

1

Einführung in die physikalisch-chemischen Betrachtungsweisen, Grundbegriffe und Arbeitstechniken

Das Gesamtgebiet der Physikalischen Chemie wird üblicherweise in die Sparten Chemische Thermodynamik, Statistische Thermodynamik, Transporterscheinungen, Aufbau der Materie (Quantenchemie, Spektroskopie und chemische Bindung), Reaktionskinetik und Elektrochemie gegliedert. Die Reihenfolge, in der diese Teilgebiete im Hochschulunterricht behandelt werden, ist sehr unterschiedlich; teilweise werden sie völlig von einander getrennt angeboten. Wir wollen den entgegengesetzten Weg gehen und die Physikalische Chemie als ein Ganzes betrachten.

In diesem ersten Kapitel werden wir die Betrachtungsweisen kennenlernen, die den einzelnen Teilgebieten zu Grunde liegen, die Grenzen sehen, die gerade die Betrachtungsweisen den Aussagemöglichkeiten setzen und erkennen, in wie starkem Maße jede Sparte der Physikalischen Chemie von den Erkenntnissen lebt, die in den anderen Teilgebieten gewonnen werden.

Wir werden mit einer Einführung in die chemische Thermodynamik beginnen und sehr bald feststellen, dass es uns in Anbetracht der angewandten Vorgehensweise nicht gelingen kann, thermodynamische Größen absolut zu berechnen. Die Suche nach einer Berechnungsmöglichkeit wird uns dann über die kinetische Gastheorie zur statistischen Thermodynamik führen. Die Beschäftigung mit dieser Methode wird uns zeigen, dass sie prinzipiell in der Lage ist, die gewünschten Daten zu liefern, wenn man die Energiezustände kennt, in denen ein Molekül vorliegen kann. Die Suche nach diesen Energiezuständen wird uns zwangsläufig zur Quantentheorie führen. Die Frage nach dem Einfluss der Zeit haben wir bis jetzt nicht gestellt. Wollen wir auch zeitliche Veränderungen behandeln, so kommen wir zur chemischen Kinetik, unserem fünften einführenden Abschnitt. Den Abschluss des ersten Kapitels wird eine Einführung in die Elektrochemie bilden. In diesem Abschnitt werden wir uns erstmals mit geladenen Teilchen beschäftigen.

Obwohl uns das erste Kapitel motivieren soll, die Physikalische Chemie als ein Ganzes zu sehen,

sind seine Abschnitte so angelegt, dass sie auch als selbstständige Einführung in die folgenden Kapitel Chemische Thermodynamik, Aufbau der Materie, Transporterscheinungen, Kinetik und die Beugungserscheinungen als Grundlage der Strukturbestimmung dienen. Der Elektrochemie ist kein gesondertes Kapitel gewidmet, da es sich als zweckmäßig erweisen wird, die elektrochemischen Aspekte in den Kapiteln Thermodynamik, Transporterscheinungen und Kinetik mit zu behandeln.

1.1 Einführung in die chemische Thermodynamik

In diesem ersten Abschnitt wollen wir uns mit den Methoden der thermodynamischen Betrachtungsweise vertraut machen. Wir werden versuchen, den Zustand der Materie oder Änderungen dieses Zustandes zu beschreiben.

Zunächst wird es darauf ankommen, Begriffe, Formulierungen und mathematische Methoden kennenzulernen, die in der Thermodynamik immer wieder verwendet werden. Viele dieser Begriffe, wie *Gleichgewicht* oder *Arbeit*, sind uns aus der Mechanik bekannt, andere, wie *System*, *Umgebung*, *Phase*, *Temperatur*, *Wärmemenge*, müssen wir neu einführen (Abschnitte 1.1.2 bis 1.1.9).

Wir werden erfahren, dass der Zustand einer Phase mithilfe einer *Zustandsgleichung* beschrieben werden kann, die sog. *Zustandsgrößen* miteinander verknüpft. Als Beispiel werden wir uns vornehmlich auf das *ideale Gas* beziehen (Abschnitte 1.1.10 und 1.1.11).

Die Betrachtung der Energieumsätze, mit denen eine Zustandsänderung verbunden ist, wird uns zum *Ersten Hauptsatz der Thermodynamik*, der *kalorischen Zustandsgleichung*, und zu den Zustandsgrößen *Innere Energie* U und *Enthalpie* H führen (Abschnitt 1.1.12). Wir werden die Bedeutung des *totalen Differentials* von U und H für die Berechnung

von Energieumsetzungen bei Zustandsänderungen durch Temperatur, Volumen- oder Druckänderungen oder chemische Reaktionen behandeln und die Bedeutung der *partiellen Differentialquotienten* erkennen (Abschnitte 1.1.13 bis 1.1.16).

Die Besprechung des *Carnot'schen Kreisprozesses* (Abschnitte 1.1.17 bis 1.1.18) wird die Gelegenheit bieten, auf *Reversibilität* und *Irreversibilität* einzugehen und schließlich zur Einführung der *Entropie* und zur Behandlung des *Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik* überleiten (Abschnitte 1.1.19 bis 1.1.20).

1.1.1 Zustand

Unter einem bestimmten Zustand der Materie verstehen wir in der chemischen Thermodynamik ihre augenblickliche, durch makroskopische Größen, die sog. Zustandsgrößen (z. B. Temperatur, Volumen, Druck), beschreibbare Beschaffenheit. Der strukturelle Aufbau der Materie ist für die chemische Thermodynamik uninteressant. Es spielt nicht einmal eine Rolle, ob sie kontinuierlich oder diskontinuierlich (aus individuellen Teilchen) aufgebaut ist.

1.1.2 System und Umgebung

Bei der Materie, über deren Verhalten wir etwas aussagen wollen, wird es sich im Allgemeinen nicht um das ganze Universum handeln, sondern um einen winzigen, begrenzten Teil davon. Es kann beispielsweise der Inhalt eines Becherglases, der Inhalt eines abgeschmolzenen Bombenrohres oder der Inhalt einer verschlossenen Thermosflasche sein. Wir nennen diesen, uns interessierenden Teil des Universums das *System* und alles das, was nicht zu dem System gehört, die *Umgebung*.

Die drei genannten Beispiele scheinen zunächst wahllos aus der Arbeitswelt des Chemikers herausgegriffen zu sein, doch werden wir erkennen, dass es sich um die Vertreter dreier, voneinander streng zu unterscheidender Typen von Systemen handelt.

Beim Inhalt eines Becherglases ist lediglich eine räumliche Abgrenzung gegeben. Es ist möglich, aus dem Becherglas Materie zu entnehmen und durch neue zu ersetzen. Man kann einen Bunsenbrenner darunterstellen und so Wärmeenergie zuführen oder das Becherglas mit seinem Inhalt von außen kühlen. Ein solches System, bei dem mit der Umgebung ein Materie- und Energieaustausch möglich ist, bezeichnen wir als *offenes System*.

Im Fall des abgeschmolzenen Bombenrohres können wir mit der Umgebung keinen Materieaustausch mehr vornehmen, wohl aber einen Energieaustausch,

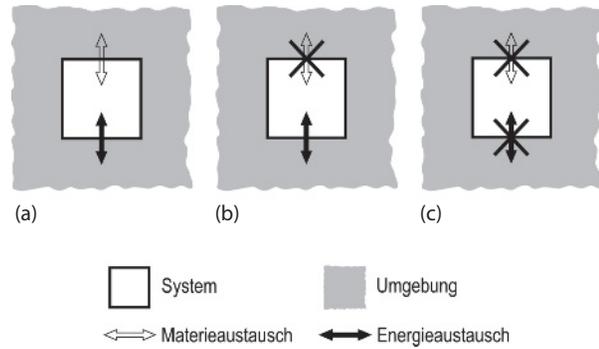


Abb. 1.1-1 (a) Offenes System, sowohl Energie- als auch Materieaustausch mit der Umgebung, (b) geschlossenes System, Energie-, aber kein Materieaustausch mit der Umgebung, (c) abgeschlossenes System, weder Energie- noch Materieaustausch mit der Umgebung.

z. B. durch Erwärmen oder Abkühlen. Ein solches System nennen wir ein *geschlossenes System*.

Kann schließlich, wie bei der allseitig verschlossenen Thermosflasche, mit der Umgebung weder Materie noch Energie ausgetauscht werden, so spricht man von einem *abgeschlossenen System*.

In Abb. 1.1-1 werden diese drei Systemtypen einander noch einmal gegenübergestellt.

1.1.3 Phase

Nachdem wir die Systeme bezüglich ihres Verhaltens gegenüber der Umgebung charakterisiert haben, wollen wir uns dem inneren Aufbau der Systeme zuwenden. Ein System kann ein- oder mehrphasig sein. Unter einer *Phase* wollen wir dabei einen Bereich verstehen, innerhalb dessen keine sprunghafte Änderung irgendeiner physikalischen Größe auftritt. An einer Phasengrenze, d. h. beim Übergang von einer Phase in die benachbarte, ändern sich dagegen die physikalischen Größen wie beispielsweise Dichte, Brechungsindex oder elektrische Leitfähigkeit sprunghaft, genauer gesagt, innerhalb einer nur wenige Moleküldurchmesser dicken Schicht. Im allgemeinen ist die Zahl der Teilchen in der Phasengrenzfläche so klein gegenüber der im Phaseninnern, dass der Einfluss der Grenzfläche auf die thermodynamischen Eigenschaften der Phase vernachlässigt werden kann. Ist das nicht der Fall, so müssen die im Abschnitt 2.7 behandelten Phänomene berücksichtigt werden.

Wir wollen einige ein- und mehrphasige Systeme betrachten. Ein System, in dem sich ausschließlich Gase befinden, kann nur einphasig sein, unabhängig davon, ob es sich um einen reinen Stoff oder um eine Mischung verschiedener Stoffe handelt. Ein System, das aus mehreren Flüssigkeiten besteht, kann einphasig sein, wenn sich die Flüssigkeiten mischen, wie z. B.

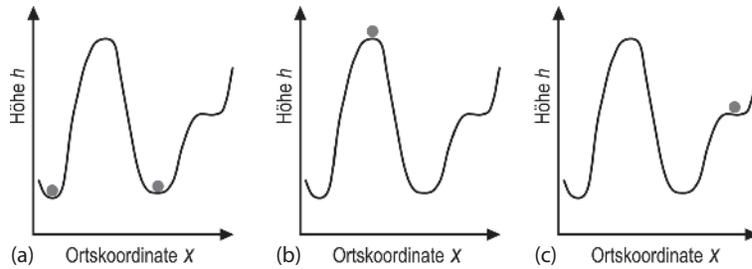


Abb. 1.1-2 (a) Stabiles Gleichgewicht, (b) labiles (instabiles) Gleichgewicht, (c) metastabiles Gleichgewicht.

Heptan und Octan, oder mehrphasig, wenn sich die Flüssigkeiten nicht vollständig mischen, wie z. B. Wasser und Diethylether. Wird ein System aus reinem Wasser und einem Salz aufgebaut, so ist das System einphasig, wenn sich das gesamte Salz löst, zweiphasig, wenn neben der Lösung noch ungelöstes Salz vorliegt. Dabei spielt es keine Rolle, wie viele Salzkristalle als Bodenkörper vorliegen, da eine Phase nicht zusammenhängend sein muss, sondern aus räumlich getrennten Bereichen bestehen kann. Setzt sich ein System aus Gas, Flüssigkeit und Festkörper zusammen, so muss es mindestens dreiphasig sein.

1.1.4 Gleichgewicht

Aus der Mechanik kennen wir die Begriffe der Stabilität, der Instabilität und der Metastabilität. In Abb. 1.1-2 sind diese Begriffe am Beispiel einer Kugel erläutert: In der Position (a) befindet sich die Kugel in der energetisch tiefsten Lage. Von selbst kann sie diese Lage nicht verlassen. Wird sie durch die Einwirkung einer Kraft aus dieser Lage entfernt, so kehrt sie nach dem Fortfall der Kraft von selbst in die Position des stabilen Gleichgewichts zurück.

Ebenso bezeichnen wir ein System als im *stabilen* Gleichgewicht befindlich, wenn es nur durch Einwirkung von außen diesen Zustand verlassen kann, aber nach dem Aufheben der Einwirkung von selbst in diesen Zustand zurückkehrt.

Die Position (b) stellt ein labiles Gleichgewicht dar. Die Kugel wird, sobald sie nur ein wenig aus ihrer Lage verrückt wird, in die Position (a), in das stabile Gleichgewicht, übergehen. Es ist unmöglich, dass sie von selbst wieder in die Ausgangsposition (b) zurückgelangt. Ebenso sprechen wir bei einem thermodynamischen System von einem *labilen* Gleichgewicht oder von Instabilität, wenn es nach Aufhebung einer möglicherweise vorliegenden Hemmung spontan, d. h. von selbst in den Zustand des stabilen Gleichgewichts übergeht.

Von Interesse ist noch die Position (c). Wird die Kugel nur wenig aus ihrer Ruhelage entfernt, so geht sie

von selbst in diese zurück. Bei einer stärkeren Auslenkung wird sie jedoch über das kleine Hindernis rollen und in die stabile Gleichgewichtslage (a) gelangen. Geht ein System nach einer nur geringfügigen Einwirkung von außen in den ursprünglichen, nach einer stärkeren Einwirkung jedoch in einen energetisch günstigeren Gleichgewichtszustand über, so nennt man den ursprünglichen Zustand einen *metastabilen* Gleichgewichtszustand.

Wir werden uns später damit zu beschäftigen haben, die Kriterien für das Vorliegen eines stabilen, metastabilen oder instabilen Gleichgewichts aufzustellen.

1.1.5 Arbeit

Wir werden sehr bald sehen, dass die Betrachtung von Energien, Energieänderungen und Energieübertragungen eine große Rolle in der Thermodynamik spielt. Von der Physik her wissen wir, dass es zwei qualitativ verschiedene Möglichkeiten gibt, Energie von einem makroskopischen Körper auf einen anderen zu übertragen, nämlich durch Leisten von Arbeit oder durch Wärmeaustausch. In diesem Abschnitt wollen wir uns mit dem Begriff der Arbeit beschäftigen, den wir bereits aus der Mechanik kennen. Dem Begriff der Wärme wenden wir uns im Abschnitt 1.1.7 zu.

Die Arbeit W ist gegeben durch das skalare Produkt aus den Vektoren Kraft \vec{F} und Weg \vec{s} . Für den Fall, dass die Richtungen von Kraft und Weg zusammenfallen, gilt

$$dW = F \cdot ds \quad (1.1-1)$$

$$W = \int_{s_1}^{s_2} F \cdot ds \quad (1.1-2)$$

Die Arbeit ist also die Fläche unter der Kurve $F(s)$ zwischen den Abszissenwerten s_1 und s_2 (Abb. 1.1-3).

Die Kraft F kann in verschiedener Weise ausgedrückt werden. Beim Heben einer Masse m von der Höhe h_1 auf die Höhe h_2 leisten wir die *Hubarbeit*

(Abb. 1.1-3b) gegen die Gewichtskraft $m \cdot g$. F ist die der Gewichtskraft entgegengerichtete Kraft:

$$W_{\text{Hub}} = \int_{h_1}^{h_2} F \cdot dh = \int_{h_1}^{h_2} mg \cdot dh = mg(h_2 - h_1) \quad (1.1-3)$$

Beim Beschleunigen einer Masse m von der Geschwindigkeit $v = 0$ auf die Geschwindigkeit v_1 leisten wir *Beschleunigungsarbeit* (Abb. 1.1-3c). Die Kraft F berechnen wir nach dem Newton'schen Kraftgesetz:

$$\begin{aligned} W_{\text{Beschl}} &= \int_{s=0}^{s_1} F \cdot ds = \int_{s=0}^{s_1} ma \cdot ds = \int_{t=0}^{t_1} m \cdot \frac{dv}{dt} \cdot v \cdot dt \\ &= \int_{v=0}^{v_1} mv \cdot dv = \frac{1}{2}mv_1^2 \end{aligned} \quad (1.1-4)$$

Für uns sind von besonderem Interesse Arbeiten, die ein thermodynamisches System leisten kann oder die an einem solchen System geleistet werden können. Das System bestehe aus einem Gas, das sich in einem Zylinder befindet, der mit einem reibungslos beweglichen Stempel versehen ist. Bei der Expansion leistet das Gas eine Arbeit gegen die von außen wirkende Kraft F , die gegeben ist durch das Gewicht G , welches sich zusammensetzt aus dem Gewicht des Stempels, dem Gewicht der aufgelegten Gewichtsstücke und dem Gewicht der über dem Stempel stehenden Luftsäule (Abb. 1.1-4). Wir fragen nun nach der Arbeit, die das System leistet, wenn es sich gegen die Kraft F unter Vergrößerung seines Volumens von V_1 auf V_2 ausdehnt und dabei den Stempel von der Position s_1 in die Position s_2 hebt. Bei der Berechnung dieser *Volumenarbeit* W_{Vol} müssen wir beachten, dass Kraft und Weg einander entgegengesetzt gerichtet sind, also schreiben wir

$$W_{\text{Vol}} = - \int_{s_1}^{s_2} F \cdot ds \quad (1.1-5)$$

Ersetzen wir die Kraft F durch den von außen auf die Fläche A des Stempels wirkenden Druck p gemäß

$$p = \frac{F}{A} \quad (1.1-6)$$

und die Strecke s durch die Volumenänderung $dV = A \cdot ds$, so ist

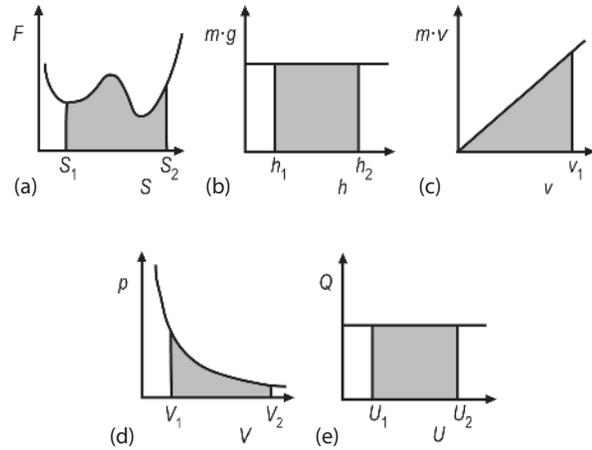


Abb. 1.1-3 Graphische Darstellung der geleisteten Arbeit (a) allgemein, (b) Hubarbeit, (c) Beschleunigungsarbeit, (d) Volumenarbeit (für den reversiblen, isothermen Fall), (e) elektrische Arbeit.

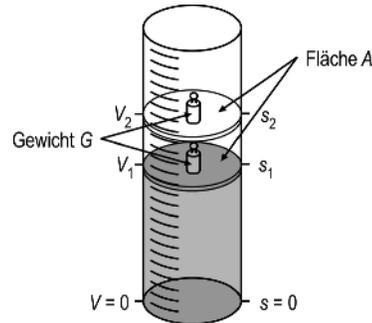


Abb. 1.1-4 Zur Ableitung der Volumenarbeit.

$$W_{\text{Vol}} = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot A \cdot \frac{dV}{A} = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV \quad (1.1-7)$$

Prinzipiell rechnen wir alle Energiebeträge, die in das System hineingesteckt werden, positiv, alle Energiebeträge, die das System abgibt, negativ, so, wie es sich aus Gl. (1.1-5) durch das Minuszeichen automatisch ergibt.

Das System könnte auch an Stelle einer Volumenarbeit *elektrische Arbeit* leisten, beispielsweise, wenn das System eine galvanische Zelle ist. Die Kraft F ist dann durch das Produkt aus der Ladung Q und der Feldstärke E gegeben:

$$F = Q \cdot E \quad (1.1-8)$$

wobei die Feldstärke wiederum aus dem Spannungsabfall dU längs des Weges ds zu berechnen ist. Es gilt also

$$W_{\text{elektr}} = - \int_{s_1}^{s_2} QE \, ds = - \int_{U_1}^{U_2} Q \frac{dU}{ds} \, ds = -Q(U_2 - U_1) \quad (1.1-9)$$

Abbildung 1.1-3d veranschaulicht die Volumenarbeit (für den Fall einer isothermen und reversiblen Expansion eines idealen Gases, wie wir sie ausführlich in Abschnitt 1.1.7 behandeln werden), Abb. 1.1-3e die elektrische Arbeit.

1.1.6 Temperatur – Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Die Erfahrung zeigt uns, dass nicht alle Größen, die den Zustand eines thermodynamischen Systems beschreiben, bereits in der klassischen Mechanik verwendet werden.

Nehmen wir zwei identische Systeme, z. B. zwei Bechergläser, die mit der gleichen Menge Wasser gefüllt sind, und stellen eins davon auf eine eingeschaltete Heizplatte, während das andere auf dem Labortisch stehen bleibt, so werden wir nach kurzer Zeit feststellen, dass sich die Zustände der Systeme unterscheiden. Wir brauchen die beiden Bechergläser nur anzufassen: Das auf dem Labortisch verbliebene erscheint uns kalt im Vergleich zu dem auf der Kochplatte stehenden. Hätten wir das eine Glas jedoch nicht auf eine Kochplatte, sondern in einen Kühlschrank gestellt, so wäre das auf dem Labortisch verbliebene Glas von uns als warm im Vergleich zu dem im Kühlschrank befindlichen empfunden worden.

Wir haben damit eine neue Eigenschaft unseres Systems entdeckt, die wir bislang jedoch nur durch eine subjektive Empfindung charakterisiert haben. Dabei haben wir erkannt, dass ein und dasselbe System, das seinen Zustand nicht geändert hat, von uns einmal als kalt, das andere Mal als warm bezeichnet wurde. Wir suchen nun nach einer eindeutigen Definition für diese Eigenschaft. Dazu wollen wir einen Versuch durchführen, der in Abb. 1.1-5 skizziert ist.

Wir nehmen zwei Systeme, A und B, von denen sich jedes in einem Gleichgewichtszustand befindet. Wir erkennen das daran, dass sich die Zustände der Systeme mit der Zeit nicht ändern. Das System A könnte beispielsweise ein mit einer bestimmten Wassermenge gefülltes Dewar-Gefäß, das System B ein in einem thermostatisierten Ofen lagerndes Metallstück sein. Wenn wir nun beide Systeme zu einem neuen Gesamtsystem A + B vereinigen, indem wir das Metall in das Wasser fallen lassen, so laufen in beiden Teilsystemen messbare Prozesse, z. B. Volumenänderungen,

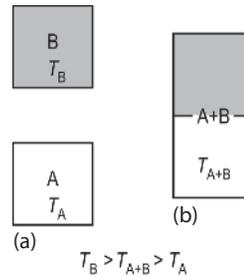


Abb. 1.1-5 Zur Definition der Temperatur. Die Systeme A und B (a) vor der Vereinigung, (b) nach der Vereinigung.

ab, bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Wir sagen, das Gesamtsystem befindet sich nun im *thermischen Gleichgewicht*.

Hätten wir bei der Vereinigung unserer Systeme A und B zum Gesamtsystem A + B keinerlei Veränderungen in den Teilsystemen feststellen können, dann wären die beiden Systeme bereits vor der Vereinigung miteinander im thermischen Gleichgewicht gewesen. Auf den ersten Blick mag uns diese Feststellung trivial vorkommen. Tatsächlich ist sie aber von so großer Bedeutung, dass man sie als Nullten Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet; denn durch sie wird eine der wichtigsten Größen der Thermodynamik, die Temperatur, eingeführt.

Der Nullte Hauptsatz der Thermodynamik lautet: Alle Systeme, die sich mit einem gegebenen System im thermischen Gleichgewicht befinden, stehen auch untereinander im thermischen Gleichgewicht. Diese Systeme haben eine gemeinsame Eigenschaft, sie haben dieselbe *Temperatur*.

Damit wir die Temperatur als eine Größe zur Beschreibung des Zustandes eines Systems verwenden können, benötigen wir zweierlei: ein geeignetes Messverfahren und die Definition von Fixpunkten. Wir wissen aus der Erfahrung, dass sich die Körper im Allgemeinen mit der Erwärmung ausdehnen. Wir definieren die Temperatur θ nun so, dass ein linearer Zusammenhang zwischen ihr und einer Messgröße x , z. B. dem Volumen, aber auch dem Druck, dem elektrischen Widerstand oder vielen anderen Größen, besteht:

$$\theta(x) = ax + b \quad (1.1-10)$$

Um eine – zunächst empirische – Temperaturskala festzulegen, setzen wir willkürlich zwei Fixpunkte fest: den Schmelzpunkt ($\theta = 0^\circ\text{C}$) und den Siedepunkt ($\theta = 100^\circ\text{C}$) des Wassers unter einem Druck von 1.013 bar

(Celsius-Skala). Wir erhalten also

$$\begin{aligned} 0^\circ\text{C} &= ax_0 + b \\ 100^\circ\text{C} &= ax_{100} + b \end{aligned}$$

Daraus ergeben sich die Konstanten a und b zu

$$a = \frac{100^\circ\text{C}}{x_{100} - x_0} \quad \text{und} \quad b = \frac{-100^\circ\text{C} \cdot x_0}{x_{100} - x_0} \quad (1.1-11)$$

Die sog. *Celsius-Temperatur* θ lässt sich dann messen als

$$\theta(x) = 100^\circ\text{C} \cdot \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} \quad (1.1-12)$$

wenn x die Messgröße bei der Temperatur θ , x_0 und x_{100} diejenigen beim Schmelz- bzw. Siedepunkt des Wassers unter einem Druck von 1.013 bar sind.

Oft verwendet man als Messgröße ein Volumen (z. B. im Quecksilberthermometer). Besonders exakte Ergebnisse erhält man jedoch, wenn man als Messgröße den Druck eines in einem bestimmten Volumen abgeschlossenen Gases benutzt. Damit die Linearität zwischen θ und p gewahrt bleibt, muss man sehr niedrige Drücke anwenden:

$$\frac{\theta}{^\circ\text{C}} = \lim_{p_0 \rightarrow 0} 100 \cdot \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0}, \quad \text{wenn } V = \text{const.} \quad (1.1-13)$$

Dabei stellt man fest, dass unabhängig von der Art des Gases

$$\lim_{p_0 \rightarrow 0} 100 \cdot \frac{p_0}{p_{100} - p_0} = 273.15 \pm 0.01 \quad (1.1-14)$$

gilt. Man kann Gl. (1.1-13) also auch in der Form

$$\frac{\theta}{^\circ\text{C}} = \lim_{p_0 \rightarrow 0} 100 \cdot \frac{p}{p_{100} - p_0} - 273.15 \quad (V = \text{const.}) \quad (1.1-15)$$

schreiben. Die in Celsius-Graden ausgedrückte Temperatur erscheint also als Differenz zweier Terme, von denen der letztere dem Eispunkt des Wassers zukommt. Führen wir gemäß

$$\frac{\theta}{^\circ\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273.15 \quad (1.1-16)$$

eine neue Temperaturskala ein, so gilt für diese

thermodynamische Temperatur

$$T = \lim_{p_0 \rightarrow 0} 100 \cdot \frac{p}{p_{100} - p_0} \text{ K}, \quad \text{wenn } V = \text{const.} \quad (1.1-17)$$

Für beide Temperaturskalen, d. h. für θ und T , beträgt nach Gl. (1.1-15) bzw. (1.1-17) der Unterschied zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Wassers 100 Einheiten. Als solche verwenden wir bei der Celsius-Temperatur die Celsius-Grade ($^\circ\text{C}$), bei der *thermodynamischen* oder *absoluten Temperatur Kelvin* (K).

Die theoretische Begründung für die Einführung der thermodynamischen Temperatur, die wir im Allgemeinen verwenden werden, können wir erst später behandeln.

1.1.7 Wärmeaustausch und Wärmekapazität

Nach der Einführung der Temperatur wollen wir uns nun der Besprechung der zweiten in Abschnitt 1.1.5 angesprochenen Möglichkeit zur Energieübertragung, dem Wärmeaustausch, zuwenden.

Wir haben beobachtet, dass bei der Vereinigung der Systeme A (Dewar-Gefäß mit Wasser) und B (heißes Metallstück) eine Zustandsänderung in diesen Systemen eintrat, die sich beim System A in einem Anstieg der Temperatur äußerte. Dieselbe Zustandsänderung können wir aber auch erreichen, wenn wir – dem historischen Versuch von Joule folgend – dem Wasser durch einen Rührer mechanische Arbeit zuführen. Wir müssen daraus folgern, dass auch im ersteren Fall Energie, allerdings in einer von der mechanischen Energie unterscheidbaren Form, auf das System A übergegangen ist. Wir bezeichnen diese Form der Energie als *Wärme*, den Vorgang als *Wärmeaustausch*.

Wir wollen die Verhältnisse quantitativ erfassen: Ein System A habe die Masse m_A und die Temperatur T_A . Ein zweites System B habe die Masse m_B und die Temperatur T_B , die höher als T_A sein möge. Beim Zusammenfügen der Systeme stellt sich (vgl. Abb. 1.1-5) eine Temperatur T_{A+B} ein, für die gilt

$$T_A < T_{A+B} < T_B.$$

Wenn bei diesem Vorgang eine gewisse Wärmemenge Q von B nach A übergeht, dann müssen die Systeme offenbar auch vorher schon Energie in Form von Wärme besessen haben. Beachten wir nun noch den uns aus der Physik bekannten *Energieerhaltungssatz* (vgl. auch Abschnitt 1.1.12), nach dem die gesamte, in einem abgeschlossenen System enthaltene Energie unverändert bleibt, unabhängig von den im System ablaufenden Prozessen, so können wir folgendes aussagen: Die Systeme A und B bilden zusammen ein abgeschlossenes System, denn wir haben nur eine Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen, nicht aber mit der Umgebung zugelassen. Infolgedessen muss die übergehende Wärmemenge Q gleich der Änderung irgendeiner Energiefunktion der Systeme A und B sein,

die eintritt, wenn sich die Systeme von T_A auf T_{A+B} erwärmen bzw. von T_B auf T_{A+B} abkühlen. Wir wollen diese Energiefunktion, die wir später genauer besprechen werden, mit H symbolisieren:

$$Q = H_{A(T_{A+B})} - H_{A(T_A)} = -[H_{B(T_{A+B})} - H_{B(T_B)}] \quad (1.1-18)$$

Die zum Erwärmen eines Systems erforderliche Wärmemenge erweist sich als der Temperaturdifferenz und der Stoffmenge n des Systems proportional:

$$Q = C(T_2 - T_1) = c \cdot n(T_2 - T_1) \quad (1.1-19)$$

Wir nennen den Proportionalitätsfaktor C *Wärmekapazität*, die durch die Stoffmenge n dividierte Wärmekapazität c die *molare Wärmekapazität*.

Aus Gl. (1.1-18) und Gl. (1.1-19) ergibt sich dann für eine Temperaturänderung zwischen den Temperaturen T_1 und T_2

$$c = \frac{1}{n} \cdot \frac{H_{T_2} - H_{T_1}}{T_2 - T_1} \quad (1.1-20)$$

Da, wie wir später erfahren werden, die molare Wärmekapazität temperaturabhängig ist, müssen wir bei ihrer Ermittlung die Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ klein genug wählen. Wir formulieren deshalb richtiger

$$c = \frac{1}{n} \cdot \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dH}{dT} \quad (1.1-21)$$

1.1.8 Isotherme und adiabatische Prozesse

Bei der Untersuchung der Einstellung des thermischen Gleichgewichts machen wir die Erfahrung, dass sich dieses Gleichgewicht bisweilen sehr schnell, bisweilen aber auch sehr langsam einstellt. Die Geschwindigkeit ist davon abhängig, wie die Wände beschaffen sind, in die das System eingeschlossen ist. Durch manche Wände (z. B. Metallwände) erfolgt der Temperatureausgleich sehr schnell, durch andere (z. B. Dewar-Gefäß) sehr langsam. Erstere bezeichnen wir als *diathermische*, letztere als *adiabatische* Wände.

Sind wir daran interessiert, Prozesse bei konstanter Temperatur (*isotherm*) ablaufen zu lassen, so bringen wir das System in einen hinreichend großen Thermostaten, nachdem wir es in diathermische Wände eingeschlossen haben, um einen schnellen Temperatureausgleich mit der Umgebung zu gewährleisten. Adiabatische Wände verhindern den Temperatureausgleich mit der Umgebung, in ihnen ablaufende Prozesse heißen *adiabatische Prozesse*.

1.1.9 Intensive und extensive Größen

Bei näherer Betrachtung der Größen, mit denen wir den Zustand eines Systems beschreiben können, stellen wir fest, dass sie sich in zwei Gruppen einteilen lassen. Die eine Gruppe bezeichnet Eigenschaften, die von der Masse des Systems unabhängig sind. Man nennt sie *intensive* Größen; dazu gehören beispielsweise Temperatur oder Druck. Die andere Gruppe enthält die *extensiven* Größen. Sie sind von der Masse des Systems abhängig, wie z. B. das Volumen oder die Stoffmenge. Wir erkennen dies sofort bei der Vereinigung zweier miteinander im thermischen Gleichgewicht befindlicher, identischer Systeme zu einem Gesamtsystem. Das Gesamtsystem zeigt dieselbe Temperatur und denselben Druck wie die beiden einzelnen Systeme, aber das doppelte Volumen und die doppelte Stoffmenge.

Intensive Eigenschaften werden durch kleine Buchstabensymbole, extensive durch große Buchstabensymbole angegeben. Eine Ausnahme bilden die thermodynamische Temperatur T und die Masse m .

Dividiert man eine extensive Größe durch die Masse m , so erhält man eine *spezifische* Größe. So ist das spezifische Volumen

$$v = \frac{V}{m} \quad (1.1-22)$$

Da spezifische Größen von der Masse unabhängig sind, werden sie wie die intensiven durch kleine Buchstaben symbolisiert.

Häufiger als die spezifischen Größen werden in der Chemie die *molaren Größen* verwendet, weil sich letztere auf gleiche Teilchenzahlen beziehen. Das ist beim Vergleich der Eigenschaften unterschiedlicher Stoffe und bei der Behandlung chemischer Reaktionen von großem Vorteil.

Man erhält die molaren Größen, indem man die extensiven Größen durch die Stoffmenge n dividiert. Zur Charakterisierung verwendet man den Index m :

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (1.1-23)$$

Wenn keine Verwechslungen möglich sind, kann man nach den IUPAC-Vorschriften den Index fortlassen oder auch wie bei den spezifischen Größen ein kleines Buchstabensymbol verwenden. Von der letzteren Möglichkeit werden wir allgemein Gebrauch machen.

Wir können demnach für die molare Wärmekapazität Gl. (1.1-21), auch schreiben

$$c = \frac{1}{n} \cdot \frac{dH}{dT} = \frac{d\left(\frac{H}{n}\right)}{dT} = \frac{dh}{dT} \quad (1.1-24)$$

Wie die Erfahrung lehrt, sind alle intensiven Größen einer aus einem reinen Stoff bestehenden Phase eindeutig bestimmt, wenn zwei der intensiven Größen festgelegt sind.

Besteht das System beispielsweise aus einer reinen Flüssigkeit und sind als intensive Größen Viskosität und Brechungsindex bekannt, so sind damit im Allgemeinen gleichzeitig z. B. Temperatur, Druck und Dichte gegeben. Zu den wenigen Fällen, in denen diese eindeutige Zuordnung nicht gilt, zählt die Dichte des Wassers, die in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum durchläuft.

Prinzipiell hat keine der intensiven Größen einen Vorrang vor der anderen, dennoch ist es zweckmäßig, den Betrachtungen leicht messbare Größen als unabhängige Variable zugrunde zu legen.

Oft verwendet man den Druck und die Temperatur als unabhängige Variable. Dann ist z. B. das molare Volumen eine eindeutige Funktion von p und T . Da diese Größen den Zustand des Systems beschreiben, nennt man sie *Zustandsgrößen* und die Gleichung, die eine Beziehung zwischen den drei Variablen herstellt, die *Zustandsfunktion*.

Da das Arbeiten mit Zustandsfunktionen eine der häufigsten Aufgaben in der Thermodynamik ist, soll das Verfahren an einem einfachen Beispiel, der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases, erläutert werden.

1.1.10 Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases

Nach dem bisher Gesagten ist das Volumen einer reinen, homogenen Phase – gleichgültig, welchen Aggregatzustandes – eine eindeutige Funktion von Druck, Temperatur und Stoffmenge. V ist also eine Funktion von drei Variablen:

$$V = f(p, T, n) \quad (1.1-25)$$

nennt man *thermische Zustandsgleichung*.

Sie lässt sich nicht dreidimensional darstellen. Betrachtet man jedoch das molare Volumen

$$v = f(p, T) \quad (1.1-26)$$

so reduziert sich die Zahl der unabhängigen Variablen auf zwei; Gl. (1.1-26) stellt in einem p, v, T -Diagramm eine Fläche, die *Zustandsfläche*, dar. Um die Form dieser Fläche näher zu erfassen, ist es zweckmäßig, zunächst eine der beiden unabhängigen Variablen als Parameter festzuhalten und die Funktionen

$$v = f(p) \quad \text{bei} \quad T = \text{const.} \quad (1.1-27)$$

und

$$v = f(T) \quad \text{bei} \quad p = \text{const.} \quad (1.1-28)$$

d. h. die *Isothermen* ($T = \text{const.}$) und die *Isobaren* ($p = \text{const.}$) zu betrachten. Genauso gut kann man natürlich auch das molare Volumen konstanthalten (*Isocho-re*) und den Zusammenhang zwischen p und T studieren

$$p = f(T) \quad \text{bei} \quad v = \text{const.} \quad (1.1-29)$$

Dies soll zunächst an einem sehr einfachen Beispiel, dem idealen (keinerlei Wechselwirkungen unterworfenen) Gas, geschehen und dann mathematisch exakt und allgemeingültig erfasst werden.

Abbildung 1.1-6 zeigt die Zustandsfläche des idealen Gases, d. h. den Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen p, v, T . Waagrecht liegt die p, T -Ebene, senkrecht dazu steht die v -Achse. Wählen wir für die unabhängigen Variablen p und T bestimmte Werte, d. h. einen bestimmten Punkt in der p, T -Ebene, und errichten darauf das Lot, so gibt uns der Durchstoßpunkt des Lotes durch die Zustandsfläche den zum gewählten p und T gehörenden Wert von v . Betrachten wir eine Ebene parallel zur p, v -Ebene, so haben alle Punkte auf dieser Ebene gleiches T , die Schnittkurve dieser Ebene mit der Zustandsfläche ist also eine Isotherme [Gl. (1.1-27)]. Die Isothermen sind in Abb. 1.1-6 ausgezogen. Die Schnittkurven der zur v, T -Ebene parallelen Ebenen mit der Zustandsfläche müssen konstantes p aufweisen, sind also Isobaren [Gl. (1.1-28)]. Sie sind in Abb. 1.1-6 punktiert dargestellt. Die Schnittkurven der zur p, T -Ebene parallelen Ebenen mit der Zustandsfläche sind entsprechend die in Abb. 1.1-6 gestrichelt eingezeichneten Isochoren [Gl. (1.1-29)].

Zu jedem Wertepaar p, T gehört nur ein Wert von v , d. h. v ist eindeutig bestimmt, also eine Zustandsfunktion, wie es Gl. (1.1-26) ausdrückt. Ändern wir den Zustand des Systems, indem wir andere Werte der Zustandsgrößen p und T vorgeben, so ändert sich auch der Wert der Zustandsgröße v . Dabei ist es wegen der eindeutigen Zuordnung von p, T und v gleichgültig, wie diese Zustandsänderung geschieht, ob erst p , dann T , oder erst T , dann p , oder ob beide gleichzeitig verändert werden.

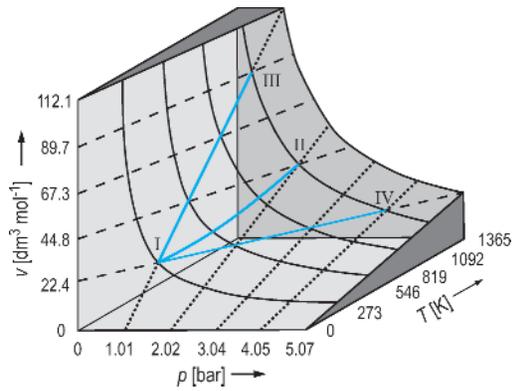


Abb. 1.1-6 Zustandsfläche des idealen Gases.
 Isobaren (vgl. Abb. 1.1-7a)
 - - - Isochoren (vgl. Abb. 1.1-7b)
 ——— Isothermen (vgl. Abb. 1.1-8).

Die Änderung einer Zustandsgröße ist *unabhängig vom Weg* (I→III→II, I→IV→II oder I→II in Abb. 1.1-6, auf dem die Zustandsänderung erfolgt).

Deshalb wollen wir zunächst die Isobaren, Isochoren und Isothermen des idealen Gases betrachten und dann durch ihre Verknüpfung das *ideale Gasgesetz* gewinnen.

1802 fand Gay-Lussac, dass bei genügend verdünnten Gasen eine lineare Beziehung zwischen dem Volumen und der Celsius-Temperatur besteht, sofern der Druck konstant gehalten wird.

1. Gay-Lussac'sches Gesetz:

$$v = v_0(1 + \alpha' \theta) \quad \text{bei } p = \text{const.} \quad (1.1-30)$$

In Abb. 1.1-7 a ist das für drei verschiedene Drücke dargestellt. Differenziert man Gl. (1.1-30) nach der Celsius-Temperatur, so erhält man

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = v_0 \cdot \alpha' \quad (1.1-31)$$

Die Größe

$$\alpha' = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \quad (1.1-32)$$

gibt den auf das molare Volumen bei $\theta = 0^\circ\text{C}$ bezogenen Quotienten aus der durch eine Temperaturänderung bewirkten Änderung des molaren Volumens und der Temperaturänderung an. Man bezeichnet diese Größe, die der Steigung der Geraden in Abb. 1.1-7 a proportional ist, als den *auf v_0 bezogenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten*. Er beträgt für ideale Gase, unabhängig von der Temperatur, $1/(273.15^\circ\text{C})$. Setzt

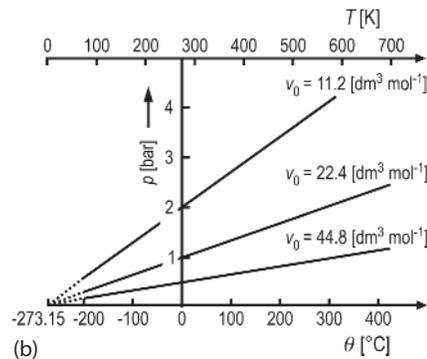
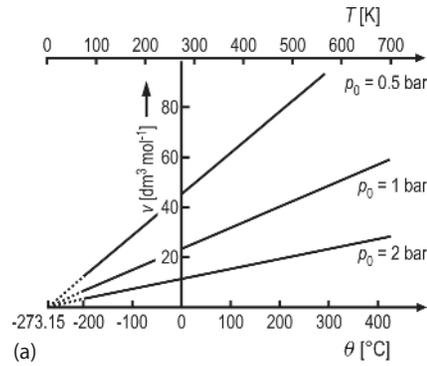


Abb. 1.1-7 (a) Isobaren des idealen Gases, (b) Isochoren des idealen Gases.

man diesen Wert in Gl. (1.1-30) ein, so ergibt sich

$$v = v_0 \left(1 + \frac{\theta}{273.15^\circ\text{C}}\right) \quad (1.1-33)$$

$$v = v_0 \cdot \frac{1}{273.15^\circ\text{C}} (273.15^\circ\text{C} + \theta) \quad (1.1-34)$$

und mit Gl. (1.1-16)

$$v = \frac{v_0}{273.15\text{K}} T \quad (1.1-35)$$

Während zwischen v und θ eine lineare Beziehung besteht, herrscht Proportionalität zwischen v und T (vgl. auch Abb. 1.1-7a).

Für die *Isochore* findet man experimentell ganz entsprechend

$$p = p_0(1 + \beta' \theta) \quad \text{bei } v = \text{const.} \quad (1.1-36)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v = p_0 \beta' \quad (1.1-37)$$

$$\beta' = \frac{1}{p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v \quad (1.1-38)$$

Für β' findet man experimentell bei den idealen Gasen ebenfalls einen Wert von $1/(273.15^\circ\text{C})$, so dass aus

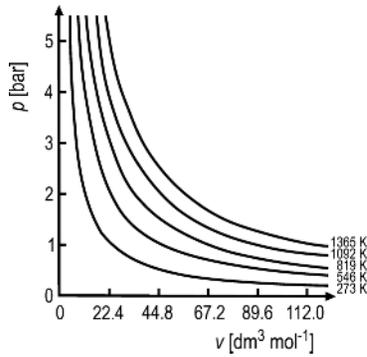


Abb. 1.1-8 Isothermen des idealen Gases.

Gl. (1.1-36) und (1.1-16)

$$p = \frac{p_0}{273.15 \text{ K}} T \quad (1.1-39)$$

also eine Proportionalität zwischen p und T folgt, wie schon in Abschnitt 1.1.6 in Gl. (1.1-17) festgestellt wurde. Die Verhältnisse werden in Abb. 1.1-7b deutlich, in der drei Isochoren wiedergegeben sind.

Den Zusammenhang zwischen dem Volumen und dem Druck bei konstanter Temperatur untersuchten unabhängig voneinander Boyle und Mariotte (1664 bzw. 1676). Sie fanden das nach ihnen benannte

Boyle-Mariotte'sche Gesetz,

$$v = \text{const} \cdot \frac{1}{p} \quad \text{bei } T = \text{const.} \quad (1.1-40)$$

Gleichbedeutend damit ist

$$pv = \text{const.} \quad (1.1-41)$$

$$d(pv)_T = 0 \quad (1.1-42)$$

$$p dv + v dp = 0 \quad (1.1-43)$$

$$\frac{dv}{v} = -\frac{dp}{p} \quad (1.1-44)$$

Man erkennt daraus ein wichtiges Charakteristikum der in Abb. 1.1-8 dargestellten *Isothermen*: Eine bestimmte relative Änderung des Volumens ruft eine gleich große relative Änderung des Druckes (mit entgegengesetztem Vorzeichen) hervor.

Unsere nächste Aufgabe soll darin bestehen, aus den Isothermen, Isobaren und Isochoren die vollständige Zustandsgleichung zu entwickeln. Graphisch ist das bereits in Abb. 1.1-6 geschehen. Anstatt unmittelbar unter gleichzeitiger Änderung von Druck, Temperatur und Volumen von einem Zustand I in einen Zustand II zu gelangen, können wir zunächst isobar von I nach III gehen und dann von III isotherm nach II

(vgl. Abb. 1.1-6): Der Ausgangspunkt sei v_0 bei $p_0 = 1.013 \text{ bar}$ und $T_0 = 273.15 \text{ K}$. Zunächst führen wir eine isobare Zustandsänderung durch und kommen zum Zustand III, gegeben durch v', p_0, T :

$$v' = \frac{v_0}{T_0} \cdot T \quad (1.1-45)$$

Dann folgt die isotherme Zustandsänderung nach p, v, T :

$$p_0 v' = pv \quad (1.1-46)$$

Eliminiert man v' aus Gl. (1.1-45) und Gl. (1.1-46), so ergibt sich

$$pv = \frac{v_0}{T_0} p_0 \cdot T \quad (1.1-47)$$

Da sich das molare Volumen v_0 bei $p_0 = 1.013 \text{ bar}$ und $T_0 = 273.15 \text{ K}$ für alle sich ideal verhaltenden Gase experimentell zu 22.42 dm^3 ergibt, lassen sich diese drei Größen zu einer sog.

allgemeinen Gaskonstanten

$$R = 8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

zusammenfassen. Aus Gl. (1.1-47) folgt dann das

ideale Gasgesetz (die Zustandsgleichung des idealen Gases)

$$pv = RT \quad (1.1-48)$$

bzw.

$$pV = nRT \quad (1.1-49)$$

Mit dem idealen Gasgesetz haben wir die gesuchte Beziehung zwischen den Zustandsgrößen p, v und T bzw. p, V, T und n gefunden.

Bei der Herleitung des idealen Gasgesetzes haben wir davon Gebrauch gemacht, dass das Volumen eine Zustandsfunktion ist, seine Änderung deshalb nicht von dem Weg abhängt, auf dem diese erfolgte. Mathematisch bedeutet dies, dass wir die Änderung einer Zustandsgröße als *totales Differential* schreiben können. Wegen der grundlegenden Bedeutung dieser Aussage wollen wir uns näher damit beschäftigen. In Abb. 1.1-9 stellt die graue Fläche einen Teil einer Fläche $z = f(x, y)$ dar, der dadurch entstanden ist, dass diese Fläche zweimal mit Ebenen geschnitten wurde, die parallel zur y, z -Ebene liegen (beim Abstand x entstand die Schnittlinie AD, bei $x + \Delta x$ die Schnittlinie BC) und zweimal mit Ebenen, die parallel zur x, z -Ebene liegen (beim Abstand y entstand die Schnittlinie AB, bei $y + \Delta y$ die Schnittlinie DC).

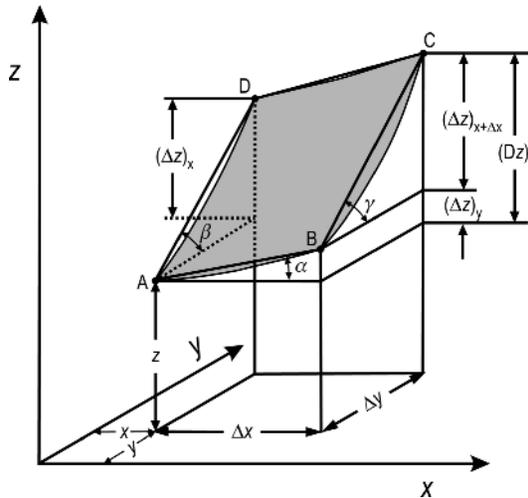


Abb. 1.1-9 Zur Ableitung des totalen Differentials.

Wir wollen nun danach fragen, um welchen Betrag dz sich die Funktion $z = f(x, y)$ ändert, wenn sich die beiden unabhängigen Variablen x und y um kleine Beträge dx und dy ändern. Wir betrachten zunächst eine endliche Änderung Δz , die wir beim Übergang vom Punkt A zum Punkt C feststellen. Zweckmäßigerweise halten wir zunächst die y -Koordinate fest und gelangen vom Punkt A zum Punkt B. Der Höhenzuwachs $(\Delta z)_y$ ergibt sich einfach als $\Delta x \cdot \tan \alpha$. Nun gehen wir bei festgehaltener x -Koordinate ($x + \Delta x$) zum Punkt C und stellen einen weiteren Höhenzuwachs $(\Delta z)_{x+\Delta x}$ fest, der sich als $\Delta y \cdot \tan \gamma$ ergibt. Es gilt also für den gesamten Höhenzuwachs

$$\begin{aligned} \Delta z &= \tan \alpha \cdot \Delta x + \tan \gamma \cdot \Delta y \\ &= \left(\frac{\Delta z}{\Delta x} \right)_y \Delta x + \left(\frac{\Delta z}{\Delta y} \right)_{x+\Delta x} \Delta y \end{aligned} \quad (1.1-50)$$

Lassen wir jetzt die Punkte A bis D nahe aneinander herankommen, betrachten also nicht mehr endliche, sondern differentielle Änderungen dx und dy , dann werden die Sekanten \overline{AB} und \overline{BC} mit den Tangenten an die Fläche $z = f(x, y)$ im Punkt A in x - bzw. y -Richtung identisch. Insbesondere wird dann auch der Winkel γ gleich dem Winkel β . Gleichung (1.1-50) geht dann über in

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (1.1-51)$$

Die Differentialquotienten $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$ und $\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$ schreiben wir mit rundem ∂ und nennen sie *partielle Differentialquotienten*. Damit drücken wir aus, dass bei der Differentiation der von zwei Variablen abhängigen Größe jeweils die als Index aufgeführte Variable

festgehalten wurde, dass es sich also um die Tangentensteigungen in der durch den Nenner angegebenen Richtung handelt.

Gleichung (1.1-51) nennt man ein *totales Differential*. Aus der Herleitung ergibt sich unmittelbar, dass wir dz nur dann als totales Differential schreiben können, wenn z eine eindeutige Funktion von x und y ist, d. h. wenn die Änderung von z unabhängig vom Weg ist, auf dem wir sie erreichen. Dann sind auch die partiellen Differentialquotienten stetige Funktionen von x und y , und es existiert in dem betrachteten Punkt eine Tangentialebene an die Fläche.

In ganz entsprechender Weise, wie wir es hier für eine Funktion von zwei Veränderlichen durchgeführt haben, kann man auch die totalen Differentiale von Funktionen mehrerer Veränderlicher ausdrücken, z. B. ergibt sich für $u = f(x, y, z)$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{x,y} dz \quad (1.1-52)$$

Aus Gl. (1.1-51) können wir noch eine wichtige Beziehung zwischen den partiellen Differentialquotienten herleiten, wenn wir $dz = 0$ setzen. Es ist dann wegen

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y &= - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \end{aligned} \quad (1.1-53)$$

Im Folgenden werden wir viel mit totalen Differentialen und partiellen Differentialquotienten zu tun haben, insbesondere werden wir erkennen, dass die partiellen Differentialquotienten wichtige physikalische Größen darstellen. Wir wollen deshalb die Verhältnisse anhand der Zustandsgleichung des idealen Gases noch etwas näher studieren.

Die Änderung des molaren Volumens können wir als totales Differential schreiben:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.1-54)$$

$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ gibt an, wie sich das molare Volumen als Folge einer isobaren Temperaturänderung ändert, beschreibt also die *thermische Ausdehnung*. Der partielle Differentialquotient gibt gleichzeitig eine Messvorschrift: Man soll messen, welche Volumenänderung bei einer Temperaturänderung um 1 K auftritt, wenn man dabei den Druck konstant hält.

Entsprechend ist $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$ zu interpretieren. Bezieht man den Wert der Differentialquotienten auf das vor-

liegende molare Volumen, so erhält man den *thermischen Ausdehnungskoeffizienten* α bzw. den *Kompressibilitätskoeffizienten* β . Für ein ideales Gas ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (1.1-48)

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial\left(\frac{RT}{p}\right)}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{v}{T} \quad (1.1-55)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial\left(\frac{RT}{p}\right)}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{v}{p} \quad (1.1-56)$$

Unter Beachtung von Gl. (1.1-53) gilt für die Druckänderung bei isochorer Temperaturänderung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \quad (1.1-57)$$

wofür sich mit Gl. (1.1-55) und Gl. (1.1-56) der Wert $\frac{p}{T}$ ergibt, was natürlich auch unmittelbar aus Gl. (1.1-54) folgt. Beziehen wir die Differentialquotienten auf das vorliegende Volumen bzw. den vorliegenden Druck, so ergeben sich für das ideale Gas

thermischer Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \quad (1.1-58)$$

Spannungskoeffizient

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} \quad (1.1-59)$$

Kompressibilitätskoeffizient

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p} \quad (1.1-60)$$

Gleichung (1.1-57) führt auf den allgemein gültigen, d. h. nicht auf ein ideales Gas beschränkten Zusammenhang zwischen den drei Koeffizienten

$$\kappa = \frac{1}{p} \cdot \frac{\alpha}{\beta} \quad (1.1-61)$$

Wir erkennen aus dieser Beziehung, dass wir die Ermittlung eines experimentell schwer zugänglichen Koeffizienten durch die Messung von zwei leichter messbaren ersetzen können.

1.1.11 Mischungen idealer Gase, Partialdruck und Molenbruch

Bislang ist die thermische Zustandsgleichung nur für reine Stoffe behandelt worden. Wie sehen die Verhältnisse in idealen Gasmischungen aus?

Wird eine ideale Gasmischung aus n_1 mol der Gasart 1, n_2 mol der Gasart 2 usw. hergestellt, die sämtlich die gleiche Temperatur haben und unter dem gleichen Druck stehen, so setzt sich das Volumen additiv aus den Volumina zusammen, die die einzelnen Gasarten einnehmen:

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_k = n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots + n_k v_k$$

$$V = \sum_1^k n_i v_i \quad (1.1-62)$$

Ersetzt man unter dem Summenzeichen das molare Volumen durch das ideale Gasgesetz, so folgt

$$V = \sum_1^k n_i \cdot \frac{RT}{p} \quad (1.1-63)$$

wobei p der Druck ist, unter dem die Gasmischung steht. Durch Multiplizieren mit p und Dividieren durch V folgt

$$p = \sum_1^k n_i \cdot \frac{RT}{V} = \sum_1^k \frac{RT}{V/n_i} = \sum_1^k p_i \quad (1.1-64)$$

Dies ist die mathematische Formulierung des *Dalton'schen Gesetzes*. Es besagt, dass die Summe der Partialdrücke p_i gleich dem gemessenen Gesamtdruck ist. Unter dem *Partialdruck* p_i verstehen wir dabei den Druck, den das Gas i annehmen würde, wenn ihm allein das Gesamtvolumen zur Verfügung stünde.

Aus Gl. (1.1-64) folgt weiterhin

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i RT/V}{\sum_1^k n_i RT/V} = \frac{n_i}{\sum_1^k n_i} = x_i \quad (1.1-65)$$

wobei wir gleich den *Molenbruch* x_i der Komponente i eingeführt haben, der definitionsgemäß durch den Quotienten aus der Stoffmenge n_i der Komponente i und der Summe der Stoffmengen aller Komponenten der Phase gegeben ist. In einer idealen Gasmischung ergibt er sich also auch als Verhältnis des Partialdrucks zum Gesamtdruck.

1.1.12 Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik und die kalorische Zustandsgleichung

Aus der Mechanik kennen wir den Energiesatz, der für konservative Systeme gilt, also für solche, in denen nur Umwandlungen von kinetischer und potentieller Energie auftreten. Er besagt, dass die Summe von kinetischer und potentieller Energie konstant ist. Ihm an die Seite stellen wollen wir in diesem Abschnitt den Ersten Hauptsatz der Thermodynamik. Er ist wie der Energiesatz ein Postulat, das auf der Erfahrung beruht und nicht abgeleitet werden kann. Seine Formulierung wäre nicht möglich gewesen ohne die berühmten Versuche von Joule (1843–1849). Er schloss eine bestimmte Wassermenge in adiabatische Wände ein und führte ihr mechanische Arbeit, elektrische Arbeit oder Volumenarbeit zu, und zwar durch Reibung, über einen Heizdraht oder über Kompression oder Expansion eines Gases, wie wir sie im Abschnitt 1.1.17 im Einzelnen besprechen werden. Er stellte dabei fest, dass er für die Erwärmung von 1 kg Wasser von 14 °C auf 15 °C stets eine Arbeit von 4.18 kJ aufwenden musste.

Schon ein Jahr vor den ersten Joule'schen Versuchen (1842) hatte Robert Mayer die Wesensgleichheit von Wärmemenge und mechanischer Arbeit erkannt und den Satz vertreten, dass Energie weder geschaffen werden noch verschwinden, sondern nur von einer Form in die andere umgewandelt werden kann. Wir haben im Abschnitt 1.1.5 deshalb davon gesprochen, dass es zwei Möglichkeiten gibt, Energie von einem makroskopischen Körper auf einen anderen zu befördern, durch Arbeitsleistung oder durch Wärmeübertragung.

Wir wollen uns nun überlegen, was sich ereignet, wenn wir einem geschlossenen System von außen Arbeit und Wärme zuführen. In jedem Fall wird eine Zustandsänderung eintreten. Bei der Zufuhr von Hubarbeit erhöht sich die äußere potentielle Energie des Systems, indem die Ortskoordinaten verändert werden. Bei Zufuhr von Beschleunigungsarbeit nimmt die kinetische Energie zu, indem die Geschwindigkeitskoordinaten verändert werden. In beiden Fällen tritt jedoch nur eine Veränderung der *äußeren Koordinaten* ein, die den inneren Zustand des Systems nicht beeinflussen. Denn dieser ist unabhängig davon, ob wir unser System auf dem Fußboden oder auf dem Labortisch, im haltenden oder im fahrenden Zug betrachten.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir an unserem System Volumenarbeit oder elektrische Arbeit leisten oder ihm eine Wärmemenge zuführen. Hierdurch ändert sich sein Volumen, sein Druck, seine Zusammensetzung oder seine Temperatur, d. h. seine *Innere Energie*. Nur diese ist für die Thermodynamik von Interesse.

