

- [20] F. GERSON, unveröffentlichte Resultate.
[21] Mme RAMART-LUCAS & Mlle P. AMAGAT, Bull. Soc. chim. France [4] 51, 119 (1932).
[22] J. BURGERS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1958, 491.
[23] E. HELBRONNER & R. GERDIL, Helv. 39, 1996 (1956).
[24] E. HASELBACH, Dissertation Eidg. Techn. Hochschule, Nr. 3968, Zürich 1967.
[25] E. FISCHER, Fortschritte chem. Forschung [7] 3, 605 (1967).
[26] E. FISCHER & Y. F. FREI, J. chem. Physics 27, 808 (1957).
[27] D. G. ANDERSON & G. WETTERMARK, J. Amer. chem. Soc. 87, 1433 (1965).
[28] D. Y. CURTIN & J. W. HAUSSER, J. Amer. chem. Soc. 83, 3474 (1961).
[29] S. C. BELL, G. L. CONKLIN & S. J. CHILDRRESS, J. Amer. chem. Soc. 85, 2868 (1963).
[30] D. Y. CURTIN, E. J. GRUBBS & C. G. MCCARTHY, J. Amer. chem. Soc. 88, 2775 (1966).
[31] G. W. KOEPL, D. S. SAGATYS, G. S. KRISHNAMURTHY & S. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 89, 3396 (1967).
[32] G. WETTERMARK, J. WEINSTEIN, J. SOUSA & L. DOGLIOTTI, J. chem. Physics 69, 1584 (1965).
[33] P. J. WHEATLEY, Acta crystallogr. 7, 68 (1954).
[34] J. J. DALY, J. chem. Soc. 1967, 2801.
[35] R. R. NEWTON & L. H. THOMAS, J. chem. Physics 16, 310 (1948).
[36] D. G. LISTER & J. K. TYLER, Chem. Commun. 1966, 153.
[37] «Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions», The Chemical Society, London 1958, M. 199.
[38] V. I. MINKIN, Y. A. ZHDANOV, E. A. MEDYANTSEVA & Y. A. OSTROUMOV, Tetrahedron 23, 3651 (1967).
[39] H. LEUCHS, A. HELLER & A. HOFFMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 877 (1929).
[40] K. BRAND, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 3460 (1909).
[41] A. V. WILLI, Helv. 39, 1193 (1956).
[42] G. PLANCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1496 (1898).
[43] E. FRIEDJUNG & G. MOSSLER, Mh. Chem. 22, 469 (1893).

3. Zur informationstheoretischen Deutung der thermodynamischen Mischungsfunktionen einiger einfacher Gittermodelle¹⁾

von B. Milićević

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, Zentrale für Applikationstechnik

(28. X. 67)

Summary. The thermodynamic functions of mixing for some simple lattice models (perfect, athermal, and simple mixtures) have been derived by means of SHANNON's uncertainty measure and the fundamental ideas of JAYNES' information-theoretical formalism.

Der sogenannte JAYNES'sche Formalismus [1], in welchem das SHANNON'sche informationstheoretische Unschärfemass [2] eine grundlegende Rolle spielt, wird mit der Zeit für statistisch-thermodynamische Zwecke immer häufiger verwendet [3]. Die Informationstheorie verschafft uns dabei, neben konzeptueller Klarheit in bezug auf den thermodynamischen Begriff der Entropie, auch die Möglichkeit zu weitgehenden Vereinfachungen formeller und sachlicher Natur.

Im Gegensatz zu diesem ganz allgemeinen JAYNES'schen Formalismus, welcher im Anhang zu Vergleichszwecken kurz zusammengefasst ist, werden im folgenden ther-

¹⁾ In gekürzter Form an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (30. IX. 1967) in Schaffhausen vorgetragen.

mododynamische Mischungsfunktionen für einige einfache Gittermodelle direkt, d.h. durch explizite Postulierung von Wahrscheinlichkeiten, gewonnen. Damit erhält man auf eine verhältnismässig sehr einfache Weise die bekannten Ausdrücke für die Mischungsentropie von *perfekten* und *athermischen Mischungen*, weiterhin die Konfigurationsentropie eines *idealen Gasadsorbates*, und schliesslich sowohl die Mischungsentropie wie auch die Mischungsenthalpie einer sogenannten *einfachen Mischung*.

1. Perfekte Mischung. – Die Mischungsentropie einer perfekten Mischung ist vor einiger Zeit von TRIBUS [3] anhand informationstheoretischer Argumente abgeleitet worden. Zur besseren Verständlichkeit der späteren Überlegungen wird einleitend dasselbe hier in etwas abgeänderter Form wiederholt.

Betrachten wir eine Mischung aus N nicht deformierbaren Teilchen, die sich zum Teil untereinander nur in der Eigenschaft i unterscheiden, so dass in bezug auf die Anzahl dieser Teilchen (1.1) geschrieben werden kann:

$$N = \sum_i N_i . \quad (1.1)$$

Die verschiedenen Teilchen sollen jedoch für uns gleicher Grösse, Masse und Form sein, sowie keinen Unterschied in der gegenseitigen Wechselwirkungsenergie aufweisen. In einem solchen Fall kann man sich vorstellen, dass sich die Teilchen der Mischung in den Gitterpunkten eines vollbesetzten, starren Quasigitters befinden. Wenn die Teilchen sich genügend lange Zeit vermischt haben, werden sie auch im Quasigitter rein statistisch verteilt sein.

