkeit mit dem BOLTZMANNschen Satz läßt vermuten, daß der Ansatz irgendwann versagen muß. BOLTZMANN gründete seine Herleitung auf die aus quantentheoretischer Sicht unberechtigte Annahme individuell unterscheidbarer Teilchen. Tatsächlich zerfallen alle Teilchen – so die gängige Lehrmeinung – in zwei Klassen, Fermionen und Bosonen, die nur bei hinreichender Verdünnung der „BOLTZMANN-Statistik“ gehorchen, sonst aber – als Folge des PAULI-Prinzips und der Ununterscheidbarkeit von Teilchen, die sich in demselben Quantenzustand befinden – besonderen „Quantenstatistiken“ unterliegen, die Fermionen der „FERMI-DIRAC-“, die Bosonen der "BOSE-EINSTEIN-Statistik". Nur auf dieser Grundlage gelingt die Absolutberechnung der Entropie, wobei die Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen auch Konsequenzen für hochverdünnte Systeme hat. Die Zahl der möglichen Mikrozustände eines Systems aus  $N$  unabhängigen gleichen Teilchen ändert sich dadurch um den Faktor  $1/N$  und die Entropie um  $\Delta S = k \ln N$  !.

Wir werden sehen, daß unser Ansatz auch mit Aufgaben dieser Art fertig wird. Hierbei ist es nützlich, auf die Oberflächenchemie zurückzugreifen, weil sie anschauliche Vorbilder für Systeme mit FERMI-DIRAC- und BOSE-EINSTEIN-Verteilungen liefert. Über die Ununterscheidbarkeit der Teilchen brauchen wir kein Wort zu verlieren. Wir bekommen die richtigen Entropiewerte, ohne den Faktor  $1/N$  ! erwähnen zu müssen.

# **Quantenstatistische Aufgaben - elementar gelöst (II)**

in Anlehnung an den Vortrag am 21.5.91 im „Seminar Oberflächenchemie ...“  
im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Georg Job

**Mai 1991**

überarbeitet 2006-11-01

## Inhalt

1.	Einleitung .....	1
2.	Protonierungsgrad einer Base .....	3
3.	Chemisches Potential freier und besetzter Plätze .....	4
4.	Einschichtadsorbtion .....	5
5.	Mehrschichtadsorbtion .....	5
6.	Verallgemeinerung der Adsorbtionsgleichungen .....	6
7.	Translationsbeitrag zum chemischen Potential .....	7
8.	Eigenschaften dünner Gase .....	9
9.	FERMI-DIRAC-, BOSE-EINSTEIN- und BOLTZMANN-Verteilung .....	9
10.	Rückblick .....	11
11.	Ausblick .....	12

# Quantenstatistische Aufgaben - elementar gelöst (II)

in Anlehnung an den Vortrag am 21.5.91 im „Seminar Oberflächenchemie ...“  
im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

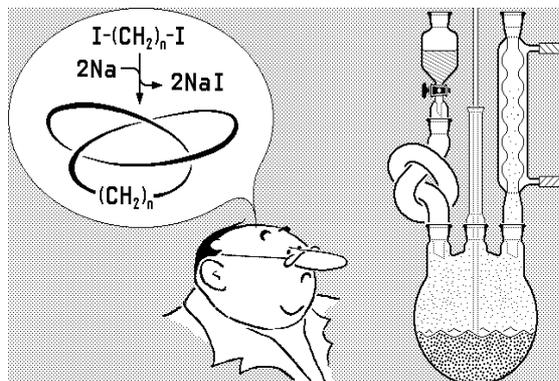
Georg Job

**Zusammenfassung:** Die zunächst behandelte Ein- und Mehrschichtadsorption bietet ein anschauliches Vorbild für die „Besetzung“ von Einteilchen-Quantenzuständen mit Fermionen und Bosonen. Daraus läßt sich ein Ansatz zur elementaren Lösung quantenstatistischer Aufgaben auch dieser Art herleiten. Die Gleichungen für die Translationsbeiträge zu chemischem Potential, Entropie, Energie und Wärmekapazität eines dünnen Gases sind wichtige Nebenergebnisse. Sowohl zur Behandlung der Adsorption als auch der Fermionen- oder Bosonensysteme wird wiederum wie in Teil I praktisch nur das chemische Potential und dessen Konzentrations- und Energieabhängigkeit benötigt. Die Problematik des Überganges von makroskopischen zu mikroskopischen Systemen bildet das Rahmenthema.

## 1. Einleitung

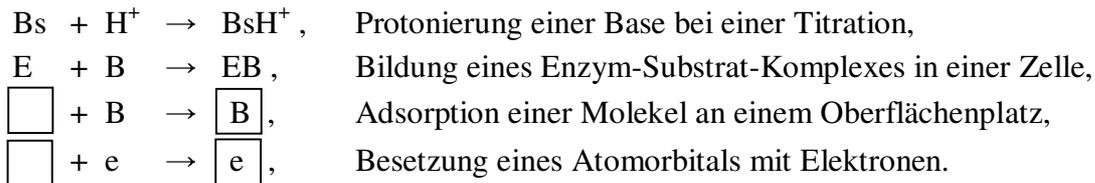
In der Chemie ist man an ein ständiges Wechselspiel zwischen makroskopischer und mikroskopischer, zwischenmolekularer und innermolekularer Betrachtungseben gewöhnt. Während der Chemiker laboriert, erfaßt er das Geschehen gedanklich in atomistischen Bildern und leitet umgekehrt aus diesen Bildern Anweisungen für sein Handeln ab (Bild 1). Erstrebtes Ziel ist es, die verschiedenen Aspekte zu einem einheitlichen Gesamtbild zu verschmelzen, in dem der Übergang zwischen den einzelnen Ebenen ohne Stolpern gelingt. Teilweise wird dieses Ziel auch erreicht. So bezeichnet die Formel  $\text{H}_2\text{O}$  sowohl einen gestaltlosen Stoff als auch ein geformtes Teilchen, sowohl eine Gesamtheit von Molekeln als auch einen Verband von Atomen, je nach dem Zusammenhang, in dem die Formel auftritt oder in den sie gedanklich gestellt wird. Weniger gut gelingt dies in der Dynamik. Für die Erscheinungen der makroskopischen Welt ist die Thermodynamik zuständig, für die zwischenmolekularen Wechselwirkungen die Molekularstatistik und für innermolekulare Kräfte die Quantenchemie. Die Beschreibungsweisen sind so verschieden, daß der Übergang von der einen in die andere Ebene ein mühseliges Unterfangen ist. Der Chemiker bescheidet sich meist mit einigen qualitativen Regeln, die eine gewisse Orientierung erlauben, und überläßt die Herleitung und Nutzung quantitativer Beziehungen einigen Spezialisten.

Andererseits gibt es auch in der Dynamik zwischen den Ebenen gewisse Übergänge, die mehr Gemeinsamkeiten vermuten lassen, als in den üblichen Formeln zum Ausdruck kommen. Betrachten wir etwa die nachstehende Folge einfacher Vorgänge, die man durch gleich-



**Bild 1:** Bei seiner Tätigkeit im Labor läßt sich der Chemiker von atomistischen Vorstellungen leiten. Der Erfolg seiner Arbeit hängt in hohem Maße von der Stimmigkeit seiner molekularen Modelle ab. Auch eine fehlerhafte Verknüpfung zwischen Mikro- und Makrowelt kann zu Mißerfolgen führen. Bild: Vorschlag einer Versuchsanordnung zur WURTZsche Synthese verknoteter Cycloalkane durch Zutropfen einer dünnen Lösung langkettiger  $\omega, \omega'$ -Diiiodalkane in eine Suspension von Natrium in Xylol. Zur Knotenbildung sind mindestens 50  $\text{CH}_2$ -Glieder nötig, wie sich anhand von Kalottenmodellen zeigen läßt. Wichtige Konkurrenzreaktionen sind knotenfreie Cyclisierung und zwischenmolekulare Polymerisation. Letztere läßt sich durch entsprechende Verdünnung unterdrücken.

artige Reaktionsformeln kennzeichnen kann, beginnend bei einer chemischen Operation im Labor und endend bei einem quantenchemischen Prozeß in einem Atom;



Der erste und zweite Vorgang wird in der Regel phänomenologisch, der dritte molekularkinetisch und der vierte quantenstatistisch beschrieben. Gemeinsam ist den vier Vorgängen, daß eine bestimmte Art von Teilchen eine bestimmte Art von Plätzen besetzt. Der Übergang vom ersten zum letzten Glied der Folge ist offenbar fließend, da man leicht weitere Zwischenglieder angeben kann. So wird die Kluft zwischen der ersten, *homogenen* Reaktion und der dritten, *heterogenen* Reaktion durch die zweite überbrückt, die man sich wahlweise als bimolekulare Reaktion zwischen den gelösten Stoffen E (Enzym) und B (Substrat) oder als Adsorption von B an E vorstellen kann. Zu einer zusammenhängenden Oberfläche kann man stufenweise gelangen, indem man sich die E-Molekeln zu immer größeren, flächigen Komplexen zusammengefaßt denkt. Ähnliche sind vermittelnde Glieder zwischen drittem und viertem Vorgang konstruierbar.

Aus diesem Blickwinkel ist nicht zu erkennen, was uns hindern könnte, alle Vorgänge nach demselben, schon im Teil I benutzten Muster zu beschreiben, also etwa chemische Potentiale heranzuziehen, um die Besetzung von Atom- oder Molekülorbitalen mit Elektronen zu berechnen. Bei weiterem Nachdenken stößt man allerdings auf Gründe, die solche Erwartungen etwas dämpfen:

- Schon der Umstand, daß die Vorgänge tatsächlich ganz unterschiedlich behandelt werden, spricht dagegen. Die Annahme, daß dies in einem so gut durchdachten Gebiet aus bloßer Willkür geschieht, erscheint ziemlich abwegig.
- Aus der Statistik ist bekannt, daß Vielteilchensysteme verschiedene Merkmale besitzen, die entsprechenden Gebilden aus wenigen Teilchen fehlen, was eine Gleichbehandlung eines ausgedehnten stofflichen Bereiches und eines molekularen oder atomaren Mikrosystems offenbar ausschließt.
- Die Besetzung eines Atomorbitals mit Elektronen wird vorrangig durch das PAULI-Prinzip bestimmt, so daß hier ein grundsätzlich neuer, quantenmechanischer Aspekt hinzukommt, der in den anderen drei Fällen keine Rolle spielt.
- In der Quantenstatistik hat die Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen entscheidende Folgen für die Verteilungsfunktionen, während dieser Gesichtspunkt bei gewöhnlichen chemischen Vorgängen nirgendwo berücksichtigt werden muß.

Wieweit diese Gründe triftig sind, läßt sich so schnell nicht entscheiden. Aus den Beispielen im Teil I wissen wir, daß abweichende Beschreibungsmuster oft nur Ausdruck verschiedener Entwicklungswege sind und vielfach Vorurteile naheliegende Lösungen verhindern. Lassen wir also die Argumente dahingestellt und versuchen wir aller Einwände zum Trotz die phänomenologische Beschreibung des ersten Vorganges schrittweise auf die übrigen auszudehnen. Wir wollen uns dabei wieder mit den wenigen Mitteln bescheiden, die wir auch im Teil I herangezogen haben. Wir setzen also im wesentlichen nur die Existenz des chemischen Potentials voraus und greifen auf dessen Konzentrations- und Energieabhängigkeit zurück (Massenwirkungsformel  $\mu = \mu_0 + RT \ln(c/c_0)$  und Anregungsformel  $\mu(\varepsilon) = \mu(0) + \varepsilon / \tau$ ).

## 2. Protonierungsgrad einer Base

Dieser Abschnitt dient nur dazu, sich die Art der Beschreibung in unserem ersten Beispiel zu vergegenwärtigen. In der Säure-Base-Theorie vertritt der Protonenexponent pH das chemische Potential  $\mu_{\text{H}^+}$  der Wasserstoffionen<sup>1</sup>. Der *Protonierungsgrad*  $\Theta = c_{\text{BsH}^+} / (c_{\text{Bs}} + c_{\text{BsH}^+})$  einer Base Bs hängt vom pH-Wert bzw. Protonenpotential  $\mu_{\text{H}^+}$  in der Lösung ab. Ausgehend von der Gleichgewichtsbedingung  $\mu_{\text{Bs}} + \mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{BsH}^+}$ , erhält man mit Hilfe der Massenwirkungsgleichung

$$\mu_{0,\text{Bs}} + RT \ln(c_{\text{Bs}}/c_0) + \mu_{\text{H}^+} = \mu_{0,\text{BsH}^+} + RT \ln(c_{\text{BsH}^+}/c_0).$$

Auflösen nach  $\mu_{\text{H}^+}$  liefert mit der Abkürzung  $\mu_1 = \mu_{0,\text{BsH}^+} - \mu_{0,\text{Bs}}$  eine der HENDERSON-HASSELBACH-Gleichung entsprechende Beziehung, in der  $\mu_1$  den *Säureexponenten*  $\text{pK}_S$  vertritt (Bild 2a):

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_1 + RT \ln \frac{c_{\text{BsH}^+}}{c_{\text{Bs}}} = \mu_1 + RT \ln \frac{\Theta}{1-\Theta}.$$

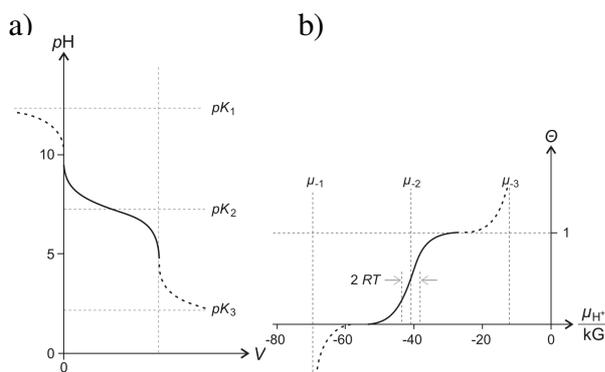
$\mu_1$  stellt anschaulich das „Halbwertspotential“ dar, das Protonenpotential, das bei einem Protonierungsgrad  $\Theta = 1/2$  vorliegt. Der Index 1 für die Anlagerung des *ersten* Protons an die Base Bs ist hier im Hinblick auf eine mögliche mehrfache Protonierung gewählt worden. Wenn wir die obige Beziehung nach  $\Theta$  auflösen, erhalten wir mit  $a = \exp[(\mu_{\text{H}^+} - \mu_1)/RT]$  als vorübergehender Abkürzung über die Zwischenschritte

$a = \Theta/(1-\Theta)$  und  $\Theta = 1/(a^{-1} + 1)$  eine Gleichung,

$$\Theta = \frac{1}{e^{\frac{\mu_1 - \mu_{\text{H}^+}}{RT}} + 1},$$

(„Protonierungsgleichung“)

der wir in ähnlicher Gestalt wiederholt begegnen werden. In Bild 2b ist der dadurch beschriebene Zusammenhang zeichnerisch dargestellt. Entsprechende Gleichungen und Bilder ergeben sich auch, wenn man statt der Säure-Base-Reaktion  $\text{Bs} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BsH}^+$ , die analoge Redoxreaktion,  $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Rd}^-$ , untersucht.



