

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 Betrachtungsebenen 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 H_2O 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-

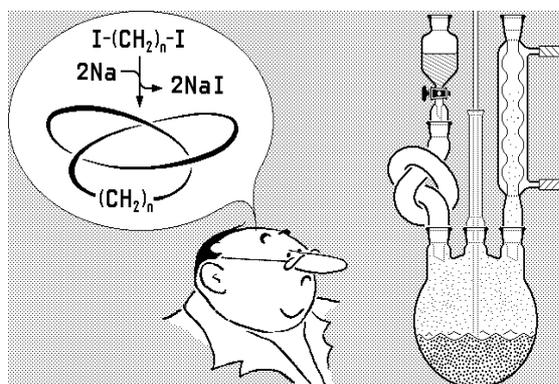
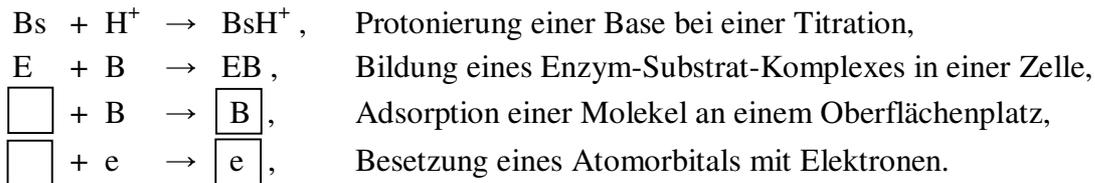


Bild 1: Bei seiner Tätigkeit im Labor läßt sich der Chemiker von atomistischen Vorstellungen leiten. Der Erfolg seiner Arbeit hängt in hohem Maße von der Stimmigkeit seiner molekularen Modelle ab. Auch eine fehlerhafte Verknüpfung zwischen Mikro- und Makrowelt kann zu Mißerfolgen führen. Bild: Vorschlag einer Versuchsanordnung zur WURTZsche Synthese verknoteter Cycloalkane durch Zutropfen einer dünnen Lösung langkettiger ω,ω' -Diiiodalkane in eine Suspension von Natrium in Xylol. Zur Knotenbildung sind mindestens 50 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 μ_{H^+} der Wasserstoffionen¹. Der *Protonierungsgrad* $\Theta = c_{\text{BsH}^+} / (c_{\text{Bs}} + c_{\text{BsH}^+})$ einer Base Bs hängt vom pH-Wert bzw. Protonenpotential μ_{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 μ_{H^+} liefert mit der Abkürzung $\mu_1 = \mu_{0,\text{BsH}^+} - \mu_{0,\text{Bs}}$ eine der HENDERSON-HASSELBACH-Gleichung entsprechende Beziehung, in der μ_1 den *Säureexponenten* pK_S vertritt (Bild 2a):

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

μ_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 Θ 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.

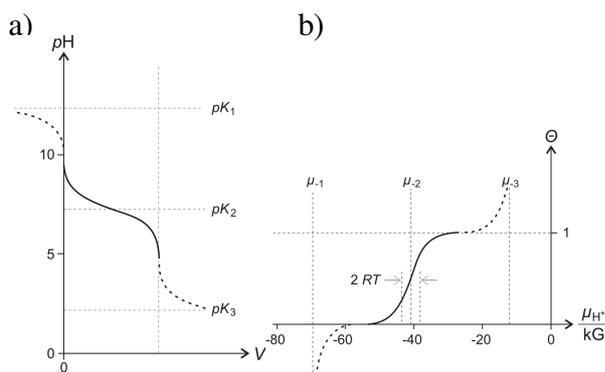


Bild 2: Titrationskurve der Base Hydrogenphosphat, HPO_4^{2-}

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 HPO_4^{2-} (und z.T. H_2O) gestrichelter Kurvenast rechts bedingt durch Protonierung von H_2PO_4^- (und z.T. H_2O); pK ; i -ter Säureexponent der Phosphorsäure.

b) (entspricht dem um 90° nach links verdrehten Teilbild a): Protonierungsgrad Θ in Abhängigkeit vom Protonenpotential μ_{H^+} ; ausgezogene Kurve: berechnet gemäß Protonierungsgleichung, gestrichelte Kurve: tatsächlicher Verlauf. μ_i Halbwerts-Protonenpotential für die i -te Deprotonierungsstufe der Phosphorsäure.

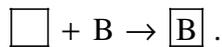
¹ Die beiden Größen unterscheiden sich kaum mehr als die Fahrenheit-Temperatur ϑ_{F} von der Kelvin-Temperatur T , wie die Umrechnungsbeziehungen zeigen:

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

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* Θ 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

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

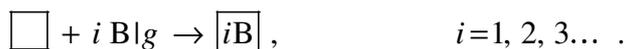
$\underbrace{\hspace{15em}}_{c_1 \text{ (Halbwertskonzentration)}}$

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 Θ 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 Θ_i abkürzen und $\mu(\square) = 0$ beachten,

$$RT \ln \Theta_0 + i \cdot [\mu_0(\text{B|g}) + RT \ln(c/c_0)] = \mu_0(\boxed{B}) + (i-1) \cdot \mu(\text{B|l}) + RT \ln \Theta_i.$$

