

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 das 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.

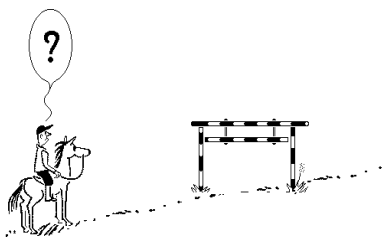
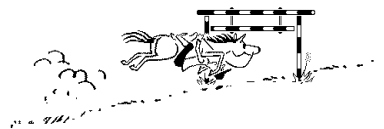


Bild 1: Unkonventionelle Lösung einer bekannten Aufgabe



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).

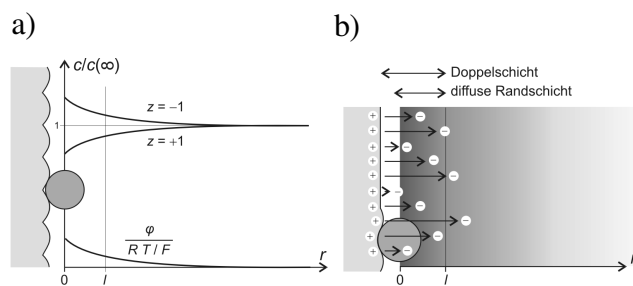


Bild 2: a) Ionenkonzentration c und elektrisches Potential φ in der Randschicht einer positiv gegen die Lösung aufgeladenen Elektrode. r Abstand von der Elektrode, ($r = 0$ für die Mittelpunkte der Ionen bei Berührung mit der Elektrode) z Ladungszahl, F Faradaykonstante, R Gaskonstante, T Temperatur, 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 φ -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 an¹. 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* ρ , 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

¹ 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 μ_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, ϵ_r Permittivitätszahl, ϵ_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 ε 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 μ der entsprechenden Ionenart um ε/τ :

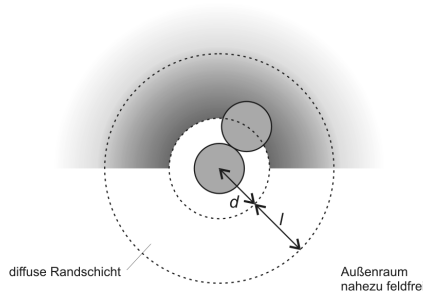


Bild 3: Auch um ein Ion in einer dünnen Elektrolytlösung bildet sich eine diffuse Randschicht oder „Ionenwolke“ aus, die innen durch eine Kugel mit dem Halbmesser d begrenzt wird (d Ionendurchmesser) und deren Dicke sich durch die Abschirmlänge l kennzeichnen läßt. Die Abweichungen des elektrischen Potentials 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 kmol m^{-3} wird formal $l \approx d$, wie im Bild dargestellt, während l in dünnen Lösungen um ein Vielfaches größer ist.

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

μ_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 gilt²:

² Für Wasser bei 298 K und 1 kmol m^{-3} als Bezugskonzentration c_0 gilt $\mu_{i0} = -2,062 \text{ kJ mol}^{-1}$. Wenn man μ_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)

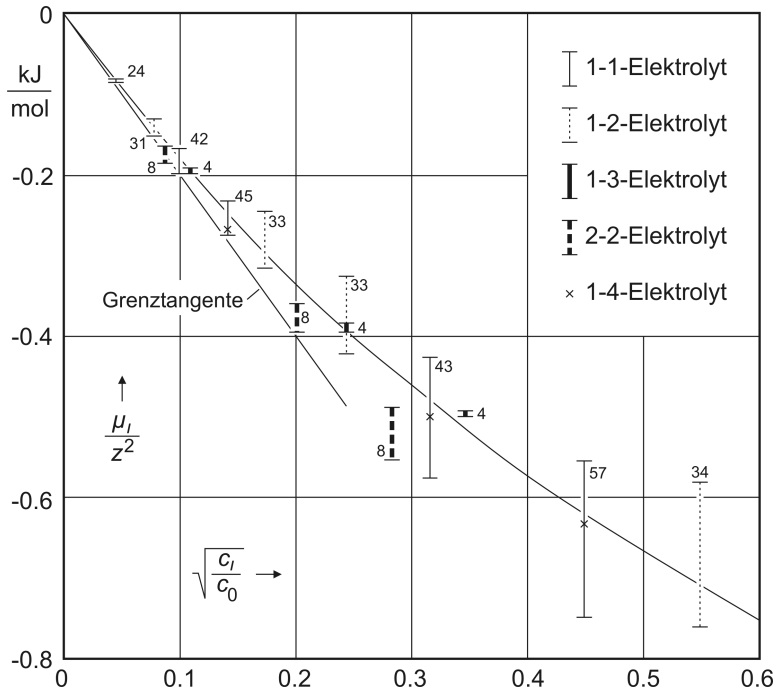


Bild 4: Ionisches Zusatzpotential μ_i gelöster Elektrolyte. Da sich für einen in die Ionen $A^{z_A}, B^{z_B}, C^{z_C}, \dots$ dissoziierenden Elektrolyten $A_a B_b C_c \dots$ der μ_i -Wert additiv aus den Beiträgen der einzelnen Ionen ergibt und daher nach dem DEBYE-HÜCKELschen Grenzgesetz für kleine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