**Bild 2:** Titrationskurve der Base Hydrogenphosphat,  $\text{HPO}_4^{2-}$

**a)** herkömmlich: pH-Wert in Abhängigkeit vom Verbrauch  $V$  an Säure ( $V > 0$ ) bzw. Lauge ( $V < 0$ ); ausgezogene Kurve: berechnet gemäß HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung,  $\text{pH} = \text{pK}_S + \lg(c_{\text{Bs}}/c_{\text{BsH}^+})$ , gestrichelter Kurvenast links bedingt durch Deprotonierung von  $\text{HPO}_4^{2-}$  (und z.T.  $\text{H}_2\text{O}$ ) gestrichelter Kurvenast rechts bedingt durch Protonierung von  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (und z.T.  $\text{H}_2\text{O}$ );  $\text{pK}_i$ ;  $i$ -ter Säureexponent der Phosphorsäure.

**b)** (entspricht dem um  $90^\circ$  nach links verdrehten Teilbild a): Protonierungsgrad  $\Theta$  in Abhängigkeit vom Protonenpotential  $\mu_{\text{H}^+}$ ; ausgezogene Kurve: berechnet gemäß Protonierungsgleichung, gestrichelte Kurve: tatsächlicher Verlauf.  $\mu_i$  Halbwerts-Protonenpotential für die  $i$ -te Deprotonierungsstufe der Phosphorsäure.

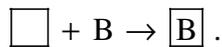
<sup>1</sup> Die beiden Größen unterscheiden sich kaum mehr als die Fahrenheit-Temperatur  $\vartheta_{\text{F}}$  von der Kelvin-Temperatur  $T$ , wie die Umrechnungsbeziehungen zeigen:

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_{0,\text{H}^+} + f \cdot \text{pH} \quad \text{mit} \quad f = -RT \ln 10, \quad \mu_{0,\text{H}^+} \equiv 0; \quad T = T_{0,\text{F}} + f' \cdot \vartheta_{\text{F}} \quad \text{mit} \quad f' = 5\text{K}/9\text{F}, \quad T_{0,\text{F}} = 255,37 \text{ K}.$$

Der Nullpunkt des chemischen Potentials kann für genau eine geladene Teilchenart (Elektronen oder Ionen) für alle Temperaturen willkürlich gewählt werden (solange alle Reaktionspartner dieselbe Temperatur haben), ohne daß dies die Werte der für das chemische Geschehen allein maßgeblichen Potentialunterschiede beeinflusst. In der Chemie wäßriger Lösungen bietet sich für eine solche Festsetzung der Grundwert des Protonenpotentials an.

### 3. Chemisches Potential freier und besetzter Plätze

Der einfachste Fall, in dem uns die Frage nach dem chemischen Potential von *Plätzen*, und nicht von Stoffen begegnet, ist die Adsorption eines Stoffes B aus einem Gas oder einer Lösung auf voneinander *unabhängigen* Adsorptionsplätzen,



Da das Adsorptionsgleichgewicht durch das Angebot an freien und besetzten Plätzen,  $\square$  und  $\boxed{B}$ , mitbestimmt wird, liegt es nahe, auch diesen chemische Potentiale,  $\mu(\square)$  und  $\mu(\boxed{B})$ , zuzuordnen. Zu einem einleuchtenden Ansatz gelangen wir durch den in der Einleitung angesprochenen Vergleich mit der entsprechenden homogenen Reaktion



Ein Teilchen A können wir als *Träger* eines einzelnen Adsorptionsplatzes  $\square$  für B auffassen. Damit sich die Plätze nicht gegenseitig beeinflussen, muß die Gesamtkonzentration  $c = c(A) + c(AB)$  an freiem und gebundenem A niedrig bleiben. Diese Voraussetzung erlaubt es uns andererseits, die Massenwirkungsformel für  $\mu(A)$  und  $\mu(AB)$  heranzuziehen. Die Gleichgewichtsbedingung  $\mu(A) + \mu(B) = \mu(AB)$  bekommt damit die Gestalt

$$\mu_0(A) + RT \ln[c(A)/c_0] + \mu(B) = \mu_0(AB) + RT \ln[c(AB)/c_0].$$

Um zu einer Beschreibung zu gelangen, die unabhängig davon ist, ob die Plätze auf getrennten Teilchen oder auf einer zusammenhängenden Oberfläche sitzen, und unabhängig ist von den für die Adsorption unwesentlichen Bestandteilen des Trägers A, ändern wir die Gleichgewichtsbedingung leicht.  $c(A)/c \equiv \Theta(\square)$  ist der *Anteil an leeren*,  $c(AB)/c \equiv \Theta(\boxed{B})$  der *Anteil an besetzten Plätzen*. Wir ersetzen  $c(A)$  und  $c(AB)$  durch  $c\Theta(\square)$  und  $c\Theta(\boxed{B})$  und ziehen auf beiden Seiten  $\mu_0(A) + RT \ln[c/c_0]$  ab:

$$\underbrace{\mu_0(\square) + RT \ln\Theta(\square)}_{\mu(\square)} + \mu(B) = \underbrace{\mu_0(\boxed{B}) + RT \ln\Theta(\boxed{B})}_{\mu(\boxed{B})} \quad (\text{Gleichgewichtsbedingung})$$

$\mu_0(\boxed{B}) \equiv \mu_0(AB) - \mu_0(A)$  fassen wir als den *Grundwert des chemischen Potentials der besetzten Plätze*  $\boxed{B}$  auf, das heißt als den Potentialwert  $\mu(\boxed{B})$  bei voller Besetzung,  $\Theta(\boxed{B}) = 1$ . Das Glied  $\mu_0(\square) \equiv 0$  ist nur der Einheitlichkeit halber hinzugefügt. Es fungiert als *Grundwert des chemischen Potentials der leeren Plätze*  $\square$ , das heißt als der Potentialwert  $\mu(\square)$  bei  $\Theta(\square) = 1$ .

Durch die Bindung zwischen A und B werden sowohl A als auch B verändert. Bei größeren Molekeln werden die Änderungen hauptsächlich die Atome in der Nähe der Bindungsstelle betreffen, während entferntere Atome davon kaum berührt sein werden. Unsere obige Definition der Größe  $\mu_0(\boxed{B})$  läuft darauf hinaus, daß alle Veränderungen der Molekeln A und B formal dem *adsorbierten* Teilchen B zugerechnet werden. Dagegen hebt sich der Beitrag der unveränderten Teile des Trägers A weg, insbesondere der Beitrag aller Atome von A, die nicht im Einflußbereich der Bindungsstelle liegen.

Die oben aufgestellten *Massenwirkungsformeln*,  $\mu(\square) = \mu_0(\square) + RT \ln\Theta(\square)$  und  $\mu(\boxed{B}) = \mu_0(\boxed{B}) + RT \ln\Theta(\boxed{B})$  für voneinander *unabhängige* Plätze, seien sie nun leer oder besetzt, haben einen weiten Anwendungsbereich, mit dem wir uns im folgenden ausführlicher befassen wollen.

#### 4. Einschichtadsorption

Als erstes Beispiel betrachten wir den im letzten Abschnitt angesprochenen Fall, und zwar genauer die Adsorption eines Stoffes B aus einer dünnen Lösung oder einem dünnen Gas an einer festen Oberfläche mit gleichartigen, voneinander unabhängigen Adsorptionsplätzen. Unter Beachtung der Massenwirkungsformel für B,  $\square$  und  $\boxed{B}$  sowie der Gleichungen  $\Theta(\boxed{B}) = \Theta$  und  $\Theta(\square) = 1 - \Theta$  mit dem *Bedeckungsgrad*  $\Theta$  lautet die Bedingung für das Adsorptionsgleichgewicht:

$$\mu_0(\square) + RT \ln(1 - \Theta) + \mu_0(\boxed{B}) + RT \ln(c/c_0) = \mu_0(\boxed{B}) + RT \ln \Theta.$$

Wir ziehen auf beiden Seiten  $\mu_0(\boxed{B})$  ab, teilen durch  $RT$ , exponieren und multiplizieren mit  $c_0$ . Das führt wegen  $\mu_0(\square) = 0$  auf die Beziehung

$$(1 - \Theta) \cdot c = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu_0(\boxed{B}) - \mu_0(B)}{RT}\right) \cdot \Theta.$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{c_1 \text{ (Halbwertskonzentration)}}$

Teilen beider Seiten durch  $c\Theta$  und Addition von 1 liefert  $1/\Theta = 1 + c_1/c$ . Übergang zum Kehrwert und Erweitern der rechten Seite mit  $c/c_1$  ergibt die bekannte Gleichung der LANGMUIRSchen Adsorptionsisothermen, in der der Parameter  $c_1$  die *Halbwertskonzentration* bedeutet, das heißt die Konzentration  $c$ , bei der  $\Theta = 1/2$  wird:

$$\Theta = \frac{c/c_1}{1 + c/c_1} = \frac{1}{1 + c_1/c} \quad \text{(LANGMUIR-Adsorptionsgleichung)}$$

#### 5. Mehrschichtadsorption

Wenn man bei Temperaturen und Drücken in der Nähe des Taupunktes eines zu adsorbierenden Gases B|g arbeitet, dann lagern sich an die erste auf der Oberfläche sitzende Schicht von B-Molekeln weitere Gasteilchen an, so daß der Bedeckungsgrad  $\Theta$  größer als 1 werden kann:



Während die unterste Schicht des angelagerten B-Films im allgemeinen fester an die adsorbierende Oberfläche gebunden wird, haften die anderen Schichten wie in einer Flüssigkeit aneinander. Diesen Umstand berücksichtigen wir durch den Ansatz

$$\mu_0(\boxed{i\text{B}}) = \mu_0(\boxed{B}) + (i-1) \cdot \mu(\text{B|l}).$$

$\mu(\text{B|l})$  bedeutet das chemische Potential von B im flüssigen Zustand. Die Gleichgewichtsbedingung  $\mu(\square) + i \mu(\text{B|g}) = \mu(\boxed{i\text{B}})$  für den Adsorptionsvorgang lautet dann, wenn wir den Anteil  $i$ -fach besetzter Plätze mit  $\Theta_i$  abkürzen und  $\mu(\square) = 0$  beachten,

$$RT \ln \Theta_i + i \cdot [\mu_0(\text{B|g}) + RT \ln(c/c_0)] = \mu_0(\boxed{B}) + (i-1) \cdot \mu(\text{B|l}) + RT \ln \Theta_i.$$

Wir ziehen auf beiden Seiten  $i \mu_0(\text{B|g})$  ab, teilen beiderseits durch  $RT$ , exponieren und multiplizieren mit  $c_0^i$ . Das ergibt

$$\Theta_i c^i = c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu_0(\boxed{B}) - \mu_0(\text{B|g})}{RT}\right) \cdot \left[ c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu(\text{B|l}) - \mu_0(\text{B|g})}{RT}\right) \right]^{i-1} \cdot \Theta_i.$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{c_1 \text{ (Halbwertskonzentration)}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{c_S \text{ (Sättigungskonzentration)}}$

$c_1$  ist die *Halbwertskonzentration* für die Einschichtadsorption, wie ein Vergleich mit der entsprechenden Formel aus dem letzten Abschnitt lehrt,  $c_s$  die *Sättigungskonzentration*, bei der Flüssigkeit Bll und Dampf Blg im Gleichgewicht sind,

$$\mu(\text{Bll}) = \mu(\text{Blg}) \quad \text{oder} \quad \mu(\text{Bll}) = \mu_0(\text{Blg}) + RT \ln(c_s/c_0).$$

Auflösen nach  $c_s$  liefert den oben benutzten Ausdruck. Wenn man die Gleichung für  $\Theta_0 c^i$  durch  $c_s^i$  teilt und zur Abkürzung  $c/c_s = q$  und  $c_1/c_s = a$  setzt, erhält man

$$\Theta_0 q^i = a \Theta_i.$$

Multiplizieren der Gleichung zum einen mit dem Faktor 1, zum anderen mit dem Faktor  $i$  und Summieren über alle  $i$  liefert für  $q < 1$  die beiden Beziehungen

