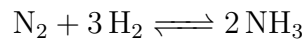


## 4.7 Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkungsgesetz

In der Chemie ist der Stoffaustausch bei chemischen Reaktionen wie z.B.



von fundamentaler Bedeutung. Wir suchen die Anteile der Produkte (Endzustände) und Edukte (Anfangszustände) im Gleichgewicht. Wir definieren den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  für die beteiligten Stoffe als Koeffizient vor dem chemischen Symbol, wobei die Ausgangsstoffe (linke Seite) der Reaktionsgleichung willkürlich ein negatives Vorzeichen bekommen. Für das obige Beispiel haben wir also

$$\begin{aligned} \nu_1 &= -1, & \text{N}_2, \\ \nu_2 &= -3, & \text{H}_2, \\ \nu_3 &= 2, & \text{NH}_3. \end{aligned}$$

Durch diese Wahl lässt sich jede Reaktionsgleichung als eine einfache Summe schreiben:

$$\sum_{i=1}^K \nu_i A_i = 0, \quad (4.21)$$

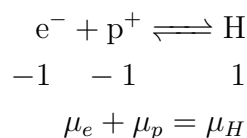
wobei die  $A_i$  die beteiligten Stoffe bezeichnen ( $\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$ ).

Wir sind nun an den Gleichgewichtsverhältnissen der Produkte und Edukte interessiert. Dazu betrachten wir für  $K$  Stoffe einen thermodynamischen Zustand abhängig von den Variablen  $T, p, N_1, N_2, \dots, N_K, N_L$ , wobei  $N_L$  die Teilchenzahl des Lösungsmittels bezeichnet. Für  $G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_K, N_L)$  im chemischen Gleichgewicht gilt ( $x$  sei die **Reaktionsvariable**. Diese bewirkt, zusammen mit den  $\nu_i$ , dass die  $N_i$  in den richtigen Verhältnissen verändert werden, wie im Folgenden zu sehen.)

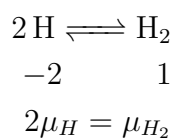
$$\begin{aligned} dN_i &= \nu_i dx, \\ 0 &= \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{T,p} = \sum_{i=1}^K \underbrace{\frac{\partial G}{\partial N_i} \Big|_{T,p,N_{j \neq i}}}_{\mu_i} \cdot \nu_i \\ \iff \quad & \boxed{\sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i = 0, \quad \text{Chemisches Gleichgewicht (T, p=const)}} \quad (4.22) \end{aligned}$$

Bemerkung: Bei mehreren Reaktionen gibt es mehrere  $x_i$ .

Beispiel: Wasserstoff im Ionisationsgleichgewicht/Dissoziationsgleichgewicht wird durch zwei Reaktionen charakterisiert:



für die Ionisation und



für die Dissoziation. Im chemischen Gleichgewicht müssen die Konzentrationen so vorliegen, dass beide Gleichungen simultan erfüllt sind.

Beispiel: Ideales Gas:

$$\mu_i^{\text{id}} = k_B T \ln c_i + \underbrace{\Phi_i^{\text{id}}(T, p)}_{\text{Bindungsbeiträge}}$$

mit den Konzentrationen  $c_i = \frac{N_i}{N}$ .

Eingesetzt in Glg. (4.21) finden wir

$$\ln \prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i} = - \underbrace{\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^k \nu_i \Phi_i^{\text{id}}(T, p)}_{\stackrel{!}{=} \ln K^{\text{id}}(T, p)}$$

Damit können wir das

$$\prod_{i=1}^k c_i^{\nu_i} = K^{\text{id}}, \quad \text{Massenwirkungsgesetz}$$

formulieren.

**Bemerkungen:**

- Dieser Ausdruck gilt für ein klassisches ideales Gas. Für Fermionen oder Bosonen ist er durch die entsprechenden Resultate für das chemische Potential zu ersetzen, s. Abschnitt 6.2.
- Darüber hinaus fehlen in dieser Betrachtung Wechselwirkungsbeiträge, die zu Zusatzbeiträgen aller Thermodynamischen Potentiale führen. Für die chemischen Potentiale bedeutet das die Ersetzung durch

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}} + \mu_i^{\text{int}}.$$

Die Berechnung der Wechselwirkungsbeiträge stellt ein wichtiges aktuelles Problem der Statistischen Physik dar. Sind diese Ausdrücke gefunden, können die obigen Formeln, insbesondere Glg. (4.22), unverändert benutzt werden. Eine aktuelle Diskussion des Massenwirkungsgesetzes für dichte Plasmen mit Quanten- und Wechselwirkungseffekten ist in Ref. [Bonitz and Kordts, 2025] zu finden<sup>29</sup>.