Es ist nun offensichtlich, dass bei Einhaltung aller oben angeführten Bedingungen die Wahrscheinlichkeit p_i für das Auffinden eines Teilchens der Art i an irgendeinem Gitterpunkt mit (1.2) gegeben ist. Aus (1.1) und (1.2) folgt dann unmittelbar auch (1.3).

$$p_i = N_i/N , \quad (1.2)$$

$$\sum_i p_i = 1 . \quad (1.3)$$

Definieren wir jetzt anlehnend an SHANNON [2] als Mass für den Beitrag eines Teilchens der Art i zum *Informationsverlust* beim Mischen die Grösse:

$$I_i \equiv -K \log_c p_i \quad (I_i \geq 0) . \quad (1.4)$$

Diese Grösse I_i wird oft als Informationsinhalt, «self information» oder «surprisal» bezeichnet; wir werden sie hier jedoch aus später ersichtlichen Gründen *partielle Mischungsentropie* nennen. Das K in (1.4) ist eine positive Konstante, welche informationstheoretisch betrachtet dimensionslos ist und einen willkürlichen bzw. einen von der Basis c des verwendeten Logarithmensystems abhängigen Wert hat ($c = 2$, $K \equiv 1$ Bit; $c = e$, $K = 1/(\ln 2)$ Bit $\equiv 1$ Nat; usw.). Wie noch zu zeigen ist, hat K bei thermodynamischen Systemen sowohl einen eindeutig definierten Wert wie auch eine eindeutig definierte Dimension.

Die mit (1.4) definierte partielle Mischungsentropie stellt eine diskrete stochastische Variable dar (vgl. z.B. [4]). Aus ihr kann demnach auch ein Erwartungswert $\langle I_i \rangle$ berechnet werden (1.5). Dieser Erwartungswert bedeutet wiederum nichts anderes als den *durchschnittlichen Informationsverlust pro Teilchen* $\Delta S/N$ bei der Bildung der Mischung aus ihren Komponenten. Konsequenter zu (1.4) bezeichnen wir demnach

den Erwartungswert der partiellen Mischungsentropie als die *durchschnittliche Mischungsentropie pro Teilchen*.

$$\Delta S/N \equiv \langle I_i \rangle = -K \sum_i p_i \ln p_i \quad (\Delta S \geq 0) \quad (1.5)$$

Übertragen wir nun die bis jetzt rein informationstheoretischen Resultate auf thermodynamische Systeme. Dies ist selbstverständlich nur in Gedanken möglich, da ja kein reelles molekulares System existieren kann, welches allen Eigenschaften des perfekten Mischungsmodells entspricht. Bekanntlich bedient man sich aber trotzdem in der Thermodynamik des Modells der perfekten Mischung, und zwar als Ausgangspunkt, um die Abweichungen reeller Mischungen von diesem idealisierten Modell zu definieren.

Nach JAYNES [1] ist bei thermodynamischen Systemen nur erforderlich, dass die Konstante K mit der BOLTZMANN'schen Konstante k ($= 1,3803 \times 10^{-16}$ erg/Grad-Molekel) gleichgesetzt wird. Das kommt daher, dass wir die Temperatur in ganz willkürlichen Einheiten (nach Konvention in Hundertstel der Temperaturdifferenz zwischen dem Siede- und Gefrierpunkt des Wassers bei 760 Torr) messen. Da weiterhin das Produkt $T \Delta S$ in der Thermodynamik die Dimension einer Energie haben muss, hängen die Einheiten, in welchen der Informationsverlust in der Thermodynamik gemessen wird, von den Einheiten, in welchen die Temperatur ausgedrückt wird, ab. Die BOLTZMANN'sche Konstante ist dabei der zahlen- und dimensionsmässige Faktor, der dem Rechnung trägt.

Für die Mischungsentropie einer perfekten Mischung im thermodynamischen Sinne, folgt demnach sofort aus (1.5) mit (1.2) der Ausdruck:

$$S = -k \sum_i N_i \ln (N_i/N) . \quad (1.6)$$

Wenn zusätzlich die AVOGADRO'sche Konstante N_0 ($= 6,024 \cdot 10^{23}$ Mol $^{-1}$) wie üblich berücksichtigt wird, erhält man:

$$N_0 k = R, \quad N_i/N_0 = n_i, \quad n_i/n = x_i \equiv p_i, \quad (1.7)$$

wobei R die Gaskonstante, n_i die Anzahl der Mole und x_i den Molenbruch der Molekelart i bezeichnen. Für die *molare Mischungsentropie* $\Delta_m S$ einer perfekten Mischung ergibt sich dann aus (1.6) und (1.7) der gut bekannte Ausdruck:

$$\Delta S/n \equiv \Delta_m S = -R \sum_i x_i \ln x_i . \quad (1.8)$$

Für die *partielle molare Mischungsentropie* $\Delta_m S_i$ folgt andererseits durch Differenzierung von ΔS nach n_i aus (1.8) der ebenfalls bekannte Ausdruck (μ_i = chemisches Potential):

$$\Delta_m S_i = \partial/\partial n_i (\Delta S) = -R \ln x_i = (-\Delta \mu_i/T) . \quad (1.9)$$

Wenn nun (1.5) und (1.8) einerseits und (1.4) und (1.9) andererseits verglichen werden, ergibt sich eine vollständige Analogie zwischen den informationstheoretischen und den entsprechenden thermodynamischen Grössen.