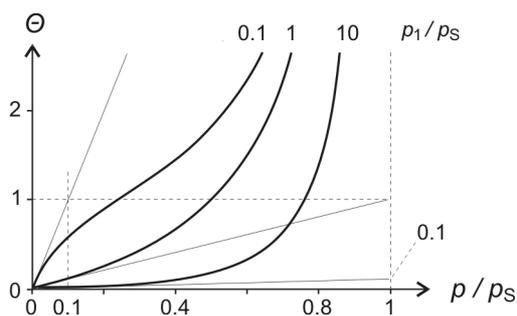
$$\begin{aligned} \Theta_0 q \underbrace{(1 + q + q^2 + q^3 + \dots)}_{(1-q)^{-1} \text{ (geometrische Reihe)}} &= a \underbrace{(\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \dots)}_{1 - \Theta_0}, \\ \Theta_0 q \underbrace{(1 + 2q + 3q^2 + \dots)}_{(1-q)^{-2}} &= a \underbrace{(\Theta_1 + 2\Theta_2 + 3\Theta_3 + \dots)}_{\Theta}. \end{aligned}$$

Der Klammerausdruck links unten ist gerade die Ableitung des Klammerausdrucks links oben nach  $q$ . Daher ist seine Summe gleich der Ableitung  $d(1 - q)^{-1}/dq = (1 - q)^{-2}$ . Teilen beider Seiten der ersten Gleichung durch  $a \Theta_0$ , Addition von 1 und Übergang zum Kehrwert liefert einen Ausdruck für  $\Theta_0$  (unten links), der in die zweite, nach  $\Theta$  aufzulösende Gleichung eingesetzt werden kann. Das Ergebnis lautet (unten rechts):

$$\left[1 + \frac{q}{a(1-q)}\right]^{-1} = \Theta_0, \quad \Theta = \frac{q}{[a(1-q) + q](1-q)}.$$

Wenn man Zähler und Nenner durch  $a$  teilt sowie  $q = c/c_s$  und  $a = c_1/c_s$  einsetzt, erhält man die Gleichung für die BRUNAUER-EMMET-TELLER-Adsorptionsisotherme, in der man die Konzentrationsverhältnisse  $c/c_1$  und  $c/c_s$  natürlich auch durch die entsprechenden Druckverhältnisse  $p/p_1$  und  $p/p_s$  ersetzen kann (Bild 3),

$$\Theta = \frac{c/c_1}{(1 + c/c_1 - c/c_s) \cdot (1 - c/c_s)}. \quad \text{(BET-Adsorptionsgleichung)}$$



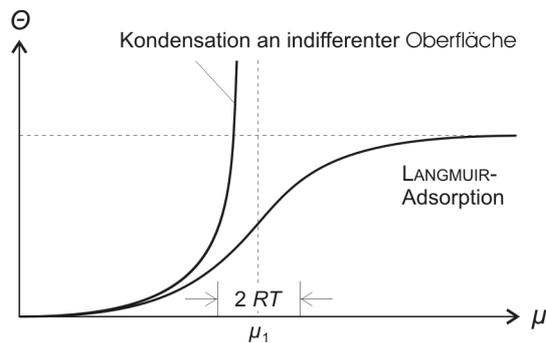
**Bild 3:** BRUNAUER-EMMET-TELLER-Adsorptionsisothermen. Dargestellt ist der Bedeckungsgrad  $\Theta$  in Abhängigkeit vom reduzierten Druck  $p/p_s$  für verschiedene Werte des Verhältnisses Halbwertsdruck  $p_1$  durch Sättigungsdruck  $p_s$ . Je kleiner der Halbwertsdruck  $p_1$ , desto fester die Bindung an die Oberfläche.  $p_1 < p_s$  entspricht einer adsorbierenden,  $p_1 = p_s$  einer indifferenten,  $p_1 > p_s$  einer abweisenden Oberfläche.

## 6. Verallgemeinerung der Adsorptionsgleichungen

Man kann den Adsorptionsgleichungen eine allgemeinere Fassung geben, in der der zu adsorbierende Stoff B in beliebiger Form vorliegen kann (nicht nur als dünnes Gas oder dünne Lösung), wenn man bei der Herleitung nicht auf die Massenwirkungsformel für B zurück-

greift. Wir können diesen Schritt leicht rückgängig machen, indem wir mittels eines Ansatzes der Art  $\mu = \mu_1 + RT \ln(c/c_1)$  bzw.  $c_1/c = \exp [(\mu_1 - \mu) / RT]$  die Konzentrationen wieder durch Potentiale ersetzen. Interessant ist dies für die LANGMUIR-Gleichung  $\Theta = (c_1/c + 1)^{-1}$  und – als Gegenstück dazu – die BET-Gleichung für  $c_1 = c_S$ ,  $\Theta = (c_1/c - 1)^{-1}$  die die „Kondensation“ des Gases B an einer „indifferenten“ (weder adsorbierenden noch abweisenden, im Bindungsverhalten der Flüssigkeit B gleichenden) Oberfläche beschreibt. Wir erhalten zwei wichtige Funktionen, dargestellt in Bild 4, von denen wir eine bereits bei der Protonierung einer Base kennengelernt haben und denen wir später noch einmal begegnen werden:

$\Theta = \frac{1}{e^{\frac{\mu_1 - \mu}{RT}} + 1}$	LANGMUIR-Adsorption (FERMI-DIRAC-Verteilung),	$\Theta = \frac{1}{e^{\frac{\mu_1 - \mu}{RT}} - 1}$	„Kondensation an indifferenter Oberfläche“ (BOSE-EINSTEIN-Verteilung).
---	--	---	---



**Bild 4:** Bedeckungsgrad  $\Theta$  als Funktion des chemischen Potentials  $\mu$  des zu adsorbierenden Stoffes für zwei theoretisch interessante Sonderfälle.  $R$  Gaskonstante,  $T$  Temperatur,  $\mu_1$  „Halbwertspotential“ (bei dem für die erste Adsorptionsschicht Halbbesetzung erreicht wird).

## 7. Translationsbeitrag zum chemischen Potential

Wir wollen den Beitrag der verschiedenen quantenmechanisch möglichen Translationszustände der Molekeln eines in einem Gefäß mit dem Volumen  $V$  befindlichen dünnen Gases B zum chemischen Potential  $\mu$  berechnen. Wir nehmen zunächst an, daß sich alle Molekeln in demselben inneren Zustand – Drehungs-, Schwingungs-, Elektronen-, Kernzustand – mit der Energie  $\varepsilon$  befinden, so daß sie alle gleich sind. Wenn wir uns das Gefäß der Einfachheit halber als Würfel mit der Kantenlänge  $a$  denken, ist die zusätzliche Energie der B-Molekeln mit der Masse  $m$  in den einzelnen Translationszuständen durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, \quad n = (n_1, n_2, n_3) \quad \text{und} \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3 \dots$$

Wir fassen nun jeden Translationszustand  $n$  als eine Art Platz  $\square_n$  innerhalb des Gefäßes auf, der mit B-Teilchen besetzt werden kann, und zwar mit höchstens einem Teilchen, wenn es sich hierbei um Fermionen handelt, und mit unbeschränkt vielen im Falle von Bosonen,

$$\square_n + iB \rightarrow \boxed{iB}_n, \quad \begin{cases} i = 0, 1 & \text{für Fermionen,} \\ i = 0, 1, 2, 3 \dots & \text{für Bosonen.} \end{cases}$$

Nun bestehen in einem dünnen Gas erstens keine nennenswerten Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und zweitens ist die Zahl der verfügbaren Plätze sehr viel größer als die Teilchenzahl  $N$ . Ersteres heißt, daß die Plätze unabhängig voneinander besetzt werden, letzteres, daß der *Besetzungsgrad*<sup>2</sup> für alle Plätze klein bleibt,  $\Theta_n \ll 1$ , so daß man Mehrfach-

<sup>2</sup> Statt des Begriffes *Bedeckungsgrad*, der sich auf Flächen bezieht, verwenden wir hier den allgemeineren Begriff *Besetzungsgrad*. Den Namen *Besetzungszahl* behalten wir der Teilchenzahl in bestimmten Quantenzuständen vor. Die Besetzungszahl ist dann ganzzahlig, der Besetzungsgrad (= mittlere Besetzungszahl) reell.

besetzungen, also Vorgänge mit  $i > 1$ , außer acht lassen kann. Fermionen und Bosonen verhalten sich unter diesen Umständen gleich. Für das chemische Potential eines leeren und einfach besetzten Platzes greifen wir auf die Ansätze zurück,

$$\mu(\square_n) = \underbrace{\mu_0(\square_n)}_0 + \underbrace{RT \ln(1-\Theta_n)}_{\approx 0}, \quad \mu(\boxed{B}_n) = \underbrace{\mu_0(\boxed{B}_n)}_{(\varepsilon_n + \varepsilon)/\tau} + RT \ln \Theta_n.$$

Während wir im linken Ansatz das logarithmische Glied wegen  $\Theta_n \ll 1$  praktisch null setzen können, so daß  $\mu(\square_n)$  verschwindet, können wir im rechten das Grundglied durch  $(\varepsilon_n + \varepsilon)/\tau$  ausdrücken. Der Stoff B wird innerhalb des Gefäßes zwischen den verschiedenen Plätzen ausgetauscht oder auch zwischen Gefäß und Umgebung, wenn die Gefäßwände stoffdurchlässig sind, bis alle Vorgänge  $\square_n + B \rightarrow \boxed{B}_n$  im Gleichgewicht sind, das heißt bis  $\mu(\square_n) + \mu = \mu(\boxed{B}_n)$  oder aufgrund obiger Ansätze bis

$$\mu = (\varepsilon_n + \varepsilon)/\tau + RT \ln \Theta_n \quad \text{für alle } n$$

geworden ist. Um  $N$  zu berechnen, lösen wir nach  $\Theta_n$  auf und summieren über alle  $n$ :

$$\Theta_n = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon/\tau}{RT}\right) \cdot e^{-\varepsilon_n/kT}, \quad N = \sum_n \Theta_n = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon/\tau}{RT}\right) \cdot \sum_n e^{-\varepsilon_n/kT}.$$

Die Summe rechts stimmt mit der *Translationszustandssumme*  $z_t$  aus der Quantenstatistik überein, die wir nach bekanntem Muster berechnen können. Diesen Teil der Rechnung kann man nicht gerade als elementar bezeichnen; er ist aber auch nicht besonders schwierig, so daß er hier trotzdem durchgezogen werden soll. Mit der Abkürzung  $q = h/2a\sqrt{2mkT}$  erhält man:

$$\sum_n e^{-\varepsilon_n/kT} = \sum_{n_1, n_2, n_3=1}^{\infty} e^{-q^2 \cdot (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)} = \left[ \sum_{n_1=1}^{\infty} e^{-q^2 n_1^2} \right]^3 \stackrel{\sqrt{\pi}/2q \text{ (laut Mathematik-Formelsammlung)}}{\approx} \left[ \int_0^{\infty} e^{-q^2 n_1^2} dn_1 \right]^3 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V.$$

Der Übergang von der Summe zum Integral ist möglich, wenn  $q \ll 1$  ist, so daß sich der Funktionswert  $f(n_1) = e^{-q^2 n_1^2}$  mit ganzzahlig wachsendem  $n_1$  nur wenig ändert. Diese Bedingung ist für übliche Temperaturen und makroskopische Abmessungen  $a$  gut erfüllt. Wenn man die „Quantenlänge“<sup>3</sup>  $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$  oder die „Entartungskonzentration“<sup>4</sup>  $c_e = \tau/\lambda^3$  als Abkürzung einführt, vereinfacht sich das Ergebnis zu  $\sum e^{-\varepsilon_n/kT} = V/\lambda^3 = Vc_e/\tau$ . Einsetzen in die Gleichung für  $N$  und Auflösen nach  $\mu$  liefert wegen  $N\tau/V = c$  schließlich für den gesuchten Translationsbeitrag:

$$\mu = \frac{\varepsilon}{\tau} + \boxed{RT \ln \frac{c}{c_e}} \quad \text{mit} \quad \boxed{c_e = \frac{\tau}{\lambda^3}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}}$$

Um die Gleichung auf die übliche Gestalt  $\mu = \mu_0 + RT \ln(c/c_0)$  zu bringen, braucht man nur  $(c/c_e) = (c/c_0)/(c_e/c_0)$  einzusetzen und entsprechend umzuformen. Da man jedoch bei Gasen den Druck  $p$  statt der Konzentration  $c$  als Veränderliche bevorzugt, wollen wir unsere Überlegungen in dieser Richtung fortsetzen.

<sup>3</sup>  $\sqrt{2\pi mkT}$  beschreibt die Impulsunschärfe aufgrund der thermischen Bewegung der Teilchen, die Quantenlänge  $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$  die zugehörige Ortsunschärfe. Die Schwerpunktlage eines thermisch bewegten Gasteilchens ist nur bis auf einen Fleck der Länge, Breite und Höhe  $\lambda$  bestimmt. Bei Zimmertemperatur beträgt  $\lambda$  für Wasserstoffatome 100 pm (gaskinetischer Durchmesser 250 pm) und für Elektronen 4300 pm.

<sup>4</sup> Damit sich ein Gas wie gewohnt verhält, muß seine Konzentration  $c \ll c_e = \tau/\lambda^3$  sein. Es *entartet*, wenn  $c$  in der Größenordnung von  $c_e$  oder darüber liegt, wenn also auf ein Volumen der Größe  $\lambda^3$  ein oder mehr Teilchen entfallen. Für Elektronen bei Zimmertemperatur beträgt  $c_e = 21 \text{ mol m}^{-3}$ . Die Konzentration der Leitungselektronen in einem Metall liegt weit darüber ( $\approx 10^5 \text{ mol m}^{-3}$ ).

