

# Atomare Berechnungen

## Bohr und Kimball am Beispiel Wasserstoff



Niels Bohr (1885 - 1962), Charles Augustino Coulomb (1736-1806), Michael Faraday (1791-1867)



De Broglie (1892-1987)

Aufbauend auf den Ergebnissen von Faraday entwickelte Bohr das nach ihm benannte Atommodell. Er ging dabei von den bekannten Planetenbahnen aus. Das Elektron umkreist das Proton auf einer Kreisbahn. Die wirkenden Kräfte hatte bereits Coulomb entdeckt.

In der Literatur findet man diverse Modelle zur Beschreibung von Atomen und Molekülen. Bekannt sind die Modelle nach Schrödinger, MO, LCAO, Slater, Kimball usw. Diese Modelle sind im Wesentlichen zum Verständnis von Atombindungen aufgestellt worden. Das Kimball Modell baut auf die Orbitalfunktion nach Schrödinger auf und wurde sowohl von H. R. Christen (1924-2011), als auch von Schumacher (1926–2018) beschrieben. Beide waren an der ETH Zürich tätig.



H. R. Christen 2008 und George Kimball, Quelle: Wikipedia

George Kimball (1906 – 1967) entwickelte das nach ihm benannte Molekülmodell auf energetischer Basis und schuf damit ein einfaches Modell zur Beschreibung von Atomen und Molekülen. In der bekannten Literatur ist darüber leider wenig bekannt geworden. Schumacher hatte sich auf seiner Website Chemsoft ausführlich mit dem Kimball Modell beschäftigt und eine Vielzahl von Molekülen berechnet. In Schumacher: Kimballs Ansatz 2002, Kimb9.pdf] findet man eine Einführung in die Berechnung von Molekülen nach dem Kimball Modell. Dabei wird auch die Genauigkeit der Ergebnisse mit Messdaten verglichen.

Die von Schumacher durchgeführten Berechnungen verwenden häufig atomare Einheiten (Units), abgekürzt a.u. Diese und wichtige Konstanten sind hier nachstehend aufgehöhht. Die Daten wurden Wikipedia entnommen.

Masse des Elektrons:  $1 \text{ aE} = m_e = 9,109\,383\,701\,5 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ , Atommasse = 0,00005486 AME

Masse des Protons:  $1,6725 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ , Atommasse = 1,007276 AME

Masse des Neutrons:  $1,6748 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ , Atommasse = 1,008665 AME

Ladung des Elektrons =  $1 \text{ aE} = e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ As}$

Energieeinheit Hartree (H) =  $27,21138602 \text{ eV} = 4,359744650 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

$$1 H = \frac{4\pi^2 m e^4}{\hbar^2} = \frac{m e^4}{h^2}$$

Längeneinheit nach Bohr  $a_0 = 5.29177210903 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

Plancksches Wirkungsquantum  $h = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum  $\hbar = h/(2\pi) \text{ Js}$

Elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0 = 8,8541878128 \cdot 10^{-12} \text{ As/V.m}$

Coulombkonstante:  $1/(4\pi\epsilon_0) = 1,112650055 \cdot 10^{-10} \text{ V.m/A.s}$

## Das Wasserstoffatom

Ernest Rutherford (1871 – 1937) erkannte als erster den Aufbau der Materie durch Atome mit Hilfe der Röntgenanalyse. Er erstellte ein Atommodell, welches Niels Bohr (1885 – 1962) übernahm. Mit dem Bohrschen Atommodell, bei dem die Elektronen um den Atomkern kreisen, konnte man viele Eigenschaften erklären, aber nicht alle. Erst Schrödinger (1887 – 1961) und Heisenberg (1901 – 1976) entwickelten das Atommodell, welches noch heute von Bedeutung ist. Aus dem einzelnen Elektron wurde eine Elektronenwolke.

Während das Bohrsche Atommodell sehr anschaulich ist und sogar das Periodensystem der Elemente erklären kann, ist das Modell von Schrödinger exakter, aber weniger anschaulich.

## Bohrsches Atommodell

Das Wasserstoffatom ist das kleinste aller Atome und besteht aus einem Proton und einem Elektron. Nach dem Bohrschen Modell umkreist das Elektron wie ein Planet das Proton in einer kreisförmigen Bahn. Nehmen wir an, dass die uns bekannten physikalischen Gesetze gelten, dann muss die Fliehkraft des Elektrons im Kräftegleichgewicht mit der Anziehungskraft zum Proton stehen. Es gilt dafür das Coulombsche Gesetz

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

Man erhält dann mit  $q = e$

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Darin ist  $m$  die Elektronenmasse,  $v$  dessen Geschwindigkeit,  $r$  der Bahnradius und  $e$  die Ladung des Elektrons bzw. Protons.

Setzen wir für die Elektronenmasse  $m_e = 9,109\,383\,701 \cdot 10^{-31}$  kg, die Elementarladung des Elektrons  $e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$  As sowie die elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0 = 8,854\,187\,812 \cdot 10^{-12}$  As/Vm sowie für den Radius  $r = a_0 = 5,291\,772\,109 \cdot 10^{-11}$  m, erhalten wir eine Geschwindigkeit  $v = 2,188 \cdot 10^6$  m/s.

Dazu gilt die Gleichung

$$v = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m r}}$$

Daraus lässt sich leicht die kinetische Energie des Elektrons berechnen.

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2}$$

Setzen wir die o.g. Werte ein, erhalten wir  $E_{kin} = 13,6$  eV  $= 2,18 \cdot 10^{-18}$  J. Dies ist eine halbe atomare Energieeinheit Hartree. 1 Hartree = 27,211395 eV. Wie oben erwähnt, ist die atomare Energieeinheit, auch Hartree Einheit genannt, wie folgt definiert.

$$1 \text{ Hartree} = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = \frac{m e^4}{4\epsilon_0^2 h^2}$$

Darin ist  $\hbar = h/(2\pi)$ . Setzt man die o.g. Wert für die Elektronenmasse  $m$ , die Elementarladung  $e$ , die elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0$  und die Planck'sche Konstante  $h$  ein, erhält man  $1 \text{ Hartree} = 4,3597 \cdot 10^{-8} \text{ J} = 27,211395 \text{ eV}$

Louis de Broglie (1892- 1987) erkannte die Bildung von Materiewellen. Für diese gilt

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Darin ist  $\lambda$  die Wellenlänge, bzw.  $n$  Vielfache davon,  $h$  das Planck'sche Wirkungs-quantum,  $m$  die Masse und  $v$  die Geschwindigkeit. Versteckt ist darin die Lichtgeschwindigkeit aus Ausbreitung der Energiepotenzialwelle enthalten. Aus dieser Perspektive ist die de Broglie Materiewelle nichts anderes als die Bugwelle eines fahrenden Schiffes. Somit gilt für das Elektron und dem Bahnumfang:

$$2\pi \cdot r = n\lambda$$

Das bedeutet, dass der Bahnumfang immer ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  einer Wellenlänge sein muss.

Für den Bahnradius gilt dann mit  $n = 1$

$$r = n^2 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m \cdot e^2}$$

Darin ist

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Für Wasserstoff gilt  $n = 1$  und man erhält den Bahnradius =  $0,05291772 \text{ nm} = 1 \text{ aE}$ . Dies ist der sog. Bohrsche Radius. Das entspricht dem Postulat von Bohr bezüglich stabiler Bahnen. Mit anderen Worten, die Elektronenbahnen existieren nur auf

bestimmten Bahnen, springen also bei Energieaufnahme auf die nächste Bahn mit entsprechend höherem Energieniveau. Zwischen diesen stabilen Bahnen gibt es nach Bohr keinen Aufenthalt der Elektronen.

### **Homogen geladene Kugel und Punktladung**

Für das Kimball Modell ist die potenzielle Energie (Potenzial) eines Atoms bzw. Moleküls ausschlaggebend. Wir betrachten das einfachste aller Atome, den Wasserstoff H. Das H-Atom besteht aus einer Elektronenwolke (Schrödinger) und einem Proton. Letzteres befindet sich exakt im Mittelpunkt der Elektronenwolke. Das Kimball Modell geht vereinfachend von einer Elektronenwolke mit dem Radius  $1,5 \cdot$  Bohrschem Atomradius  $a_0$  und einer homogenen Elektronendichte aus. Die Herleitung folgt weiter unten.

Nach Schumacher wird folgende Betrachtung durchgeführt, die man auch im Tipler findet. In einer Kugel mit dem Radius  $r_k$  wird die Elementarladung  $e$  homogen, d.h. gleichmäßig verteilt. Dann beträgt die Ladungsdichte  $\rho$

$$\rho_k = \frac{e}{V_k}$$

Mit  $V_k$  dem Kugelvolumen

$$V_k = \frac{4}{3} \pi r_k^3$$

Erhalten wir

$$\rho_k = \frac{e}{\frac{4}{3} \pi r_k^3}$$

Die Ladungsdichte an der Stelle  $r$  lautet dann

$$\rho_r = \frac{q}{\frac{4}{3} \pi r^3}$$

Darin ist  $q$  die Ladung an dieser Stelle. Die Ladungsdichte  $\rho$  ist innerhalb der Kugel überall gleich. Daher gilt

$$\rho = \rho_r = \rho_k$$

Setzt man die o.g. Gleichungen ein, erhält man

$$\frac{q}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{e}{\frac{4}{3}\pi r_k^3}$$

Damit wird die Ladung  $q$  an der Stelle  $r$

$$q = e \frac{r^3}{r_k^3}$$

In diese homogen geladene Kugel wird eine Elementarladung  $e$  aus dem Unendlichen bis zu zum Mittelpunkt bewegt. Daraus ergibt sich das Potenzial  $\varphi$ . Dieses teilt sich auf in das Potenzial vom Unendlichen bis an den Rand der Kugel  $\varphi_a$  und in das Potenzial vom Rand der Kugel bis zu dessen Mittelpunkt  $\varphi_i$ .