## 4.8 Aufgaben

1. Man untersuche den Gleichgewichtszustand eines idealen Gases im externen Feld.
  - (a) Das Gas befinde sich im Schwerfeld der Erde. Man berechne die Höhenabhängigkeit der Teilchendichte,  $n(z)$ , und der Temperatur,  $T(z)$ , über dem Meeresspiegel.
  - (b) Das Gas befinde sich im Oszillatorpotential  $\frac{m}{2}[\omega_x^2(x - x_0)^2 + \omega_y^2 y^2]$ . Man berechne  $n(x, y)$  und  $T(x, y)$

<sup>29</sup>doi:10.1002/ctpp.70001

- (c) Man verallgemeinere das Resultat aus ii. auf eine Mischung aus 2 Gasen mit  $m_1 = 10m_2$ ; die Frequenz sei sortenunabhängig.
2. Man untersuche das Ionisations-Dissoziations-Gleichgewicht von Wasserstoff als Funktion von Temperatur und Dichte (Druck). Für die chemischen Potentiale verwende man

$$\begin{aligned}\mu_a &= k_B T \ln n_a \Lambda_a^3, \quad a = e, p, \quad \Lambda_a^2 = h / (2\pi m_a k_B T)^{1/2} \\ \mu_b &= k_B T \ln n_b \Lambda_b^3 - k_B T \ln Z_b^{\text{int}}, \quad b = H, H_2, \\ Z_b^{\text{int}} &= \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \approx e^{-E_{b0}/k_B T}.\end{aligned}$$

Hier ist  $\Lambda_a$  die thermische DeBroglie-Wellenlänge von Elektronen bzw. Protonen, und  $Z_b^{\text{int}}$  bezeichnet die Zustandssumme der Bindungszustände der Atome bzw. Moleküle ( $i$  numeriert alle Energie-Eigenwerte und  $g_i$  deren Entartungsfaktor), die durch den Beitrag des Grundzustandes ( $E_{b0} < 0$ ) angenähert werden soll.

- i. Formulieren Sie die Bedingungen für das Ionisations-Dissoziations-Gleichgewicht durch die chemischen Potentiale.
- ii. Finden Sie daraus ein Gleichungssystem für die Dichten der Sorten  $n_a = N_a/V$  und die Konzentrationen  $c_a = N_a/N$ . Für die Gesamtteilchenzahl verwende man die Gesamtzahl aller Elektronen (fixiert), die entweder frei oder in Atomen bzw. Molekülen gebunden sind,  $N \equiv N_e + N_H + 2N_{H_2}$ . Die Gesamt-Elektronendichte ist entsprechend  $n = N/V$ .
- iii. Man stelle qualitativ dar: die Isothermen  $c_e(n), c_H(n), c_{H_2}(n)$ , sowie – für eine fixierte Dichte  $n$  – die Temperaturabhängigkeit der Konzentrationen und untersuche den Ionisations- und Dissoziationsgrad (Anteil freier Elektronen bzw. Anteil atomaren Wasserstoffs).
- iv. Das vorliegende Modell eines partiell ionisierten Wasserstoff-Plasmas vernachlässigt wesentliche Wechselwirkungseffekte und ist daher nur bei geringen Dichten  $n$  gültig. Eine wesentliche Verbesserung kann erzielt werden durch Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung in der inneren Energie der geladenen Teilchen:  $U_e + U_p = 3k_B T(N_e + N_p)/2 + U_{\text{int}}$ . Im Rahmen der Debye-Approximation verwende man  $U_{\text{int}} \approx -\kappa e^2 N$ , mit  $\kappa^2 = 4\pi(n_e + n_p)e^2/k_B T$ . Die Wechselwirkung führt zu einer Korrektur der chemischen Potentiale von Elektronen und Protonen. Finden Sie diese und geben Sie das modifizierte Massenwirkungsgesetz an.
- v. Berechnen Sie die Isothermen der Konzentrationen der einzelnen Sorten unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung. Diskutieren Sie die Grenzen dieses Modells. Was ist im Limes großer Dichten zu erwarten?



# Kapitel 5

## Statistische Mechanik Klassischer Systeme

Motivation: Wir möchten nun Vielteilcheneigenschaften im Gleichgewicht mithilfe von Wahrscheinlichkeitsverteilungen genauer untersuchen.

### 5.1 Quasiklassische Näherung

Ist der Entartungsparameter

$$\chi = n\Lambda_{\text{th}}^3 \ll 1,$$

so ist der Überlapp der Wellenfunktionen gering und Quanteneffekte sind unerheblich. Dann spielen auch Spineffekte, d.h. der Unterschied zwischen Fermi- und Bosestatistik, keine Rolle. Quantengase werden wir separat in Kapitel 6 untersuchen.

Erinnerung 1: In der Formel ist  $\Lambda_{\text{th}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$  die thermische DeBroglie-Wellenlänge.

Erinnerung 2: Die klassische kanonische<sup>1</sup> Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt sich aus der Hamiltonfunktion  $H = H(\Omega) = H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$

### 5.2 Maxwell- und Maxwell-Boltzmann-Verteilung

In der klassischen kanonischen Verteilung finden wir also die Phasenraumdichte

$$P(\Omega, T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{Z(T, V, N)} e^{-\beta H(\Omega)},$$

mit der kanonischen Zustandssumme

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \int \frac{d\Omega}{(2\pi\hbar)^{3N}} e^{-\beta H(\Omega)}.$$

Für ein klassisches System aus  $N$  identischen Teilchen hat die Hamiltonfunktion die folgende allgemeine Form:

$$H(\Omega) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} W(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

---

<sup>1</sup>Die großkanonische Verteilung wird analog konstruiert. Zusätzlich werden noch verschiedene Teilchenzahlen zugelassen  $H \rightarrow H_N$ , und je nach  $N$  hat  $H_N$  unterschiedlich viele Abhängigkeiten. In Normierung und (anderen) Berechnungen von Erwartungswerten muss immer zusätzlich über  $N$  summiert werden.