## 8. Eigenschaften dünner Gase

Um uns zu überzeugen, daß der im Gefäß auf die gedachten Plätze  $\square_n$  verteilte Stoff B sich wirklich wie ein Gas verhält, wenden wir die aus der Thermodynamik bekannte Beziehung  $(\partial\mu/\partial V)_{T,n} = -(\partial p/\partial n)_{V,T}$  auf die im letzten Abschnitt gewonnene Gleichung für  $\mu$  an, wobei wir beachten, daß  $c = n/V$  und  $c_e$  unabhängig von  $V$  ist:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,n} = 0 + \frac{RT}{V}.$$

Integration über  $n$  bei festem  $V$  und  $T$  liefert, ganz wie erwartet, das *Gasgesetz*  $p = nRT/V = cRT$ . Wir können daher  $c$  in der Gleichung  $\mu = \frac{\varepsilon}{\tau} + RT \ln \frac{c}{c_e}$  wunschgemäß durch  $p$  ersetzen,  $c/c_e = p/p_e$  mit  $p_e = c_e RT = kT/\lambda^3$  als „Entartungsdruck“:  $\mu = \frac{\varepsilon}{\tau} - RT \ln \frac{p_e}{p_0} + RT \ln \frac{p}{p_0}$ .

Durch Einsetzen von  $p_e$  und  $\lambda$  erhalten wir schließlich

$$\mu = \underbrace{\frac{\varepsilon}{\tau}}_{\mu_{\text{inn}}} - \underbrace{RT \ln \left( \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p_0} \right)}_{\mu_{t,0}(T)} + RT \ln \frac{p}{p_0}.$$

$\mu_{t,0}(T)$  ist der Grundwert des Translationsbeitrags, das heißt der Wert beim Bezugsdruck  $p_0$ , während  $\mu_{\text{inn}}$  den Beitrag der inneren Molekelzustände darstellt, der hier nur aus dem Glied  $\varepsilon/\tau$  besteht, weil wir nur einen Zustand angenommen hatten. Im Falle mehrerer innerer Zustände mit den Energien  $\varepsilon_i$  erscheint stattdessen

$$\mu_{\text{inn}} = RT \ln \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT},$$

wie man sofort herleiten kann, wenn man wieder alle Teilchen in demselben Zustand zu einem Stoff  $B(i)$  zusammenfaßt und alle diese Stoffe zusammen als Gleichgewichtsgemisch betrachtet. Die früher hergeleiteten Ausdrücke für den Schwingungs- und Rotationsbeitrag,  $\mu_s(T)$  und  $\mu_r(T)$ , sind Sonderfälle dieser Gleichung.

Als Zugeständnis an bisherige Gepflogenheiten seien abschließend noch Entropie und Wärmekapazität für ein einatomiges Gas B ohne innere Freiheitsgrade berechnet, für das also  $\mu_{\text{inn}} = \varepsilon/\tau$  ist. Einmaliges Ableiten nach  $T$  bei festem  $p$  liefert bis auf den Faktor  $-1$  die molare Entropie,  $S_m = -(\partial\mu/\partial T)_{p,n}$ , zweimaliges bis auf den Faktor  $-T$  die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck,  $C_{p,m} = -T(\partial^2\mu/\partial T^2)_{p,n}$ :

$$S_m = R \left[ \ln \left( \frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} \right) + \frac{5}{2} \right], \quad (\text{SACKUR-TETRODE-Gleichung})$$

$$C_{p,m} = \frac{5}{2}R.$$

Der Translationsbeitrag für die um  $R$  kleinere molare Wärmekapazität  $C_{v,m}$  beträgt folglich  $3/2 R$  und somit die Energie für einen Translationsfreiheitsgrad eines Teilchens  $1/2 kT$ , wie es der Gleichverteilungssatz verlangt.

## 9. FERMI-DIRAC-, BOSE-EINSTEIN- und BOLTZMANN-Verteilung

Wir fassen noch einmal die Besetzung eines einzelnen Platzes  $\square$  mit Teilchen B ins Auge, wollen aber jetzt die Voraussetzung  $\Theta \ll 1$  für den Besetzungsgrad fallen lassen. Als *Platz* betrachten wir hier allgemeiner eine Gesamtheit von Quantenzuständen, die sich in der Besetzungszahl unterscheiden, nicht aber in den sonstigen Quantenzahlen. Ein Orbital in der Elek-

tronenhülle eines Atoms oder eines Atomverbandes ist ein Beispiel für einen solchen, mit Elektronen besetzbaren Platz, sofern man Zustände mit verschiedener Spinquantenzahl als zu verschiedenen Orbitalen gehörig ansieht. Die zu betrachtenden Besetzungsvorgänge sind:

$$\square + iB \rightarrow [iB], \quad \begin{cases} i = 0, 1 & \text{für Fermionen,} \\ i = 0, 1, 2, 3 \dots & \text{für Bosonen.} \end{cases}$$

Für das chemische Potential des  $i$ -fach besetzten Platzes benutzen wir den Ansatz

$$\mu([iB]) = \mu_0([iB]_n) + RT \ln \Theta_i \quad \text{mit} \quad \mu_0([iB]) = i \cdot \varepsilon / \tau.$$

Daß wir  $\mu_0([iB])$  proportional zur Besetzungszahl  $i$  angesetzt haben, bedeutet, daß wir nach wie vor von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen absehen.  $\varepsilon$  umfaßt hier sowohl die Energie aufgrund einer etwaigen inneren Anregung des Teilchens als auch den Energiegewinn bei Besetzung des Platzes. Die Gleichgewichtsbedingung

$\mu(\square) + i \cdot \mu = \mu([iB])$  nimmt damit wegen  $\mu(\square) = 0$  die folgende Gestalt an:

$$RT \ln \Theta_0 + i \cdot \mu = i \cdot \varepsilon / \tau + RT \ln \Theta_i \quad \text{oder, aufgelöst nach } \Theta_i,$$

$$\Theta_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{\mu\tau - \varepsilon}{kT}\right) \right]^i = \Theta_i \quad \text{für alle } i.$$

$q$  dient hier nur als Abkürzung. Multiplizieren der Gleichung zum einen mit dem Faktor 1, zum anderen mit dem Faktor  $i$  und Summieren über alle  $i$  liefert im Falle von Fermionen die beiden links stehenden Beziehungen und im Falle von Bosonen für  $q < 1$  die beiden rechts stehenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} \Theta_0(1+q) &= \underbrace{\Theta_0 + \Theta_1}_{1}, & \Theta_0 \underbrace{(1+q+q^2+q^3+\dots)}_{(1+q)^{-1} \text{ (geometrische Reihe)}} &= \underbrace{\Theta_0 + \Theta_1 + \Theta_2 + \dots}_{1}, \\ \Theta_0 q &= \Theta_1 = \Theta & \Theta_0 q \underbrace{(1+2q+3q^2+\dots)}_{(1+q)^{-2}} &= \underbrace{\Theta_1 + 2\Theta_2 + 3\Theta_3 + \dots}_{\Theta}. \end{aligned}$$

Der Ausdruck  $1 + 2q + 3q^2 + \dots$  ist gerade die Ableitung von  $1 + q + q^2 + q^3 + \dots$ . Daher ist seine Summe gleich der Ableitung  $d(1 - q)^{-1}/dq = (1 + q)^{-2}$ . Wenn wir  $\Theta_0$  aus den Gleichungen in der ersten Zeile berechnen und in die Gleichungen in der zweiten Zeile einsetzen, ergibt sich als Besetzungsgrad

$$\Theta = (q^{-1} + 1)^{-1} \quad \text{für Fermionen,} \quad \Theta = (q^{-1} - 1)^{-1} \quad \text{für Bosonen.}$$

Indem man  $q$  ausschreibt, bekommt man die Verteilungsfunktionen (links und Mitte):

$$\Theta = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu\tau}{kT}} + 1}$$

FERMI-DIRAC-Verteilung,

$$\Theta = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu\tau}{kT}} - 1}$$

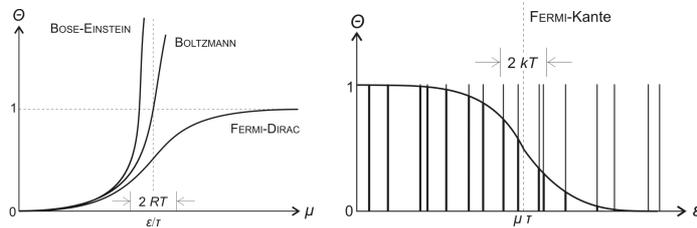
BOSE-EINSTEIN-Verteilung,

$$\Theta = e^{\frac{\mu\tau - \varepsilon}{kT}}$$

BOLTZMANN-Verteilung.

Die beiden Funktionen sind in Bild 5 dargestellt. Wenn das chemische Potential unter den Wert  $\varepsilon/\tau$  sinkt und damit die Besetzungsgrade  $\Theta$  klein werden, haben die Funktionen denselben Verlauf. Die 1 im Nenner wird dann vernachlässigbar und man erhält die oben rechts angegebene, für kleine  $\Theta$  geltende Verteilungsfunktion. Falls man viele Plätze mit derselben Energie  $\varepsilon$  zu einem *Energieniveau* zusammenfaßt, was vielfach geschieht, dann kann die mittlere Teilchenzahl  $\bar{N}$  hierfür durchaus mittels der BOLTZMANN-Verteilungsfunktion berechnet

werden, auch wenn  $\bar{N} > 1$  ist, sofern nur die Besetzungsgrade  $\Theta$  für die Einzelplätze klein bleiben.



**Bild 5:** FERMI-DIRAC- und BOSE-EINSTEIN-Verteilung  
**a)** Besetzungsgrad  $\Theta$  eines Platzes  $\square$  mit Fermionen oder Bosonen in Abhängigkeit vom chemischen Potential  $\mu$ ;  $T$  Temperatur,  $\epsilon$  Teilchenenergie auf dem besetzten Platz; gepunktet: Extrapolation des gemeinsamen Anfangsteils, der einer BOLTZMANN-Verteilung entspricht. Vgl. hierzu Bild 4!

**b)** Verteilung von Fermionen auf Plätze (dünne Striche) unterschiedlicher Energie  $\epsilon$ . Besetzungsgrad  $\Theta$  (dicke Balken) in Abhängigkeit von  $\epsilon$ . Abgesehen von einer Übergangszone in der Größenordnung von  $kT$  sind alle Plätze unterhalb der FERMI-Kante  $\mu T$  voll besetzt, oberhalb davon dagegen leer.

## 10. Rückblick

Wir sehen, daß sich die Aufgabe, die wir uns anfangs gestellt hatten, die phänomenologische Beschreibung von Makrosystemen auch auf Mikrosysteme auszudehnen, ohne besondere Schwierigkeiten hat lösen lassen. Damit sind auch die anfangs genannten Einwände, so überzeugend sie auf den ersten Blick gewirkt haben mögen, hinfällig. Wir sind nachträglich geneigt, sie als unbegründete Vorurteile abzutun. Aber die Gründe müssen deswegen *damals* – nach dem damaligen Wissensstande – keineswegs falsch gewesen sein. *Jetzt* – im Lichte neuer Erkenntnis – müssen wir sie allerdings überprüfen und entsprechende Konsequenzen ziehen.

Das erste Argument, daß Unterschiede in den Beschreibungsmustern in einem gut durchdachten Gebiet es erwarten lassen, daß solche Abweichungen nicht willkürlich bestehen, ist so nicht zu bezweifeln. Nur die Voraussetzung, daß die Thermodynamik und die chemische Dynamik trotz ihrer langen Geschichte „gut durchdacht“ sind, scheint nicht zuzutreffen. Man kann aufgrund unseres Befundes vielmehr umgekehrt erwarten, daß damit noch längst nicht alle Verwerfungen im Begriffsgefüge aufgefunden worden sind.

Das zweite Argument betraf den Umstand, daß Makrosysteme Merkmale besitzen können, die entsprechende Mikrosysteme nicht haben und daher eine Gleichbehandlung ausgeschlossen ist. Man kann etwa einem isolierten Vielteilchengas Temperatur  $T$  und chemisches Potential  $\mu$  zuordnen, nicht aber einem abgeschlossenen System aus ein, zwei oder drei Gasteilchen. Diese Einschränkung entfällt bei Mikrosystemen, die im thermischen und chemischen Gleichgewicht mit ihrer makroskopischen Umgebung stehen, weil dort  $T$  und  $\mu$  von außen festgelegt werden. Es genügt also, auf die hier sowieso uninteressante Isolierung von der Umgebung zu verzichten, um die gewünschte Gleichbehandlung zu erreichen.

Das dritte Argument war, daß in der Quantenstatistik durch das PAULISCHE Ausschließungsprinzip ein völlig neuartiger Aspekt in die Betrachtung hineingelangt. Dies ist ein Scheinargument. Tatsächlich schließt ein an eine Base gebundenes Proton die Bindung eines zweiten Protons an derselben Stelle ebenso aus, wie ein Elektron in einem Orbital ein zweites Elektron fernhält. Im ersten Fall machen wir dafür das PAULI-Prinzip verantwortlich, im zweiten die räumliche Ausdehnung der Atome. Aber auch der Platzbedarf der Elektronen in der Atomhülle und damit die Abmessungen der Atome und Molekeln werden durch das Ausschließungsprinzip beherrscht. Der Aspekt ist also keineswegs neu, sondern er wird, ohne ausdrücklich genannt zu werden, längst einbezogen.

Ähnliches gilt für das vierte Argument, daß die Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen erst in der Quantenstatistik zum Tragen kommt, nicht aber bei gewöhnlichen chemischen Vorgängen. Schon bei den einfachsten chemischen Gleichgewichten lassen sich Widersprüche konstruieren, wenn wir die Ununterscheidbarkeit nicht beachten.

Wenn wir beispielsweise einen gelösten Stoff B mit der Konzentration  $c$  und dem chemischen Potential  $\mu = \mu_0 + RT \ln(c/c_0)$  gedanklich in zwei identische Komponenten aus den gleichen B-Teilchen mit den Konzentrationen  $c/2$  zerlegen, dann müßten wir den Komponenten das chemische Potential  $\mu_0 + RT \ln((c/2)/c_0) < \mu$  zuordnen. Stünde also B mit einem Stoff A im Gleichgewicht, dann würde dies für die gedachten Komponenten nicht gelten, so daß A in diese und damit in B zerfallen müßte. Die Zerlegung eines Stoffes in Teilstoffe, ein gedankliches Hilfsmittel, das wir so oft benutzt haben, setzt voraus, daß die Teilstoffe voneinander in irgendeinem Merkmal verschieden sind. Erst die künstliche Verletzung dieser Voraussetzung führt zu Widersprüchen. Die Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen tritt bei uns daher nicht als besondere Schwierigkeit auf, sondern ist das spezifische Problem eines Ansatzes, in dem Konfigurationen individueller Teilchen zum Ausgangspunkt statistischer Überlegungen gemacht werden.