Das Potenzial  $\varphi_a$  vom Unendlichen bis an den Kugelrand beträgt nach Coulomb

$$\varphi_a = -\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_k}$$

Die innere Kraft  $F$  dieser Punktladung  $e$  mit der Ladung  $q$  beträgt daher nach Coulomb

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qe}{r^2}$$

Wird darin die Ladungsdichte  $q$  (s.o.) eingesetzt, ergibt sich die Coulombkraft

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r^3}{r_k^3 r^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r}{r_k^3}$$

Das Potenzial  $\varphi_a$  für die Bewegung der Punktladung  $e$  in die Kugel vom Kugelradius  $r_k$  bis  $r$  beträgt

$$\varphi_i = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_k^3} \int_r^{r=r_k} r dr = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_k^3} \frac{1}{2} (r_k^2 - r^2)$$

Das Gesamtpotenzial  $\phi$  setzt sich zusammen aus  $\phi_i$  und  $\phi_a$ , sodass gilt

$$\varphi = \varphi_i + \varphi_a$$

Die o.g. Gleichungen für  $\phi_i$  und  $\phi_a$  eingesetzt, erhält man

$$\varphi = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_k^3} \frac{1}{2} (r_k^2 - r^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{2r_k^3} (r_k^2 - r^2) + \frac{1}{r_k} \right]$$

Aufgelöst gilt für  $r < r_k$ .

$$\varphi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_k} \left( 3 - \frac{r^2}{r_k^2} \right)$$

Diese Funktion liefert folgende Grafik

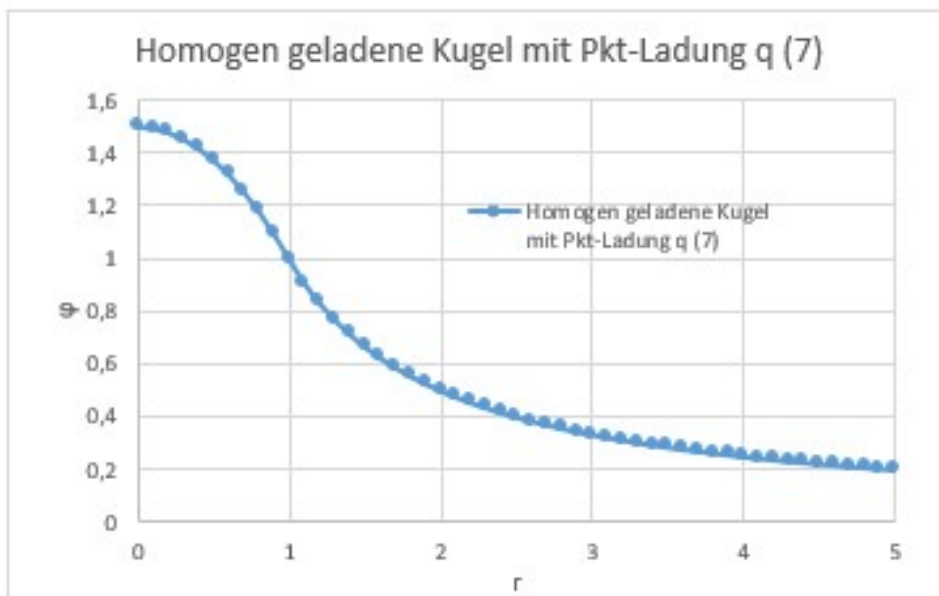


Abb. 1 Potenzialkurve einer Punktladung in einer homogen geladenen Kugel

Bei  $r = 0$  erhält man

$$\varphi = \frac{3}{2r_k}$$

Für  $r > r_k$  gilt

$$\varphi = \varphi_a$$

Um das Potenzial eines H-Atoms zu berechnen, setzen wir in der Gleichung

$$\varphi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r_k} \left( 3 - \frac{r^2}{r_k^2} \right)$$

$r = 0$  und  $r_k = 1,5a_0$  und erhalten:

$$\varphi = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

Mit der Elementarladung  $e = 1,602176634 \cdot 10^{-19}$  As, der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0 = 8,8541878128 \cdot 10^{-12}$  As/Vm und dem Bohrschen Atomradius  $a_0 = 5.29177210903 \cdot 10^{-11}$  m erhalten wir:

### Zwei homogen geladene Kugeln

Schumacher hat gezeigt wie man zwei Elektronenwolken überlagert und deren potenzielle Energie berechnet. Dies ist bei der Bildung von  $H_2$  aus 2 H der Fall. Dabei wird einer 1s- Elektronenwolke mit dem Radius  $r_k$  kugelschalenweise die Ladung eines zweiten Elektrons addiert. Analog der obigen Betrachtung erhält man dann

$$d\varphi = -\frac{e}{2r_k} \left[ 3 - \frac{r^2}{r_k^2} \right] 4\pi\rho r^2 dr$$

Darin ist  $r_k$  der Kugelradius und  $\rho$  die Ladungsdichte

$$\rho = \frac{e}{4/3\pi r_k^3} = \frac{3e}{4\pi r_k^3}$$

Die Oberfläche einer Kugel ist

$$O = 4\pi r^2$$

Daher beträgt das Volumen einer Kugelschale  $dV$

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

Eingesetzt erhält man die Integralgleichung

$$\varphi = \frac{3e^2}{2r_k^4} \int_{r=0}^{r=r_k} \left[ 3 - \frac{r^2}{r_k^2} \right] r^2 dr$$

Das Integral wird aufgeteilt

$$\varphi = \frac{3e^2}{2r_k^4} \left[ 3 \int_{r=0}^{r=r_k} r^2 dr - \frac{1}{r_k^2} \int_{r=0}^{r=r_k} r^4 dr \right]$$

Aufgelöst erhält man das Ergebnis

$$\varphi = \frac{3e^2}{2r_k^4} \left[ \frac{3r_k^3}{3} - \frac{r_k^5}{5r_k^2} \right] = \frac{6e^2}{5r_k}$$

Nun wenden wir uns der Schrödinger Orbitalfunktion zu

### Schrödinger Orbitalfunktion

Schumacher hat auch gezeigt, wie man aus der Orbitalfunktion die kinetische Energie eines Elektrons herleiten kann. Die Wellenfunktion eines 1s Elektrons lautet nach Schrödinger

$$\Psi_{1,s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Die grafische Darstellung dieser Funktion mit  $Z = 1$  zeigt die folgende Grafik.

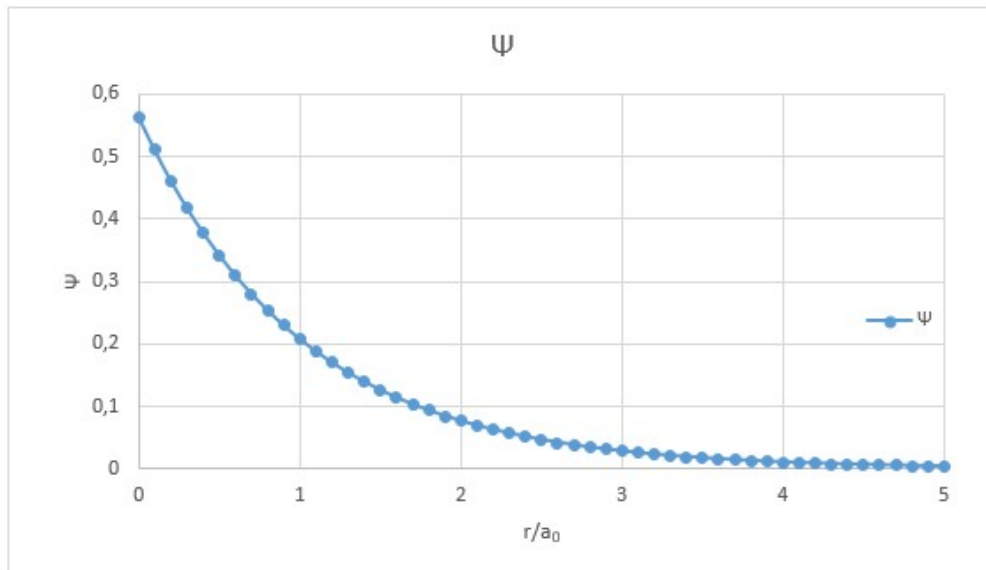


Abb. 3 Wellenfunktion  $\psi$  nach Schrödinger

Für H (Wasserstoff) gilt mit  $Z = 1$ .

$$\Psi_{1,s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

Dabei ist  $a_0$  eine atomare Einheit mit dem Betrag  $a_0 = 1$ .

### Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Das Quadrat dieser Funktion ist die Verteilungsfunktion bzw. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronenorte auf dem Radius  $0 \leq r < \infty$ .