Der Vollständigkeit wegen sei noch darauf hingewiesen, dass in der Thermodynamik das perfekte Mischungsmodell neben der Bedingung (1.8) auch noch mit den Bedingungen $\Delta_m V = 0$

(keine Volumenveränderung beim Mischen \equiv vollbesetztes starres Quasigitter) und $\Delta_m H = 0$ (keine Enthalpieänderung beim Mischen \equiv kein Unterschied in der Wechselwirkungsenergie bei den Molekeln) charakterisiert wird. Demnach kann für die GIBBS'sche Funktion $\Delta_m G$ gesetzt werden:

$$\Delta_m G/T = -\Delta_m S = R \sum_i x_i \ln x_i. \quad (1.10)$$

Aus (1.10) folgt nach dem Differenzieren (1.11), und man sieht sofort, dass dabei wegen (1.12)

$$d(\Delta_m G/R T) = -d(\Delta_m S/R) = \sum_i (\ln x_i) dx_i + \sum_i x_i d(\ln x_i) \quad (1.11)$$

auch (1.13) gelten muss. Die Beziehung (1.13) stellt eine Form der bekannten GIBBS-DUHEM'schen Gleichung dar.

$$\sum_i x_i = 1 \therefore \sum_i dx_i = 0, \quad (1.12)$$

$$\sum_i x_i d(\ln x_i) = (\sum_i dx_i) = 0. \quad (1.13)$$

Im Falle einer binären Mischung stellt demnach (1.14) die Tangente an $\Delta_m G/T = f(x_1)$ dar, und es kann leicht gezeigt werden, dass für $x_1 = 1/2$ die beiden Kurven ein Extremum haben. Die

$$d(\Delta_m G/T)/dx_1 = -d(\Delta_m S)/dx_1 = R \ln [x_1/(1-x_1)] \quad (1.14)$$

graphische Darstellung von (1.10) ist dabei wiederum ein vollkommenes Analogon der informationstheoretischen Entropie eines Binärzeichens (Fig. 1).

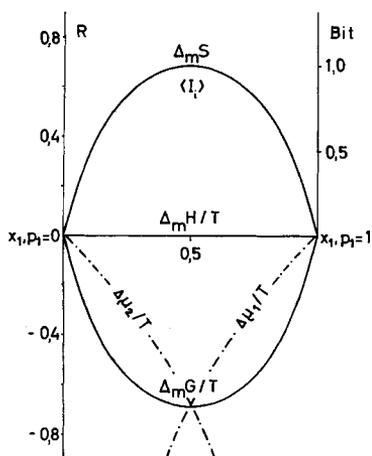


Fig. 1. Molare Mischungsentropie, Mischungsenthalpie, bzw. GIBBS'sche Mischungsfunktion und chemische Potentiale einer perfekten Mischung ausgedrückt in R-Einheiten, sowie die informationstheoretische Entropie des Binärzeichens in Bit-Einheiten

Es ist noch beizufügen, dass das sogenannte GIBBS'sche Paradoxon (vgl. z.B. [5]), welches zu vielen Diskussionen geführt hat, informationstheoretisch sehr einfach zu erklären ist. Wenn wir nämlich die Mischungskomponenten in keiner Eigenschaft mehr voneinander unterscheiden können, gibt es beim Vermischen derselben keinen Informationsverlust, also auch keine Mischungsentropie mehr. Die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden eines Teilchens im Quasigitter ist dann für alle Gitterpunkte gleich eins und daraus folgt $\Delta S = 0$.

2. Ideales Adsorbat. – Die sogenannte *Konfigurationsentropie* eines an einer Kristalloberfläche adsorbierten idealen Gases im Gleichgewicht mit der entsprechenden Gasphase kann ähnlich wie in 1. berechnet werden. Wir stellen uns dabei vor, dass ein zweidimensionales starres Quasigitter mit M Gitterpunkten nur zum Teil mit N

($\leq M$) Teilchen besetzt ist. Für eine rein statistische Verteilung der Teilchen auf die Gitterpunkte, ergeben sich als Wahrscheinlichkeiten für die Teilchen:

$$p_N = N/M \equiv \theta, \quad (2.1)$$

und für die nichtbesetzten Gitterpunkte:

$$p_0 = (M - N)/M = 1 - \theta. \quad (2.2)$$

Die durchschnittliche Entropieänderung für die «Mischung» von N Teilchen mit $(M-N)$ unbesetzten Gitterpunkten ist dann durch (2.3) gegeben:

$$\Delta S/M = -k [\theta \ln \theta + (1 - \theta) \ln(1 - \theta)]. \quad (2.3)$$

Das ΔS ist aber in diesem Fall keine operative thermodynamische Grösse, da ja das betrachtete Adsorbat ein Einkomponenten-System ist und demnach über eine Mischungsentropie nicht diskutiert werden kann. Deswegen wird nach einem Mass für den Informationsverlust gesucht, welches nicht mit diesem physikalischen Widerspruch behaftet ist und thermodynamisch operativen Charakter hat. Das ist die sogenannte Konfigurationsentropie.