## 11. Ausblick

Bei unseren Herleitungen sind wir bisher nirgendwo an Grenzen gestoßen, an denen unsere Mittel versagt haben. Im Gegenteil, wir haben gewisse Schlüsselgleichungen erreicht, von denen ein Großteil des Anwendungsgebietes der Molekularstatistik zugänglich ist. Da statistische Begründungen in vielen Bereichen der Chemie herangezogen werden, tut sich hier ein weites Einsatzfeld auf.

Allerdings haben wir, um die Massenwirkungsformel benutzen zu können, stets Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen eines gelösten, adsorbierten oder gasförmigen Stoffes ausgeschlossen. Es sind also immer „ideale“ Verhältnisse vorausgesetzt worden. Was ist zu tun, wenn diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist? Auf Anhub ist nicht erkennbar, wie diese Beschränkung überwunden werden könnte. Wieder entsteht der Eindruck, nun an eine Schwelle zu gelangen, die für unsere einfachen Mittel zu hoch ist. Andererseits haben wir gerade festgestellt, wie trügerisch solche vorschnellen Urteile sein können, so daß man sich von einem Versuch dadurch nicht abhalten lassen sollte. In der Tat zeigt es sich, daß man mit etwas Geschick auch diese Hürde überspringen kann. Wir wollen in einem weiteren Beitrag die Möglichkeiten zur Einbeziehung zwischenmolekularer Wechselwirkungen untersuchen, etwa der COULOMBSchen Kräfte zwischen gelösten Ionen, des Platzbedarfs von Gasmolekeln oder der gegenseitigen Beeinflussung adsorbierter Teilchen.

# **Quantenstatistische Aufgaben - elementar gelöst (III)**

Georg Job

**Mai 1991**

überarbeitet 2006-11-01

## Inhalt

1.	Einleitung .....	1
2.	Doppelschichten an Elektrodenoberflächen .....	2
3.	Theorie der zwischenionischen Wechselwirkung .....	4
4.	VAN DER WAALSSches Gas .....	5
5.	Adsorption mit Wechselwirkung .....	7
6.	Allgemeine Systeme wechselwirkender Teilchen .....	9
7.	Entropie statistisch .....	10
8.	Rückblick und Ausblick .....	11

# Quantenstatistische Aufgaben - elementar gelöst (III)

Georg Job

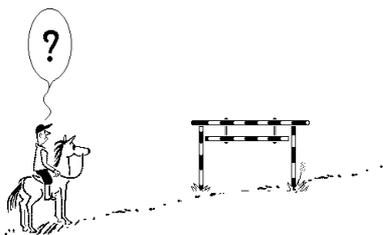
**Zusammenfassung:** Die in den Teilen I und II besprochenen Lösungsverfahren, die im wesentlichen nur von der Existenz des chemischen Potentials sowie seiner Konzentrations- und Energieabhängigkeit Gebrauch machen, bleiben bei geschicktem Einsatz auch dann anwendbar, wenn Wechselwirkungen zwischen den gelösten, verdampften oder adsorbierten Teilchen bestehen. Dies wird für Lösungen am Beispiel der DEBYE-HÜCKEL-Theorie der interionischen Wechselwirkung, für Gase am Beispiel der VAN-DER-WAALS-Gleichung und für Adsorbate sowie andere Systeme allgemein gezeigt. Den Abschluß bildet die Herleitung der BOLTZMANN-SHANNON-Gleichung für die Entropie.

## 1. Einleitung

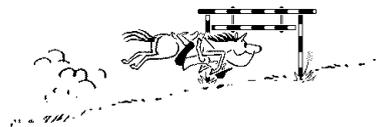
In allen unseren Rechenbeispielen wurden hauptsächlich zwei Eigenschaften des chemischen Potentials benutzt, die Konzentrations- und Energieabhängigkeit, ausgedrückt durch zwei Gleichungen, denen wir bequemlichkeitshalber Namen gegeben hatten „Massenwirkungsformel“  $\mu = \mu_0 + RT \ln (c/c_0)$  und „Anregungsformel“  $\mu(\varepsilon) = \mu(0) + \varepsilon/\tau$ . Die Gültigkeit der ersten Gleichung ist nun an die Bedingung gebunden, daß keine spürbare Wechselwirkung zwischen den im Raum verteilten Teilchen besteht. Nur für ideale Gase oder ideale Lösungen trifft sie zu, ein Zustand, der sich nur bei entsprechend hoher Verdünnung annähernd erreichen läßt. Damit scheidet dichtere Gase und konzentriertere Lösungen aus der Behandlung aus.

Nun wissen wir aufgrund unserer bisherigen Erfahrungen, wie vorsichtig man mit derartigen Schlüssen sein muß. Ein glücklicher Einfall kann genügen, eine Hürde zu überspielen, die vorher unüberwindlich schien (Bild 1). Anregungen zur Lösung unseres Problems kann man sich aus ganz verschiedenen Bereichen holen. Zur Berechnung der Abweichungen vom Idealverhalten bei gelösten Elektrolyten kommen DEBYE und HÜCKEL mit dem BOLTZMANNschen Satz und der POISSONschen Gleichung aus. Wir brauchen also nur auf der Ebene der chemischen Potentiale die entsprechenden Schritte zu tun, um dasselbe Ziel zu erreichen. Als Vorteil können wir dabei verbuchen, daß wir nicht von einer auf die andere Ebene umsteigen müssen, von der statistischen auf die phänomenologische, sondern daß wir von vornherein mit derjenigen Größe beginnen, die uns am Ende auch interessiert. Um den Aufwand an Mathematik niedrig zu halten, bietet es sich an, die Ausbildung der Ionenwolken zunächst an ebenen Grenzflächen zu studieren – in Analogie etwa zur barometrischen Höhenformel –, bevor man zu den kugelsymmetrischen Wolken um die Ionen übergeht.

Die so gewonnenen Einsichten lassen sich wiederum nutzen, um des Verhalten realer Gase zu beschreiben. Wir wählen als Beispiel das VAN-DER-WAALSsche Gas, weil die Zustandsgleichung und die zugehörigen physikalischen Modellvorstellungen jedem Chemiker geläufig und daher mit unseren Annahmen und Ergebnissen sofort vergleichbar sind. Natürlich kann man sich, nachdem man den Weg kennt, die Anleihe bei der Elektrochemie sparen, und gleich von idealen zu realen Gasen übergehen.



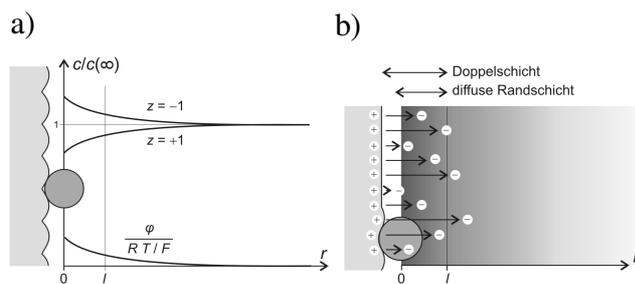
**Bild 1:** Unkonventionelle Lösung einer bekannten Aufgabe



Nachdem wir in Teil II die Scheu vor Mikrosystemen verloren haben, können wir auch diese als Vorbilder für geeignete Lösungsansätze heranziehen. So kann uns etwa eine mehrfach protonierbare Base,  $Bs + iH \rightarrow [BsHi]$ , als Modell für eine Oberfläche mit Adsorptionplätzen dienen, wo zwischen den adsorbierten Teilchen starke Wechselwirkungen bestehen. Es hindert uns nichts, sich  $Bs$  als sehr große Molekel mit entsprechend vielen Adsorptionsplätzen zu denken. Wenn wir uns die Plätze statt auf der Oberfläche im Innern einer homogenen Molekel verteilt denken, haben wir ein Modell für eine Lösung mit starker Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen. Wir wollen diesen Ansatz an einem Beispiel aus der Oberflächenchemie durchspielen. Die Übertragung auf Lösungen sollte dann keine besonderen Schwierigkeiten mehr bereiten.

## 2. Doppelschichten an Elektrodenoberflächen

An einer geladenen, aber stromlosen Grenzfläche in einer Elektrolytlösung bildet sich in der Lösung eine Randschicht aus, in der das elektrische Potential  $\varphi(r)$  und die Konzentrationen  $c_i(r)$  der verschiedenen Ionenarten von den weit weg im Lösungsinnern herrschenden Werten  $\varphi(\infty)$  und  $c_i(\infty)$  abweichen.  $r$  bezeichnet den Abstand von der eben gedachten Grenzfläche (Bild 2).



**Bild 2:** a) Ionenkonzentration  $c$  und elektrisches Potential  $\varphi$  in der Randschicht einer positiv gegen die Lösung aufgeladenen Elektrode.  $r$  Abstand von der Elektrode, ( $r = 0$  für die Mittelpunkte der Ionen bei Berührung mit der Elektrode)  $z$  Ladungszahl,  $F$  Faradaykonstante,  $R$  Gaskonstante,  $T$  Temperatur,  $l$  Abschirmlänge. Für kleine Spannungen zwischen Elektrode und Lösungsinnern,  $\varphi(0) - \varphi(\infty) \ll RT/F \approx 25$  mV bei 298 K nähern sich die  $c$ - und  $\varphi$ -Werte exponentiell,  $\sim \exp(-r/l)$  den Werten für große  $r$ . b) Das in den positiven Ladungen der Elektrodenoberfläche entspringende Feld versiegt in den überschüssigen negativen Ladungen der Randschicht, so daß das Lösungsinnere feldfrei wird. Die Punktdichte rechts kennzeichnet die Ladungsdichte.

Die Randschicht schirmt die Lösung elektrisch gegen die geladene Grenzfläche ab: Das von dort ausgehende Feld verebbt in der Randschicht. Die *Abschirmung* ist um so wirksamer, die Randschicht um so dünner, je ionenreicher die Lösung ist. Als natürliches Maß dafür, wie *ionisch* die Lösung ist, bietet sich die *ionale* oder – schlichter ausgedrückt – *ionische Konzentration*  $c_i$  an<sup>1</sup>. Unter den Ausdrücken

$$\underbrace{\sum_i z_i^0 c_i}_c, \quad \underbrace{\sum_i z_i^1 c_i}_{\rho/\mathcal{F}}, \quad \underbrace{\sum_i z_i^2 c_i}_{c_i}, \quad \dots$$

beschreibt der erste die *Gesamtkonzentration* aller Bestandteile, der zweite bis auf den Faktor  $\mathcal{F}^{-1}$  die *Ladungsdichte*  $\rho$ , der dritte die „*Ionigkeit*“ der Lösung.

Im folgenden soll nur der einfachste Fall einer aus der geladenen Grenzfläche und einer entgegengesetzt geladenen diffusen Randschicht bestehenden Doppelschicht betrachtet werden. Wir nehmen an, daß alle Ionen unveränderliche Solvathüllen gleichen Durchmessers besitzen

<sup>1</sup> Um Größen zu kennzeichnen, die mit der (inter-) ionischen Wechselwirkung zusammenhängen, wählen wir den Index  $i$  (kleines Iota), der vom Index  $i$  sorgfältig zu unterscheiden ist. Statt  $c_i$  bevorzugt man aus historischen Gründen die halb so große *molare Ionenstärke*,  $I_c = \frac{1}{2} c_i$ , wodurch ein Faktor 2 in die Formeln eingeschleppt wird, und aus praktischen Gründen (wegen der Unabhängigkeit von Druck und Temperatur) die *ionische Molalität*,  $b_i = \sum_i z_i^2 b_i$ , beziehungsweise die entsprechende *molare Ionenstärke*  $I_b = \frac{1}{2} b_i$ .

und nicht an der Grenzfläche adsorbiert werden. Um der potentiellen Energie eines Ions mit der Ladungszahl  $z_i$  im elektrischen Feld Rechnung zu tragen, hat man, wie früher auseinandergesetzt, das zugehörige chemische Potential um das Glied  $z_i \mathcal{F} \varphi(r)$  zu ergänzen. Dann gilt aufgrund der Massenwirkungsformel, falls man  $\varphi(\infty) = 0$  wählt:

$$\mu_i(r) = \mu_i(\infty) + z_i \mathcal{F} \varphi(r) + RT \ln \frac{c_i(r)}{c_i(\infty)}.$$

Solange von Ort zu Ort Unterschiede in den Potentialen  $\mu_i(r)$  bestehen, wandern die Ionen und ändern damit ihre Konzentrationen  $c_i(r)$ . Im Gleichgewicht hat jedes dieser Potentiale überall denselben Wert  $\mu_i$ . In diesem Falle heben sich die beiden Glieder  $\mu_i(r)$  und  $\mu_i(\infty)$  weg, so daß man beim Auflösen der Gleichung nach  $c_i(r)$  den Ausdruck

$$c_i(r) = c_i(\infty) \cdot \exp\left(-\frac{z_i \mathcal{F} \varphi(r)}{RT}\right) \approx c_i(\infty) \cdot \left[1 - \frac{z_i \mathcal{F} \varphi(r)}{RT}\right] \quad \text{für} \quad \varphi(r) \ll RT/z_i \mathcal{F}$$

erhält. Der Ausdruck rechts ergibt sich aus der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion, wenn man die Reihe nach dem linearen Glied abbricht. Diese Vereinfachung der Rechnung bedeutet, daß wir uns auf kleine Spannungen zwischen Grenzfläche und Lösung,  $\varphi(0) - \varphi(\infty) \ll RT/\mathcal{F}$  beschränken müssen.