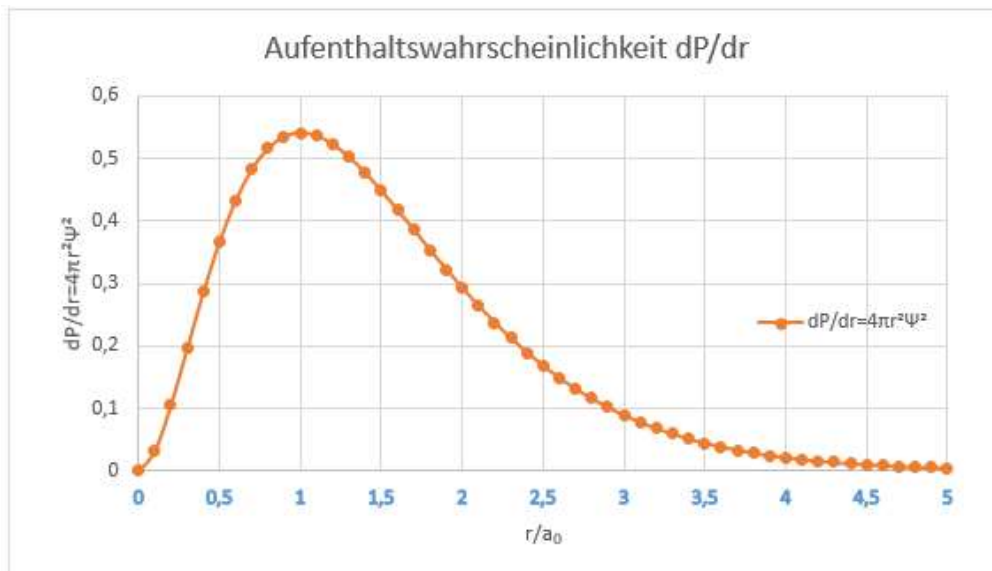


Abb. 3 Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $dP/dr = \psi^2 dV$  eines 1s Elektrons im H Atom

### Häufigste Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Aus dieser Wellenfunktion erhält man u.a. den Radius der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $P$  für ein 1s Elektron im H-Atom. Das Quadrat der Funktion  $dP/dr$  ist die Verteilungsfunktion der Elektronenorte  $P$ .

$$P = \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \right]^2 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \left[ r^2 e^{-2r/a_0} \right] dr$$

Setzt man das Ergebnis gleich Null, erhält man den Radius der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

$$2r e^{-2r/a_0} - \frac{2}{a_0} r^2 e^{-2r/a_0} = 0$$

$$2re^{-2r/a_0} \left[ 1 - \frac{r}{a_0} \right]$$

Daraus erhält man

$$r = a_0$$

Dieses Ergebnis kann man schon aus er Grafik entnehmen.

### Mittlerer Radius

Für den mittleren Abstand  $r_m$  erhalten wir dann

$$r_m = \int_{r=0}^{r=\infty} r\psi^2 dV$$

Darin ist  $dV$  das Volumenelement. Für radiale Funktionen (1s ist eine solche) ist es gleich einer Kugelschale der Dicke  $dr$  gilt

$$dV = 4\pi r^2 dr$$

wie oben aus der Kugeloberfläche hergeleitet.

Damit erhalten wir

$$r_m = \frac{1}{\pi} \int_{r=0}^{r=\infty} 4\pi r^2 e^{-2r} dr = 4 \frac{3!}{2^4} = \frac{3}{2} \text{ bohr}$$

Der mittlere Abstand beträgt also

$$r_m = 1,5 a_0$$

### Kinetische und potenzielle Energie

Daraus lässt sich sowohl die kinetische als auch die potenzielle Energie berechnen. Die Schrödingergleichung lautet

$$E\Psi = \nabla^2\Psi + V\Psi$$

Der Operator  $\nabla$  bedeutet

$$\nabla^2 = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right]$$

Wir dividieren durch  $\psi$  und erhalten

$$E = \frac{1}{\Psi} \nabla^2\Psi + E_{pot} = E_{kin} + E_{pot}$$

Für die potenzielle Energie gilt in atomaren Einheiten  $aE$

$$E_{pot} = - \int_r^{r=\infty} \frac{e^2}{r^2}$$

Für die Energie wird der Ansatz gebildet

$$E = \frac{a}{r^2} - \frac{b}{r}$$

Die erste Ableitung lautet

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{2a}{r^3} + \frac{b}{r^2} = 0$$

Daraus erhalten wir den minimalen Abstand  $r_{min}$

$$r_{min} = \frac{2a}{b}$$

Des Weiteren erhalten wir die minimale Energie  $E_{\min}$

$$E_{\min} = \frac{ab^2}{4a^2} - \frac{b^2}{2a} = \frac{b^2}{4a} - \frac{b^2}{2a}$$

Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich a und b bestimmen. Als Ergebnis erhält man

$$a = \frac{3b}{4}$$

Sowie

$$b = \frac{3}{2}$$

Damit wird

$$a = \frac{9}{8}$$

Damit erhält man

$$E_{kin} = \frac{9}{8R^2} \left[ \frac{me^4}{\hbar^2} \right]$$

Und

$$E_{pot} = \frac{3Ze^2}{2R} \left[ \frac{me^2}{\hbar^2} \right]$$

Darin ist R der Atomradius.

Christen verwendet den folgenden Ansatz. Aus der Heisenbergschen Unschärferelation erhält man die allgemeine kinetische Energie eines Elektrons (aE = atomare Einheit)

$$T = \frac{9\hbar^2}{32\pi^2mr^2} = \frac{9}{8r^2} aE$$

Darin ist r der Atomradius.

Zurück zu Schumacher. Ohne Klammer erhalten wir die Gleichung in atomaren Einheiten. Insgesamt lautet die Energiegleichung in atomaren Einheiten wie folgt

$$E = \frac{9}{8R^2} - \frac{3Z}{2R}$$

Darin ist

$$E_{kin} = \frac{9}{8R^2}$$

und

$$E_{pot} = -\frac{3Z}{2R}$$

Die erste Ableitung lautet

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{9}{4r^4} + \frac{3}{2r^2}$$

Diese Gleichung = 0 gesetzt, liefert  $R = r_{min}$  im Gleichgewicht.

$$R = r_{min} = \frac{3}{2} \text{ bohr}$$

Dieses Ergebnis hatten wir oben als mittleren Radius aus der Wellenfunktion erhalten.

### **Das Wasserstoffmolekül $H_2$ nach SCAO-Kimball**

Beim Modell des Wasserstoffmoleküls betrachten wir 2 Elektronen und zwei Protonen. Bei den Elektronen beachten wir sowohl die kinetische als auch die potenzielle Energie, bei den Protonen nur die potenzielle Energie aber zusätzlich noch die potenzielle Energie innerhalb der Elektronenwolke.

sind zwei Elektronenwolken überlappt. Zwei Protonen werden aus dem Unendlichen bis zum Mittelpunkt der Elektronenwolke bewegt. Des Weiteren stoßen sich diese beiden Protonen ab.

$$R = 1,5 \text{ bohr}$$

Kinetische Energie zweier Elektronen

$$E_{kin} = 2 \frac{9}{8R^2}$$

Elektron-Elektron Abstoßung

$$E_{pot} = \frac{6}{5R}$$

Zwei Protonen Abstoßung

$$E = \frac{1}{2r}$$

Wenn r der Abstand des Protons vom Kugelmittelpunkt ist.

Zwei Protonen in Elektronenwolke

$$E = -\frac{2}{R} \left[ 3 - \frac{r^2}{2R^2} \right]$$

Alle diese Energien haben wir oben hergeleitet. Insgesamt ergibt sich daraus die Gleichung

$$E_{H_2} = 2 \frac{9}{8R^2} + \frac{6}{5R} + \frac{1}{2r} - \frac{2}{R} \left[ 3 - \frac{r^2}{R^2} \right]$$

Zusammengefasst erhalten wir

$$E_{H_2} = \frac{2,25}{R^2} + \frac{1}{2r} - \frac{4,8}{R} + \frac{2r^2}{R^3}$$

Um das Energieminimum zu erhalten, müssen wir die Gleichung zunächst nach r partiell ableiten und Null setzen und erhalten

$$\frac{\partial E}{\partial r} = -\frac{1}{2r^2} + \frac{4r}{R^3} = 0$$

Als Ergebnis erhalten wir

$$\frac{1}{2r^2} = \frac{4r}{R^3}$$

$$R^3 = 8r^3$$

Nach r aufgelöst erhalten wir

$$r = \frac{R}{2}$$

D.h. der Abstand der Protonen r beträgt die Hälfte des Radius R der Elektronenwolke, was man auch als Atomradius bezeichnen kann.

Die Ableitung nach R lautet

$$\frac{\partial E}{\partial R} = -2 \frac{2,25}{R^3} + \frac{4,8}{R^2} - 3 \frac{2r^2}{R^4} = 0$$

Durch  $R^2$  geteilt ergibt

$$4,8 = 2 \frac{2,25}{R} + 3 \frac{2r^2}{R^2}$$

Wir ersetzen  $r^2$  durch  $R^2/4$  und erhalten

$$4,8 = 2 \frac{2,25}{R} + \frac{3}{2}$$

Durch Auflösung nach R lautet das Ergebnis

$$R = 1,3636 aE$$

Damit erhalten wir die Energie des  $H_2$  Moleküls am Energieminimum

$$E_{min,H_2} = -1,1^2 = -1,21 aE$$

Der Vergleich mit Messdaten ergibt nach Schumacher folgendes Ergebnis.

Tabelle 1 Daten von Wasserstoff

Eigenschaften von H <sub>2</sub>	Experiment	Berechnung
Gesamtenergie [aE]	-1,17447	-1,21
Bindungsenergie [aE]	0,17447	0,21
Bindungsabstand Å	0,7414	0,7216

Die Energie für 1 H Atom ergibt sich nach der Kimball Theorie zu -0,499 aE, daher für 2 H Atom = -0,998 aE. Das H<sub>2</sub> Molekül ist daher um 0,998 - 1,21 = -0,21 aE = -5,724 eV energieärmer als 2 einzelne H-Atome. Dies ist die Bindungsenergie. Experimentell findet man -4,745 eV.

Die Gesamtenergie von H<sub>2</sub> beträgt nach dem Kimball Ansatz -32,924 eV, experimentell -31,94 eV. Der Kernabstand beträgt nach Kimball 0,7216 Å, experimentell 0,7417 Å.

Die Übereinstimmung der Modellergebnisse mit Messwerten ist überraschend gut. Schumacher hat diese Berechnung auch auf andere Atome und Moleküle angewandt. Dies geht aus seiner Publikation kimb9 hervor.

### Anwendungen

Am Beispiel Argon wollen wir die potenzielle Energie im festen Zustand berechnen und mit Messdaten vergleichen.