Durch eine leichte Umformung ($m = M/N_0$, $n = N/N_0$, $N_0 = \text{AVOGADRO'sche Konstante}$) kann man aus (2.3) den Ausdruck (2.4) erhalten:

$$\Delta S = -R [n \ln(\theta/(1 - \theta)) + m \ln(1 - \theta)]. \quad (2.4)$$

Die gesuchte Konfigurationsentropie ist dann nichts anderes als die aus (2.4) abgeleitete partielle molare Grösse:

$$S_n = \partial(\Delta S)/\partial n = -R \ln[\theta/(1 - \theta)]. \quad (2.5)$$

Für $\theta = 1/2$ ist $S_n = 0$ und für die Grenzfälle $\theta \rightarrow 0$ bzw. $\theta \rightarrow 1$ nähert sich S_n den Werten ∞ bzw. $-\infty$. Die Konfigurationsentropie ist also ein auf das halb besetzte Gitter bezogenes Informationsmass. Mit anderen Worten, unsere Unsicherheit über das Auffinden einer adsorbierten Molekel ist im schwach besetzten Gitter viel grösser und im fast vollständig ausgefüllten Gitter kleiner als im halbbesetzten Gitter. Es ist wichtig zu betonen, dass der Ausdruck (2.5) nur für den speziellen Fall der idealen Gasadsorption gilt. Bei Adsorptionserscheinungen aus Lösungen ist dagegen die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Adsorbens als ein vollbesetztes Quasigitter zu betrachten, und anstatt (2.5) muss im Fall von z.B. perfekten Mischungen der Ausdruck (1.9) gebraucht werden. Auf diesen sehr wesentlichen Unterschied hat vor einiger Zeit EVERETT [6] deutlich hingewiesen. Man kann aber trotzdem auch in der neueren Literatur immer wieder denselben Fehler finden: Man setzt die Konfigurationsentropie aus (2.5) als den konzentrationsabhängigen Anteil des chemischen Potentials eines Adsorbates aus Lösungen ein. Da dieser Fehler experimentell meistens nicht feststellbar ist, wird hier darauf noch kurz eingegangen.

Mit dem Argument «die Lösung sei ideal verdünnt» verwenden manche Autoren in der Analogie mit der LANGMUIR'schen Gasadsorptions-Isotherme den Ausdruck (2.6) für die Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes aus Lösungen. Wie schon erwähnt, ist aber eine Flüssigkeitsoberfläche voll mit Molekeln besetzt, und im Falle einer perfekten Mischung wäre (1.9) als der konzen-

$$x_1 K_a = \theta/(1 - \theta) \quad (K_a \equiv \text{Gleichgewichtskonstante}) \quad (2.6)$$

trationsabhängige Anteil des chemischen Potentials zu verwenden. Für eine solche binäre Mischung im Adsorptionsgleichgewicht mit einem Adsorbat gilt demnach für die beiden Komponenten:

$$x_1 K'_a = \theta; \quad (1-x_1) K''_a = 1-\theta. \quad (2.7)$$

Als Adsorptionsisotherme folgt daraus (2.8), wie das auch EVERETT [6] abgeleitet hat:

$$K_a x_1/(1-x_1) = \theta/(1-\theta) \quad (K_a = K'_a/K''_a). \quad (2.8)$$

Wenn man jetzt die beiden Isothermen (2.6) und (2.8) für verschiedene Werte von K_a aufzeichnet (Fig. 2), sieht man sofort, dass im Gegensatz zu (2.8) die Isotherme (2.6) ein physikalisch vollkommen sinnloses Resultat für die Adsorption aus flüssigen Mischungen liefert. Für den Wert $x_1 = 1$ nämlich, also die reine flüssige Komponente 1, ist die Grenzfläche mit dem Adsorbens nur zu einem Teil, der vom Wert K_a abhängt, mit Molekeln ausgefüllt.

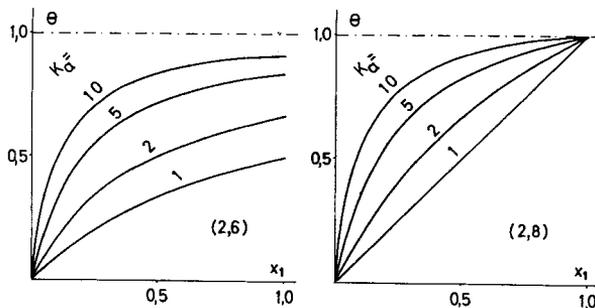


Fig. 2. Adsorptionsisothermen für verschiedene Werte von K_a
 a) Nach der Formel (2.6); b) Nach der Formel (2.8)