In der Randschicht gleichen sich die Ladungen der Ionen auch im Gleichgewicht nicht aus, sondern verursachen eine Raumladung der Dichte  $\rho(r) = \mathcal{F} \sum z_i c_i(r)$ , die ihrerseits gemäß der POISSONschen Gleichung dort den gekrümmten Verlauf des elektrischen Potentials bewirkt. Mit den oben berechneten  $c_i(r)$ -Werten finden wir ( $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  Permittivität,  $\epsilon_r$  Permittivitätszahl,  $\epsilon_0$  elektrische Feldkonstante,  $c_i = c_i(\infty)$ ):

$$\underbrace{-\epsilon \frac{\partial^2 \varphi(r)}{\partial r^2}}_{\text{POISSON-Gleichung}} = \rho(r) = \underbrace{\sum_i z_i \mathcal{F} c_i(\infty)}_{\rho(\infty) = 0} - \underbrace{\sum_i z_i^2 c_i(\infty)}_{c_i} \cdot \frac{\mathcal{F}^2}{RT} \cdot \varphi(r).$$

$\rho(\infty)$  verschwindet, weil die Lösung im Innern elektroneutral ist. Mit den Abkürzungen  $\varphi'' = \partial^2 \varphi(r) / \partial r^2$  und  $l^{-2} = c_i \mathcal{F}^2 / \epsilon RT$  lautet die obige Gleichung:

$$\varphi'' = l^{-2} \cdot \varphi.$$

Durch zweimaliges Ableiten überzeugt man sich leicht, daß die Gleichung durch den Ansatz  $\varphi = a e^{\pm r/l}$ , folglich  $\varphi'' = l^{-2} \cdot a e^{\pm r/l}$  gelöst wird, wobei  $a = \varphi(0)$  gilt und in unserem Falle im Exponenten nur das negative Vorzeichen brauchbar ist, weil  $e^{\pm r/l}$  für  $r \rightarrow \infty$  divergiert. Wir gelangen so zusammen mit den oben gefundenen Ausdrücken für  $c_i(r)$ , in die wir  $\varphi(r)$  einsetzen, zu dem in Bild 2 dargestellten Ergebnis:

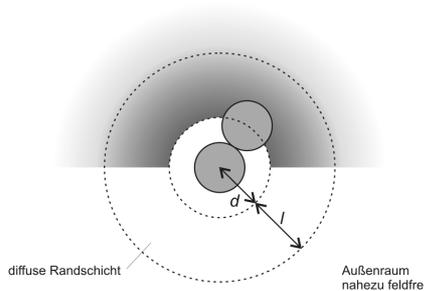
$$\left. \begin{aligned} \varphi(r) &= \varphi(0) \cdot e^{-r/l} \\ c_i(r) &= c_i(\infty) \cdot \left[1 - \frac{z_i \mathcal{F} \varphi(0)}{RT} \cdot e^{-r/l}\right] \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{für} \quad \varphi(0) \ll RT/\mathcal{F} \\ \text{mit} \quad l = \sqrt{\epsilon RT / c_i \mathcal{F}^2}. \end{array}$$

Wir sehen, daß die Abweichungen des Potentials  $\Delta\varphi = \varphi(r) - \varphi(\infty)$  und der Ionenkonzentrationen  $\Delta c_i = c_i(r) - c_i(\infty)$  von den Werten im Lösungsinnern in der Randschicht exponentiell mit dem Abstand von der geladenen Grenzfläche abklingen, wobei die DEBYE-Länge oder – anschaulicher – Abschirmlänge  $l$  ein Maß für die Dicke der das Feld abschirmenden Randschicht darstellt.

### 3. Theorie der zwischenionischen Wechselwirkung

DEBYE und HÜCKEL nahmen an, daß sich in einer dünnen Elektrolytlösung auch um jedes Ion eine kugelsymmetrische Randschicht ausbildet, die die Ladung des Zentralions abschirmt. Die Ionenkonzentrationen  $c_i(r)$  und das elektrische Potential  $\varphi(r)$  als Funktionen des Abstandes  $r$  vom Mittelpunkt des Zentralions lassen sich unter entsprechenden Voraussetzungen nach demselben Muster wie im letzten Abschnitt berechnen. Wir übergehen hier die – außer einigen mathematischen Besonderheiten infolge der Kugelsymmetrie – nichts wesentlich Neues bringende Rechnung und untersuchen, etwas vereinfachend, die für die Chemie wichtigste Folge der Abschirmung.

Ohne diese wäre das Zentralion, dessen Ladungszahl  $z$  und dessen Durchmesser  $d$  sei, von einem weitreichenden elektrischen Feld umgeben. Durch die Ausbildung einer Randschicht mit der Dicke  $l$ , berechenbar nach der im letzten Abschnitt genannten Gleichung, verschwindet das Feld außerhalb eines Abstandes  $r = d + l$  (Bild 3) und damit auch dessen Energieinhalt  $\varepsilon$  weitgehend. Mit Hilfe der Formel für die Kapazität einer Kugel mit  $r$  als Halbmesser,  $C = 4\pi \varepsilon r$ , und der Gleichung für die Energie eines die Ladung  $Q$  tragenden Kondensators,  $E = \frac{1}{2} Q^2/C$ , ergibt sich  $\varepsilon = \frac{1}{2} z^2 e^2 / 4\pi \varepsilon (d + l)$ . Diese Energieeinbuße äußert sich gemäß der Anregungsformel in einer Senkung des chemischen Potentials  $\mu$  der entsprechenden Ionenart um  $\varepsilon/\tau$ :



**Bild 3:** Auch um ein Ion in einer dünnen Elektrolytlösung bildet sich eine diffuse Randschicht oder „Ionenwolke“ aus, die innen durch eine Kugel mit dem Halbmesser  $d$  begrenzt wird ( $d$  Ionendurchmesser) und deren Dicke sich durch die Abschirmlänge  $l$  kennzeichnen läßt. Die Abweichungen des elektrischen Potentials und der Ionenkonzentrationen von den Durchschnittswerten im Lösungsinnern fallen  $\sim \exp(-r/l)/r$  mit dem Abstand  $r$  vom Mittelpunkt des Zentralions ab. Die Punktdichte in der Ionenwolke kennzeichnet die Ladungsdichte in der Zeichenebene. Erst bei einer ionischen Konzentration von  $1 \text{ kmol m}^{-3}$  wird formal  $l \approx d$ , wie im Bild dargestellt, während  $l$  in dünnen Lösungen um ein Vielfaches größer ist.

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{c}{c_0} \underbrace{\left[ -\frac{z^2 e \mathcal{F}}{8\pi \varepsilon (d+l)} \right]}_{\mu_i} \quad (\text{DEBYE-HÜCKEL-Gleichung})$$

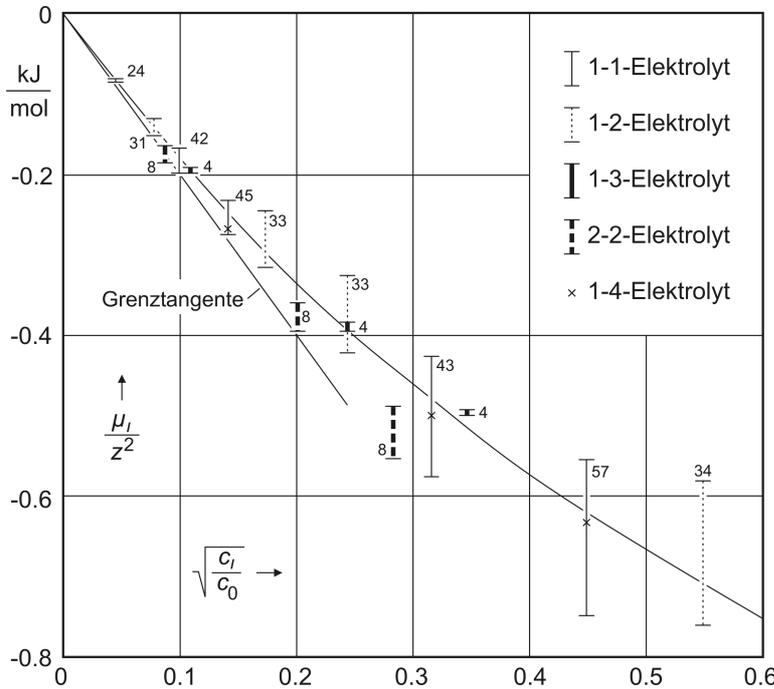
$\mu_i$  ist das *ionische Zusatzpotential*, das für ungeladene, nichtionische Stoffe verschwindet. Wenn wir die Gleichung für die Abschirmlänge  $l$  aus dem letzten Abschnitt übernehmen,  $l = l_0 \cdot \sqrt{c_0/c_i}$  mit  $l_0 = \sqrt{\varepsilon RT / c_0 \mathcal{F}^2}$ , und uns zugleich auf so kleine ionische Konzentrationen beschränken, daß  $d$  gegen  $l$  vernachlässigbar wird, – in wäßrigen Lösungen der üblichen Ionen (einschließlich Hydrathülle  $d \approx 0,4 \text{ nm}$ ) ist dies für  $c_i < 10 \text{ mol m}^{-3}$  ( $l = 4 \text{ nm}$ ) einigermaßen erfüllt (vgl. Bild 4) –, dann gilt<sup>2</sup>:

<sup>2</sup> Für Wasser bei 298 K und  $1 \text{ kmol m}^{-3}$  als Bezugskonzentration  $c_0$  gilt  $\mu_{i0} = -2,062 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wenn man  $\mu_i$  durch den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  und die ionische Konzentration durch die Ionenstärke  $I_c = c_i/2$  ersetzt, gelangt man zu der bekannten Gleichung  $\lg f_i = \mu_i/RT \ln 10 = -\text{const.} \cdot z^2 \sqrt{I_c}$  mit  $\text{const.} = 0,51 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$  für Wasser von 298 K. Man bedenke aber dabei, daß man mit dieser Umrechnung zwar den üblichen Formulierungen näher kommt, aber die allgemeinen Zusammenhänge wieder zu komplizieren beginnt.

$$\underbrace{\mu_i = -\frac{e\mathcal{F}}{8\pi\epsilon l_0} \cdot z^2 \sqrt{\frac{c_i}{c_0}}}_{\mu_{i0}}$$

für  $d \ll l$ .

(DEBYE-HÜCKEL-Grenzgesetz)



**Bild 4:** Ionisches Zusatzpotential  $\mu_i$  gelöster Elektrolyte. Da sich für einen in die Ionen  $A^{z_A}, B^{z_B}, C^{z_C}, \dots$  dissoziierenden Elektrolyten  $A_a B_b C_c \dots$  der  $\mu_i$ -Wert additiv aus den Beiträgen der einzelnen Ionen ergibt und daher nach dem DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetz für kleine ionische Konzentrationen  $c_i$

$$\mu_i = (a z_A^2 + b z_B^2 + c z_C^2 + \dots) \cdot \mu_{i0} \sqrt{\frac{c_i}{c_0}} \quad \text{ist,}$$

sollte für alle Elektrolyte  $\mu_i/z^2$  aufgetragen gegen  $\sqrt{c_i/c_0}$ , anfangs zusammenfallende Kurven mit der Anfangssteigung  $\mu_{i0}$  liefern. Dargestellt sind die über verschiedene Elektrolyte desselben Typs gemittelten Meßwerte, wobei die Balkenlänge die Streuung kennzeichnet und die beigefügte Zahl die Anzahl der dabei erfaßten Elektrolyte angibt. Bezugskonzentration ist  $c_0=1 \text{ kmol m}^{-3}$ . Die Grenztangente und die ausgezogene Kurve sind nach der DEBYE-HÜCKELschen Gleichung berechnet, wobei für die Kurve  $d = l_0$  gewählt wurde.

#### 4. VAN DER WAALSSches Gas

Um das Verhalten dichter Gase und deren Kondensation zu erklären, benutzt man mit Vorliebe das VAN DER WAALSSche Modellgas, weil die physikalischen Annahmen einleuchtend und die daraus folgende Zustandsgleichung  $(p + an^2/V^2) \cdot (V - nb) = n RT$  mathematisch ziemlich einfach, physikalisch durchsichtig und selbst auf das Kondensat noch halbwegs anwendbar ist. Die Berechnung der Konstanten  $a$  und  $b$  aus den Molekeleigenschaften gelingt dagegen weniger leicht und unterbleibt oft. Die Entropie und das für die Chemie wichtige chemische Potential  $\mu$  werden fast immer übergangen.