Für einen Feststoff gilt die Lennard-Jones Gleichung

$$\varphi = 2N_A \varepsilon \left[ s_{12} \left( \frac{\sigma}{r_m} \right)^{12} - s_6 \left( \frac{\sigma}{r_m} \right)^6 \right]$$

Darin ist  $N_A$  die Avogadrozahl =  $6,02214089 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\sigma$  der Abstand zweier Atome bei  $\varphi = 0$ ,  $r_m$  der minimale Atomabstand und  $\varepsilon$  das Energieminimum für den Gleichgewichtszustand und  $s_6$  sowie  $s_{12}$  die Gittersummen eines hexagonalen Kristalls,  $s_6 = 14,45392$  und  $s_{12} = 12,13188$ . Für die allgemeine Anwendung wird  $r_m$  durch  $r$  ersetzt. Die Berechnung dieser Gittersummen ist sehr aufwendig und wird im Anhang an Beispielen behandelt.

Für  $\sigma$  und  $r_m$  gilt

$$\frac{\sigma}{r_m} = 2^{-1/6} = 0,890899$$

Mit diesen Werten erhalten wir für den Klammerausdruck bei einer hexagonalen Kristallanordnung die Konstante K

$$K = 2 \left[ 12,13188(2^{-1/6})^{12} - 14,45392(2^{-1/6})^6 \right] = -8,38798$$

Diese Konstante gilt für alle Stoffe im festen fcc Gleichgewichtszustand, also für alle Edelgase.

Daher gilt

$$\varphi = N_A \varepsilon K$$

Die Parameter  $\sigma$  und  $r_m$  werden zur Berechnung der potenziellen Energie  $\varphi$  im festen Gleichgewichtszustand nicht benötigt, sondern lediglich  $\varepsilon$ , die Sublimationsenthalpie. Darauf gehen wir gleich näher ein.

In der Literatur findet man für  $\varepsilon$  stark streuende Werte für die Lennard-Jones Parameter.

Tabelle 2 Lennard Jones Daten von Argon

Literatur	$\varepsilon/k_B$ [K]	$\varepsilon$ [ $10^{-16}$ erg/Atom]	$\sigma$ [Å]	Bemerkung
Chemgapedia	<b>124</b>	171,2	3,42	Website s.u.
Quarie	<b>120</b>	165,7	3,41	
Prausnitz	<b>93,3</b>	129	3,542	
Prausnitz	<b>119,8</b>	165,4		Korrelation
Uni Oldenburg	120,9	<b>167</b>	3,40	Website s.u.
Uni Kiel	120,9	<b>167</b>	3,54	Website s.u.

In dieser Tabelle sind die veröffentlichten Daten **fett** markiert und mit der Boltzmannkonstante =  $1,380649 \cdot 10^{-16}$  erg/Atom in die jeweils andere Einheit für  $\varepsilon$  umgerechnet. Der niedrigste Wert stammt von Prausnitz, der höchste von Chemgapedia. Alle anderen Daten liegen um 165 bis 167, also nahe beieinander. Da die Berechnung der Bindungsenergie für Argon von der Uni Oldenburg veröffentlicht wurde und hier

nachvollzogen wird, wird auch deren Wert für  $\epsilon = 167$  verwendet. Die Daten für  $\sigma$  liegen alle zwischen 3,0 bis 3,54 Å. Aus dem genannten Grund wird der Wert der Uni Oldenburg mit 3,40 Å gewählt. Weiterhin werden die Gittersummen für die hexagonal dichteste Kugelpackung mit  $s_6 = 14,45489$  und  $s_{12} = 12,13229$  verwendet.

Der Wert für  $\epsilon = 167 \cdot 10^{-16}$  erg/Atom muss in kJ/mol umgerechnet werden, damit das Ergebnis die gleiche Einheit hat wie der Vergleichswert, die Sublimationsenthalpie. Dazu dienen der Umrechnungsfaktor  $1 \text{ kJ} = 10^{10}$  erg und  $6,02214086 \cdot 10^{23}$  Atome = 1 mol (Avogadrokonstante  $N_A$ ). Damit erhält man den Wert  $\epsilon = 1,0057$  kJ/mol.

Daraus ergibt sich für die Bindungsenergie von Argon mit der Lennard-Jones Gleichung

$$\varphi = 8,436540 \text{ kJ/mol}$$

### **Sublimationsenthalpie**

Wir vergleichen diese Energie mit der Sublimationsenthalpie  $H_s$ . Diese setzt sich aus Schmelzenthalpie  $H_{sm}$  und Verdampfungsenthalpie  $H_v$  zusammen. Wir entnehmen aus der CHEMCAD Datenbank (DIPPR) die folgenden Daten für Argon.

$$H_{sm} = 1,18 \text{ kJ/mol}$$

und

$$H_v = 6,5 \text{ kJ/mol}$$

Wir erhalten

$$H_s = H_{sm} + H_v = 7,68 \text{ kJ/mol}$$

In [Uni Oldenburg] wird der Wert 7,74 kJ/mol mitgeteilt. Der errechnete Wert ist mit  $\epsilon = 167 \cdot 10^{-16}$  erg/Atom d.h.  $\varphi = 8,436$  kJ/mol im Vergleich zu 7,68 um 9,85% höher.

Die in der Literatur mitgeteilten Daten für  $\epsilon$  und  $\sigma$  stammen laut [Moelwyn-Hughes] und [Prausnitz] oft aus Korrelationen des zweiten Virialkoeffizienten, Viskositätsdaten oder statistischen Berechnungen. Die Zahl der veröffentlichten Lennard-Jones Parameter ist relativ gering und meist nur für wenige Substanzen vorhanden. Alternativ lassen sich Werte für  $\sigma$  sehr einfach aus der Feststoffdichte und  $\epsilon$  aus der

Sublimationsenthalpie berechnen. Darüber hinaus sind auch Näherungen aus kritischen Daten bekannt.

Wenn wir für die Sublimationsenthalpie gleich  $\varphi$  setzen, können wir rückwärts den Wert für  $\varepsilon$  berechnen und erhalten wir mit der Gleichung

$$\varphi = N_A \varepsilon K$$

Wir setzen

$$\varphi = H_S$$

$$\varepsilon = \frac{H_S}{KN_A}$$

Fast man  $K$  mit  $N_A$  zusammen, erhält man den Wert für kubisch flächenzentrierte Feststoffe (Edelgaskonfiguration)

$$K \cdot N_A = 5.05136 \cdot 10^{24} \text{ Atome/}$$

Mit  $H_S = 7,68 \text{ kJ/mol}$ ,  $K \cdot N_A = 5,051836 \cdot 10^{24} \text{ Atome/mol}^{-1}$  ergibt sich daraus

$$\varepsilon = 1,5202 \cdot 10^{-24} \text{ kJ/Atom} = 152,02 \text{ erg/Atom}$$

bzw.

$$\varepsilon = 915,512 \text{ J/mol. Der Umrechnungsfaktor beträgt dabei } 1 \text{ kJ} = 10^{10} \text{ erg.}$$

Die Berechnung von  $\varepsilon$  gestaltet sich auf diese Weise sehr einfach. Für die anderen Feststoffkonfigurationen (Kristallstrukturen) gilt.

Konfiguration (Kristallform)	S6	S12	
Kubisch einfach			
Kubisch raumzentriert			
Kubisch flächenzentriert			

Hexagonal dichteste Packung			
--------------------------------	--	--	--

Aus Tabelle 2 findet man  $\varepsilon = 167 \cdot 10^{-16}$  erg/Atom [Uni Oldenburg]. Davon weicht das berechnete Ergebnis um 9,8 % ab.

Wir berechnen nun  $\sigma$  aus der Feststoffdichte. Die Feststoffdichte von Argon beträgt bei 40 K und 1 bar 1,656 g/cm<sup>3</sup>, die Flüssigdichte bei 87 K 1,4 g/ml und die Gasdichte bei 0°C und 1 bar 1,7839 g/l. Diese Daten wurden [Rausch] entnommen.

Aus der Feststoffdichte errechnen wir  $\sigma$  wie folgt. Zunächst betrachten wir ein kugelförmiges Atom mit dem Radius  $r$  in einem Würfel der Kantenlänge  $a$ .

Es gilt

$$a = 2r$$

D. h. die Atomkugel passt soeben in den Würfel. Enger geht es nicht. Der Würfel hat 6 Seiten, an jeder Seite befindet sich ein weiterer Würfel mit einem kugelförmigen Atom. D.h. jedes Atom hat 6 Nachbarn.

Für das Kugelvolumen  $V_k$  eines Atoms gilt

$$V_k = \frac{4\pi}{3} r^3$$

Für das Würfelvolumen  $V_w$  eines Atoms gilt

$$V_w = a^3 = (2r)^3$$

Das Verhältnis Kugelvolumen  $V_k$  zu Würfelvolumen  $V_w$  beträgt dann

$$\frac{V_k}{V_w} = \frac{4\pi}{3} r^3 \frac{1}{8r^3} = \frac{\pi}{6} = 0,523599$$

D.h. die Atomkugel nutzt von dem Würfelvolumen nur 52,3599 %. Der Rest ist ungenutzter Hohlraum. Die kubische Anordnung von Atomen in einem Feststoff ist die

einfachste, hat aber die geringste Packungsdichte (Dichte) von allen Anordnungen. Einige wenige Stoffe wie z.B. NaCl existieren im festen Zustand in dieser Kristallform. Der Grund sind starke elektrostatische Kräfte.