Bei der üblichen experimentellen Technik, d. h. bei der gleichzeitigen Bestimmung von m und K_a aus der Adsorptionsisotherme, kann jedoch nicht entschieden werden, ob z. B. (2.6) oder (2.8) besser den experimentellen Daten entspricht. Die beiden Gleichungen stellen nämlich die gleiche mathematische Funktion dar; ihr Unterschied besteht lediglich im verschiedenen Wert einer Konstante, wie das aus den rektifizierten Formen der beiden Isothermen (2.6 a) und (2.8 a) leicht ersichtlich ist:

$$1/n_1 = 1/(K_a m x_1) + 1/m, \quad (2.6 a)$$

$$1/n_1 = 1/(K_a m x_1) + (K_a - 1)/K_a m. \quad (2.8 a)$$

Wenn jetzt der Neigungswinkel dieser Geraden mit a und der Ordinatenabschnitt mit b bezeichnet werden, erhält man je nach verwendeter Formel verschiedene Werte für die Parameter m und K_a :

	(2.6 a)	(2.8 a)		(2.6 a)	(2.8 a)
m	$1/b$	$1/(a+b)$	K_a	b/a	$(a+b)/a$

Eine scheinbare « Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment » wird aber immer auch für (2.6) gegeben sein, wenn (2.8) gilt.

3. Athermische Mischung. – Ein Grund für das vom perfekten Mischungsmodell abweichende Verhalten kann die unterschiedliche Grösse der verschiedenen Molekeln in der Mischung sein. Wenn zwischen den verschiedenen Molekeln dazu kein Unterschied in der Wechselwirkungsenergie besteht, wäre ein solcher Effekt nur im Ausdrück für die Mischungsentropie bemerkbar. Eine solche Modell-Mischung ist unter dem Namen *athermische Mischung* bekannt. Im folgenden wird der Ausdruck für die Mischungsentropie einer solchen Mischung auf informationstheoretischem Wege gewonnen.

Der Einfachheit wegen wird eine binäre Mischung betrachtet, bei welcher Molekeln der Art 1 nur einen Gitterpunkt im Quasigitter beanspruchen, die Molekeln der Art 2 jedoch zwei Gitterpunkte im Quasigitter besetzen. Wir werden dieselben entsprechend als *Monomere* bzw. *Dimere* bezeichnen. Weiterhin wollen wir annehmen, dass die Koordinationszahl z des Quasigitters sehr gross ist, d. h. dass in Annäherung jede Molekel in der Mischung als von unendlich vielen ersten Nachbarn umringt betrachtet werden kann. Alle anderen Eigenschaften des perfekten Mischungsmodells sollen jedoch erhalten bleiben. Es ist offensichtlich, dass wir wiederum mit einem idealisierten Modell zu tun haben, und dass realen Mischungen nur als Approximation solche Eigenschaften zugeschrieben werden können.

Definieren wir jetzt die Grösse:

$$\varphi_i = r_i n_i / \sum_i r_i n_i. \quad (3.1)$$

Das φ_i aus (3.1) ist ein sogenannter *Stellenbruch* (unter gewissen einschränkenden Annahmen auch als ein Volumenbruch auffassbar), mit welchem die relative Anzahl der von der Molekelart i besetzten Gitterpunkte im Quasigitter ausgedrückt wird. Das r_i gibt dabei an, wieviele Gitterpunkte pro Molekel der Art i im Gitter beansprucht werden.

Die Wahrscheinlichkeit, dass wir an irgendeinem Gitterpunkt ein Monomeres oder den einen Teil eines Dimeren finden, ist dann mit (3.2) gegeben:

$$p(a_i) = \varphi_i. \quad (3.2)$$

Mit $p(a_i)$ wird dabei die *a-priori-Wahrscheinlichkeit* für das Zutreffen des beschriebenen Ereignisses bezeichnet. Für die Berechnung des Informationsverlustes beim Mischen ist es nun notwendig zu erfahren, wie die Wahrscheinlichkeit $p(b_j)$, dass der erste Nachbar-Gitterpunkt mit einem Monomeren oder dem anderen Teil desselben Dimeren besetzt ist, mit (3.2) zusammenhängt.

Im Falle, dass der erste gewählte Gitterpunkt mit einem Monomeren besetzt ist, wird die *bedingte Wahrscheinlichkeit* $p(b_j | a_1)$, dass der Nachbar-Gitterpunkt mit einem Monomeren oder einem Teil eines Dimeren besetzt ist, offenbar mit (3.3) gegeben. Mit anderen Worten, die beiden Ereignisse a_1 und b_j sind voneinander *statistisch unabhängig*.

$$p(b_j | a_1) = p(b_j) \quad (3.3)$$

Für $p(b_j)$ gilt ganz allgemein (3.4), so dass nach dem sogenannten BAYES'schen Theorem (3.5) mit (3.3) auch leicht die *a-posteriori-Wahrscheinlichkeit* (3.6) berechnet werden kann.

$$p(b_j) = \sum_i p(b_j | a_i) p(a_i), \quad (3.4)$$

$$p(a_i | b_j) = p(b_j | a_i) p(a_i) / \sum_i p(b_j | a_i) p(a_i), \quad (3.5)$$

$$p(a_1 | b_j) = p(a_1). \quad (3.6)$$

Das Resultat (3.6) sagt aus, dass durch die Art der Besetzung des Nachbar-Gitterpunktes die Wahrscheinlichkeit für das Auffinden eines Monomeren nicht beeinflusst wird. Dieses gilt offensichtlich nur für ein Quasigitter mit unendlich grosser Koordinationszahl, denn wenn sich b_j auf ein Dimeres bezieht, kann (3.6) ohne diese Annahme