Wir wollen gerade umgekehrt m an den Anfang stellen und die Größe unmittelbar aus den VAN DER WAALSSchen Annahmen über die molekulare Wechselwirkung berechnen ohne Rückgriff auf die Zustandsgleichung. Wir denken uns wie üblich  $N$  Gasteilchen als starre, nicht rotierende, einander anziehende Kugeln vom Durchmesser  $d$  in einem Gefäß vom Volumen  $V$  verteilt<sup>3</sup>. Ein geringfügiger Teilchenaustausch mit der Umgebung sei ausdrücklich zugelassen, etwa infolge einer schwachen Diffusion durch die Wände. Wenn wir unterstellen, daß die Anziehung auf Dispersionskräften beruht, können wir für die Wechselwirkungsenergie  $w(r)$  zwischen zwei Teilchen in Abhängigkeit von ihrem Abstand  $r$  den LONDONSchen Ansatz

$$w(r) = -w_0 \cdot \left(\frac{d}{r}\right)^6$$

benutzen (Bild 5). Um die durchschnittliche Energie  $\bar{w}$  eines einzelnen Teilchens infolge der Wechselwirkung mit allen seinen Nachbarn zu berechnen, stellen wir uns die Gasteilchen in

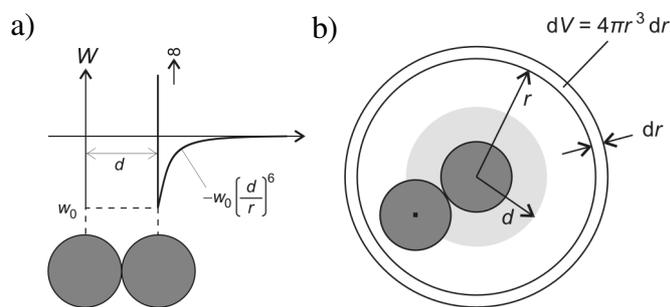
<sup>3</sup> Man beachte, daß Formelzeichen für Größen – hier der Durchmesser  $d$  – schräg, Ziffern, Einheiten und ihre Vorsätze, Funktions- und Operatorzeichen mit fester Bedeutung – hier das Differentialzeichen  $d$  – steil geschrieben werden (DIN 1338).

gleichförmiger Dichte  $N/V$  über den Raum verteilt vor. Die Anzahl  $dN$  der Nachbarn, die sich in einer Kugelschale der Dicke  $dr$  im Abstand  $r$  vom Mittelpunkt des betrachteten Teilchens befinden ist dann durch  $dN = (N/V) \cdot 4\pi r^2 dr$  gegeben, ihr Beitrag zu  $\bar{w}$  durch  $-w_0 (d/r)^6 dN$ . Integration über den ganzen Raum, in dem sich Nachbarpartikel aufhalten können, das heißt vom kleinstmöglichen Abstand  $r = d$  bis an die Gefäßwände, was im molekularen Maßstab praktisch  $r = \infty$  entspricht, führt zu dem Ergebnis:

$$\bar{w} = \int_d^{\infty} -w_0 \cdot \left(\frac{d}{r}\right)^6 \cdot \frac{N}{V} 4\pi r^2 dr = -4\pi w_0 d^6 \frac{N}{V} \cdot \left[-\frac{1}{3} r^{-3}\right]_d^{\infty} = -\frac{4\pi}{3} d^3 w_0 \frac{N}{V}.$$

Bezogen auf die Stoffmenge – für ein Teilchen gerade  $\tau$  –, liefert dies die durchschnittliche molare Wechselwirkungsenergie

$$\frac{\bar{w}}{\tau} = -\frac{2an}{V} \quad \text{mit} \quad a = \frac{2\pi d^3 w_0}{3\tau^2}.$$



**Bild 5:** Wechselwirkungsenergie  $w$  starrer, kugeliger Gasteilchen vom Durchmesser  $d$  unter dem Einfluß von Dispersionskräften, wenn man den Ort eines Teilchens durch die Lage seines Mittelpunktes kennzeichnet, und zwar **a)** für ein Teilchenpaar in Abhängigkeit von ihrem Abstand  $r$ . Gezeichnet ist der Zustand kleinsten Abstandes,  $r = d$ , in dem die Energie ihr Minimum  $-w_0$  erreicht. **b)** für ein Teilchen, unter dem Einfluß aller seiner gleichförmig verteilt gedachten Nachbarn. Der Beitrag aller in einer Kugelschale mit dem Radius  $r > d$ , der Dicke  $dr$  und dem Volumen  $dV$  befindlichen Nachbarn ist gleich. Aus der grauen Zone (Radius  $d$ ) schließt das „Aufteilchen“ alle übrigen aus.

Ein Teilchen besetzt eine kugelige Zone vom Volumen  $4\pi/3 d^3$ , aus der es andere Teilchen ausschließt, genauer gesagt die Mittelpunkte anderer Teilchen. Entsprechend besetzen  $N$  Teilchen  $N$  solche Zonen mit dem Gesamtvolumen  $N 4\pi/3 d^3$ , in dem sich kein weiteres Teilchen aufhalten kann, jedenfalls solange die Teilchendichte so klein ist, daß sich die Zonen nicht wesentlich überlappen. Daher erscheint das Volumen  $V$  für jedes zusätzliche, etwa von außen eindringende Teilchen entsprechend vermindert oder, anders gesagt, die Konzentration des Gases entsprechend erhöht,

$$c^* = \frac{N\tau}{V - N \frac{4\pi}{3} d^3} = \frac{n}{V - 2nb} \quad \text{mit} \quad b = \frac{2\pi d^3}{3\tau},$$

Die Voraussetzung, daß die Teilchen hierbei nicht zu dicht gedrängt stehen dürfen, heißt, daß sein muß.  $c^*$  ist die für den Teilchenaustausch mit der Umgebung und damit für das chemische Potential maßgebliche Konzentration. Sie haben wir in die Massenwirkungsformel einzusetzen. Wenn wir gleichzeitig die oben berechnete Wechselwirkungsenergie gemäß der Anregungsformel berücksichtigen, ergibt sich

$$\mu = \mu_0 - \frac{2an}{V} + RT \ln \frac{n}{(V - 2nb)c_0} \quad \text{für} \quad V \gg nb.$$

Setzt man  $a$  und  $b$  beide null, dann geht die Gleichung in die für ideale Gase geltende über,  $\mu = \mu_0 + RT \ln(c/c_0)$ , wobei  $\mu_0$  der Potentialgrundwert für das entsprechende ideale Gas ist, den wir nach den in Teil I und II hergeleiteten Formeln berechnen können. Da für die starren, rotationsfreien Kugelmolekeln (Masse  $m$ ) eine innere Anregung ausscheidet, ist hierbei neben

einen etwaigen „Grundbeitrag“  $\varepsilon/\tau$  nur der Translationsbeitrag zu berücksichtigen:  $\mu_0 = \varepsilon/\tau + RT \ln(c_0/c_e)$  mit der Entartungskonzentration  $c_e = \tau/\lambda^3$  und der Quantenlänge  $\lambda = \sqrt{2\pi mkT}$ .

Uns beschäftigt aber ein andere Frage im Augenblick mehr. Welcher Druck ergibt sich aus dem obigen Ansatz für das chemische Potential? Wir können ihn wie bei den dünnen Gasen in Teil II mit Hilfe der Beziehung  $(\partial\mu/\partial V)_{T,n} = -(\partial p/\partial n)_{V,T}$  berechnen.

Angewandt auf die obige Gleichung, erhält man, da  $\mu_0$  nicht von  $V$  abhängt,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,n} = -\frac{2an}{V^2} + \frac{RT}{V-2nb} \approx -\frac{2an}{V^2} + \frac{RT}{V} \cdot \left(1 + \frac{2nb}{V}\right).$$

Dabei wurde im letzten Rechenschritt die Näherung  $1/(1+x) \approx 1-x$  für  $X \ll 1$  benutzt.

Integration über  $n$  bei festem  $V$  und  $T$  ergibt mit derselben Näherung  $1+x \approx 1/(1-x)$

$$p = -\frac{an^2}{V^2} + \frac{nRT}{V} \cdot \left(1 + \frac{nb}{V}\right) \approx -\frac{an^2}{V^2} + \frac{nRT}{V-2nb}.$$

Das ist bereits die VAN DER WAALSsche Gleichung<sup>4</sup>, die wir nur in die übliche Form umzuschreiben brauchen:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V-2nb) = nRT \quad \text{mit} \quad a = \frac{2\pi d^3 w_0}{3\tau^2}, \quad b = \frac{2\pi d^3}{3\tau}.$$

## 5. Adsorption mit Wechselwirkung

Bestehen merkliche Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen, dann kann man sich die Oberfläche in Felder aufgeteilt denken, die möglichst alle gleich und so groß gewählt sind, daß die Wechselwirkungsenergie der randständigen adsorbierten Molekeln mit denen außerhalb vernachlässigbar wird gegenüber der gesamten Wechselwirkungsenergie im Innern. Diese - sagen wir -  $z$  Plätze umfassenden Felder übernehmen dann die bisherige Rolle der unabhängigen Einzelplätze. Im einfachsten Fall besteht bereits bei Feldern mit nur zwei Adsorptionsplätzen,  $z = 2$ , keine spürbare Wechselwirkung mehr mit der Umgebung, etwa dann, wenn die Plätze paarweise eng benachbart, die Paare ihrerseits aber weit genug voneinander entfernt sind. Ausgehend vom leeren Feld, kann man nach dem erreichten Besetzungszustand  $2^z$  unabhängige Adsorptionsvorgänge unterscheiden, für  $z = 2$  etwa:

				$i_{\text{binär}}$	$b_i$
		→		00	0
	+ B	→		01	1
	+ B	→		10	1
	+ 2 B	→		11	2

<sup>4</sup> Der für das chemische Potential hergeleitete Ausdruck liefert nur für  $V \gg nb$  genau die VAN DER WAALS-Gleichung. Man kann ihn jedoch im Rahmen seiner Gültigkeitsgrenzen leicht so umschreiben, daß der Zusammenhang streng wird. Um  $V-2nb$  im logarithmischen Glied durch den für die VAN DER WAALS-Gleichung nötigen Faktor  $V-nb$  zu ersetzen, erweitern wir den dort stehenden Bruch mit  $V-nb = V(1-x)$ , wobei  $x = nb/V \ll 1$  ist, und spalten das Glied  $\ln[(V-nb)/(V-2nb)] = -\ln[(1-x)/(1-x)] = -\ln[1-x/(1-x)] \approx x/(1-x) = nb/(V-nb)$  ab:

$$\mu = \mu_0 - \frac{2an}{V} + RT \ln \frac{n}{(V-2nb)c_0} = \mu_0 - \frac{2an}{V} + RT \left[ \ln \frac{n}{(V-nb)c_0} + \ln \frac{V-nb}{V-2nb} \right] \approx \mu_0 - \frac{2an}{V} + RT \left[ \ln \frac{n}{(V-nb)c_0} + \frac{nb}{V-nb} \right].$$

Wenn wir zur Kontrolle einerseits  $(\partial\mu/\partial V)_{n,T}$  bilden und andererseits anhand der VAN DER WAALS-Gleichung  $(\partial p/\partial n)_{V,T}$  erhalten wir, wie es sein muß, den gleichen Ausdruck:  $-2an/V^2 + [RT/(V-nb)] \cdot [1 + nb/(V-nb)]$ .

Die Plätze eines Feldes denken wir uns numeriert,  $n = 1, 2, 3 \dots z$ , ebenso die Besetzungszustände, und zwar bequemerweise mit einer Zahl  $i = 0, 1, 2, \dots (2^z - 1)$ , deren  $n$ -te Ziffer in  $z$ -stelliger binärer Schreibweise,  $i_{\text{binär}}$ , eine 0 ist, wenn der  $n$ -te Platz leer ist, sonst eine 1. Die Besetzungszahl  $b_i$ , das heißt die Zahl der adsorbierten B-Molekeln im  $i$ -ten Zustand, ist dann einfach die Quersumme von  $i_{\text{binär}}$ . Im Gleichgewicht gilt

$$\underbrace{\mu_{0,0} + RT \ln \Theta_0}_{\mu \text{ (leeres Feld)}} + \underbrace{b_i [\mu_{0,B} + RT \ln(c/c_0)]}_{\mu(B)} = \underbrace{\mu_{0,i} + RT \ln \Theta_i}_{\mu \text{ (Feld im } i\text{-ten Besetzungszustand)}} \quad \text{für alle } i.$$

Wir ziehen auf beiden Seiten  $b_i \cdot \mu_{0,B}$  ab, teilen durch  $RT$ , exponieren und multiplizieren mit  $c_0^{b_i}$ . Das ergibt, weil  $\mu_{0,0}$ , der Potentialgrundwert für das leere Feld, verschwindet,

$$\Theta_0 \cdot c^{b_i} = \left[ c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu_{0,1} - b_i \mu_{0,B}}{b_i RT}\right) \right]^{b_i} \cdot \Theta_i \quad \text{für alle } i.$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{c_i \text{ (Halbwertskonzentration für den } i\text{-ten Besetzungszustand)}}$

Als Wert für den hierdurch nicht bestimmten Parameter  $c_{i=0}$  wählen wir die Bezugskonzentration  $c_0$ . Die Parameter  $c_i$  außer  $c_0$  stellen für den zugehörigen Adsorptionsvorgang wieder eine Art *Halbwertskonzentration* dar, d. h. die Konzentration  $c$ , bei der der Anteil  $\Theta_i$  an Feldern im  $i$ -ten Besetzungszustand gerade  $\frac{1}{2}$  werden würde, wenn der betrachtete Vorgang allein stattfände. In diesem Fall wäre  $\Theta_0 = 1 - \Theta_i$ , so daß wir die Gleichung wie oben bei der LANGMUIR-Adsorption nach  $\Theta_i$  auflösen können:

$$\Theta_i = \frac{(c/c_i)^{b_i}}{1 + (c/c_i)^{b_i}} \quad \text{mit } \Theta_i = \frac{1}{2} \text{ für } c = c_i.$$

Teilen der  $2^z$  Gleichungen durch  $c_i^{b_i}$  und Multiplizieren zum einen mit dem Faktor 1, zum anderen mit dem Faktor  $b_i$  und Summieren über alle  $i$  liefert zwei Beziehungen,

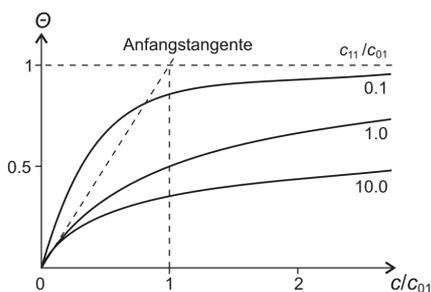
$$\Theta_0 \cdot \sum_i \left(\frac{c}{c_i}\right)^{b_i} = \sum_i \Theta_i = 1, \quad \Theta_0 \cdot \sum_i b_i \cdot \left(\frac{c}{c_i}\right)^{b_i} = \sum_i b_i \Theta_i = z \Theta,$$

aus denen wir durch Beseitigen von  $\Theta_0$  den Bedeckungsgrad  $\Theta$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  erhalten,

$$\Theta = \frac{1}{z} \frac{\sum_i b_i \cdot \left(\frac{c}{c_i}\right)^{b_i}}{\sum_i \left(\frac{c}{c_i}\right)^{b_i}}. \quad \text{(Adsorptionsgleichung)}$$

Angewandt auf den einfachsten Fall  $z = 2$  mit zwei gleichen Adsorptionsplätzen, das heißt  $c_{01} = c_{10}$ , lautet die Gleichung (Bild 6):

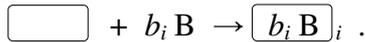
$$\Theta = \frac{c/c_{01} + (c/c_{11})^2}{1 + 2c/c_{01} + (c/c_{11})^2}.$$



**Bild 6:** Adsorptionsisothermen für unabhängige Paare gleicher Adsorptionsplätze. Dargestellt ist der Bedeckungsgrad  $\Theta$  in Abhängigkeit von der reduzierten Konzentration  $c/c_{01}$  für verschiedene Verhältnisse  $c_{11}/c_{01}$ , wobei  $c_{01}$  die Halbwertskonzentration für die Einfachbesetzung eines Platzpaares,  $c_{11}$  die für die Zweifachbesetzung bezeichnet.  $c_{11} < c_{01}$  heißt anziehende und  $c_{11} > c_{01}$  abstoßend Wechselwirkung.  $c_{11} = c_{01}$  liefert die LANGMUIR-Isotherme.