Die Dichte ist bekanntlich

$$\rho = \frac{m_n}{V_n}$$

Das Volumen  $V_n$  eines Mols mit der Masse  $m_n$  lässt sich berechnen aus dem Würfelvolumen eines Atoms  $V_w$  und der Avogadrokonstante  $N_A$ . Daher gilt

$$V_n = N_A V_w$$

Die Masse  $m_n$  lässt sich berechnen aus dem Molgewicht  $MG$  [g/mol]. Es gilt für 1 Mol

$$m_n = MG$$

Damit gilt für die Dichte

$$\rho = \frac{MG}{N_A V_w} = \frac{MG}{N_A a^3}$$

Die Kantenlänge  $a$  ist identisch mit dem Atomdurchmesser und dem Kernabstand zweier benachbarter Atome.

Das Gegenteil einer kubischen Anordnung von Atomen mit der geringsten Packungsdichte ist die hexagonal dichteste Kugelpackung. Dabei hat jedes Atom 12 Nachbarn. Das ein Atom umhüllende Volumen kann daher nicht mehr der Würfel sein. Es eine gleichmäßige Form bestehend aus 12 Seiten. Die Volumenberechnung ist entsprechend aufwendig. Als Ergebnis erhält man, dass das hexagonale Volumen um  $\sqrt{2} = 1,414213$  kleiner ist als das kubische.

Dies eingeführt, liefert uns für die hexagonale dichteste Kugelpackung die Gleichung

$$\rho = \frac{\sqrt{2}MG}{N_A a^3}$$

Wenn wir diese Gleichung nach  $a$  auflösen, erhalten wir

$$a = \sqrt[3]{\frac{\sqrt{2}MG}{\rho N_A}}$$

Aus dem Vergleich mit der Lennard-Jones Gleichung können wir setzen

$$r_m = a$$

Für Argon gilt  $MG = 39.948 \text{ g/mol}$ ,  $\rho = 1,656 \text{ g/cm}^3$ ,  $N_A = 6,02214086 \cdot 10^{23} \text{ Atome/mol}$ . Daraus erhalten wir das Ergebnis

$$r_m = 3,4216 \text{ \AA}$$

Dieser Wert stimmt mit dem aus Tabelle 2 ausgewählten Wert  $r_m = 3,40 \text{ \AA}$  sehr gut überein. Wenn wir dieses Ergebnis mit  $2^{(-1/6)} = 0,890899$  multiplizieren, erhalten wir  $\sigma$ . Letzteres ist stets kleiner als  $r_m$ .

Den gleichen Vorgang wiederholen wir mit den Stoffdaten von Wasser. Aus der Feststoffdichte (Eis)  $0,918 \text{ g/cm}^3$  erhalten wir  $\sigma = 3,193 \text{ \AA}$ . Der Wert aus [Prausnitz] beträgt  $2,641 \text{ \AA}$ . Der berechnete Wert ist somit um  $20,9\%$  größer als der Literaturwert. Aus der Schmelzenthalpie  $H_{sm} = 6,01 \text{ kJ/mol}$  und der Verdampfungsenthalpie  $H_v = 40,66 \text{ kJ/mol}$  erhalten wir die Sublimationsenthalpie  $H_s = 46,67 \text{ J/mol}$ .

Daran passen wir  $\epsilon$  an und erhalten  $\epsilon = 923 \cdot 10^{-16} \text{ erg/Atom}$ . In [Prausnitz] wird  $\epsilon = 1117 \cdot 10^{-16} \text{ erg/Atom}$  ( $\epsilon/k_B = 809,1 \text{ K}$ ) angegeben. Damit liegt der berechnete Wert um  $17,4 \%$  niedriger als der Literaturwert.

Die den Autoren bekannte und umfangreichste Liste mit Lennard-Jones Daten findet man in [Prausnitz]. Da aus der CHEMCAD Datenbank die Feststoffdichte, die Schmelzenthalpie und die Verdampfungsenthalpie bequem entnommen werden konnte, wurden daraus  $\epsilon$  und  $\sigma$  berechnet und mit den vorhandenen Daten verglichen. Das Ergebnis befindet sich im **Anhang**.

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r^3}{r_k^3 r^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{r}{r_k^3}$$

Das Potenzial für die Bewegung der Punktladung  $e$  in die Kugel vom Kugelradius  $r_k$  bis  $r$  beträgt

$$\varphi_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_k^3} \int_{r_k}^r r \, dr = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_k^3} \frac{1}{2} (r^2 - r_k^2)$$

Dies müssen wir mit der Ladung des Elektrons  $e_a$  multiplizieren und erhalten das Potenzial.

$$\varphi_i = - \int_{r=0}^{r=R} \frac{e^2 r \, dr}{R^3} = - \frac{e^2}{2R} = - \frac{1}{2R} aE$$

Beide Potenziale zusammen ergeben:

$$\varphi = \varphi_a + \varphi_i = - \frac{3e^2}{2R} = - \frac{3}{2R} a \cdot E.$$

Das innere Potenzial  $\varphi_{ir}$ , d.h. vom Kugelrand  $R$  bis zum Radius  $0 < r < R$  lautet

$$\varphi_{ir} = \int_r^{r=R} \frac{r \, dr}{R^3} = - \frac{1}{2R} + \frac{r^2}{2R^3} aE$$

Zusammen mit der äußeren Energie erhalten wir die vollständige Gleichung:

$$\varphi = \varphi_a + \varphi_{ir} = - \frac{1}{R} \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{r^2}{R^2} \right] aE$$

Die grafische Darstellung dieser Potenzialkurve ergibt

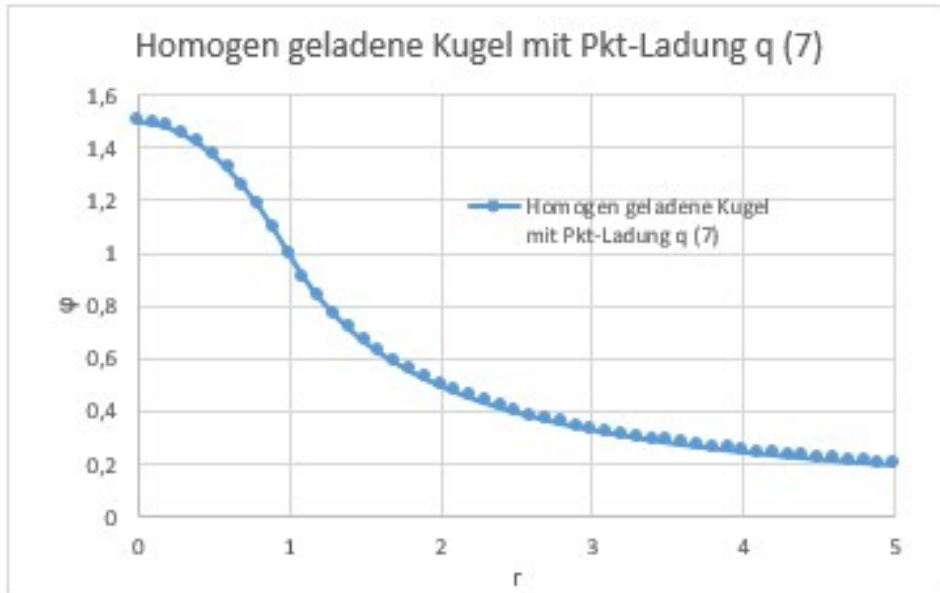


Abb. 2 Potenzialkurve einer Punktladung in einer homogen geladenen Kugel

Die potenzielle Energie vom Unendlichen bis zum Kugelzentrum ist also:

$$V = -\frac{3 e^2}{2 R} = \frac{3}{2R}$$

Die Gesamtenergie beträgt dann

$$E = E_{kin} + E_{pot} = \frac{9}{8R^2} - \frac{3}{2R}$$

Wenn man nun E nach R differenziert und die Ableitung = 0 setzt, erhält man

$$R = \frac{3}{2} a_o$$

Dies ist der Kugelradius bei homogener Ladung e. Setzt man diesen Ausdruck in den Ausdruck für die Gesamtenergie ein, erhält man ebenfalls

$$E = -\frac{1}{2} \frac{4\pi^2 m e^2}{h^2} = -13,6 \text{ eV}$$

Die Gesamtenergie ist

$$E = \frac{9}{8R^2} - \frac{3}{2R}$$

Mit  $R = 1,5$  erhalten wir  $E = -0,5 \text{ aE}$ . Die atomare Einheit für die Energie ist Hartree. Da  $1 \text{ Hartree} = 27,211395 \text{ eV}$  ist, erhalten wir  $E = -13,6 \text{ eV}$ .

Um das Potenzial eines Wasserstoffmoleküls zu berechnen, betrachten wir die Annäherung zweier Wasserstoffatome. Deren Potenziale setzen sich wie folgt zusammen: Kinetische Energie der Kerne, kinetische Energie der Elektronen, Elektron-Elektron Abstoßung, Kern-Kern Abstoßung, Kern-Elektron Anziehung. Die nachstehenden Gleichungen erfolgen in atomaren Einheiten

Die kinetische Energie beträgt

$$T = \frac{9}{8r^2}$$

Die potenzielle Energie beträgt

$$V = \frac{3}{2r}$$

Die Gesamtenergie beträgt

$$E_H = \frac{9}{8r^2} - \frac{3}{2r}$$

Die Energie Proton-Proton beträgt

$$E_{pp} = \frac{1}{a}$$

Die Energie Kern1-Wolke und Kern2-Wolke beträgt

$$E_w = \frac{2 * 2}{r} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{a^2}{4r^2} \right)$$

Diese Gleichung erhält man aus folgendem Ansatz. Aus dem Unendlichen wird eine Elementarladung (Elektron bzw. Proton) in die Ladungswolke eingeführt. Solange sich die Elementarladung außerhalb der Kugelladung befindet, d.h.  $r > R$  gilt das Coulomb Gesetz und das Potenzial ist in  $aE$

$$E = \frac{1}{r}$$

Berührt die Elementarladung bereits die Kugelschale, gilt  $r = R$  gilt und wir erhalten das Potenzial

$$E = - \int_{r=R}^{r=\infty} \frac{e^2}{r^2} dr = - \frac{e^2}{R} = - \frac{1}{R} aE$$

Für den Fall, dass die Elementarladung sich im Mittelpunkt der Kugelladung befindet gilt

$$E = - \int_{r=0}^{r=R} \left[ \frac{4\pi r^3}{3} e \right] \frac{e}{r^2} dr = \int_{r=0}^{r=R} \frac{e^2 r}{R^3} dr = - \frac{e^2}{2R} = - \frac{1}{2R} aE$$

s. Kimb9.pdf s. 8

Der erste Klammerausdruck ergibt sich aus folgender Betrachtung (Tipler: Physik S.)

araus wird

$$E_{H2} = \frac{2,25}{r^2} + \frac{1}{a} - \frac{4,8}{r} + \frac{a^2}{2r^3} \quad (22)$$

Dabei bedeutet  $a$  den Abstand der beiden Protonen und  $r$  den Radius der kugelförmigen Elektronenwolke.