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

$$\Theta_0 c^i = \underbrace{c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu_0(\boxed{B}) - \mu_0(\text{B|g})}{RT}\right)}_{c_1 \text{ (Halbwertskonzentration)}} \cdot \left[\underbrace{c_0 \cdot \exp\left(\frac{\mu(\text{B|l}) - \mu_0(\text{B|g})}{RT}\right)}_{c_S \text{ (Sättigungskonzentration)}} \right]^{i-1} \cdot \Theta_i.$$

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 Θ_0 (unten links), der in die zweite, nach Θ 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),

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

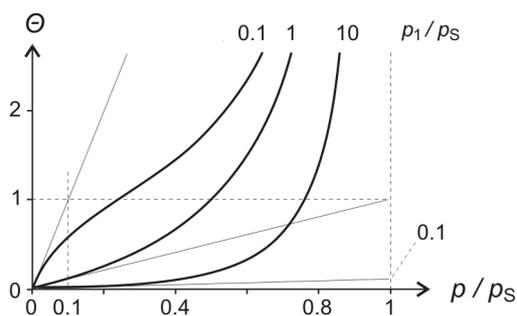


Bild 3: BRUNAUER-EMMET-TELLER-Adsorptionsisothermen. Dargestellt ist der Bedeckungsgrad Θ in Abhängigkeit vom reduzierten Druck p/p_s für verschiedene Werte des Verhältnisses Halbwertsdruck p_1 durch Sättigungsdruck p_s . Je kleiner der Halbwertsdruck p_1 , desto fester die Bindung an die Oberfläche. $p_1 < p_s$ 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).
---	--	---	---

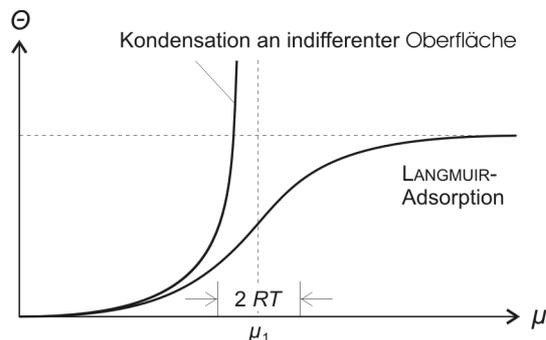


Bild 4: Bedeckungsgrad Θ als Funktion des chemischen Potentials μ des zu adsorbierenden Stoffes für zwei theoretisch interessante Sonderfälle. R Gaskonstante, T Temperatur, μ_1 „Halbwertspotential“ (bei dem für die erste Adsorptionsschicht Halbbesetzung erreicht wird).

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 μ berechnen. Wir nehmen zunächst an, daß sich alle Molekeln in demselben inneren Zustand – Drehungs-, Schwingungs-, Elektronen-, Kernzustand – mit der Energie ε 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*² für alle Plätze klein bleibt, $\Theta_n \ll 1$, so daß man Mehrfach-

² 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 Θ_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“³ $\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$ oder die „Entartungskonzentration“⁴ $c_e = \tau/\lambda^3$ 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 μ 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.

³ $\sqrt{2\pi mkT}$ 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 λ bestimmt. Bei Zimmertemperatur beträgt λ für Wasserstoffatome 100 pm (gaskinetischer Durchmesser 250 pm) und für Elektronen 4300 pm.

⁴ 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 λ^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 μ 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 λ 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 μ_{inn} den Beitrag der inneren Molekelzustände darstellt, der hier nur aus dem Glied ε/τ besteht, weil wir nur einen Zustand angenommen hatten. Im Falle mehrerer innerer Zustände mit den Energien ε_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. ε 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 Θ_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 ε/τ sinkt und damit die Besetzungsgrade Θ klein werden, haben die Funktionen denselben Verlauf. Die 1 im Nenner wird dann vernachlässigbar und man erhält die oben rechts angegebene, für kleine Θ geltende Verteilungsfunktion. Falls man viele Plätze mit derselben Energie ε 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 Θ für die Einzelplätze klein bleiben.

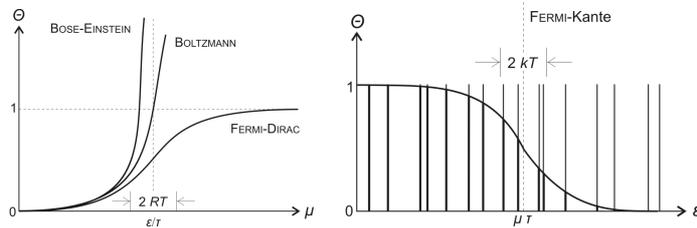


Bild 5: FERMI-DIRAC- und BOSE-EINSTEIN-Verteilung
a) Besetzungsgrad Θ eines Platzes \square mit Fermionen oder Bosonen in Abhängigkeit vom chemischen Potential μ ; T Temperatur, ϵ Teilchenenergie auf dem besetzten Platz; gepunktet: Extrapolation des gemeinsamen Anfangsteils, der einer BOLTZMANN-Verteilung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

b) Verteilung von Fermionen auf Plätze (dünne Striche) unterschiedlicher Energie ϵ . Besetzungsgrad Θ (dicke Balken) in Abhängigkeit von ϵ . Abgesehen von einer Übergangszone in der Größenordnung von kT sind alle Plätze unterhalb der FERMI-Kante μT 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 μ 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 μ 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.