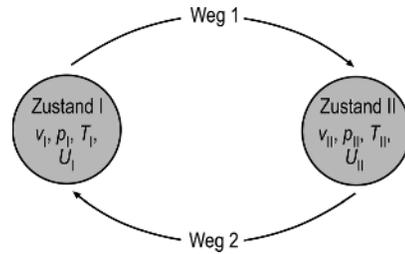


Abb. 1.1-10 Zur Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art.

Führen wir einem System von außen eine Arbeit W und eine Wärmemenge Q zu, so müssen wir also unterscheiden, ob die Arbeit innere (ohne Index) oder äußere (Index e) Koordinaten des Systems verändert. Bezeichnen wir die Gesamtenergie des Systems vor der Energiezufuhr mit E_v , danach mit E_n , so gilt nach dem Energieprinzip

$$E_n - E_v = W_e + W + Q \quad (1.1-66)$$

$$E_n - E_v = (E_e)_n - (E_e)_v + W + Q \quad (1.1-67)$$

$$(E - E_e)_n - (E - E_e)_v = W + Q \quad (1.1-68)$$

$E - E_e$ ist der Anteil der Energie des Systems, der nicht der äußeren (äußeren potentiellen und kinetischen) Energie zukommt. Wir bezeichnen ihn als *Innere Energie* U . Für Gl. (1.1-68) können wir damit schreiben

$$U_n - U_v = W + Q \quad (1.1-69)$$

Das ist die Formulierung des *Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik*, der in Worten ausgedrückt so lautet:

Die von einem System mit seiner Umgebung ausgetauschte Summe von Arbeit und Wärme ist gleich der Änderung der Inneren Energie des Systems. Die Innere Energie ist, wie z. B. das Volumen, eine Zustandsfunktion.

Wäre dies nicht der Fall, so wäre die Änderung der Inneren Energie bei einer Zustandsänderung nicht unabhängig vom Weg. Dann könnte man bei der Durchführung eines Kreisprozesses (Abb. 1.1-10) dadurch Energie gewinnen, dass man nichts weiter tut, als das System auf einem Wege 1 vom Zustand I in den Zustand II übergehen und auf einem anderen Wege 2 in den Ausgangszustand zurückkehren zu lassen. Ein solches *Perpetuum mobile erster Art* würde gegen den Energieerhaltungssatz verstoßen.

Im Gegensatz zur Inneren Energie ist weder die Arbeit W noch die Wärmemenge Q eine Zustandsfunktion. Auf den Wegen 1 und 2 ist (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) die Summe von W und Q , nicht aber ihr Verhältnis gleich. Wir werden hierfür später Beispiele kennenlernen. Diesen Unterschied von U einerseits und W und Q andererseits drücken wir in der infinitesimalen Schreibweise dadurch aus, dass wir für die Zustandsfunktion U , die als totales Differential dargestellt werden kann, das Differentialzeichen d , für die Arbeit und die Wärmemenge, für die das nicht möglich ist, das Zeichen δ für Variationen benutzen:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (1.1-70)$$

Die Innere Energie ist wie das Volumen eine extensive Größe, d. h. zu ihrer Bestimmung müssen nicht nur zwei andere Zustandsgrößen, sondern auch die Masse des Systems – bei zusammengesetzten Systemen die Massen der einzelnen Komponenten – bekannt sein. Welche beiden Zustandsgrößen man wählt, p und T , p und V oder V und T , ist dabei völlig gleichgültig, weil diese Zustandsgrößen alle miteinander in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Wie sich zeigen wird, ist es zweckmäßig, die Innere Energie als Funktion von Volumen, Temperatur und Stoffmenge n_i der k Komponenten des Systems zu betrachten:

$$U = f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (1.1-71)$$

Man nennt diese Funktion die *kalorische Zustandsgleichung*.

Das totale Differential für die Innere Energie lautet

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, n_j} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n_j} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{T, V, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{T, V, n_{j \neq k}} dn_k \quad (1.1-72)$$

Die Änderung der Inneren Energie ist gegeben durch die Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme und Arbeit. Letztere besteht oft aus Kompressions- oder Expansionsarbeit, sog. reversibler Volumenarbeit. Sie beträgt nach Gl. (1.1-7)

$$W_{\text{rev}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1.1-7)$$

Wenn wir es nicht ausdrücklich anders vermerken, wollen wir unter Volumenarbeit eine bei einem reversiblen Prozess (vgl. Abschnitt 1.1.17) auftretende Volumenarbeit verstehen, bei der der von außen wirkende Druck p stets gleich dem Druck des Systems ist. (Für den Fall, dass mehrere Phasen vorliegen, muss über die in jeder Phase geleistete Volumenarbeit summiert werden).

Wenn nun außer der Volumenarbeit keine andere Arbeit (z. B. elektrische Arbeit) mit der Umgebung ausgetauscht wird, lässt sich für Gl. (1.1-70) auch schreiben

$$dU = \delta Q_{\text{rev}} - p dV \quad (1.1-73)$$

Wir wollen nun zwei verschiedene Zustandsänderungen in einem geschlossenen System ($dn_i = 0$) betrachten, eine isochore und eine isobare. Für die isochore Zustandsänderung gilt wegen $dV = 0$

$$(dU)_V = \delta Q_V \quad (1.1-74)$$

d. h. beim Übergang vom Zustand I in den Zustand II

$$(U_{\text{II}} - U_{\text{I}})_V = Q_V \quad (1.1-75)$$

Die Änderung der Inneren Energie ist also bei *isochoren Prozessen in geschlossenen Systemen* gleich der mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemenge.

Bei der isobaren Zustandsänderung gilt wegen $dp = 0$

$$dU = \delta Q_p - p dV \quad (1.1-76)$$

und, wenn die Änderung von einem Zustand I in den Zustand II führt,

$$U_{\text{II}} - U_{\text{I}} = Q_p - p(V_{\text{II}} - V_{\text{I}}) \quad (1.1-77)$$

$$(U_{\text{II}} + pV_{\text{II}}) - (U_{\text{I}} + pV_{\text{I}}) = Q_p \quad (1.1-78)$$

Die mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge ist also nicht mehr gleich der Änderung der Inneren Energie, sondern gleich der Änderung einer Größe, die durch die Summe $U + pV$ gegeben ist.

Wir führen mit

$$H = U + pV \quad (1.1-79)$$

die *Enthalpie* H ein.

Der Begriff Enthalpie leitet sich vom griechischen *enthalpein* (= darin erwärmen) ab.

Für Gl. (1.1-78) können wir dann analog zu Gl. (1.1-75) schreiben

$$(H_{II} - H_I)_p = Q_p \quad (1.1-80)$$

Die Änderung der Enthalpie ist bei *isobaren Prozessen in geschlossenen Systemen* gleich der mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemenge.

Da die Enthalpie nach Gl. (1.1-79) von den Zustandsgrößen U und V abhängt, ist sie selbst auch eine Zustandsgröße. Im Gegensatz zur Inneren Energie stellt man sie zweckmäßigerweise als Funktion von p , T und der Stoffmenge n_i dar:

$$H = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k). \quad (1.1-81)$$

Ihr totales Differential ist dann

$$\begin{aligned} dH = & \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp \\ & + \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_{j \neq k}} dn_k \end{aligned} \quad (1.1-82)$$

1.1.13 Die partiellen Ableitungen von U und H nach T , die molaren Wärmekapazitäten

Bereits bei der Besprechung der thermischen Zustandsgleichung hatten wir erkannt, dass den partiellen Differentialquotienten eine besondere physikalische Bedeutung zukommt. Wir wollen jetzt der Frage nachgehen, was die partiellen Ableitungen der Inneren Energie und der Enthalpie nach der Temperatur ausdrücken. Zu diesem Zweck betrachten wir, um zunächst die Abhängigkeit von der Stoffmenge auszuschließen, ein einphasiges System, das aus einem reinen Stoff besteht und dessen Stoffmenge sich nicht ändern soll. Ein reiner homogener Stoff kann mit der Umgebung – wenn wir von Oberflächeneffekten absehen und elektrische und magnetische Arbeit ausschließen – nur Volumenarbeit austauschen. Es ist deshalb

$$\delta W = -p dV \quad (1.1-83)$$

Berücksichtigen wir dies bei der Verknüpfung des Ersten Hauptsatzes, Gl. (1.1-73), mit dem totalen Differential der Inneren Energie, Gl. (1.1-72), oder dem totalen Differential der Enthalpie, Gl. (1.1-82), so erhalten wir

$$\begin{aligned} dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \end{aligned} \quad (1.1-84)$$

$$\begin{aligned} dH = d(U + pV) = dU + p dV + V dp \\ = \delta Q + V dp \\ = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned} \quad (1.1-85)$$

Wenn wir diese Gleichungen nach δQ auflösen, ergibt sich

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (1.1-86)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp \quad (1.1-87)$$

Wir können die Wärmemenge δQ dem System nun zuführen, indem wir dabei das Volumen oder den Druck, unter dem das System steht, konstant halten. Dann ist

$$\delta Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.1-88)$$

bzw.

$$\delta Q_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (1.1-89)$$

Die Wärmemenge, die notwendig ist, um ein System um ein Grad zu erwärmen, haben wir in Abschnitt 1.1.7 als *Wärmekapazität* des Systems bezeichnet. Wir erkennen jetzt, dass sie identisch ist mit dem partiellen Differentialquotienten der Inneren Energie bzw. der Enthalpie nach der Temperatur:

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.1-90)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.1-91)$$

Dabei zeigt sich, dass es zwei verschiedene Wärmekapazitäten gibt, die eine gilt für isochores, die andere für isobares Arbeiten.

Dieses Ergebnis überrascht uns nicht, denn wir haben gesehen, dass das System bei isobaren Prozessen gegenüber isochoren zusätzlich Volumenarbeit leisten muss. Die Energie, die wir dem System zuführen müssen, um es um ein Grad zu erwärmen, muss deshalb bei isobaren Prozessen größer sein als bei isochoren.

Wir sind bei unseren Überlegungen von n mol eines reinen homogenen Stoffes ausgegangen. Dividieren wir die Innere Energie (bzw. Enthalpie) dieses Systems durch die Stoffmenge, so erhalten wir für die molare Innere Energie u und die molare Enthalpie h

$$u = \frac{U}{n} \quad (1.1-92)$$

$$h = \frac{H}{n} \quad (1.1-93)$$

für die molare Wärmekapazität c ergibt sich entsprechend

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{n} C_V \quad (1.1-94)$$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} C_p \quad (1.1-95)$$

Experimentell lässt sich C_p leichter bestimmen als C_V , besonders bei flüssigen oder gar festen Stoffen. Wir wollen deshalb untersuchen, wie sich C_V aus C_p berechnen lässt. Zu diesem Zweck greifen wir auf Gl. (1.1-86) zurück, in die wir C_V für $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ einsetzen:

$$\delta Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (1.1-96)$$

Da dV selbst als totales Differential dargestellt werden kann, vgl. Gl. (1.1-54), können wir auch schreiben

$$\delta Q = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right] \quad (1.1-97)$$

Für eine isobare Zustandsänderung ($dp = 0$) vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\delta Q_p = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (1.1-98)$$

oder

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.1-99)$$

Für die Differenz der molaren Wärmekapazitäten folgt hieraus, wenn wir wieder zu molaren Größen übergehen,

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (1.1-100)$$

Eine Berechnung der Differenz der molaren Wärmekapazitäten gelingt also, wenn die Abhängigkeit der molaren Inneren Energie $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ vom molaren Volumen und die Temperaturabhängigkeit des molaren Volumens bekannt sind. Die erstere Größe muss die Dimension eines Druckes besitzen:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \Pi \quad (1.1-101)$$

nennt man *Inneren Druck*.

Die letztere Größe ist der uns bereits bekannte thermische Ausdehnungskoeffizient.

Den Inneren Druck können wir an dieser Stelle noch nicht berechnen. Im Abschnitt 1.1.20 werden wir jedoch ermitteln, dass folgende Gleichung gilt:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad (1.1-102)$$

Setzen wir diese Beziehung in Gl. (1.1-100) ein, so erhalten wir

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (1.1-103)$$

und mit Gl. (1.1-57)

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T} \quad (1.1-104)$$

oder unter Berücksichtigung von Gl. (1.1-58) und Gl. (1.1-60)

$$c_p - c_v = T \frac{v \alpha^2}{\kappa} \quad (1.1-105)$$

Bei Kenntnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und des Kompressibilitätskoeffizienten κ lässt sich also aus dem gemessenen c_p -Wert der c_v -Wert berechnen. Gleichung (1.1-104) gilt allgemein, da zu ihrer Ableitung keinerlei spezielle Annahmen oder Vernachlässigungen vorgenommen wurden.

Für den speziellen Fall des idealen Gases lässt sich der Innere Druck aus Gl. (1.1-102) mithilfe des idealen Gasgesetzes berechnen. Es ist

$$p = \frac{RT}{v} \quad (1.1-106)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v} \quad (1.1-107)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \frac{R}{v} - p = p - p = 0 \quad (1.1-108)$$

Für ein ideales Gas ist der *Innere Druck* Π gleich null, was besagt, dass im isothermen Fall die Innere Energie volumenunabhängig ist. Zu diesem Ergebnis war bereits Gay-Lussac auf experimentellem Wege gekommen, als er nachweisen konnte, dass bei der Expansion eines idealen Gases ins Vakuum keine Temperaturänderung eintritt (2. *Gay-Lussac'sches Gesetz*).

Setzen wir für den Fall des idealen Gases den Inneren Druck in Gl. (1.1-100) gleich null, so erhalten wir

$$c_p - c_v = p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (1.1-109)$$

mit der Idealen Gasgleichung ergibt sich

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \quad (1.1-110)$$

Die Differenz der molaren Wärmekapazitäten c_p und c_v eines idealen Gases ist

$$c_p - c_v = R \quad (1.1-111)$$

Wie wir später erfahren werden, spielen die molaren Wärmekapazitäten bei thermodynamischen Berechnungen eine große Rolle. Wir wollen deshalb untersuchen, ob sie volumen-, druck- oder temperaturabhängig sind. In den beiden ersteren Fällen können wir uns dazu eines in der Thermodynamik oft benutzten Verfahrens, der Anwendung des Schwarz'schen Satzes, bedienen.

Der Schwarz'sche Satz besagt:

Hat eine Funktion $z = f(x, y)$ stetige, partielle Ableitungen zweiter Ordnung, dann gilt

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad (1.1-112)$$

Das Ergebnis ist unabhängig davon, in welcher Reihenfolge differenziert wird.

Die molare Wärmekapazität c_v stellt die erste Ableitung der molaren Inneren Energie nach der Temperatur dar, ihre Abhängigkeit vom molaren Volumen also eine gemischte zweite Ableitung $\partial^2 u / \partial T \partial v$. Es muss also gelten, wenn wir Gl. (1.1-102) berücksichtigen,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T &= \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v}{\partial v} \right]_T \\ &= \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T}{\partial T} \right]_v \\ &= \frac{\partial \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right]}{\partial T} = \tau \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \end{aligned} \quad (1.1-113)$$

Für die Berechnung der Druckabhängigkeit von c_p benötigen wir einen Ausdruck für $\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T$, den sog. *iso-*

thermen Drosseloeffekt ε . In Abschnitt 1.1.20 werden wir sehen, dass er sich ähnlich wie der Innere Druck ableiten lässt. Man erhält

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = \varepsilon = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (1.1-114)$$

So ergibt sich für die Druckabhängigkeit von c_p

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T &= \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p}{\partial p} \right]_T \\ &= \frac{\partial^2 h}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 h}{\partial p \partial T} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T}{\partial T} \right]_p \\ &= \frac{\partial \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]}{\partial T} = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \end{aligned} \quad (1.1-115)$$

Gleichung (1.1-113) und (1.1-115) sind wieder allgemein gültig. Beschränken wir uns jedoch auf ideale Gase, so können wir schon jetzt detailliertere Aussagen machen. Aus dem idealen Gasgesetz folgt nämlich, dass sowohl der Druck als auch das molare Volumen eine lineare Funktion der Temperatur sind. In beiden Fällen ist also die zweite Ableitung nach der Temperatur null. Das besagt aber nach Gl. (1.1-113) und (1.1-115), dass für ein ideales Gas c_v unabhängig vom molaren Volumen und c_p unabhängig vom Druck ist.

Die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten kann an dieser Stelle noch nicht im Einzelnen behandelt werden. Wir werden im Abschnitt 1.2.3 darauf zurückkommen. Oft ist es jedoch möglich, die experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität durch eine Potenzfunktion

$$c_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1.1-116)$$

darzustellen.

Im Vorangehenden ist lediglich von Änderungen der Wärmekapazitäten durch Temperatur-, Druck- oder Volumenänderungen gesprochen worden, doch nicht über ihren Zahlenwert an sich. Eine solche Aussage vermag die Thermodynamik prinzipiell nicht zu treffen. Sie stellt nur die Beziehungen zwischen den verschiedenen Größen auf. Um Absolutwerte berechnen zu können, benötigt man

ein konkretes Modell für den Aufbau der Materie. So wird es uns erst mithilfe der statistischen Thermodynamik möglich sein, molare Wärmekapazitäten selbst zu berechnen.

Wir wollen noch einmal auf Gl. (1.1-94) und (1.1-95) zurückkommen, mit deren Hilfe wir die molaren Wärmekapazitäten definiert haben. Wir können diese beiden Gleichungen auch schreiben in der Form

$$du = c_v dT \quad (1.1-117)$$

$$dh = c_p dT \quad (1.1-118)$$

oder in integrierter Form

$$\int_{u_{T_1}}^{u_{T_2}} du = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \quad (1.1-119)$$

$$\int_{h_{T_1}}^{h_{T_2}} dh = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (1.1-120)$$

Nur das Integral auf der linken Seite können wir lösen, denn wir wissen im Augenblick lediglich, dass c_v und c_p temperaturabhängig sind, kennen aber den funktionalen Zusammenhang zwischen c_v bzw. c_p und T noch nicht. Wir erhalten deshalb zunächst

$$u_{T_2} = u_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \quad (1.1-121)$$

und

$$h_{T_2} = h_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (1.1-122)$$

Wir können also bei Kenntnis der molaren Wärmekapazitäten und ihrer Temperaturabhängigkeit die molare Innere Energie oder die molare Enthalpie eines Systems bei einer bestimmten Temperatur berechnen, wenn uns die Werte bei einer anderen Temperatur bekannt sind.

Also auch hier ist thermodynamisch wieder lediglich die Änderung einer Größe, nicht aber ihr Absolutwert berechenbar.

1.1.14 Die partiellen Ableitungen von U und H nach ξ , die Reaktionsenergie und die Reaktionsenthalpie

Unsere bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf reine, homogene Stoffe. Deswegen haben wir die Innere Energie und die Enthalpie lediglich als Funktionen des Volumens bzw. des Drucks und der Temperatur betrachtet. Wir wollen nun einen Schritt weitergehen und geschlossene Systeme behandeln, die

- aus einem reinen Stoff bestehen, der aber in zwei Phasen vorliegt, oder
- aus einer Phase bestehen, die aus mehreren Komponenten aufgebaut ist, zwischen denen eine chemische Reaktion ablaufen kann.

Wir wollen aber weiterhin voraussetzen, dass sich das System ideal verhält, d. h. dass es sich um ideale Gase oder Gasmischungen, um kondensierte reine Phasen oder um ideale kondensierte Mischphasen handelt, bei deren Herstellung keinerlei Mischungseffekte auftreten (vgl. hierzu Abschnitt 2.2).

Da die Innere Energie des Systems eine Zustandsfunktion ist, können wir sie durch die unabhängigen Variablen ausdrücken, die den gerade vorliegenden Zustand beschreiben, d. h. durch T , V und die Stoffmengen n_i . Nach Gl. (1.1-71) ist also

$$U = f(T, V, n_1, \dots, n_k) \quad (1.1-71)$$

Da es sich um ein geschlossenes System handeln soll, sind die Änderungen der Stoffmengen nicht willkürlich, sondern durch den sich abspielenden Prozess miteinander verknüpft.

Gleichgültig, ob der betrachtete Prozess ein Phasenübergang oder eine chemische Reaktion ist, können wir ihn allgemein darstellen durch



wobei die ν_i die *stöchiometrischen Faktoren* sind.

(Bei einem Phasenübergang wäre $|\nu_A| = |\nu_C| = 1$, $\nu_B = \nu_D = 0$). Die Änderungen der Stoffmengen n_i der verbrauchten Edukte (A und B) und der gebildeten Produkte (C und D) verhalten sich wie die stöchiometrischen Faktoren, d. h.

$$\frac{n_A(\text{Ende}) - n_A(\text{Anfang})}{n_B(\text{Ende}) - n_B(\text{Anfang})} = \frac{\nu_A}{\nu_B}; \quad (1.1-124)$$

$$\frac{n_C(\text{Ende}) - n_C(\text{Anfang})}{n_A(\text{Ende}) - n_A(\text{Anfang})} = \frac{\nu_C}{\nu_A}$$

Da die stöchiometrischen Faktoren der Edukte negativ, die der Produkte positiv gerechnet werden, ergeben sich automatisch die richtigen Vorzeichen.

Für einen differentiellen Umsatz gilt

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} \quad (1.1-125)$$

Will man den Fortgang der Reaktion mithilfe der Stoffmengen von A, B, C oder D beschreiben, also mit dn_A , dn_B usw., so kommt man, entsprechend den stöchiometrischen Faktoren, zu zahlenmäßig unterschiedlichen Ergebnissen.

Man hat durch

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (1.1-126)$$

eine *Reaktionslaufzahl* ξ definiert, die eine eindeutige Beschreibung des Reaktionsfortgangs erlaubt.

(Mit dieser Bezeichnung halten wir uns an die IUPAC-Empfehlungen. Sie ist nicht glücklich gewählt, da es sich bei ξ nicht um eine Zahl, sondern um eine Größe mit der Dimension Stoffmenge handelt.) Bei $d\xi = 1$ mol haben sich gerade ν_A mol A mit ν_B mol B zu ν_C mol C und ν_D mol D umgesetzt. Man spricht dann von einem *Formelumsatz*.

Bezeichnen wir mit n_i die nach dem Prozess vorliegende Stoffmenge der Substanz i , mit n_i^a diejenige, die vor dem Prozess vorhanden war, so gilt

$$\int_{n_i^a}^{n_i} dn_i = n_i - n_i^a = \nu_i \int_0^\xi d\xi \quad (1.1-127)$$

Da die ν_i durch die Art des Prozesses festgelegt sind, also keine Variablen darstellen, können wir in den beiden betrachteten Fällen für Gl. (1.1-71) schreiben

$$U = f(T, V, n_1^a, \dots, n_k^a, \xi) \quad (1.1-128)$$

Für das totale Differential der Inneren Energie folgt daraus – wenn man noch bedenkt, dass die n_i^a für den betrachteten Prozess Konstanten darstellen –

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi \quad (1.1-129)$$

Entsprechend gilt natürlich für die Enthalpie

$$H = f(T, p, n_1^a, \dots, n_k^a, \xi) \quad (1.1-130)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \quad (1.1-131)$$

Uns interessiert nun wieder die Bedeutung der partiellen Differentialquotienten $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$ und $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$.

Zur Klärung dieser Frage kombinieren wir wie in Abschnitt 1.1.13 das totale Differential der Inneren Energie mit dem Ersten Hauptsatz in Form der Gl. (1.1-73)

$$dU = \delta Q - p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi \quad (1.1-132)$$

und entsprechend

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp = \delta Q + V dp \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \end{aligned} \quad (1.1-133)$$

Wir erkennen jetzt, dass für einen isothermen ($dT = 0$) und isochoren ($dV = 0$) Prozess

$$\delta Q_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi \quad (1.1-134)$$

$$\left(\frac{dQ}{d\xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \quad (1.1-135)$$

und für einen isothermen ($dT = 0$) und isobaren ($dp = 0$) Prozess

$$\delta Q_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \quad (1.1-136)$$

$$\left(\frac{dQ}{d\xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (1.1-137)$$

ist.

Die Differentialquotienten $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$ bzw. $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ stellen also die Wärmemenge dar, die bei einem Formelumsatz im isothermen und isochoren bzw. isobaren Prozess mit der Umgebung ausgetauscht wird. Für den Fall einer Phasenumwandlung nennen wir diese Wärmemenge *Umwandlungsenergie*

bzw. *Umwandlungsenthalpie* und für den Fall einer chemischen Reaktion *Reaktionsenergie* bzw. *Reaktionenthalpie*. Eine solche Begriffsbildung ist konsequent und der häufig erfolgten Verwendung des Ausdrucks *Reaktionswärme* für $(\partial U/\partial \xi)_{T,V}$ vorzuziehen, da sowohl $(\partial U/\partial \xi)_{T,V}$ als auch $(\partial U/\partial \xi)_{T,p}$ Reaktionswärmen (bei konstantem V bzw. p) sind.

Es ist üblich, für die Differentiation nach der Reaktionslaufzahl ξ den Operator Δ (bzgl. Operator s. Mathematischer Anhang D) einzuführen

$$\frac{\partial}{\partial \xi} = \Delta \quad (1.1-138)$$

so dass für die Reaktionsenergie ΔU und für die Reaktionenthalpie ΔH geschrieben wird. Da wir voraussetzen, dass keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen vorliegen, setzt sich die Innere Energie des Systems additiv aus den Inneren Energien der einzelnen Komponenten zusammen. Für die Innere Energie vor Ablauf des Prozesses gilt deshalb

$$U^a = n_1^a u_1 + n_2^a u_2 + \dots + n_k^a u_k = \sum_1^k n_i^a u_i \quad (1.1-139)$$

und für die Innere Energie nach Ablauf des Prozesses

$$U = n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots + n_k u_k = \sum_1^k n_i u_i \quad (1.1-140)$$

Die Änderung der Inneren Energie durch den Prozess ist also unter Berücksichtigung von Gl. (1.1-126)

$$\begin{aligned} dU &= u_1 dn_1 + u_2 dn_2 + \dots + u_k dn_k = \sum_1^k u_i dn_i \\ &= \sum_1^k v_i u_i d\xi \end{aligned} \quad (1.1-141)$$

Damit ergibt sich für die Reaktionsenergie

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,T} = \Delta U = \sum_1^k v_i u_i \quad (1.1-142)$$

und entsprechend für die Reaktionenthalpie

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta H = \sum_1^k v_i h_i \quad (1.1-143)$$

Greifen wir zurück auf die Reaktion Gl. (1.1-123), so folgt aus Gl. (1.1-142)

$$\begin{aligned} \Delta U &= v_A u_A + v_B u_B + v_C u_C + v_D u_D \\ &= (|v_A| u_A + |v_B| u_B) - (|v_C| u_C + |v_D| u_D) \end{aligned} \quad (1.1-144)$$

und aus Gl. (1.1-143)

$$\begin{aligned} \Delta H &= v_A h_A + v_B h_B + v_C h_C + v_D h_D \\ &= (|v_A| h_A + |v_B| h_B) - (|v_C| h_C + |v_D| h_D) \end{aligned} \quad (1.1-145)$$

Damit bekommen die Reaktionsenergie ΔU und die Reaktionenthalpie ΔH eine anschauliche Bedeutung: Sie stellen nichts anderes dar als die Differenz aus den Inneren Energien bzw. den Enthalpien der Produkte und Edukte.

Am Beispiel der Ammoniaksynthese sei das verdeutlicht: ΔH ist die Reaktionenthalpie, die bei der isothermen und isobaren Bildung von 1 mol Ammoniak entsprechend



gemessen wird. Es ist

$$\Delta H = h(\text{NH}_3) - \left\{ \frac{1}{2} h(\text{N}_2) + \frac{3}{2} h(\text{H}_2) \right\} \quad (1.1-147)$$

Ganz entsprechend ist für die Phasenumwandlung von der Phase 1 in die Phase 2 die Umwandlungsenthalpie

$$\Delta H = h_2 - h_1 \quad (1.1-148)$$

gleich der Differenz der molaren Enthalpien der beiden Phasen.

Sofern es notwendig ist, charakterisieren wir die Umwandlungsenthalpie durch einen Index, z. B.

<i>Schmelzenthalpie</i>	$\Delta_m H$
<i>Verdampfungsenthalpie</i>	$\Delta_v H$
<i>Sublimationsenthalpie</i>	$\Delta_s H$

Reaktionsgrößen wie die Reaktionsenergie oder die Reaktionenthalpie oder *Umwandlungsgrößen* wie die Schmelz-, Verdampfungs- oder Sublimationsenthalpie sind, da sie durch Differentiation nach der Reaktionslaufzahl (Dimension mol) erhalten wurden, molare Größen. Da der Operator Δ dies eindeutig kenntlich macht, lässt man den Zusatz „molar“ üblicherweise fort.

Die Enthalpie ist eine Zustandsgröße, ihre Änderung also unabhängig vom Weg. Es muss deshalb die

gleiche Zustandsänderung auftreten, wenn wir einmal ein Mol eines Stoffes unmittelbar sublimieren, ein andermal dieses Mol zunächst schmelzen und dann verdampfen:

$$\Delta_s H = \Delta_m H + \Delta_v H \quad (1.1-149)$$

Der Zusammenhang zwischen der Reaktionsenergie und der Reaktionsenthalpie lässt sich sehr einfach ableiten, ganz ähnlich wie der Zusammenhang zwischen c_v und c_p .

Nach der Definition der Enthalpie, Gl. (1.1-79), ist

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (1.1-150)$$

Verknüpfen wir diese Gleichung mit Gl. (1.1-129), so erhalten wir

$$dH = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,T} d\xi + p dV + V dp \quad (1.1-151)$$

Betrachten wir nun einen isothermen ($dT = 0$) und isobaren ($dp = 0$) Prozess, so ist

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{V,T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{p,T} \quad (1.1-152)$$

und unter Berücksichtigung von Gl. (1.1-138)

$$\Delta H = \Delta U + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} + p\right] \Delta V \quad (1.1-153)$$

Ganz entsprechend Gl. (1.1-142) ist ΔV die bei einem Formelumsatz auftretende Änderung des Volumens

$$\Delta V = \sum_1^k v_i v_i \quad (1.1-154)$$

wobei v_i das molare Volumen der i -ten Komponente ist.

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}$ hatten wir, vgl. Gl. (1.1-101), als Inneren Druck bezeichnet. Man spricht deshalb davon, dass der Unterschied zwischen ΔH und ΔU durch die Summe der inneren und äußeren Arbeit gegeben ist. Die Bedeutung dieser Aussage können wir jedoch erst verstehen, wenn wir das Verhalten der realen Gase besprochen haben (siehe Abschnitt 2.1.1).

Aus Gl. (1.1-153) können wir zweierlei entnehmen, einmal, dass der Unterschied zwischen ΔH und ΔU nur dann groß sein wird, wenn der betrachtete Prozess

mit einer merklichen Volumenänderung verknüpft ist, zum anderen, dass im Fall idealer Gase wegen $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ gilt

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + p \Delta V = \Delta U + p \sum_1^k v_i v_i \\ &= \Delta U + \sum_1^k v_i \cdot RT \quad (1.1-155) \end{aligned}$$

Am Beispiel der Ammoniaksynthese, Gl. (1.1-146), mag das erläutert werden. In diesem Fall ist

$$\sum_{i=1}^{i=3} v_i = 1 - \frac{1}{2} - \frac{3}{2} = -1$$

Der Unterschied zwischen ΔH und ΔU beträgt also, sofern sich die an der Reaktion beteiligten Gase ideal verhalten, $-RT$.

Auch bei den Reaktionsgrößen ΔH und ΔU interessiert sehr ihre Temperatur-, Druck- und Volumenabhängigkeit. Wegen der größeren praktischen Bedeutung von ΔH wollen wir unsere Betrachtungen im Wesentlichen auf diese Größe beschränken.

Da die Reaktionsenthalpie eine Zustandsgröße ist, können wir das totale Differential schreiben als

$$d\Delta H = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T dp \quad (1.1-156)$$

Bei einer Reaktion im einphasigen, homogenen System haben wir, wie wir später (Abschnitt 2.5.2) sehen werden, eine freie Wahl von T und p , so dass wir die beiden Terme auf der rechten Seite von Gl. (1.1-156) getrennt untersuchen können.

Beginnen wir mit der Temperaturabhängigkeit. Die Anwendung des Schwarz'schen Satzes liefert uns

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}}{\partial T}\right)_p \\ &= \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi \partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi}\right)_p \\ &= \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}{\partial \xi}\right)_T = \left(\frac{\partial C_p}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta C_p \quad (1.1-157) \end{aligned}$$

wobei für ΔC_p in völliger Analogie zu Gl. (1.1-142)

$$\Delta C_p = \sum_1^k v_i c_{p_i} \quad (1.1-158)$$

gilt.

Integrieren wir Gl. (1.1-157), so erhalten wir

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \, dT \quad (1.1-159)$$

Ganz entsprechend gilt

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v \, dT \quad (1.1-160)$$

Diese Beziehungen nennt man *Kirchhoff'sche Sätze*.

Auch hier sehen wir wieder, dass es nicht möglich ist, thermodynamische Größen wie ΔU oder ΔH absolut zu berechnen. Kennen wir eine solche Größe jedoch bereits für eine bestimmte Temperatur, dann können wir ihren Wert bei einer anderen Temperatur berechnen. Dafür benötigen wir die molaren Wärmekapazitäten der an der Reaktion beteiligten Gase. Wählen wir als Beispiel wieder die Ammoniaksynthese, Gl. (1.1-146), so ist

$$\Delta C_p = \sum v_i c_{p_i} = c_p(\text{NH}_3) - \frac{1}{2}c_p(\text{N}_2) - \frac{3}{2}c_p(\text{H}_2) \quad (1.1-161)$$

Wenden wir uns nun der Druckabhängigkeit der Reaktionsenthalpie, dem Ausdruck $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T$, zu.

Auch hier benutzen wir den Schwarz'schen Satz und berücksichtigen, dass

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.1-114)$$

ist, wie wir später noch zu beweisen haben.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{p,T}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi \partial p}\right)_T \\ &= \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial \xi}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\partial \xi}\right)_p \\ &= \left(\frac{\partial \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)}{\partial \xi}\right)_{T,p} \\ \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T &= \Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p \quad (1.1-162) \end{aligned}$$

Ist die Reaktionsenthalpie bei einem Druck p_1 bekannt, so brauchen wir Gl. (1.1-162) nur zwischen den Grenzen p_1 und p_2 zu integrieren, um die Reaktionsenthalpie bei dem Druck p_2 zu berechnen:

$$\Delta H_{p_2} = \Delta H_{p_1} + \int_{p_1}^{p_2} \left(\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p \right) dp \quad (1.1-163)$$

Zur Lösung des Integrals auf der rechten Seite müssen die thermischen Zustandsgleichungen der beteiligten Gase bekannt sein. Die Integration erfolgt im Allgemeinen graphisch.

Im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit spielt die Druckabhängigkeit der Reaktionsenthalpie keine so wesentliche Rolle. Für Mischungen aus idealen Gasen ist $T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p$ gleich ΔV , wie leicht mithilfe des idealen Gasgesetzes ermittelt werden kann. Damit wird das Integral null; die Reaktionsenthalpie ist exakt druckunabhängig. Bei Reaktionen in kondensierten Phasen ist ΔV und damit auch das Integral im Allgemeinen klein, die Druckabhängigkeit von ΔH also gering.

1.1.15 Der Hess'sche Satz

Die Innere Energie und die Enthalpie sind Zustandsfunktionen. Das gleiche gilt für ΔU und ΔH , die partiellen Differentialquotienten von U und H nach der Reaktionslaufzahl ξ . Sie sind also durch die Angabe des Anfangs- und des Endzustandes des Systems eindeutig bestimmt und werden nicht davon beeinflusst, auf welchem Weg man vom Anfangs- zum Endzustand gelangt. Schon vor der Formulierung des 1. Hauptsatzes hatte Hess 1840 gefunden, dass sich die Reaktionsenthalpie einer über Zwischenstufen verlaufenden Reaktion additiv aus den Reaktionsenthalpien der einzelnen Schritte zusammensetzt.

Ob der Übergang vom Zustand I in den Zustand III unmittelbar erfolgt oder über den Zustand II verläuft, ist für die Änderung der Enthalpie des Systems demnach ohne Belang. Bei der Phasenumwandlung haben wir das bereits besprochen. Große Bedeutung erlangt der *Hess'sche Satz* für die Ermittlung von Reaktionsenthalpien, die nicht unmittelbar gemessen werden können. So ist es beispielsweise nicht möglich, die Verbrennungsenthalpie des Kohlenstoffs zu Kohlenmonoxid zu messen, da sich stets gleichzeitig Kohlendioxid bildet. Wohl aber kann man die Verbrennungsenthalpie des Kohlenstoffs und des Kohlenmonoxids

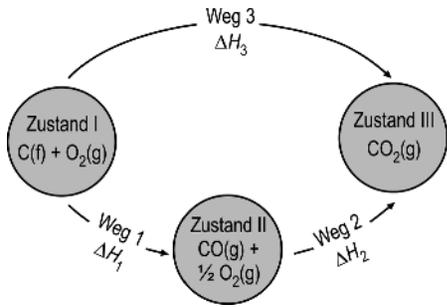
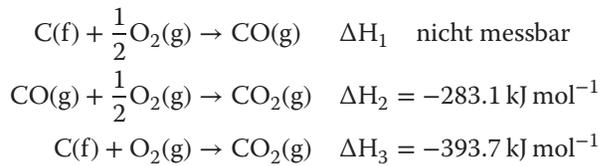


Abb. 1.1-11 Zur Erläuterung des Hess'schen Satzes.

zum Kohlendioxid experimentell bestimmen. Geben wir den Aggregatzustand (fest, flüssig oder gasförmig) in Klammern an, so können wir schreiben



Schematisch sind diese Schritte in Abb. 1.1-11 dargestellt.

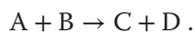
Nach Gl. (1.1-143) ist

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= h(\text{CO}_2, \text{g}) - h(\text{O}_2, \text{g}) - h(\text{C}, \text{f}) \\ \Delta H_2 &= h(\text{CO}_2, \text{g}) - \frac{1}{2}h(\text{O}_2, \text{g}) - h(\text{CO}, \text{g}) \\ \hline \Delta H_1 &= \Delta H_3 - \Delta H_2 \\ &= h(\text{CO}, \text{g}) - h(\text{C}, \text{f}) - \frac{1}{2}h(\text{O}_2, \text{g}) \end{aligned}$$

Die nicht messbare Reaktionsenthalpie ΔH_1 ergibt sich also als Differenz $\Delta H_3 - \Delta H_2$, und mit den oben angeführten Werten beträgt sie $-110.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

1.1.16 Die Standard-Bildungsenthalpien

Wir haben gesehen, dass es möglich ist, mithilfe des Hess'schen Satzes Reaktionsenthalpien zu berechnen, wenn die betrachtete Reaktion durch eine Folge anderer Reaktionen ersetzt werden kann. Da bei einer chemischen Reaktion alle in den Ausgangsstoffen enthaltenen Elemente auch in den Reaktionsprodukten enthalten sein müssen, ist eine solche Substitution stets möglich, wenn man sich die Ausgangsstoffe zunächst in die Elemente zerlegt denkt (Weg 1) und dann die Reaktionsprodukte aus den Elementen aufbaut (Weg 2). Die Summe dieser Reaktionsenthalpien ist gleich der gesuchten Reaktionsenthalpie (Weg 3). Das sei in Abb. 1.1-12 erläutert an der Reaktion



Bezeichnen wir die Reaktionsenthalpie, die bei der Bildung von A, B, C oder D aus den Elementen auftritt,

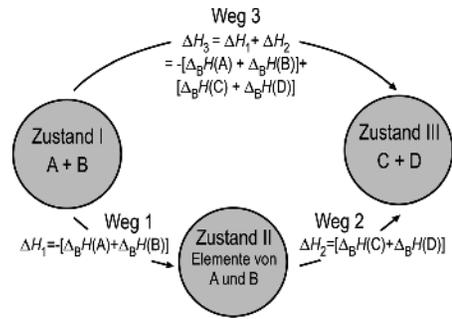


Abb. 1.1-12 Zur Berechnung von Reaktionsenthalpien über Bildungsenthalpien.

als *Bildungsenthalpie* $\Delta_B H(\text{A})$, $\Delta_B H(\text{B})$, $\Delta_B H(\text{C})$ bzw. $\Delta_B H(\text{D})$, so tritt auf dem Weg 1 die Reaktionsenthalpie $\Delta H_1 = -[\Delta_B H(\text{A}) + \Delta_B H(\text{B})]$ auf, da es sich ja um die Umkehr des Bildungsprozesses handelt. Für den Weg 2 finden wir $\Delta H_2 = \Delta_B H(\text{C}) + \Delta_B H(\text{D})$.

Ganz allgemein können wir demnach schreiben

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Sigma \Delta_B H(\text{Reaktionsprodukte}) \\ &\quad - \Sigma \Delta_B H(\text{Ausgangsstoffe}) = \Sigma v_i \Delta_B H(i) \end{aligned} \quad (1.1-164)$$

Im vorangehenden Abschnitt ist gezeigt worden, dass die Reaktionsenthalpien, also auch die Bildungsenthalpien, temperatur- und druckabhängig sind. Man müsste also eine ungeheure Zahl von Bildungsenthalpien für die unterschiedlichen Drücke und Temperaturen tabellieren, wenn sich nicht eine weit günstigere Möglichkeit anbieten würde:

Man definiert *Standardzustände*, in denen die an der Bildungsreaktion teilnehmenden Stoffe vorliegen. Für diese Standardzustände wählt man bei Gasen den idealen Zustand, bei Flüssigkeiten und Festkörpern den Zustand der reinen Phase. Als Standarddruck legt man 1.013 bar, als Standardtemperatur 298.15 K fest. Wir wollen uns grundsätzlich auf diese Werte beziehen und diesen Standardzustand durch ein hochgestelltes \ominus charakterisieren.

$\Delta_B H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{fl})$ würde also die Bildungsenthalpie von 1 mol flüssigem Wasser aus Wasserstoff- und Sauerstoffmolekülen unter Standardbedingungen angeben. Da nur in seltenen Fällen eine Reaktion unter Standardbedingungen abläuft, müssen die Werte entsprechend Gl. (1.1-159) oder (1.1-163) auf Standardbedingungen umgerechnet werden.

Da auch hier wieder mithilfe der Thermodynamik keine Absolutberechnungen durchgeführt werden

können, bedarf es einer willkürlichen Festlegung der *Bildungsenthalpien der Elemente im Standardzustand*. Man wählt hierfür den Wert Null. Das bedeutet, dass z. B. die *Standard-Bildungsenthalpie* von gasförmigem H_2 , O_2 , N_2 , flüssigem Hg, festem Graphit (nicht Diamant!) den Wert Null hat. Es handelt sich hierbei lediglich um einen praktischen Bezugswert. Es ist damit in keiner Weise gesagt, dass die Enthalpie der Elemente in diesem Zustand tatsächlich null ist.

1.1.17 Die Umsetzung von Wärme und Arbeit bei Volumenänderungen

Im Folgenden wollen wir uns einen Überblick über die Möglichkeiten der Umsetzung von Wärme und Arbeit bei Volumenänderungen verschaffen und dabei gleichzeitig die theoretischen Grundlagen für das Verständnis eines sehr wichtigen Kreisprozesses, des Carnot'schen Kreisprozesses, und der Begriffe *reversibel* und *irreversibel* erarbeiten. Die Prozesse, die wir besprechen wollen, sollen mithilfe eines idealen Gases durchgeführt werden, das in einem Zylinder mit reibungslos beweglichem, masselosem Stempel eingeschlossen ist. Dieser Zylinder soll einmal (Abb. 1.1-13a) mit einem Thermostaten, ein andermal (Abb. 1.1-13b) mit einem adiabatischen Mantel umgeben sein. Zur Speicherung der vom Gas geleisteten Arbeit dient ein *Arbeitsspeicher*, über dessen Konstruktion wir erst weiter unten sprechen können.

Im ersten Fall stellt das Gesamtsystem Gas + Thermostat + Arbeitsspeicher ein abgeschlossenes System dar, das Gas allein ein geschlossenes System, das mit der Umgebung Energie austauschen kann, und zwar Wärme mit dem Thermostaten und Arbeit mit dem Arbeitsspeicher. Im zweiten Fall bilden Gas (geschlossenes System) und Arbeitsspeicher das abgeschlossene System. Zwischen beiden kann Arbeit, aber keine Wärme ausgetauscht werden.

Den Ausgangspunkt für unsere Überlegungen bildet die Verknüpfung des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, Gl. (1.1-73), mit dem totalen Differential der Inneren Energie, Gl. (1.1-72).

$$dU = \delta Q - p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (1.1-165)$$

Da die Prozesse mit einem idealen Gas durchgeführt werden sollen, ist $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, so dass sich ergibt

$$dU = \delta Q - p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad (1.1-166)$$

Mit der in Abb. 1.1-13a angegebenen Vorrichtung haben wir nun die Möglichkeit, das Gas isotherm zu

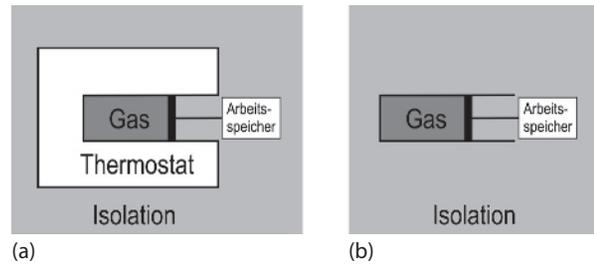


Abb. 1.1-13 Zur Veranschaulichung isothermer (a) und adiabatischer (b) Kompressionen und Expansionen eines Gases.

expandieren und zu komprimieren. Jede auch noch so geringe Temperaturänderung im Gas wird sofort von dem über diathermische Wände angeschlossenen Thermostaten abgefangen, dessen Wärmekapazität so groß ist, dass die ausgetauschte Wärmemenge zu keiner messbaren Temperaturänderung führt.

Mit der in Abb. 1.1-13b angegebenen Vorrichtung lassen sich Expansion und Kompression adiabatisch durchführen; denn hier ist das Gas von adiabatischen Wänden umgeben, die – zumindest bei hinreichend kurzen Messzeiten – keinen Temperatureausgleich zulassen.

Beschäftigen wir uns zunächst mit dem isothermen Prozess. Bei ihm ist $dT = 0$. Damit wird aber nach Gl. (1.1-166) auch $dU = 0$. Wir erkennen also, dass bei einer isothermen Expansion oder Kompression eines idealen Gases wegen

$$dU = 0 \quad (1.1-167)$$

$$\delta Q - p dV = 0 \quad (1.1-168)$$

die Innere Energie des Gases nicht geändert wird und die vom Gas geleistete Volumenarbeit gleich der von der Umgebung (Thermostat) auf das Gas übergegangenen Wärmemenge ist. Wir haben also eine quantitative Umwandlung von Wärme in Arbeit oder – wenn wir die Kompression des Gases betrachten – von Arbeit in Wärme.

Diese Aussage gilt allgemein, ohne Rücksicht darauf, wie wir die Expansion im Einzelnen vorgenommen haben, denn die Innere Energie des Gases ist eine Zustandsgröße und lediglich abhängig vom Anfangs- und Endzustand. Diese Zustände mögen charakterisiert sein durch die Temperatur T , die Volumina V_1 und V_2 und die Drücke p_1 und p_2 , wobei die Indizes auf Anfang (1) und Ende (2) des Prozesses verweisen. Nach der Idealen Gasgleichung muss dabei gelten $p_1/p_2 = V_2/V_1$.

Der Übergang vom Anfangs- zum Endzustand kann, wie gesagt, in verschiedener Weise erfolgen. Wir wollen zwei Möglichkeiten betrachten:

1. Unser Gas steht unter einem Druck p_1 , der wesentlich größer ist als der Druck p_s , der auf dem Stempel

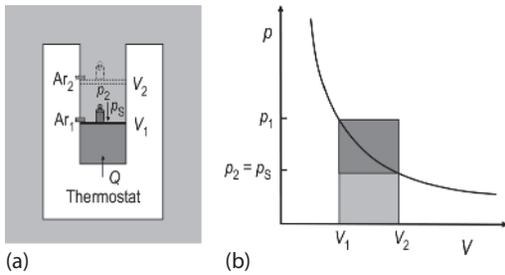


Abb. 1.1-14 Zur Erläuterung der isothermen Expansion und Kompression eines idealen Gases bei konstantem Außen-
druck.

pel lastet. Das Gas kann den Stempel jedoch nicht austreiben, da er arretiert ist. Lösen wir jetzt die Arretierung (Ar₁ in Abb. 1.1-14a), so wird das Gas höchstens so weit expandieren, bis der Gasdruck im Zylinder (p_2) gleich dem unverändert auf dem Stempel lastenden Gegendruck p_s ist. Andererseits könnten wir die Expansion durch eine zweite Arretierung (Ar₂ in Abb. 1.1-14a) auch schon bei einem Wert $p_2 > p_s$ stoppen.

Die bei einer solchen isothermen, irreversiblen Expansion gegen einen konstanten Druck p_s geleistete Volumenarbeit W und aus der Umgebung aufgenommene Wärmemenge Q ist nach Gl. (1.1-168)

$$W = -Q = -p_s \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_s(V_2 - V_1) \quad (1.1-169)$$

Sie ist im p, V -Diagramm (Abb. 1.1-14b) für den Fall $p_s = p_2$ als graue Fläche dargestellt. Ist $p_2 > p_s$, dann liegt p_2 auf einem niedrigeren Ordinatenwert als in Abb. 1.1-14b, und die Höhe des die Volumenarbeit darstellenden Rechtecks $p_s(V_2 - V_1)$ erreicht nicht die eingezeichnete Isotherme des idealen Gases. Als Arbeitsspeicher diene in beiden Fällen ein Gewichtsstück, das bei der Expansion gehoben wurde. Die geleistete Arbeit ist als potentielle Energie des Gewichtsstückes (vgl. Hubarbeit in Abb. 1.1-3b) gespeichert. Da $p_1 > p_2 \geq p_s$, ist die gesamte Expansion nach Entfernung der Arretierung Ar₁ von selbst, d. h. spontan verlaufen. Wegen $p_s \leq p_2$ kann das gehobene Gewichtsstück von sich aus das Gas nicht wieder zusammendrücken, es kann die Expansion nicht wieder rückgängig machen. Wir sprechen deshalb davon, dass der Vorgang unter den gewählten Bedingungen eine irreversible, isotherme Expansion war. Der Begriff *irreversibel* wird im Abschnitt 1.1.19 noch näher erläutert.

Wollen wir durch Auflegen eines Gewichtsstückes den Vorgang rückgängig machen, so muss dieses Ge-

wichtsstück einen Druck $p = F/A$ auf den Stempel mit der Fläche A ausüben, der gleich dem Druck p_1 des Gases ist, wenn dieses wieder das Volumen V_1 eingenommen hat. Vom Arbeitsspeicher wird dabei die Arbeit

$$W = \int_{h_2}^{h_1} F dh = \int_{h_2}^{h_1} p_1 A dh = p_1 \int_{V_2}^{V_1} dV = p_1(V_1 - V_2) \quad (1.1-170)$$

an das Gas abgegeben, das eine entsprechend große Wärmemenge, vgl. Gl. (1.1-169), auf den Thermostaten überträgt. Diese Arbeit ist in Abb. 1.1-14b schraffiert dargestellt. Auch die Kompression ist unter den genannten Bedingungen isotherm, spontan und irreversibel, denn wegen $p_s \geq p_1$ kann das Gas von sich aus den Vorgang nicht rückgängig machen.

Werfen wir nun einen Blick auf die Änderung des Druckes unseres Gases während der Expansion und Kompression. Da wir ein ideales Gas angenommen haben und isotherm arbeiten, sind die Bedingungen des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes, s. Gl. (1.1-41), erfüllt. Der Zusammenhang zwischen p und V ist also durch die in Abb. 1.1-14b eingezeichnete Hyperbel gegeben. Bei der irreversiblen Expansion musste der von außen wirkende Druck, gegen den Arbeit geleistet wurde, immer kleiner als der Druck des Gases sein; bei der irreversiblen Kompression galt das Gegenteil.

2. Wie sehen nun die Verhältnisse aus, wenn wir dafür sorgen, dass in jedem Augenblick der Expansion oder Kompression Innen- und Außendruck übereinstimmen? Das können wir zwar nicht erreichen, indem wir zur Erzeugung des Außendruckes ein bestimmtes Gewichtsstück auf den Stempel legen. Wir müssen vielmehr eine andere Konstruktion für unseren Arbeitsspeicher wählen. Abbildung 1.1-15a zeigt uns eine Möglichkeit: Das Gewichtsstück G wirkt über eine stetig veränderliche Hebelübersetzung, ein Zahnrad und eine Zahnstange, auf den Stempel. Die Übersetzung ist so gewählt, dass der durch das Gewichtsstück G auf den Stempel ausgeübte Druck in jeder beliebigen Stempelstellung den Druck des Gases genau kompensiert. Wieder wird angenommen, dass jegliche Reibungswiderstände ausgeschlossen sind. Wie im Fall von Abb. 1.1-14 wird vom Gas geleistete Arbeit als Hubarbeit, d. h. als potentielle Energie, dem Arbeitsspeicher zugeführt.

Führen wir mit der in Abb. 1.1-15a dargestellten Anordnung eine isotherme Expansion durch, so gilt Gl. (1.1-168) nach wie vor:

$$\delta Q - p dV = 0 \quad (1.1-168)$$

Die Berechnung der Volumenarbeit führt jedoch zu einem anderen Ergebnis als oben. Der Druck, gegen den das Gas die Arbeit leistet, ist nicht mehr konstant, sondern stets gleich dem Druck des Gases selbst.

In

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_s \, dV \quad (1.1-171)$$

dürfen wir p_s deshalb nicht mehr vor das Integral ziehen. Wir können p_s jetzt aber durch den Gasdruck p und diesen weiter durch das ideale Gasgesetz substituieren, so dass wir erhalten

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{1}{V} \, dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V \quad (1.1-172)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (1.1-168) folgt dann für die isotherme, reversible Expansion eines idealen Gases

$$W = -Q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.1-173)$$

Die Arbeit entspricht also der Fläche unter der Isotherme $p = f(V)$, die in Abb. 1.1-15b grau markiert ist.

Da in jedem Punkt der Stempelstellung in Abb. 1.1-15a Gleichgewicht zwischen dem vom Arbeitsspeicher erzeugten Außendruck und dem vom Gas erzeugten Innendruck herrscht, besteht nirgends eine Veranlassung zu einer spontanen Expansion oder Kompression des Gases. Wir können an jeder beliebigen Stelle durch eine infinitesimale Änderung des Gewichtsstückes den Prozess in Richtung auf eine Expansion oder in Richtung auf eine Kompression laufen lassen. Dabei durchlaufen wir stets Gleichgewichtszustände.

Die Arbeit für die Kompression von V_2 bis zum ursprünglichen Ausgangsvolumen V_1 ist

$$W = - \int_{V_2}^{V_1} p \, dV = - \int_{V_2}^{V_1} nRT \, d \ln V = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.1-174)$$

dem Absolutbetrag nach also genauso groß wie die Expansionsarbeit, in Abb. 1.1-15b demnach durch die gleiche Fläche darstellbar wie diese. Die im Arbeitsspeicher bei der Expansion deponierte Energie reicht also aus, um den gesamten Vorgang rückgängig zu machen. Wir sprechen deshalb im vorliegenden Fall von einem reversiblen Prozess.

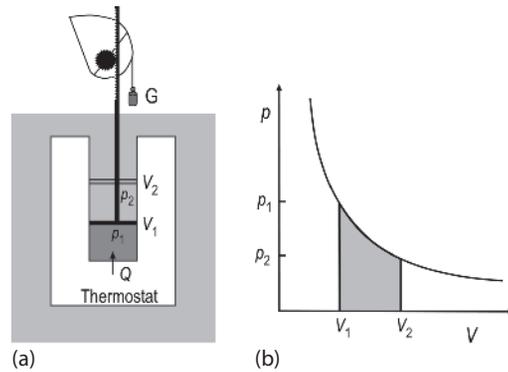


Abb. 1.1-15 Zur Erläuterung der isothermen, reversiblen Expansion und Kompression eines idealen Gases.

Aus den Gl. (1.1-173) und (1.1-174) geht hervor, dass mit reversiblen, isothermen Expansionen oder Kompressionen idealer Gase beliebig große Wärmemengen in mechanische Energie (Hubarbeit, potentielle Energie) – oder umgekehrt – umgewandelt werden können. Maßgebend ist lediglich das Verhältnis V_2/V_1 .

Es ist nun an der Zeit, die isotherme, reversible Expansion und Kompression mit der isothermen, irreversiblen (bei konstantem Außendruck p_s) zu vergleichen. Das geschieht für die Expansion in Abb. 1.1-16. Dabei ist in Abb. 1.1-16a die irreversible Expansion von V_1 nach V_2 wie in Abb. 1.1-14b in einem Schritt, in Abb. 1.1-16b dagegen in sechs gleich großen Schritten (mit sechs verschiedenen p_s -Werten) vorgenommen worden. Für die irreversiblen Prozesse ist die vom System geleistete Arbeit schraffiert, für den reversiblen Prozess ist sie grau dargestellt. Die entsprechenden Verhältnisse bei der Kompression zeigt Abb. 1.1-17.

Wir erkennen, dass ein ideales Gas bei isothermer Expansion von einem Volumen V_1 auf ein Volumen V_2 bei einem reversiblen Prozess eine größere Volumenarbeit zu leisten vermag als bei einem irreversiblen. Durch eine Folge enger irreversibler Schritte (Abb. 1.1-16b) kann man sich der reversibel geleisteten Arbeit annähern, sie jedoch nie ganz erreichen.

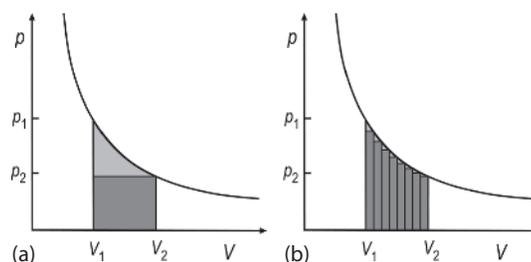


Abb. 1.1-16 Vergleich der isothermen reversiblen und irreversiblen ($p_s = \text{const.}$) Expansionsarbeit eines idealen Gases.

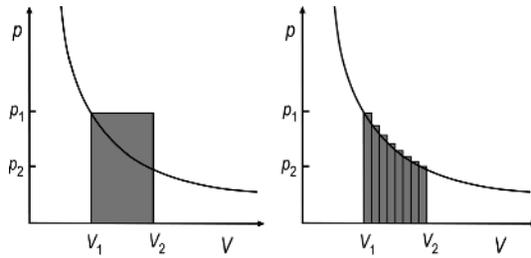


Abb. 1.1-17 Vergleich der isothermen reversiblen und irreversiblen ($p_s = \text{const.}$) Kompressionsarbeit eines idealen Gases.

Die maximale Arbeit kommt also der reversiblen Expansion zu.

Bei der Kompression (Abb. 1.1-17) liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Hier gelingt uns die Kompression beim reversiblen Prozess mit einem Minimum an Arbeit. Eine irreversible Kompression, gleichgültig, ob in einem Schritt (Abb. 1.1-17a) oder in einer engen Folge von Schritten (Abb. 1.1-17b), erfordert immer einen größeren Arbeitsaufwand.

Bislang sind wir davon ausgegangen, dass auch bei den irreversiblen Prozessen die vom Arbeitsspeicher aufgenommene oder abgegebene Arbeit W gemäß Gl. (1.1-167) und Gl. (1.1-168) gleich der vom Thermostaten an das Gas abgegebenen bzw. vom Gas aufgenommenen Wärmemenge Q war. Das setzte letzten Endes voraus, dass, wie beim reversiblen Prozess, außer der Volumenarbeit keine andere Arbeit geleistet wurde.