$\mu_i = (a z_A^2 + b z_B^2 + c z_C^2 + \dots) \cdot \mu_{i0} \sqrt{\frac{c_i}{c_0}}$ ist, sollte für alle Elektrolyte μ_i/z^2 aufgetragen gegen $\sqrt{c_i/c_0}$, anfangs zusammenfallende Kurven mit der Anfangssteigung μ_{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 μ 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 verteilt³. 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

³ 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 τ –, liefert dies die durchschnittliche molare Wechselwirkungsenergie

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

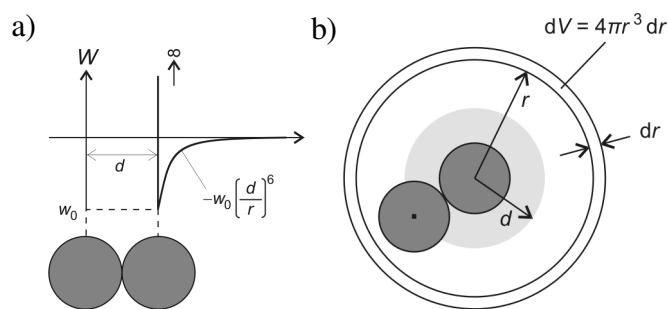


Bild 5: Wechselwirkungsenergie w starrer, kugeliger Gasteilchen vom Durchmesser d unter dem Einfluß von Dispersionskräften, wenn man den Ort eines Teilchens durch die Lage seines Mittelpunktes kennzeichnet, und zwar **a)** für ein Teilchenpaar in Abhängigkeit von ihrem Abstand r . Gezeichnet ist der 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 μ_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“ ε/τ 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 μ_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 Gleichung⁴, 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				
<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr> </table>			→	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr> </table>				00	0
<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr> </table>			+ B	→	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">B</td></tr> </table>		B	01	1
	B								
<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr> </table>			+ B	→	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">B</td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr> </table>	B		10	1
B									
<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 20px; height: 20px;"></td><td style="width: 20px; height: 20px;"></td></tr> </table>			+ 2 B	→	<table border="1" style="display: inline-table; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">B</td><td style="width: 20px; height: 20px; text-align: center;">B</td></tr> </table>	B	B	11	2
B	B								

⁴ 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,

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

$\underbrace{\hspace{15em}}_{c_i \text{ (Halbwertskonzentration für den } i\text{-ten Besetzungszustand)}}$

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 Θ_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 Θ_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 Θ_0 den Bedeckungsgrad Θ 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):

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

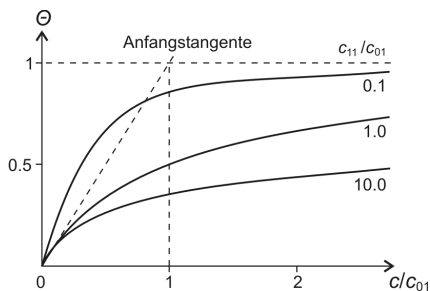
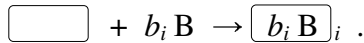


Bild 6: Adsorptionsisothermen für unabhängige Paare gleicher Adsorptionsplätze. Dargestellt ist der Bedeckungsgrad Θ in Abhängigkeit von der reduzierten Konzentration c/c_{01} für verschiedene Verhältnisse c_{11}/c_{01} , wobei c_{01} die Halbwertskonzentration für die Einfachbesetzung eines Platzpaares, 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 μ 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 Θ_i die Zahl 1 ergibt, liefert die Summe aller $n_i \Theta_i$ die Gesamtmenge n des Stoffes B im System:

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

Θ_i läßt sich als *Wahrscheinlichkeit* dafür deuten, das System bei gegebenem μ und T im i -ten Besetzungszustand anzutreffen, und n entsprechend als *Erwartungswert* der B-Menge im System. Während die n_i ganzzahlige Vielfache von τ 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. σ ist nur bei mikroskopischen Systemen von Bedeutung. Hat man die Summe Ξ als Funktion von μ 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 μ 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 – Energie⁵ $E_i(V, \dots)$ 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 χ , 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 μ 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 μ

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

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 Θ_i als Wahrscheinlichkeit:

$$\boxed{S = -k \sum_i \Theta_i \ln \Theta_i} \quad . \quad \text{(BOLTZMANN-SHANNON-Gleichung)}$$

⁵ Die Unterscheidung zwischen ε_i , der Energie eines Teilchens (oder eines Mikrosystems weniger Teilchen), und ε_i , 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 μ abgekürzt. Dann taucht im Argument der Exponentialfunktion die Teilchenzahl N_i statt der Stoffmenge n_i auf.