nicht streng gültig sein. Unter dieser Einschränkung sind wir demnach berechtigt, für die partielle Mischungsentropie der Monomeren (3.7) zu schreiben:

$$I_1 = -k \ln p(a_1) = -k \ln \varphi_1 . \quad (3.7)$$

Nehmen wir jetzt an, dass beim ersten Zug ein Gitterpunkt, besetzt mit dem einen Teil eines Dimeren, herausgegriffen wurde. Die Wahrscheinlichkeit $p(\bar{b}_2)$, dass nun der Nachbar-Gitterpunkt mit dem zweiten Teil desselben Dimeren besetzt ist, wird mit (3.8) gegeben:

$$p(\bar{b}_2) = p(\bar{b}_2 | a_2) p(a_2) . \quad (3.8)$$

Andererseits wird aber auch die Wahrscheinlichkeit $p(a_2 \cap \bar{b}_2)$ für das gemeinsame Auftreten der Ereignisse a_2 und \bar{b}_2 durch (3.9) gegeben:

$$p(a_2 \cap \bar{b}_2) = p(a_2 | \bar{b}_2) p(\bar{b}_2) . \quad (3.9)$$

Mit dem BAYES'schen Theorem folgt dann aus (3.8) und (3.9) als Resultat:

$$p(\bar{b}_2) = p(a_2 \cap \bar{b}_2) . \quad (3.10)$$

Anhand der informationstheoretischen Grösse (3.11), welche unter dem Namen *Transinformation* bzw. «mutual information» [4] bekannt ist, erhält man mit (3.10) schliesslich auch die partielle Mischungsentropie der Dimeren (3.12):

$$I(a_i \cap b_j) = k \ln (p(a_i \cap b_j) / p(a_i) p(b_j)) , \quad (3.11)$$

$$I_2(a_2 \cap \bar{b}_2) = -k \ln p(a_2) = -k \ln \varphi_2 . \quad (3.12)$$

Der Informationsverlust beim Mischen pro Dimer-Molekel ist also gleich dem Informationsverlust pro (monomeren) Dimer-Teil.

Für die durchschnittliche Mischungsentropie bzw. molare Mischungsentropie folgt dann aus (3.7) und (3.12) auf die schon beschriebene Weise (3.13) bzw. (3.14):

$$\Delta S/N \equiv \langle I_i \rangle = -k \sum_i x_i \ln \varphi_i , \quad (3.13)$$

$$\Delta_m S = -R \sum_i x_i \ln \varphi_i . \quad (3.14)$$

Die Beziehung (3.14) stellt den bekannten FLORY'schen Ausdruck [7] für die Mischungsentropie einer athermischen Mischung dar. Es ist noch zu erwähnen, dass die sonst üblichen statistisch-mechanischen Methoden [7] [8] zur Ableitung von (3.14) konzeptuell und formell schwieriger sind, als es der eben beschriebene informationstheoretische Weg ist.

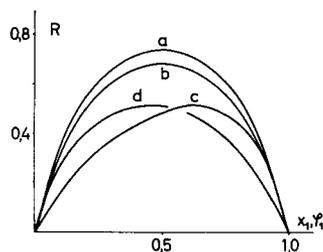


Fig. 3.

Mischungsentropie einer athermischen Mischung (Monomere-Dimere) in Funktion von x_1 nach (3.14)
 b) Dasselbe für eine perfekte Mischung nach (1.8)
 c und d) Mischungsentropie der athermischen Mischung pro Mol Gitterpunkte nach (3.15), aufgetragen in Funktion von x_1 bzw. von φ_i

Manchmal ist es nützlich [9], anstatt (3.14) die durchschnittliche Mischungsentropie pro Mol Gitterpunkte zu verwenden. Zu diesem Zweck wird (3.13) einfach durch $\sum_i r_i n_i$ dividiert:

$$\Delta_r S \equiv \Delta S / \sum_i r_i n_i = -R \sum_i (\varphi_i / r_i) \ln \varphi_i. \quad (3.15)$$

Die beiden Funktionen (3.14) und (3.15) sind in Fig. 3 graphisch aufgetragen. Aus dieser Figur kann auch entnommen werden, dass der Informationsverlust für die Bildung einer athermischen Mischung grösser ist als für die einer perfekten Mischung.

4. Einfache Mischung. – Unter *einfachen Mischungen* wird hier eine Klasse von Mischungen verstanden, welche von GUGGENHEIM [10] allgemein als «simple mixtures» in die Thermodynamik eingeführt worden sind. Der wesentliche Unterschied von den bis jetzt beschriebenen Modell-Mischungen besteht darin, dass bei einfachen Mischungen zwischen den verschiedenen Molekeln im Quasigitter auch verschiedene Wechselwirkungsenergien vorausgesetzt werden. Die folgende Ableitung bezieht sich dabei auf eine ganz bestimmte Art solcher Mischungen.