Ist diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt, so kann selbst eine mit der Anordnung in Abb. 1.1-15a durchgeführte Expansion oder Kompression ein irreversibler Prozess sein. Das ist schon dann der Fall, wenn z. B. die Kompression nicht unendlich langsam vorgenommen wird. Durch den schnell vorwärts bewegten Kolben wird *Beschleunigungsarbeit* geleistet, und die übertragene kinetische Energie führt durch innere Reibung zur Erzeugung von Wärme, die über die diathermischen Wände auf den Thermostaten übergeht. Das gleiche gilt für das Auftreten von *Reibungswärme* z. B. zwischen dem Kolben und der Zylinderwand. In beiden Fällen geht Energie verloren, die andernfalls zur Kompression des Gases hätte verwendet werden können. Man erreicht also, von einem Anfangszustand (p_2, V_2) ausgehend, mit einer vorgegebenen Energie im Arbeitsspeicher nicht den Endzustand (p_1 und V_1 in Abb. 1.1-15b), zu dem man bei völlig reversibler Prozessführung gelangt wäre.

Lässt man das Gas nun wieder völlig reversibel expandieren, so kommt man zwar zum Zustand (p_2, V_2), doch der Arbeitsspeicher enthält dann eine Energie, die geringer ist als vor dem Kompressions-Expansions-Zyklus. Wir erkennen daraus, dass ein Kreispro-

zess, der auch nur einen irreversiblen Schritt enthält, als Ganzes irreversibel wird.

Der Begriff irreversibel besagt also nicht, dass ein Schritt, z. B. die Expansion eines Gases, nicht rückgängig gemacht werden kann. Er besagt vielmehr, dass beim Zurückführen des Systems in den Ausgangszustand irgendwo, z. B. im Arbeitsspeicher oder in der Umgebung, eine nicht rückgängig zu machende Veränderung zurückbleibt.

Wir haben den Begriff der Reversibilität und Irreversibilität hier sehr ausführlich erläutert, da ihm in der Thermodynamik eine außerordentliche Bedeutung zukommt. Im Abschnitt 1.1.19 werden wir noch einmal darauf zurückkommen.

Wenden wir uns nun den adiabatischen Volumenänderungen eines idealen Gases zu (vgl. Abb. 1.1-13b). Dabei wollen wir uns auf die reversiblen beschränken, d. h. auf diejenigen, bei denen Gleichgewicht zwischen dem Druck des Gases und dem vom Stempel des Zylinders übertragenen Außendruck besteht. Ausgangspunkt für unsere Überlegungen ist wieder Gl. (1.1-166)

$$dU = \delta Q - p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.1-166)$$

Beim adiabatischen Prozess findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, d. h.

$$\delta Q = 0 \quad (1.1-175)$$

Damit vereinfacht sich Gl. (1.1-166) zu

$$dU = -p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.1-176)$$

Wir lesen aus dieser Beziehung zweierlei ab. Erstens wird die Volumenarbeit $-p dV$ auf Kosten der Inneren Energie geleistet, und zweitens ist dieser Prozess mit einer Änderung dT der Temperatur des idealen Gases verbunden:

Bei adiabatischer Kompression erwärmt sich das Gas, bei adiabatischer Expansion kühlt es sich ab. Der mechanischen Arbeit entspricht also auch bei der adiabatischen Volumenänderung eine gewisse Wärmemenge, die jetzt aber nicht mit der Umgebung ausgetauscht wird, sondern die die Innere Energie des Gases erhöht bzw. erniedrigt.

Bei der isothermen, reversiblen Volumenänderung ließ sich die Volumenarbeit, Gl. (1.1-172), wegen $T = \text{const.}$ sehr einfach nach Substitution von p durch das

ideale Gasgesetz berechnen. Das ist wegen der Temperaturänderung im adiabatischen Prozess nicht möglich. Hier müssen wir die Volumenarbeit aus der Temperaturänderung und der molaren Wärmekapazität c_v ermitteln. Zu diesem Zweck müssen wir zunächst einen Zusammenhang zwischen den Größen p , V und T bei adiabatischen Zustandsänderungen ableiten. Wir greifen dabei zurück auf Gl. (1.1-176)

$$-p \, dV = n c_v \, dT \quad (1.1-177)$$

Die Substitution von p mithilfe des idealen Gasgesetzes ($p = nRT/V$) führt zu

$$-\frac{RT}{V} \, dV = c_v \, dT \quad (1.1-178)$$

und nach Trennung der Variablen zu

$$-R \, d \ln V = c_v \, d \ln T \quad (1.1-179)$$

Gehen wir von einem Zustand V_0, p_0, T_0 in einen Zustand V, p, T über, so liefert die bestimmte Integration

$$-R \ln \frac{V}{V_0} = c_v \ln \frac{T}{T_0} \quad (1.1-180)$$

sofern wir c_v als temperaturunabhängig betrachten, und nach Umstellung

$$\ln \left(\frac{V_0}{V} \right)^{R/c_v} = \ln \frac{T}{T_0} \quad (1.1-181)$$

oder

$$\left(\frac{V_0}{V} \right)^{R/c_v} = \frac{T}{T_0} \quad (1.1-182)$$

Beim idealen Gas, auf das sich unsere Überlegungen zur Zeit beschränken, ist nach Gl. (1.1-111)

$$R = c_p - c_v \quad (1.1-111)$$

und damit

$$\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{c_p}{c_v} - 1} = \frac{T}{T_0} \quad (1.1-183)$$

Führen wir schließlich zur Abkürzung noch

$$\frac{c_p}{c_v} = \gamma \quad (1.1-184)$$

ein, wofür unter Berücksichtigung von Gl. (1.1-111) $\gamma > 1$ gilt, so erhalten wir

$$T \cdot V^{\gamma-1} = T_0 \cdot V_0^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (1.1-185)$$

Daraus ergibt sich wieder mit dem idealen Gasgesetz ($T = \frac{pV}{nR}$) der Zusammenhang zwischen p und V für adiabatische Zustandsänderungen, die

Poisson'sche Gleichung

$$p \cdot V^\gamma = p_0 \cdot V_0^\gamma = \text{const.} \quad (1.1-186)$$

Substituieren wir jetzt noch V durch nRT/p , so resultiert

$$p^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = p_0^{1-\gamma} \cdot T_0^\gamma = \text{const.} \quad (1.1-187)$$

Damit haben wir alle möglichen Verknüpfungen zwischen unseren Zustandsgrößen p , V und T für adiabatische Prozesse gewonnen.

Ehe wir uns der Berechnung der Volumenarbeit zuwenden, wollen wir einen Vergleich zwischen Isothermen und Adiabaten des idealen Gases anstellen.

Im p, V -Diagramm stellen (vgl. Gl. (1.1-41) und Abb. 1.1-8) die Isothermen Hyperbeln mit der Steigung $-\frac{p}{V}$ dar. Die Adiabaten haben wegen $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\delta Q=0} = -\gamma \frac{p}{V}$ eine um den Faktor γ größere Steigung. Sie schneiden mithin die Isothermen, entsprechend der Tatsache, dass sich bei dem adiabatischen Prozess die Temperatur ändert.

Wie die Isobaren, Isochoren und Isothermen stellen die Adiabaten Kurven dar, die in der Zustandsfläche des idealen Gases liegen. Im Gegensatz zu den drei erstgenannten Kurven, die dadurch charakterisiert sind, dass eine der Zustandsgrößen p , V oder T konstant ist, ändern sich bei den Adiabaten gleichzeitig alle drei Zustandsgrößen. In Abb. 1.1-19 sind die Adiabaten aus Abb. 1.1-18 im p, v, T -Diagramm dargestellt.

Zur Berechnung der beim adiabatischen reversiblen Prozess auftretenden Volumenarbeit greifen wir zurück auf Gl. (1.1-176), nachdem es uns möglich ist, mithilfe von Gl. (1.1-185) die Temperatur T zu berechnen, die sich nach einer Volumenänderung von V_1 nach V_2 eingestellt hat. Es ist

$$dW = -p \, dV = n c_v \, dT \quad (1.1-188)$$

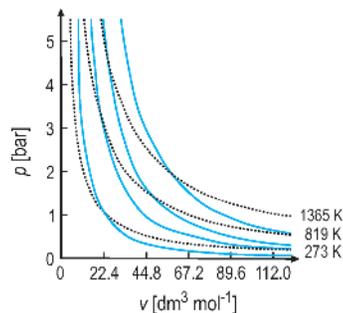
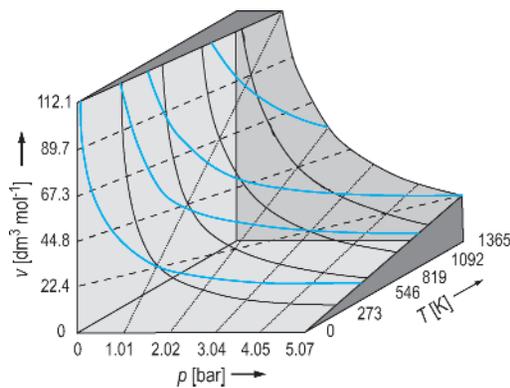


Abb. 1.1-18 Isothermen (gestrichelt) und Adiabaten (blau) des idealen Gases. Berechnet für ein einatomiges Gas mit $\gamma = 1.67$.

Tab. 1.1-1 Vergleich zwischen Isothermen und Adiabaten eines idealen Gases.

Isotherme	Adiabate
Boyle-Mariotte'sches Gesetz	Poisson'sche Gleichung
$p \cdot V = \text{const.}$	$p \cdot V^\gamma = \text{const.}$
$p = \text{const.} \cdot V^{-1}$	$p = \text{const.} \cdot V^{-\gamma}$
$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{dT=0} = \text{const.} \cdot (-V^{-2})$	$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\delta Q=0} = \text{const.} \cdot (-\gamma \cdot V^{-\gamma-1})$
$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{dT=0} = -\frac{p \cdot V}{V^2}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\delta Q=0} = -\frac{\gamma \cdot p \cdot V^\gamma}{V^{\gamma+1}}$
$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{dT=0} = -\frac{p}{V}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\delta Q=0} = -\gamma \cdot \frac{p}{V}$

Abb. 1.1-19 p, v, T -Diagramm des idealen Gases mit Isochoren (gestrichelt), Isobaren (punktiert), Isothermen (ausgezogen) und Adiabaten (blau).

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} c_v \, dT \quad (1.1-189)$$

und, sofern wir in dem betrachteten Temperaturbereich c_v als temperaturunabhängig ansehen können, ergibt sich als

Volumenarbeit beim reversiblen, adiabatischen Prozess mit einem idealen Gas

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = n c_v (T_2 - T_1) \quad (1.1-190)$$

Zum Abschluss wollen wir noch die Volumenarbeit beim reversiblen, isothermen Prozess und beim reversiblen, adiabatischen Prozess vergleichen. Da die Volumenarbeit stets durch $-\int p \, dV$ gegeben ist, wird sie im p, V -Diagramm als Fläche unter der Kurve $p = f(V)$ dargestellt. Da es sich um reversible Prozesse handelt, ist $p = f(V)$ die Isotherme (punktiert in Abb. 1.1-20) bzw. die Adiabate (ausgezogen). Betracht-

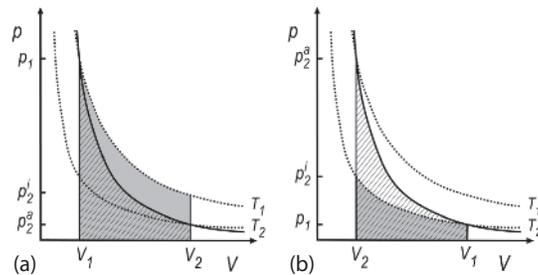


Abb. 1.1-20 Volumenarbeit bei der isothermen (grau) und der adiabatischen (schraffiert) Expansion (a) und Kompression (b).

ten wir zunächst die Expansion von p_1, V_1 nach V_2 (Abb. 1.1-20a). Wir erkennen, dass die beim isothermen Prozess gewinnbare Arbeit (graue Fläche) größer ist als die beim adiabatischen Prozess gewinnbare (schraffiert). Im ersteren Fall ändert sich T nicht, im letzteren nimmt T auf T_2 ab. Der Druck nach der Expansion ist im adiabatischen Fall (p_2^a) geringer als im isothermen (p_2^i). Die Erklärung liegt auf der Hand: Bei der adiabatischen Expansion wird die Volumenarbeit dem Gas selbst, d. h. seiner Inneren Energie entnommen. Damit sinkt seine Temperatur und nach dem idealen Gasgesetz auch sein Druck. Bei der adiabatischen Kompression (Abb. 1.1-20b) liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Die auftretende Erwärmung führt zu einer Druckerhöhung. Außer der im isothermen Fall aufzubringenden Volumenarbeit (grau in Abb. 1.1-20b) muss ein zusätzlicher Energiebetrag aufgewandt werden, um die Innere Energie des Gases zu erhöhen. Deshalb ist die Kompressionsarbeit im adiabatischen Prozess größer als im isothermen.

Exakt isotherme und adiabatische Vorgänge stellen experimentell nur schwierig zu verwirklichende Grenzfälle dar. Doch gibt es eine Reihe von Prozessen, die man mit guter Näherung als adiabatische behandeln kann. Das ist z. B. immer dann der Fall, wenn sich die Vorgänge so schnell abspielen, dass es nicht zu einem Wärmeaustausch mit der Umgebung kommen

Tab. 1.1-2 Die beim Carnot'schen Kreisprozess ausgetauschten Energiebeträge.

Schritt	Art des Schrittes	Gas	Thermostat T_1	Thermostat T_2	Arbeitsspeicher
1	isotherme, reversible Expansion bei T_1	$+Q_{T_1} - nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-Q_{T_1}$	-	$+nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
2	adiabatische, reversible Expansion	$-nc_v(T_1 - T_2)$	-	-	$+nc_v(T_1 - T_2)$
3	isotherme, reversible Kompression bei T_2	$-Q_{T_2} + nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$	-	$+Q_{T_2}$	$-nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$
4	adiabatische, reversible Kompression	$+nc_v(T_1 - T_2)$	-	-	$-nc_v(T_1 - T_2)$
Σ	Kreisprozess	0	$-Q_{T_1}$	$+Q_{T_2}$	$nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$

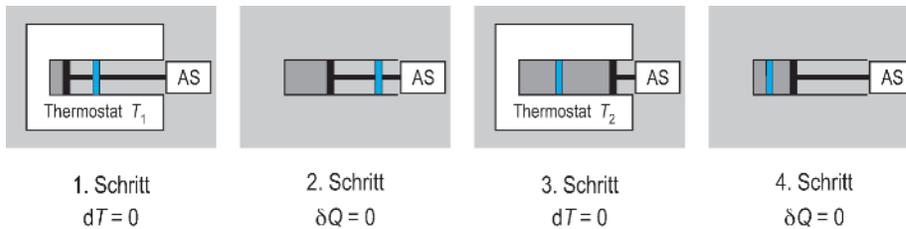


Abb. 1.1-21 Die Schritte des Carnot'schen Kreisprozesses.

kann. Als Beispiele seien hier nur genannt die Vorgänge bei der Explosion, die Ausbreitung der Schallwellen oder gewisse meteorologische Prozesse (Entstehung des Föhns).

1.1.18 Der Carnot'sche Kreisprozess

Vor der Behandlung des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik wollen wir uns mit einem wichtigen Kreisprozess beschäftigen, der auf Carnot (1824) zurückgeht. Wir benötigen dazu ein ideales Gas, das wir abwechselnd reversiblen, isothermen und adiabatischen Expansionen und Kompressionen unterwerfen, so, wie es in Abb. 1.1-21 skizziert ist. Wir beginnen mit einer reversiblen isothermen Expansion von V_1 nach V_2 bei der Temperatur T_1 und schließen eine reversible adiabatische Expansion von V_2 nach V_3 an, wobei die Temperatur auf T_2 sinkt. Um in zwei weiteren Schritten wieder zum Ausgangszustand zurückzukommen, komprimieren wir das Gas, das jetzt von einem Thermostaten der Temperatur T_2 umgeben ist, im dritten Schritt reversibel isotherm so weit (V_4), bis wir auf die durch den Anfangszustand (p_1, V_1) verlaufende Adiabate kommen. Durch die reversible adiabatische Kompression bis V_1 erhöht sich die Temperatur wieder auf T_1 , und der Kreisprozess ist geschlossen. Die bei den einzelnen Schritten ausgetauschten Energiebeträge können wir nach Gl. (1.1-174) und Gl. (1.1-190) berechnen. In Tab. 1.1-2 sind sie für das Gas, die beiden Thermostaten mit den Temperaturen T_1 und T_2 sowie den Arbeitsspeicher aufgeführt.

Da sich bei den isothermen Schritten die Innere Energie des idealen Gases nicht ändern kann [vgl.

Gl. (1.1-166)] und da sich die bei den adiabatischen Schritten eintretenden Änderungen kompensieren, ist die Änderung der Inneren Energie des idealen Gases bei dem gesamten Kreisprozess null, wie es für eine Zustandsgröße ohnehin zu fordern wäre. Nach Gl. (1.1-185) muss $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1}$ sein. Damit ist auch $\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$, so dass sich die insgesamt vom Arbeitsspeicher aufgenommene Energie zu $nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$ ergibt.

Der *Carnot'sche Kreisprozess* resultiert also darin, dass ohne Änderung der Inneren Energie des Gases durch Aufnahme einer Wärmemenge Q_{T_1} von einem Thermostaten der Temperatur T_1 sowie durch Abgabe einer Wärmemenge Q_{T_2} an einen Thermostaten der Temperatur T_2 eine Arbeit $nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$ gewonnen wird.

Die bei den einzelnen Schritten geleisteten Volumenarbeiten ergeben sich als Fläche unter den Isothermen bzw. Adiabaten. Die bei dem Prozess insgesamt gewonnene Arbeit ist dann die in Abb. 1.1-22 grau markierte, von den beiden Isothermen und Adiabaten umschlossene Fläche.

In dem soeben besprochenen Kreisprozess haben wir das Prinzip einer Wärmekraftmaschine vor uns. Das Arbeitsgas entnimmt einem Thermostaten hoher Temperatur eine Wärmemenge, leistet eine Arbeit und gibt schließlich eine restliche Wärmemenge an einen Thermostaten tieferer Temperatur ab.

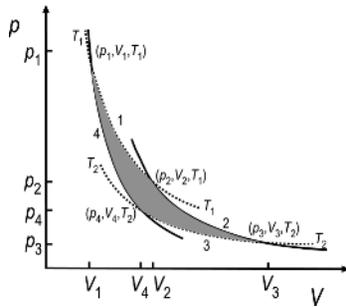


Abb. 1.1-22 Der Carnot'sche Kreisprozess im p, V -Diagramm.

Wir hätten den Prozess aber auch in entgegengesetzter Richtung ablaufen lassen, also mit einer isothermen, reversiblen Expansion bei der Temperatur T_2 von V_4 auf V_3 starten können. Dabei hätte unser Gas eine Wärmemenge Q_{T_2} aufgenommen und eine Volumenarbeit $-nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$ geleistet. Als nächsten Schritt hätten wir dann adiabatisch von V_3 auf V_2 komprimieren können, wobei die Temperatur des Gases auf T_1 gestiegen wäre. Bei der anschließenden isothermen Kompression von V_2 auf V_1 hätten wir eine Volumenarbeit von $-nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ dem Arbeitsspeicher entnehmen müssen, und unser Gas hätte gleichzeitig eine Wärmemenge Q_{T_1} an den Thermostaten T_1 abgegeben. Durch eine adiabatische Expansion wären wir dann zum Ausgangspunkt (p_4, V_4, T_2) unseres Kreisprozesses zurückgekehrt.

In diesem Kreisprozess hätten wir das Prinzip einer *Wärmepumpe* vor uns: Das Arbeitsgas entnimmt einem Thermostaten tiefer Temperatur eine Wärmemenge, nimmt von außen Arbeit auf und gibt schließlich eine vergrößerte Wärmemenge an einen Thermostaten höherer Temperatur ab.

In der Abb. 1.1-23 sind die Wirkungsweisen einer *Wärmekraftmaschine* und einer *Wärmepumpe* einander gegenübergestellt.

Wir wollen nun noch nach dem *Wirkungsgrad* η der Wärmekraftmaschine fragen. Darunter verstehen wir das Verhältnis der gewonnenen Arbeit zu der bei der höheren Temperatur aufgenommenen Wärmemenge:

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_{T_1}|} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.1-191)$$

oder

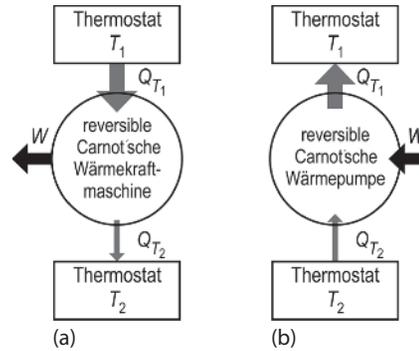


Abb. 1.1-23 Zur Wirkungsweise der Wärmekraftmaschine (a) und der Wärmepumpe (b).

Wirkungsgrad η der Wärmekraftmaschine

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.1-192)$$

Da $0 < T_2 < T_1$, muss der Wirkungsgrad immer positiv und kleiner als eins sein. Er wächst in dem Maße, in dem das Verhältnis $\frac{T_2}{T_1}$ kleiner wird und – weil T_2 nicht beliebig klein gemacht werden kann – mit steigender Temperatur T_1 . Von der bei der höheren Temperatur T_1 zugeführten Wärme wird der Bruchteil $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ in nutzbare Arbeit umgewandelt, während der Bruchteil $\frac{T_2}{T_1}$ bei der tieferen Temperatur T_2 als Wärme wieder abgegeben wird.

Wir haben den Carnot'schen Kreisprozess nicht so ausführlich besprochen, weil wir etwa besonders an Wärmekraftmaschinen interessiert wären, sondern weil er uns den Weg öffnet zur Ableitung einer wichtigen thermodynamischen Größe, der Entropie, die bei Gleichgewichtsbetrachtungen eine sehr wesentliche Rolle spielt.

1.1.19 Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die Entropie

Die bislang von uns aufgeworfenen Fragen, sei es nun der Zusammenhang zwischen c_p und c_v , die Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie oder Enthalpie, die Berechnung der Reaktionsenthalpie aus den Standard-Bildungsenthalpien oder sei es die Umsetzung von Wärme und Arbeit bei Volumenänderung, konnten wir mithilfe der Aussagen des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik behandeln. Wir haben also nur vom Prinzip der Erhaltung der Energie Gebrauch gemacht oder, anders ausgedrückt, von der Erfahrung, dass es kein Perpetuum mobile erster Art gibt, keine Maschine, die Energie aus dem Nichts schafft.

Wir haben aber, ohne näher darauf einzugehen, auch schon einige Erfahrungstatsachen kennengelernt, die zwar dem Ersten Hauptsatz entsprechen, die von ihm aber nicht erschöpfend erklärt werden können:

In Abschnitt 1.1.6 haben wir bei der Einführung des Begriffs der Temperatur zwei Systeme (A und B) unterschiedlicher Temperatur zu einem Gesamtsystem A + B vereinigt, das eine zwischen T_A und T_B liegende Temperatur T_{A+B} annahm.

Unter der Voraussetzung, dass von keinem der Teilsysteme dabei eine Volumenarbeit geleistet wurde, bestand der Energieaustausch lediglich darin, dass System B eine Abnahme seines Wärmeinhaltes um δQ_B (d. h. $\delta Q_B < 0$), System A eine Zunahme seines Wärmeinhaltes um δQ_A (d. h. $\delta Q_A > 0$), mit $|\delta Q_B| = |\delta Q_A|$, erfuhr. Es ist dann entsprechend dem Ersten Hauptsatz

$$\delta Q_A + \delta Q_B = 0 \quad (1.1-193)$$

Diese Gleichung – und damit die Forderung des Ersten Hauptsatzes – wäre aber auch erfüllt mit $\delta Q_B > 0$ und $\delta Q_A < 0$, d. h. bei dem Übergang einer Wärmemenge vom kälteren zum wärmeren Teilsystem. Nur die Erfahrung lehrt uns bis jetzt, dass dies von selbst, d. h. spontan, nicht eintritt.

In Abschnitt 1.1.13 haben wir vom 2. Gay-Lussac'schen Versuch gesprochen und gesehen, dass ein ideales Gas von selbst, d. h. spontan, isotherm ohne Änderung der Inneren Energie ins Vakuum expandiert. Dann würde es dem Ersten Hauptsatz auch nicht widersprechen, wenn sich das Gas spontan isotherm und ohne Änderung der Inneren Energie wieder auf ein kleineres Volumen zusammenzöge. Auch hier lehrt uns die Erfahrung, dass das nie der Fall ist.

Hierher gehört natürlich auch die in Abschnitt 1.1.17 (Abb. 1.1-14) diskutierte irreversible Expansion eines idealen Gases gegen einen konstanten kleineren Außendruck oder die irreversible Kompression des Gases durch einen größeren Außendruck.

Im gleichen Abschnitt haben wir davon gesprochen, dass durch Reibung Arbeit in Wärme umgewandelt wird. Ein Beispiel dafür ist auch der Joule'sche Versuch zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents: Ein absinkendes Gewichtsstück treibt über eine aufgewickelte Schnur einen Rührer an, der sich in einem mit Wasser gefüllten Gefäß befindet. Durch die Reibungswärme erwärmt sich das Wasser. Der umgekehrte, den Ersten Hauptsatz durchaus befriedigende Prozess, bei dem durch Abkühlung von Wasser ein Rührer in Rotation versetzt und dadurch ein Gewichtsstück gehoben wird, tritt nach unserer Erfahrung nie ein.

Man fasst die zuerst genannten Beispiele (Temperatur- und Druckausgleich) unter dem Begriff *Aus-*

gleichsvorgänge, die zuletzt genannten (Reibungsvorgänge, plastische Verformung) unter dem Begriff *dissipative Vorgänge* zusammen. Beide gehören zu den sog. *natürlichen Vorgängen*, die unserer Erfahrungen nach immer in einer bestimmten Richtung verlaufen. Das ist nicht auf die genannten, mehr dem Bereich der Physik entnommenen Beispiele beschränkt. Es gilt genauso für chemische Vorgänge: Wenn wir bei Raumtemperatur ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 haben, so setzt sich dies nach Zündung spontan praktisch quantitativ zu Wasser um. Eine spontane Zersetzung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff kann unter den gleichen Bedingungen nicht beobachtet werden. Oder, um ein anderes Beispiel zu nennen, beim Zusammenfügen einer Chlorid-Ionen und einer Silber-Ionen enthaltenden Lösung fällt spontan Silberchlorid aus. Ein entgegengesetzt quantitativ verlaufender Prozess findet nicht statt.

Wir formulieren deshalb aufgrund unserer Erfahrung: Alle in der Natur verlaufenden spontanen Prozesse laufen stets in einer bestimmten Richtung ab. Dabei geht das System von einem definierten Anfangszustand in einen definierten Endzustand über. Dieser angestrebte Zustand muss der in Abschnitt 1.1.4 erläuterte Gleichgewichtszustand sein. In ihm kommt der spontane Prozess zum Stillstand. Durch infinitesimale Änderungen der Zustandsgrößen kann der Prozess dann sowohl in die eine wie auch in die andere Richtung gelenkt und jederzeit rückgängig gemacht werden, ohne dass eine Veränderung in der Umgebung zurückbleibt (vgl. reversible isotherme oder adiabatische Expansion und Kompression in Abschnitt 1.1.17).

Für uns ist die Vorausberechnung der Richtung eines spontanen Prozesses von großer Wichtigkeit. Deshalb wollen wir die Überlegungen zunächst noch etwas quantitativer durchführen.

Dazu betrachten wir noch einmal die Übertragung einer bestimmten Wärmemenge Q_{T_2} von einem wärmeren Körper (A) auf einen kälteren (B) (Tab. 1.1-3). Diese Übertragung kann einmal (Fall a) reversibel, wie z. B. bei einem vollständig durchgeführten Carnot'schen Kreisprozess (unter gleichzeitiger Speicherung eines gewissen Arbeitsbetrages im Arbeitsspeicher), erfolgen, ein andermal (Fall b) wie bei dem in Abschnitt 1.1.6 beschriebenen Versuch spontan durch Wärmeleitung. Zu diesem Zweck verwenden wir am besten einen kleinen Wärmeüberträger, einen sog. Kalorifer. Er möge sich zunächst auf der Temperatur T_2 befinden. Wir bringen ihn in Kontakt mit dem wärmeren Körper A, wobei er sich auf dessen Tempera-

tur T_1 erwärmt und dabei eine gewisse Wärmemenge aufnimmt. Dann überführen wir ihn in den kälteren Körper B, wobei er sich unter Abgabe der gleichen Wärmemenge Q_{T_2} wieder auf die Temperatur T_2 abkühlt. Infolge ihrer großen Wärmekapazität ändern die Körper A und B ihre Temperatur bei dem Prozess nicht. In beiden Fällen können wir die Wärmemenge Q_{T_2} vom kälteren Körper wieder auf den wärmeren übertragen, d. h. den kälteren Körper wieder in den Ausgangszustand zurückbringen, indem wir eine Carnot-Maschine als Wärmepumpe benutzen, d. h. den Carnot'schen Prozess rückwärts ablaufen lassen. Dazu müssen wir aus dem Arbeitsspeicher eine gewisse Energiemenge entnehmen. Diese ist auf dem Hinweg wohl im Fall a zuvor an den Arbeitsspeicher abgegeben worden, nicht aber im Fall b. Auch stellen wir fest, dass die auf den wärmeren Körper übertragene Wärmemenge Q_{T_1} wohl im Fall a, nicht aber im Fall b mit der übereinstimmt, die ihm auf dem Hinweg entnommen worden war. Wir erkennen also, dass sich der kalte Körper B in beiden Fällen auf den Ausgangszustand hat zurückbringen lassen, dass aber in der Umgebung (Arbeitsspeicher und Körper A) eine Veränderung zurückgeblieben ist, wenn wir uns auf dem Hinweg der spontanen Wärmeleitung bedient hatten. Die Veränderung besteht in einem Plus an Wärmeenergie und einem Minus an mechanischer Energie.

Wir betrachten noch ein weiteres Beispiel, die Expansion eines idealen Gases. Wird sie isotherm (oder adiabatisch) und reversibel durchgeführt, dann wird, wie wir gesehen haben (Abschnitt 1.1.17), eine maximale Arbeit vom Arbeitsspeicher aufgenommen. Sie reicht gerade aus, um in einer isothermen (oder adiabatischen) und reversiblen Kompression das Gas wieder in den Ausgangszustand zurückzubringen. Lassen wir das Gas aber irreversibel, z. B. gegen einen konstanten, kleineren Außendruck p_s , spontan expandieren, so ist die vom Arbeitsspeicher aufgenommene Arbeit kleiner als im reversiblen Fall. Die geringste Arbeit, die gebraucht wird, um das Gas in den Ausgangszustand zurückzubringen, ist wieder die im reversiblen Fall benötigte (vgl. Abb. 1.1-17). Sie ist größer als die bei der spontanen Expansion gewonnene. Bei dem Kreisprozess spontane Expansion – reversible Kompression weist die Umgebung (Arbeitsspeicher und Thermostat) nach Abschluss des Prozesses eine bleibende Veränderung auf (Verlust an Arbeit und Gewinn an Wärme), wie aus Tab. 1.1-3 hervorgeht.

Das Ergebnis ist bei allen spontanen Prozessen das gleiche: Das System (im Fall der Wärmeleitung der Körper B, bei der Volumenarbeit das Arbeitsgas) lässt sich in den Ausgangszustand zurückbringen, doch bleiben dabei im Gegensatz zu reversiblen Prozessen immer irgendwelche Veränderungen in der Um-

gebung zurück. Alle spontanen Prozesse sind damit irreversibel. Sie führen stets zu einem Verlust an nutzbarer Arbeit und einem Gewinn von Wärme. Die Veränderungen könnte man nur dann rückgängig machen, wenn es gelänge, Wärme unmittelbar, d. h. ohne sonstige Veränderungen, in Arbeit zu verwandeln. Dies wäre die Umkehr des Joule'schen Versuches, von deren Unmöglichkeit wir bereits gesprochen haben.

Diese Erkenntnis wird im *Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik* ausgedrückt: „Es gibt keine periodisch funktionierende Maschine, die nichts anderes tut, als Wärme in mechanische Arbeit zu verwandeln.“ Eine solche Maschine, deren Funktionieren nicht gegen den Ersten Hauptsatz verstoßen würde, bezeichnet man als *Perpetuum mobile zweiter Art*. Man spricht deshalb auch von der „Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art“. Beide Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes sind identisch und gleichbedeutend mit der Aussage, die wir am Ende dieses Abschnitts kennenlernen werden.

Die entscheidende Einsicht ist also die, dass man mit einer Wärmekraftmaschine prinzipiell nur dann aus Wärmeenergie mechanische Energie erzeugen kann, wenn man gleichzeitig eine bestimmte Wärmemenge von hoher auf tiefe Temperatur befördert. Den thermischen Nutzeffekt oder Wirkungsgrad des Carnot'schen Kreisprozesses haben wir zu

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.1-191)$$

bestimmt. Es erhebt sich jetzt natürlich die Frage, ob man mit einem anderen Arbeitsstoff oder einer anderen Wärmekraftmaschine eventuell einen höheren Wirkungsgrad, d. h. ein größeres Verhältnis von gewonnener Arbeit zu der bei höherer Temperatur entzogenen Wärme, als mit der in Abschnitt 1.1.18 behandelten Carnot-Maschine erreichen kann.

Wir wollen einmal annehmen, es gäbe eine solche Maschine. Dann könnten wir sie als Wärmekraftmaschine verwenden und mit ihr eine als Wärmepumpe arbeitende Carnot-Maschine (mit einem idealen Gas als Arbeitsgas) kombinieren. Die erste Maschine würde dem wärmeren Reservoir eine Wärmemenge Q_{T_1} entnehmen, dem Arbeitsspeicher eine Arbeit W und dem kälteren Reservoir eine Wärmemenge $Q_{T_2} = Q_{T_1} - W$ zuführen. Die mit dem niedrigeren Wirkungsgrad arbeitende Carnot-Maschine würde dem kälteren Reservoir die Wärmemenge Q_{T_2} entnehmen und mit einem kleineren Arbeitsaufwand auf die höhere Temperatur pumpen. Dabei würde eine gegenüber Q_{T_1} um die Differenz der Arbeitsbeträge ver-

Tab. 1.1-3 Wärmeübertragung und Austausch von Wärme und Arbeit bei reversiblen und irreversiblen Prozessen.**1. Wärmeübertragung auf reversiblen Weg und durch Wärmeleitung.****a) Hin- und Rückweg reversibel mit Carnot-Prozess.**

	warmer Körper A T_1	kalter Körper B T_2	Arbeitsspeicher
Hinweg	$-Q_{T_1}$	$+Q_{T_2}$	$+nR(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$
Rückweg	$+Q_{T_1}$	$-Q_{T_2}$	$-nR(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$
bleibende Veränderung	0	0	0

b) Hinweg durch Wärmeleitung, Rückweg wie beim Carnot-Prozess.

Hinweg	$-Q_{T_2}$	$+Q_{T_2}$	0
Rückweg	$+Q_{T_1}$	$-Q_{T_2}$	$-nR(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)$
bleibende Veränderung	$Q_{T_1} - Q_{T_2} > 0$	0	$-nR(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1) < 0$

2. Austausch von Arbeit und Wärme durch isotherme Expansion und Kompression.**a) Hin- und Rückweg reversibel.**

	Thermostat	ideales Gas	Arbeitsspeicher
Hinweg	$-Q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$+Q - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$	$+nRT \ln(V_2/V_1)$
Rückweg	$+Q = +nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-Q + nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$	$-nRT \ln(V_2/V_1)$
bleibende Veränderung	0	0	0

b) Hinweg gegen $p_s = \text{const.}$, Rückweg reversibel.

	Thermostat	ideales Gas	Arbeitsspeicher
Hinweg	$-Q_1 = -p_s(V_2 - V_1)$	$+Q_1 - p_s(V_2 - V_1) = 0$	$+p_s(V_2 - V_1)$
Rückweg	$+Q_2 = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$-Q_2 + nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
bleibende Veränderung	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1} - p_s(V_2 - V_1) > 0$	0	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1} + p_s(V_2 - V_1) < 0$

minderte Wärmemenge in das wärmere Reservoir zu rückfließen. Insgesamt würde von dieser kombinierten Maschine bei jedem Zyklus eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt, ohne dass sonstige Veränderungen eintreten. Das widerspricht aber dem Zweiten Hauptsatz.

Es gibt also keine Wärmekraftmaschine, die einen höheren Wirkungsgrad als eine reversibel arbeitende Carnot-Maschine hat. Es gibt aber auch keine reversibel arbeitende Wärmekraftmaschine, die einen niedrigeren Wirkungsgrad hat. Gäbe es sie, so könnten wir sie als Wärmepumpe gegen eine Carnot-Maschine schalten und mit dieser Kombination wie in dem soeben geschilderten Beispiel Wärme vollständig in Arbeit überführen.

Wir können aus dieser Überlegung zwei Schlüsse ziehen: Die nach

$$|W_{\text{rev}}| = Q_{T_1} \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.1-194)$$

für einen reversibel durchgeführten Carnot'schen Kreisprozess berechnete reversible Arbeit ist charakteristisch für jede mit einem reversiblen Kreisprozess arbeitende Wärmekraftmaschine. Da, wie wir besprochen haben, ein irreversibler Anteil im Kreisprozess einen Arbeitsverlust bedeutet, stellt die durch einen reversiblen Kreisprozess gewinnbare Arbeit das Maximum an *nutzbarer Arbeit* dar, das überhaupt gewonnen werden kann.

Wir wollen nun untersuchen, ob es eine Zustandsfunktion gibt, die sowohl über die Richtung eines irreversiblen Prozesses als auch über das Ausmaß der Irreversibilität etwas aussagt. Einige Eigenschaften dieser Zustandsfunktion können wir voraussagen. Wie in der Mechanik führt auch in der Thermodynamik ein spontaner Prozess zu einem Gleichgewichtszustand (vgl. Abschnitt 1.1.4). Die als Kriterium für die Irreversibilität dienende Zustandsfunktion muss sich also durch den irreversiblen Prozess ändern und beim Vorliegen eines Gleichgewichts im abgeschlossenen

System einen Extremwert besitzen. Da reversible Vorgänge über lauter Gleichgewichtszustände verlaufen, müssen wir weiter fordern, dass diese Funktion bei reversiblen Zustandsänderungen im abgeschlossenen System konstant bleibt.

Uns bisher bekannte Zustandsfunktionen erfüllen diese Forderungen nicht: Änderungen der Inneren Energie oder der Enthalpie können bei spontan verlaufenden chemischen Vorgängen sowohl negativ als auch positiv (exotherme oder endotherme Reaktionen) oder gar null sein (2. Gay-Lussac'scher Versuch). Die Arbeit W ist keine Zustandsfunktion, wie schon ein Blick auf Abb. 1.1-22 lehrt; denn, wenn wir beim Carnot-Prozess vom Ausgangszustand (p_1, V_1, T_1) zum Endzustand (p_3, V_3, T_2) einmal über die Schritte 1 und 2 (zuerst isotherm, dann adiabatisch) gehen, ein andermal über die Schritte 4 und 3 (zuerst adiabatisch, dann isotherm), so unterscheiden sich die beiden gewonnenen Arbeitsbeträge gerade um die grau gekennzeichnete Fläche. Ebensovienig wie die Arbeit sind die übergegangenen Wärmemengen Q eine Zustandsfunktion, wie am gleichen Beispiel (s. auch Tab. 1.1-2) deutlich wird.

Andererseits lässt sich aus dem reversibel durchgeführten Carnot'schen Kreisprozess doch eine für uns interessante Funktion ableiten. Wir betrachten anhand von Tab. 1.1-2 noch einmal die während des Carnot'schen Kreisprozesses mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemengen, deren Verhältnis

$$\frac{Q_{T_1}}{Q_{T_2}} = \frac{nRT_1 \ln(V_2/V_1)}{nRT_2 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1.1-195)$$

allein von den Temperaturen abhängt, bei denen sie ausgetauscht werden. Dividieren wir die Wärmemengen durch die Austauschtemperatur, so folgt

$$\frac{Q_{T_1}}{T_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.1-196)$$

$$\frac{Q_{T_2}}{T_2} = nR \ln \frac{V_4}{V_3} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.1-197)$$

und für die Summe über den gesamten Kreisprozess, da die adiabatischen Schritte nicht mit einem Wärmeaustausch verbunden sind,

$$\sum_{\text{rev}} \frac{Q}{T} = \frac{Q_{T_1}}{T_1} + \frac{Q_{T_2}}{T_2} = 0 \quad (1.1-198)$$

Wir nennen die Funktion Q/T *reduzierte Wärme* und können formulieren: Beim reversiblen Carnot'schen Kreisprozess ist die Summe der reduzierten Wärmen null.

Damit erfüllt die reduzierte Wärme, zunächst für den Carnot'schen Kreisprozess, eine der gestellten Forderungen, die Konstanz der Funktion bei einem reversiblen Kreisprozess. Wenn Q/T eine Zustandsfunktion ist, so muss ihre Änderung unabhängig vom Weg sein. Wir berechnen deshalb die Änderung von Q/T , die auftritt, wenn wir beim Carnot'schen Prozess (Abb. 1.1-22) einmal auf dem Wege 1–2, ein andermal auf dem Wege 4–3 vom Zustand p_1, V_1, T_1 zum Zustand p_3, V_3, T_2 gehen. Da die beiden reversiblen adiabatischen Prozesse 2 bzw. 4 nicht mit einem Wärmeaustausch verknüpft sind, ist

$$\sum_{\substack{1+2 \\ \text{rev}}} Q/T = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.1-199)$$

$$\sum_{\substack{3+4 \\ \text{rev}}} Q/T = nR \ln \frac{V_3}{V_4} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.1-200)$$

Auf den beiden Wegen, die sowohl eine Volumen- als auch eine Temperaturänderung beinhalten, ist die Änderung von Q/T dieselbe, wie wir es von einer Zustandsfunktion erwarten müssen.

Wir wollen nun noch prüfen, was sich für $\sum Q/T$ ergibt, wenn wir den Kreisprozess nicht reversibel, sondern irreversibel durchführen. Wir erinnern uns, dass nach unseren Überlegungen zu Tab. 1.1-3 eine Wärmeübertragung durch Wärmeleitung einen irreversiblen Vorgang darstellt. Deshalb modifizieren wir unseren Kreisprozess gegenüber Abb. 1.1-22 dahingehend, dass wir die reversiblen adiabatischen Prozesse 2 und 4 durch irreversible, isochore Wärmeleitungsprozesse ersetzen. Es gilt dann $V_2 = V_3$ und $V_4 = V_1$, und die Adiabaten werden durch senkrechte Geraden ersetzt. Praktisch wäre der Prozess so durchzuführen, dass wir nach der reversiblen isothermen Expansion bei T_1 das Gas in Kontakt mit dem Thermostaten mit der Temperatur T_2 bringen, so dass es sich bei konstantem V_2 auf T_2 abkühlt. Nach der reversiblen isothermen Kompression bei T_2 müsste es dann durch Kontakt mit dem wärmeren Thermostaten bei konstantem V_4 auf T_1 erwärmt werden. Bei den irreversiblen Schritten würde eine Wärmemenge $nc_v(T_2 - T_1)$ bzw. $nc_v(T_1 - T_2)$ ausgetauscht werden. An Stelle von Gl. (1.1-198) ergäbe sich dann für die bei dem gesamten, jetzt teilweise irreversiblen Kreisprozess ausgetauschten reduzierten Wärmen unter Beachtung von $T_1 > T_2$

$$\sum_{\text{irr}} \frac{Q}{T} = \frac{Q_{T_1}}{T_1} + \frac{nc_v(T_2 - T_1)}{T_2} + \frac{Q_{T_2}}{T_2} + \frac{nc_v(T_1 - T_2)}{T_1}$$

$$\sum_{\text{irr}} \frac{Q}{T} = nc_v(T_1 - T_2) \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.1-201)$$

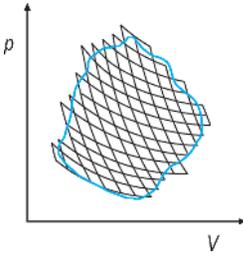


Abb. 1.1-24 Zur Aufteilung eines beliebigen Kreisprozesses in eine Summe von Carnot-Prozessen.

Dieses Ergebnis ist unabhängig davon, ob wir den Prozess im Uhrzeigersinn oder entgegen dem Uhrzeigersinn ablaufen lassen. Wir erkennen also, dass Q/T auch die dritte Forderung erfüllt, sich bei einem irreversiblen Prozess in einer bestimmten Richtung zu ändern. Je größer das Ausmaß der *Irreversibilität* ist, desto negativer ist die Summe. Damit gibt uns die Funktion Q/T auch eine quantitative Beschreibung der Irreversibilität.

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich nur auf den Carnot'schen Kreisprozess. Abb. 1.1-24 zeigt uns jedoch, dass jeder beliebige Kreisprozess als eine Summe vieler Carnot'scher Kreisprozesse aufgefasst werden kann. Wir müssen die isothermen und adiabatischen Schritte nur klein genug machen, dann fällt, wie wir aus Abb. 1.1-24 erkennen, die den beliebigen Kreisprozess darstellende Kurve mit der äußeren Umrandung der eingezeichneten Carnot-Prozesse zusammen. Alle Linien im Innern werden zweimal mit einander entgegengesetzten Vorzeichen durchlaufen. Die zugehörigen Effekte heben sich also auf. Bei dieser allgemeinen Betrachtung gehen wir allerdings zweckmäßigerweise von der Summation zur Integration über und erhalten für Gl. (1.1-198) und Gl. (1.1-201)

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (1.1-202)$$

bzw.

$$\oint \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} < 0 \quad (1.1-203)$$

Wir wollen an dieser Stelle eine neue Funktion einführen, die *Entropie*. Clausius hat sie wie folgt definiert:

$$\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = dS \quad (1.1-204)$$

Der Begriff Entropie leitet sich vom griechischen *tropé* (= Wendung, Umkehr) und *entrépein* (= umwenden,

umkehren, eine Richtung geben) ab. Er drückt also genau die Eigenschaft aus, die wir von der gesuchten Zustandsfunktion verlangt und bei den reduzierten Wärmen gefunden haben. Es ist ganz wesentlich, dass die Entropie über die *reversibel* ausgetauschte Wärmemenge definiert ist. Mit den Eigenschaften der Entropie werden wir uns detailliert im nächsten Abschnitt beschäftigen.

Geht ein System isotherm und irreversibel vom Zustand 1 in den Zustand 2 über und wird es dann isotherm und reversibel in den Zustand 1 zurückgebracht, so gilt mit Gl. (1.1-201) für den gesamten Kreisprozess

$$\oint_{\text{irr}} \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} < 0 \quad (1.1-205)$$

Dafür lässt sich mit Gl. (1.1-204) schreiben

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} + \int_2^1 dS < 0 \quad (1.1-206)$$

oder

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} < \int_1^2 dS \quad (1.1-207)$$

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{irr}}}{T} < S_2 - S_1 \quad (1.1-208)$$

In einem abgeschlossenen System muss $dQ = 0$ sein. Deshalb gilt allgemein für eine spontane Zustandsänderung in einem abgeschlossenen System

$$S_2 - S_1 > 0 \quad (1.1-209)$$

für eine reversible Zustandsänderung im abgeschlossenen System folgt unmittelbar aus Gl. (1.1-204)

$$S_2 - S_1 = 0 \quad (1.1-210)$$

Der Fall

$$S_2 - S_1 < 0 \quad (1.1-211)$$

kann in einem abgeschlossenen System nicht auftreten. Mit $S_2 - S_1$ haben wir dabei die beim Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 2 auftretende Entropieänderung symbolisiert. Die Gl. (1.1-209) und (1.1-210) erlauben es also, zu erkennen, ob in einem abgeschlossenen System Gleichgewicht herrscht und, wenn dies nicht der Fall ist, in welcher Richtung ein spontaner Prozess abläuft. Diese Erkenntnis formulieren wir als

Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik: Hat die Entropie eines *abgeschlossenen* Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt einen bestimmten Wert und treten späterhin Zustandsänderungen auf, so bleibt die Entropie dabei konstant, sofern es sich um reversible Zustandsänderungen handelt; sie nimmt aber zu, sobald die Zustandsänderung auch nur *einen* irreversiblen Teilschritt enthält.

Auf den ersten Blick scheinen die verschiedenen Formulierungen, die wir für den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kennengelernt haben, keinen unmittelbaren Zusammenhang miteinander zu haben. Beachten wir aber die Herleitungen und Erklärungen, die wir gegeben haben, so erkennen wir, dass die Erkenntnisse, die wir aus dem Carnot'schen Kreisprozess gewonnen haben, das Bindeglied zwischen den Formulierungen liefern. In der Physikalischen Chemie interessieren uns die Zustandsänderungen weit mehr als die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art. Wir werden deshalb im Folgenden die Formulierung mithilfe der Entropie verwenden.

1.1.20 Die Entropie

Um die Eigenschaften und die Bedeutung der Zustandsfunktion Entropie besser zu verstehen, wollen wir die Entropieänderung in einem abgeschlossenen System bei einem reversiblen und einem teilweise irreversiblen Kreisprozess untersuchen. Dabei greifen wir wieder auf die isotherme Expansion und Kompression eines idealen Gases zurück. Wir betrachten die Entropieänderungen im Gas und in der Umgebung (Thermostat und Arbeitsspeicher), die zusammen ein abgeschlossenes System wie in Abb. 1.1-13a bilden.

Bei isothermen und reversiblen Expansionen bzw. Kompressionen ist nach Gl. (1.1-173)

$$\pm Q_{\text{rev}} = \mp W_{\text{Vol}} = \pm nRT \ln(V_2/V_1) \quad (1.1-212)$$

Die dabei eintretende Entropieänderung ist also

$$S_2 - S_1 = \frac{\pm Q_{\text{rev}}}{T} = \pm nR \ln(V_2/V_1) \quad (1.1-213)$$

In Tab. 1.1-4 sind zunächst die Entropieänderungen für einen Kreisprozess aufgeführt, der aus einer isothermen reversiblen Expansion und einer isothermen reversiblen Kompression des idealen Gases besteht. Bei beiden Schritten wird zwischen dem Gas und der Umgebung eine Wärmemenge Q_{rev} ausgetauscht. Der nach Gl. (1.1-213) berechenbaren Entropiezunahme des Gases entspricht eine gleich große Entropieabnahme der Umgebung und umgekehrt, so dass im abgeschlossenen System weder bei den einzelnen Schritten noch im gesamten Kreisprozess eine Entropieänderung auftritt.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn zunächst eine irreversible Expansion des Gases ins Vakuum vorgenommen wird. Für einen irreversiblen Prozess ist nach Gl. (1.1-204) die Entropieänderung nicht aus Q berechenbar, da die Definition der Entropie sich auf die reversibel ausgetauschte Wärmemenge bezieht. Andererseits ist die Entropie eine Zustandsgröße und als solche vom Weg unabhängig. Das bedeutet, dass die Entropieänderung, die das Gas bei der irreversiblen Expansion von einem bestimmten Ausgangszustand in einen bestimmten Endzustand erleidet, genauso groß sein muss wie diejenige, die es bei einer reversiblen Expansion vom gleichen Ausgangszustand in den gleichen Endzustand erleiden würde. Für das

Tab. 1.1-4 Entropieänderungen im abgeschlossenen System bei isothermem reversiblen und teilweise irreversiblen Kreisprozess.

a) Hin- und Rückweg reversibel			
Schritt/Änderung von	S_{Gas}	S_{Umgebung}	$S_{\text{abg. System}}$
isoth. rev. Expansion	$+nR \ln(V_2/V_1)$	$-nR \ln(V_2/V_1)$	0
isoth. rev. Kompression	$-nR \ln(V_2/V_1)$	$+nR \ln(V_2/V_1)$	0
revers. Kreisprozess	0	0	0
b) Hinweg irreversibel, Rückweg reversibel			
Schritt/Änderung von	S_{Gas}	S_{Umgebung}	$S_{\text{abg. System}}$
isoth. irr. Expansion ins Vakuum	$+nR \ln(V_2/V_1)$	0	$+nR \ln(V_2/V_1)$
isoth. rev. Kompression	$-nR \ln(V_2/V_1)$	$+nR \ln(V_2/V_1)$	0
teilw. irr. Kreisprozess	0	$+nR \ln(V_2/V_1)$	$+nR \ln(V_2/V_1)$

Gas muss also gelten

$$(S_2 - S_1)_{\text{irr}}^{\text{gas}} = (S_2 - S_1)_{\text{rev}}^{\text{gas}} = nR \ln(V_2/V_1) \quad (1.1-214)$$

Da bei der irreversiblen Expansion des Gases ins Vakuum keine Wärmemenge zwischen Gas und Umgebung ausgetauscht worden ist, ist bei diesem Prozess in der Umgebung überhaupt keine Veränderung eingetreten, die Entropieänderung also gleich null. Die Entropie des abgeschlossenen Systems hat demnach bei diesem irreversiblen Schritt um $nR \ln(V_2/V_1)$ zugenommen. Komprimieren wir das Gas im zweiten Schritt nun wieder isotherm und reversibel bis zum Ausgangszustand p_1, V_1, T , so gilt dafür das gleiche wie im oberen Teil von Tab. 1.1-4. Der gesamte, teilweise irreversible Kreisprozess führt also zu einer Zunahme der Entropie der Umgebung und damit des abgeschlossenen Systems.

Die Entropie muss sich, da sie eine Zustandsfunktion ist, als totales Differential darstellen lassen. Dabei können wir, wenn wir uns zunächst auf reine Phasen in einem geschlossenen System beschränken, entweder ihre Abhängigkeit von T und V oder von T und p betrachten. In beiden Fällen gehen wir von der Definitionsgleichung Gl. (1.1-204) aus:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.1-215)$$

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad (1.1-216)$$

Die reversibel mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge können wir nun nach dem 1. Hauptsatz durch die Innere Energie oder die Enthalpie und die Volumenarbeit substituieren

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + p dV}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV \right] \end{aligned} \quad (1.1-217)$$

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dH - V dp}{T} \\ &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp - V dp \right] \end{aligned} \quad (1.1-218)$$

wofür wir auch schreiben können

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV \quad (1.1-219)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp \quad (1.1-220)$$

Die beiden letzten Gleichungen können wir noch wesentlich vereinfachen, wenn wir bedenken, dass die vor dT , dV und dp stehenden Faktoren partielle Differentialquotienten sind, die nach einer nochmaligen Ableitung dem Schwarz'schen Satz gehorchen müssen. Im Einzelnen muss gelten

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T} \quad (1.1-221)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (1.1-222)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \quad (1.1-223)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \quad (1.1-224)$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \quad (1.1-225)$$

also auch

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} \quad (1.1-226)$$

Somit folgt aus der Kombination von Gl. (1.1-221) mit Gl. (1.1-223) bzw. von Gl. (1.1-222) mit Gl. (1.1-224)

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &\quad - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \end{aligned} \quad (1.1-227)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T &= \frac{1}{T} \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &\quad - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] \end{aligned} \quad (1.1-228)$$

Das jeweils erste Glied auf der rechten Seite ist wiederum nach dem Schwarz'schen Satz mit der linken Seite der Gleichung identisch, so dass uns Gl. (1.1-227) die Möglichkeit gibt, den bereits in Abschnitt 1.1.13 erwähnten

Inneren Druck Π

$$\Pi \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (1.1-229)$$

zu berechnen,

während uns Gl. (1.1-228)

den *isothermen Drosseffekt* ε ,

$$\varepsilon \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (1.1-230)$$

(vgl. Abschnitt 1.1.13) liefert, wobei wir in Analogie zu Gl. (1.1-114) molare Größen verwendet haben. Damit haben wir zunächst die bereits früher als Gl. (1.1-102) und Gl. (1.1-114) verwendeten Ausdrücke für den Inneren Druck und den isothermen Drosseffekt abgeleitet.

Substituieren wir diese Ausdrücke in Gl. (1.1-219) und (1.1-220), so erhalten wir

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (1.1-231)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (1.1-232)$$

Da nach Gl. (1.1-57)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (1.1-233)$$

und nach Gl. (1.1-58)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \cdot \alpha \quad (1.1-234)$$

ist, folgt aus Gl. (1.1-231) und (1.1-232)

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} dV \quad (1.1-235)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V \cdot \alpha dp \quad (1.1-236)$$

Aus diesen Gleichungen erkennen wir, dass die Abhängigkeit der Entropie von Temperatur, Volumen und Druck durch sehr einfache Beziehungen gegeben ist. Zu ihrer Berechnung benötigen wir lediglich die Wärmekapazitäten, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten.

Bis hierher haben wir keinerlei spezielle Annahmen gemacht, die Gleichungen gelten allgemein. Wenn wir uns nun aber wieder dem Spezialfall eines idealen Gases zu. Unter Berücksichtigung von Gl. (1.1-49) bzw. (1.1-55) ergibt sich aus Gl. (1.1-231) und Gl. (1.1-232) unmittelbar

für ein ideales Gas

$$dS = n c_v d \ln T + n R d \ln V \quad (1.1-237)$$

$$dS = n c_p d \ln T - n R d \ln p \quad (1.1-238)$$

Unter der Voraussetzung, dass die molaren Wärmekapazitäten innerhalb des betrachteten Temperaturbereiches als temperaturunabhängig angesehen werden können, erhalten wir durch Integration als Entropieänderung $S_2 - S_1$ beim Übergang von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 wiederum nur

für ein ideales Gas

$$S_2 - S_1 = n c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.1-239)$$

$$S_2 - S_1 = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1.1-240)$$

Im Zustand 1 ist das System durch T_1, p_1, V_1, n charakterisiert, im Zustand 2 durch T_2, p_2, V_2, n , da die Stoffmenge n bei der Zustandsänderung $1 \rightarrow 2$ nicht verändert werden soll. Damit folgt aus dem idealen Gasgesetz, Gl. (1.1-49),

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{v_1 T_2}{v_2 T_1} \quad (1.1-241)$$

so dass bei Substitution dieses Ausdruckes in Gl. (1.1-111) die Gl. (1.1-240) mit Gl. (1.1-239) identisch wird. Dies Ergebnis war von vornherein zu erwarten, da die Änderung der Zustandsfunktion Entropie vom Weg unabhängig sein muss.

Für kondensierte Phasen ist wegen der geringen Größe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α im Allgemeinen die Druckabhängigkeit der Entropie gegenüber der Temperaturabhängigkeit zu vernachlässigen, so dass aus Gl. (1.1-236)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT \quad (1.1-242)$$

resultiert, eine Gleichung, die bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p die Berechnung der Entropie nach

$$S_T = S_{T=0} + \int_0^T C_p d \ln \left(\frac{T}{K} \right) \quad (1.1-243)$$

ermöglicht. Wir werden später (Abschnitt 2.4) auf diese Gleichung noch zurückkommen.

Erweitern wir wie in Abschnitt 1.1.14 unsere Betrachtung auf geschlossene Systeme, in denen Phasenänderungen oder chemische Reaktionen vonstatten gehen können, so tritt noch die Abhängigkeit der Entropie von den Stoffmengen bzw. der Reaktionslaufzahl hinzu. Entsprechend den Gl. (1.1-129) bzw. (1.1-131) gilt dann anstelle von Gl. (1.1-215) und

Gl. (1.1-216)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\xi, V} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\xi, T} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, V} d\xi \quad (1.1-244)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\xi, p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{\xi, T} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, p} d\xi \quad (1.1-245)$$

Den partiellen Differentialquotienten der Entropie nach der Reaktionslaufzahl bezeichnen wir analog zu unserem Vorgehen in Abschnitt 1.1.14 als *Umwandlungs- oder Reaktionsentropie*, wobei im Allgemeinen der Ausdruck für isobares Arbeiten interessiert:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, p} = \Delta S \quad (1.1-246)$$

Selbstverständlich gelten wieder die den Gl. (1.1-139) bis (1.1-143) entsprechenden Beziehungen, insbesondere

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T, p} = \Delta S = \sum_1^k \nu_i s_i \quad (1.1-247)$$

mit den stöchiometrischen Faktoren ν_i und den molaren Entropien s_i .