Die Werte für  $a$  und  $r$  erhält man durch partielle Differentiation nach  $a$  und  $r$  und Nullsetzen der partiellen Ableitungen. Damit erhält man das Energieminimum. Als Ergebnis wird  $a = r = 1,36 aE$  (atomare Einheiten).

Dieses Ergebnis in die Gleichung eingesetzt liefert die Energie  $-1,21aE = -32,8 \text{ eV}$  mit  $a = 0,72$ . Gemessen wurde  $E = -31,91 \text{ eV}$  und  $a = 0,74$ .

Vergleichen wir nun die Energie von 2 Wasserstoffatomen mit der eines Wasserstoffmoleküls so erhalten wir als Differenz

$$E = 32,8 - 2 \cdot 13,6 = 5,6 \text{ eV}$$

Dies ist die Bindungsenergie des  $\text{H}_2$  Moleküls und entspricht  $126 \text{ kcal/Mol}$ . Der experimentelle Wert liegt bei  $104,2 \text{ Kcal/Mol}$ .

Die Berechnung der Potentiale ist nur beim Wasserstoff analytisch möglich. Bei allen anderen Molekülen sind dazu aufwändige numerische Verfahren erforderlich.

### Atomradius nach dem Kimball Energieansatz

Betrachten wir das Elektron eines H-Atoms als Kugelschale mit homogener Ladungsdichte um den Kern, so ergibt sich für die kinetische Energie des Elektrons nach dem Kimball Ansatz:

$$E_{\text{kin}} = \frac{9h^2}{32\pi^2 m \cdot r^2}$$

Für die potenzielle Energie des Elektrons zum Proton erhält man

$$E_{\text{pot}} = -\frac{3 e^2}{2 r}$$

Die potenzielle Energie ist so definiert, dass sie bei unendlichem Abstand Elektron-Proton = 0 ist. Gesucht ist nun der Radius, bei dem die Gesamtenergie ein Minimum hat.

Die Gesamtenergie ist also

$$E = \frac{9h^2}{32\pi^2 m \cdot r^2} - \frac{3 e^2}{2 r}$$

Um den Radius am Energieminimum zu erhalten, bildet man die erste Ableitung dieser Gleichungen und erhält

$$E = -\frac{2 \cdot 9h^2}{32\pi^2 m \cdot r^3} + \frac{3 e^2}{2 r^2}$$

Setzt man dies Gleichung = 0 und löst nach r auf ergibt

$$r = \frac{3}{2} \frac{h^2}{4\pi^2 m \cdot e^2} = \frac{3}{2} 0,529 = 0,7835A$$

Setzt man diesen Wert in die Energiegleichungen

$$E = \frac{4\pi^2 m \cdot e^4}{2h^2}$$

ein, ergibt sich eine Gesamtenergie von

$$E_{\text{ges}} = -13,6 \text{ eV} = 0,4998 \text{ aE.}$$

## Atomradius nach der Bohrschen Theorie

Kräftegleichgewicht der Elektronenbahn: Fliehkraft = Anziehungskraft

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

bzw. nach Kürzen von r

$$m \cdot v^2 = \frac{e^2}{r}$$

Ein einzelnes Elektron hat kinetische und potentielle Energie  $E_{Ekin}$  und  $E_{Epot}$ :

$$E_{Ekin} = \frac{m}{2v^2}$$

$$E_{Epot} = -\frac{e^2}{r}$$

für  $r = \infty$  ist  $E_{Epot} = 0$

$$E = E_{Ekin} + E_{Epot} = \frac{m}{2 \cdot v^2} - \frac{e^2}{r}$$

Die o.g. Gleichung aus dem Kräftegleichgewicht eingesetzt ergibt:

$$E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2 \cdot r}$$

Aus dem zweiten Bohrschen Postulat

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

folgt

$$v = \frac{n \cdot h}{2\pi \cdot m \cdot r}$$

in die Gleichung  $m \cdot v^2 = \frac{e^2}{r}$  eingesetzt ergibt

$$\frac{mn^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} = \frac{e^2}{r}$$

nach r aufgelöst

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m \cdot e^2}$$

Damit wird

$$E = -\frac{2\pi^2 m \cdot e^4}{n^2 h^2}$$

Mit  $n = 1$  ist dieses Ergebnis mit dem von Kimball identisch.

Betrachten wir nun das  $H_2$ -Molekül.

Die kinetische Energie des H-Atoms lautet in atomaren Einheiten

$$E_{kin} = \frac{9}{8r^2}$$

Mit  $r$  = Bahnradius

Für die Gesamtenergie gilt

$$E_{pot} = \frac{9}{8r^2} - \frac{3}{2r}$$

Die kinetische Energie beider H-Elektronen ist

$$E_{el} = \frac{2 \cdot 9}{8r^2}$$

Die Energie der Elektronenabstoßung ist

$$E_{ab} = \frac{6}{5r}$$

Die Energie der Protonenabstoßung ist

$$E_{prot} = \frac{1}{a}$$

Mit  $a$  = Abstand der Atomkerne.

Die Energie der Anziehung beider Kern-Elektronenwolke ist

$$E_w = \frac{2 \cdot 2}{r} \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{a^2}{4r^2} \right)$$

Die Summe ist

$$E_{H_2} = \frac{2,25}{r^2} + \frac{1}{a} - \frac{4,8}{r} + \frac{a^2}{2r^3}$$

Bildet man daraus die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial E_{H_2}}{\partial r} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial E_{H_2}}{\partial a} = 0$$

so erhält man das Minimum der Energie für  $a$  und  $r$ . Es ergibt sich  $r = a = 1,36$  aE. Setzt man diese Wert in Gl. 1.33 ein, erhält man  $E_{H_2} = -1,21$  aE.

## Vergleiche mit experimentellen Daten

Die Energie für 1 H Atom ergibt sich nach der Kimbal Theorie zu  $-0,499$  aE, daher für 2 H Atom =  $-0,999$  aE. Das  $H_2$  Molekül ist daher um  $0,999 - 1,21 = -0,21$  aE =  $-5,724$  eV energieärmer als 2 einzelne H-Atome. Dies ist die Bindungsenergie.

Experimentell findet man  $-4,745$  eV. Die Gesamtenergie von  $H_2$  beträgt nach dem Kimball Ansatz  $-32,924$  eV, experimentell  $-31,94$  eV. Der Kernabstand beträgt nach Kimball  $0,7216$  Å, experimentell  $0,7417$  Å.

## Das ideale Gasgesetz nach der kinetischen Gastheorie

### Das reale Gasgesetz und das Potenzial von Gasen

Die potentielle Energie lässt sich sowohl aus der van der Waals als auch aus der Lennard-Jones-Gleichung berechnen. In der van der Waals Gleichung gilt für die potentielle Energie der einfache Ansatz

$$E_{pot} = \frac{a}{V}$$

Am Beispiel von Methan und den Stoffdaten lässt sich das leicht demonstrieren. Der Siedepunkt von Methan beträgt  $-161,45 \text{ }^\circ\text{C}$ , das Molgewicht =  $16 \text{ kg/kmol}$ , Verdampfungsenthalpie =  $510 \text{ kJ/kg}$ . Schmelztemperatur =  $-182,45 \text{ }^\circ\text{C}$ , Schmelzenthalpie =  $58,6 \text{ kJ/kg}$ , kritische Dichte =  $162 \text{ kg/m}^3$ , kritische Temperatur =  $-82,55 \text{ }^\circ\text{C}$ , kritischer Druck =  $46,0 \text{ bar}$ , Dichte bei  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  =  $409 \text{ kg/m}^3$ , spezifische Wärmekapazität bei  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  =  $3,59 \text{ kJ/kgK}$  [VDI-Wärmeatlas].

Aus der Dichte  $409 \text{ kg/m}^3$  erhalten wir das Molvolumen  $V = 0,0391 \text{ m}^3/\text{kmol}$ . Die van der Waals Konstante lautet  $a = 2,253 \text{ l}^2\text{atm/mol}^2 = 2,2829 \cdot 10^5 \text{ m}^6\text{Pa/kmol}^2$ .

Daraus errechnet sich mit der o.g. Gleichung eine potentielle Energie  $E_{pot} = 5854 \cdot 10^3 \text{ J/kmol}$ .

Die näherungsweise Berechnung der potentiellen Energie von Methan mit der Lennard-Jones-Gleichung führt zu folgender Gleichung

$$E_{pot} = \frac{1}{2} N_L c (s_n A a^{-n} - s_m B a^{-m})$$

Mit der Avogadrozahl (Loschmidt)  $N_L = 6,022 \cdot 10^{23}$ , unmittelbare Nachbarn  $c = 8$ , Konzentrationsparameter  $s_n = 1,2368$ ,  $s_m = 1,5317$ , Standardannahme  $n = 9$ ,  $m = 6$ , gemessene Daten  $A = 18,3\text{E-}81 \text{ erg}\cdot\text{cm}^9$ ,  $B = 351\text{E-}60 \text{ erg}\cdot\text{cm}^6$ ,  $D_g = 1,9\text{E-}14 \text{ erg}$ ,  $a_g = 4,28\text{E-}9 \text{ cm}$  lässt sich die Gleichung anwenden. Letzteres ( $a_g$ ) ist der

Teilchenabstand im Gleichgewichtszustand bei  $E_{\text{pot}} = D_g$ . Die Daten entstammen Moelwyn-Hughes S. 178, Tabelle 12.