Betrachten wir eine Mischung, bei welcher im Quasigitter zwischen je zwei verschiedenen Molekeln eine *Wechselwirkungsenergie* e_{ij} besteht. Wenn die Koordinationszahl des Gitters z beträgt, dann wird der Anteil der Wechselwirkungsenergie pro Molekel mit $e_{ij}/2 z$ gegeben. Definieren wir jetzt mit (4.1) die *Austauschenergie* q_{ij} :

$$q_{ij} = 2 z \left(e_{ij} - \frac{1}{2} e_{ij} - \frac{1}{2} e_{jj} \right). \quad (4.1)$$

Dabei bedeuten e_{ii} und e_{jj} die Wechselwirkungsenergien bei den reinen Komponenten i bzw. j . Mit anderen Worten ist q_{ij} nichts anderes als die Veränderung in der Wechselwirkungsenergie, wenn im Quasigitter ein Austausch von Molekeln stattfindet und aus den reinen Komponenten die Mischung gebildet wird. Es ist dabei offensichtlich, dass $q_{ii} = q_{jj} = 0$ gelten muss.

Wegen der Austauschenergie können die Molekeln im Quasigitter aber nicht mehr rein statistisch verteilt sein. Die bedingte Wahrscheinlichkeit $p(a_i | b_j)$, dass zwei erste Nachbar-Molekeln a und b verschiedenen Arten i und j zugehören, muss deswegen von q_{ij} abhängen. Es dürfte jedoch schwierig sein, einen expliziten Ausdruck für die erwähnte bedingte Wahrscheinlichkeit exakt aus molekularen Betrachtungen abzuleiten. Wir postulieren deswegen in erster Approximation (4.2). Auf den physikalischen Sinn dieser Approximation wird etwas später eingegangen.

$$p(a_i | b_j) = A_{ij} \exp(-w_{ij}) p(a_i). \quad (4.2)$$

w_{ij} stellt dabei den Betrag der Austauschenergie pro Molekel (4.3) dar:

$$w_{ij} = q_{ij}/2 z k T \quad (w_{ii} = w_{jj} = 0). \quad (4.3)$$

A_{ij} ist ein dimensionsloser Faktor, welcher vom Grenzwert für q_{ij} bei $z \rightarrow \infty$ abhängt und bei reinen Komponenten den Wert eins annimmt, also $A_{ii} = A_{jj} = 1$.

Die Wahrscheinlichkeit $p(a_i \cap b_j)$ für das gemeinsame Auftreten der Molekeln i und j als erste Nachbarn a und b wird wegen (4.4) und (4.2) mit (4.5) gegeben:

$$p(a_i \cap b_j) = p(a_i | b_j) p(b_j), \quad (4.4)$$

$$p(a_i \cap b_j) = p(a_i) p(b_j) A_{ij} \exp(-w_{ij}). \quad (4.5)$$

Unsere Annahme (4.2) führt also im Fall von Mischungen mit endlichem Wert der Austauschenergie zu einer Analogie mit einem chemischen Gleichgewicht. In Anlehnung an GUGGENHEIM [8] bezeichnen wir deswegen (4.5) als *quasi-chemische Approximation*.

Nach (3.11) erhält man dann für die Transinformation (4.6) bzw. für ihren Erwartungswert die sogenannte *Synentropie* (4.7) [4]:

$$I(a_i \cap b_j) = k(-w_{ij} + \ln A_{ij}), \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \langle I(a_i \cap b_j) \rangle &= k \sum_i \sum_j p(a_i \cap b_j) I(a_i \cap b_j) = \\ &= k \sum_i \sum_j p(a_i) p(b_j) A_{ij} (-w_{ij} + \ln A_{ij}) \exp(-w_{ij}). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Beschränken wir uns einfachheitshalber auf eine binäre Mischung:

$$p(a_i) = x_i, \quad p(b_j) = x_j, \quad i \text{ und } j = 1, 2, \quad w_{ij} = w, \quad A_{ij} = A. \quad (4.8)$$

Mit (4.8) erhält man demnach aus (4.7) den Ausdruck:

$$\langle I(a_i \cap b_j) \rangle = x_1 x_2 \frac{A}{T} \left(-\frac{Q}{z} + 2kT \ln A \right) \exp(-w). \quad (4.9)$$

Informationstheoretisch betrachtet bedeutet (4.9) aber nichts anderes als die durchschnittliche Informationsveränderung wegen der statistischen Abhängigkeit der Ereignisse a_i und b_j . Um nun den *totalen Informationsverlust* I_{tot} beim Bilden der Mischung zu ermitteln, brauchen wir nur dem Informationsverlust bei einer perfekten Mischung (1.8), für die es keine solche statistische Abhängigkeit gibt, die entsprechende Informationsveränderung (4.7) zuzurechnen. Wir setzen deswegen:

$$-\Delta_m G / T N_0 \equiv \langle I_{\text{tot}} \rangle = \langle I_i \rangle + \langle I(a_i \cap b_j) \rangle. \quad (4.10)$$

Im Falle einer binären Mischung erhält man dann aus (4.9) und (4.10) den Ausdruck (4.11), welcher genau der Beziehung von GUGGENHEIM [10] für eine einfache Mischung entspricht:

$$\Delta_m G = R T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + u x_1 x_2, \quad (4.11)$$

$$u = A N_0 \left(\frac{Q}{z} - 2kT \ln A \right) \exp(-w). \quad (4.12)$$

Die Mischungsentropie (4.13) und Mischungsenthalpie (4.14) sind daraus in bekannter Weise leicht zu erhalten:

$$\Delta_m S = -\partial(\Delta_m G) / \partial T = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) - x_1 x_2 \frac{du}{dT}, \quad (4.13)$$

$$\Delta_m H = \Delta_m G - T \partial(\Delta_m G) / \partial T = x_1 x_2 \left(u - T \frac{du}{dT} \right). \quad (4.14)$$