Phasenumwandlungen können wir leicht reversibel durchführen. Da andererseits bei Phasenumwandlungen Arbeit mit der Umgebung nur in Form von Volumenarbeit ausgetauscht werden kann, können wir entsprechend Gl. (1.1-218) schreiben

$$dS_U = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T_U} = \frac{dH_U - V dp}{T_U} \quad (1.1-248)$$

und für den Fall einer isobaren und isothermen Phasenumwandlung

$$dS_U = \frac{dH_U}{T_U} \quad (1.1-249)$$

oder nach ξ differenziert

$$\Delta S_U = \frac{\Delta H_U}{T_U} \quad (1.1-250)$$

Chemische Reaktionen verlaufen im Allgemeinen irreversibel. Da dS nur mit der reversibel ausgetauschten Wärmemenge berechnet werden kann, können wir

im Allgemeinen Fall bei chemischen Reaktionen keine Gl. (1.1-248) analoge Beziehung aufstellen. Um die Reaktionsentropie berechnen zu können, müssen wir eine besondere Reaktionsführung wählen, ein Problem, auf das wir später zurückkommen werden.

Die Einführung der Entropie ergibt sich aus den in Abschnitt 1.1.19 dargelegten Gründen. Alle weiteren Überlegungen und Ableitungen folgten aufgrund einfacher mathematischer Beziehungen. Dadurch ist dieser letzte Abschnitt sehr abstrakt, es fehlt das für den Chemiker so wesentliche, anschauliche Modell. Wir wollen deshalb an dieser Stelle die Einführung in die thermodynamische Arbeits- und Betrachtungsweise abbrechen und uns zunächst einigen anderen Betrachtungsweisen des Physikochemikers zuwenden, die uns von ganz anderer Seite ebenfalls auf den Begriff der Entropie führen werden.

1.1.21 Kernpunkte des Abschnitts 1.1

- Volumenarbeit, Gl. (1.1-7), Abschnitt 1.1.5
- Nullter Hauptsatz, Abschnitt 1.1.6
- Isotherme und adiabatische Prozesse*, Abschnitt 1.1.8
- Thermische Zustandsgleichung*, Abschnitt 1.1.10
- Ideales Gasgesetz, Gl. (1.1-49)
- Partielle Differentialquotienten, Gl. (1.1-58) bis (1.1-60)
- Erster Hauptsatz der Thermodynamik, Gl. (1.1-69)
- Innere Energie, kalorische Zustandsgleichung, Gl. (1.1-71)
- Enthalpie, Gl. (1.1-79)
- Wärmekapazität Gl. (1.1-90/1.1-91)
- Innerer Druck, Gl. (1.1-101)
- Schwarz'scher Satz, Gl. (1.1-112)
- Stöchiometrischer Faktor, Gl. (1.1-123)
- Reaktionslaufzahl, Gl. (1.1-126)
- Reaktionsenergie, -enthalpie, Gl. (1.1-142/1.1-143)
- Umwandlungsenergie, -enthalpie, Gl. (1.1-148)
- Hess'scher Satz*, Abschnitt 1.1.15
- Standard-Bildungsenthalpie*, Abschnitt 1.1.16
- Reversibilität, Irreversibilität, Abschnitt 1.1.17
- Carnot'scher Kreisprozess*, Abschnitt 1.1.18
- Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik*, Abschnitt 1.1.19
- Entropie, Gl. (1.1-204), Abschnitt 1.1.19
- Reaktions- und Umwandlungsentropien, Gl. (1.1-247/1.1-250), Abschnitt 1.1.20

1.1.22 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.1

1 Ein Becherglas sei zur Hälfte mit reinem Wasser gefüllt. Man gibt 4 Kochsalzkristalle hinzu, die so groß sind, dass sich keiner von ihnen trotz intensiven Rührens vollständig auflöst. Des Weiteren wirft man einen 1 cm^3 großen Kupferwürfel und eine ebenso große Kupferkugel in das Wasser. Das Ganze deckt man mit einem Uhrglas ab.

Aus wie vielen Phasen besteht das in dem verschlossenen Becherglas vorliegende System?

Beschreiben Sie die einzelnen Phasen!

2 Ein Dewar-Gefäß ist mit 1.00 dm^3 Wasser gefüllt. Führt man durch elektrisches Heizen (Tauchsieder) eine Energie von 1.00 kJ zu, so stellt man eine Temperaturerhöhung um 0.21 K fest. Welche Wärmekapazität hat das Dewar-Gefäß? Welche Temperatur stellt sich ein, wenn man in das zunächst auf $T = 298.51 \text{ K}$ befindliche Wasser einen auf 470.00 K aufgeheizten Eisenwürfel von 5 cm Kantenlänge fallen lässt? $\rho(\text{Fe}) = 7.87 \text{ g cm}^{-3}$, $c_v(\text{Fe}) = 25.08 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

3 Ein Kolben mit dem Volumen V ist mit einem zweiten, doppelt so großen verbunden. In den Kolben befindet sich Argon. Taucht man das gesamte System in eine Eis-Wasser-Mischung, so misst man einen Druck von 1.0 bar . Welcher Druck stellt sich ein, wenn der größere der Kolben in der Eis-Wasser-Mischung verbleibt, während der kleinere in siedendes Wasser getaucht wird?

4 Ein Kolben mit einem Volumen von 1.00 dm^3 soll so mit Benzoldampf gefüllt werden, dass der Druck bei 400 K 0.10 bar beträgt. Wie viel g flüssiges Benzol müssen dazu eingewogen werden?

5 Eine organische Substanz enthält die Elemente C, H und O im Atomverhältnis $2 : 4 : 1$. Welche Bruttoformel besitzt die Verbindung, wenn 0.176 g dieser Substanz bei 0.960 bar und 373 K im Dampfzustand ein Volumen von 64.5 cm^3 einnehmen?

6 Stellen die Ausdrücke

a) $dz = (8xy^3 + 24x^3y^3) dx + (12x^2y^2 + 18x^4y^2) dy$
und

b) $dz = (6xy^2 + 6x^2y^3) dx + (6x^2y + 6x^3y^3) dy$

totale Differentiale dar?

7 Man weise nach, dass $dv = \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp$ für den Fall eines idealen Gases ein totales Differential ist.

8 Ein Gasmischungs bestehe aus drei Komponenten. Der Molenbruch der Komponente A betrage 0.30 . Die Komponente B habe einen Partialdruck von 0.25 bar . Die Komponente C sei Stickstoff. Wieviel g Stickstoff enthält das Gasmischungs, wenn der Gesamtdruck

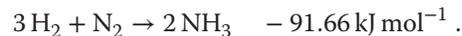
1.00 bar , das Gesamtvolumen 1 m^3 und die Temperatur 298 K betragen?

9 Die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität c_p des Stickstoffs lässt sich darstellen durch $c_p = (27.27 + 5.22 \cdot 10^{-3} T/\text{K} - 0.0042 \cdot 10^{-6} T^2/\text{K}^2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Man berechne, um welchen Betrag die molare Innere Energie des Stickstoffs zunimmt, wenn seine Temperatur bei konstantem Volumen von 273 K auf 1273 K erhöht wird. Welche Wärmemenge muss dem Gas dabei zugeführt werden?

10 Die Verbrennungsenthalpie des Benzols beträgt $3.3 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1}$. Welche Temperatur nimmt ein Benzol-Luft-Gemisch an, wenn das Benzol völlig verbrennt, doppelt soviel Luft, wie zur Verbrennung notwendig ist, vorlag und die Ausgangstemperatur 373 K betrug? Als mittlere molare Wärmekapazität nehme man an: $c_p(\text{N}_2) = 3.5 R$, $c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 R$ und $c_p(\text{CO}_2) = 5 R$, $c_p(\text{O}_2) = 3.75 R$.

11 Ist der Unterschied zwischen der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsenergie bei der Wassergasreaktion ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) oder bei der Bildung des Ammoniaks ($\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$) größer? Begründung.

12 Bei 273 K beträgt die Reaktionsenthalpie für die Reaktion



Wie groß ist die Reaktionsenthalpie bei 473 K , wenn in dem betrachteten Temperaturbereich

$$c_p(\text{N}_2) = \left(27.27 + 5.22 \cdot 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} - 0.0042 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$c_p(\text{H}_2) = \left(29.04 - 0.836 \cdot 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 2.01 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$c_p(\text{NH}_3) = \left(25.87 + 32.55 \cdot 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} - 3.04 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ist?

13 Man weise nach, dass $\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT$ ist.

14 Die Standard-Bildungsenthalpie des Ethins beträgt $226.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Wie groß ist seine atomare Bildungsenthalpie, d. h. die Bildungsenthalpie des Ethins aus den Atomen, wenn die Sublimationsenthalpie des

Kohlenstoffs $717.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, die Dissoziationsenthalpie des Wasserstoffs $435.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ beträgt?

15 In einer kalorimetrischen Bombe beobachtete man bei der Verbrennung von 700 mg Benzoesäure bei 298 K eine Temperaturerhöhung, die 61.6 % derjenigen betrug, die man bei Zufuhr von 30.0 kJ elektrischer Energie feststellte. Wie groß ist die Standard-Bildungsenergie der Benzoesäure, wenn die Standard-Bildungsenergien von Wasser und Kohlendioxid $-286.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ sind?

16 Ein Mol eines idealen Gases nehme bei 273 K ein Volumen von 11.2 dm^3 ein. Es wird isotherm und reversibel auf das doppelte Volumen expandiert. Anschließend wird es, wie in Abb. 1.1-17b angegeben, in sechs Schritten auf das Ausgangsvolumen komprimiert, indem stufenweise der äußere Druck so stark erhöht wird, dass die einzelnen Volumenabnahmen einander gleich sind. Welche Arbeit muss für den gesamten Kreisprozess dem Arbeitsspeicher entnommen werden?

17 Ein Mol eines einatomigen, idealen Gases ($c_v = 12.47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) wird folgendem Kreisprozess unterworfen. Ausgehend von $p_A = 1.0 \text{ bar}$, $T_A = 273 \text{ K}$: 1. reversible adiabatische Expansion auf das doppelte Volumen; 2. isochore Erwärmung auf T_A ; 3. isotherme, reversible Kompression auf V_A . Welche Arbeit wird bei dem Kreisprozess dem Arbeitsspeicher zugeführt oder entnommen? Bei welchem Teilprozess erfolgt ein Energieaustausch mit der Umgebung, wie groß ist dieser?

18 Mit einem Mol eines idealen, einatomigen Gases ($c_v = 12.47 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) wird, ausgehend vom Zustand $V_A = 24.4 \text{ dm}^3$, $T_A = 298 \text{ K}$, folgender Kreisprozess durchgeführt: 1. isochore Erwärmung auf die doppelte Temperatur; 2. isobare Abkühlung auf T_A ; 3. isotherme reversible Expansion auf V_A . Man stelle den Kreisprozess im V , T , p , T - und p , V -Diagramm dar und vervollständige die beiden Tabellen.

Zustand	$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{V}{\text{dm}^3}$	$\frac{T}{\text{K}}$
1			
2			
3			

Schritt	$\frac{Q}{\text{J}}$	$\frac{W}{\text{J}}$	$\frac{U_E - U_A}{\text{J}}$	$\frac{H_E - H_A}{\text{J}}$
1 → 2				
2 → 3				
3 → 1				
Kreisprozess				

19 Man vergleiche den theoretischen Wirkungsgrad zweier Dampfmaschinen, von denen die eine beim Siedepunkt des Wassers unter 1.0 bar, die andere beim Siedepunkt des Wassers unter 20.3 bar (485 K) arbeitet. Bei beiden Maschinen betrage die Kühleremperatur 300 K. Welche Wärmemenge muss in den beiden Fällen dem heißen Reservoir entnommen werden, um eine Arbeit von 1.0 kJ zu leisten?

20 Ein Kühlschrank, dessen Wirkungsgrad 40 % des idealen Wirkungsgrades betragen möge, habe eine Innentemperatur von 273 K. Die Raumtemperatur betrage 293 K. Man berechne, welche Energie erforderlich ist, um 1 kg Wasser von 273 K in Eis zu verwandeln, wenn die Schmelzenthalpie 6.0 kJ mol^{-1} beträgt. Wie muss der Wirkungsgrad für den Kühlschrank abweichend von Gl. (1.1-191) definiert werden? Welche Wärmemenge wird während des Prozesses an das Zimmer abgegeben?

21 Eine Gaskältemaschine, die nach dem Stirling-Prinzip arbeitet, unterscheidet sich von einer nach dem Carnot-Prozess arbeitenden dadurch, dass die adiabatischen Prozesse durch isochore ersetzt werden, bei denen ein Wärmeaustauscher die entsprechende Wärmemenge aufnimmt bzw. abgibt. Man stelle den Stirling-Prozess im p , V - und im T , V -Diagramm dar und vervollständige die Tabelle durch Einsetzen der berechneten Energien.

Prozess	$(U_E - U_A)_{\text{Gas}}$	wärmer Thermost	Wärmeaustauscher	kälter Thermost	Arbeitsspeicher
isotherme Expansion					
isochore Erwärmung					
isotherme Kompression					
isochore Abkühlung					
Kreisprozess					

22 Man erläutere, weshalb kein Widerspruch besteht zwischen der Aussage „Mit der reversiblen isothermen Expansion lässt sich eine quantitative Umwandlung von Wärme in Arbeit erreichen“ und der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile 2. Art.

23 Ein halbes Mol eines idealen Gases dehnt sich bei 300 K isotherm gegen einen konstanten Druck von 1.00 bar von 1.00 dm^3 auf 10.0 dm^3 aus. Anschließend wird das Gas isotherm und reversibel auf einen Druck

von 12.4 bar komprimiert. Man berechne die bei diesem Prozess dem Arbeitsspeicher entnommene Arbeit sowie die im Gas, in der Umgebung und im gesamten (abgeschlossenen) System eingetretene Entropieänderung.

24 Man leite aus dem totalen Differential der Entropie eines idealen Gases (Gl. 1.1-237) die Poisson'sche Gleichung (Gl. 1.1-186) her.

25 Wie groß ist die molare Entropieänderung beim Erstarren von unterkühltem Benzol unter 1.00 bar bei 267 K, wenn beim Schmelzpunkt des Benzols (278 K) $\Delta_m H = 9900 \text{ J mol}^{-1}$, $c_p(\text{fl}) = 127 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $c_p(\text{f}) = 123 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ist. Man berechne und diskutiere die Entropieänderung im Benzol, in der Umgebung und im gesamten abgeschlossenen System.

26 In einem abgeschlossenen System werden 5 g Eis von 273 K mit 50 g Wasser von 300 K vereinigt. Wie groß ist dabei die Entropieänderung, wenn die Schmelzenthalpie des Eises 6.00 kJ mol^{-1} und die molare Wärmekapazität des Wassers $75.24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ betragen?

27 Ein Mol eines idealen, einatomigen Gases wird, ausgehend von $T_A = 273.15 \text{ K}$, $p_A = 1.013 \text{ bar}$, adiabatisch und reversibel auf das doppelte Volumen expandiert.

- Wie groß sind Endvolumen V_E , Enddruck p_E und Endtemperatur T_E nach der Expansion?
- Wie groß ist die Änderung der Inneren Energie?
- Wie groß ist die Änderung der Entropie?

28 In einem Behälter mit einem Volumen von 10 dm^3 befinden sich 1 mol N_2 und 3 mol He bei 298 K.

- Berechnen Sie die Partialdrücke des Behälters.
- Berechnen Sie den Gesamtdruck.

29 Ein Mol eines idealen Gases wird bei 298 K in einem Zylinder durch einen Kolben unter einem Druck von 100 bar gehalten. Der äußere Druck wird isotherm in drei Stufen vermindert: zuerst auf 50 bar, dann auf 10 bar und schließlich auf 1 bar.

- Berechnen Sie die während dieser irreversiblen Teilschritte geleistete Arbeit.
- Berechnen Sie die Gesamtarbeit, die das Gas leisten würde, wenn es reversibel und bei 298 K von 100 bar auf 1 bar expandiert wird.
- Stellen Sie die in den Teilaufgaben a) und b) geleistete Arbeit in einem p, V -Diagramm graphisch dar.

30

- Geben Sie für ein ideales Gas das totale Differential des Druckes Δp als Funktion von ΔT und ΔV an.
- Berechnen Sie mithilfe dieses totalen Differentials die Änderung des Druckes, wenn 1 mol des Gases von 10.0 dm^3 auf 9.9 dm^3 komprimiert und darüber hinaus die Temperatur von 273.15 K auf 274 K erhöht wird.
- Wie lautet der exakte Wert von Δp ?

31

- Geben Sie eine Gleichung für die Berechnung des Volumens V eines Zylinders an.
- Geben Sie das totale Differential des Zylindervolumens an.
- Ist V eine Zustandsfunktion?

32 15 g Magnesiumspäne werden in ein Becherglas mit verdünnter Salzsäure gegeben. Die Salzsäure löst das Magnesium unter Wasserstoffbildung auf. Formulieren Sie eine chemische Reaktionsgleichung und berechnen Sie die Arbeit, die durch das System während der Reaktion verrichtet wird. Behandeln Sie den entstehenden Wasserstoff als ideales Gas. Die molare Masse von Mg beträgt 24.31 g mol^{-1} .

Hinweis: Für die Volumenänderung braucht nur der Wasserstoff berücksichtigt zu werden.

33 Leiten Sie für die folgenden Funktionen Formeln für das totale Differential her und zeigen Sie, dass für diese Funktionen die Gleichung:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

gilt.

- $z = x^2 + 2y^2 - 2xy + 2x - 4y - 8$
- $z = xy - y + \ln x + 2$

34 Ein Mol Helium ($c_p = \frac{5}{2}R$), das als ideales Gas betrachtet werden kann, wird ausgehend von einem Volumen von einem Liter und einer Temperatur von 0°C reversibel und isotherm auf ein Volumen von zehn Litern expandiert. Anschließend wird das Gas reversibel adiabatisch komprimiert, bis es eine Temperatur von 100°C erreicht.

- Skizzieren Sie den Prozess in einem p, V -Diagramm.
- Wie groß ist die Änderung der Inneren Energie (ΔU) und der Enthalpie (ΔH) bei dem Gesamtprozess?

35 Ein Stück Eisen der Masse 10 kg fällt bei einer Temperatur von 20 °C aus einer Höhe von 100 m zur Erde.

- Berechnen Sie die kinetische Energie des Eisenstücks, wenn es auf den Boden trifft.
- Welche Geschwindigkeit hat es beim Aufprall?
- Wie hoch würde die Temperatur des Eisenstücks ansteigen, wenn seine gesamte kinetische Energie beim Aufprall in Wärme umgesetzt würde?

Die molare Wärmekapazität von Eisen beträgt $c_p = 25.1 \text{ J/mol}^\circ\text{C}$ und die Erdbeschleunigung g ist 9.81 m s^{-2} .

36 Ein Vier-Takt-Otto-Motor, benannt nach dem deutschen Ingenieur Nicolaus Otto, arbeitet nach einem sogenannten Otto-Kreisprozess, wie er in der nachfolgenden Abbildung dargestellt ist. Das Arbeitsmedium (Luft) kann als ideales Gas betrachtet werden.

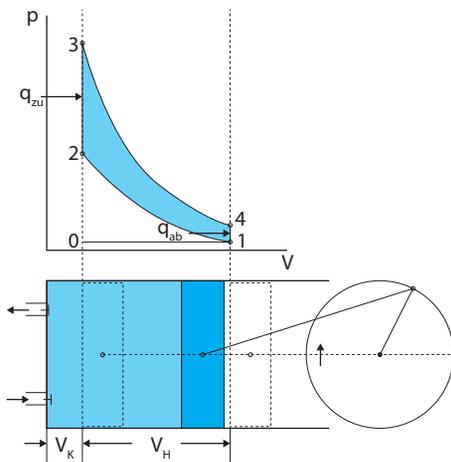


Abb. 1.1-25 Kreisprozess des idealen Otto-Motors.

Der Prozess besteht aus vier Schritten (Takte):

- 1. Takt** Ansaugen (0–1). Das Einlassventil öffnet sich und Luft strömt bei konstantem Druck in den Verbrennungsraum.
- 2. Takt** Verdichten (1–2). Die Luft wird adiabatisch komprimiert und heizt sich dabei auf. Während der Kompression wird Benzin eingespritzt (Direkteinspritzer)
- 3. Takt** Arbeitstakt (2–3–4). Am oberen Umkehrpunkt wird das Benzin-/Luftgemisch durch einen Zündfunken zur Explosion gebracht. Dabei wird schlagartig Wärme frei (Wärmezufuhr q_{zu}), so dass der Druck bei faktisch konstantem Volumen stark ansteigt (isochore Druckerhöhung). Daraufhin erfolgt eine schnelle (adiabatische) Expansion der Verbrennungsgase. Die Kolbenbewegung wird

dabei über die Pleuelstange in eine Drehbewegung umgesetzt.

- 4. Takt** Ausblasen (4–1–0). Am unteren Totpunkt öffnet das Auslassventil, wodurch der Druck bei gleichem Volumen steil abfällt. Die Verbrennungsgase werden ausgeschoben und frisches Gemisch wird angesaugt. Durch Austausch der warmen Verbrennungsgase mit frischer Luft wird die Wärmemenge q_{ab} abgegeben, und der Anfangszustand wiederhergestellt.

- Ermitteln Sie unter der Annahme, dass der Prozess reversibel abläuft, die Entropieänderungen für das Arbeitsgas und die Umgebung bei den Schritten $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 1$. Leiten Sie eine Gleichung für die Berechnung des maximalen Wirkungsgrades des idealen Otto-Motors ab und berechnen Sie diesen Wirkungsgrad für einen Motor mit den folgenden Kennzahlen:

$$V_1 = V_4 = 4 \text{ dm}^3$$

$$p_1 = 1 \text{ atm}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

$$\text{Verdichtungsverhältnis: } \frac{V_1}{V_2} = 10$$

$$\frac{p_3}{p_2} = 5$$

$$c_p = \frac{7}{2}R$$

- Vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit dem Wert moderner Otto-Motoren von etwa 37 %. Wie könnte man den Wirkungsgrad eines Otto-Motors theoretisch erhöhen und warum ist das praktisch nicht möglich?

37 5 mol Methan werden reversibel und adiabatisch von 50 bar auf 200 bar komprimiert. Die Anfangstemperatur des Methans beträgt $T_1 = 298 \text{ K}$.

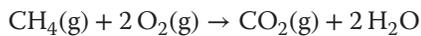
- Berechnen Sie die Endtemperatur T_2 des Methans nach der Kompression unter der Annahme, dass $c_v = 3R$ ist.
- Berechnen Sie die erforderliche Kompressionsarbeit über die Gleichung $W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$, indem Sie das Integral direkt unter Verwendung der Poisson'schen Gleichung lösen.
- Berechnen Sie die erforderliche Kompressionsarbeit über die Gleichung $W = n c_v (T_2 - T_1)$ unter Verwendung der in Teilaufgabe a) berechneten Temperatur T_2 . Vergleichen Sie die Werte mit denen aus Teilaufgabe b).

38 1 mol Ethan wird bei konstantem Druck von 1 atm von 25 °C auf 1200 °C erhitzt. Die Wärmekapazität kann über einen solch großen Temperaturbereich nicht mehr als konstant angenommen werden, sondern wird durch folgende Potenzreihe beschrieben:

$$\frac{c_p}{R} = 0.06436 + (2.137 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1})T - (8.263 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2})T^2 + (1.024 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-3})T^3.$$

Berechnen Sie für diese Zustandsänderung die Werte von W , Q , ΔU und ΔH .

39 Die Verbrennung von Methan verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Standard-Bildungsenthalpien der beteiligten Stoffe sind:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{B}}H(\text{CH}_4, \text{g}) &= -74.6 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta_{\text{B}}H(\text{O}_2, \text{g}) &= 0 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta_{\text{B}}H(\text{CO}_2, \text{g}) &= -393.5 \text{ kJ/mol}, \\ \Delta_{\text{B}}H(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) &= -241.8 \text{ kJ/mol}.\end{aligned}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten der beteiligten Stoffe wird durch folgende Polynomansätze beschrieben:

$$\begin{aligned}\frac{c_p(\text{CH}_4, \text{g})}{R} &= 2.099 + (7.272 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})T \\ &\quad + (1.34 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2})T^2 \\ &\quad - (8.66 \cdot 10^{-10} \text{ K}^{-3})T^3 \\ \frac{c_p(\text{O}_2, \text{g})}{R} &= 3.094 + (1.561 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})T \\ &\quad - (4.65 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2})T^2 \\ \frac{c_p(\text{CO}_2, \text{g})}{R} &= 2.593 + (7.661 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})T \\ &\quad - (4.78 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2})T^2 \\ &\quad + (1.16 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-3})T^3 \\ \frac{c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{R} &= 3.652 + (1.156 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})T \\ &\quad + (1.42 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2})T^2\end{aligned}$$

- a) Berechnen Sie die Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H$ der Methanverbrennung nach obenstehender Reaktionsgleichung.
- b) Leiten Sie eine Gleichung ab, mit der Sie die Reaktionsenthalpie bei jeder Temperatur zwischen 300 K und 1500 K berechnen können. Plotten Sie $\Delta_{\text{R}}H = f(T)$ in diesem Temperaturintervall.

c) Berechnen Sie die adiabatische Flammentemperatur einer Erdgas-Luft-Flamme $T_{\text{CH}_4, \text{Luft}}^{\text{ad}}$ ausgehend von der Standardtemperatur $T_1 = 298.15 \text{ K}$ unter folgenden Annahmen:

- (i) Erdgas besteht aus reinem Methan.
(ii) Luft besteht aus 20 % O_2 und 80 % N_2 .
(iii) Die Verbrennung verläuft vollständig zu CO_2 und H_2O .
(iv) Das Erdgas-Luft-Gemisch strömt mit einer Temperatur von 298.15 K (thermodynamische Standardtemperatur) in den Brenner ein.

Beachten Sie dabei, dass sich bei einem adiabatischen Prozess die Enthalpie nicht ändert. $\Delta_{\text{R}}H$ ist also als temperaturunabhängig anzusehen und ist entsprechend den Anfangsbedingungen einzusetzen, also hier $\Delta_{\text{R}}H$. Beachten Sie weiterhin, dass sich die Wärmekapazitäten der Reaktionsprodukte mit steigender Temperatur erhöhen und dass nur unter Beachtung dieser Temperaturabhängigkeiten ein realistischer Wert erhalten wird. Die Temperaturabhängigkeiten $c_p(\text{CO}_2, \text{g})$ und $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ sind oben gegeben, für N_2 gilt:

$$\begin{aligned}\frac{c_p(\text{N}_2, \text{g})}{R} &= 2.346 + (2.392 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})T \\ &\quad - (1.034 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2})T^2 \\ &\quad + (0.165 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-3})T^3\end{aligned}$$

Die auftretende Polynomgleichung vierten Grades kann graphisch oder numerisch gelöst werden. Warum bezeichnet man die adiabatische Flammentemperatur auch als maximale Flammentemperatur?

40 Gegeben sei die Dichte von Luft bei 0.987 bar und 27 °C zu $1.146 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Berechnen Sie (a) den Molenbruch und (b) den Partialdruck von N_2 und O_2 unter der Annahme, dass Luft nur aus diesen beiden Gasen besteht.

41 Die Dichte von Luft bei -85 °C, 0 °C und 100 °C beträgt $1.887 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, $1.294 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ bzw. $0.964 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Aus diesen Daten und unter der Annahme der Gültigkeit des Gesetzes von Gay-Lussac (Charles) berechne man den absoluten Nullpunkt der Temperatur in °C.

42 Die molare Wärmekapazität von gasförmigem Schwefeldioxid $\text{SO}_2(\text{g})$ ist durch folgende Funktion gegeben:

$$\frac{c_p(T)}{R} = 7.871 - \frac{1454.6 \text{ K}}{T} + \frac{160351 \text{ K}^2}{T^2}$$

Berechnen Sie die Entropieänderung, wenn 1 mol $\text{SO}_2(\text{g})$ von 300 K und 1 bar auf 1000 K und 0.010 bar gebracht werden. Das Schwefeldioxid kann als ideales Gas betrachtet werden.

1.1.23 Literatur zu Abschnitt 1.1

Weiterführende Literatur zu Abschnitt 1.1 ist im Abschnitt 2.6.10 aufgeführt.

1.2 Einführung in die kinetische Gastheorie

Im vorangehenden Abschnitt haben wir mehrfach davon gesprochen, dass wir mithilfe der Thermodynamik lediglich Änderungen von Zustandsgrößen berechnen können, dass es uns aber nicht möglich ist, solche Größen absolut zu berechnen. Um diesem Ziel ein wenig näherzukommen, wollen wir uns im Folgenden mit der Einführung in eine andere physikalisch-chemische Betrachtungsweise befassen, bei der wir uns zunächst ebenfalls auf den Grenzfall des idealen Gases beschränken können, mit der *kinetischen Gastheorie*.

Während wir in der chemischen Thermodynamik überhaupt nicht nach dem Aufbau der uns interessierenden Materie gefragt haben, werden wir jetzt ein konkretes Modell dieser Materie entwickeln. Dann werden wir versuchen, auf dessen Basis einige thermodynamische Eigenschaften der Materie zu berechnen, indem wir aus der Mechanik bekannte Gesetzmäßigkeiten anwenden.

Wir werden zunächst unser Modell, nämlich das *ideale Gas*, definieren und versuchen, eine Beziehung zwischen der Bewegung der Teilchen und dem Gasdruck zu gewinnen (Abschnitt 1.2.1).

Als Nächstes wird es gelten, eine Korrelation zwischen der kinetischen Energie der Teilchen und der Temperatur zu finden (Abschnitt 1.2.2).

Dieser Zusammenhang wird es uns erlauben, molare Wärmekapazitäten zu berechnen. Wir werden dabei den Gleichverteilungssatz der Energie kennenlernen, und der Vergleich mit experimentellen Werten wird uns die Grenzen der Anwendbarkeit unseres einfachen Modells aufzeigen (Abschnitt 1.2.3).

1.2.1 Das Modell des idealen Gases

In der Mechanik haben wir es im Allgemeinen mit endlich großen Massen zu tun, die sich in verschiedener Art und Weise bewegen können; sie können eine translatorische Bewegung ausführen, sie können rotieren, oder sie können schwingen. Alle diese Bewegungsformen können wir sehend und messend verfolgen, ihre Gesetzmäßigkeiten studieren und in Form von physikalischen Gesetzen niederschreiben.

Auf diese Weise können wir das *Newton'sche Kraftgesetz*, den *Satz von der Erhaltung der Energie* und den *Satz von der Erhaltung des Impulses* aufstellen.

In der uns umgebenden gasförmigen Materie können wir selbst mit den besten Mikroskopen keine einzelnen Teilchen erkennen. Trotzdem nehmen wir nun an, dass auch die gasförmige Materie aus – wenn auch sehr kleinen – einzelnen Teilchen aufgebaut ist, die eine definierte Masse haben. Diese Annahme ist zunächst eine reine Hypothese, die allerdings durch Erfahrungen des täglichen Lebens gestützt wird: Wir spüren die Wirkung des Windes, wir können die Gase wiegen, wir können mit ihnen wie mit Feststoffen chemische Reaktionen durchführen. Auf die kleinen, unsichtbaren Gasteilchen übertragen wir nun die an massiven Körpern studierten Bewegungsgesetze. Das ist zunächst nur ein Versuch, Bekanntes auf ein anschauliches Modell anzuwenden. Erst das Ergebnis, die Richtigkeit der damit durchgeführten Berechnungen, rechtfertigen diesen Versuch. Es darf aber nicht wundernehmen, wenn dieses grobe Bild vom Aufbau eines Gases bald seine Grenzen zeigen wird.

Im Einzelnen gehen wir von folgendem Modell für ein *ideales Gas* aus:

1. Das Gas besteht aus einzelnen Teilchen, den Molekülen oder Atomen.
2. Die Abmessungen der Teilchen sind klein gegenüber ihrer gegenseitigen Entfernung und gegenüber den Gefäßdimensionen.
3. Die Teilchen üben keinerlei Kräfte aufeinander aus.
4. Die Teilchen befinden sich, wie wir es von der Brown'schen Molekularbewegung her kennen, ständig in einer völlig ungeordneten Bewegung.
5. Die Teilchen verhalten sich wie starre Kugeln.
6. Für Stöße der Teilchen untereinander und auf die Wand sollen der Energie- und Impulserhaltungssatz uneingeschränkte Gültigkeit besitzen.

Zur Vereinfachung der sich anschließenden Berechnung machen wir zwei weitere – für das Resultat jedoch nicht notwendige – Annahmen:

1. Alle Teilchen haben die gleiche Geschwindigkeit \bar{v} .
2. Je ein Drittel aller Teilchen bewegt sich parallel zu einer der drei Raumrichtungen.

Wir stellen uns nun vor, dass sich unser Gas in einem quaderförmigen Behälter befindet, und untersuchen, welche Wirkung die Stöße der Gasmoleküle auf die zur y, z -Ebene parallele Wand mit der Fläche A

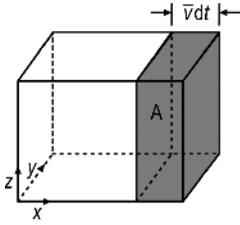


Abb. 1.2-1 Zur Ableitung des Gasdrucks.

haben. Nach unserer Voraussetzung fliegt $1/3$ aller Teilchen parallel zur x -Achse, $1/6$ aller Teilchen also senkrecht auf A zu. In einer bestimmten Zeitspanne dt werden von diesen Molekülen nur diejenigen auf die Wand auftreffen, die zu Beginn dieser Zeitspanne höchstens um die Strecke $\bar{v} dt$ von A entfernt waren, wenn \bar{v} die Geschwindigkeit der Teilchen ist. Das heißt aber, dass in dieser Zeitspanne $1/6$ aller in dem in Abb. 1.2-1 schraffierten Quader enthaltenen Teilchen auf A auftreffen. Ist 1N die Anzahldichte der Gasteilchen, so ist die Zahl der Stöße während der Zeit dt auf A $\frac{1}{6} {}^1N A \bar{v} dt$. Jedes Teilchen der Masse m hat vor dem Stoß den Impuls $m\bar{v}$, nach dem Stoß einen Impuls gleicher Größe, aber entgegengesetzter Richtung. Deshalb überträgt jedes Teilchen beim Stoß einen Impuls der Größe $2m\bar{v}$ auf die Wand. Der während dt auf A insgesamt übertragene Impuls $d p_x$ ist dann

$$d p_x = 2 \cdot \frac{1}{6} \cdot {}^1N \cdot A \cdot \bar{v} \cdot m \cdot \bar{v} \cdot dt \quad (1.2-1)$$

Nun ist aber die Ableitung des Impulses nach der Zeit nichts anderes als die Kraft F

$$\frac{d p_x}{dt} = F \quad (1.2-2)$$

und die durch die Fläche dividierte Kraft der Druck p

$$p = \frac{F}{A} \quad (1.2-3)$$

so dass sich wegen der unter Punkt 7 gemachten Annahme ($\overline{v^2} = \bar{v}^2$) aus der Kombination von Gl. (1.2-1) bis (1.2-3) ergibt

$$p = \frac{1}{3} {}^1N m \overline{v^2} \quad (1.2-4)$$

1.2.2 Kinetische Energie und Temperatur

Ersetzen wir nun 1N durch die *Loschmidt'sche Konstante* N_A (Neuerdings wird vielfach die Bezeichnung *Avogadro'sche Konstante* verwendet.) und das molare Volumen V_{mol} , so erhalten wir aus Gl. (1.2-3)

$$p V_{\text{mol}} = \frac{1}{3} N_A \cdot m \overline{v^2} \quad (1.2-5)$$

$\frac{1}{2} m \overline{v^2}$ ist die kinetische Energie ϵ_{trans} eines Gasteilchens, das nur eine Translationsbewegung ausführt, $N_A \cdot \epsilon_{\text{trans}}$ die molare kinetische Energie der Gasteilchen, so dass wir auch schreiben können

$$p V_{\text{mol}} = \frac{2}{3} \cdot N_A \cdot \epsilon_{\text{trans}} \quad (1.2-6)$$

An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich mit dem idealen Gasgesetz

$$p V_{\text{mol}} = RT \quad (1.1-48)$$

an. Er zeigt uns, dass eine unmittelbare Beziehung zwischen der Temperatur T eines Gases und der molaren Translationsenergie der Gasteilchen besteht. Zunächst folgt

$$N_A \cdot \epsilon_{\text{trans}} = \frac{3}{2} RT \quad (1.2-7)$$

Beziehen wir uns nun auf ein Teilchen, indem wir durch N_A dividieren, und führen für den Quotienten R/N_A die *Boltzmann'sche Konstante* k ein, so erhalten wir schließlich

$$\epsilon_{\text{trans}} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k T \quad (1.2-8)$$

Daraus erkennen wir, dass Wärme – ganz allgemein betrachtet – mit einer Art von Teilchenbewegung verknüpft sein muss.

Unter dem Mikroskop beobachtete der schottische Botaniker Robert Brown (1827), dass Pollen oder Staubkörner in einem Wassertropfen unregelmäßige ruckartige Bewegungen zeigen. Weitere Experimente legten nahe, dass sich aus dieser Beobachtung der erste Nachweis der in der molekularen Theorie der Wärme angenommenen Wärmebewegung der Teilchen in Flüssigkeiten und Gasen ergibt, die man entsprechend als *Brown'sche Bewegung* bezeichnet (siehe Annahme 4 im Kasten zu Beginn des Abschnitts 1.2.1).

Diese einfachen Vorstellungen erlauben nun bereits die Ableitung einer wichtigen Formel, die für das Leben auf unserem Planeten von Bedeutung ist, der *barometrischen Höhenformel*. Sie beschreibt die vertikale Verteilung der Gasteilchen in der Atmosphäre der Erde und verknüpft den Druck mit der Höhe in ihrer einfachsten Form, wenn man annimmt, dass sich die Temperatur mit der Höhe nicht ändert.

Dazu betrachten wir ein Volumenelement (Abb. 1.2-2), dessen Dimensionen und die auf die Wände des Volumenelements einwirkenden Einflüsse gekennzeichnet sind.

Das quaderförmige Volumenelement hat die Grundfläche A und die infinitesimal kleine Höhe

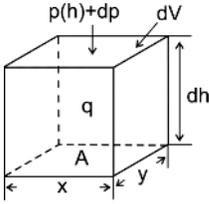


Abb. 1.2-2 Volumenelement.

dh , welches Gas der Dichte ρ enthält. Auf die untere Grundfläche wirkt sich von außen nur der Druck $p(h)$ bei der Höhe h über eine Kraft $p(h) \cdot A$ aus. Auf dieselbe Fläche wirkt von innen sowohl die von der Masse des Gases ($dm = \rho \cdot dV$) im Volumenelement ausgeübte Gewichtskraft $\rho g dV = \rho g dh \cdot A$ (mit $g = \text{Erdbeschleunigung}$) sowie die Kraft des Gasdrucks in der größeren ($h + dh$) Höhe $p + dp \cdot A$. Da im Gleichgewicht die Summe aller wirkenden Kräfte null sein muss, gilt

$$p \cdot A - \rho g dh \cdot A - (p + dp)A = 0 \quad (1.2-9)$$

und damit

$$\frac{dp}{dh} = -\rho g \quad (1.2-10)$$

Für unser ideales Gas ist: $\rho = \frac{p \cdot M}{RT}$ (mit $M = \text{Molekülmasse}$) und somit:

$$\frac{dp}{dh} = -\frac{p \cdot M \cdot g}{RT} \quad (1.2-11)$$

Nach Trennung der Variablen:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{M \cdot g}{RT} dh \quad (1.2-12)$$

und Integration zwischen h_0 und $h_0 + dh = h_1$ bzw. $p(h_0)$ und $p(h_1)$

$$\int_{p(h_0)}^{p(h_1)} \frac{dp}{p} = - \int_{h_0}^{h_1} \frac{Mg}{RT} dh \quad (1.2-13)$$

erhält man:

$$\ln \frac{p(h_1)}{p(h_0)} = -\frac{Mg}{RT} (h_1 - h_0) = -\frac{Mg}{RT} \Delta h \quad (1.2-14)$$

beziehungsweise

$$p(h_1) = p(h_0) \cdot e^{-\frac{Mg}{RT} \Delta h} \quad (1.2-15)$$

und damit die *barometrische Höhenformel*, deren Auswirkung jeder schon einmal, wenn er im Hochgebir-

ge gewandert ist, gespürt hat (siehe Aufgabe 8 in Abschnitt 2.7.11).

Der Joule'sche Versuch zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes erscheint uns jetzt in einem ganz neuen Licht.

Mechanische Energie wird sichtbar, wenn die Bewegungen der unsichtbaren Teilchen so koordiniert werden, dass es zu einer gleichmäßigen Bewegung einer großen Gruppe von Teilchen kommt. Wenn sich ein Festkörper mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, dann haben alle Atome dieses Festkörpers eine in Richtung und Größe gleiche Geschwindigkeit. Wir können die kinetische Energie dieses Festkörpers aus seiner Masse (der Summe der Massen aller ihn aufbauenden Atome) und seiner beobachtbaren Geschwindigkeit (die gleich ist der Geschwindigkeit eines jeden seiner Atome) berechnen. Die mechanische Energie wird in Wärme verwandelt, wenn die Koordination der Bewegung der einzelnen Teilchen zerstört wird und die Bewegung nicht länger als solche wahrnehmbar ist, es sei denn durch das Wärmeempfinden. Aus der Sicht des individuellen Teilchens (Atom oder Molekül) hat sich aber – in dieser vereinfachenden Betrachtung – überhaupt nichts geändert, wenn die mechanische Energie in Wärme umgewandelt ist.

Bringen wir zwei ideale Gase unterschiedlicher Molekülmasse miteinander in Kontakt, so stellt sich nach einiger Zeit das thermische Gleichgewicht ein (vgl. Abschnitt 1.1.6), beide Gase nehmen die gleiche Temperatur an. Dann muss nach Gl. (1.2-8) aber auch die mittlere kinetische Energie aller Gasteilchen gleich groß sein, d. h. es muss gelten

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{v_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{v_2^2} \quad \text{oder} \quad (1.2-16)$$

$$\frac{\overline{v_1}}{\overline{v_2}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad (1.2-17)$$

Das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle zweier verschiedener miteinander im thermischen Gleichgewicht stehender Gase ist umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Verhältnis ihrer Molekülmassen.

Wenn die Moleküle zweier unterschiedlicher Gase im thermischen Gleichgewicht dieselbe kinetische Energie ϵ_{trans} besitzen, dann stimmen nach Gl. (1.2-6) bei gleichen Drücken die molaren Volumina der beiden Gase überein, das bedeutet, dass in gleichen Volumina die gleiche Stoffmenge bzw. die gleiche Anzahl Teilchen enthalten ist. Es folgt also aus der Kombination der Gl. (1.2-9) und (1.2-6) unmittelbar das *Avogadro'sche Gesetz*.

Es muss an dieser Stelle vermerkt werden, dass wir in Abschnitt 4.3 bei einer exakten Behandlung der hier vereinfacht dargestellten Probleme feststellen werden, dass wir das richtige Ergebnis (Gl. 1.2-7) dank der Kompensation von zwei auf grobe Vereinfachungen zurückzuführenden Fehlern erhalten haben, deren Ursache wir jetzt allerdings noch nicht verstehen können.

1.2.3 Die molare Wärmekapazität der Gase

Ein ideales, einatomiges Gas kann keine Schwingungsenergie und keine Rotationsenergie besitzen. Ersteres ist ohne weiteres verständlich, da ein schwingungsfähiges Teilchen mindestens aus zwei Atomen bestehen müsste, zwischen denen Kräfte wirksam sind. Letzteres können wir richtig erst mithilfe der Quantenmechanik verstehen, doch ergibt sich auch schon klassisch, dass die Rotationsenergie null wird, vgl. Gl. (1.2-21), sofern die Masse auf der Rotationsachse liegt und damit das Trägheitsmoment null ist. Ein ideales, einatomiges Gas kann deshalb nur Translationsenergie besitzen. $N_A \cdot \varepsilon_{\text{trans}}$ in Gl. (1.2-7) ist dann identisch mit der molaren Inneren Energie dieses Gases:

$$u = \frac{3}{2}RT \quad (1.2-18)$$

Differenzieren wir diesen Ausdruck nach T (vgl. Gl. (1.1-90)), so erhalten wir die molare Wärmekapazität c_v des idealen einatomigen Gases:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2}R \quad (1.2-19)$$

Danach sollte die molare Wärmekapazität des idealen einatomigen Gases unabhängig von der chemischen Natur dieses Gases und unabhängig von der Temperatur sein. Der mithilfe der kinetischen Gastheorie berechnete Wert von $1.5 R$ stimmt exakt mit dem für die Edelgase und auch für einatomigen Quecksilberdampf für niedrige Drücke und hinreichend hohe Temperaturen (ideales Verhalten) experimentell bestimmten Wert überein (vgl. Abb. 1.2-4).

Dieses Ergebnis ermutigt uns, zu prüfen, ob die Übertragung der Erkenntnisse der klassischen Mechanik auf den molekularen Bereich auch dann noch zu richtigen Resultaten führt, wenn wir die Beschränkung auf einatomige Gase fallenlassen und mehratomige Gase betrachten. Mehratomige Gase sollten außer der Translation auch Rotationen und Schwingun-

gen ausführen können, so dass in der Inneren Energie ein Rotations- und ein Schwingungsanteil enthalten sein sollte.

Um die Größe der Rotations- und Schwingungsenergie der Gasmoleküle angeben zu können, müssen wir den klassischen Gleichverteilungssatz der Energie heranziehen, den wir allerdings erst später ableiten können (vgl. Abschnitt 4.3.4).

Der *Gleichverteilungssatz der Energie* besagt, dass im thermischen Gleichgewicht auf jeden Freiheitsgrad, der quadratisch in die Energie eines Moleküls eingeht, die gleiche Energie entfällt. Unter einem solchen *quadratischen Freiheitsgrad* verstehen wir den x -, y - oder z -Term der Translationsenergie

$$\varepsilon_{\text{trans}} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (1.2-20)$$

oder den x -, y - oder z -Term der Rotationsenergie

$$\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2 \quad (1.2-21)$$

mit den Trägheitsmomenten I_x , I_y und I_z um die x -, y - und z -Achse und den Winkelgeschwindigkeiten ω_x , ω_y und ω_z . Im Fall der Schwingungen müssen wir berücksichtigen, dass jeder Schwingung, z. B. in der x -Richtung, entsprechend der Überlagerung von kinetischer und potentieller Energie zwei quadratische Freiheitsgrade zukommen:

$$\varepsilon_{\text{vib}} = \frac{1}{2}\mu_x v_x^2 + \frac{1}{2}Dx^2 \quad (1.2-22)$$

Dabei bedeutet μ_x die reduzierte Masse, D die Direktionskonstante und x die Auslenkung aus der Ruhelage.

Kommt nach Gl. (1.2-18) der molaren Translationsenergie ein Betrag von $\frac{3}{2}RT$ zu, so müsste, da die kinetische Energie drei Freiheitsgrade besitzt (vgl. Gl. (1.2-20)), auf einen Freiheitsgrad die molare Energie $\frac{1}{2}RT$ oder (vgl. Gl. (1.2-19)) eine molare Wärmekapazität von $\frac{1}{2}R$ entfallen. Nach dem Gleichverteilungssatz der Energie müssten diese Beträge auch für die Freiheitsgrade der Rotation und Schwingung zutreffen.

An dieser Stelle müssen wir zunächst noch überlegen, wie wir bei einem mehratomigen Molekül die Anzahl der Freiheitsgrade der einzelnen Bewegungsarten ermitteln. Da in einem n -atomigen Molekül jedes Atom 3 Freiheitsgrade der Bewegung besitzt, ist die Gesamtzahl der Freiheitsgrade $3n$. Betrachten wir nun die Translation eines Moleküls, so können wir sie

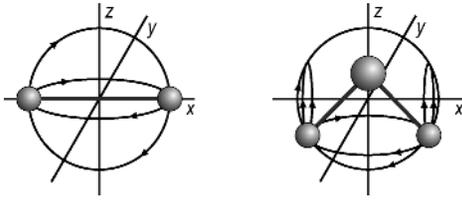


Abb. 1.2-3 Rotationsachsen gestreckter und gewinkelter mehratomiger Moleküle.

durch die Translation seines Schwerpunktes beschreiben, wofür wir 3 Freiheitsgrade in Anspruch nehmen müssen. Somit verbleiben für die Rotation und Schwingung $3n - 3$ Freiheitsgrade.

Die Rotationsbewegung können wir durch die Rotation des gesamten Moleküls um seinen Schwerpunkt beschreiben. Im Falle eines zweiatomigen oder eines gestreckten mehratomigen Moleküls wählen wir als eine der Rotationsachsen die Molekülachse. Die beiden anderen Rotationsachsen stehen dann im Schwerpunkt senkrecht zur Molekülachse. Dann ist das Trägheitsmoment für die Rotation um die Molekülachse verschwindend klein, die Rotationsenergie wird nach Gl. (1.2-21) nur durch die Rotation um die senkrecht zur Molekülachse stehenden Achsen bestimmt. (In Abschnitt 3.1.1 werden wir dies genauer erklären können.) Jedes gestreckte Molekül sollte also nur zwei Freiheitsgrade der Rotation aufweisen. Anders liegen die Verhältnisse bei einem gewinkelten Molekül (vgl. Abb. 1.2-3, bei dem wir die Rotation nur als Rotation um drei zueinander senkrecht stehende Achsen erklären können, so dass wir für die Rotation drei Freiheitsgrade benötigen. Für die Schwingungsbewegung bleiben demnach für ein zweiatomiges oder ein gestrecktes mehratomiges Molekül $3n - 5$ Freiheitsgrade, für ein gewinkeltes mehratomiges Molekül $3n - 6$ Freiheitsgrade übrig. Jedem von diesen sind gemäß Gl. (1.2-22) zwei quadratische Freiheitsgrade zuzuordnen. Die nach diesen Überlegungen zu erwartenden Freiheitsgrade und molaren Wärmekapazitäten sind in Tab. 1.2-1 zusammengestellt.

Tab. 1.2-1 Berechnete molare Wärmekapazitäten von Gasen.

Anzahl der Atome	Freiheitsgrade der Translation	Freiheitsgrade der Rotation	Freiheitsgrade der Schwingung	Gesamtzahl der quadratischen Freiheitsgrade	c_v
1	3	–	–	3	$1.5R$
2	3	2	1	7	$3.5R$
3, gestreckt	3	2	4	13	$6.5R$
3, gewinkelt	3	3	3	12	$6.0R$
n , gewinkelt	3	3	$3 - 6$	$6n - 6$	$(3n - 3)R$

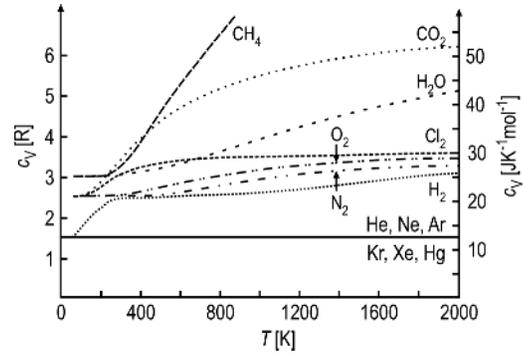


Abb. 1.2-4 Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazitäten verschiedener Gase.

Zum Vergleich mit experimentellen Werten dient Abb. 1.2-4. Bei einatomigen Edelgasen oder auch beim einatomigen Quecksilberdampf finden wir erwartungsgemäß unabhängig von der Temperatur c_v -Werte von $1.5R$.

Doch schon bei zweiatomigen Gasen stellen wir fest, dass der von uns erwartete Wert von $c_v = 3.5R$ offenbar ein Grenzwert ist, der bei den meisten Gasen erst bei sehr hohen Temperaturen erreicht wird.

Beim Wasserstoff finden wir bei Temperaturen unterhalb von 50 K $c_v = 1.5R$, zwischen Raumtemperatur und 600 K $c_v \approx 2.5R$ und erst oberhalb von 1000 K einen weiteren, deutlichen Anstieg. Bei Stickstoff und Sauerstoff liegt der c_v -Wert bis etwa 400 K bei $2.5R$ und nähert sich erst bei 2000 K $3.5R$. Beim Chlor findet ein Übergang von $2.5R$ auf $3.5R$ bereits zwischen 150 und 600 K statt. Auffällig ist, dass die Kurven c_v gegen T gerade bei den Werten $1.5R$ und $2.5R$, die dem Translations- bzw. dem Translations- und Rotationsanteil der molaren Wärmekapazitäten entsprechen, ausgeprägte Plateaus aufweisen. Wir müssen daraus schließen, dass im Gegensatz zur Aussage des Gleichverteilungssatzes der Energie die Translations-, Rotations- und Schwingungsbewegung bei niedrigen und mittleren Temperaturen nicht gleichberechtigt nebeneinander auftreten. Wir erkennen, dass offen-

bar hierbei die chemische Natur der Gase eine Rolle spielt. Wasserstoff kann bei sehr tiefen Temperaturen nur Translationsbewegungen ausführen, die Schwingungsbewegung spielt erst oberhalb von 1000 K eine wesentliche Rolle. Chlor hingegen zeigt auch bei tiefen Temperaturen neben der Translationsbewegung eine Rotationsbewegung, und die Schwingung ist schon bei 600 K „voll angeregt“.

Wenden wir uns noch kurz der Betrachtung der molaren Wärmekapazitäten mehratomiger Moleküle zu und wählen als Beispiel für ein gestrecktes dreiatomiges Molekül das Kohlendioxid, als Beispiel für ein gewinkeltes dreiatomiges Molekül das Wasser und als Beispiel für ein fünfatomiges Molekül das Methan. Nach dem Gleichverteilungssatz der Energie sollten wir für diese Moleküle für c_v die Werte $6.5 R$, $6.0 R$ und $12.0 R$ erwarten. Diese Werte werden selbst bei hohen Temperaturen noch nicht angenommen, und wie bei den zweiatomigen Gasen sprechen die c_v -Werte bei niedrigen Temperaturen für ein Fehlen des Schwingungsanteils.

Wir können die in diesem Abschnitt behandelten Erscheinungen, die Abweichungen vom Gleichverteilungssatz der Energie, vom Standpunkt der klassischen Mechanik her nicht verstehen. Wir erkennen hier einerseits eine Grenze unseres einfachen Modells, sehen andererseits aber, dass die Aussagen der klassischen Betrachtungsweise offenbar einen bei hohen Temperaturen zu erreichenden Grenzfall darstellen. Wir schließen daraus, dass wir unser Modell weiter verfeinern müssen. Als erstes wollen wir die im Abschnitt 1.2.1 unter Punkt 7 gemachte, vereinfachende Annahme fallen lassen, dass sämtliche Moleküle die gleiche Geschwindigkeit \bar{v} besitzen. Wir wollen versuchen, einen tieferen Einblick in das tatsächliche Geschehen im atomaren oder molekularen Bereich zu gewinnen.

1.2.4 Kernpunkte des Abschnitts 1.2

Modell des idealen Gases, Abschnitt 1.2.1

- ☑ Ableitung des Gasdrucks, Abschnitt 1.2.1, Abb. 1.2-1
- ☑ Beziehung zwischen Translationsenergie und Temperatur, Gl. (1.2-8)
- ☑ Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie eines einatomigen Gases, Gl. (1.2-18)
- ☑ Molare Wärmekapazität eines einatomigen Gases, Gl. (1.2-19)
- ☑ Gleichverteilungssatz der Energie, Gl. (1.2-20) und (1.2-21)
- ☑ Quadratischer Freiheitsgrad, Gl. (1.2-22)
- ☑ Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität von Gasen, Abb. 1.2-4.

1.2.5 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.2

1 In einem sich im thermischen Gleichgewicht befindlichen System ist gleichzeitig Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthalten. In welchem Verhältnis zueinander stehen die mittleren Geschwindigkeiten der Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle?

2 Es werden zwei miteinander nicht im Gleichgewicht befindliche Systeme verglichen, von denen eines Helium, das andere Argon enthält. Ersteres hat eine Temperatur von 300 K. Wie hoch ist die Temperatur des letzteren, wenn die mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle in beiden Systemen einander gleich sind?

3 Man berechne ohne Verwendung von Tabellenwerten $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ für einatomige, zweiatomige, gestreckte dreiatomige und gewinkelte dreiatomige Moleküle unter der Annahme der Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes der Energie.

4 Ein System A enthalte 2 mol Helium, es habe eine Temperatur von 600 K. Ein System B, das 1 mol Chlอร์ดampf enthält, befinde sich auf einer Temperatur von 1100 K. Welche Temperatur stellt sich ein, wenn die beiden Systeme über eine diathermische Wand ins thermische Gleichgewicht gebracht werden? Ein Energieaustausch mit der Umgebung soll nicht stattfinden, die Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes der Energie ist in diesem speziellen Fall gegeben. Man verwende keine Tabellenwerte.

5 In einem Gefäß befindet sich ein Gas, von dem man nicht weiß, ob es Helium oder Wasserstoff ist. Es ist aber bekannt, dass die Temperatur des Gases bei reversibler, adiabatischer Expansion von 150 cm^3 auf 180 cm^3 von 300 K auf 279 K fällt. Man löse diese Aufgabe, ohne Tabellenwerke zu benutzen, bedenke aber, dass in dem zutreffenden Temperaturbereich die Schwingung des Wasserstoffs noch nicht angeregt ist.

6 Ein System bestehe aus 2 mol Argon. Welche Energie muss man dem System zuführen, wenn man es auf 400 K erwärmen will und die mittlere Geschwindigkeit der Atome bei der Ausgangstemperatur 300 m s^{-1} beträgt? (Man nehme an, dass alle Teilchen dieselbe Geschwindigkeit haben.)

7 Welche Wärmemenge muss man einem Mol Wasser entziehen, um es bei konstantem Volumen um 15 K abzukühlen? In dem betrachteten Temperaturbereich liege das Wasser als Dampf vor, auf den sich der Gleichverteilungssatz der Energie anwenden lässt.

8 Forschung im Bereich der Oberflächenphysik wird typischerweise in Hochvakuumkammern bei Drücken bis 10^{-12} Torr betrieben.

a) Wie viele Moleküle befinden sich bei 298 K in 1 cm^3 einer solchen Vakuumkammer?

b) Wie groß ist das molekulare Volumen unter diesen Bedingungen?

9 1.3882 g einer organischen Substanz nehmen in der Gasphase bei 220°C und $99\,575 \text{ Pa}$ ein Volumen von 420 ml ein. Die chemische Elementaranalyse ergab die folgenden Massenbrüche: $\omega(\text{C}) = 0.706$, $\omega(\text{H}) = 0.0588$, $\omega(\text{O}) = 0.2352$. Berechnen Sie (a) die Molmasse und (b) die Summenformel dieser Substanz. Der Dampf kann als ideales Gas betrachtet werden, und die benötigten Atommassen sind:

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

10 Ein Mol Methan befindet sich in einem Behälter bei einem Druck von 1 bar. Die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit beträgt $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Welche Temperatur besitzt das Gas (a) und wie groß ist der Behälter (b)?

1.2.6 Literatur zu Abschnitt 1.2

Weiterführende Literatur zu Abschnitt 1.2 ist im Abschnitt 2.6.10 aufgeführt.

1.3 Einführung in die statistische Thermodynamik

Die kinetische Gastheorie hat uns unserem Ziel, Abolutberechnungen thermodynamischer Größen durchzuführen, zumindest für den Spezialfall des idealen Gases ein wenig nähergebracht. Wir haben erkannt, dass es grundsätzlich möglich sein sollte, von einem geeigneten Modell über den Aufbau der Materie ausgehend unter Verwendung der Grundgesetze der Mechanik und Elektrizitätslehre die makroskopisch wahrnehmbaren Erscheinungen als Folge des Verhaltens der atomistischen Bausteine der Materie quantitativ zu beschreiben. Das Modell, das wir bisher benutzt haben, ist jedoch zu sehr vereinfacht.