Wir erhalten daraus  $E_{\text{pot}} = 9778 \text{ J/mol}$ . Dies ist offensichtlich die Dissoziationsenergie bei 0 K. Die Sublimationsenergie von Methan errechnet sich aus der Schmelzenthalpie =  $58,6 \text{ kJ/kg} + \text{Verdampfungsenthalpie} = 510 \text{ kJ/kg} = 568,6 \text{ kJ/kg} = 9097,6 \text{ J/mol}$ . Darin ist die Erwärmung nicht enthalten. Im Vergleich zur berechneten potentiellen Energie ist letztere um  $680,4 \text{ J/mol}$  d.h. 7% zu klein. Dieses Ergebnis ist, gemessen, daran, dass wir die o.g. Koeffizienten in der Lennard-Jones-Gleichung geschätzt hatten, gut und zeigt, dass die Betrachtungen von zwischenmolekularen Potenzialen vielversprechend sein werden.

## Zwischenmolekulare Energiepotentiale nach Coulomb

Zunächst sollen die hier häufig verwendeten Konstanten erläutert werden.

Für die Konstante in der Coulomb-Gleichung gilt

$$k = 4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \cdot 10^{-10} \text{ [C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}\text{]}, 1 \text{ C} = 1 \text{ As (Coulomb)}$$

mit der Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon_0 = \frac{1}{c^2 \mu_0} = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$$

Die magnetische Permeabilität des Vakuums beträgt

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ [J s}^2 \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}\text{]}.$$

Es gilt weiterhin

$$c^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0}$$

Lichtgeschwindigkeit  $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ [ms}^{-1}\text{]}, 1 \text{ C} = 1 \text{ As (Coulomb)}$ .

Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen lassen sich grundsätzlich als Kraft oder als Energie zwischen zwei Punktladungen beschreiben. Die Kraftdarstellung ist geeignet für Bewegungsberechnungen, d.h. dynamische Simulationen. Die Energiedarstellung ist geeignet für die Berechnung von thermodynamischen Daten wie physikalische Stoffdaten und Phasengleichgewichte.

Die Kraftdarstellung geht i.a. aus den Potenzialansätzen hervor. Für die meisten einfachen Moleküle lassen sich diese Kräfte leicht aus dem coulombschen Gesetz herleiten. Da der Ort der Elektronen in einem Atom bzw. Molekül nicht bekannt ist, ist die Annahme einer Punktladung eine Näherung. Betrachten wir die Kraft zwischen einer Punktladung und der Ladung eines Elektrons, welches um den Atomkern eine Kugelschale bildet. Das sich daraus ergebende elektrische Feld ist das einer Kugelschale. Dazu gilt das Gesetz, dass das Außenfeld einer homogen geladenen Kugel mit der Ladung  $q_1$  gleich ist dem einer Punktladung im Mittelpunkt der Kugel. Für dessen Feldstärke im Abstand  $r$  vom Kugelmittelpunkt gilt

$$E = \frac{1}{k} \frac{q_1}{r^2}$$

Mit  $k = 4\pi\epsilon_0$

Befindet sich die Punktladung im Abstand  $r$  vom Kugelmittelpunkt, so berechnet sich die Kraft zwischen der Punktladung und der Kugelladung aus

$$F = Eq_2$$

Setzen wir  $E$  ein, erhalten wir das bekannte Coulombsche Gesetz.

$$F = \frac{1}{k} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

D.h. für eine kugelförmige Ladungsverteilung dürfen wir annehmen, dass sich dessen Ladung scheinbar im Mittelpunkt der Kugel befindet.

Die einfachste Form coulombscher Kräfte ist die zweier Punktladungen wie z.B. näherungsweise bei einem Ion oder Proton oder Elektron. Für das Energiepotential zwischen zwei Punktladungen erhält man die folgende coulombsche Beziehung

$$\varphi = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Darin sind  $q$  die Ladungen.

Nehmen wir an, die beiden Punktladungen seien Elektronen, dann ist  $q_1 = e$  und  $q_2 = e$ . Die Ladung eines Elektrons  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C. Nehmen wir weiter an, dass der Abstand  $a = 1\text{nm} = 10^{-9}$  m = 10 Å. So erhalten wir die Energie  $\varphi = 2,3 \cdot 10^{-19}$  J.

Die Kraft lässt sich leicht aus dem Coulomb Gesetz ableiten.

$$F = - \frac{d\varphi}{da} = - \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 a^2}$$

Für das Potential eines Dipols und einer Punktladung gilt

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{q_1 q_2}{r - 0,5l} + \frac{q_1 q_2}{r + 0,5l} \right)$$

Darin ist  $q_1$  die Ladung des Dipols und  $q_2$  die Ladung der Punktladung.  $l$  ist die Länge des Dipols und  $r$  der Abstand der Punktladung zur Mitte des Dipols ( $0,5 \cdot l$ ). Da der Dipol aus einer positiven und negativen Ladung besteht, existieren sowohl Anziehungs- als auch Abstoßungskräfte auf die Punktladungen, d.h. das Potenzial kann sowohl positiv, negativ als auch neutral sein, je nach Stellung des Dipols zur Punktladung.

Für  $l \ll r$  gilt für einen sog. Punktdipol mit der Dipolgleichung

$$\mu_1 = q_1 l$$

Dies in die obige Gleichung eingesetzt, ergibt, indem der gemeinsame Nenner gebildet wird

$$\varphi = -\frac{\mu_2 q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{r^2} \quad ?$$

Für das Potenzial zweier Dipole, welche sich auf derselben Achse befinden, gilt:

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{q_1 q_2}{r+l} + \frac{q_1 q_2}{r} + \frac{q_1 q_2}{r} - \frac{q_1 q_2}{r-l} \right) = \frac{qq}{4\pi\epsilon_0 r} \left( \frac{1}{1+x} - 2 + \frac{1}{1-x} \right)$$

Darin ist  $x = \frac{l}{r}$  gesetzt. Mit Achse ist die Linie innerhalb eines Dipols von der positiven zur negativen Ladung gemeint.

Die Einheit des Dipolmoments ist entweder Debye oder im SI-System Cm (Coulomb\*Meter). 1 Debye (D) =  $3,33564 \cdot 10^{-30}$  Cm. Die Einheit Debye wurde

ursprünglich im cgs System aufgestellt zusammen mit der alten Einheit Franklin. Die Einheit Debye ist zwar veraltet, jedoch findet man noch viele Dipolmomente in dieser Einheit tabelliert.

Für  $l \ll r$  und mit  $\mu_1 = q_1 \cdot l$  sowie  $\mu_2 = q_2 \cdot l$  erhält man die Form

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon} \frac{2}{r^3}$$

In der Praxis liegen die beiden Dipole natürlich nicht starr auf derselben Achse. Jeder Dipol kann sich mehr oder weniger frei bewegen, unterliegt dabei aber den Einflüssen der benachbarten Dipole.

Betrachten wir nun die Drehung von Dipolen. Für zwei Dipole, deren Winkel auf der gemeinsamen Achse  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  sind, gilt:

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\psi_1 - \psi_2)]$$

$\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  sind die Winkel der Dipolachsen mit der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte,  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$  die Winkel zwischen den Dipolachsen und zwei in ihren Mittelpunkten zu denkenden Loten auf die Verbindungslinie. Auf dieser Basis kann das Potenzial zwischen zwei oder mehrerer Moleküle für jede beliebige Position berechnet und geg. optimiert werden.

Betrachtet man zwei Moleküle bei konstantem Abstand  $r$  als frei drehbar, schwankt die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Maximum

$$\varphi = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{r^3}$$

d.h. wenn sich die Dipole mit gleichen Ladungen gegenüber stehen und dem Minimum

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{r^3}$$

d.h. wenn sich die Dipole mit entgegengesetzter Ladung gegenüber stehen, im Prinzip wie zwei Stabmagnete.

Für Dipole, die beide mit gleicher Wahrscheinlichkeit räumlich alle relativen Orientierungen annehmen können, ist die mittlere Dipolwechselwirkung = 0. Das bedeutet aber nicht, dass andere Arten von Wechselwirkung ebenfalls = 0 wären. Die Positionen, welche zwei rotierende Dipole gegeneinander am häufigsten einnehmen, läßt sich aus dem Boltzmann'schen Verteilungssatz ableiten. Wir erhalten:

$$\varphi = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 RT}$$

Für einen Dipol, der seine Dipolwirkung auf ein neutrales Molekül induziert, gilt:

$$\varphi = -\frac{\mu_1^2\alpha_2}{\pi\epsilon_0 r^6}$$

Darin ist  $\alpha_2$  die Polarisierbarkeit [ $\text{m}^3$ ] des Stoffes 2. In diesen Stoff induziert der Dipol, Stoff 1 ein temporäres Dipolmoment. Der induzierende Dipol richtet sich stets so aus, dass das Potenzial maximal ist. Dies ist unabhängig von der Temperatur.

Moleküle können sich auch gegenseitig induzieren, obwohl sie keine Dipole sind. Diese Wechselwirkung beruht auf unsymmetrischer Elektronenverteilung. Dieses Thema wurde oben schon angesprochen mit Hinweis auf die Schrödingergleichung. Man spricht dann von induzierten Dipolen oder von Dispersion. Für zwei induzierte Dipole (Dispersion nach Fritz London) gilt:

$$\varphi = -\frac{2\alpha_1\alpha_2}{3r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

Darin ist  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und  $I$  die Ionisierungsenergie.