Auf eine eingehende Diskussion des Ausdruckes (4.12) wird hier nicht näher eingegangen, ausser dem Hinweis darauf, dass für $z \rightarrow \infty$ (4.15) resultiert:

$$u_\infty = -2RTA \ln A. \quad (4.15)$$

Die einfache Mischung trennt sich bekanntlich in zwei Phasen, wenn

$$\partial^2 \Delta_m G / \partial x^2 = 0 \quad \text{und} \quad \partial^3 \Delta_m G / \partial x^3 = 0 \quad (4.16)$$

gelten. Für die kritische Entmischungstemperatur T_c und den entsprechenden Molenbruch x_c erhält man dabei:

$$T_c = u_{\infty}/2R \quad x_c = 1/2. \quad (4.17)$$

Es ist nun offensichtlich, dass in einem solchen Fall wegen (4.15) auch (4.18) gelten muss:

$$A \ln A = -1. \quad (4.18)$$

Es sei noch hinzugefügt, dass das A im allgemeinen als temperaturabhängig zu betrachten ist. Im umgekehrten Falle wäre für $z \rightarrow \infty$ nämlich $A_m H = 0$, und die Abweichung von einer perfekten Mischung wäre nur im Ausdruck für $A_m S$ bemerkbar.

Anhang: Der JAYNES'sche Formalismus [1], [3]. – Vorausgesetzt (A.1) und (A.2), wird nach JAYNES die *Wahrscheinlichkeitsverteilung* p_i (A.4) durch den maximalen Wert von (A.3) gegeben:

$$\sum_i p_i = 1, \quad (A.1)$$

$$\sum_i p_i f_r(x_i) = \langle f_r \rangle \quad (r = 1, 2, \dots), \quad (A.2)$$

$$S = -K \sum_i p_i \ln p_i. \quad (A.3)$$

Zu diesem Zweck differenziert man alle drei Gleichungen nach p_i , setzt $dS = 0$, und führt bei (A.1) und (A.2) die LAGRANGE'schen Multiplikatoren $(\lambda_0 - 1)$ bzw. λ_r ein. Nach der Addition der so gewonnenen Beziehungen folgt:

$$p = \exp[-\lambda_0 - \sum_r \lambda_r f_r(x_i)]. \quad (A.4)$$

Unter Zuhilfenahme von (A.2) erhält man dann aus (A.4) die sogenannte *Zustandssumme* (A.5):

$$Z \equiv \exp[\lambda_0] = \sum_i \exp[-\sum_r \lambda_r f_r(x_i)]. \quad (A.5)$$

Für den *Erwartungswert* und die *Streuung* ergeben sich ferner (A.6) und (A.7):

$$\langle f_r \rangle = -\partial/\partial\lambda_r [\ln Z], \quad (A.6)$$

$$\text{Var}(f_r) = \partial^2/\partial\lambda_r^2 [\ln Z]. \quad (A.7)$$

Schlussendlich folgt auch für den *maximalen Entropiewert*:

$$S_{\max} = K [\ln Z - \sum_i \lambda_r \partial/\partial\lambda_r (\ln Z)]. \quad (A.8)$$

Die statistisch-thermodynamischen Analoga dieser informationstheoretischen Gleichungen ergeben sich dabei, z. B. für den Fall eines geschlossenen Systems ($E =$ Energie, $F =$ freie Energie), als:

$$\lambda_1 = 1/kT,$$

$$\langle E \rangle = kT^2 \partial/\partial T (\ln Z),$$

$$\text{Var}(E) = -k^2 T^4 \partial^2/\partial T^2 (\ln Z), \quad (A.9)$$

$$S = k [\ln Z + T \partial/\partial T (\ln Z)],$$

$$F = \langle E \rangle - TS = -k \ln Z.$$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. T. JAYNES, *Physic. Rev.* **106**, 620 (1957).
- [2] C. SHANNON & W. WEAVER, «The Mathematical Theory of Communication», University of Illinois Press, Urbana 1949.
- [3] M. TRIBUS, «Thermostatistics and Thermodynamics», D. Van Nostrand Co. Inc., New York 1961.
- [4] R. B. GALLAGER, «Information Theory», in MARGENAU & MURPHY'S: «The Mathematics of Physics and Chemistry», D. Van Nostrand Co. Inc., New York 1964, Vol. II, S. 190.
- [5] W. YOURGRAU, A. VAN DER MERWE & G. RAW, «Treatise on Irreversible and Statistical Thermophysics», The Macmillan Co., New York 1966.
- [6] D. H. EVERETT, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1803 (1964).
- [7] P. FLORY, *J. chem. Physics* **10**, 51 (1942).
- [8] E. A. GUGGENHEIM, «Mixtures», Oxford Univ. Press, London 1952.
- [9] H. TOMPA, «Polymer Solutions», Butterworths Sci. Publ., London 1956.
- [10] E. A. GUGGENHEIM, «Thermodynamics, Classical and Statistical», in FLÜGGÉ's *Handbuch der Physik*, Band III/2, Springer-Verlag, Berlin 1959.