Wir wollen jetzt gleich einen wesentlichen Schritt weitergehen. Wir lassen die Annahme fallen, dass alle atomaren oder molekularen Bausteine der Materie des von uns betrachteten Systems die gleiche (mittlere) Energie besitzen. Mithilfe der Mechanik – später werden wir sehen, dass hierfür die Quantenmechanik zuständig ist – berechnen wir den ener-

getischen Zustand eines jeden atomaren oder molekularen Bausteins ganz exakt. Das Verhalten eines makroskopischen Systems muss sich dann als Summe der Eigenschaften aller elementaren Bausteine ergeben.

Hier tritt allerdings eine neue Schwierigkeit auf. Infolge der Kleinheit der elementaren Bausteine ist ein makroskopisches System aus einer sehr großen Zahl von Einzelteilchen aufgebaut. So enthält beispielsweise ein Kubikzentimeter Luft unter Normalbedingungen größenordnungsmäßig 10^{20} Moleküle. Es ist also unmöglich, die makroskopischen Eigenschaften eines Systems unmittelbar durch Summation aus den Eigenschaften aller elementaren Bausteine zu ermitteln. Vielmehr müssen wir uns hier der Hilfsmittel der *Wahrscheinlichkeitsrechnung* und der *Statistik* bedienen.

Wenn wir das mittlere Alter der Hörer in einer Vorlesung ermitteln wollen, können wir jeden einzelnen nach seinen Lebensjahren fragen, alle Lebensjahre addieren und durch die Anzahl der Hörer teilen. Wir können aber auch fragen, wie viele null Jahre, ein Jahr, zwei Jahre alt sind und so fortfahren, bis sich kein Älterer mehr findet. Multiplizieren wir das Alter in Jahren mit der jeweiligen Anzahl von Hörern, die dieses Alter besitzen, addieren all diese Produkte und dividieren durch die Zahl der Hörer, so kommen wir zum gleichen Ergebnis wie beim ersten Verfahren, bei einer sehr großen Anzahl von Hörern zweifellos schneller. Zudem haben wir eine weit detailliertere Information erhalten als beim ersten Verfahren, wir kennen jetzt nämlich auch die Altersstruktur. Tragen wir die Anzahl der Hörer mit einem bestimmten Alter gegen die Lebensjahre auf, so erhalten wir eine *Verteilungsfunktion*. Eine solche Verteilungsfunktion kann breit oder auch schmal sein und in beiden Fällen bei gleicher Hörerzahl zum gleichen Durchschnittsalter führen.

Wir werden uns in diesem Abschnitt zunächst anhand einiger konkreter Beispiele mit Verteilungsfunktionen beschäftigen und zu dem Ergebnis kommen, dass es bei einem aus einer hinreichend großen Zahl von Teilchen aufgebauten, im thermischen Gleichgewicht befindlichen System nur *eine* Verteilungsfunktion gibt, die für das System charakteristisch ist (Abschnitt 1.3.1).

Unter Zugrundelegen eines bestimmten Modells wird es uns gelingen, eine Verteilungsfunktion zu berechnen, die uns angibt, welcher Bruchteil aller Teilchen eines Systems eine bestimmte Energie besitzt. Im konkreten Fall handelt es sich um die *Boltzmann-Statistik* und die *Boltzmann'sche Verteilungsfunktion* (Abschnitt 1.3.2).

Wir werden den Begriff der *Zustandssumme* kennenlernen und mit deren Hilfe die Innere Energie des Systems berechnen (Abschnitte 1.3.3 bis 1.3.4).

Schließlich werden wir ein neues Kriterium für die Richtung eines irreversiblen Prozesses finden und eine Beziehung zur Entropie formulieren. Der Begriff Entropie wird dadurch an Anschaulichkeit gewinnen (Abschnitt 1.3.5).

1.3.1 Wahrscheinlichkeitsrechnung und Verteilungsfunktion

Können wir nicht das Verhalten eines jeden einzelnen Teilchens berücksichtigen, so müssen wir nach dem wahrscheinlichen Verhalten der Teilchen fragen und daraus die Eigenschaften des makroskopischen Systems ermitteln. Wir müssen eine sog. *Verteilungsfunktion* aufstellen, die uns angibt, wie sich die Teilchen des Gesamtsystems auf die verschiedenen möglichen energetischen Zustände verteilen. Eine solche Verteilungsfunktion ist beispielsweise die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion, mit deren Hilfe wir ermitteln können, welcher Anteil der Moleküle des Systems eine Geschwindigkeit innerhalb des Intervalls zwischen v und $v + dv$ hat, wobei v eine von uns willkürlich herausgegriffene Geschwindigkeit ist.

Die zu einem bestimmten Zeitpunkt tatsächlich vorliegende Verteilung kann man zwar nicht exakt berechnen, doch kann man ermitteln, wie wahrscheinlich eine prinzipiell mögliche Verteilung ist, die dem makroskopisch wahrnehmbaren Geschehen gerecht wird. Bei einer solchen Berechnung zeigt es sich, dass im Wesentlichen nur eine bestimmte Verteilung als wahrscheinlich übrig bleibt, während die anderen, merklich davon abweichenden Verteilungen ihr gegenüber als wenig wahrscheinlich vernachlässigt werden können. Hat man eine solche Verteilungsfunktion erst einmal ermittelt, so braucht man nur über sie zu integrieren, um eine bestimmte, physikalisch messbare Größe zu berechnen.

Die Tatsache, dass von allen denkbaren Verteilungen nur *eine* besonders wahrscheinlich ist, ergibt sich aus dem Gesetz der großen Zahlen. Dies wollen wir an einem einfachen, anschaulichen Beispiel erkennen.

Wir nehmen einen sehr exakt gearbeiteten Würfel und führen mit ihm eine große Anzahl von Würfeln aus. Da keine der sechs Flächen bevorzugt ist, werden wir alle Augenzahlen von 1 bis 6 mit gleicher Wahrscheinlichkeit, d. h. nach sehr vielen Würfeln gleich häufig gewürfelt haben.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir das Spiel mit zwei Würfeln ausführen, die sich lediglich in ihrer Farbe unterscheiden mögen. Wir werden jetzt die Au-

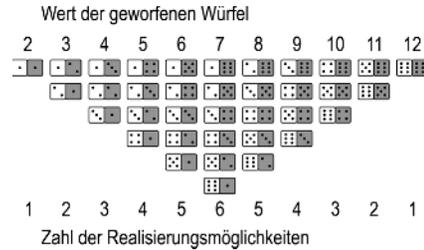


Abb. 1.3-1 Realisierungsmöglichkeiten für die Augenzahlen 2 bis 12 beim Spiel mit zwei Würfeln.

genzahlen 2 bis 12 erhalten, jedoch mit unterschiedlicher Häufigkeit. Abbildung 1.3-1 gibt uns die Erklärung dafür: Es gibt jeweils nur eine Möglichkeit, die 2 oder die 12 zu würfeln, aber sechs Möglichkeiten, die 7 zu würfeln.

Bezeichnen wir den Quotienten aus der Zahl der günstigen Fälle zur Gesamtzahl der Möglichkeiten als Wahrscheinlichkeit, so ergibt sich beim Spiel mit einem Würfel für alle Augenzahlen die Wahrscheinlichkeit $1/6$. Beim Spiel mit zwei Würfeln ist die Wahrscheinlichkeit für die Augenzahl 2 $1/36$. Sie steigt dann mit zunehmender Augenzahl bis zur Augenzahl 7 linear auf $1/6$ an und fällt bis zur Augenzahl 12 wieder linear auf $1/36$ ab.

Beim gleichzeitigen Spiel mit drei Würfeln ist die Wahrscheinlichkeit, die niedrigste (3) oder höchste Augenzahl (18) zu würfeln, nur $1/216$, während die Wahrscheinlichkeit für die mittleren Augenzahlen 10 und 11 den Wert $1/8$ hat. Der Anstieg der Wahrscheinlichkeit zum Maximalwert ist stärker als linear.

In Abb. 1.3-2 sind die Ergebnisse beim Spiel mit verschieden vielen Würfeln dargestellt. Um einfacher vergleichen zu können, ist der Quotient zwischen der Wahrscheinlichkeit und der maximalen Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit vom Quotienten zwi-

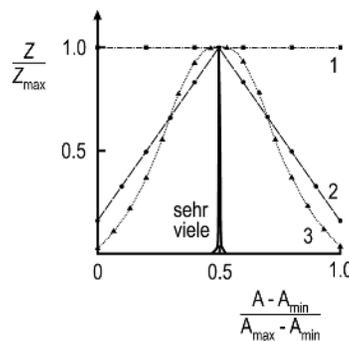


Abb. 1.3-2 Vergleich der relativen Wahrscheinlichkeiten für das Würfeln bestimmter Augenzahlen beim Spiel mit verschieden vielen Würfeln. Die eingezeichneten Kurven sind lediglich Verbindungslinien zwischen den einzelnen diskreten Punkten (6 im Fall 1, 11 im Fall 2, 16 im Fall 3, usw.) Beim Spiel mit einer endlichen Zahl von Würfeln ergibt sich kein stetiger Graph.

schen Augenzahl und maximaler Augenzahl dargestellt. Man erkennt deutlich, dass mit zunehmender Zahl von Würfeln die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte (mittlere) Augenzahl zu würfeln, im Vergleich zur Wahrscheinlichkeit, andere Augenzahlen zu würfeln, stark zunimmt. Wir können nun verstehen, weshalb beim Spiel mit sehr vielen Würfeln praktisch nur mittlere Augenzahlen gewürfelt werden.

Wir wollen versuchen, die mit dem Würfelspiel gewonnenen Erkenntnisse auf unser physikalisches Problem, die Energieverteilung der Moleküle eines Systems, zu übertragen. Bei dieser Gelegenheit müssen wir zwei neue Begriffe einführen. Unter einem *Mikrozustand* wollen wir eine mögliche Zuordnung von bestimmten Teilchen zu bestimmten Energiezuständen verstehen. Im allgemeinen wird durch mehrere Mikrozustände ein bestimmter *Makrozustand* realisiert werden können, bei dem wir nur voraussetzen, dass eine bestimmte Anzahl von Teilchen in bestimmten Energiezuständen vorliegt, ohne die Teilchen selbst zu benennen.

Der qualitative Vergleich von Würfelspiel und physikalischen Problemen ergibt sich dann wie folgt: Es liegt eine sehr große Anzahl von Teilchen (Würfeln) vor. Es wird die Frage gestellt, durch wie viele Mikrozustände (unterschiedliche Zuordnungen von Augenzahlen 1 bis 6 zu Würfeln) ein bestimmter Makrozustand (Gesamtaugenzahl) realisiert werden kann.

Ein Beispiel mit kleinen Zahlen soll uns dies wieder veranschaulichen. Wir haben drei voneinander unterscheidbare Moleküle A, B und C. Diese Moleküle mögen nur in vier verschiedenen Energiezuständen vorliegen können, die wir mit ε_0 , ε_1 , ε_2 , und ε_3 bezeichnen. Dabei bedeute ε_0 energielos, $\varepsilon_2 = 2 \cdot \varepsilon_1$ und $\varepsilon_3 = 3 \cdot \varepsilon_1$. (Solche äquidistanten Energiezustände werden wir später beim harmonischen Oszillator (Abschnitt 3.1.2) finden.) Die Gesamtenergie des Systems sei $3 \cdot \varepsilon_1$. Dann gibt es drei verschiedene Makrozustände I bis III, die diese Bedingungen erfüllen und die sich dadurch unterscheiden, dass unterschiedliche Zahlen N_i von Molekülen die Energie ε_i besitzen. Denn wenn drei Moleküle die Gesamtenergie $3\varepsilon_1$ besitzen sollen, sind nur folgende drei Verteilungen (Makrozustände) möglich:

$$\begin{aligned} \text{I} \quad & N_0 = 2, \quad N_1 = 0, \quad N_2 = 0, \quad N_3 = 1; \\ & \sum N_i = 3; \quad \sum N_i \varepsilon_i = 3\varepsilon_1 \\ \text{II} \quad & N_0 = 1, \quad N_1 = 1, \quad N_2 = 1, \quad N_3 = 0; \\ & \sum N_i = 3; \quad \sum N_i \varepsilon_i = 3\varepsilon_1 \\ \text{III} \quad & N_0 = 0, \quad N_1 = 3, \quad N_2 = 0, \quad N_3 = 0; \\ & \sum N_i = 3; \quad \sum N_i \varepsilon_i = 3\varepsilon_1 \end{aligned}$$

Tab. 1.3-1 Realisierung von Makrozuständen durch Mikrozustände.

Energiezustand	Makrozustand								
	I			II			III		
ε_3	A	B	C						
ε_2				C	B	C	A	B	A
ε_1				B	C	A	C	A	B
ε_0	BC	AC	AB	A	A	B	B	C	C
Zahl der Mikrozustände	3			6			1		

Diese drei Makrozustände sind durch die in Tab. 1.3-1 aufgeführten Mikrozustände realisierbar. Dabei müssen wir berücksichtigen, dass die Vertauschung zweier Moleküle, die sich im gleichen Energiezustand befinden, keinen neuen Mikrozustand schafft. Wir erkennen aus Tab. 1.3-1, dass die Makrozustände I, II und III durch 3, 6 bzw. 1 Mikrozustand aufgebaut werden können. Unter der Voraussetzung, dass jeder Mikrozustand die gleiche Chance hat, realisiert zu werden, ist der Makrozustand II also der wahrscheinlichste. Wir sagen, er hat das größte *statistische Gewicht* Ω . Die statistischen Gewichte sind für die drei Makrozustände 3 (I), 6 (II) bzw. 1 (III).

Bei dem angeführten Beispiel lässt sich das statistische Gewicht eines jeden Makrozustandes noch leicht abzählen. Bei einer großen Anzahl von Teilchen und Energiezuständen ist das natürlich nicht mehr möglich. Für diesen Fall müssen wir nach einer Formel zur Berechnung des statistischen Gewichts suchen. Für den Fall, dass alle $N_i = 1$ sind, d. h. dass die Zahl der Energiezustände mit der Zahl N der Teilchen übereinstimmen würde und jeweils nur ein Teilchen einen bestimmten Energiezustand annehmen könnte, wäre die Zahl der Mikrozustände und damit das Gewicht des Makrozustandes gleich der Zahl der Permutationen von N Teilchen, also

$$\Omega = N! \quad (1.3-1)$$

Im Allgemeinen wird aber die Zahl r der besetzten Energiezustände kleiner als die Zahl N der Teilchen sein. Da die Teilchen, die sich in ein und demselben Energiezustand befinden, untereinander ausgetauscht werden können, ohne dass ein neuer Mikrozustand entsteht, gelten alle in Gl. (1.3-1) berücksichtigten Mikrozustände, die sich lediglich durch die Anordnung bestimmter Teilchen in ein und demselben Energiezustand unterscheiden, nur noch als ein Mikrozustand. Wir müssen also bei Gl. (1.3-1) Verkleinerungsfaktoren anbringen, die die Vertauschungs-

möglichkeiten der Teilchen im gleichen Energiezustand berücksichtigen, also Faktoren $N_0!$, $N_1!$ usw. im Nenner:

$$\Omega = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\dots} \quad (1.3-2)$$

Wenden wir Gl. (1.3-2) auf unser oben beschriebenes Problem an, so berechnen wir als Gewichte für die Makrozustände I, II und III $\Omega_I = 3$, $\Omega_{II} = 6$ und $\Omega_{III} = 1$, also gerade die in Tab. 1.3-1 aufgeführten Werte.

1.3.2 Die Boltzmann-Statistik

Wir wollen nun versuchen, eine Verteilungsfunktion zu berechnen.

Die *Boltzmann-Statistik* fußt auf folgendem Modell:

1. Unser System bestehe aus N Teilchen.
2. Die Teilchen seien voneinander unterscheidbar, wir können sie uns beispielsweise nummeriert vorstellen.
3. Die Teilchen seien unabhängig voneinander, d. h. sie sollen sich nicht gegenseitig beeinflussen können.
4. Jedes dieser Teilchen möge in einem der Energiezustände $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots, \varepsilon_{r-1}$ vorliegen können. Die Anzahl der Teilchen im Energiezustand ε_0 bezeichnen wir mit N_0 , allgemein die im Energiezustand ε_i mit N_i .
5. Insgesamt mögen r verschiedene Energiezustände existieren.

Bei der Berechnung der Verteilungsfunktion müssen wir noch zwei Randbedingungen berücksichtigen, nämlich

1. dass die Gesamtzahl N der Teilchen vorgegeben ist:

$$\sum_0^{r-1} N_i = N_0 + N_1 + \dots + N_{r-1} = N \quad (1.3-3)$$

2. dass die Gesamtenergie des Systems festliegt:

$$\sum_0^{r-1} N_i \varepsilon_i = N_0 \varepsilon_0 + N_1 \varepsilon_1 + \dots + \varepsilon_{r-1} N_{r-1} = E \quad (1.3-4)$$

Wir suchen nun die wahrscheinlichste Verteilungsfunktion. Das muss nach den Ausführungen in Abschnitt 1.3.1 die mit dem größten statistischen Gewicht sein, d. h. diejenige, für die

$$\Omega = \frac{N!}{N_0!N_1!\dots N_{r-1}!} \quad (1.3-5)$$

ein Maximum aufweist.

Da es mathematisch sehr unpraktisch ist, direkt mit Gl. (1.3-5) zu arbeiten, und da unter den Bedingungen, unter denen Ω ein Maximum annimmt, auch $\ln \Omega$ ein Maximum annehmen muss, werden wir zweckmäßigerweise

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_0^{r-1} \ln N_i! \quad (1.3-6)$$

betrachten. Mithilfe der *Stirling'schen Formel* (s. Mathematischer Anhang A) können wir dafür auch schreiben

$$\ln \Omega = N \cdot \ln N - N - \sum_0^{r-1} N_i \ln N_i + \sum_0^{r-1} N_i \quad (1.3-7)$$

was unter Berücksichtigung von Gl. (1.3-3) gleichbedeutend ist mit

$$\ln \Omega = N \cdot \ln N - \sum_0^{r-1} N_i \ln N_i \quad (1.3-8)$$

Nach Gl. (1.3-8) lässt sich für jede denkbare Verteilung der N Teilchen auf die r Energiezustände, d. h. für jeden denkbaren Makrozustand, das statistische Gewicht ausrechnen. Von Interesse ist für uns jedoch nur der Makrozustand mit dem größten statistischen Gewicht bzw. dem größten Logarithmus des statistischen Gewichts. Um dies zu finden, differenzieren wir Gl. (1.3-8) nach N_i und setzen die erste Ableitung gleich null. Dabei müssen wir aber die Randbedingungen Gl. (1.3-3) und Gl. (1.3-4) beachten. Wir müssen also folgende drei Gleichungen erfüllen:

$$\begin{aligned} 1. \quad -\delta \ln \Omega &= \delta \sum N_i \ln N_i \\ &= \sum \delta N_i + \sum \ln N_i \delta N_i = 0 \end{aligned} \quad (1.3-9)$$

(Das Maximum liegt vor, wenn durch kleine Variationen δ der Zuordnungszahlen N_0, N_1, \dots, N_{r-1} der Wert von Ω bzw. $\ln \Omega$ nicht geändert wird.)

$$2. \quad \delta N = \sum \delta N_i = 0 \quad (1.3-10)$$

$$3. \quad \delta E = \sum \varepsilon_i \delta N_i = 0 \quad (1.3-11)$$

da sich die Gesamtzahl der Teilchen und die Gesamtenergie des Systems nicht ändern dürfen.

Zur Maximalwertbestimmung wenden wir die *Lagrange'sche Multiplikatorenmethode* (s. Mathematischer Anhang G) an, d. h. wir multiplizieren

Gl. (1.3-10) und (1.3-11) mit den konstanten Faktoren λ und μ , deren Größe zunächst noch nicht festgelegt ist, und addieren dann die Gl. (1.3-9), (1.3-10) und (1.3-11), so dass wir erhalten

$$\sum \delta N_i + \sum \ln N_i \delta N_i + \lambda \sum \delta N_i + \mu \sum \varepsilon_i \delta N_i = 0 \quad (1.3-12)$$

oder

$$\sum \delta N_i (1 + \ln N_i + \lambda + \mu \varepsilon_i) = 0 \quad (1.3-13)$$

Die Variationen δN_i sind wegen der Randbedingungen Gl. (1.3-10) und (1.3-11) sämtlich bis auf zwei frei wählbar. Wir können uns nun λ und μ so gewählt vorstellen, dass für diese beiden δN_i jeweils der Klammerausdruck in Gl. (1.3-13) verschwindet. Alle übrigen δN_i sind willkürlich wählbar, für sie müssen die Klammerausdrücke null sein, damit die Summe, die Gl. (1.3-13) darstellt, insgesamt null ist. Es muss deshalb gelten

$$1 + \ln N_i + \lambda + \mu \varepsilon_i = 0 \quad (1.3-14)$$

oder nach Umformen

$$N_i = e^{-(1+\lambda)} e^{-\mu \varepsilon_i} \quad (1.3-15)$$

Führen wir nun zur Abkürzung

$$\alpha \equiv e^{-(1+\lambda)} \quad (1.3-16)$$

ein, so ergibt sich

$$N_i = \alpha \cdot e^{-\mu \varepsilon_i} \quad (1.3-17)$$

Nach Gl. (1.3-3) ist

$$\sum N_i = \alpha \cdot \sum e^{-\mu \varepsilon_i} = N \quad (1.3-18)$$

Daraus folgt

$$\alpha = \frac{N}{\sum e^{-\mu \varepsilon_i}} \quad (1.3-19)$$

so dass wir α aus Gl. (1.3-17) eliminieren können:

$$N_i = \frac{N \cdot e^{-\mu \varepsilon_i}}{\sum e^{-\mu \varepsilon_i}} \quad (1.3-20)$$

Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Angabe von μ , das offensichtlich den Kehrwert einer Energie darstellen muss; denn die Dimensionen der Faktoren im Exponenten der e-Funktion müssen sich gegenseitig kompensieren. Beachten wir aber Gl. (1.3-4), so erkennen wir, dass die mittlere Energie $\bar{\varepsilon}$ eines Teilchens durch

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} = \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\mu \varepsilon_i}}{\sum e^{-\mu \varepsilon_i}} \quad (1.3-21)$$

gegeben ist.

Bestünde unser System aus Oszillatoren, so wäre $\bar{\varepsilon}$ die mittlere Oszillationsenergie eines Teilchens, und es ergäbe sich sowohl theoretisch als auch experimentell für den klassischen Grenzfall (vgl. Abschnitte 1.2.3 und 4.2.3)

$$\bar{\varepsilon} = \frac{RT}{N_A} = kT \quad (1.3-22)$$

Andererseits lässt sich mithilfe der Kenntnisse, die wir im Abschnitt 4.1.3 erhalten werden, ausgehend von Gl. (1.3-21) und unter Berücksichtigung der von der Quantenmechanik geforderten Eigenwerte der Energie eines harmonischen Oszillators (Abschnitt 3.2.2) die mittlere Energie eines solchen Oszillators für den klassischen Grenzfall zu

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\mu} \quad (1.3-23)$$

berechnen. Gleichung (1.3-22) und Gl. (1.3-23) liefern dann

$$\mu = \frac{1}{kT} \quad (1.3-24)$$

so dass aus Gl. (1.3-20)

die gesuchte Verteilungsfunktion, der sog. *Boltzmann'sche e-Satz*

$$N_i = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (1.3-25)$$

folgt.

Demnach ist diejenige Verteilung die wahrscheinlichste, für die die Werte von N_i durch Gl. (1.3-25) gegeben sind. Kennen wir die Energiewerte ε_i , die unsere Teilchen annehmen können, so können wir nach Gl. (1.3-25) den Bruchteil N_i/N der Teilchen unseres Systems angeben, die diesen Energiewert besitzen. Damit hätten wir die gestellte Aufgabe gelöst.

1.3.3 Innere Energie und Zustandssumme

E in Gl. (1.3-21) ist identisch mit der Inneren Energie U eines aus N Teilchen bestehenden Systems. Wir können deshalb diese Gleichung zur Berechnung der Inneren Energie verwenden, wenn wir Gl. (1.3-24) berücksichtigen

$$U = N \cdot \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (1.3-26)$$

Den Nenner dieser Gleichung bezeichnet man als

Zustandssumme

$$z = \sum e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (1.3-27)$$

Leicht erkennen wir, dass der Zähler eng mit dieser Zustandssumme zusammenhängt. Er ist nämlich $kT^2 \cdot \frac{dz}{dT}$, so dass

$$U = N \cdot kT^2 \cdot \frac{1}{z} \cdot \frac{dz}{dT} \quad (1.3-28)$$

oder

$$U = N \cdot kT^2 \frac{d \ln z}{dT} \quad (1.3-29)$$

Bei Kenntnis der Zustandssumme z lässt sich also ohne weiteres die Innere Energie – und, wie wir später in Kapitel 4 sehen werden, jede andere thermodynamische Funktion – berechnen. Um z anzugeben, müssen wir aber jeden einzelnen Energiewert kennen, den unsere Teilchen annehmen können. Die dazu notwendigen Daten liefert uns die Quantenmechanik.

Wir begnügen uns hier mit der Feststellung, dass wir einen Weg gefunden haben, thermodynamische Größen absolut zu berechnen, und wenden uns zunächst anderen Problemen zu, die wir bereits jetzt lösen können.

1.3.4 Spezielle Aussagen des Boltzmann'schen e-Satzes

Zwei Fragen werden sich uns oft stellen. Die eine lautet: Wie verhält sich die Zahl N_{ε_1} der Teilchen eines Systems, die sich in einem Energiezustand ε_1 befinden, zu der Zahl N_{ε_2} der Teilchen, die einen anderen Energiezustand ε_2 angenommen haben? Wir erhalten das Verhältnis dieser Zahlen, indem wir Gl. (1.3-25) einmal auf ε_1 und ein andermal auf ε_2 anwenden und den Quotienten aus dem Ergebnis bilden.

$$\frac{N_{\varepsilon_1}}{N_{\varepsilon_2}} = e^{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT} \quad (1.3-30)$$

Die zweite wichtige Frage lautet: Wie groß ist die Zahl der Moleküle eines Systems, die Energien gleich oder größer einer bestimmten Energie $n \cdot \varepsilon_1$ angenommen haben? Wir wollen dabei voraussetzen, dass die Energie nicht kontinuierlich, sondern diskontinuierlich in ganzzahligen Vielfachen einer Mindestenergie ε_1 auftritt. Die Berechtigung für diese Voraussetzung werden wir später beweisen (Kapitel 3).

Die Zahl der Moleküle mit Energien gleich oder größer $n\varepsilon_1$ ist nach Gl. (1.3-25), wenn wir für den Nenner

wieder die Abkürzung z einführen,

$$\begin{aligned} N_{\varepsilon \geq n\varepsilon_1} &= \frac{N \cdot e^{-n\varepsilon_1/kT}}{z} + \frac{N \cdot e^{-(n+1)\varepsilon_1/kT}}{z} + \dots \\ N_{\varepsilon \geq n\varepsilon_1} &= \frac{N \cdot e^{-n\varepsilon_1/kT}}{z} (1 + e^{-\varepsilon_1/kT} + e^{-2\varepsilon_1/kT} + \dots) \\ N_{\varepsilon \geq n\varepsilon_1} &= \frac{N \cdot e^{-n\varepsilon_1/kT}}{z} \cdot z \end{aligned}$$

Damit ergibt sich der Bruchteil der Teilchen, die eine Energie $\varepsilon \geq n\varepsilon_1$ besitzen, zu

$$\frac{N_{\varepsilon \geq n\varepsilon_1}}{N} = e^{-n\varepsilon_1/kT} \quad (1.3-31)$$

Dieser Ausdruck lässt sich verallgemeinern, indem $\varepsilon \geq \varepsilon_i$ gilt. Wir werden ihn später als *Boltzmann-Faktor* bezeichnen.

1.3.5 Die Entropie in der statistischen Betrachtungsweise

In Abschnitt 1.1.19 ist die Entropie als eine Zustandsfunktion eingeführt worden, die etwas aussagt über die Richtung eines irreversiblen Prozesses und die gleichzeitig als Kriterium für das Vorliegen eines Gleichgewichts in einem abgeschlossenen System dienen kann.

Eine Aussage über die Richtung eines irreversiblen Prozesses und das Vorliegen eines Gleichgewichtszustandes ergibt sich aber auch aus den Überlegungen in Abschnitt 1.3.1: Eine beliebig getroffene Zuordnung von Molekülen zu möglichen Energiezuständen wird im Allgemeinen einem Makrozustand entsprechen, der sich nicht durch ein Maximum von Mikrozuständen, d. h. nicht durch ein Maximum des statistischen Gewichts auszeichnet. Dieser Makrozustand wird also nicht der wahrscheinlichste sein, das System wird sich nicht im Gleichgewicht befinden. Es wird deshalb spontan in den Zustand übergehen, dem der wahrscheinlichste Makrozustand, also das Gleichgewicht, zuzuschreiben ist. Geht dagegen ein im Gleichgewicht befindliches, abgeschlossenes System von einem Makrozustand in einen anderen über, so ändert sich die statistische Wahrscheinlichkeit nicht.

Der Wahrscheinlichkeit kommt in der statistischen Thermodynamik also dieselbe Rolle zu wie der Entropie in der chemischen Thermodynamik. Es muss deshalb eine Beziehung zwischen der Entropie und der Wahrscheinlichkeit bzw. dem statistischen Gewicht Ω als Maß für die Wahrscheinlichkeit geben:

$$S = f(\Omega) \quad (1.3-32)$$

Zur Ableitung dieses Zusammenhanges stellen wir folgende Überlegung an. Zwei voneinander unabhängige Systeme (1 und 2) gleichartiger Teilchen, zwischen denen keinerlei Wechselwirkungen bestehen (z. B. ideales Gas), werden isotherm zu einem Gesamtsystem (1,2) vereinigt. Dabei addieren sich die Entropien der Einzelsysteme ($S_{1,2} = S_1 + S_2$), während sich die statistischen Gewichte multiplizieren, da sich jeder der Ω_1 Mikrozustände des Systems 1 mit jedem der Ω_2 Mikrozustände des Systems 2 zu einem Mikrozustand des Gesamtsystems zusammensetzt ($\Omega_{1,2} = \Omega_1 \cdot \Omega_2$). Unter Berücksichtigung von Gl. (1.3-32) ist also

$$S_{1,2} = f(\Omega_{1,2}) = f(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \quad (1.3-33)$$

Diese Gleichung lässt sich nur erfüllen, wenn f der Logarithmus ist:

$$S = k^* \cdot \ln \Omega \quad (1.3-34)$$

Die Konstante k^* entpuppt sich bei einer genaueren Betrachtung (vgl. Abschnitt 4.2.1) als die Boltzmann'sche Konstante $k = R/N_A$, wie wir sie bereits in Abschnitt 1.2.2 eingeführt haben.

Wenn wir auch noch nicht in der Lage sind, mithilfe der statistischen Thermodynamik die Entropie aus der Zustandssumme z zu berechnen, da wir die einzelnen Energiewerte ε_i noch nicht angeben können (vgl. Abschnitt 1.3.3), so ermöglicht es uns Gl. (1.3-34) doch, eine Aussage über die Volumen- und Temperaturabhängigkeit der Entropie zu machen. Wir wollen uns dabei wieder auf den Fall des idealen Gases beschränken, d. h. wir wollen jegliche Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Gasmolekülen ausschließen.

Betrachten wir zunächst die Volumenabhängigkeit der Entropie und halten die Temperatur dabei konstant. Wir gehen aus von einem Volumen V , das N Moleküle eines idealen Gases enthält. Dieses Gesamtvolumen denken wir uns aufgeteilt in sehr viele kleine Volumenelemente V_e , von denen jedes so groß ist, dass es mehrere Moleküle aufnehmen kann. Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, müssen in jedem Volumenelement V_e dann $\frac{N}{V} \cdot V_e$ Moleküle enthalten sein. Fragen wir nach dem statistischen Gewicht dieser Gleichgewichtsverteilung, so ist es offenbar identisch mit der Zahl der Möglichkeiten, die N Moleküle auf die $\frac{V}{V_e}$ Volumenelemente zu verteilen, wobei eine Vertauschung der in einem bestimmten Volumenelement enthaltenen Moleküle keinen neuen Mikrozustand erzeugt. Nach unseren Überlegungen in Abschnitt 1.3.1 ist das statistische Gewicht für eine solche Verteilung

$$\Omega_T = \frac{N!}{\{(N \cdot V_e/V)!\}^{V/V_e}} \quad (1.3-35)$$

da in jedem der V/V_e Volumenelemente die gleiche Anzahl von Permutationen $(N \cdot V_e/V)!$ möglich ist, dieser Faktor also (V/V_e) mal im Nenner erscheint. Bilden wir den Logarithmus, so erhalten wir unter gleichzeitiger Anwendung der Stirling'schen Formel

$$\ln \Omega_T = N \cdot \ln N - N - \frac{V}{V_e} \cdot \left(\frac{N \cdot V_e}{V} \ln \frac{N \cdot V_e}{V} - \frac{N \cdot V_e}{V} \right) \quad (1.3-36)$$

und weiter vereinfacht

$$\ln \Omega_T = N \cdot \ln V - N \cdot \ln V_e \quad (1.3-37)$$

Wir erkennen, dass das statistische Gewicht, d. h. die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten, mit dem Volumen V wächst, denn V_e ist eine beliebige Konstante. Unter Berücksichtigung von Gl. (1.3-34) ergibt sich dann für den volumenabhängigen Term der Entropie

$$\begin{aligned} S_T &= k \cdot N \cdot \ln V - k \cdot N \cdot \ln V_e \\ S_T &= n \cdot R \cdot \ln V - n \cdot R \cdot \ln V_e \end{aligned} \quad (1.3-38)$$

und für die Volumenabhängigkeit der Entropie

$$dS_T = n \cdot R \cdot d \ln V \quad (1.3-39)$$

Fragen wir nach dem temperaturabhängigen Term der Entropie ($V = \text{const.}$), so gehen wir zweckmäßigerweise von Gl. (1.3-34) und Gl. (1.3-8) aus, die zusammengefasst

$$S_V = k \cdot N \cdot \ln N - \sum k N_i \ln N_i \quad (1.3-40)$$

ergeben. Da wir ja Gleichgewichtszustände betrachten, können wir N_i durch den Boltzmann'schen e-Satz (Gl. 1.3-25) ausdrücken, durch den wir unmittelbar die Temperaturabhängigkeit erhalten:

$$S_V = k \cdot N \cdot \ln N - k \cdot N \cdot \sum \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{z_V} \ln \left(N \cdot \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{z_V} \right) \quad (1.3-41)$$

$$\begin{aligned} S_V &= k \cdot N \cdot \ln N - k \cdot N \cdot \ln N + k \cdot N \cdot \ln z_V \\ &\quad + k \cdot N \sum \frac{\varepsilon_i}{kT} \cdot \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{z_V} \end{aligned}$$

$$S_V = k \cdot N \cdot \ln z_V + \frac{N}{T} \sum \frac{\varepsilon_i \cdot e^{-\varepsilon_i/kT}}{z_V} \quad (1.3-42)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung ist uns bereits bekannt. Nach Gl. (1.3-26) ist er identisch mit U/T . Wir können deshalb schreiben

$$S_V = k \cdot N \cdot \ln z_V + \frac{U}{T} \quad (1.3-43)$$

Wir haben damit einen wichtigen Zusammenhang zwischen der Entropie und der Inneren Energie gefunden. Differenzieren wir diesen Ausdruck nach der Temperatur, so finden wir

$$\frac{dS_V}{dT} = k \cdot N \cdot \frac{d \ln z_V}{dT} + \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - \frac{U}{T^2} \quad (1.3-44)$$

Ein Blick auf Gl. (1.3-29) zeigt uns, dass der erste Term auf der rechten Seite gleich U/T^2 ist. Er hebt sich also gegen den letzten Term auf, so dass wir erhalten

$$\frac{dS_V}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.3-45)$$

oder

$$dS_V = C_V \cdot d \ln \left(\frac{T}{K} \right) \quad (1.3-46)$$

bzw.

$$S_V = C_V \ln \left(\frac{T}{K} \right) + \text{const.} \quad (1.3-47)$$

Wir erkennen daraus, dass mit zunehmender Temperatur die Entropie steigt.

Wollen wir gleichzeitig die Volumen- und die Temperaturabhängigkeit der Entropie betrachten, so müssen wir bedenken, dass jeder für konstante Temperatur gültige Mikrozustand mit jedem für konstantes Volumen gültigen kombinieren kann, dass also gilt

$$\Omega = \Omega_T \cdot \Omega_V \quad (1.3-48)$$

$$\ln \Omega = \ln \Omega_T + \ln \Omega_V \quad (1.3-49)$$

und deshalb mit Gl. (1.3-39) und Gl. (1.3-47)

$$S = nR \ln V + nc_V \ln T + \text{const.} \quad (1.3-50)$$

oder in differenzierter Form

$$dS = nR d \ln V + nc_V d \ln T \quad (1.3-51)$$

Diese Gleichung ist identisch mit Gl. (1.1-237), die wir im Abschnitt 1.1.20 aufgrund rein thermodynamischer Überlegungen abgeleitet hatten. Zu Gl. (1.3-51) sind wir gekommen, indem wir den Zustand suchten, der durch die größte Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten ausgezeichnet ist. Damit ist die Entropie zu einem Maß für die Wahrscheinlichkeit geworden. Da mit zunehmender Ordnung die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Zustandes abnimmt, mit abnehmender Ordnung aber zunimmt, ist die Entropie gleichzeitig ein Maß für die Unordnung. So kommen wir zu einer anschaulicheren Deutung der Entropie, als es auf rein thermodynamischem Wege möglich war.

Wir können jetzt den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik (Abschnitt 1.1.19) auch so ausdrücken: In einem abgeschlossenen System führt jeder irreversible Prozess zu einer Zunahme der Unordnung.

1.3.6 Kernpunkte des Abschnitts 1.3

✓ Mikrozustand, Makrozustand, Abschnitt 1.3.1

✓ Statistisches Gewicht Ω , Abschnitt 1.3.1,

Gl. (1.3-1)

Boltzmann-Statistik, Abschnitt 1.3.2

✓ Boltzmann'scher e-Satz, Gl. (1.3-25)

✓ Innere Energie als Funktion der Zustandssumme,

Gl. (1.3-29)

✓ Boltzmann-Faktor, Gl. (1.3-31)

✓ Entropie in der statistischen Betrachtungsweise,

Gl. (1.3-34)

1.3.7 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.3

1 Auf wie viele verschiedene Möglichkeiten kann man zwei durch ihr Aussehen unterscheidbare Bälle auf drei Behälter verteilen? Man löse die Aufgabe durch Niederschreiben aller Möglichkeiten und durch einen mathematischen Ansatz.

2 Ein System bestehe aus 20 Molekülen, die in 21 verschiedenen Energiezuständen (ε_0 bis ε_{20}) vorliegen können. Die Energie eines Zustandes sei $\varepsilon_i = i \cdot \varepsilon_1$, die Gesamtenergie betrage $20\varepsilon_1$. Wie groß ist das statistische Gewicht des Makrozustandes (a), in dem sich alle Teilchen im Zustand ε_1 befinden? Der Zustand (b) gehe aus (a) daraus hervor, dass ein Teilchen von ε_1 nach ε_0 geht. Welche weiteren Folgen hat das, wie groß ist das statistische Gewicht dieses Zustandes? Wie groß ist das statistische Gewicht des Makrozustandes (c), bei dem 7 Teilchen nach ε_0 , je eines nach ε_3 und ε_4 , und zwei nach ε_2 gegangen sind?

3 Ein System bestehe aus 2 Teilchen A und B, die in vier verschiedenen Energiezuständen $\varepsilon_0 = 0$, ε_1 , $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1$ und $\varepsilon_3 = 3\varepsilon_1$ vorliegen können. Die Gesamtenergie betrage $3\varepsilon_1$. Wie viele Makrozustände gibt es für dieses System, durch welche Mikrozustände werden sie realisiert, welches statistische Gewicht haben sie?

4 Durch $z = e^{-(x^2+y^2)}$ ist eine räumliche Fläche von der Form eines Berges gegeben. $x + y = 1$ stellt eine Gerade dar (Projektion eines Weges am Berghang). Wo hat dieser Weg seinen höchsten Punkt? Man löse die Aufgabe durch Substitution und mithilfe der Lagrange'schen Methode der unbestimmten Multiplikatoren (vgl. Mathematischer Anhang G).

5 Wir werden in Abschnitt 3.1.2 zeigen, dass die Energiezustände eines harmonischen Oszillators durch $\varepsilon_i = h\nu_0(i + \frac{1}{2})$ wiedergegeben werden können. Man berechne das Verhältnis der Zahl der Oszillatoren im Zustand mit $i = 1$ bzw. $i = 2$ (erster bzw. zweiter angeregter Zustand) im Verhältnis zur Zahl der Oszillatoren im Grundzustand ($i = 0$), wenn man als Schwingungsfrequenz $\nu_0 = 1.00 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ setzt, für $T = 273 \text{ K}$ und für $T = 773 \text{ K}$.

6 Wir werden später oft vor die Frage gestellt werden, welcher Bruchteil der Moleküle in einem System eine Energie besitzt, die gleich einer bestimmten Mindestenergie oder größer ist. Wie groß ist dieser Bruchteil unter den in Aufgabe 5 für $i = 1$ und $i = 2$ genannten Bedingungen ($T = 273 \text{ K}$ bzw. $T = 773 \text{ K}$)? Man beachte, dass $\frac{1}{2}h\nu_0$ die niedrigstmögliche Energie ist und dass die Energieskala auf diese Energie bezogen werden muss. Das Ergebnis versuche man auch zu erhalten durch Berechnungen, wie sie in Aufgabe 5 durchgeführt wurden.

7 Welche Energie hat der Zustand 2, dessen Besetzung bei 300 K nur ein Viertel der Besetzung des Zustandes 1 ($\varepsilon_1 = 1.000 \cdot 10^{-21} \text{ J}$) ausmacht, wenn das System der Boltzmann-Verteilung gehorcht?

8 Ein System, das der Boltzmann-Statistik gehorcht, bestehe aus Teilchen, die in Energiezuständen vorliegen können, welche ein ganzzahliges Vielfaches einer Energie ε sind. Wie groß ist ε , wenn sich bei der Temperatur $T = 500 \text{ K}$ die Zahlen N der Teilchen, die in aufeinander folgenden Zuständen vorliegen, wie $N_{\varepsilon_n} : N_{\varepsilon_{n+1}} = 1000 : 1$ verhalten?

9 Ein ideales einatomiges Gas wird von 273 K auf 373 K erwärmt. Um welchen Faktor muss man gleichzeitig das Volumen verringern, damit keine Änderung der Entropie des Gases eintritt?

10 Wie viele Möglichkeiten gibt es, die 11 Spieler einer Fußballmannschaft auf 11 Spielpositionen zu verteilen?

11 Welche Chance hat man im Zahlenlotto 6 aus 49 6, 5, 4 oder 3 Richtige zu haben?

12 Boltzmann-Faktoren spielen in der statistischen Thermodynamik eine zentrale Rolle.

- Skizzieren Sie die Funktion $y(T) = \exp(-\varepsilon/kT)$ als Funktion von T .
- Begründen Sie mathematisch das asymptotische Verhalten für $T \rightarrow \infty$.
- Entwickeln Sie für hohe Temperaturen $y(T) = \exp(-\varepsilon/kT)$ in eine Taylorreihe.

13

- Geben Sie die quantenmechanischen Energieeigenwerte eines Teilchens in einem Kasten mit den Seitenlängen a , b und c an! Stellen Sie hierzu die Schrödinger-Gleichung des Problems auf und lösen Sie sie.
- Geben Sie einen Ausdruck für die sich daraus ergebende so genannte Translationszustandssumme z_{trans} an. (Diese ergibt sich aus den Energieeigenwerten des Teilchens im Kasten.)

14 Bei der mathematischen Beschreibung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen spielt der Term „Fakultät von n “ ($n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1) \cdot n$) eine wichtige Rolle.

- Zeigen Sie, dass sich der Ausdruck $n!$ einer großen Zahl durch die folgende Näherung beschreiben lässt: $\ln(n!) = n \ln(n) - n$ (Stirling'sche Näherung).
Hinweis: Aufgrund der geringen Variation von $\ln(n)$ mit n kann man für große n die Reihe $\ln(n!)$ durch ein Integral ersetzen.
- Geben Sie den relativen Fehler dieser Näherung für $n = 10, 50, 100, 500, 1000$ an (lässt sich beispielsweise mithilfe des Rechners eines PC-Systems oder eines wiss. Taschenrechners berechnen).

15 Die Binomialverteilung, die die Wahrscheinlichkeit für das Antreffen eines Systems in einem von zwei Zuständen A oder B angibt, kann für eine große Zahl N (z. B. viele Teilchen in zwei Zuständen oder viele Würfe einer Münze) und gleicher Wahrscheinlichkeit der beiden Zustände ($p_A = p_B = 0.5$) in eine kontinuierliche Funktion entwickelt werden. Diese Funktion ist auch als *Gauß'sche Glockenkurve* bekannt und wird durch die Standardabweichung charakterisiert. Man erkennt (siehe unten), dass die Standardabweichung (Breite) der Verteilung mit \sqrt{N} ansteigt, während das Maximum der Funktion ($n - n = 0$) mit $1/\sigma$ abnimmt. Sehr häufig ist aber gar nicht die absolute Breite (Standardabweichung) von Bedeutung, sondern nur die Frage, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass die Verteilung um einen gewissen Prozentsatz von der Gleichverteilung abweicht. Um diese Frage zu beantworten, muss die Verteilungsfunktion auf eine relative Koordinate (x) transformiert werden. Ermitteln Sie ausgehend von der unten gegebenen Form einer Gauß'schen Glockenkurve durch die Transformation auf eine relative Koordinate ($n \rightarrow x$ mit $x = n/N$) den funktionalen Zusammenhang der Gauß-Verteilung in der neuen Koordinate x . Zeigen

sie, dass die Standardabweichung σx der Verteilung in der relativen Koordinate x proportional zu $1/\sqrt{N}$ ist.
Hinweis:

$$P_N(n) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(n-n^*)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{mit} \quad \sigma = \sqrt{\frac{N}{4}}$$

Beachten Sie, dass es sich um eine Wahrscheinlichkeitsdichte handelt, und daher $P_N(n) dn \rightarrow P_N(x) dx$ zu transformieren ist.

16 In einer mikrokanonischen Gesamtheit lässt sich die Zustandssumme folgendermaßen angeben:

$$z = \sum_s e^{\frac{\varepsilon_s}{k_B T}}$$

wobei sich die Summe über alle Quantenzustände mit der zugehörigen Energie ε_s erstreckt.

T bezeichnet die Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante.

Zeigen Sie, dass für ein System von N Teilchen mit äquidistanten, nicht entarteten Energieniveaus $\varepsilon_\nu = \nu\varepsilon$ ($\nu = 0, 1, 2, \dots$) die Zustandssumme als $z = \frac{1}{1-q}$ mit $q = e^{-\frac{\varepsilon_\nu}{k_B T}}$ geschrieben werden kann.

17 Zeigen Sie, dass im mikrokanonischen Ensemble (Gesamtenergie E , Teilchenzahl N) der Mittelwert der Energie pro Teilchen

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(z)$$

ist, wobei z die molekulare Zustandssumme ist.

Man verwende: $\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N}$, wobei

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

ist.

Weiterhin erinnere man sich an den Ausdruck für die Boltzmann'sche Besetzungszahl:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{z}$$

mit

$$z = \sum_s e^{-\frac{\varepsilon_s}{k_B T}}$$

Des Weiteren gilt:

$$\frac{\partial \ln(z)}{\partial T} = \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial T}$$

18 Ein Energieniveau sei dreifach entartet. Zeichnen Sie alle Möglichkeiten auf, zwei Teilchen auf die drei entarteten Zustände zu verteilen, wenn:

- die Teilchen unterscheidbar sind und jeder Zustand beliebig viele Teilchen aufnehmen kann,
- die Teilchen nicht unterscheidbar sind und jeder Zustand beliebig viele Teilchen aufnehmen kann,
- die Teilchen nicht unterscheidbar sind und jeder Zustand mit maximal einem Teilchen besetzt werden kann.

Zeigen Sie, dass Fall a) durch die Boltzmann-Statistik, der Fall b) durch die Bose-Einstein-Statistik und Fall c) durch die Fermi-Dirac-Statistik beschrieben wird.

19 Man betrachte ein System aus zwei Teilchen, die beide in jedem der drei Quantenzustände mit den Energien $0, \varepsilon$ und 3ε sein können. Das System ist mit einem Wärmereservoir der Temperatur T gekoppelt.

- Man gebe einen Ausdruck für die Zustandssumme z an, wenn die Teilchen der klassischen Maxwell-Boltzmann Statistik gehorchen und unterscheidbar sind.
- Wie sieht die Zustandssumme aus, wenn die Teilchen der Bose-Einstein-Statistik gehorchen? (Teilchen nicht unterscheidbar)
- Wie sieht die Zustandssumme aus, wenn die Teilchen der Fermi-Dirac-Statistik gehorchen? (Teilchen nicht unterscheidbar)

20 Zeigen Sie ausgehend von der Definition der Energie unabhängiger Teilchen

$$E = \sum n_i E_i$$

und der Annahme, dass die Besetzungszahlen der Boltzmannstatistik gehorchen, folgenden Zusammenhang für die Innere Energie:

$$U - U(T=0) = -N \left(\frac{\partial \ln(z)}{\partial \beta} \right)$$

N bezeichnet die Gesamtzahl der Teilchen, $\beta = 1/kT$ und z ist die Zustandssumme des Systems.

21 Die $N_A + N_B$ Gitterplätze eines Mischkristalls sind durch N_A Atome des Stoffes A und N_B Atome des Stoffes B besetzt. Alle Anordnungen entsprechen derselben Gesamtenergie.

- Leiten Sie einen Ausdruck für die Zahl der unterscheidbaren Anordnungsmöglichkeiten in einem solchen System ab.
- Zeigen Sie, dass die Mischungsentropie ΔS für die isotherme Bildung des Mischkristalls aus den

reinen Stoffen durch die folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k(N_A + N_B)(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B))$$

mit

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

22 Ein thermodynamisches System mit dem Volumen V und der Temperatur T bestehe aus N Teilchen, die sich jeweils nur in zwei Energiezuständen befinden können. Der Grundzustand habe die Energie 0 und sei g_0 -fach entartet; der angeregte Zustand habe die Energie ε und sei g_1 -fach entartet.

- Geben Sie die Systemzustandssumme z für dieses System an.
- Leiten Sie einen Ausdruck für die Innere Energie des Systems als Funktion von ε , T , g_0 , g_1 und N ab.
- Leiten Sie einen Ausdruck für die Entropie S ab.
- Geben Sie den Ausdruck für die Wärmekapazität c_v an.
- Nehmen Sie an, dass $g_0 = g_1 = 1$ und $\varepsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ ist. Berechnen Sie N_1/N_0 bei $T = 0 \text{ K}$, $T = 100 \text{ K}$ und $T = \infty$.
- Zeichnen Sie die Graphen von S und c_v in Abhängigkeit von der Temperatur.

23 Geben Sie eine qualitative Antwort auf die folgenden Fragen:

- Wie erhält man die Entropie eines Festkörpers aus gemessenen Werten der Wärmekapazität? Wieso sind hierfür besonders bei tiefen Temperaturen genaue Werte der Wärmekapazität erforderlich?
- Warum ist die Wärmekapazität einer einatomigen Substanz im festen Zustand normalerweise größer als im gasförmigen Zustand (bei gleicher Temperatur)?

24 Ein Methanmolekül hat die Summenformel CH_4 und die Struktur eines Tetraeders mit den H-Atomen an den Ecken und dem C-Atom im Zentrum. Berechnen Sie c_v und c_p unter der Annahme, dass alle möglichen Freiheitsgrade des Methanmoleküls energetisch zugänglich sind.

25 Die gemessene molare Restentropie von Wasser beträgt $3.4 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$. Entwickeln Sie anhand eines Strukturmodells des Eises eine theoretische Begründung für diesen Wert.

Welchen Wert der residuellen Entropie erwarten Sie für CH_3D ? Begründen Sie Ihre Aussage.

Hinweis: Pauling, L. (1935) *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2680.

1.3.8 Literatur zu Abschnitt 1.3

Weiterführende Literatur zu Abschnitt 1.3 ist im Abschnitt 2.6.10 aufgeführt.

1.4 Einführung in die Quantentheorie

Im vorangehenden Abschnitt haben wir gesehen, dass wir mit den Methoden der statistischen Thermodynamik prinzipiell thermodynamische Größen absolut berechnen können. Als zentrale Größe tritt dabei die Zustandssumme auf, zu deren Ermittlung wir sämtliche Energiezustände kennen müssen, in denen das betrachtete Teilchen vorliegen kann. Um diese Energiezustände berechnen zu können, müssen wir uns zuvor Klarheit über den Aufbau der Materie verschaffen. Das wird ausführlich im Kapitel 3 geschehen. Im Rahmen dieses einführenden Kapitels wollen wir uns mit den Erkenntnissen vertraut machen, die die Grundlage für die Behandlung des Aufbaus der Materie bilden.

Das Elektron und die elektromagnetische Strahlung spielen eine zentrale Rolle bei der Untersuchung des Aufbaus der Materie. So werden wir uns zunächst die Frage stellen, wie wir Ladung und Masse des Elektrons bestimmen können (Abschnitte 1.4.1 bis 1.4.3).

Im Folgenden werden wir dann Experimente und Resultate besprechen, die uns von den Vorstellungen der klassischen Physik wegführen. Wir werden nämlich sehen, dass unter bestimmten Bedingungen das Elektron eine Wellennatur und das Licht eine korpuskulare Natur äußern. So werden wir auf den *Dualismus Welle-Partikel* stoßen (Abschnitte 1.4.4 bis 1.4.6).

Die Wechselwirkung von Elektronen und Licht mit der Materie wird uns zu der Erkenntnis führen, dass die Elektronen in der Atomhülle nicht beliebige, sondern nur diskrete Energien besitzen können. Damit haben wir die Grundlage für das *Bohr'sche Atommodell* kennengelernt (Abschnitte 1.4.7 bis 1.4.9).

Mit der Einführung der *Schrödinger-Gleichung* werden wir uns einer für uns völlig neuen Betrachtungsweise zuwenden, der *Quantenmechanik* (Abschnitt 1.4.10).

Um den Umgang mit der Schrödinger-Gleichung zu üben und uns mit den Besonderheiten quantenmechanischer Ergebnisse vertraut zu machen, werden wir die Schrödinger-Gleichung zur Lösung verschiedener Probleme anwenden. Wir werden ein *freies Teilchen* und ein Teilchen in einem unendlich tiefen *Potentialtopf* quantenmechanisch behandeln

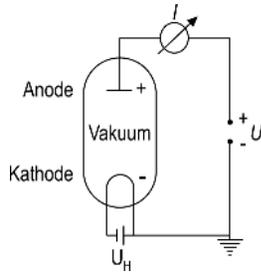


Abb. 1.4-1 Messung der Glühelktronenemission.

und schließlich die Frage stellen, wie sich eine Verringerung der Tiefe des Potentialtopfes auf das quantenmechanische Ergebnis auswirkt. Mit der Behandlung des *Tunneleffektes* werden wir diesen Abschnitt abschließen (Abschnitte 1.4.11 bis 1.4.15).

1.4.1 Hinweise auf den Aufbau der Atome aus Atomkern und Elektronenhülle

Dass die Atome aus einem positiven Atomkern und einer Hülle von negativen Elektronen aufgebaut sind, geht aus einer großen Zahl von experimentellen Beobachtungen hervor. Sie sind so allgemein bekannt, dass es an dieser Stelle genügt, die Erscheinungen lediglich aufzuzählen.

Lösen wir ein Salz im Wasser auf, so stellen wir fest, dass die Lösung im Gegensatz zum reinen Wasser eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit besitzt und dass in einem angelegten elektrischen Feld in der Lösung ein Transport von positiven und negativen Ionen erfolgt. Ebenso können wir beobachten, dass die zwischen den Platten eines Kondensators befindliche Luft elektrisch leitend wird, sobald wir unter den Luftspalt einen Bunsenbrenner setzen und ein Salz, wie z. B. Kaliumiodid, in die Flamme bringen. Wir erkennen aus diesen Versuchen, dass unter der Einwirkung des Lösungsmittels Wasser oder der Einwirkung der heißen Flamme aus einem neutralen Stoff geladene Teilchen entstehen. Das ist aber nur möglich, wenn der nach außen hin neutrale Stoff von vornherein aus geladenen Teilchen zusammengesetzt war, deren Ladungen sich gerade kompensierten.

Bereits 1882 hatten Elster und Geitel gefunden, dass ein Metall Elektronen emittiert, wenn man es nur hoch genug erhitzt. In der in Abb. 1.4-1 skizzierten Versuchsanordnung konnten sie den *Glühelktronenstrom* direkt messen. Schon sechs Jahre später, 1888, zeigte Hallwachs, dass man Elektronen auch aus einem Metall freisetzen kann, indem man es mit kurzwelligem Licht bestrahlt. Der Strom der *Photoelektronen* lässt sich in einer Anordnung, wie sie Abb. 1.4-2 wiedergibt, nachweisen.

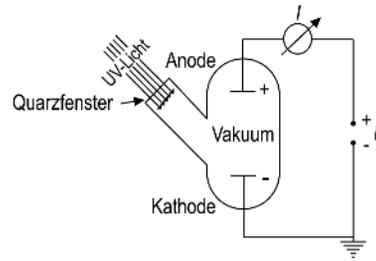


Abb. 1.4-2 Messung der Photoelektronenemission.

Mit diesen Versuchen war zunächst bewiesen, dass Elektronen ein Bestandteil der die Metalle bildenden Atome sein müssen.

Beschleunigt man die emittierten Elektronen in einem elektrischen Feld, so stellen diese *Kathodenstrahlen* selbst ein geeignetes Mittel zur Untersuchung der Materie dar. Lenard fand 1903, dass schnelle Elektronen durch dünne Materieschichten hindurchtreten, d. h. dass sie eine große Anzahl von Atomen zu durchdringen vermögen, ohne wesentlich aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt zu werden. Er vermutete deshalb, dass die Atome nicht massiv sind, sondern dass vielmehr nur ein winziger Teil des von den Atomen eingenommenen Raumes von Materie erfüllt ist. Seine aus den Streuversuchen geschlossene Annahme, dass das Atom mit einem Radius von etwa 10^{-8} cm einen positiv geladenen, den wesentlichen Anteil der Atommasse darstellenden Atomkern mit einem Radius von nur etwa 10^{-12} cm besitzt, wurde später von Rutherford durch Streuversuche mit α -Teilchen bestätigt. Der restliche Raum sollte von Kraftfeldern erfüllt sein, die vom positiven Atomkern und den äußerst kleinen und leichten Elektronen herühren, die diesen mit hoher Geschwindigkeit umkreisen.

Den Chemiker interessieren die Verhältnisse und die Vorgänge in der Elektronenhülle, die allein für das Zustandekommen einer chemischen Bindung maßgeblich sind. Wir wollen deshalb zunächst die Eigenschaften des Elektrons studieren.

1.4.2 Bestimmung der Ladung des Elektrons

Ladung und Masse des Elektrons werden sich als Größen erweisen, auf die wir bei unzähligen Rechnungen zurückgreifen. Wir wollen deshalb auf die Ermittlung dieser Größen kurz eingehen.

Besonders klar ist die Millikan'sche Öltropfenmethode (1911): In den Spalt zwischen zwei waagrecht liegenden Kondensatorplatten bläst man Zigarettenrauch oder Öltröpfchen ein, die sich teilweise elektrisch aufgeladen haben, und beobachtet nun mit einem Messmikroskop die Bewegung der Tröpfchen. Sie

wird bestimmt durch die Wirkung der Erdanziehung, die Wirkung des elektrischen Feldes und die Wirkung der Stokes'schen Reibungskraft.