**Beispiel** für Benzol:  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ ,  $I_1 = I_2 = 975 \text{ kJ/mol}$ ,  $r = 350 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ . Das ergibt  $\varphi = -17,8 \text{ kJ/mol}$ . Die Verdampfungsenergie beträgt  $30,8 \text{ kJ/mol}$ . Der 1. Ausdruck ist dimensionslos. Die Energiedimension wird also durch den 2. Term bestimmt. Manchmal wird  $I$  in  $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  angegeben. Dies ist die Energie eines Teilchens mit 1 negativer Ladung, die in einem Feld von  $1 \text{ V}$  entsteht. Es gilt 1

eV = 96,488 kJ/mol. Manchmal werden auch die Längeneinheiten nm und Angström verwendet. 1 nm =  $10^{-9}$  m. 1 Å = 0,1 nm.

**Ergebnis:**  $2 * (1 * 10^{-29})^2 * 975^2 / [3 * 2 * 975 * (350 * 10^{-12})^6] = -17,8$  kJ/mol

Die Verdampfungsenthalpie entspricht der Energie, welche zur vollständigen Trennung aller Moleküle erforderlich ist. Die Ionisationsenergien liegen im Bereich 10 eV = 964 kJ/mol.

Beispiele: Methan = 13,3 - 14,5, Ethen = 10,6, Ethanol = 10,6, Ethylamin = 9,3, Benzol = 9,2 Anilin = 7,7 eV.

Fast man alle oben genannten Coulombgleichungen zusammen, erhält man.

Buckingham, Mie, Morse, Lennard Jones,  
van der Waals, Virial, Soave Redlich Kwong  
Schrödinger Gleichung

### Harmonischer Oszillator

Die dynamische Molekülsimulation von Molekülbewegung auf dem Monitor eines PCs demonstriert qualitativ auf einfache Weise Molekülbewegungen und Phasenübergänge. Sofern bei dieser Simulation die Temperatur berücksichtigt wird, erkennt man bei hoher Temperatur eine entsprechend hohe Molekülgeschwindigkeit und bei niedriger Temperatur die Bildung einer dichten Phase, die sich wie eine Flüssigkeit verhält. Die Moleküle können sich innerhalb dieser dichten Phase noch frei bewegen, sie entfernen sich aus dieser Phase (Verdampfung) und kehren auch wieder darin zurück (Kondensation). Verringert man die Temperatur weiterhin, erstarrt die dichte Phase so, dass die Moleküle sich nicht mehr frei bewegen kann, jedoch um ihre Positionen schwingen. Dies entspricht dem festen Aggregatzustand. Thermodynamische Ergebnisse liefert die Visualisierung i.a. nicht, aber sie enthält bereits die Grundelemente der dynamischen Simulation.

Aus dem Energiepotenzial, meist nach Lennard-Jones, eines punktförmigen Moleküls erhält man mit der ersten Ableitung nach der Strecke die Kraft  $F = d\phi/dr$ . Betrachtet man eines der Moleküle im Verbund mit den Molekülen, welche sich in unmittelbarer Nähe befinden, erhält man den Kraftvektor. Diese Kraft erzeugt gemäß dem dynamischen Grundgesetz  $F = m \cdot a$  eine Beschleunigung  $a$ , welche nach  $\Delta v = a \cdot \Delta t$  die aktuelle Geschwindigkeitsänderung ergibt. Aus  $v = v_0 + \Delta v$  erhält man die aktuelle Geschwindigkeit. Mit  $\Delta s = v \cdot \Delta t$  ergibt sich für den Zeitabschnitt  $\Delta t$  die Strecke  $\Delta s$ , welche das betrachtete Molekül zurücklegt.  $\Delta s$  ist wie alle anderen Größen ein Vektor. So verfährt man mit allen Molekülen des Systems. Auf diese Weise berechnet man die Bewegung aller Moleküle schrittweise. Wenn sich zwei Moleküle sehr nahe kommen, wird die Kraft negativ und es erfolgt eine Abstoßung.

In Ebert Ederer werden einige Molekülbewegungen und Potentiale dargestellt. Die hier geschilderte Berechnung entspricht der einfachsten Lösung einer Differentialgleichung, nämlich der linearen Lösung nach Euler. Diese Lösungsmethode ist zwar einfach, hat aber erhebliche Nachteile. Sie ist langsam und ungenau. Daher muss die Zahl der

Moleküle niedrig sein und die Schrittweite  $\Delta t$  klein. Besser ist die Methode nach Runge-Kutta. Diese Methode ist schneller und genauer.

Ebert Ederer Mol Simulationen

## Thermodynamische Berechnung

Für die Berechnungen thermodynamischer Größen muss die Zahl der Moleküle erheblich größer sein als bei der Visualisierung und außerdem 3-dimensional. Aus den Daten der einzelnen Moleküle wie z.B. Geschwindigkeit und Abstand ermittelt man durch Mittelwertbildung thermodynamisch Größen. Dies soll am Beispiel des Dampfdrucks erläutert werden. Ist die Temperatur, d.h. die Molekülgeschwindigkeit so gewählt, daß zwei Phasen gebildet werden, ermittelt man die Anzahl der Moleküle in der Gasphase und die in der Flüssigphase und berechnet daraus gemäß der kinetischen Gastheorie die Anzahl der Stöße der Gasmoleküle an die Wand des Behälters. Die Zahl der Gasmoleküle ist aber nicht konstant, da zwischen den beiden Phasen ständig Moleküle ausgetauscht werden. Daher muss über eine gewisse Zeit ein Mittelwert gebildet werden. Je kleiner die Anzahl der betrachteten Moleküle ist, desto ungenauer wird aber das Ergebnis. Daher ist für thermodynamische Berechnung eine deutlich höhere Anzahl Moleküle erforderlich als für die Visualisierung und damit ist eine erheblich höhere Rechenzeit verbunden. Diese liegt bei Hochleistungsrechnern im Bereich einiger Stunden. PCs waren bisher dafür nur dann geeignet, wenn etwa 12 Stück zu einem Groß-PC zusammengefasst wurden. Damit konnte die Rechenzeit auf 1-2 Stunde verkürzt werden.

Die Betrachtung eines Moleküls mit punktförmigem Potenzial ist nur eine grobe Näherung und gilt streng genommen noch nicht einmal bei den einatomigen Edelgasen. In der Realität bestehen zwischen allen Atomen eines Moleküls Wechselwirkungen. Betrachten wir das Ethanolmolekül mit 9 Atomen. Während zwei punktförmige Ethanolmoleküle nur 1 Wechselwirkung haben, ergeben sich bei zwei Ethanolmolekülen mit je 9 Atomen insgesamt  $9^2 = 81$  atomare Wechselwirkungen. Dass auf eine große Zahl von Ethanolmolekülen übertragen, erhöht natürlich den Rechenaufwand beträchtlich.

Das Lennard-Jones Modell berücksichtigt zwar die Dipolpotenziale zweier Moleküle nach Coulomb, jedoch nur integral, d.h. entweder unter der Bedingung der freien Rotation oder der ruhenden Anordnung der Moleküle. Als Ergebnis erhalten wir daraus eine Punktladung. Eine nahezu exakte Betrachtung der Elektronenverteilung ist die nach Schrödinger. Eine integrale Betrachtung daraus ist nicht bekannt, jedoch ist die Berechnung enorm aufwändig und für PCs ungeeignet. Selbst Hochleistungsrechner benötigen für eine Potenzialberechnung Stunden [16]. Uns sind also bei der Molekülbetrachtung Grenzen gesetzt.

Für die Berechnungen von thermodynamischen Daten auf der Basis molekularer Potentiale kommen daher nur integrale Methoden zur Anwendung.

Der derzeitige Stand der Entwicklung ist der, dass mit dem Lennard-Jones-Modell Anpassungen an thermodynamische Daten mit einer Genauigkeit von 2% gelungen sind. Dabei passt man die Parameter des Lennard-Jones Modells im Rahmen einer Regressionsanalyse an gemessene thermodynamische Daten an. Das Ziel ist es allerdings, aus der Struktur eines Moleküls und den dazu gehörenden Moleküldaten thermodynamische Daten vorzuberechnen und das mit einer Genauigkeit, die besser ist als die bisher bekannten Inkrement-Methoden wie Lyderson-Joback, Unifac usw.

## Statische Berechnungen

Die statische Berechnung der Potenziale hat gegenüber der dynamischen Berechnung den Vorteil eines deutlich geringeren Aufwands und zwar dadurch, dass die Anordnung der Moleküle starr und unbeweglich angenommen wird. Dies kann mit Hilfe von Funktionen wie die der statistischen Thermodynamik, der Boltzmanverteilung, der geordneten Kristallstruktur in Kombination mit der Madelungzahl, der Monte Carlo Anordnung usw. ausgeführt werden.

Literatur:

[Christen]: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie

[Mc Quarrie]: Physical Chemistry 1997

[Rausch]: [www.periodensystem-online.de](http://www.periodensystem-online.de)

[Schumacher]: Kimballs Ansatz 2002 [kimb9.pdf]

[Tipler, Mosca]: Physik, 6. Auflage

[Uni Oldenburg]: [Festkoerperphysik\\_71\\_100.pdf \(uni-oldenburg.de\)](http://www.uni-oldenburg.de/Festkoerperphysik_71_100.pdf)

[Uni Wuppertal]: [Hydrogen Ground State Properties \(uni-wuppertal.de\)](http://www.uni-wuppertal.de/Hydrogen_Ground_State_Properties)

[Wang, Schmidt]: Berechnungen von Stoffdaten und Phasengleichgewichten mit Excel-VBA

OrbitalFunktionen.xlsm 4/2021

Wolfgang Schmidt

2021

Mai2021