## 6. Allgemeine Systeme wechselwirkender Teilchen

Die im letzten Abschnitt besprochene Adsorption wechselwirkender Teilchen läßt sich leicht verallgemeinern, indem man statt flächig etwa räumlich verteilte Plätze betrachtet. Ob der Raum dabei leer oder mit Materie (etwa einem Lösemittel) erfüllt ist, macht keinen wesentlichen Unterschied. An die Stelle eines zweidimensionalen Feldes tritt ein dreidimensionales  $\square$ , das man sich etwa durch eine passende Hüllfläche gegen die Umgebung abgegrenzt denken kann. Dieser Bereich stellt das von uns untersuchte *System* dar, das mit seiner *Umgebung* den Stoff B austauscht:



Die Gesamtheit aller möglichen Besetzungszustände  $[b_i B]_i$  des Systems denken wir uns geeignet durchnummeriert (Nummer  $i$ ). Um den Rechenaufwand niedrig zu halten, wird man sich im konkreten Fall bemühen, mit einem möglichst kleinen, mikroskopischen System auszukommen. Für die allgemeinen Gleichungen spielt jedoch die Kleinheit keine Rolle, so daß das System grundsätzlich auch makroskopisch sein kann.

Da uns die Form, in der B in der Umgebung vorliegt, nicht weiter interessiert, setzen wir nur voraus, daß das chemische Potential  $\mu$  von B dort einen wohlbestimmten Wert hat. Die Bedingung für das Besetzungsgleichgewicht lautet dann

$$\underbrace{\mu_{0,0} + RT \ln \Theta_0}_{\mu \text{ (leeres System)}} + b_i \cdot \mu = \underbrace{\mu_{0,i} + RT \ln \Theta_i}_{\mu \text{ (System im } i\text{-ten Besetzungszustand)}} \quad \Rightarrow \quad \Theta_i = \Theta_0 \cdot \exp\left(\frac{-\mu_{0,i} \tau + \mu n_i}{kT}\right)$$

für alle  $i$ , wobei  $n_i = b_i \tau$  die B-Menge im  $i$ -ten Besetzungszustand bezeichnet. Man beachte, daß  $\mu_{0,0} \equiv 0$  ist. Während die Summe aller  $\Theta_i$  die Zahl 1 ergibt, liefert die Summe aller  $n_i \Theta_i$  die Gesamtmenge  $n$  des Stoffes B im System:

$$1 = \sum_i \Theta_i = \Theta_0 \underbrace{\sum_i \exp\left(\frac{-\mu_{0,i} \tau + \mu n_i}{kT}\right)}_{\Xi}, \quad n = \sum_i n_i \Theta_i = \Theta_0 \underbrace{\sum_i n_i \cdot \exp\left(\frac{-\mu_{0,i} \tau + \mu n_i}{kT}\right)}_{kT \cdot (\partial \Xi / \partial \mu)_T}$$

$\Theta_i$  läßt sich als *Wahrscheinlichkeit* dafür deuten, das System bei gegebenem  $\mu$  und  $T$  im  $i$ -ten Besetzungszustand anzutreffen, und  $n$  entsprechend als *Erwartungswert* der B-Menge im System. Während die  $n_i$  ganzzahlige Vielfache von  $\tau$  sind, kann  $n$  ein gebrochenes sein. Die B-Menge streut um den Erwartungswert, wobei die *Streuung* durch  $\sigma = \sqrt{\sum_i \Theta_i (n_i - n)^2}$  gegeben

ist.  $\sigma$  ist nur bei mikroskopischen Systemen von Bedeutung. Hat man die Summe  $\Xi$  als Funktion von  $\mu$  und  $T$  (und gegebenenfalls weiteren Veränderlichen wie dem Volumen  $V$  des Systems oder der Lösemittelmenge  $n_i$  darin, dem Druck  $p$  usw.) bereits berechnet, dann erübrigt sich die Berechnung der zweiten Summe, da sie sich aus der ersten durch Ableiten nach  $\mu$  ergibt. Da  $\Theta_0 = \Xi^{-1}$  ist, wie man aus der ersten der obigen Gleichungen entnimmt, und  $\partial \ln \Xi / \partial \mu = \Xi^{-1} (\partial \Xi / \partial \mu)$ , können wir demnach  $n$  wie folgt ausdrücken:

$$n = kT \cdot \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, \dots} \quad \text{mit} \quad \Xi = \sum_i \exp\left(\frac{-\mu_{0,i} \tau + \mu n_i}{kT}\right) ,$$

Diese Gleichung beschreibt die Besetzung des Bereiches  $\square$  mit dem Stoff B in ähnlicher Weise wie eine Adsorptionsgleichung die Besetzung eines Oberflächenplatzes.

## 7. Entropie statistisch

Falls unser leeres System  $\square$  einen Hohlraum mit dem Volumen  $V$  darstellt und wir eine innere Anregung eines B-Teilchens im System (Drehung, Schwingung usw.) als neuen Besetzungszustand mit eigener Nummer  $i$  einstufen, stimmt  $\mu_{0,i} \tau$  mit der – vom Volumen  $V$  und gegebenenfalls weiteren Parametern abhängigen – Energie<sup>5</sup>  $E_i(V, \dots)$  des Systems im  $i$ -ten Zustand überein. In diesem Falle entspricht  $\mathcal{E} = \sum_i \exp[(-E_i + \mu n_i)/kT]$  der aus der Quanten-

statistik offener Systeme bekannten *großen Zustandssumme*. Die Funktion  $\mathcal{E}(T, \mu, V, \dots)$  hat die bemerkenswerte Eigenschaft, das System im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung vollständig zu beschreiben, so daß die Kenntnis dieser Funktion genügt, um sämtliche relevanten Größen zu berechnen, Energie  $E$ , Stoffmenge  $n$ , Druck  $p$ , ... und die daraus abgeleiteten Größen wie Konzentration  $c$ , Kompressibilität  $\chi$ , Wärmekapazität  $C$ , ..., und zwar nicht nur ihre Erwartungswerte, sondern zum Beispiel auch ihre Streuung.

Die dazu nötigen Gleichungen lassen sich ohne allzu große Mühe herleiten. Greifen wir beispielsweise den *Erwartungswert* der Energie heraus, den wir aus  $\mathcal{E}(T, \mu, V, \dots)$  wegen  $\Theta_i = \Theta_0 \cdot \exp[(-E_i + \mu n_i)/kT] = \mathcal{E}^{-1} \cdot e^{\dots}$  wie folgt berechnen können:

$$E = \sum_i E_i \Theta_i = \frac{1}{\mathcal{E}} \left\{ \underbrace{\sum_i E_i e^{\dots}}_{kT^2 \cdot (\partial \mathcal{E} / \partial T)_{\mu, V, \dots}} - \underbrace{\mu \sum_i n_i e^{\dots}}_{kT \cdot (\partial \mathcal{E} / \partial \mu)_{T, V, \dots}} + \underbrace{\mu \sum_i n_i e^{\dots}}_{kT \cdot (\partial \mathcal{E} / \partial \mu)_{T, V, \dots}} \right\} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{\mu, V, \dots} + \mu n.$$

Um zur Entropie zu gelangen, berechnen wir den Entropiezuwachs beim Auffüllen des leeren und damit entropiefreien Systems  $\square$  mit dem Stoff B, indem wir uns das chemische Potential von B in der Umgebung von  $-\infty$  bis zu dem gewünschten Endwert  $\mu$  langsam angehoben denken. Alle übrigen unabhängigen Veränderlichen,  $T, V, \dots$ , sollen dabei konstant gehalten werden. Aus  $dE = TdS - pdV + \mu dn + \dots$  erhält man unter diesen Umständen über  $dS = T^{-1} [dE - \mu dn]$ :

$$dS = T^{-1} \left[ kT^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 \ln \mathcal{E}}{\partial T \partial \mu} \right)_{V, \dots} d\mu + nd\mu \right] = k \left[ T \cdot \left( \frac{\partial^2 \ln \mathcal{E}}{\partial T \partial \mu} \right)_{V, \dots} + \left( \frac{\partial \ln \mathcal{E}}{\partial \mu} \right)_{T, V, \dots} \right] d\mu$$

und schließlich durch die oben erwähnte Integration über  $\mu$

$$S = k \left[ T \cdot \left( \frac{\partial \ln \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{T, V, \dots} + \ln \mathcal{E} \right].$$

Dies ist zwar ein nützliches Ergebnis, aber unser eigentliches Ziel ist eine noch fundamentalere Gleichung, zu der wir gelangen, wenn wir  $\mathcal{E} = \sum_i \exp[(-E_i + \mu n_i)/kT]$  und  $\exp[(-E_i + \mu n_i)/kT] = \mathcal{E} \Theta_i$  in das linke Glied des obigen Ausdrucks einsetzen:

$$S = k \left[ T \mathcal{E}^{-1} \sum_i \underbrace{\left( \frac{-E_i + \mu n_i}{kT^2} \right)}_{\ln(\mathcal{E} \Theta_i)/T} \underbrace{\exp\left( \frac{-E_i + \mu n_i}{kT} \right)}_{\mathcal{E} \Theta_i} + \ln \mathcal{E} \right] = k \left[ \sum_i \Theta_i [-\ln \Theta_i - \ln \mathcal{E}] + \ln \mathcal{E} \right]$$

Wegen  $\sum_i \Theta_i = 1$  hebt sich  $\ln \mathcal{E}$  heraus, so daß wir die bekannte Gleichung für die statistisch definierte Entropie erhalten mit  $\Theta_i$  als Wahrscheinlichkeit:

$$S = -k \sum_i \Theta_i \ln \Theta_i$$

(BOLTZMANN-SHANNON-Gleichung)

<sup>5</sup> Die Unterscheidung zwischen  $\varepsilon_i$ , der Energie eines Teilchens (oder eines Mikrosystems weniger Teilchen), und  $\varepsilon$ , der Energie des Gesamtsystems, ist hier entbehrlich, weil für Mikro- und Makrosystem dieselben Formeln gelten.

## 8. Rückblick und Ausblick

Die Beispiele zeigen, daß auch Wechselwirkungen zwischen den Teilchen keine Hürde für unseren Ansatz darstellen. Allerdings kann der Rechenaufwand wie in der Quantenstatistik wegen der Vielzahl zu berücksichtigender Wechselwirkungsglieder leicht so groß werden, daß etwa eine Gleichung, wie sie im letzten Abschnitt hergeleitet wurde, unbrauchbar wird. Es kommt dann wieder auf das mathematische oder physikalische Geschick an, Vereinfachungen zu finden, die ohne zu grobe Verfälschungen handhabbare Formeln liefern.

Noch ein Punkt ist erwähnenswert. Im letzten Abschnitt ist erkennbar geworden, daß selbst Schwankungserscheinungen in der Reichweite unseres Rechenansatzes liegen. Dies steht im glatten Widerspruch zu der allgemeinen Überzeugung, daß die phänomenologische Thermodynamik

Die zeitabhängigen Erscheinungen werden wir dabei vorerst ausklammern, da sie - nach allgemeiner Überzeugung - einen der Thermodynamik und der Quantenstatistik fremden Zug in die Überlegungen bringen, der neue Hilfsmittel erfordert. Wir sollten uns durch Argumente dieser Art jedoch nicht hindern lassen, wenigstens einen Versuch zur Lösung zu wagen. Die Theorie des Übergangszustandes liefert hier Vorbilder, an die man anknüpfen kann.

Ob die auf diesem Wege erzielbaren Ergebnisse auch Ansprüchen gerecht werden, die über Zeitersparnis und verringerten Lernaufwand durch formale Vereinheitlichung hinausgehen, wie physikalische Plausibilität, Vereinbarkeit mit anderen Auffassungen (z. B. der Statistik), Vollständigkeit und Eleganz der Beschreibung usw., läßt sich weniger leicht feststellen. Zu einer gewissen Antwort kann man gelangen, indem man Beispiele aus den verschiedensten Bereichen anhand der genannten Kriterien prüft. In einem weiteren Beitrag sollen daher Beispiele dieser Art zusammengestellt werden. Auf eine Wertung soll dabei verzichtet werden, um einem eigenen Urteil nicht vorzugreifen.

In der Physik wird vielfach das Produkt  $\mu \tau$  als chemisches Potential bezeichnet und mit dem Formelzeichen  $\mu$  abgekürzt. Dann taucht im Argument der Exponentialfunktion die Teilchenzahl  $N_i$  statt der Stoffmenge  $n_i$  auf.