Die auf die Erdanziehung zurückzuführende Kraft F_F ist gegeben durch

$$F_F = m \cdot g \quad (1.4-1)$$

oder, wenn die Teilchen den Radius r und die Dichte ρ besitzen,

$$F_F = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \cdot g \quad (1.4-2)$$

Durch das elektrische Feld E wird auf die Teilchen mit der Ladung Q die Kraft F_E

$$F_E = Q \cdot E \quad (1.4-3)$$

ausgeübt. Erdanziehung und Wirkung des elektrischen Feldes würden zu einer beschleunigten Bewegung der geladenen Teilchen führen. Da sie sich jedoch nicht im Vakuum, sondern in Luft mit der Viskosität η bewegen, führt die *Stokes'sche Reibungskraft* F_S

$$F_S = 6\pi\eta r v \quad (1.4-4)$$

zu einer konstanten Geschwindigkeit v_0 . Sie ergibt sich aus dem Gleichsetzen von F_S einerseits und der Summe bzw. Differenz von F_F und F_E andererseits:

$$6\pi\eta r v_0 = Q \cdot E \pm \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \cdot g \quad (1.4-5)$$

wobei das Pluszeichen gilt, wenn Erdanziehung und elektrisches Feld in der gleichen Richtung, das Minuszeichen, wenn Erdanziehung und elektrisches Feld in entgegengesetzter Richtung wirken.

Wenn wir ein bestimmtes Teilchen mit dem Messmikroskop verfolgen, werden wir also je nach Polung des elektrischen Feldes zwei verschiedene Geschwindigkeiten beobachten:

$$v_{01} = \frac{QE + \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g}{6\pi\eta r} \quad (1.4-6)$$

$$v_{02} = \frac{QE - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g}{6\pi\eta r} \quad (1.4-7)$$

Diese beiden Gleichungen enthalten zwei Unbekannte, Q und r . Wir können aus ihnen also Q berechnen.

$$Q = \frac{9}{2} \cdot \frac{\pi \cdot \eta (v_{01} + v_{02})}{E} \sqrt{\frac{(v_{01} - v_{02}) \cdot \eta}{\rho \cdot g}} \quad (1.4-8)$$

Beobachten wir eine hinreichend große Zahl von Teilchen, so finden wir eine Reihe von Q -Werten, denn

die Teilchen werden eine unterschiedliche Zahl von *Elementarladungen* e tragen. Q muss deshalb stets ein ganzzahliges Vielfaches von e sein, das wir als kleinsten gemeinsamen Teiler von Q ermitteln.

Als zuverlässigster Wert für die Elementarladung gilt heute

$$e = 1.602\,177 \cdot 10^{-19} \text{ C} \pm 0.000\,07 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

1.4.3 Bestimmung der Masse des Elektrons

Um die Masse des Elektrons zu bestimmen, beschleunigen wir es in einem elektrischen Feld und lassen es dann in ein senkrecht zu seiner Flugbahn stehendes Magnetfeld eintreten. Die Beschleunigungsarbeit (Gl. 1.1-4) muss gleich der durch das elektrische Feld geleisteten Arbeit (Gl. 1.1-9) sein, so dass das Elektron nach Durchlaufen eines Spannungsabfalls U eine aus

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = e \cdot U \quad (1.4-9)$$

berechenbare Geschwindigkeit \vec{v} besitzt. Tritt das Elektron mit dieser Geschwindigkeit in ein Magnetfeld mit der magnetischen Flussdichte \vec{B} ein, so wirkt auf das Elektron die Lorentz-Kraft \vec{F}_L

$$|\vec{F}_L| = e \cdot |\vec{v} \times \vec{B}| \quad (1.4-10)$$

die als Radialkraft das Elektron in eine Kreisbahn vom Radius r zwingt. Sie steht in jedem Augenblick senkrecht zur Bahn des Elektrons, ist zum Kreismittelpunkt hin gerichtet und ist dem Betrage nach gleich der *Zentrifugalkraft*

$$|\vec{F}_Z| = \frac{m_e \cdot v^2}{r} \quad (1.4-11)$$

Aus Gl. (1.4-10) und Gl. (1.4-11) folgt zunächst

$$B \cdot r = \frac{m_e}{e} \cdot v \quad (1.4-12)$$

und unter Berücksichtigung von Gl. (1.4-9) schließlich

$$\frac{e}{m_e} = \frac{2U}{B^2 r^2} \quad (1.4-13)$$

Durch solche Versuche erhalten wir zunächst das Verhältnis Ladung des Elektrons zur *Masse des Elektrons* und daraus mit dem bekannten Wert für die Ladung des Elektrons seine Masse.

Als zuverlässigster Wert für die Masse des Elektrons gilt heute

$$m_e = 9.1091 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \pm 0.0004 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

1.4.4 Die Wellennatur des Elektrons

In den vorangehenden Abschnitten haben wir das Elektron als ein Elementarteilchen kennengelernt. Seine korpuskulare Natur ist durch zahlreiche Experimente (Kathodenstrahlen, Ablenkung im elektrischen und magnetischen Feld) gesichert.

Bringen wir aber jetzt in einer *Braun'schen Röhre* eine dünne Schicht eines festen, kristallinen Stoffes in den Elektronenstrahl, wie es in Abb. 1.4-3 skizziert ist, so beobachten wir auf dem Leuchtschirm nicht mehr einen einzigen Auftreffpunkt der Elektronen, sondern Beugungsfiguren, wie sie uns von der Röntgenbeugung her bekannt sind (Abb. 1.4-4). Das Auftreten von Beugungserscheinungen kann nur erklärt werden, wenn man dem Elektron eine Wellennatur zuschreibt:

Trifft ein Wellenzug der Wellenlänge λ unter dem Glanzwinkel θ auf einen kristallinen Körper, dessen Netzebenen den Abstand d haben (Abb. 1.4-5), so wird es stets dann durch Interferenz zu einem Beugungsmaximum kommen, wenn der Gangunterschied zwischen den an den verschiedenen Gitterebenen reflektierten Wellenzügen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge beträgt. Wir werden darauf im Abschnitt 1.7 bei der Diskussion der Beugungserscheinungen genauer zu sprechen kommen. So ergibt sich

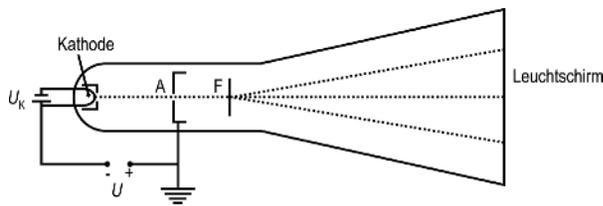


Abb. 1.4-3 Apparatur zur Ermittlung der Elektronenbeugung.

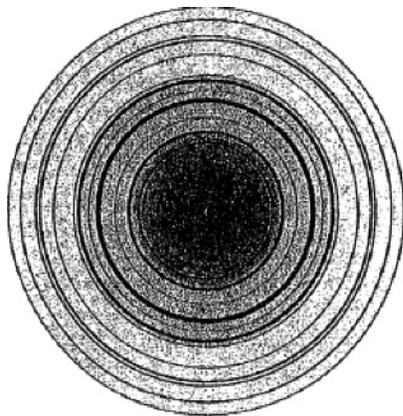


Abb. 1.4-4 Elektronen-Beugungsbild einer dünnen Nickel-schicht.

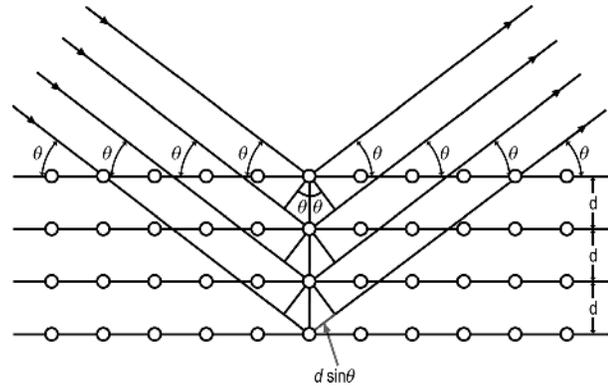


Abb. 1.4-5 Zum Entstehen der Beugungsbilder.

die *Bragg'sche Gleichung*

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta_n \quad (1.4-14)$$

Es ist demnach möglich, durch experimentelle Bestimmung des Glanzwinkels θ bei bekanntem Netzebenenabstand die Wellenlänge der dem Elektron zuzuschreibenden *Materiewelle* zu bestimmen.

Wir müssen uns also von der Vorstellung freimachen, dass wir alle mit den Elektronen zusammenhängenden Erscheinungen mit der korpuskularen Natur des Elektrons erklären können. Je nach dem Experiment, das wir mithilfe von Elektronen ausführen, werden wir zur Deutung der Phänomene von einem korpuskularen oder einem Wellenbild des Elektrons ausgehen müssen.

In der in Abb. 1.4-3 gezeigten Anordnung haben wir die Möglichkeit, die Elektronen vor dem Auftreffen auf die kristalline Schicht mehr oder weniger stark im elektrischen Feld zu beschleunigen. Wir können ihnen also eine unterschiedlich große Geschwindigkeit, d. h. einen unterschiedlich großen Impuls verleihen. Das Experiment zeigt nun, dass die mit Gl. (1.4-14) berechenbare Wellenlänge λ_e des Elektrons umgekehrt proportional dem Impuls p_e des Elektrons ist.

Es gilt

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{m_e \cdot v_e} \quad (1.4-15)$$

wenn wir die Proportionalitätskonstante mit h bezeichnen. Diese wichtige, 1927 erstmals von Davisson und Germer experimentell bestätigte, jedoch bereits 1924 von de Broglie theoretisch geforderte Gleichung nennt man die *de-Broglie-Beziehung*. Sie stellt eine Beziehung zwischen dem Impuls als korpuskularer Größe und der Wellenlänge als einer Wellengröße her. Die Proportionalitätskonstante h ist eine fundamentale Konstante,

die sog. Planck'sche Konstante oder das *Planck'sche Wirkungsquantum*. Ihr zur Zeit genauester Wert ist

$$h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \pm 0.0005 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Den Impuls der Elektronen können wir aus der Beschleunigungsspannung berechnen, die die Elektronen durchlaufen haben. Nach Gl. (1.4-9) ist

$$p_e = m_e \cdot v_e = \sqrt{2m_e \cdot e \cdot U} \quad (1.4-16)$$

so dass sich mit Gl. (1.4-15) die Wellenlänge der Elektronen zu

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot e}} \cdot \frac{1}{\sqrt{U}} \quad (1.4-17)$$

berechnet. Setzt man die entsprechenden Zahlenwerte ein, so erhalten wir, wenn der Wert der Beschleunigungsspannung U in Volt angegeben wird,

$$\lambda_e = \frac{12.3}{\sqrt{U/V}} \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (1.4-18)$$

1.4.5 Die Eigenschaften des Lichtes

Eine wesentliche Rolle bei der Aufklärung der Struktur der Materie spielt die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Wir wollen uns deshalb zunächst über die Eigenschaften des Lichtes Klarheit verschaffen.

1669 hatte Newton die *Emanationstheorie des Lichtes* aufgestellt. Nach dieser Theorie sollte das Licht aus winzigen Partikeln bestehen, die von der Lichtquelle herausgeschleudert werden. Indem er diesen Teilchen gewisse Eigenschaften zuschrieb, konnte er die damals bekannten optischen Erscheinungen erklären.

Doch bereits im Jahre 1677 stellte Huygens der Emanationstheorie die *Wellentheorie des Lichtes* entgegen. Aber erst 1802 verhalf Young mit der Deutung der Interferenzerscheinung dieser Theorie zum entscheidenden Durchbruch. Die Entdeckung der Polarisierbarkeit zeigte dann, dass es sich beim Licht um transversale Wellen handeln muss. Auf ihre elektromagnetische Natur wies als erster Faraday hin, Maxwell stellte dann 1871 die 1886 von Hertz experimentell bestätigte *elektromagnetische Lichttheorie* auf.

Um die Jahrhundertwende schien es absolut gesichert zu sein, dass dem Licht lediglich eine Wellennatur zuzuschreiben sei. Doch schon in den ersten Jahren des 20. Jahrhunderts traten bei der Untersuchung der Intensitätsverteilung der Strahlung des schwarzen Körpers Zweifel an der Richtigkeit dieser Aussage auf.

Unter einem *schwarzen Körper* versteht man einen Körper, der die gesamte einfallende elektromagnetische Strahlung, unabhängig von ihrer Wellenlänge,

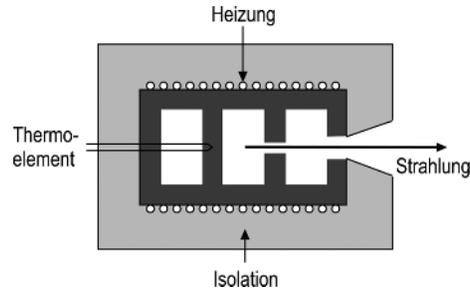


Abb. 1.4-6 Der schwarze Körper.

absorbiert. Abbildung 1.4-6 zeigt, wie man mithilfe eines elektrisch geheizten Ofens einen Strahler bauen kann, dessen Strahlung der eines schwarzen Körpers entspricht. Die Strahlung ist unabhängig von der chemischen Natur des Strahlers und lediglich eine Funktion der Temperatur.

Nach Rayleigh und Jeans (1900) schwingen an der Oberfläche des schwarzen Körpers, der sich im Temperaturgleichgewicht mit der Umgebung befindet, die Elektronen mit einer bestimmten Frequenz ν . Dadurch entsteht eine elektromagnetische Wellenbewegung gleicher Frequenz. Nun besteht nach der Maxwell'schen elektrodynamischen Theorie zwischen der Energie U_ν eines linearen Oszillators, der elektromagnetische Wellen der Frequenz ν bis $\nu + d\nu$ erzeugt, und dem spektralen Emissionsvermögen $E(\nu)$, sofern dieses auf die Ausstrahlung in den Raumwinkel 1 bezogen wird, die Beziehung

$$E(\nu) d\nu = \frac{\nu^2}{c^2} U_\nu d\nu \quad (1.4-19)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist. Das spektrale Emissionsvermögen stellt also eine Energiestromdichte dar. Im Abschnitt 4.2.7 werden wir uns detailliert mit der Hohlraumstrahlung beschäftigen. Verhält sich ein schwingendes Elektron nun wie ein linearer Oszillator, so sollte es die Innere Energie kT besitzen (vgl. Abschnitt 1.2.3):

$$U_\nu = kT \quad (1.4-20)$$

Damit ergibt sich

$$E(\nu) d\nu = \frac{\nu^2}{c^2} kT d\nu \quad (1.4-21)$$

oder, wenn man nach

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.4-22)$$

und

$$|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} |d\lambda| \quad (1.4-23)$$

auf Wellenlängen umrechnet,

das *Rayleigh-Jeans'sche Strahlungsgesetz*

$$E(\lambda) d\lambda = \frac{c}{\lambda^4} kT d\lambda \quad (1.4-24)$$

Mit abnehmender Wellenlänge sollte demnach das spektrale Emissionsvermögen immer mehr zunehmen und nach sehr kleinen Wellenlängen hin gegen Unendlich streben.

Abbildung 1.4-7 zeigt das experimentell ermittelte Emissionsvermögen. Man erkennt, dass, von großen Wellenlängen ausgehend, das spektrale Emissionsvermögen zwar zunimmt, doch dann ein sich mit steigender Temperatur nach kleineren Wellenlängen verschiebendes Maximum durchläuft und anschließend steil abfällt. Das Rayleigh-Jeans'sche Strahlungsgesetz steht also in krassem Widerspruch zum Experiment und stellt lediglich ein Grenzgesetz für große, hinreichend weit vom Maximum entfernt liegende Wellenlängen dar.

Planck erkannte nun, dass eine Übereinstimmung mit dem Experiment nur zu erreichen ist, wenn für die mittlere Energie der Oszillatoren

$$U = \frac{h \cdot \nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (1.4-25)$$

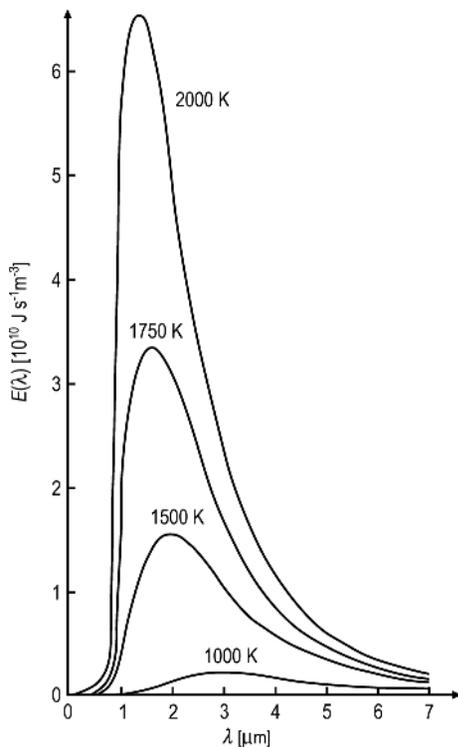


Abb. 1.4-7 Spektrales Emissionsvermögen des schwarzen Körpers.

eingesetzt wird, ein Ausdruck, den wir erst im Abschnitt 4.2.3 ableiten können. Mit Gl. (1.4-19) erhalten wir dann

$$E(\nu) d\nu = \frac{h\nu^3}{c^2(e^{h\nu/kT} - 1)} d\nu \quad (1.4-26)$$

bzw.

die *Planck'sche Strahlungsformel*

$$E(\lambda) d\lambda = \frac{hc^2}{\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)} d\lambda \quad (1.4-27)$$

die sowohl die Wellenlängen- als auch die Temperaturabhängigkeit der schwarzen Strahlung richtig wiedergibt. Lässt man die Konstante h gegen null gehen, so geht die Planck'sche Strahlungsformel in die Rayleigh-Jeans'sche über. Das entscheidende Merkmal, durch das sich die Planck'sche Ableitung von der klassischen unterscheidet, ist also die endliche Größe der Konstanten h . Man bezeichnet sie als das Planck'sche Wirkungsquantum. Es ist identisch mit der in Abschnitt 1.4.4 eingeführten Größe h . Die Konstante h bildet den Kern der Quantentheorie, von der folgende Forderung erhoben wird:

Die Wirkungsgröße eines Naturvorganges (Wirkung hat die Dimension Energie · Zeit) hat, gleichgültig, ob er mechanischer, elektromagnetischer oder chemischer Natur ist, keinen beliebigen Wert, sondern ist ein ganzzahliges Vielfaches des Planck'schen Wirkungsquantums h . Die kleinste überhaupt beobachtbare Wirkung ist das Wirkungsquantum selbst.

Die Bedeutung dieser Aussage wird uns durch die im Folgenden beschriebenen Experimente wesentlich klarer werden.

Abbildung 1.4-8 zeigt uns ähnlich wie Abb. 1.4-2 eine Anordnung zur Messung des *Photoelektronenstromes*, jedoch mit der Möglichkeit, eine variable Gegenspannung U anzulegen. Die durch das einfallende Licht aus der Metallelektrode K freigesetzten Elektronen können nur dann zur Gegenelektrode gelangen, wenn ihre kinetische Energie $\varepsilon_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m_e v^2$ ausreicht, um das Gegenfeld zu überwinden, d. h. wenn

$$\frac{1}{2}m_e v^2 > e \cdot U \quad (1.4-28)$$

ist. Durch Messung der Gegenspannung U_0 , bei der der Photoelektronenstrom I gerade auf null zurückgeht, kann man so die maximale Energie der Photoelektronen bestimmen:

$$\varepsilon_{\text{max}} = \frac{1}{2}m_e \cdot v_{\text{max}}^2 = e \cdot U_0 \quad (1.4-29)$$

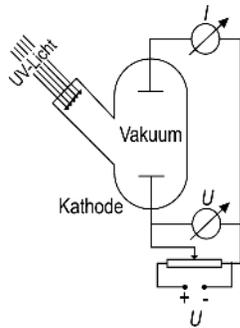


Abb. 1.4-8 Anordnung zur Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen.

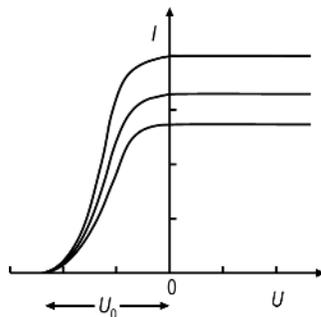


Abb. 1.4-9 Abhängigkeit des Photoelektronenstroms von der angelegten Spannung U für verschiedene Lichtintensitäten bei gleicher Lichtfrequenz.

Diese Grenzspannung und damit die maximale Energie der Photoelektronen erweist sich als unabhängig von der Intensität des einfallenden monochromatischen Lichtes, also von der Amplitude des elektrischen Lichtvektors (Abb. 1.4-9). Diese 1902 von Lenard gemachte Beobachtung war eine grundlegend neue Erkenntnis, denn nach der Wellentheorie des Lichtes müsste die Lichtwelle einen ihrer Intensität proportionalen Impuls besitzen, und dieser sollte auf die Elektronen übertragen werden.

Variiert man nun die Frequenz des einfallenden Lichtes, so stellt man (Abb. 1.4-10) fest, dass die Gegenspannung U_0 eine lineare Funktion der Lichtfrequenz ist. Wechselt man das Kathodenmaterial, so erfolgt eine Parallelverschiebung der Geraden im U_0, ν -Diagramm. In jedem Fall beobachtet man, dass unterhalb einer bestimmten, vom Kathodenmaterial abhängigen Grenzfrequenz ν_g überhaupt keine Elektronen emittiert werden. Wir können die Verhältnisse formulieren in der Form

$$U_0 = \text{const.}(\nu - \nu_g) \quad (1.4-30)$$

oder als Energien ausgedrückt

$$e \cdot U_0 = \text{const.}(\nu - \nu_g) \quad (1.4-31)$$

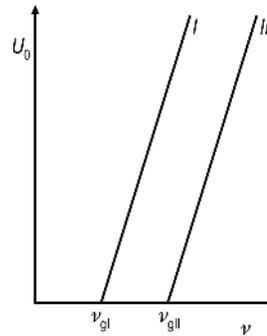


Abb. 1.4-10 Abhängigkeit des Grenzwertes U_0 der Gegenspannung von der Frequenz des eingestrahlten Lichtes.

Da die Steigung der Kurven, also die Proportionalitätskonstante const. , unabhängig vom Kathodenmaterial ist, kommt dieser offenbar eine universelle Bedeutung zu. Sie hat, wie aus Gl. (1.4-31) hervorgeht, die Dimension einer Wirkung (Energie \cdot Zeit) und erweist sich als zahlenmäßig identisch mit dem Planck'schen Wirkungsquantum. Für Gl. (1.4-31) können wir also schreiben

$$e \cdot U_0 = h \cdot \nu - h \cdot \nu_g \quad (1.4-32)$$

oder

$$h \cdot \nu = e \cdot U_0 + h \cdot \nu_g \quad (1.4-33)$$

Diese Beziehung bezeichnet man als *Einstein'sches Frequenzgesetz*.

Einstein gelang es 1905 als erstem, diese Beziehung und damit auch die Lenard'schen Ergebnisse zu deuten, indem er erkannte, dass die Ergebnisse mit der elektromagnetischen Wellentheorie unvereinbar sind.

Einstein nahm an, dass sich das Licht in Form einzelner *Lichtquanten* ausbreitet, die sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Diese Lichtquanten, auch *Photonen* genannt, stellen winzige Energiepakete mit einer Energie $E = h \cdot \nu$ dar, sind also Korpuskeln vergleichbar.

Wie dem Elektron nach den Versuchen von Davisson und Germer neben der korpuskularen auch eine Wellennatur zugeschrieben werden musste, so muss dem Licht aufgrund der photoelektrischen Versuche auch eine korpuskulare Natur zugesprochen werden.

Die linke Seite der Gl. (1.4-33) entspricht also der Energie des einfallenden Lichtquants, die quantitativ auf ein Elektron übertragen wird. Sie ist identisch mit der kinetischen Energie, die das Elektron durch die Absorption des Lichtquants gewinnt. eU_0 ist die kine-

tische Energie der Elektronen nach dem Verlassen des Metalls. Die materialabhängige Größe $h\nu_g$ stellt demnach den Energieverlust dar, den das Elektron beim Verlassen des Metalls erleidet. Es ist eine Abtrennarbeit, *Elektronenaustrittsarbeit* genannt, die man, da es sich um die Abtrennung einer Elementarladung vom Metallverband handelt, auch als $e \cdot \phi$ mit dem *Elektronenaustrittspotential* ϕ darstellen kann. Berücksichtigen wir noch Gl. (1.4-29), d. h. die kinetische Energie ε_{kin} der ausgetretenen Elektronen, so ergibt sich eine weitere Formulierung für

das Einstein'sche Frequenzgesetz:

$$h \cdot \nu = \varepsilon_{\text{kin}} + e \cdot \phi \quad (1.4-34)$$

Zu einer Emission von Photoelektronen kann es nur dann kommen, wenn die Energie $h\nu$, die das Lichtquant auf das Elektron überträgt, die Austrittsarbeit übersteigt. Ist $\nu < \nu_g$, so kann das Elektron zwar auch Energie aufnehmen, doch muss es im Metall verbleiben.

Die kinetische Energie eU_0 der Photoelektronen kann nach Gl. (1.4-33) nur durch Variation der Frequenz des eingestrahlteten Lichtes verändert werden, nicht durch eine Variation seiner Intensität. Diese wirkt sich nur auf die Stärke des Photoelektronenstroms, d. h. auf die Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Elektronen, aus (vgl. Abb. 1.4-9).

Der Photoeffekt ist als ein eindeutiger Beweis dafür anzusehen, dass dem Licht auch eine Korpuskelnatur zuzuschreiben ist. Einen weiteren Beweis in dieser Richtung liefert der 1922 entdeckte *Compton-Effekt*. Lässt man kurzwellige monochromatische Röntgenstrahlen auf Festkörper fallen, die wie z. B. Graphit, sehr locker gebundene, fast freie Elektronen besitzen, so beobachtet man eine seitlich austretende Streustrahlung. Die spektrale Analyse zeigt, dass sie neben der primär eingestrahlteten Wellenlänge noch eine nach längeren Wellen verschobene Linie enthält (vgl. Abb. 1.4-11).

Auch bei diesem Effekt handelt es sich um eine Wechselwirkung zwischen einem Lichtquant und einem Elektron. Die korpuskulare Natur des Lichtes wird beim Compton-Effekt deshalb besonders deutlich, weil er durch Anwendung des Energie- und Impulssatzes erklärt werden kann. Die Ablenkung des Photons gehorcht dem Gesetz des elastischen Stoßes:

Wie in Abb. 1.4-12 dargestellt, möge ein Lichtquant mit der Energie $h\nu_0$ auf ein zunächst in Ruhe befindliches Elektron treffen. Nach dem Stoß fliege das Elektron unter einem Winkel α , gegen die Einfallsrichtung des Photons gemessen, mit einer Geschwindigkeit v davon, während das Lichtquant seine Richtung um

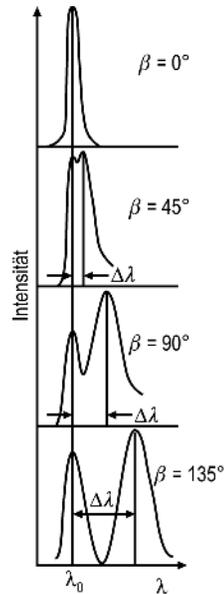


Abb. 1.4-11 Zum Compton-Effekt; Abhängigkeit der Wellenlänge der Streustrahlung vom Beobachtungswinkel β .

den Winkel β verändert habe und nunmehr die Energie $h\nu$ besitze.

Nach der Masse-Energie-Äquivalenz ist die Energie des Photons

$$E = mc^2 = h \cdot \nu \quad (1.4-35)$$

seine Masse also

$$m = \frac{h \cdot \nu}{c^2} \quad (1.4-36)$$

und sein Impuls

$$p = m \cdot c = \frac{h \cdot \nu}{c} \quad (1.4-37)$$

mit c als Lichtgeschwindigkeit. Wenden wir nun auf den in Abb. 1.4-12 dargestellten Vorgang den Energie- und Impulssatz an, so folgt

$$h \cdot \nu_0 = h \cdot \nu + \frac{1}{2} m_e \cdot v^2 \quad (1.4-38)$$

Die Anwendung des Impulssatzes liefert in Richtung des einfallenden Lichtquants

$$\frac{h \cdot \nu_0}{c} = \frac{h \cdot \nu}{c} \cdot \cos \beta + m_e \cdot v \cdot \cos \alpha \quad (1.4-39)$$

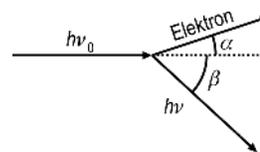


Abb. 1.4-12 Zur Berechnung des Compton-Effekts.

und senkrecht dazu

$$0 = -\frac{h \cdot \nu}{c} \cdot \sin \beta + m_e \cdot \nu \cdot \sin \alpha \quad (1.4-40)$$

Wir haben also drei Gleichungen mit den drei Variablen ν , α und β vorliegen, von denen uns lediglich β interessiert. Eliminieren wir ν und α , so erhalten wir

$$h \cdot \nu_0 = h \cdot \nu + \frac{h^2}{2m_e c^2} (\nu_0^2 - 2\nu_0 \nu \cos \beta + \nu^2) \quad (1.4-41)$$

Wir suchen die Frequenzverschiebung $\Delta \nu = \nu_0 - \nu$ in Abhängigkeit vom Streuwinkel β . Deshalb lösen wir die Gleichung nach $\Delta \nu$ auf und ersetzen in der Klammer wegen $\Delta \nu \ll \nu_0$ durch ν_0 . Es ergibt sich dann

$$\Delta \nu = \frac{h\nu^2}{m_e c^2} (1 - \cos \beta) = \frac{2h\nu^2}{m_e c^2} \sin^2 \frac{\beta}{2} \quad (1.4-42)$$

oder umgerechnet auf die Wellenlängenänderung $\Delta \lambda = \lambda - \lambda_0$

$$\Delta \lambda = \frac{2h}{m_e c} \sin^2 \frac{\beta}{2} \quad (1.4-43)$$

In Übereinstimmung mit dem Experiment folgt, dass die Wellenlängenverschiebung unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes lediglich eine Funktion des Winkels β ist, unter dem die Streustrahlung gemessen wird.

Sprechen Erscheinungen wie Interferenz und Beugung eindeutig für die Wellennatur des Lichtes, so sind andere, wie der Photoeffekt und der Compton-Effekt, lediglich mit einer korpuskularen Natur des Lichtes vereinbar. Das Licht erscheint uns je nach der Art des angestellten Versuches als ein ausgedehntes Wellenfeld oder als ein punktförmiges Teilchen, als Photon. Die frühere Annahme der gegenseitigen Ausschließung von Wellen- und Teilchenvorstellung ist also auch beim Licht heute nicht mehr haltbar. Beide Vorstellungen werden verknüpft durch die Gleichungen

$$E = h \cdot \nu \quad (1.4-44)$$

und – unter Berücksichtigung der Masse-Energie-Äquivalenz [Gl. (1.4-35)] –

$$p = \frac{h \cdot \nu}{c} \quad (1.4-37)$$

oder

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.4-45)$$

Wir treffen also auch hier wie beim Elektron auf die de-Broglie-Beziehung, das Planck'sche Wirkungsquantum verknüpft die Wellengröße λ mit der korpuskularen Größe p .

1.4.6 Der Dualismus Welle–Partikel

Wir haben in den vorangehenden Abschnitten gesehen, dass sowohl dem Elektron als auch dem Licht teils Welleneigenschaften, teils korpuskulare Eigenschaften zugeschrieben werden müssen. Im Laufe der Jahre hat man zeigen können, dass dieses Verhalten nicht auf die Elektronen und das Licht beschränkt ist, sondern allgemein gültig ist. So ist es gelungen, auch mit Atom- und Molekülstrahlen Beugungsversuche auszuführen. Das besagt, dass auch den im Vergleich zu den Elektronen großen und schweren Teilchen eine Wellennatur zukommt.

Dass man die Wellennatur der Materie erst so spät entdeckt hat, liegt daran, dass nach Gl. (1.4-45) makroskopische Körper, mit denen sich die Makrophysik und ihre Gesetze beschäftigen, so kleine Wellenlängen haben, dass diese weit unter der Nachweisgrenze liegen. Deshalb hat sich durch die neuen Erkenntnisse an den Erkenntnissen der Makrophysik nichts geändert.

Aus Gl. (1.4-45) lässt sich folgern, dass wir normalerweise bei extrem kleinen Wellenlängen nur die korpuskularen Eigenschaften, bei extrem großen Wellenlängen nur die Welleneigenschaften wahrnehmen können. Elektronen und Höhenstrahlen liegen gerade in einem Bereich, in dem sich beide Eigenschaften unter unseren üblichen experimentellen Bedingungen äußern können.

Von den elektromagnetischen Lichtwellen her wissen wir, dass sie durch Wellenlänge λ , Frequenz ν und Phasengeschwindigkeit c bestimmt sind. Sowohl die Wellenlänge als auch die Phasengeschwindigkeit können wir unmittelbar messen, die Frequenz ist eine reine Rechengröße, die sich nach

$$c = \nu \cdot \lambda \quad (1.4-46)$$

ergibt. Unter der *Phasengeschwindigkeit* verstehen wir dabei die Geschwindigkeit, mit der sich die Phase, d. h. der augenblickliche Zustand, beispielsweise ein Maximum der unendlich weit ausgedehnten sinusförmigen Welle, im Raum weiterbewegt. Beim Licht ist die Phasengeschwindigkeit im Vakuum unabhängig von der Wellenlänge. In anderen Medien hingegen ist die Phasengeschwindigkeit eine Funktion der Wellenlänge, wir sprechen dann von *Dispersion*.

Von der Phasengeschwindigkeit c unterscheiden müssen wir die *Gruppengeschwindigkeit* c^* . Sie ist interessant für die Signalübertragung, denn sie ist die Geschwindigkeit, mit der sich ein markanter Punkt, z. B. das Maximum, eines Wellenzuges fortbewegt, den wir aus der Addition zweier oder mehrerer Sinuswellen unterschiedlicher Wellenlänge aufgebaut haben. Liegt keine Dispersion vor, d. h. haben die einzelnen Teilwellen gleiche Phasengeschwindigkeit, so

pflanzt sich ein markanter Punkt der *Schwebungskurve* mit der gleichen Geschwindigkeit fort wie ein markanter Punkt jeder der Teilwellen, d. h. Phasen- und Gruppengeschwindigkeit stimmen überein. Unterscheiden sich aber die Phasengeschwindigkeiten der Teilwellen, so ist die Gruppengeschwindigkeit nicht mehr identisch mit der Phasengeschwindigkeit. Quantitativ ergibt sich für die

Gruppengeschwindigkeit c^*

$$c^* = c - \lambda \cdot \frac{dc}{d\lambda} \quad (1.4-47)$$

Bei den Materiewellen lässt sich weder die Wellenlänge λ noch die Frequenz ν oder die Phasengeschwindigkeit u messen. Alle drei Größen sind reine Rechengrößen. Man hilft sich nun in der Weise, dass man die Frequenz über die Energiegleichung als

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (1.4-48)$$

definiert und dann in Analogie zu Gl. (1.4-46)

eine Phasengeschwindigkeit u der Materiewelle

$$u = \lambda \cdot \nu \quad (1.4-49)$$

bestimmt.

Die Wellenlänge führt man über die de-Broglie-Beziehung ein:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.4-45)$$

Substituieren wir den Impuls durch das Produkt aus Masse m und *Teilchengeschwindigkeit* v und die Wellenlänge durch Gl. (1.4-49), so ergibt sich

$$m \cdot v = \frac{h\nu}{u} \quad (1.4-50)$$

Der Zähler auf der rechten Seite dieser Gleichung entspricht der Energie des Teilchens und kann durch die Masse-Energie-Äquivalenz

$$h\nu = E = mc^2 \quad (1.4-51)$$

ersetzt werden:

$$m \cdot v = \frac{mc^2}{u} \quad (1.4-52)$$

so dass wir für den

Zusammenhang zwischen der Teilchengeschwindigkeit v und der Phasengeschwindigkeit u

$$u = \frac{c^2}{v} \quad (1.4-53)$$

erhalten. Die Teilchengeschwindigkeit muss stets kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c sein, folglich ist die Phasengeschwindigkeit der Materiewelle stets größer als die Lichtgeschwindigkeit. Das ist kein Widerspruch zur Relativitätstheorie, denn diese fordert nur, dass es keine zur Übertragung von Signalen brauchbare Geschwindigkeit gibt, die größer als die Lichtgeschwindigkeit ist. Die Phasenwellen eignen sich aber wegen der völligen Identität aller Wellenberge nicht zur Signalübertragung.

Während Lichtwellen im Vakuum keine Dispersion zeigen (ihre Phasengeschwindigkeit ist unabhängig von der Wellenlänge), weisen Materiewellen stets eine Dispersion auf, denn nach Gl. (1.4-50) ist u umgekehrt proportional zum Impuls und damit nach der de-Broglie-Beziehung proportional zur Wellenlänge.

Wie bei den Lichtwellen muss auch bei den Materiewellen ein Gl. (1.4-47) entsprechender Zusammenhang zwischen der Phasengeschwindigkeit u und der Gruppengeschwindigkeit u^* bestehen:

$$u^* = u - \lambda \cdot \frac{du}{d\lambda} \quad (1.4-54)$$

Mithilfe dieses Ausdrucks können wir nachweisen, dass die Gruppengeschwindigkeit u^* identisch ist mit der Teilchengeschwindigkeit v . Wir gehen wieder aus von der Masse-Energie-Äquivalenz, die wir, wenn wir die Masse m des bewegten Körpers von seiner Ruhemasse m_0 unterscheiden, in der Form

$$E = m \cdot c^2 = \frac{m_0 \cdot c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.4-55)$$

oder als nach dem 2. Glied abgebrochene Reihe (vgl. Mathematischer Anhang E) als

$$E = m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2 \quad (1.4-56)$$

angeben können. Die Frequenz der Materiewelle ist dann

$$\nu = \frac{E}{h} \quad (1.4-57)$$

$$\nu = \frac{m_0 c^2}{h} + \frac{1}{2} \frac{m_0 v^2}{h} \quad (1.4-58)$$

die Phasengeschwindigkeit

$$u = v \cdot \lambda = \frac{m_0 c^2 \cdot \lambda}{h} + \frac{m_0 v^2 \cdot \lambda}{2h} \quad (1.4-59)$$

und mit

$$m_0 \cdot v = \frac{h}{\lambda} \quad (1.4-60)$$

$$u = \frac{m_0 c^2 \lambda}{h} + \frac{h}{2m_0 \lambda} \quad (1.4-61)$$

Weiterhin ist

$$\frac{du}{d\lambda} = \frac{m_0 c^2}{h} - \frac{h}{2m_0 \lambda^2} \quad (1.4-62)$$

Das Einsetzen von Gl. (1.4-61) und Gl. (1.4-62) in Gl. (1.4-54) ergibt

$$u^* = \frac{m_0 c^2 \lambda}{h} + \frac{h}{2m_0 \lambda} - \frac{m_0 c^2 \lambda}{h} + \frac{h}{2m_0 \lambda} \quad (1.4-63)$$

$$u^* = \frac{h}{m_0 \lambda} \quad (1.4-64)$$

und mit Gl. (1.4-60)

$$u^* = v \quad (1.4-65)$$

Die Gruppengeschwindigkeit u^* ist die Geschwindigkeit, mit der sich ein sog. *Wellenpaket* im Raum fortbewegt. Ein solches Wellenpaket entsteht durch Überlagerung mehrerer Wellen von nur sehr wenig verschiedener Wellenlänge, deren Schwingungen sich an einer bestimmten Stelle im Raum, z. B. dem Aufenthaltsort des Elektrons, maximal verstärken, an allen anderen Stellen jedoch praktisch kompensieren (vgl. Abb. 1.4-13).

Wir haben also zwei Möglichkeiten, die Bewegung des Elektrons zu betrachten, einmal als die aus den klassischen Vorstellungen resultierende Bewegung eines punktförmigen materiellen Teilchens, ein andermal als das Fortschreiten eines Wellenpakets. Im letzteren Fall ist aber zu beachten, dass dieses Wellenpaket

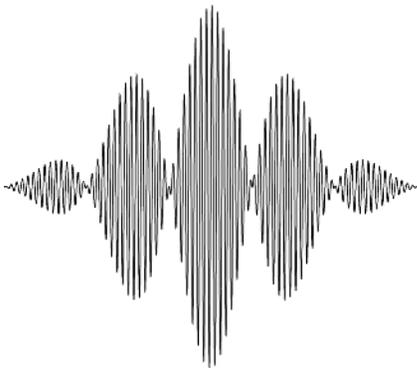


Abb. 1.4-13 Wellenpaket.

infolge der Dispersion der es bildenden Wellen beim Weiterlaufen im Raum seine Gestalt verändert, und dass darüber hinaus dieses Wellenpaket auseinanderläuft, der Ort des mit dem Wellenpaket identifizierten Elektrons damit immer weniger genau angegeben werden kann. Wir werden auf diesen Punkt später noch zurückkommen.

Zunächst wollen wir diesen Dualismus von Welle und Partikel noch von einer anderen Seite beleuchten. Ein Elektronenstrahl benimmt sich teilweise so, als bestünde er aus Teilchen, teilweise so, als wäre er eine Welle. Als Beispiel für den ersteren Fall können wir wieder an die Ablenkung der Kanalstrahlen im elektrischen oder magnetischen Feld denken, für den letzteren Fall an die Beugung an einem kristallinen Körper.

Ein Maß für die Intensität des Elektronenstrahls wäre einmal die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit hindurchtreten oder die sich zu einem bestimmten Zeitpunkt in der Volumeneinheit befinden, im anderen Fall das Betragsquadrat der Wellenamplitude ψ . ψ ist dabei eine Funktion des Ortes und der Zeit. Bei einem intensiven Elektronenstrom werden wir also $|\psi|^2$ proportional zur Zahl der Elektronen im Volumenelement setzen können.

Wie sind aber die Verhältnisse, wenn wir ein einzelnes Elektron betrachten? Was bedeutet hier $|\psi|^2$, ist das Elektron gleichzeitig Welle und Partikel?

Die Antwort auf diese Frage liefert uns der in Abb. 1.4-14 skizzierte Versuch: Mithilfe einer geeigneten Elektronenoptik (Kathode, Anode, Fokussierung) stellen wir uns einen Strahl monoenergetischer Elektronen her, denen nach der de-Broglie-Beziehung eine bestimmte Wellenlänge λ zugeschrieben werden muss. Lassen wir den Strahl bei S_1 auf einen Leuchtschirm fallen, so beobachten wir bei scharfer Fokussierung nur einen einzigen, sehr kleinen Leuchtfleck, der uns den Auftreffpunkt des Elektronenstrahls anzeigt (oberes Leuchtschirmbild).

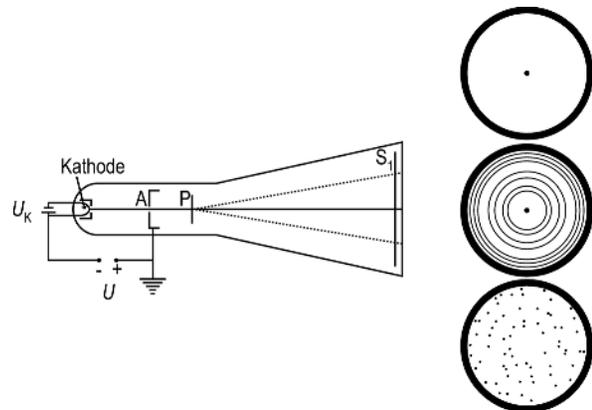


Abb. 1.4-14 Elektronenbeugung.

Bringen wir in den Strahlengang eine dünne Folie eines polykristallinen Körpers (Probe P), so beobachten wir auf dem Schirm S_1 ein vollständiges Beugungsbild, wie wir es im Fall von Röntgenstrahlen als Debye-Scherrer-Ringe kennen (mittleres Leuchtschirmbild). Wenn wir nun die Intensität des Elektronenstrahls verringern, so verringert sich auch die Helligkeit der Beugungsringe. Was geschieht aber, wenn die Intensität des Elektronenstrahl so stark verringert würde, dass wir nicht mehr von einem Elektronenstrahl, sondern nur noch von einem Strom einzelner Elektronen sprechen könnten? Wäre das Elektron tatsächlich gleichzeitig eine Welle, so müsste nach dem Durchtritt des Elektrons durch die Materiefolie auf dem Schirm S_1 stets das gesamte Beugungsbild zu erkennen sein. In Wirklichkeit beobachten wir auf dem Schirm aber nur einzelne, voneinander unabhängige Lichtblitze, deren Ort nicht vorhergesagt werden kann. Markieren wir über eine längere Zeit all diese Auftreffpunkte, wie es im unteren Leuchtschirmbild angedeutet ist, so ergeben sie in ihrer Gesamtheit wieder das vollständige Beugungsbild. Hieraus sollten wir lernen, dass es Wellen nur für die Statistik vieler Teilchen, aber nicht für ein einzelnes Teilchen gibt.

Wir können zwar keine exakte Angabe über den Ort machen, an dem das Elektron auftreffen wird, doch können wir etwas aussagen über die Wahrscheinlichkeit, mit der an einem bestimmten Ort ein Lichtblitz ein Elektron anzeigen wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist dort groß, wo bei starkem Elektronenstrahl ein intensiver Beugungsring zu beobachten ist, und verschwindend klein an den Stellen, die zwischen den Beugungsringen liegen. Da aber die Intensität eines Beugungsringes von der Intensität der Welle an diesem Ort, d. h. vom Quadrat ihrer Amplitude abhängt, können wir $|\psi|^2$ als Funktion des Ortes als ein Maß für die *Wahrscheinlichkeit* ansehen, ein Elektron in einem bestimmten Raumelement anzutreffen.

Wir haben hier eine Erfahrung gemacht, die im krassen Gegensatz zu den Aussagen der klassischen Mechanik steht. Betrachten wir beispielsweise ein Auto, so können wir jederzeit exakt seinen Aufenthaltsort und seine Geschwindigkeit und damit seinen Impuls angeben. Gehen wir aber zum atomaren Bereich über, betrachten also beispielsweise ein Elektron, so ist es uns prinzipiell nicht mehr möglich, Ort und Impuls des Elektrons gleichzeitig exakt zu ermitteln. Wir wollen das an zwei extremen Beispielen erörtern. Das eine liefert uns der Beugungsversuch. Unsere monoenergetischen Elektronen haben einen ganz bestimmten Impuls, die zugehörige Materiewelle nach der de-Bro-

glie-Beziehung eine ganz bestimmte Wellenlänge. Der Ort des Elektrons ist aber unbestimmt. Man sagt, p , λ oder E sind in diesem Fall scharf, die Ortskoordinaten x , y , z unscharf.

Das andere Beispiel liefert uns die Betrachtung eines Wellenpaketes, mit dem wir, wie wir gesehen haben, den Ort eines Teilchens festlegen können. Um die Ortskoordinaten scharf zu machen, benötigen wir ein sehr schmales Wellenpaket. Je schmaler das Wellenpaket sein soll, desto breiter ist der Spektralbereich der Wellenlängen, die zu seinem Aufbau erforderlich sind. Sie variieren zwischen $\lambda_0 - \Delta\lambda$ und $\lambda_0 + \Delta\lambda$. Nach der de-Broglie-Beziehung ergibt sich eine entsprechende Unschärfe des Impulses, also auch eine Unschärfe der Geschwindigkeit und der Energie des Teilchens.

Diese beiden Beispiele verdeutlichen uns die nach Heisenberg benannte *Unschärferelation*:

Je genauer der Impuls eines Teilchens definiert ist, desto unbestimmter ist sein Ort (Extremfall: monochromatische Welle), und je genauer der Ort eines Teilchens definiert ist, desto unbestimmter ist sein Impuls (Extremfall: unendlich schmales Wellenpaket).

Rechnet man den zu Δp gehörenden Wellenlängenbereich aus, den man benötigt, um ein Wellenpaket der Ausdehnung Δx aufzubauen, so findet man

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1.4-66)$$

mit der Planck'schen Konstanten h .

Um den Übergang zur klassischen Mechanik zu erkennen, ersetzen wir in Gl. (1.4-66) Δp durch $m \cdot \Delta v$ und erhalten

$$\Delta x \cdot \Delta v = \frac{h}{2\pi m} \quad (1.4-67)$$

Für die makroskopischen Körper ist m um sehr viele Zehnerpotenzen größer als im atomaren Bereich. Die rechte Seite von Gl. (1.4-67) ist praktisch gleich null zu setzen. Damit verschwinden die Unschärfen, und sowohl Ort als auch Geschwindigkeit und damit die Energie werden scharf.

Zum Abschluss dieses Abschnitts wollen wir noch eine Überlegung anstellen, die uns zeigt, dass das Materiewellenfeld nichts gemein hat mit solchen Feldern, wie wir sie bislang kennen, etwa dem elektrischen oder dem magnetischen Feld.

Denken wir zurück an unseren Beugungsversuch mit einzelnen Elektronen. Das beschleunigte Elektron hatte einen scharfen Impuls, wir konnten seine Eigenschaften durch eine bestimmte Wellenfunktion ψ beschreiben, sein Ort war unbestimmt. Wir konn-

ten nicht vorhersagen, wo es auf den Leuchtschirm auftreffen würde. Dies ändert sich aber schlagartig, wenn das Elektron durch die Szintillation auf dem Leuchtschirm seinen Ort zu erkennen gibt. Von diesem Augenblick an, d. h. durch die Messung, ist der Ort scharf geworden. Würden wir unmittelbar hinter den ersten Leuchtschirm S_1 einen zweiten S_2 setzen, so würden wir auch auf diesem das Elektron am gleichen Ort beobachten. Das Elektron muss jetzt durch ein schmales Wellenpaket beschrieben werden, das die Superposition vieler monochromatischer Wellen unterschiedlicher Wellenlänge darstellt. Der vor dem ersten Leuchtschirm noch scharfe Impuls ist durch die Messung unscharf geworden, die Wellenfunktion ψ ist plötzlich in ein Wellenpaket übergegangen. Eine neuerliche Messung des Impulses würde nun zu anderen Werten führen als vor dem Auftreffen des Elektrons auf den Leuchtschirm.

Im Gegensatz zu unseren Erfahrungen aus der klassischen Physik hat in der Atomphysik die Messung einen Einfluss auf das zu messende Objekt.

Elektrische oder magnetische Felder sind der Messung und Beobachtung unmittelbar zugänglich, sie ändern sich nicht plötzlich und werden durch die Messung nicht beeinflusst. Ein Materiewellenfeld hingegen kann man nicht beobachten, das Betragsquadrat seiner Amplitude hat die Bedeutung einer Wahrscheinlichkeit.

1.4.7 Nachweis niedriger Energieniveaus in Gasen

Nachdem wir uns mit den Eigenschaften der Elektronen und der Photonen beschäftigt haben, wollen wir diese nun benutzen, um über ihre Wechselwirkung mit Atomen näheren Aufschluss über die energetischen Verhältnisse in der Atomhülle zu erhalten.

Zunächst wollen wir die Wechselwirkung von Elektronen, die wir in einem elektrischen Feld beschleunigt haben, mit Gasen untersuchen. Wir verwenden dazu die in Abb. 1.4-15 a skizzierte Versuchsanordnung. Die Glühkathode K emittiert Elektronen, die durch eine variable Spannung U_b in Richtung auf das Gitter G beschleunigt werden. Zwischen G und der Anode A liegt eine geringe Gegenspannung U_g , die die durch das Gitter tretenden Elektronen abbremst. Das Galvanometer zeigt den Strom I der von K durch das Gitter nach A gelangenden Elektronen an. Die Röhre ist mit Quecksilberdampf niedrigen Druckes gefüllt, so dass die Elektronen auf ihrem Weg von K nach A mit Quecksilberatomen zusammenstoßen können.

Abbildung 1.4-15b zeigt nun, wie sich der Elektronenstrom I ändert, wenn wir die Beschleunigungsspannung U_b von null ausgehend allmählich vergrößern.

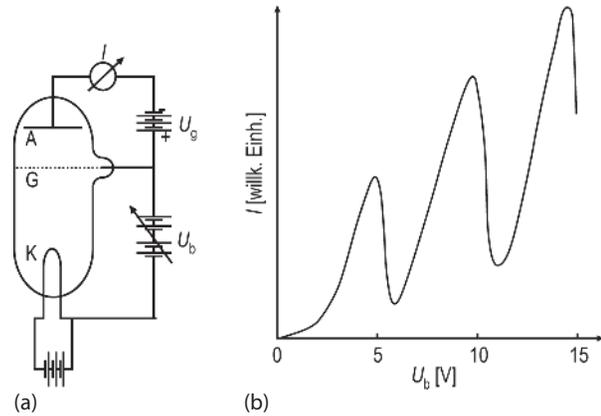


Abb. 1.4-15 Franck-Hertz'scher Versuch; (a) Versuchsanordnung; (b) Stromstärke I in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung U_b .

Zunächst beobachten wir mit wachsendem U_b eine Zunahme von I , weil um so mehr Elektronen durch das Gitter hindurchtreten, je stärker sie beschleunigt worden sind. Die Verhältnisse sind die gleichen wie in einer völlig evakuierten Röhre, die Zusammenstöße mit den Quecksilberatomen müssen also völlig elastisch sein, d. h. ohne Energieverlust verlaufen. Überschreitet U_b aber einen Wert von 4.9 V, so fällt der Elektronenstrom stark ab. Ein großer Teil der Elektronen hat nicht mehr genug Energie, um die Gegenspannung zu überwinden. Die Elektronen müssen durch inelastische Stöße mit den Quecksilberatomen Energie verloren haben. Bei weiterer Steigerung von U_b nimmt I wieder zu, denn die Elektronen werden nach dem inelastischen Stoß im Feld zwischen K und G noch einmal beschleunigt. Sobald U_b jedoch 9.8 V erreicht hat, fällt der Strom wieder ab. Nun sind die Elektronen nach dem inelastischen Stoß bis G wieder so stark beschleunigt, dass sie einen zweiten inelastischen Stoß mit Quecksilberatomen ausführen können. Das Ganze wiederholt sich noch einmal, wenn wir U_b von 9.8 V bis auf etwas über 14.7 V erhöhen.

Sobald die Beschleunigungsspannung 4.9 V überschritten hat, stellen wir fest, dass der Quecksilberdampf Licht emittiert, und zwar eine monochromatische Strahlung der Wellenlänge 253.6 nm. Die Energie von Photonen mit einer Wellenlänge von 253.6 nm entspricht genau der Energie von 4.9 eV, die die Elektronen bei ihrem inelastischen Stoß verlieren. Offensichtlich wird diese Energie beim Stoß auf das Atom übertragen, das dadurch in einen *angeregten Zustand* übergeht, aus dem es dann nach kurzer Zeit (≈ 10 ns) unter Lichtemission in den *Grundzustand* zurückkehrt.

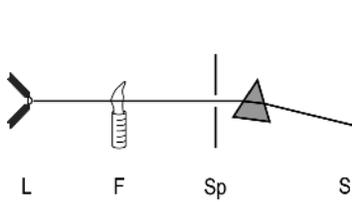


Abb. 1.4-16 Zur Demonstration von Emissions- und Absorptionsspektrum.

Die entscheidende Erkenntnis, die uns dieser *Franck-Hertz'sche Versuch* liefert, besteht darin, dass die Quecksilberatome nicht beliebige, sondern nur ganz diskrete Energiebeträge aufnehmen und abgeben können. Daraus dürfen wir schließen, dass die Elektronen in der Atomhülle des Atoms, die allein für die Wechselwirkung mit den stoßenden Elektronen infrage kommen, ebenfalls nur in diskreten Energiezuständen vorliegen.

1.4.8 Die Spektrallinien der Atome

Wir haben gesehen, dass sich durch Elektronenstoß Atome zur Lichtemission anregen lassen. Oft gelingt dies auch schon durch Zufuhr thermischer Energie, die Gelbfärbung der Flamme eines Bunsenbrenners durch Natriumsalze ist ein bekanntes Beispiel dafür.

Ganz allgemein zeigt sich wieder, dass die Atome nur Licht bestimmter Wellenlängen zu emittieren vermögen, wir sprechen deshalb von einem *Linienpektrum*. Neben der Emission von Licht beobachten wir aber auch eine Absorption von Licht, und zwar zeigen Emissions- und Absorptionsspektrum die gleiche Lage der Linien. Der in Abb. 1.4-16 skizzierte Versuch zeigt uns das am Beispiel der Natriumlinie. Von der Bogenlampe L oder der Bunsenbrenner-Flamme F fällt Licht über ein System von Spalten Sp auf ein Prisma, wo es spektral zerlegt wird. Auf einem Schirm S wird das Spektrum beobachtet. Wird lediglich die Na-

triumflamme als Lichtquelle benutzt, so beobachten wir auf dem Schirm die gelbe Natriumlinie bei 589 nm. Verwenden wir allein die Bogenlampe als Lichtquelle, so sehen wir ein kontinuierliches Spektrum. Bringen wir jetzt in den Strahlengang der Bogenlampe zusätzlich Natriumdampf, indem wir ein Natriumsalz in die Bunsenbrenner-Flamme streuen, so zeigt sich die Stelle im kontinuierlichen Spektrum, an der die Natriumlinie liegt, als dunkle Linie im hellen Rahmen. Aus dem Licht der Bogenlampe ist der Teil mit der Wellenlänge 589 nm weitgehend vom Natriumdampf absorbiert worden.

Die Spektren der Atome bestehen aus sehr vielen Linien. Besonders übersichtlich ist das Spektrum des atomaren Wasserstoffs, das in Abb. 1.4-17a auszugswise wiedergegeben ist. Wir wollen an ihm die wesentlichen Merkmale der Linienspektren studieren. Das Wasserstoffspektrum besteht aus Linien im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich. Mit steigender Frequenz zeichnen sich gewisse Häufungsstellen ab.

Bereits 1885 zeigte Balmer, dass sich die Spektrallinien in Serien ordnen lassen, für die sich, wenn man nicht die Wellenlänge λ , sondern die Frequenz ν oder die Wellenzahl $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ als Maß verwendet, einfache Gesetzmäßigkeiten ergeben. Es gilt

die *Balmer-Formel*

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.4-68)$$

Dabei sind m und n ganze Zahlen, m ist für eine bestimmte Serie eine Konstante, n ist stets größer als m . Die Konstante R heißt *Rydberg-Konstante* und hat für Wasserstoff den Wert $109\,677.578 \text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 1.4-17b zeigt die Aufspaltung des Wasserstoffspektrums in die einzelnen Serien, denen man

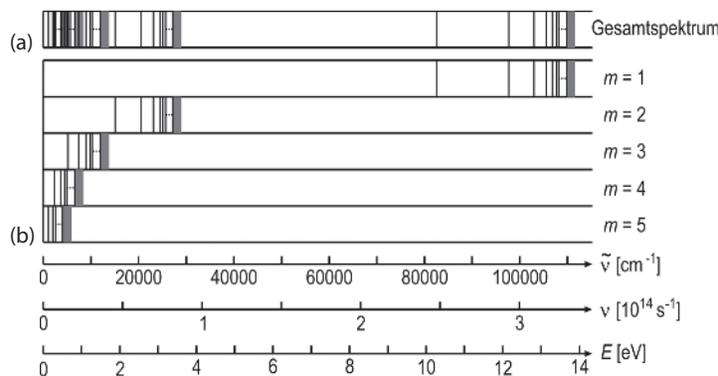


Abb. 1.4-17 Linienspektrum des atomaren Wasserstoffs; (a) gesamtes Spektrum, (b) getrennt nach Serien.

bestimmte Namen gegeben hat:

- $m = 1$ Lyman-Serie
- $m = 2$ Balmer-Serie
- $m = 3$ Paschen-Serie
- $m = 4$ Brackett-Serie
- $m = 5$ Pfund-Serie

Für die weitere Diskussion ist es zweckmäßig, die Ausdrücke

$$T_n = -\frac{R}{n^2} \quad (1.4-69)$$

zu betrachten, die man als *Terme* bezeichnet. Nach dem *Ritzschen Kombinationsprinzip* (1908) ergeben sich nämlich die Wellenzahlen als Differenz zweier Terme. Deshalb hat es sich bewährt, ein sog. *Term-schema* aufzustellen. Zu diesem Zweck kennzeichnet man jeden Term durch eine horizontale Linie und ordnet diese Linien nach wachsender Laufzahl n an, wie es in Abb. 1.4-18 geschehen ist. Da die Termwerte umgekehrt proportional dem Quadrat der Laufzahlen sind, nehmen die Termwerte von oben nach unten zu. Zu $n = \infty$ gehört $T_\infty = 0$, zu $n = 1$

$$T_1 = -R$$

Nach Gl. (1.4-68) und Gl. (1.4-69) lassen sich die Serien des Wasserstoffspektrums darstellen als

$$\tilde{\nu} = T_n - T_m \quad (1.4-70)$$

speziell also

$$\text{Lyman-Serie} \quad \tilde{\nu} = T_n - T_1 \quad n = 2, 3, \dots$$

$$\text{Balmer-Serie} \quad \tilde{\nu} = T_n - T_2 \quad n = 3, 4, \dots$$

usw. Jede einzelne Linie des Spektrums erscheint demnach im Termschema als Differenz zweier Terme, dargestellt als senkrechte Strecke zwischen den Termen. Alle Linien einer Serie haben denselben Term als Fußpunkt.

Die wesentliche Deutung dieses Termschemas erfolgte durch Niels Bohr (1913): Bekannt waren die lichtelektrische Gleichung, das Einstein'sche Frequenzgesetz

$$h\nu = eU_0 + h\nu_g \quad (1.4-33)$$

und ihre Deutung (vgl. Abschnitt 1.4.5), die Absorption des Lichtes in quantenhaften Energiebeträgen der Größe $h \cdot \nu$. Multipliziert man nun Gl. (1.4-70) oder Gl. (1.4-68) mit hc

$$hc\tilde{\nu} = h\nu = hcT_n - hcT_m = \frac{Rch}{m^2} - \frac{Rch}{n^2} \quad (1.4-71)$$

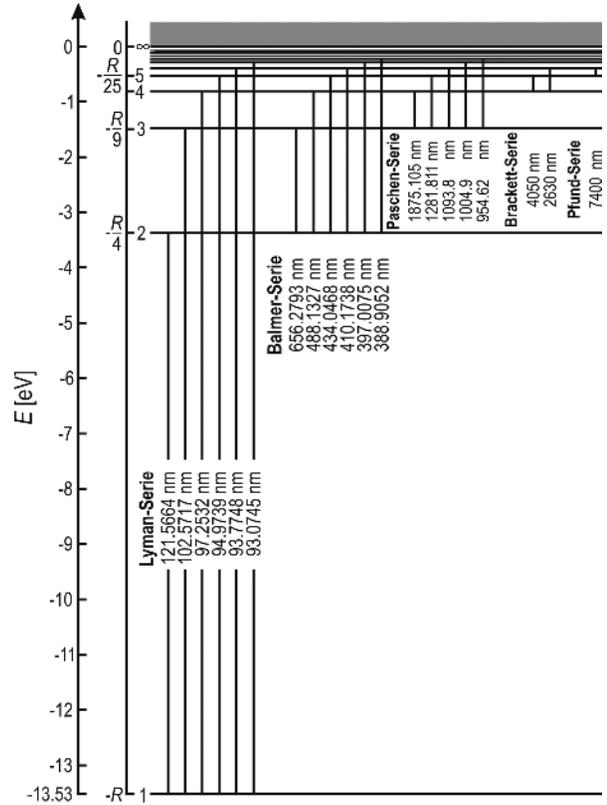


Abb. 1.4-18 Termschema des atomaren Wasserstoffs.

dann steht links eine Energie. Folglich müssen die beiden Ausdrücke auf der rechten Seite auch Energien entsprechen:

$$h\nu = E_{\text{Ende}} - E_{\text{Anfang}} \quad (1.4-72)$$

Die Energien E_{Ende} und E_{Anfang} werden sog. *Energieniveaus* zugeschrieben. Jedem Energieniveau wird ein Energiezustand des Atoms zugeordnet. Dann ist die Energie $h\nu$ einer jeden Spektrallinie gleich der Differenz zwischen den Energien zweier verschiedener Zustände des Atoms. Durch die Absorption von Licht einer bestimmten Frequenz geht das Atom aus dem Grundzustand oder einem angeregten Zustand in einen höher angeregten Zustand über. Andererseits emittiert das Atom Licht einer bestimmten Frequenz, wenn es aus einem angeregten Zustand in einen weniger angeregten Zustand oder den Grundzustand zurückfällt.

1.4.9 Das Bohr'sche Modell des Wasserstoffatoms

Es lag nun nahe, die gewonnenen Erkenntnisse auszunutzen, um ein Modell des Wasserstoffatoms aufzustellen. Wie wir im Abschnitt 1.4.1 gesehen haben, sollte nach Rutherford das Wasserstoffatom aus einem kleinen positiven Atomkern bestehen, um den in wei-

tem Abstand ein Elektron kreist. Bohr übernahm diese Vorstellung, ließ das Elektron wie ein Planet den Kern umkreisen, nur dass die Anziehungskräfte elektrostatischer Natur, d. h. Coulomb-Kräfte sein sollten. Er wandte die Gesetze der klassischen Mechanik und der Elektrostatik an.

Die Anziehungskraft, die Zentripetalkraft $|\vec{F}_p|$, ist also

$$|\vec{F}_p| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} \quad (1.4-73)$$

die Zentrifugalkraft $|\vec{F}_F|$ ist

$$|\vec{F}_F| = \frac{m_e v^2}{r} = m_e \omega^2 r \quad (1.4-74)$$

mit e als Elementarladung, r Abstand Kern – Elektron, m_e Masse des Elektrons, v Geschwindigkeit des Elektrons und ω Winkelgeschwindigkeit. Die Bedingung für das Zustandekommen einer Kreisbahn ist dann $|\vec{F}_p| = |\vec{F}_F|$, d. h.

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r} = m_e r \omega^2 \quad (1.4-75)$$

Wir sehen, dass Bahnradius und Bahngeschwindigkeit sich gegenseitig bestimmen.

Der Energieinhalt des Wasserstoffatoms setzt sich additiv aus potentieller (V) und kinetischer (T) Energie zusammen. Zur Angabe der potentiellen Energie muss zuvor der Nullpunkt der Energie festgelegt werden. Für ihn wählt man zweckmäßigerweise den Zustand, in dem das Elektron unendlich weit vom Kern entfernt ist. Damit hat das Wasserstoffatom negative potentielle Energie, und zwar

$$V = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \quad (1.4-76)$$

Die kinetische Energie ist

$$T = \frac{m_e}{2} v^2 = \frac{m_e}{2} r^2 \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (1.4-77)$$

wenn man das Trägheitsmoment I einführt.

Die Gesamtenergie ergibt sich damit zu

$$E = V + T = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} + \frac{m_e}{2} v^2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} + \frac{1}{2} \omega^2 \quad (1.4-78)$$

Berücksichtigt man die Bahnbedingung Gl. (1.4-75), so folgt

$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{2r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r} \quad (1.4-79)$$

Nach Gl. (1.4-75) und Gl. (1.4-79) müsste das Elektron je nach seiner Geschwindigkeit beliebige Bahnradien und auch beliebige Energiewerte annehmen können. Dies stünde aber in krassem Gegensatz zu den Erkenntnissen, die aus den in Abschnitt 1.4.7 und 1.4.8 mitgeteilten Experimenten gewonnen worden waren. Außerdem stellt das kreisende Elektron eine periodisch bewegte elektrische Ladung dar, die nach den Gesetzen der Elektrodynamik in ihrer Umgebung ein elektromagnetisches Wechselfeld erzeugen müsste, das sich vom Ort seiner Entstehung mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten und Energie transportieren müsste. Diese Energie müsste dem strahlenden System entnommen werden. Nach Gl. (1.4-79) würde eine Energieabgabe zu einer Verringerung des Radius führen, d. h. das Elektron müsste auf einer Spiralbahn in den Kern stürzen. Wie die Erfahrung aber zeigt, muss es einen Zustand geben, in dem das Elektron strahlungslos umlaufen kann.

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, postulierte Bohr, dass die in Abschnitt 1.4.5 besprochene, auf Planck zurückgehende Erkenntnis, dass die Wirkung nur in ganzzahligen Vielfachen n von h auftreten kann, auch auf die Bewegung des Elektrons um den Kern angewendet werden müsse und dass ein auf der Kreisbahn umlaufendes Elektron nicht strahlt.

Während der Kreisbewegung ändert sich der Impuls p nicht, die Lagekoordinate q wiederholt sich nach jedem Umlauf. Folglich muss für den stationären Zustand gelten

$$\oint p \, dq = n \cdot h \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.4-80)$$

Berücksichtigen wir, dass für die Kreisbewegung gilt

$$p = m_e \cdot v = m_e \cdot r \cdot \omega \quad (1.4-81)$$

$$dq = r \cdot d\Phi, \quad \text{mit dem Winkel } \Phi \quad (1.4-82)$$

so folgt

$$\oint m_e r^2 \omega \, d\Phi = n \cdot h \quad (1.4-83)$$

$$m_e r^2 \omega \int_0^{2\pi} d\Phi = n \cdot h \quad (1.4-84)$$

$$m_e r^2 \omega 2\pi = n \cdot h \quad (1.4-85)$$

Das besagt, dass der Drehimpuls $|\vec{I}|$ eines Elektrons auf seiner Bahn,

$$|\vec{I}| = m_e \cdot r^2 \cdot \omega = n \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (1.4-86)$$

nur ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{h}{2\pi}$ sein darf (s. Abschnitt 3.1.4). Vereinen wir diese Gleichung mit der Bahnbedingung Gl. (1.4-75), so erhalten wir

$$\omega^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{m_e r^3} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_e^2 r^4} \quad (1.4-87)$$

Damit sind keine beliebigen Werte für r mehr möglich, sondern nur noch solche, für die gilt

$$r_n = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m_e e^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.4-88)$$

Um einen Eindruck von der Größe dieses Bahnradius zu gewinnen, setzen wir die bekannten Werte für ϵ_0 , m_e , h und e ein und erhalten dann für $n = 1$, d. h. für die kernnächste Kreisbahn, $r_1 = 5.292 \cdot 10^{-9}$ cm.

Kombinieren wir Gl. (1.4-88) mit Gl. (1.4-79), so erhalten wir für die Energie

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.4-89)$$

Nun sind auch keine beliebigen Energiewerte mehr zugelassen, vielmehr gibt es nur von der sog. *Hauptquantenzahl* n abhängige diskrete Energiezustände, wie wir es auch aus dem Spektrum des atomaren Wasserstoffs geschlossen hatten. Zum Vergleich mit den Spektren schreiben wir Gl. (1.4-89) um in

$$E_n = -\frac{1}{n^2} E_A \quad (1.4-90)$$

mit

$$E_A = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \quad (1.4-91)$$

Der Sprung eines Elektrons von einer Bahn höherer Quantenzahl (n_2) auf eine solche niedrigerer Quantenzahl (n_1) ist dann verbunden mit einer Energieänderung

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_A \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (n_2 > n_1) \quad (1.4-92)$$

Beachten wir ferner, dass $\Delta E = h \cdot \nu$ ist, so ergibt sich

$$h\nu = \frac{E_A \cdot hc}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.4-93)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{E_A}{hc} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.4-94)$$

Dieser Ausdruck ist identisch mit der bei der Diskussion der Spektren abgeleiteten Gl. (1.4-68). Durch Koeffizientenvergleich finden wir

$$R = \frac{E_A}{hc} \quad (1.4-95)$$

E_A ist nach den angestellten Überlegungen die Energie des Elektrons in der dem Kern am nächsten gelegenen Bahn ($n = 1$). Es ist gleichzeitig der niedrigste Energiezustand, der möglich ist, d. h. die Energie des Grundzustandes. Da als Bezugszustand für die Energie die völlige Trennung von Kern und Elektron angenommen worden ist, stellt E_A andererseits diejenige Energie dar, die dem Wasserstoffatom zugeführt werden muss, um das im Grundzustand befindliche Elektron ganz vom Kern zu trennen, es ist die *Ionisierungsenergie*. Nach Gl. (1.4-95) ist die Rydberg-Konstante eng mit der Ionisierungsenergie verbunden. Da E_A nach Gl. (1.4-91) aus den sehr genau bekannten Konstanten m_e , e und h berechenbar ist, gibt Gl. (1.4-95) die Möglichkeit, auch R zu berechnen. Der auf diese Weise ermittelte Wert ist in bester Übereinstimmung mit dem aus spektroskopischen Daten nach Gl. (1.4-68) gewonnenen.

So erfolgreich die Bohr'sche Theorie auch bei der Beschreibung des Spektrums des Wasserstoffatoms und der Spektren wasserstoffähnlicher Ionen wie He^+ , Li^{2+} u. dgl. (siehe Abschnitt 3.2.1) war, gelang es doch nicht, *auf der gleichen Grundlage* das Spektrum des Heliums oder gar schwererer Atome exakt zu beschreiben. Die alleinige Anwendung der drei Bohr'schen Postulate: Gültigkeit der klassischen Mechanik und Elektrostatik, Ungültigkeit der Elektrodynamik hinsichtlich ihrer Aussagen über die Strahlung einer beschleunigten Ladung und Hinzunahme der Quantenbedingung führt nur bei sehr einfachen atomaren Gebilden zum Ziel. Nach den Kenntnissen, die wir in Abschnitt 1.4.4 über die Eigenschaften des Elektrons gewonnen haben, wundert uns dies nicht. Sicherlich ist es notwendig, bei einer widerspruchsfreien, umfassenden Theorie die Welleneigenschaften der Elektronen zu berücksichtigen.

1.4.10 Die Schrödinger-Gleichung

Das Bohr'sche Atommodell ist für uns von seinem Ansatz [Gl. (1.4-75)] her einleuchtend und anschaulich, ist es doch die Übertragung des von uns mit unseren Sinnen unmittelbar wahrnehmbaren, makroskopischen Geschehens auf atomare Dimensionen. Dies gilt schon nicht mehr für die Einführung der Bohr'schen Postulate. Wenn wir uns nun mit der Schrödinger-Gleichung der Wellenmechanik zuwen-

den, so geht die Anschaulichkeit zunächst völlig verloren.

Bei der Diskussion des Dualismus Welle-Partikel (Abschnitt 1.4.6) haben wir bereits über das Wesen und die Eigenarten der Materiewellen gesprochen. Wir haben gesehen, dass weniger die orts- und zeitabhängige Wellenfunktion ψ als vielmehr ihr Betragsquadrat $|\psi|^2$ von Interesse ist, da dieses ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist, ein Teilchen anzutreffen. Solange wir uns mit den stationären Zuständen im Atom oder in einem Molekül befassen, können wir uns auf die Ortsabhängigkeit von ψ beschränken. Haben wir es jedoch mit Prozessen wie der Strahlung zu tun, so müssen wir auch die Zeitabhängigkeit von ψ diskutieren (vgl. Abschnitt 3.4.2).

Es sei vorausgeschickt, dass es eine Ableitung für die der Wellenmechanik zugrundeliegende Schrödinger-Gleichung in dem Sinne, wie wir im Vorhergehenden neue Beziehungen aus bekannten abgeleitet oder aus Modellen entwickelt haben, nicht gibt. Inspiriert durch die Gedanken de Broglies und angesichts der 1926 bereits vorhandenen experimentellen und theoretischen Erkenntnisse, die wir in den vorangehenden Abschnitten besprochen haben, hat Schrödinger die nach ihm benannte

zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (1.4-96)$$

aufgestellt, ohne dass es von vornherein sicher war, dass die gedanklichen Verknüpfungen, auf die wir weiter unten eingehen werden, berechtigt sind.

In dieser Gleichung bedeutet

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.4-97)$$

den *Laplace'schen Differentialoperator*, ∇ den *Nabla-Operator* (bzgl. Operator s. Mathematischer Anhang D), der die entsprechende erste Ableitung repräsentiert, ψ ist die Wellenfunktion, m die Masse des Teilchens, E seine Gesamtenergie und V seine potentielle Energie.

In der Thermodynamik haben wir uns längst daran gewöhnt, dass es die Hauptsätze gibt, die wir nicht ableiten oder beweisen können. Ihre Richtigkeit ergibt sich daraus, dass wir keine Ausnahmen von den Aussagen dieser Hauptsätze kennen. In ähnlicher Weise sollten wir mit der Schrödinger-Gleichung verfahren, um den Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, die uns der Dualismus Welle-Partikel in der sinnlichen

Wahrnehmung bereitet. Das Entscheidende ist nicht der Weg zum Formelgebäude, sondern dessen Bewährung zur Beschreibung der beobachteten Phänomene.

Eingedenk dieser Einsicht können wir uns allerdings die Formulierung der Schrödinger-Gleichung verständlich machen, wenn wir ausgehend vom Dualismus Welle-Partikel akzeptieren, dass die Bewegung eines Teilchens auch durch eine Wellenfunktion beschreibbar sein muss (Abschnitt 1.4.6). Denken wir an das Wasserstoffatom, so handelt es sich um die Bewegung des Elektrons um das Proton. Da das Wasserstoffatom stabil ist, muss es in einem stationären Zustand vorliegen. Im Wellenbild werden stationäre Zustände durch „stehende“ Wellen beschrieben (vgl. Lehrbücher der Physik). Beschränken wir uns auf den räumlichen Anteil und den eindimensionalen Fall, so wird die „stehende“ Welle beschrieben durch

$$\psi(x) = e^{2\pi i x/\lambda} = \left(\cos \frac{2\pi x}{\lambda} + i \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \quad (1.4-98)$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge, x die Ortskoordinate, und i ist definiert durch $i^2 = -1$. Durch Differentiation erhalten wir

$$\frac{d\psi(x)}{dx} = \frac{2\pi i}{\lambda} e^{2\pi i x/\lambda} \quad (1.4-99)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 e^{2\pi i x/\lambda} \quad (1.4-100)$$

Die betrachteten stehenden Wellen erfüllen also die Gleichung

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \psi(x) = 0 \quad (1.4-101)$$

Jetzt berücksichtigen wir die de-Broglie-Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v} \quad (1.4-102)$$

mit deren Hilfe wir die kinetische Energie T ausdrücken können als

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{h}{m\lambda}\right)^2 \quad (1.4-103)$$

Verknüpfen wir nun die Wellengleichung (1.4-101) mit Gl. (1.4-103), so erhalten wir

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} T \psi(x) = 0 \quad (1.4-104)$$

Die kinetische Energie T lässt sich als Differenz aus Gesamtenergie E und potentieller Energie V darstellen, so dass

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi(x) = 0 \quad (1.4-105)$$

ist. Gleichung (1.4-105) ist nichts anderes als der eindimensionale Fall der Schrödinger-Gleichung Gl. (1.4-96). Es muss aber noch einmal klar zum Ausdruck gebracht werden, dass die durchgeführte Überlegung kein Beweis für die Richtigkeit der Schrödinger-Gleichung ist.

Wenn wir die Schrödinger-Gleichung auf ein Problem anwenden, so heißt dies, dass wir, ausgehend von einer Modellvorstellung, die Masse m des betrachteten Teilchens und die potentielle Energie V , die wir nach den Methoden der klassischen Physik ermitteln, in Gl. (1.4-96) einsetzen und dann durch Lösen der Differentialgleichung eine Aussage über die Wellenfunktion ψ und die Energie E erwarten, die das Verhalten des Teilchens beschreiben. Es handelt sich hier um ein rein mathematisches Problem, und es ist der Zweck dieses und der noch folgenden Abschnitte 1.4.11 bis 1.4.15, uns anhand ganz einfacher Beispiele einen Einblick in die Verfahrensweise zu verschaffen. Wir werden dabei sehen, dass es sich um etwas völlig anderes handelt, als wir es bisher kennengelernt haben. Wir werden erfahren, was mathematisch und physikalisch hinter einigen Begriffen, wie beispielsweise Entartung oder Durchtunnelung, steckt, die heutzutage schon in den einfachsten Einführungstexten in die Chemie verwendet werden. Andererseits werden wir für das freie Teilchen und das Teilchen im Kasten Beziehungen ableiten, die wir in späteren Kapiteln, besonders im Kapitel 4 für die statistische Thermodynamik benötigen.

Zunächst müssen wir jedoch noch einige allgemeine Fragen zur Schrödinger-Gleichung erläutern.

Wir haben gesehen (Gl. (1.4-101) bis (1.4-105)), wie man formal von der Gleichung für eine stehende Welle zur Schrödinger-Gleichung kommt. Es gibt noch einen weiteren Weg von der klassischen Mechanik zur Wellenmechanik, der natürlich ebensowenig eine Ableitung oder ein Beweis für die Schrödinger-Gleichung ist, der uns aber zu einer einfachen, später häufig verwendeten Schreibweise führt.

Für die Gesamtenergie eines Teilchens können wir schreiben

$$E = T + V = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + V(x, y, z) \quad (1.4-106)$$

oder

$$E = T + V = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (1.4-107)$$

Die Energie lässt sich also darstellen als Funktion der Impulskordinaten p_x , p_y und p_z und der Ortskordinaten x , y und z :

$$E = H(x, \dots, p_x, \dots) \quad (1.4-108)$$

Diese Funktion bezeichnet man als *Hamilton-Funktion*. Führt man nun die Substitution

$$p_x \rightarrow \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.4-109)$$

ein, ersetzt man also den Impuls p_x durch den Operator $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$, so erhält man mit

$$\hat{H} = H\left(x, \dots, \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \dots\right) \quad (1.4-110)$$

den Hamilton-Operator. Die Schrödinger-Gleichung lautet mit ihm

$$E \cdot \psi = \hat{H}\psi \quad (1.4-111)$$

Dabei müssen wir berücksichtigen, dass p_x^2 dann durch $-\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ zu ersetzen ist. Beachten wir die Gl. (1.4-107), (1.4-108) und (1.4-109), so können wir Gl. (1.4-111) ausführlicher schreiben:

$$E \cdot \psi = \frac{1}{2m} \left(- \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + V(x, y, z) \cdot \psi \quad (1.4-112)$$

was wir umstellen können zu

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V(x, y, z)) \cdot \psi = 0 \quad (1.4-113)$$

Diese Gleichung ist identisch mit Gl. (1.4-96). Das heißt, dass Gl. (1.4-96) und Gl. (1.4-111) äquivalente Formulierungen der Schrödinger-Gleichung sind. Welche Formulierung wir verwenden werden, hängt von dem speziell betrachteten Fall ab. Oft wird zur Vereinfachung

$$\frac{h}{2\pi} \equiv \hbar \quad (1.4-114)$$

eingeführt. Wir wollen diesem Brauch folgen und schreiben im Folgenden für

die Schrödinger-Gleichung

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1.4-115)$$

Wenden wir sie in der Form

$$E \cdot \psi = \hat{H}\psi \quad (1.4-111)$$

an, dann beachten wir die Substitution

$$p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.4-116)$$

Um in den späteren Abschnitten den Kontext nicht durch mathematische Erörterungen zerreißen zu müssen, wollen wir noch einige häufig wiederkehrende Fragen erörtern, spezielle Probleme sind im Mathematischen Anhang behandelt.

Wir werden feststellen, dass die Wellenfunktionen nur bis auf einen konstanten Faktor bestimmt sind. Nun soll aber, wie wir im vorangegangenen Abschnitt gesehen haben, $|\psi|^2$ ein Maß für die Wahrscheinlichkeit sein, das Teilchen anzutreffen. Dann muss die Gesamtwahrscheinlichkeit, d. h. das Integral über $|\psi|^2$ über den gesamten Raum τ genommen, gleich eins sein. Das besagt, dass, selbst wenn man den Ort des Teilchens nicht genau angeben kann, sich das Teilchen irgendwo im Universum aufhalten muss:

Wir nennen

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (1.4-117)$$

das *Normierungsintegral*.

Wir müssen also den konstanten Faktor so bestimmen, dass Gl. (1.4-117) erfüllt ist. Ist dies der Fall, so nennen wir die Wellenfunktion *normiert*. Führen wir nun eine Dimensionsbetrachtung durch, so erkennen wir aus Gl. (1.4-117):

$|\psi|^2$ ist eine *Wahrscheinlichkeitsdichte* (Wahrscheinlichkeit pro Volumen).

In vielen Fällen wird die Wellenfunktion nicht reell, sondern komplex sein. Die uns besonders interessierende Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ ist dann durch das Produkt aus der Wellenfunktion ψ und der dazu konjugiert komplexen Funktion ψ^* gegeben:

$$\psi \cdot \psi^* = |\psi|^2 \quad (1.4-118)$$

Damit Gl. (1.4-117) erfüllt werden und $|\psi|^2$ eine physikalische Bedeutung haben kann, muss die Wellenfunktion drei Bedingungen erfüllen:

1. ψ muss stetig sein und eine stetige erste Ableitung besitzen. In der ψ -Funktion dürfen also keine Sprünge oder Knicke auftreten.
2. ψ muss eine eindeutige Funktion sein. Zu einem Satz der unabhängigen Variablen darf es also nur einen ψ -Wert geben.

3. ψ muss überall endlich sein und gegen null streben, wenn die Ortskoordinaten unendlich werden.

Wir werden häufiger vor die Aufgabe gestellt werden, etwas über eine Eigenschaft eines Systems oder Teilchen auszusagen, die sich nicht wie die Energie unmittelbar aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt. Beispiele dafür sind die potentielle Energie V oder der Impuls p . Wir wollen zunächst die potentielle Energie betrachten, von der wir wissen, dass sie eine Funktion der Ortskoordinaten ist. Der Einfachheit halber wählen wir den eindimensionalen Fall, die Wellenfunktion ist also nur abhängig von der Koordinate x .

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x)$ ist dann mit Gl. (1.4-118)

$$|\psi(x)|^2 = \psi^*(x)\psi(x) = \rho(x) \quad (1.4-119)$$

wobei vorausgesetzt ist, dass die Wellenfunktion normiert ist.

Dann ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zwischen x und $x + dx$ anzutreffen, $\rho(x) dx$. Wollen wir nun den Mittelwert $\langle V \rangle$ der potentiellen Energie ermitteln, dann müssen wir jeden Wert $V(x)$ mit der Wahrscheinlichkeit multiplizieren, das Teilchen an dieser Stelle anzutreffen, und über alle x -Werte integrieren. Wir nennen diesen Mittelwert

Erwartungswert $\langle V \rangle$

$$\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} V(x)\rho(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)V(x)\psi(x) dx \quad (1.4-120)$$

sofern die Wellenfunktion normiert ist. Andernfalls gilt anstelle von Gl. (1.4-120)

$$\langle V \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)V(x)\psi(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx} \quad (1.4-121)$$

wie es einer üblichen Mittelwertbildung entspricht.

Im Fall der potentiellen Energie liegen die Verhältnisse sehr einfach, weil wir in Gl. (1.4-120) die potentielle Energie nur mit der Wahrscheinlichkeit zu multiplizieren brauchen. Man nennt $V(x)$ deshalb einen *multiplikativen Operator*. Ohne nähere Begründung wollen wir hier festhalten, dass Gl. (1.4-120) bzw.

Gl. (1.4-121) auch anwendbar sind, wenn wir den Erwartungswert einer physikalischen Größe A berechnen wollen, deren Operator \hat{A} , etwa wie beim Impuls

$$\hat{p}(x) = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (1.4-109)$$

nicht multiplikativ ist. Wir müssen nur auf eines achten:

Wir müssen den Operator \hat{A} zunächst auf ψ anwenden, bevor wir mit ψ^* multiplizieren und integrieren:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) [\hat{A}\psi(x)] dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx} \quad (1.4-122)$$

Es gibt eine weitere Schreibweise, die sich später, insbesondere bei der Behandlung der Mehrelektronensysteme, bewähren wird.

Man schreibt für eine Wellenfunktion ψ_1

$$\psi_1 = |\psi_1\rangle \quad \text{„ket“} \quad (1.4-123)$$

und für eine konjugiert komplexe Wellenfunktion zur Wellenfunktion ψ_2

$$\psi_2^* = \langle \psi_2 | \quad \text{„bra“} \quad (1.4-124)$$

Die Kombination „bra“ „ket“ ist die Abkürzung für ein Integral:

$$\langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = \int \psi_2^* \psi_1 d\tau \quad (1.4-125)$$

Ersichtlich ist im Falle einer normierten Wellenfunktion ψ_1

$$\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \int \psi_1^* \psi_1 d\tau = 1$$

Für die Wahrscheinlichkeitsdichte, bei der man nur eine Multiplikation ausführt, schreibt man

$$|\psi\rangle\langle\psi| = \rho \quad (1.4-126)$$

Für den Erwartungswert eines Operators \hat{A} gilt

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (1.4-127)$$

bei einer normierten Wellenfunktion ψ

Andernfalls ist

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.4-128)$$

In dem Ausdruck für den Erwartungswert des Operators wirkt der Operator nur nach rechts auf „ket“.

Zum Abschluss der einführenden Betrachtungen über die Quantentheorie wollen wir uns mit einigen einfachen Anwendungen der Schrödinger-Gleichung beschäftigen, die uns die Besonderheiten der quantenmechanischen Ergebnisse vor Augen führen sollen.

Zuvor sollten wir uns jedoch noch an eines erinnern:

Als wir im Abschnitt 1.4.6 den Dualismus Welle-Partikel besprochen haben, haben wir dem Betragsquadrat der Wellenfunktion die Angabe einer Wahrscheinlichkeit zugeschrieben. Von Wahrscheinlichkeit kann man aber nur sprechen, wenn eine große Anzahl von Ereignissen vorliegt. Die Welleneigenschaften ergeben sich also nur bei der momentanen Beobachtung des Verhaltens *vieler* Teilchen oder bei sehr *vielen* Beobachtungen an *einem* Teilchen. Deshalb ist es falsch, *einem* Teilchen eine Welle zuzuschreiben. Dies müssen wir stets bedenken, wenn wir im Folgenden in eigentlich nicht korrekter Weise von der Behandlung *eines* freien Teilchens oder *eines* Teilchens im Kasten oder Potentialtopf sprechen, da die Schrödinger-Gleichung die Masse m und die Energie E eines Teilchens enthält.

1.4.11 Die Behandlung eines freien Teilchens

Als erstes Beispiel behandeln wir ein *freies Teilchen*, d. h. ein solches, das sich in einem potentialfreien Raum ($V = 0$) bewegt. Um das Problem noch weiter zu vereinfachen, wollen wir uns auf den eindimensionalen Fall beschränken. Die Schrödinger-Gleichung (Gl. 1.4-115) lautet für dieses Beispiel

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \cdot \psi = 0 \quad (1.4-129)$$

Zur Vereinfachung setzen wir

$$k = \frac{1}{\hbar} (2mE)^{1/2} \quad (1.4-130)$$

und erhalten

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k^2 \psi = 0 \quad (1.4-131)$$

Zur Lösung machen wir den Lösungsansatz

$$\psi = e^{bx} \quad (1.4-132)$$

substituieren ihn in Gl. (1.4-131)

$$b^2 e^{bx} + k^2 e^{bx} = 0 \quad (1.4-133)$$

und erhalten zur Bestimmung von b

$$b^2 + k^2 = 0 \quad (1.4-134)$$

$$b = \pm ik \quad (1.4-135)$$

Wir finden also zwei Lösungen

$$\psi_1 = e^{ikx} \quad (1.4-136)$$

$$\psi_2 = e^{-ikx} \quad (1.4-137)$$

Die allgemeine Lösung muss zwei Integrationskonstanten enthalten. Wir erhalten sie (vgl. Mathematischer Anhang N) als Summe der mit einer beliebigen Konstanten multiplizierten Teillösung

$$\psi = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx} \quad (1.4-138)$$

Um die physikalische Bedeutung dieses Ausdruckes zu verstehen, betrachten wir zunächst den Fall, dass $B = 0$ ist. Wir fragen nach dem Impuls des Teilchens. Nach Gl. (1.4-109) und Gl. (1.4-122) ist

$$\begin{aligned} \langle p_x \rangle &= \frac{\int \psi^* \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi \right] dx}{\int \psi^* \psi dx} \\ &= \frac{\int A e^{-ikx} \cdot \frac{\hbar}{i} ik \cdot A e^{ikx} dx}{\int A e^{-ikx} A e^{ikx} dx} = \hbar k \quad (1.4-139) \end{aligned}$$

Wir sehen, dass wir ein Teilchen mit positivem Impuls in der x -Richtung haben, d. h. ein Teilchen, das sich in der positiven x -Richtung bewegt. Für den Fall, dass $A = 0$ ist, erhalten wir

$$\langle p_x \rangle = -\hbar k \quad (1.4-140)$$

Das Teilchen bewegt sich in der negativen x -Richtung. k können wir nun wieder durch Gl. (1.4-130) substituieren und finden

$$|\langle p_x \rangle| = \hbar k = (2mE)^{1/2} \quad (1.4-141)$$

Als nächstes fragen wir nach der Wahrscheinlichkeitsdichte, die uns durch Gl. (1.4-119) gegeben ist. Bei der Berechnung beachten wir, dass nach der Euler'schen Gleichung

$$e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx \quad (1.4-142)$$

ist. Somit ist

$$\psi \cdot \psi^* = A^2 (\cos kx + i \sin kx)(\cos kx - i \sin kx) = A^2 \quad (1.4-143)$$

bzw.

$$\psi \cdot \psi^* = B^2 \quad (1.4-144)$$

In beiden betrachteten Fällen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte unabhängig von x . Das bedeutet, dass wir für jeden x -Wert die gleiche Wahrscheinlichkeit haben, das Teilchen anzutreffen; der Ort des Teilchens ist also völlig unbestimmt. Sein Impuls hingegen ist nach Gl. (1.4-140) scharf, ebenso nach der de-Broglie-Beziehung Gl. (1.4-15) die *de-Broglie-Wellenlänge*

$$\lambda = \frac{h}{p_x} = \frac{2\pi}{k} \quad (1.4-145)$$

Demnach ist $\Delta p_x = 0$ und $\Delta x = \infty$, so dass die Heisenberg'sche Unschärferelation nicht verletzt wird.

Eine einfache Betrachtung (Mathematischer Anhang N) ergibt, dass eine Lösung von Gl. (1.4-129) auch durch

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx \quad (1.4-146)$$

mit den frei wählbaren Konstanten A und B gegeben ist. Sowohl die Sinus- als auch die Cosinus-Funktion stellen eine Überlagerung von zwei Teilchenstrahlen gleicher Intensität dar, wie im Mathematischer Anhang N gezeigt ist. Berechnen wir jetzt die Wahrscheinlichkeitsdichte, so finden wir sowohl für die Funktion $A \cdot \sin kx$ ($B = 0$), als auch für die Funktion $B \cdot \cos kx$ ($A = 0$) oder die ψ -Funktion der Gl. (1.4-146) eine sinusförmige Abhängigkeit von der Ortskoordinate. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich durch Interferenz der beiden gegeneinander laufenden de-Broglie-Wellen stehende Wellen ausbilden.

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung (1.4-129) konnte durchgeführt werden ohne jede Beschränkung in der Wahl von k . Das bedeutet, da nach Gl. (1.4-130)

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.4-147)$$

ist, dass die *kinetische Energie* des Teilchens – potentielle Energie wurde ja ausgeschlossen – jeden positiven Wert annehmen kann.

Diese Erkenntnis lässt uns jetzt verstehen, weshalb sich, worauf im Text noch nicht näher eingegangen wurde, an die Seriengrenze der Atomspektren ein Kontinuum anschließt (vgl. Abb. 1.4-17 und Abb. 1.4-18). Solange das Elektron noch dem Atomverband angehört, liegt es nach den geschilderten experimentellen Ergebnissen und den noch zu behandelnden theoretischen Überlegungen (vgl. Abschnitt 3.2) in diskreten Energiezuständen vor. Sobald es aber den Atomverband verlassen hat, befindet es

sich im potentialfreien Raum und kann deshalb jede beliebige Energie annehmen.

1.4.12 Die Behandlung eines Teilchens im eindimensionalen Kasten

Als zweites Beispiel wollen wir den Fall behandeln, dass sich ein Teilchen in einem *potentialfreien Kasten* befindet, sich also nicht mehr frei bewegen kann. Auch hier wollen wir zur Vereinfachung den eindimensionalen Fall annehmen.

Zunächst wenden wir uns der *klassischen Betrachtungsweise* zu. Die Bewegung erfolgt längs der x -Koordinate. An den Koordinatenpunkten $x = 0$ und $x = a$ befinden sich feste Wände. Der Massepunkt bewege sich mit der Geschwindigkeit \vec{v}_0 und dem Impuls $\vec{p}_0 = m \cdot \vec{v}_0$ nach rechts. Bei $x = a$ wird er elastisch reflektiert, seine Geschwindigkeit ist daraufhin $-\vec{v}_0$ sein Impuls $-\vec{p}_0$. Bei $x = 0$ erfolgt wieder elastische Reflexion. So fliegt das Teilchen in dem Kasten ständig hin und her. Abbildung 1.4-19 veranschaulicht die Verhältnisse im p, x -Diagramm.

Die Rechteckskurve wird im Uhrzeigersinn durchlaufen. Die senkrechten Teile geben die Geschwindigkeits- und Impulsumkehr bei der Reflexion wieder. Die Bewegung des Teilchens zwischen den Wänden erfolgt kräftefrei, denn der Kasten sollte potentialfrei sein. Die Gesamtenergie ist deshalb gleich der kinetischen Energie.

$$E = \frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{1}{2m} p_0^2 \quad (1.4-148)$$

Wenden wir uns nun der *wellenmechanischen Betrachtungsweise* zu. Auch hier nehmen wir an, dass innerhalb des Kastens ($0 \leq x \leq a$) auf den Massepunkt kein Potentialfeld einwirkt ($V = 0$). Die Wände bei $x = 0$ und $x = a$ erzeugen wir dadurch (vgl. Abb. 1.4-20), dass wir an diesen Stellen das Potential diskontinuierlich auf einen Wert von $V_0 = \infty$ ansteigen lassen. Wir unterscheiden demnach folgende Gebiete

I	$x \leq 0$	mit $V = \infty$
II	$0 \leq x \leq a$	mit $V = 0$
III	$a \leq x$	mit $V = \infty$

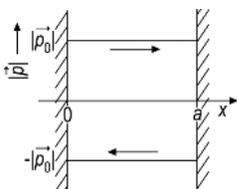


Abb. 1.4-19 Bewegung eines Teilchens im linearen Kasten, klassische Betrachtungsweise.

In den Gebieten I und III lautet die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - \infty) \psi = 0 \quad (1.4-149)$$

Diese Gleichung kann nur durch

$$\psi = 0 \quad (1.4-150)$$

erfüllt werden. Dann ist auch $|\psi|^2 = 0$, das Teilchen existiert in diesen Gebieten nicht.

Im Gebiet II lautet die Schrödinger-Gleichung wie im Fall des freien Teilchens in Abschnitt 1.4.11

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (1.4-129)$$

Wir führen wieder ein

$$k = \frac{1}{\hbar} (2mE)^{1/2} \quad (1.4-130)$$

und erhalten als allgemeine Lösung

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx \quad (1.4-146)$$

Ein wesentlicher Unterschied gegenüber der Behandlung des freien Teilchens ergibt sich aus der Forderung, dass ψ eine kontinuierliche Funktion sein muss. Wegen Gl. (1.4-150) muss nämlich für die Schrödinger-Gleichung des Gebietes II ebenfalls gelten

$$\psi(0) = 0 \quad (1.4-151)$$

$$\psi(a) = 0 \quad (1.4-152)$$

Gleichung (1.4-146) und Gl. (1.4-151) lassen sich nur in Einklang bringen, wenn gilt

$$B = 0 \quad (1.4-153)$$

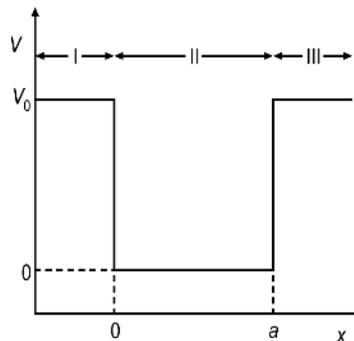


Abb. 1.4-20 Potentialtopfmodell.

Gleichung (1.4-152) fordert, dass

$$\psi(a) = A \cdot \sin(k \cdot a) = 0 \quad (1.4-154)$$

was nur möglich ist, wenn

$$k \cdot a = n \cdot \pi \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.4-155)$$

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.4-156)$$

Im Gegensatz zur Behandlung des freien Teilchens sind jetzt nicht mehr alle k -Werte zugelassen. Die *Randbedingungen* Gl. (1.4-151) und Gl. (1.4-152) haben dazu geführt, dass nur noch solche k -Werte erlaubt sind, die Gl. (1.4-156) erfüllen. Damit werden die erlaubten Lösungen der Schrödinger-Gleichung (1.4-129)

$$\psi_n = A \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.4-157)$$

und die zugehörigen sog. *Eigenwerte der Energie* nach Gl. (1.4-130)

$$E_n = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} n^2 \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.4-158)$$

Es bleibt uns noch die Aufgabe, die Wellenfunktion Gl. (1.4-157) auf 1 zu normieren. Es muss nach Gl. (1.4-117)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx = A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx = 1 \quad (1.4-159)$$

sein.

Wir substituieren

$$u = \frac{n\pi}{a}x \quad (1.4-160)$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) dx &= \frac{a}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2 u du \\ &= \frac{a}{\pi} \int_0^{\pi} \sin^2 u du = \frac{a}{\pi} \cdot \frac{\pi}{2} = \frac{a}{2} \end{aligned} \quad (1.4-161)$$

(bzgl. des letzten Schritts s. Mathematischer Anhang I).

Daraus folgt mit Gl. (1.4-159)

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (1.4-162)$$

wobei wir allerdings berücksichtigen müssen, dass für $n = 0$ die Wellenfunktion nicht normierbar und damit physikalisch unsinnig ist.

Wir können also zusammenfassen: Für das Teilchen im eindimensionalen Kasten ergeben sich

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4-163)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8ma^2} \cdot n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4-164)$$

Während nach Gl. (1.4-148) das Teilchen in der klassischen Betrachtungsweise jeden beliebigen Energiewert annehmen konnte, sind nach der quantenmechanischen Berechnung nur diskrete, von der Quantenzahl n abhängige Energiezustände erlaubt. Es sei bereits hier bemerkt, dass die Energiezustände auch von der Länge a des Kastens abhängen.

Abbildung 1.4-21 zeigt die erlaubten Energieniveaus, Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichten in Abhängigkeit von der Quantenzahl n . Aus ihr entnehmen wir einen weiteren Unterschied zum klassischen Ergebnis: Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens ist ortsabhängig und hängt von der Quantenzahl ab. Des Weiteren erkennen wir, dass die Anzahl der Knoten, d. h. der Nullstellen der Wellenfunktion, gleich $n - 1$ ist. (Die Nullstellen am Rand werden nicht berücksichtigt.)

Bei unserer Betrachtung haben wir uns jetzt völlig auf die Wellenfunktion im Kasten, d. h. im Gebiet II der Abb. 1.4-20, konzentriert. In den Gebieten I und III, d. h. bei $x \leq 0$ bzw. $x \geq a$, ist nach Gl. (1.4-150) $\psi = 0$. Die Wellenfunktionen setzen sich

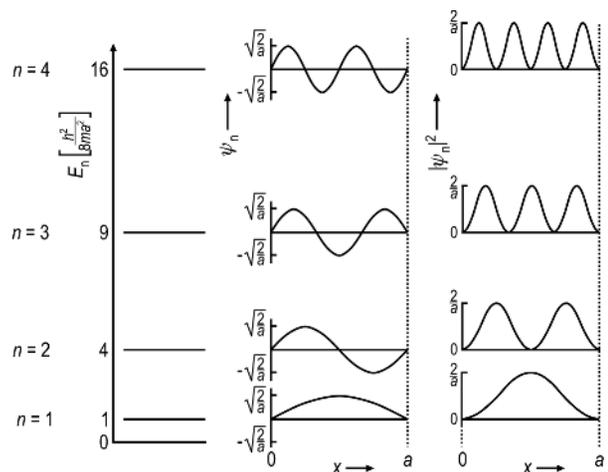


Abb. 1.4-21 Erlaubte Energieniveaus, Wellenfunktion ψ und die Wahrscheinlichkeitsdichten $|\psi|^2$ für ein Teilchen im linearen Kasten.

also in Abb. 1.4-21 nach rechts und links als waagerechte Geraden mit dem Ordinatenwert null fort. Das bedeutet aber, dass ψ bei $x = 0$ und bei $x = a$ zwar kontinuierlich ist, aber einen Knick aufweist, was ein Verstoß gegen Punkt 1 der Forderungen ist, die wir an das Verhalten von Wellenfunktionen gestellt haben. Die Diskrepanz ist darin begründet, dass wir ein unendlich hohes Potential als Wand für den Kasten angenommen haben. Das ist jedoch ein nicht realisierbarer Grenzwert. Sowie wir das unendlich hohe Potential durch ein extrem hohes ersetzen, tritt, wie wir in Abschnitt 1.4.14 sehen werden, dieses Problem nicht mehr auf.

1.4.13 Die Behandlung eines Teilchens im dreidimensionalen Kasten

Wir wollen das in Abschnitt 1.4.12 besprochene Problem jetzt erweitern auf den dreidimensionalen Fall, um hierbei den Separationsansatz zur Lösung der Schrödinger-Gleichung und den Begriff der Entartung kennenzulernen.

Der Kasten habe die Längen a , b und c in der x -, y - bzw. z -Richtung. Die Wände sind wieder durch ein auf den Wert ∞ springendes Potential gegeben. Letzteres hängt jetzt von x , y und z ab, und es gilt

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq a; 0 \leq y \leq b; 0 \leq z \leq c \\ \infty & \text{für alle übrigen Werte von } x, y \text{ und } z. \end{cases} \quad (1.4-165)$$

Innerhalb des Kastens lautet die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot E \cdot \psi = 0 \quad (1.4-166)$$

Die Randbedingungen sind

$$\psi(0, y, z) = \psi(x, 0, z) = \psi(x, y, 0) = 0 \quad (1.4-167)$$

und

$$\psi(a, y, z) = \psi(x, b, z) = \psi(x, y, c) = 0 \quad (1.4-168)$$

Wir müssen nun versuchen, die eine, von drei Variablen abhängige Differentialgleichung (1.4-166) in drei, jeweils nur von einer Variablen abhängige Gleichungen zu trennen. Das gelingt uns mithilfe eines

Separationsansatzes

$$\psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) \quad (1.4-169)$$

Substituieren wir diesen Ansatz in Gl. (1.4-166), so erhalten wir

$$Y(y)Z(z) \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + X(x)Z(z) \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + X(x)Y(y) \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = \frac{-2m}{\hbar^2} E \cdot X(x)Y(y)Z(z) \quad (1.4-170)$$

oder

$$\frac{1}{X(x)} \frac{d^2 X(x)}{dx^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{d^2 Z(z)}{dz^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E \quad (1.4-171)$$

Der erste Summand auf der linken Seite ist nur von x , der zweite nur von y und der dritte nur von z abhängig. Da die Summe eine Konstante ist, muss jeder einzelne Summand eine Konstante sein. Wir nennen sie $-k_x^2$, $-k_y^2$ und $-k_z^2$ und erhalten nach geringfügiger Umstellung

$$\frac{d^2 X(x)}{dx^2} + k_x^2 X(x) = 0 \quad (1.4-172)$$

$$\frac{d^2 Y(y)}{dy^2} + k_y^2 Y(y) = 0 \quad (1.4-173)$$

$$\frac{d^2 Z(z)}{dz^2} + k_z^2 Z(z) = 0 \quad (1.4-174)$$

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad (1.4-175)$$

Jede der Gl. (1.4-172) bis (1.4-174) entspricht Gl. (1.4-131), so dass wir wie in Abschnitt 1.4.11 und Abschnitt 1.4.12 die Lösungen

$$X(x) = A_x \sin k_x x + B_x \cos k_x x \quad (1.4-176)$$

$$Y(y) = A_y \sin k_y y + B_y \cos k_y y \quad (1.4-177)$$

$$Z(z) = A_z \sin k_z z + B_z \cos k_z z \quad (1.4-178)$$

erhalten. Da die Randbedingungen den Gl. (1.4-151) bzw. (1.4-152) analog sind, ergibt sich wie in Gl. (1.4-156)

$$k_x = \frac{n_x \pi}{a} \quad n_x = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4-179)$$

$$k_y = \frac{n_y \pi}{b} \quad n_y = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4-180)$$

$$k_z = \frac{n_z \pi}{c} \quad n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4-181)$$

Damit ist die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung (1.4-166) für ein Teilchen im quaderförmigen Kasten mit den Längen a , b und c

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = A \sin \frac{n_x \pi}{a} x \cdot \sin \frac{n_y \pi}{b} y \cdot \sin \frac{n_z \pi}{c} z \quad (1.4-182)$$

Die Lösung lässt wieder nur bestimmte Eigenwerte der Energie zu. Sie folgen aus den Gl. (1.4-175) und (1.4-179) bis (1.4-181) zu

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (1.4-183)$$

Für den speziellen Fall, dass sich das Teilchen in einem würfelförmigen Kasten befindet, d. h. dass

$$a = b = c, \quad (1.4-184)$$

geht Gl. (1.4-183) über in

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (1.4-185)$$

Wir sehen, dass die Energie jetzt außer von der Kantenlänge des Würfels nur noch von der Summe der Quadrate der Quantenzahlen abhängt. Damit können verschiedene Eigenfunktionen

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = A \sin \frac{n_x \pi}{a} x \cdot \sin \frac{n_y \pi}{a} y \cdot \sin \frac{n_z \pi}{a} z \quad (1.4-186)$$

den gleichen Eigenwert der Energie annehmen, beispielsweise die drei verschiedenen Eigenfunktionen mit

$$n_x = 1; \quad n_y = 1; \quad n_z = 2$$

$$n_x = 1; \quad n_y = 2; \quad n_z = 1$$

$$n_x = 2; \quad n_y = 1; \quad n_z = 1.$$

Gibt es zu mehreren linear unabhängigen Eigenfunktionen nur einen Eigenwert der Energie, so spricht man von *Entartung*.

In Abb. 1.4-22 sind für ein Teilchen im dreidimensionalen Kasten für die Fälle $a = b = c$ (Würfel) und $a, b = \frac{a}{2}, c = \frac{a}{3}$ (Quader) die erlaubten Energiezustände, die Quantenzustände und der Entartungsgrad für niedrige Quantenzustände wiedergegeben.

Wir erkennen, dass die Entartung nicht auf das Teilchen im Würfel beschränkt ist.

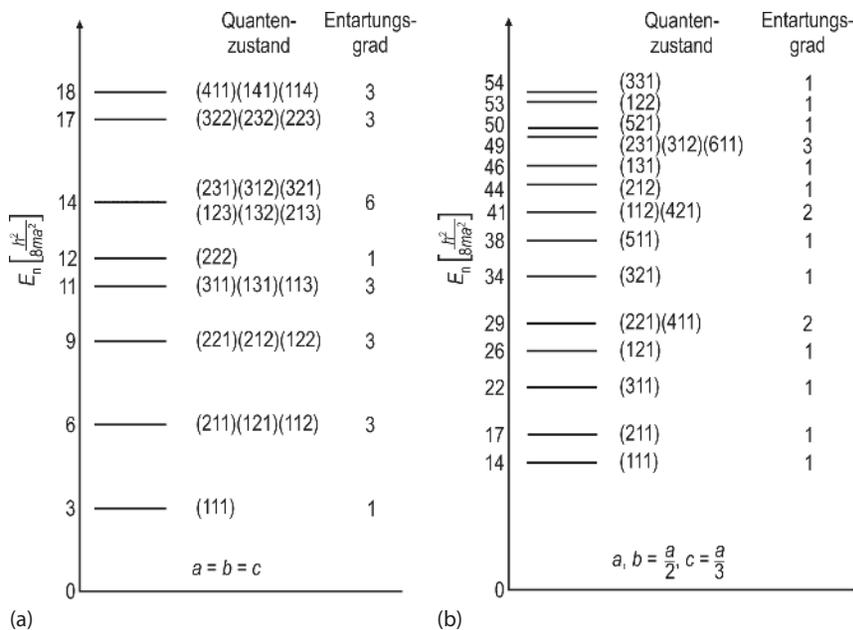


Abb. 1.4-22 Energiezustände, Quantenzustände und Entartungsgrad für ein Teilchen (a) im Würfel mit der Kantenlänge a und (b) im Quader mit den Kantenlängen $a, \frac{a}{2}$ und $\frac{a}{3}$.

In den Abschnitten 1.4.12 und 1.4.13 haben wir erkannt, dass ein Teilchen im Kasten bei Zugrundelegen der klassischen Physik beliebige Energien annehmen kann, dass also ein Kontinuum der Energie vorliegt, während sich bei wellenmechanischer Betrachtung diskrete Energiezustände ergeben. Wir sollten uns deshalb noch die Frage stellen, ob es zwischen beiden Ergebnissen eine Verbindung gibt. Das ist in der Tat der Fall: Setzen wir in Gl. (1.4-164) oder (1.4-185) für die Masse m und für die Kantenlängen a , b und c nicht atomare Größen, sondern die in der klassischen Physik üblichen (in der Größenordnung von kg und m) ein, so erkennen wir, dass die für niedrige Quantenzahlen berechneten Energien unendlich klein werden, damit aber auch die Abstände zwischen den diskreten Energiezuständen. Das besagt aber, dass wir den Übergang zum Energiekontinuum vollzogen haben. Dieses sog. *Korrespondenzprinzip* werden wir noch häufiger ansprechen.

Auf die Ergebnisse dieses Abschnitts werden wir insbesondere im Kapitel 4 zurückgreifen.

1.4.14 Die Behandlung eines Teilchens im Potentialtopf

In den beiden vorangegangenen Abschnitten haben wir uns mit einem Teilchen beschäftigt, das sich in einem Gebiet befand, das durch unendlich hohe Potentialwände eingeschlossen war. Klassisch würde das bedeuten, dass es durch die Zufuhr keiner auch noch so hohen Energie diesen Kasten verlassen könnte. Wir wollen nun untersuchen, wie sich die Verhältnisse ändern, wenn wir die Höhe der Potentialwände senken. Wir haben diesen Fall, das sog. Potentialtopfmodell, bereits in Abb. 1.4-20 angedeutet, indem wir außerhalb des Kastens die Potentialwände nur bis zu einer endlichen Höhe V_0 haben ansteigen lassen. Wir betrachten der Einfachheit halber den eindimensionalen Fall. Innerhalb des Kastens ($0 \leq x \leq a$) wirke auf den Massepunkt kein Potentialfeld ($V = 0$). Außerhalb des Kastens sei das Potential konstant V_0 . Wir unterscheiden folgende Gebiete:

I	$x \leq 0$	mit $V = V_0$
II	$0 \leq x \leq a$	mit $V = 0$
III	$a \leq x$	mit $V = V_0$.

Des Weiteren müssen wir zwei Fälle getrennt betrachten.

1. $E < V_0$. In klassischer Betrachtungsweise würde das bedeuten, dass die Energie des Teilchens nicht

ausreicht, den Topf zu verlassen. Wir haben den Fall des *gebundenen Teilchens*.

2. $E > V_0$. In klassischer Betrachtungsweise würde das bedeuten, dass die Energie des Teilchens ausreicht, den Topf zu verlassen. Wir haben den Fall des *freien Teilchens*, das sich allerdings, sofern wir die Gebiete I und III berücksichtigen, im Gegensatz zu dem in Abschnitt 1.4.11 besprochenen freien Teilchen, in einem nicht potentialfreien Gebiet aufhält.

Die Schrödinger-Gleichung lautet für die Gebiete I und III

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \psi = 0 \quad (1.4-187)$$

und für das Gebiet II

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (1.4-188)$$

Wir erkennen, dass die Schrödinger-Gleichung im Gebiet II wieder der im Abschnitt 1.4.11 für das freie Teilchen behandelten entspricht.

Betrachten wir jedoch zunächst die Schrödinger-Gleichung für die Gebiete I und III. Wir führen zur Vereinfachung ein

$$k_1 = \frac{1}{\hbar} [2m(V_0 - E)]^{1/2} \quad (1.4-189)$$

so dass Gl. (1.4-187) lautet

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} - k_1^2 \psi = 0 \quad (1.4-190)$$

Haben wir es mit einem *gebundenen Teilchen* zu tun, d. h. ist $E < V_0$, so ist nach Gl. (1.4-189) k_1^2 eine positive Größe, k_1 also immer reell. Zur Lösung von Gl. (1.4-190) machen wir wieder den Ansatz

$$\psi = e^{bx} \quad (1.4-191)$$

und erhalten nach Substitution von Gl. (1.4-191) in Gl. (1.4-190)

$$b = \pm k_1 \quad (1.4-192)$$

Damit ist die allgemeine Lösung von Gl. (1.4-190)

$$\psi = A \cdot e^{k_1 x} + B \cdot e^{-k_1 x} \quad (1.4-193)$$

wobei die Integrationskonstanten A und B frei wählbar sind.

Im Gebiet I ist x negativ. Deshalb wird der 2. Summand in Gl. (1.4-193) unendlich, wenn $x \rightarrow -\infty$ Da

aber ψ überall endlich sein muss, muss B im Gebiet I null sein. Im Gebiet III ergibt sich das gleiche für A . Wir erhalten also

$$\psi_I = A \cdot e^{k_1 x} \quad (1.4-194)$$

$$\psi_{III} = B \cdot e^{-k_1 x} \quad (1.4-195)$$

wofür wir aus später ersichtlichen Gründen mit

$$B = B' e^{k_1 a} \quad (1.4-196)$$

$$\psi_{III} = B' e^{-k_1(x-a)} \quad (1.4-197)$$

schreiben.

Die Lösung für das Gebiet II haben wir bereits in Abschnitt 1.4.11 gefunden (Gl. 1.4-138). Dieser Lösung äquivalent ist (vgl. Mathematischer Anhang N) der Ausdruck

$$\psi_{II} = C \sin(k_2 x + \delta) \quad (1.4-198)$$

in dem k zur Unterscheidung von k_1 den Index 2 erhalten hat, und der die zunächst noch frei wählbaren Integrationskonstanten C und δ enthält.

Die Konstanten A , B , C und δ sind jedoch nicht unabhängig voneinander, wenn wir die Gebiete I, II und III gemeinsam betrachten, denn wir haben gesehen, dass die Wellenfunktionen und ihre Ableitungen überall stetig sein müssen. Das besagt, dass für $x = 0$

$$\psi_I = \psi_{II} \quad (1.4-199)$$

$$\frac{d\psi_I}{dx} = \frac{d\psi_{II}}{dx} \quad (1.4-200)$$

und für $x = a$

$$\psi_{II} = \psi_{III} \quad (1.4-201)$$

$$\frac{d\psi_{II}}{dx} = \frac{d\psi_{III}}{dx} \quad (1.4-202)$$

sein muss. Setzen wir in die Gl. (1.4-199) bis Gl. (1.4-202) die Ausdrücke für ψ_I , ψ_{II} bzw. ψ_{III} ein, so erhalten wir

$$A \cdot e^{k_1 \cdot 0} = C \sin(k_2 \cdot 0 + \delta) \quad (1.4-203)$$

$$A = C \sin \delta \quad (1.4-204)$$

und

$$k_1 A \cdot e^{k_1 \cdot 0} = k_2 C \cos(k_2 \cdot 0 + \delta) \quad (1.4-205)$$

$$k_1 A = k_2 C \cos \delta \quad (1.4-206)$$

und

$$B' e^{-k_1(a-a)} = C \sin(k_2 a + \delta) \quad (1.4-207)$$

$$B' = C \sin(k_2 a + \delta) \quad (1.4-208)$$

und

$$-k_1 B' e^{-k_1(a-a)} = k_2 C \cos(k_2 a + \delta) \quad (1.4-209)$$

$$-k_1 B' = k_2 C \cos(k_2 a + \delta) \quad (1.4-210)$$

Aus Gl. (1.4-204) und Gl. (1.4-206) folgt unter Berücksichtigung von Gl. (1.4-130) und Gl. (1.4-189)

$$\tan \delta = \frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{E}{V_0 - E} \right)^{1/2} \quad (1.4-211)$$

Aus Gl. (1.4-204) erhalten wir mithilfe der Beziehungen zwischen den trigonometrischen Funktionen und Gl. (1.4-211)

$$\begin{aligned} \frac{A}{C} = \sin \delta &= \frac{\tan \delta}{(1 + \tan^2 \delta)^{1/2}} \\ &= \frac{\left(\frac{E}{V_0 - E} \right)^{1/2}}{\left(1 + \frac{E}{V_0 - E} \right)^{1/2}} = \left(\frac{E}{V_0} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (1.4-212)$$

Die Division von Gl. (1.4-208) durch Gl. (1.4-210) liefert uns

$$-\frac{k_2}{k_1} = \tan(k_2 a + \delta) \quad (1.4-213)$$

die Kombination dieses Ausdrucks mit Gl. (1.4-211) schließlich

$$-\tan \delta = \tan(k_2 a + \delta) = \frac{\tan k_2 a + \tan \delta}{1 - \tan k_2 a \cdot \tan \delta} \quad (1.4-214)$$

was wir auflösen können nach

$$\tan k_2 a = \frac{2 \tan \delta}{\tan^2 \delta - 1} \quad (1.4-215)$$

Setzen wir hier nun schließlich noch die Gl. (1.4-130) und Gl. (1.4-211) ein, so erhalten wir

$$\tan \left(\frac{2mEa^2}{\hbar^2} \right)^{1/2} = 2 \frac{[E(V_0 - E)]^{1/2}}{2E - V_0} \quad (1.4-216)$$

Von den in dieser Gleichung enthaltenen Größen sind m , a und V_0 durch das vorliegende Problem festgelegt. Damit stellt Gl. (1.4-216) eine Bestimmungsgleichung für E dar. Messen wir die Energien E und V_0 als Vielfache von $\frac{\hbar^2}{2ma^2}$, so vereinfacht sich Gl. (1.4-216) zu

$$\tan E^{1/2} = 2 \frac{\left[\frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) \right]^{1/2}}{2 \frac{E}{V_0} - 1} \quad (1.4-217)$$

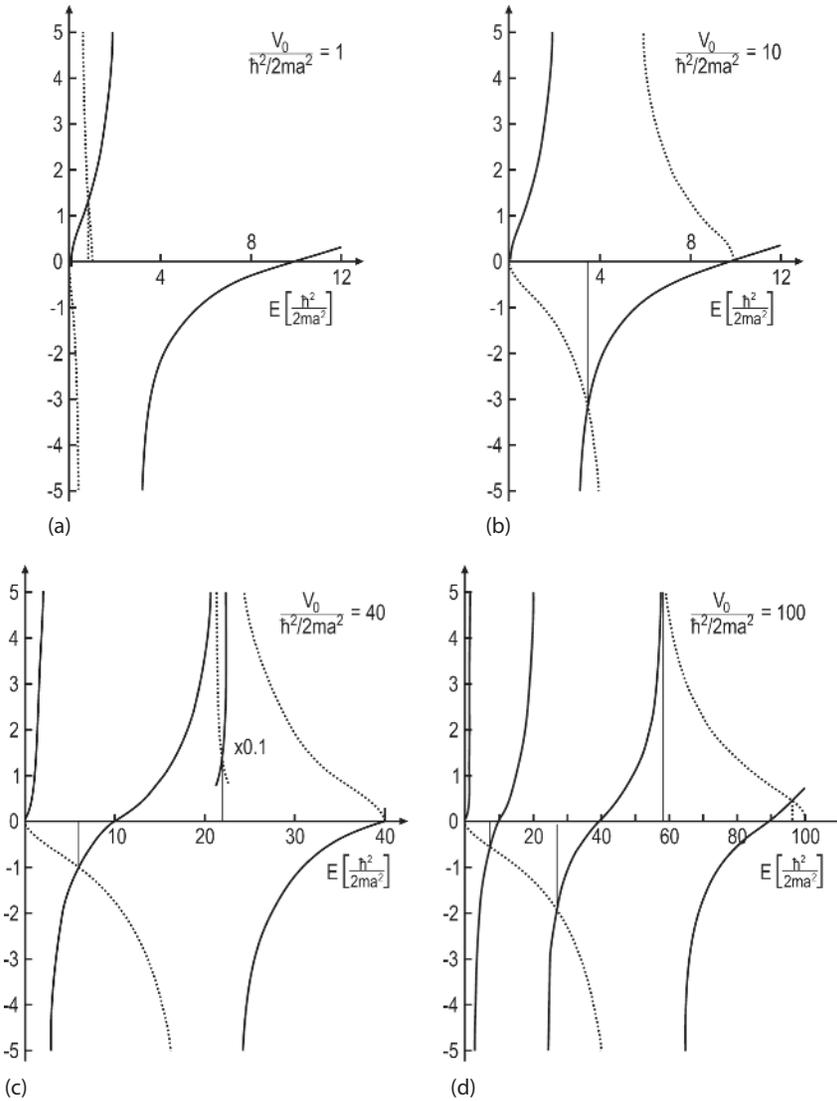


Abb. 1.4-23 Lösung der Gl. (1.4-217). Die Abszissenwerte der Schnittpunkte sind durch lange, senkrechte Striche auf den jeweiligen Abszissen markiert. Aus ihnen ergeben sich die Eigenwerte der Energie für die vier vorgegebenen Werte von V_0 .

Die Lösung erfolgt graphisch, indem wir sowohl die linke Seite als auch die rechte Seite für bestimmte feste Werte von V_0 gegen E auftragen. Die Schnittpunkte der Kurven geben uns die Lösungen. Für $\frac{V_0}{\hbar^2/2ma^2}$ gleich 1, 10, 40 und 100 ist das in Abb. 1.4-23a bis d durchgeführt.

Bei der Betrachtung der Lösungen machen wir einige bemerkenswerte Beobachtungen. Zunächst stellen wir wieder fest, dass nicht jeder beliebige Energiewert zugelassen ist, sondern dass es bestimmte Eigenwerte der Energie gibt. Zweitens finden wir, dass die Anzahl der Lösungen mit steigendem Verhältnis $V_0/(\hbar^2/2ma^2)$, d. h. mit zunehmender Tiefe V_0 und zunehmender Breite a des Potentialtopfes, wächst.

Drittens beobachten wir, dass sich die Eigenwerte für E mit wachsendem V_0 erhöhen. So wächst der erste Eigenwert von 0.8 über 3.4 und 5.8 auf 7.3 $\hbar^2/2ma^2$, wenn V_0 von 1 über 10 und 40 auf 100 $\hbar^2/2ma^2$ steigt. Wird V_0 sehr groß gegenüber E , so strebt die rechte Seite von Gl. (1.4-217) bzw. Gl. (1.4-216) gegen null. Es gilt dann

$$\tan\left(\frac{2mEa^2}{\hbar^2}\right)^{1/2} = 0 \tag{1.4-218}$$

Das ist dann der Fall, wenn

$$\left(\frac{2mEa^2}{\hbar^2}\right)^{1/2} = n \cdot \pi \quad n = 1, 2, 3, \dots \tag{1.4-219}$$

oder

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4-220)$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis für ein Teilchen im linearen Kasten.

Eine genaue Betrachtung zeigt, dass der Einsatzzpunkt für das Auftreten eines weiteren erlaubten Energiezustandes gegeben ist durch

$$V_0 = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.4-221)$$

Das besagt, dass für $0 < \frac{V_0}{\hbar^2/2ma^2} < \pi^2$ nur ein Energiezustand erlaubt ist, für $\pi^2 < \frac{V_0}{\hbar^2/2ma^2} < 4\pi^2$ deren zwei und so fort.

In Abb. 1.4-24 sind die erlaubten Zustände in einem V_0 - E -Diagramm als fette Linien eingetragen.

Wir müssen uns nun noch dem zweiten Fall zuwenden, bei dem $E > V_0$ ist, dem Fall des *freien Teilchens*. Unter dieser Bedingung wäre nach Gl. (1.4-189) k_1^2 eine negative Größe, k_1 also imaginär. Wir setzen deshalb

$$k_3 = \frac{1}{\hbar} [2m(E - V_0)]^{1/2} \quad (1.4-222)$$

Dann ist k_3 reell, die Schrödinger-Gleichung (1.4-187) geht über in

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + k_3^2 \psi = 0 \quad (1.4-223)$$

Diese Gleichung entspricht der für das Gebiet II gültigen. Damit ergibt sich auch für die Gebiete I und III eine Lösung, die als Summe eines sin- und eines cos-Gliedes geschrieben werden kann. Wir erhalten so die drei Wellenfunktionen

$$\psi_I = A \sin k_3 x + B \cos k_3 x \quad (1.4-224)$$

$$\psi_{II} = C \sin k_2 x + D \cos k_2 x \quad (1.4-225)$$

$$\psi_{III} = F \sin k_3 x + G \cos k_3 x \quad (1.4-226)$$

Im Gegensatz zum Fall des gebundenen Teilchens, bei dem wir zur Erfüllung der Randbedingungen $\psi = 0$ für $x \rightarrow \pm\infty$ zwei Konstanten festlegen mussten [vgl. Gl. (1.4-194) und Gl. (1.4-195)], sind hier zunächst alle sechs Konstanten frei wählbar, weil beim freien Teilchen für $x \rightarrow \pm\infty$ keine Änderung der Amplitude eintritt. Zur Erfüllung der Kontinuitätsbedingungen Gl. (1.4-199) bis Gl. (1.4-202) haben wir deshalb

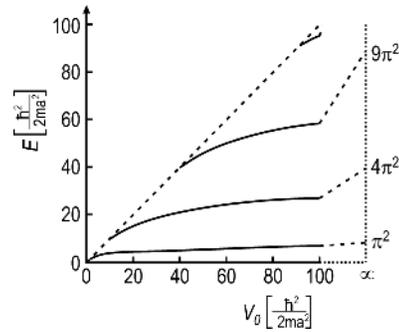


Abb. 1.4-24 Energiezustände eines Teilchens in einem Potentialtopf der Tiefe V_0 .

zwei Konstanten mehr zur Verfügung als beim gebundenen Teilchen, so dass es nicht mehr notwendig ist, die Energie zu quanteln. Das bedeutet, dass das Teilchen für $E > V_0$ jeden beliebigen Energiewert annehmen kann. In Abb. 1.4-24 finden wir deshalb oberhalb der Diagonalen $E = V_0$ ein Energiekontinuum. Auch an dieser Stelle sei wieder auf die Beobachtung des Kontinuums bei den Atomspektren (Abb. 1.4-17 und 1.4-18) hingewiesen, das dann auftritt, wenn das Elektron eine so hohe Energie besitzt, dass es aus dem gebundenen Zustand in den freien Zustand übergeht.

Wir haben uns bis jetzt vornehmlich mit den Energiezuständen beim Potentialtopfmodell beschäftigt. Zum Abschluss müssen wir uns noch mit den Wellenfunktionen selbst befassen. Betrachten wir zunächst wieder den Fall des *gebundenen Teilchens* ($E < V_0$).

Befindet sich ein Teilchen im Potentialtopf, d. h. im Gebiet II, so muss nach Gl. (1.4-198) $C \neq 0$ sein. Dann muss nach Gl. (1.4-204) aber auch $A \neq 0$ sein, denn $\sin \delta$ kann wegen Gl. (1.4-211) nicht gleich null sein. Ist aber $A \neq 0$, so ist ψ_I für endliche Werte von x ungleich null, also auch $|\psi_I|^2 \neq 0$. Das heißt aber, dass es eine gewisse Wahrscheinlichkeit geben muss, das Teilchen im Gebiet I anzutreffen. Gleiches gilt für das Gebiet III. Die quantenmechanische Berechnung lehrt uns also, dass sich das Teilchen in Gebieten aufhalten kann, in denen die Gesamtenergie E kleiner ist als die potentielle Energie V , in denen die kinetische Energie T also negativ sein muss. Die Abb. 1.4-25 entspricht Abb. 1.4-21 und zeigt schematisch die Wellenfunktion ψ und die Wahrscheinlichkeitsdichte im Potentialtopf endlicher Tiefe für $E < V_0$.

Wir wenden uns nun noch einmal den Wellenfunktionen für das *freie Teilchen* zu ($E > V_0$) und betrachten die Gebiete II und III. Die Lösungen für die Schrödinger-Gleichung schreiben wir nicht in der Form der Gl. (1.4-227) und (1.4-228), sondern (vgl. Mathematischer Anhang N) in der gleichwertigen Form

$$\psi_{II} = C' \cdot e^{ik_2 x} + D' \cdot e^{-ik_2 x} \quad (1.4-227)$$

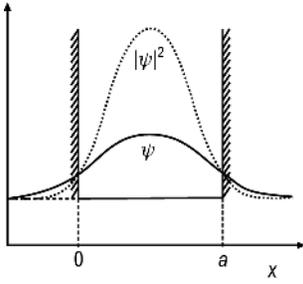


Abb. 1.4-25 Wellenfunktion ψ und Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi|^2$ für ein Teilchen im Potentialtopf endlicher Tiefe für $E < V_0$.

$$\psi_{III} = F' \cdot e^{ik_3x} + G' \cdot e^{-ik_3x} \quad (1.4-228)$$

Wir wollen annehmen, dass sich im Gebiet III nur Teilchen befinden, die sich von links nach rechts bewegen. Dann muss [vgl. Abschnitt 1.4.11, Gl. (1.4-138) und Gl. (1.4-139)] $G' = 0$ sein. Gl. (1.4-228) geht also über in

$$\psi_{III} = F' \cdot e^{ik_3x} \quad (1.4-229)$$

Die Kontinuitätsbedingungen Gl. (1.4-201) und Gl. (1.4-202) lauten dann

$$C' \cdot e^{ik_2a} + D' \cdot e^{-ik_2a} = F' \cdot e^{ik_3a} \quad (1.4-230)$$

$$ik_2 C' \cdot e^{ik_2a} - ik_2 D' \cdot e^{-ik_2a} = ik_3 F' \cdot e^{ik_3a} \quad (1.4-231)$$

Dividieren wir die untere Gleichung durch ik_2 und addieren dann beide Gleichungen, so erhalten wir

$$C' = \frac{1}{2} F' \cdot e^{i(k_3-k_2)a} \left(1 + \frac{k_3}{k_2} \right) \quad (1.4-232)$$

Subtrahieren wir, so ergibt sich

$$D' = \frac{1}{2} F' \cdot e^{i(k_3+k_2)a} \left(1 - \frac{k_3}{k_2} \right) \quad (1.4-233)$$

Berücksichtigen wir, dass

$$k_2 = \frac{1}{\hbar} (2mE)^{1/2} \quad (1.4-130)$$

und

$$k_3 = \frac{1}{\hbar} [2m(E - V_0)]^{1/2} \quad (1.4-222)$$

so erkennen wir, dass

$$k_2 > k_3 \quad (1.4-234)$$

Deshalb kann weder C' noch D' null werden. Dann enthält nach Gl. (1.4-227) ψ_{II} den Term $D' \cdot e^{-ik_2x}$, der Teilchen repräsentiert, die, vgl. Abschnitt 1.4.11,

Gl. (1.4-140), sich von rechts nach links bewegen. Die Intensität des nach rechts laufenden Teilchenstroms wird durch $|C'|^2$ gegeben. Sie ist größer als die des nach links laufenden, die durch $|D'|^2$ bestimmt wird, denn aus Gl. (1.4-232) und Gl. (1.4-233) entnehmen wir, dass $|C'| > |D'|$ ist.

Das Ergebnis dieser Überlegungen ist folgendes: Die Teilchen bewegen sich frei in einem Gebiet, in dem eine sprunghafte Änderung des Potentials vorliegt. Wenn die (nach rechts laufenden) Teilchen den Potentialwall erreichen, wird ein Teil von ihnen reflektiert und läuft (nach links) zurück, obwohl die Energie zur Überwindung des Potentialwalls ausreichen würde. In der klassischen Betrachtungsweise gibt es diesen Fall nicht; dort würde das Teilchen lediglich seine Geschwindigkeit ändern. In der Optik jedoch findet man eine solche Reflexion, wenn eine Lichtwelle die Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex passiert.

1.4.15 Die Behandlung der Durchtunnelung eines Potentialwalls

Im vorangehenden Abschnitt haben wir gesehen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im Potentialtopf endlicher Tiefe auch außerhalb des Potentialtopfs nicht gleich null ist. Es erhebt sich deshalb die Frage, ob ein Teilchen u. U. in der Lage ist, einen hinreichend engen Potentialwall zu durchdringen, obwohl seine Energie niedriger ist als die Höhe des Potentialwalls. Abbildung 1.4-26 veranschaulicht die Verhältnisse.

Wir unterscheiden die folgenden Gebiete

- | | | |
|-----|-------------------|---------------|
| I | $x \leq 0$ | mit $V = 0$ |
| II | $0 \leq x \leq a$ | mit $V = V_0$ |
| III | $a \leq x$ | mit $V = 0$. |

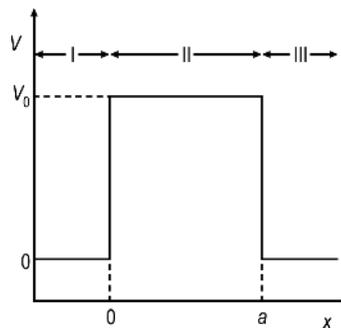


Abb. 1.4-26 Zur Erklärung des Tunneleffektes.

Es interessiert uns nur der Fall, dass $E < V_0$ ist. Wir haben es dann in den Gebieten I und III mit der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi = 0 \quad (1.4-188)$$

und im Gebiet II mit der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\psi = 0 \quad (1.4-187)$$

zu tun. Wir setzen wieder

$$k_1 = \frac{1}{\hbar}(2mE)^{1/2} \quad (1.4-130)$$

und

$$k_2 = \frac{1}{\hbar}[2m(V_0 - E)]^{1/2} \quad (1.4-189)$$

und erhalten als Lösung die Wellenfunktionen

$$\psi_1 = A \cdot e^{ik_1x} + B \cdot e^{-ik_1x} \quad (1.4-235)$$

$$\psi_2 = C \cdot e^{k_2x} + D \cdot e^{-k_2x} \quad (1.4-236)$$

$$\psi_3 = F \cdot e^{ik_1x} + G \cdot e^{-ik_1x} \quad (1.4-237)$$

Lassen wir einen Teilchenstrom von links kommend auf den Potentialwall auftreffen, dann wird nach den Ergebnissen von Abschnitt 1.4.14 an den Grenzflächen I/II und II/III eine teilweise Reflexion eintreten. Wir werden also in den Gebieten I und II auch Teilchen antreffen, die von rechts nach links laufen. Das bedeutet (vgl. Abschnitt 1.4.11), dass ψ_1 und ψ_2 beide Terme auf der rechten Seite von Gl. (1.4-235) bzw. Gl. (1.4-236) enthalten. Im Gebiet III laufen alle Teilchen nach rechts, der zweite Term von Gl. (1.4-237) fällt fort, d. h. $G = 0$.

Uns interessiert der Bruchteil der Teilchen, die die Potentialschwelle durchtunneln können, der sog. *Transmissionskoeffizient* T . Er ist offensichtlich gegeben durch

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad (1.4-238)$$

Um die Konstanten zu bestimmen, müssen wir wieder die Kontinuitätsgleichungen Gl. (1.4-199) bis Gl. (1.4-202) hinschreiben

$$A + B = C + D \quad (1.4-239)$$

$$ik_1(A - B) = k_2(C - D) \quad (1.4-240)$$

$$C \cdot e^{k_2a} + D \cdot e^{-k_2a} = F \cdot e^{ik_1a} \quad (1.4-241)$$

$$k_2(C \cdot e^{k_2a} - D \cdot e^{-k_2a}) = ik_1F \cdot e^{ik_1a} \quad (1.4-242)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich durch Addition bzw. Subtraktion

$$C = \frac{1}{2}F \cdot e^{ik_1a} \left(1 + i\frac{k_1}{k_2}\right) e^{-k_2a} \quad (1.4-243)$$

$$D = \frac{1}{2}F \cdot e^{ik_1a} \left(1 - i\frac{k_1}{k_2}\right) e^{k_2a} \quad (1.4-244)$$

Aus den ersten beiden Gleichungen ergibt sich durch Subtraktion

$$B = \frac{1}{2} \left[C + D - \frac{k_2}{ik_1}(C - D) \right] \quad (1.4-245)$$

Die Zusammenfassung von Gl. (1.4-239) und Gl. (1.4-243) bis (1.4-245) ergibt schließlich

$$A = F \cdot e^{ik_1a} \left[\frac{e^{k_2a} + e^{-k_2a}}{2} - \frac{i}{2} \left(\frac{k_1}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right) \cdot \frac{e^{k_2a} - e^{-k_2a}}{2} \right] \quad (1.4-246)$$

oder, wenn wir die Hyperbelfunktionen $\frac{e^x + e^{-x}}{2} = \cosh x$ und $\frac{e^x - e^{-x}}{2} = \sinh x$ einführen,

$$\frac{A}{F} = e^{ik_1a} \left[\cosh k_2a - \frac{i}{2} \left(\frac{k_1}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right) \sinh k_2a \right] \quad (1.4-247)$$

Mit Gl. (1.4-238) erhalten wir

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \left[\cosh^2 k_2a + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right)^2 \sinh^2 k_2a \right]^{-1} \quad (1.4-248)$$

Berücksichtigen wir schließlich das für die hyperbolischen Funktionen geltende Additionstheorem

$$\cosh^2 x - \sinh^2 x = 1 \quad (1.4-249)$$

so folgt

$$T = \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} + \frac{k_2}{k_1} \right)^2 \sinh^2 k_2a \right]^{-1} \quad (1.4-250)$$

Um den Transmissionskoeffizienten in Abhängigkeit von E und V_0 auszudrücken, substituieren wir k_1 und k_2 durch die Gl. (1.4-130) und (1.4-189)

$$T = \left[1 + \frac{1}{4} \frac{V_0^2}{E(V_0 - E)} \sinh^2 \left\{ \frac{2ma^2(V_0 - E)}{\hbar^2} \right\}^{1/2} \right]^{-1} \quad (1.4-251)$$

und erkennen daraus, dass für $E < V_0$ durchaus ein endlicher Wert für den Transmissionskoeffizienten resultiert, wenn a und V_0 nicht ∞ sind. Zur leichteren Abschätzung wollen wir den Fall betrachten, dass $2ma^2(V_0 - E)/\hbar^2 \gg 1$ ist, d. h. dass

$$\sinh^2(2ma^2(V_0 - E)/\hbar^2)^{1/2} \simeq \frac{1}{4} e^{2(2ma^2(V_0 - E)/\hbar^2)^{1/2}} \quad (1.4-252)$$

so dass wir für T erhalten

$$T \simeq \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2(2ma^2(V_0 - E)/\hbar^2)^{1/2}} \quad (1.4-253)$$

Dieser Ausdruck zeigt uns deutlicher als Gl. (1.4-251), dass der Transmissionskoeffizient im Wesentlichen von der Energiedifferenz $V_0 - E$ und der Breite a der Potentialschwelle abhängt. T nimmt mit steigendem V_0 und a ab, die *Tunnelwahrscheinlichkeit* wird also um so kleiner, je höher und breiter die Potentialschwelle ist. Um einen Eindruck von der Tunnelwahrscheinlichkeit zu bekommen, wollen wir ein Elektron betrachten, das eine Energie von 1 eV besitzt und gegen eine Potentialschwelle der Höhe $V_0 = 5$ eV und der Breite $a = 2$ nm anläuft. Für diesen Fall berechnet sich T aus Gl. (1.4-253) zu $3.6 \cdot 10^{-18}$.

Wir werden später eine Reihe von Beobachtungen kennenlernen, die auf den Tunneleffekt zurückzuführen sind.

1.4.16 Kernpunkte des Abschnitts 1.4

Bestimmung der Ladung des Elektrons,
Abschnitt 1.4.2 *Bestimmung der Masse des Elektrons,*
Abschnitt 1.4.3 *Wellennatur des Elektrons,*
Abschnitt 1.4.4

- ☑ Bragg'sche Gleichung, Gl. (1.4-14)
- ☑ de-Broglie-Beziehung, Gl. (1.4-15)
- ☑ Planck'sches Wirkungsquantum, Abschnitt 1.4.4
- ☑ Planck'sche Strahlungsformel, Gl. (1.4-27)
- ☑ Korpuskulare Eigenschaften des Lichtes, Abschnitt 1.4.5
- ☑ Lichtelektrischer Effekt (Photoeffekt), Abschnitt 1.4.5
- ☑ Einstein'sches Frequenzgesetz, Gl. (1.4-33)
- ☑ Compton-Effekt, Abschnitt 1.4.5

Dualismus Welle-Partikel, Abschnitt 1.4.6

- ☑ Phasen-, Gruppen- und Teilchengeschwindigkeit, Abschnitt 1.4.6
- ☑ Wellenpaket, Abschnitt 1.4.6
- ☑ Heisenberg'sche Unschärfe-Relation, Gl. (1.4-66)
- ☑ Franck-Hertz'scher Versuch, Abschnitt 1.4.7
- ☑ Linienspektrum des Wasserstoffatoms, Abschnitt 1.4.8
- ☑ Balmer-Formel, Gl. (1.4-68)

Bohr'sches Modell des Wasserstoffatoms,
Abschnitt 1.4.9

- ☑ Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung, Gl. (1.4-115), (1.4-111)
- ☑ Wahrscheinlichkeitsdichte, Gl. (1.4-119)
- ☑ Erwartungswert, Gl. (1.4-121), (1.4-122)

Freies Teilchen, Abschnitt 1.4.11

Teilchen im eindimensionalen Kasten,
Abschnitt 1.4.12

- ☑ Randbedingung, Wellenfunktion, Eigenwert der Energie, Abschnitt 1.4.12

Teilchen im dreidimensionalen Kasten,
Abschnitt 1.4.13

- ☑ Separationsansatz, Gl. (1.4-169)
- ☑ Entartung, Abschnitt 1.4.13

Teilchen im Potentialtopf, Abschnitt 1.4.14

- ☑ Freies und gebundenes Teilchen, Abschnitt 1.4.15
- ☑ Tunneleffekt, Abschnitt 1.4.15
- ☑ bra-ket Formulierung, Gl. (1.4-123); (1.4-124)

1.4.17 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.4

1 Die Cr- K_α -Strahlung hat eine Wellenlänge von 0.2291 nm. Lässt man sie auf eine (100)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Nickel-Einkristalls treffen, so beobachtet man einen Beugungsreflex 1. Ordnung unter einem Glanzwinkel von 40.56° . Wie groß sind der Netzebenenabstand d und die Gitterkonstante a des Nickels?

2 In einer Elektronenbeugungsanlage betrage der Abstand zwischen dem Präparat und der Photoplatte 610 mm. Durchlaufen die Elektronen eine Beschleunigungsspannung von 80 kV, so findet man für den der Beugung an der (200)-Fläche zuzuordnenden Beugungsring (vgl. Abb. 1.4-4) einen Durchmesser von 29.0 mm. Welche Wellenlänge ist den Elektronen zuzuschreiben, und welche Gitterkonstante ergibt sich für das Nickel? Man vernachlässige hierbei die relativistische Massenänderung.

3 Man zeige, dass die Planck'sche Strahlungsformel (Gl. 1.4-27) in das Rayleigh-Jeans'sche Gesetz (Gl. 1.4-24) übergeht, wenn man die Planck'sche Konstante gegen null gehen lässt.

- 4 Das Elektronenaustrittspotential des Kaliums beträgt 2.25 V. Welche maximale kinetische Energie besitzen die ausgetretenen Photoelektronen, wenn Licht mit einer Wellenlänge von 400 nm eingestrahlt wird? Welche Gegenspannung muss angelegt werden, damit gerade keine Elektronen mehr auf die Anode gelangen?
- 5 Die langwellige Grenze liegt für die Photoemission des Wolframs bei 273 nm. Auf welchen Wert steigt sie an, wenn durch Adsorption von Kalium das Elektronenaustrittspotential um 0.5 V erniedrigt wird?
- 6 Welche Wellenlänge wäre einem Menschen von der Masse 75 kg zuzuschreiben, wenn sich dieser mit einer Geschwindigkeit von 5 km h^{-1} bewegt? Man vergleiche diese Wellenlänge mit der von Röntgenstrahlen ($\approx 10^{-10} \text{ m}$).
- 7 Welche Energie ist notwendig, um im Wasserstoffatom ein Elektron vom ersten auf den sechsten Bohr'schen Radius anzuheben? Welche Wellenlänge hat Licht, das emittiert wird, wenn das Elektron dann in den Grundzustand zurück springt?
- 8 Zwei aufeinanderfolgende Linien des Atomspektrums des Wasserstoffs haben die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_i = 2.057 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{i+1} = 2.304 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$. Man berechne, welcher Serie die beiden Linien angehören und welchen Übergängen sie entsprechen.
- 9 Man berechne, welche Serie des Atomspektrums des Wasserstoffs als langwelligste Linie die mit der Wellenlänge 1875.1 nm hat.
- 10 Man berechne, ob irgendwelche Linien der Balmer-Serie des Atomspektrums des Wasserstoffs geeignet sind, aus Ce, das ein Elektronenaustrittspotential von 2.88 V besitzt, Photoelektronen auszulösen. Wenn ja, welche?
- 11 Um welchen Faktor ändert sich die Geschwindigkeit eines Elektrons in einer Bohr'schen Kreisbahn im Wasserstoffatom, wenn die Hauptquantenzahl n verdoppelt wird?
- 12 Nach der Bohr'schen Theorie beträgt die potentielle Energie des Elektrons in einem Wasserstoffatom im Grundzustand $2.177 \cdot 10^{-18} \text{ J}$. Wie groß müsste demnach die Ionisierungsenergie von Li^{2+} sein?
- 13 Man berechne die Eigenfunktionen und die Eigenwerte der Energie eines Teilchens im zweidimensionalen quadratischen, potentialfreien Kasten durch Aufstellen und Lösen der Schrödinger-Gleichung.
- 14 Für Systeme konjugierter Doppelbindungen lässt sich in erster Näherung das Modell des Elektrons im eindimensionalen Kasten anwenden. Um welchen Faktor würden sich nach diesem Modell die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen mit $n = 1$ und $n = 2$ beim 1,3-Butadien (C_4H_6) und beim Carotin (konjugierte Kette mit 22 C-Atomen) unterscheiden? Für den mittleren C–C-Abstand setze man $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
- 15 Man betrachte die π -Elektronen des Benzols als Teilchen in einem zweidimensionalen quadratischen Kasten, der den Benzolring umschließt und dessen Seitenlänge zwei C–C-Abständen entspricht, berechne die Eigenwerte der Energie, besetze die drei niedrigsten Energiezustände mit jeweils zwei Elektronen und berechne, welche Wellenlänge das Licht haben muss, durch dessen Absorption das Benzol aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Elektronenzustand gebracht wird. Man vergleiche das Ergebnis dieser groben Berechnung mit dem experimentellen Ergebnis ($\lambda \approx 250 \text{ nm}$). Für den mittleren C–C-Abstand setze man $1.4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
- 16 Der Radius der ersten Bohr'schen Kreisbahn beträgt $r_1 = 5.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$. In ganz grober Näherung berechne man die Energie des Wasserstoffelektrons im Grundzustand, indem man annimmt, dass es sich um ein Elektron in einem würfelförmigen Kasten handelt, der das gleiche Volumen hat wie eine Kugel mit dem Radius r_1 . Man vergleiche das Ergebnis mit dem Wert, der aus der Bohr'schen Theorie folgt.
- 17 Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, in einem linearen, potentialfreien Kasten der Länge a ein Teilchen zwischen den Koordinaten $\frac{1}{3}a$ und $\frac{2}{3}a$ zu finden, wenn sich das Teilchen a) im Grundzustand, b) im ersten angeregten Zustand befindet? Man vergleiche das Ergebnis mit Abb. 1.4-21.
- 18 Ein Mensch mit einer Masse von 70 kg bewege sich mit einer Geschwindigkeit von 6 km h^{-1} auf eine 5 m hohe und 0.2 m dicke Wand zu. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass er diese Wand quantenmechanisch durchtunnelt? Man nehme an, dass sich der Schwerpunkt des Menschen in einer Höhe von 1.00 m befindet.
- 19 Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron, das sich mit der thermischen Energie kT bewegt, bei 300 K einen 2 eV hohen und 1.0 nm breiten Potentialwall durchtunnelt?
- 20 Ein Auto habe eine Masse von 1200 kg und fahre mit einer Geschwindigkeit von 120 km h^{-1} . Ein Elektron werde durch eine Beschleunigungsspannung von 1 kV beschleunigt. In beiden Fällen sei die Geschwindigkeitsangabe mit einer Ungenauigkeit von $\pm 2\%$ behaftet. Man berechne und vergleiche die jeweilige Unschärfe des Ortes.

21 Bei einem Compton-Streuxperiment wird ein Röntgenstrahl mit einer Wellenlänge von $7.078 \cdot 10^{-2}$ nm an Elektronen gestreut. Welche Wellenlänge haben die Röntgenstrahlen, die unter einem Streuwinkel von 70° austreten? Wie groß ist der Streuwinkel des gestreuten Elektrons

22 Wie groß ist die Energie pro Photon (in J und eV) und die Energie pro Mol Photonen (in kJ/mol) für Strahlung der Wellenlänge

- 750 nm (rotes Licht, gerade noch sichtbar)
- 400 nm (blaues Licht, gerade noch sichtbar)
- 200 nm (ultraviolette Strahlung)
- 150 pm (Röntgenstrahlung)
- 1 cm (Mikrowellenstrahlung)?

Wie groß ist die de-Broglie-Wellenlänge

- eines Körpers von 1 g, der sich mit 1 cm/s bewegt?
- desselben Körpers bei der Geschwindigkeit 100 km/s?
- eines Heliumatoms in einem Behälter bei Raumtemperatur (Gleichverteilung der Energie vorausgesetzt)?
- eines Elektrons, das aus dem Ruhezustand über eine Potentialdifferenz von 100 V, 1 kV oder 100 kV beschleunigt worden ist?

23 Ein Glühwürmchen mit einer Masse von 5 g emittiert nach hinten rotes Licht der Wellenlänge 650 nm mit einer Leistung von 0.1 W. Welche Geschwindigkeit würde es erreichen, wenn es im freien Raum unverändert zehn Jahre lang so strahlen würde?

24 Mit dem eindimensionalen Kastenmodell sollen die Absorptionsspektren von Cyaninfarbstoffen erklärt werden. Die konjugierte Kette der Farbstoffe besteht aus N Atomen (N ist ungerade). Damit werden $N_\pi = N + 1$ π -Elektronen in den Kasten eingebracht. Die Länge des Kastens wird zu $a = (N + 1)r$ angenommen, wobei r einen mittleren Bindungsabstand von 1.4 Å darstellt.

Nachdem die einzelnen Energieniveaus nach dem Pauli-Prinzip besetzt wurden, ist die Absorptionsbande aus der Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten unbesetzten und dem höchsten besetzten Niveau für die angegebene Atomzahl N zu berechnen. Vergleichen Sie die Ergebnisse mit den untenstehenden experimentellen Daten.

N	9	11	13	15
$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	17 000	14 100	12 200	10 700

25 Ein Teilchen befinde sich in einem eindimensionalen Potentialtopf. Dieser wird auf der rechten Seite durch eine unendlich dicke Potentialbarriere (die von $x = 0$ bis $x = \infty$ reicht) der Höhe V begrenzt. Die Wellenfunktion des Teilchens innerhalb dieser Barriere ist durch $\psi = F' \cdot e^{-\kappa x}$ gegeben.

- Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen innerhalb dieser Barriere anzutreffen (allgemeine Lösung)?
- Wie weit dringt das Teilchen im Durchschnitt in diese Barriere ein (allgemeine Lösung)?

Hilfestellung: Sie müssen den Erwartungswert des Ortes berechnen. Verwenden Sie zur Lösung des Integrals die partielle Integration und anschließend die Regel von de l'Hospital (s. Mathem. Anhang E).

26 Die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Teilchens mit der Energie E und der Masse m durch einen Potentialwall der Höhe V_0 und der Dicke a ist gegeben durch:

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \cdot \exp\left(-2 \cdot \sqrt{2ma^2(V_0 - E)/\hbar^2}\right)$$

Berechnen Sie die Transmissionswahrscheinlichkeit der Teilchen Wasserstoff, Deuterium und Tritium durch einen rechteckigen Potentialwall der Höhe $V_0 = 0.2$ eV und der Breite 0.5 Å, für die jeweiligen Teilchenenergien $\varepsilon = E/V_0 = 0.25, 0.5, 0.75, 1.00$ und 1.25 .

27

- Welche Wellenlänge hat die Balmer-Linie des Wasserstoffs mit $n = 4$?
- Eine Linie der Paschen-Serie des Wasserstoffs hat eine Frequenz von $2.7415 \cdot 10^{-14}$ Hz. Ermitteln Sie die Quantenzahl n für den zugrundeliegenden Übergang.

1.4.18 Literatur zu Abschnitt 1.4

Mitter, H. (1979) *Quantentheorie*, 2. überarb. Aufl., B.I.-Hochschultaschenbücher, 701, B.I. Wissenschaftsverl., Mannheim.

Weiterführende Literatur zu Abschnitt 1.4 ist im Abschnitt 3 aufgeführt.

1.5 Einführung in die chemische Kinetik

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf die Beschreibung oder Berechnung des Zustandes eines Stoffes oder eines Systems für den Fall, dass thermisches oder chemisches Gleichgewicht herrschte. Dieser Abschnitt beschäftigt sich nun mit dem zeitlichen Ablauf der Einstellung eines Gleichgewichtszustandes.

Mit der Zeit t führen wir in diesem Abschnitt eine Variable ein, die wir bislang noch nicht verwendet haben. Das macht es nötig, zunächst einige neue Begriffe zu definieren (Abschnitt 1.5.1).

Wir werden dann sehr formal eine Klassifizierung von Reaktionen vornehmen anhand des Zeitgesetzes, nach dem sie ablaufen, und die entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen und Zeitgesetze diskutieren (Abschnitte 1.5.2 bis 1.5.5).

Die Ermittlung der Zeitgesetze aus experimentellen Daten wird unsere nächste Aufgabe sein (Abschnitt 1.5.6).

Als Verknüpfung von Kinetik und Thermodynamik wird sich die Behandlung unvollständig ablaufender Reaktionen erweisen (Abschnitt 1.5.7).

Wir werden des Weiteren erfahren, dass mehrere Reaktionen miteinander verknüpft sein können und dabei parallel zueinander oder einander folgend ablaufen können (Abschnitt 1.5.8).

Die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird diesen einführenden Abschnitt abschließen (Abschnitt 1.5.9).

1.5.1 Einführung neuer Begriffe

Im allgemeinen wird der zeitliche Ablauf einer Reaktion von vielen Größen abhängen, z. B. von den Konzentrationen der Reaktionspartner, der Zeit, der Temperatur, der Gegenwart von Katalysatoren, der Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge, dem Aggregatzustand der Reaktionspartner, ihrer Verteilung im Reaktionsgefäß oder etwa vorliegenden Strömungsverhältnissen.

Im Rahmen dieses einführenden Abschnitts wollen wir nur Reaktionen in homogener Phase, vorzugsweise Gasreaktionen besprechen. Wir wollen, bis auf den letzten Unterabschnitt, nur die Abhängigkeit der Konzentrationen von der Zeit betrachten. Alle übrigen in die Reaktionsgeschwindigkeit eingehenden Parameter, wie z. B. die Temperatur, seien konstant gehalten. Des Weiteren soll die Reaktion vollständig und nur in der durch den Pfeil angegebenen Richtung ablaufen.

Lautet die allgemeine Umsatzgleichung für die chemische Reaktion



so stehen die Zunahme $d\xi$ der in Gl. (1.1-126) eingeführten *Reaktionslaufzahl* und die Änderungen dn der *Stoffmengen* unmittelbar miteinander in Beziehung

$$d\xi = \nu_A^{-1} dn_A = \nu_B^{-1} dn_B = \nu_C^{-1} dn_C = \nu_D^{-1} dn_D \quad (1.5-2)$$

$$dn_B = \frac{\nu_B}{\nu_A} dn_A = \frac{\nu_B}{\nu_C} dn_C = \frac{\nu_B}{\nu_D} dn_D \quad (1.5-3)$$

und entsprechend.

Unter der *Reaktionsgeschwindigkeit* verstehen wir die Geschwindigkeit $d\xi/dt$ der Zunahme der Reaktionslaufzahl. Sie ist über

$$\frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.5-4)$$

mit der Geschwindigkeit der Änderung der Stoffmenge n_i der Komponente i und über

$$V^{-1} \frac{d\xi}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{d(n_i/V)}{dt} = \nu_i^{-1} \frac{dc_i}{dt} \quad (1.5-5)$$

mit der Geschwindigkeit der Änderung der Konzentration c_i der Komponente i verknüpft, sofern V das zeitunabhängige Volumen angibt.

Die Definition der *Reaktionsgeschwindigkeit* $d\xi/dt$ ist unabhängig von der Wahl der Substanz und der Reaktionsbedingungen, also beispielsweise auch gültig, wenn sich das Volumen zeitlich ändert oder an der Reaktion mehrere Phasen beteiligt sind. Die Größen dn_i/dt ($= \nu_i d\xi/dt$) sollte man als *Bildungs-* oder *Zerfallsgeschwindigkeit* der Komponente i und die Größe dc_i/dt , für die wir der einfacheren Lese- und Schreibweise wegen meist $d[i]/dt$ schreiben werden, als *Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung* der Komponente i bezeichnen. Doch herrscht in der Literatur diesbezüglich keine Einheitlichkeit, und meist wird unterschiedslos von Reaktionsgeschwindigkeit gesprochen.

Für allgemein gültige Überlegungen wird es sich als sinnvoll erweisen, eine der Reaktionslaufzahl ξ entsprechende Konzentration, die *Reaktionsvariable*

$$x = \frac{\xi}{V} \quad (1.5-6)$$

einzuführen, deren Änderung nach

$$dx = \nu_A^{-1} d[A] = \nu_B^{-1} d[B] = \nu_C^{-1} d[C] = \nu_D^{-1} d[D] \quad (1.5-7)$$

mit den Konzentrationsänderungen beim Ablauf der Reaktion Gl. (1.5-1) verknüpft ist. Sie gestattet es, Geschwindigkeiten von Konzentrationsänderungen ohne Festlegung auf eine bestimmte Komponente zu formulieren.

Sicherlich wird die zeitliche Änderung von x , d. h. die Geschwindigkeit dx/dt von den Konzentrationen der Reaktanten abhängen, denn wir können vermuten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Häufigkeit der Stöße zwischen den Reaktanten ist, und diese sollte wiederum proportional zu den jeweiligen Konzentrationen sein. Wir können also erwarten, dass in einfachen Fällen eine Beziehung der Art

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^a[B]^b \dots \quad (1.5-8)$$

existiert. Die Exponenten a, b, \dots nennen wir die *Ordnung* der Reaktion in Bezug auf die Komponenten A, B, \dots , die Summe

$$n = a + b + \dots \quad (1.5-9)$$

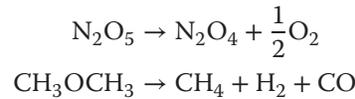
die Ordnung der gesamten Reaktion. Die Proportionalitätskonstante k bezeichnet man als *Geschwindigkeitskonstante*.

Von der Ordnung der Reaktion ist zu unterscheiden die *Molekularität* der Reaktion. Sie drückt aus, wie viele Teilchen an dem elementaren Schritt beteiligt sind, der zu der chemischen Reaktion führt. Die Gleichung $A \rightarrow B + C$ beschreibt eine *monomolekulare Reaktion*, die Gleichung $A + B \rightarrow C + D$ eine *bimolekulare Reaktion*. Ordnung und Molekularität einer Reaktion stimmen nur bei sehr einfachen Reaktionen überein. Da die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Stoßes vieler Moleküle überaus gering ist, sind tri- und höhermolekulare Reaktionen sehr unwahrscheinlich. Komplizierte Reaktionen setzen sich deshalb aus mehreren Teilreaktionen niedrigerer Molekularität zusammen. Für die Gesamtreaktion ergibt sich dann oft auch eine komplizierte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Dabei können durchaus auch gebrochene Reaktionsordnungen auftreten. Aus der Reaktionsordnung lässt sich also noch nichts über den tatsächlichen Verlauf einer Reaktion, insbesondere nichts über den Reaktionsweg aussagen. Oft führen verschiedene Modelle für den Reaktionsweg zu den gleichen Reaktionsordnungen.

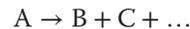
Im Folgenden wollen wir zunächst einige einfache homogene Reaktionen untersuchen, bei denen das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite der Gl. (1.5-1) liegt, bei denen also praktisch keine Rückreaktion stattfindet, d. h. kein A und B aus C und D gebildet wird.

1.5.2 Reaktionen erster Ordnung

Als Reaktionen, die ein Zeitgesetz erster Ordnung befolgen, hat man beispielsweise den thermischen Zerfall von Distickstoffpentoxid und von Dimethylether erkannt:



Es handelt sich hierbei also um Reaktionen vom Typ



Bezeichnen wir die Konzentration des Stoffes A zur Zeit t mit $[A]$, so ist die Geschwindigkeit, mit der $[A]$ abnimmt, proportional zu $[A]$. Es ergibt sich also als

Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen erster Ordnung

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad (1.5-10)$$

Die Proportionalitätskonstante k_1 nennt man *Geschwindigkeitskonstante*. Nach der Trennung der Variablen,

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k_1 dt \quad (1.5-11)$$

liefert die unbestimmte Integration

$$\ln[A] = -k_1 t + c \quad (1.5-12)$$

Die Integrationskonstante c ergibt sich aus den Anfangsbedingungen. Lag zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) die Anfangskonzentration $[A]_0$ vor, so gilt

$$\ln[A]_0 = c \quad (1.5-13)$$

Wir erhalten also

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \quad (1.5-14)$$

oder für die zur Zeit t noch vorliegende Konzentration von A das

Zeitgesetz für Reaktionen erster Ordnung

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (1.5-15)$$

Auch eine Reaktion der durch Gl. (1.5-1) beschriebenen Art kann nach einem Zeitgesetz erster Ordnung, beispielsweise in Bezug auf die Komponente A, verlaufen. Den Reaktionsablauf können wir über eine Messung der zeitlichen Änderung der Konzentration einer

beliebigen Komponente i verfolgen. Gemäß Gl. (1.5-7) gilt

$$\frac{dx}{dt} = v_i^{-1} \frac{d[i]}{dt} \quad (1.5-16)$$

wobei wir die jeweilige Konzentration von i mithilfe ihrer Anfangskonzentration $[i]_0$ zur Zeit $t = 0$ und der Reaktionsvariablen x ausdrücken können:

$$[i] = [i]_0 + v_i x \quad (1.5-17)$$

Anstelle von Gl. (1.5-10) erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = k_1([A]_0 + v_A x) \quad (1.5-18)$$

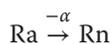
Trennung der Variablen, unbestimmte Integration und Berücksichtigung der Randbedingung $[A]_0$ bei $t = 0$ führen dann zu

$$x = -\frac{1}{v_A} [A]_0 (1 - e^{v_A k_1 t}) \quad (1.5-19)$$

Substituieren wir x durch Gl. (1.5-17), so erhalten wir, wenn wir unter i Komponente A verstehen, wieder Gl. (1.5-15). Soll i jedoch für eines der Reaktionsprodukte, beispielsweise für D in Gl. (1.5-1), stehen, so folgt

$$[D] - [D]_0 = -\frac{v_D}{v_A} [A]_0 (1 - e^{v_A k_1 t}) \quad (1.5-20)$$

Ein spezieller Fall für eine Reaktion erster Ordnung ist der radioaktive Zerfall, z. B. der des Radiums in Radon unter Abspaltung eines α -Teilchens:

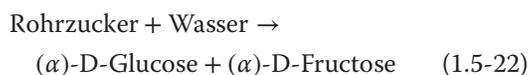


Man verwendet hier im Allgemeinen nicht die Konzentrationen, sondern die Anzahl N der Atome als Variable. Liegen zur Zeit $t = 0$ N_0 Atome vor, zur Zeit t noch N , so gilt entsprechend Gl. (1.5-15)

$$N = N_0 e^{-k_1 t} \quad (1.5-21)$$

Von den hier als Beispiel angeführten Reaktionen, die ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung befolgen, stellt der Zerfall des Distickstoffpentoxids keine monomolekulare Reaktion dar. Auch die Rohrzuckerspaltung ist keine monomolekulare Reaktion, obwohl sie durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden kann.

Die der Formel nach bimolekulare Reaktion



wird in Wirklichkeit durch Wasserstoffionen katalysiert. Da ein Katalysator (s. Abschnitt 6.7) zwar ein unmittelbarer Reaktionspartner sein kann, im Laufe der Reaktion aber stets quantitativ zurückgebildet wird, ändert sich die Wasserstoffionen-Konzentration während der Reaktion nicht. Die Konzentration des Wassers, das als Lösungsmittel *und* Reaktionspartner dient, bleibt wegen des großen Wasserüberschusses während der Reaktion praktisch konstant, kann also wie die Konzentration der Säure mit in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen werden. Bezeichnen wir die Rohrzuckerkonzentration mit $[R]$, so folgt für das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion Gl. (1.5-22)

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_1 [R] \quad (1.5-23)$$

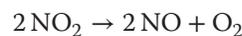
und nach der Integration für das Zeitgesetz

$$[R] = [R]_0 e^{-k_1 t} \quad (1.5-24)$$

Da die bimolekulare Reaktion Gl. (1.5-22) nach 1. Ordnung verläuft, spricht man von einer Reaktion pseudo-1. Ordnung. Bezüglich der katalysierten Rohrzuckerinversion siehe auch Abschnitt 6.7.2.

1.5.3 Reaktionen zweiter Ordnung

Reaktionen zweiter Ordnung werden relativ oft gefunden. Zu ihnen zählen beispielsweise die Dimerisierung von Butadien in der Gasphase oder der Zerfall von Stickstoffdioxid



Es handelt sich dabei also um Reaktionen des Typs



oder allgemeiner



Im Fall der Reaktion Gl. (1.5-25) muss die Zerfallsgeschwindigkeit vom Edukt A proportional sein der Zahl der Zusammenstöße zwischen zwei Molekülen A, also proportional zu $[A]^2$. Wir können deshalb die Geschwindigkeitsgleichung formulieren als

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k_2 [A]^2 \quad (1.5-27)$$

Trennung der Variablen, unbestimmte Integration und Berücksichtigung der Randbedingung $[A] = [A]_0$ bei $t = 0$ führen zum Zeitgesetz

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2k_2t \quad (1.5-28)$$

Im Fall der Reaktion Gl. (1.5-26) ergibt sich eine ganz ähnliche Geschwindigkeitsgleichung, sofern die Anfangskonzentrationen $[A]_0$ und $[B]_0$ gleich groß sind, allerdings fällt der Faktor 2 auf der rechten Seite von Gl. (1.5-28) fort, da v_A jetzt den Wert -1 hat.

Dasselbe gilt natürlich für das daraus folgende

Zeitgesetz bei Reaktionen zweiter Ordnung bei gleichen Ausgangskonzentrationen

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B] = -k_2[A]^2 \quad (1.5-29)$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2t \quad (1.5-30)$$

Für den Fall, dass die Anfangskonzentrationen von A und B ungleich sind, wollen wir die Herleitung des Zeitgesetzes 2. Ordnung für ein beliebiges Edukt oder Produkt mithilfe der Reaktionsvariablen x unter Beachtung von Gl. (1.5-17) vornehmen. So lautet die

Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen zweiter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k_2([A]_0 + v_A x)([B]_0 + v_B x) \quad (1.5-31)$$

denn die Reaktionsgeschwindigkeit muss proportional der Zahl der Zusammenstöße von Molekülen A mit Molekülen B sein, also proportional dem Produkt aus den Konzentrationen von A und B zur Zeit t . Die Trennung der Variablen führt zu

$$\frac{dx}{([A]_0 + v_A x)([B]_0 + v_B x)} = k_2 dt \quad (1.5-32)$$

und die Integration mithilfe der Partialbruchzerlegung (vgl. Mathematischer Anhang G) zu

$$\frac{1}{v_B[A]_0 - v_A[B]_0} \ln \frac{[B]_0 + v_B x}{[A]_0 + v_A x} = k_2 t + c \quad (1.5-33)$$

Die Integrationskonstante c ermitteln wir wieder aus den Anfangsbedingungen bei $t = 0$:

$$c = \frac{1}{v_B[A]_0 - v_A[B]_0} \ln \frac{[B]_0}{[A]_0} \quad (1.5-34)$$

so dass sich insgesamt als

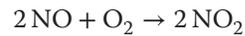
Zeitgesetz bei Reaktionen zweiter Ordnung

$$\frac{1}{v_B[A]_0 - v_A[B]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 + v_B x)}{[B]_0([A]_0 + v_A x)} = k_2 t \quad (1.5-35)$$

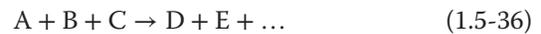
ergibt.

1.5.4 Reaktionen dritter Ordnung

Reaktionen dritter Ordnung sind bereits sehr selten. Die Oxidation des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid



kann als ein Beispiel angeführt werden. Es sind also Reaktionen vom Typ



Für ihre Untersuchung wird man nach Möglichkeit die Anfangskonzentrationen von A, B und C im stöchiometrischen Verhältnis wählen. In der allgemeinen Formulierung lautet die

Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen dritter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k_3([A]_0 + v_A x)([B]_0 + v_B x)([C]_0 + v_C x) \quad (1.5-37)$$

und mit

$$\frac{[A]_0}{v_A} = \frac{[B]_0}{v_B} = \frac{[C]_0}{v_C} = -a \quad (1.5-38)$$

$$\frac{dx}{dt} = k_3 v_A v_B v_C (x - a)^3 \quad (1.5-39)$$

Über die Trennung der Variablen und die unbestimmte Integration erhalten wir

$$-\frac{1}{2(x - a)^2} = k_3 v_A v_B v_C t + c \quad (1.5-40)$$

Beachten wir wieder die Anfangsbedingungen $x = 0$ bei $t = 0$, so ergibt sich

$$c = -\frac{1}{2a^2} \quad (1.5-41)$$

und nach dem Einsetzen von Gl. (1.5-41) in Gl. (1.5-40)

$$\frac{1}{a^2} - \frac{1}{(x - a)^2} = 2k_3 v_A v_B v_C t \quad (1.5-42)$$

Die Beachtung von Gl. (1.5-17) führt schließlich zu

$$\frac{1}{[A]_0^2} - \frac{1}{[A]^2} = 2k_3 \frac{v_B v_C}{v_A} t \quad (1.5-43)$$

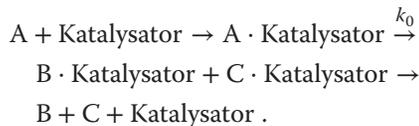
Beachten wir, dass die stöchiometrischen Faktoren aller Edukte aus Gl. (1.5-36) den Wert -1 haben, so folgt letztendlich für das

Zeitgesetz für Reaktionen dritter Ordnung

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_3 t \quad (1.5-44)$$

1.5.5 Reaktionen nullter Ordnung

Ein besonderer Fall liegt vor, wenn sich die Reaktion – z. B. bei heterogenen katalytischen Reaktionen – an einer Oberfläche, d. h. in einer Adsorptionsphase, abspielt und die adsorbierte Menge bei hinreichend hohem Druck der Gasphase druckunabhängig ist (vgl. Abschnitt 2.7.5). Die durch die Reaktion verbrauchte Substanzmenge wird dann laufend durch Adsorption aus der Gasphase ergänzt, so dass die Konzentration des Ausgangsstoffes in der Adsorptionsphase konstant bleibt. Für eine Zerfallsreaktion, die in homogener Phase nach der ersten oder zweiten Ordnung verlaufen würde (vgl. Abschnitt 6.3.1), ergäbe sich



Der Adsorptionsschritt und die Desorptionsschritte mögen viel schneller verlaufen als der Zerfall von A in B und C in der Adsorptionsphase. Dann wird die Geschwindigkeit der Reaktion lediglich durch den mittleren Schritt mit der Geschwindigkeitskonstanten k_0 bestimmt, wobei, wie oben ausgeführt, die Konzentration des Adsorptionskomplexes $A \cdot \text{Katalysator}$ zeitlich konstant bleibt.

Die Geschwindigkeit, bezogen auf die Reaktionsvariable x , ist dann gegeben durch die

Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen nullter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = k_0 \quad (1.5-45)$$

wofür wir in Analogie zu Gl. (1.5-39) auch schreiben können

$$\frac{dx}{dt} = k_0 v_A^0 (x - a)^0 \quad (1.5-46)$$

Wir sprechen deshalb von einer Reaktion nullter Ordnung. Die Integration von Gl. (1.5-45) liefert als

Zeitgesetz für eine Reaktion nullter Ordnung

$$x = k_0 t \quad (1.5-47)$$

bzw.

$$[A] - [A]_0 = -k_0 t \quad (1.5-48)$$

wenn man Gl. (1.5-17) berücksichtigt und die Konzentration des Eduktes A einführt.

1.5.6 Die Bestimmung der Reaktionsordnung

Reaktionskinetische Untersuchungen führt man durch, um Aufschluss über den Reaktionsmechanismus zu erhalten. Zu diesem Zweck stellt man für denkbare Reaktionswege Geschwindigkeitsgleichungen auf und prüft, ob diese durch das Experiment bestätigt werden. Im einfachsten Fall würde es sich also darum handeln, nachzuprüfen, ob eine Reaktion nach einer bestimmten Ordnung verläuft. Dabei sollten wir jedoch bedenken, dass wir auf diese Weise unzutreffende Reaktionsmechanismen ausschließen, richtige aber nicht als solche beweisen können, da möglicherweise auch andere Reaktionswege auf ein gleiches Zeitgesetz führen würden.

Ein recht einfacher Weg, die Ordnung einer Reaktion zu ermitteln, ist die graphische Darstellung der Messwerte. Für die folgenden Betrachtungen gehen wir bei Reaktionen zweiter und dritter Ordnung davon aus, dass die Anfangskonzentrationen der verschiedenen Reaktionspartner im stöchiometrischen Verhältnis vorliegen und dass alle stöchiometrischen Faktoren den Absolutwert 1 haben. Im Falle einer Reaktion erster Ordnung sollte gemäß Gl. (1.5-15) die logarithmische Auftragung der jeweiligen Konzentration $[A]$ gegen die Zeit t eine Gerade ergeben. Liegt dagegen eine Reaktion zweiter oder dritter Ordnung vor, so hängt nach Gl. (1.5-30) $\frac{1}{[A]}$ bzw. nach Gl. (1.5-44) $\frac{1}{[A]^2}$ linear von der Zeit t ab. Für eine Reaktion nullter Ordnung ergibt sich schließlich entsprechend Gl. (1.5-48) eine Linearität zwischen $[A]$ und t . In den Abb. 1.5-1 bis 1.5-4 sind für den Fall, dass $[A]_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ist und k_0 bis k_3 den gleichen Zahlenwert 0.5 (nicht die gleiche Benennung!) besitzen, die entsprechenden Auftragungen wiedergegeben.

Für eine rechnerische Ermittlung der Reaktionsordnung bietet sich die Prüfung an, aus welcher der oben genannten Gleichungen für die Geschwindigkeitskonstante k tatsächlich ein konstanter, von der Zeit bzw. dem Umsatz unabhängiger Wert resultiert. So müsste

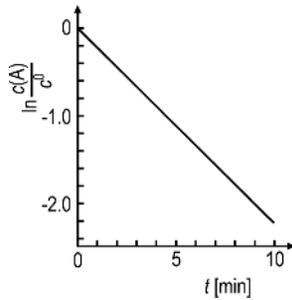


Abb. 1.5-1 Reaktion erster Ordnung; Auftragung gemäß Gl. (1.5-15).

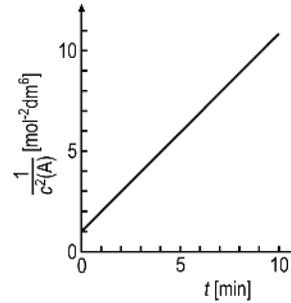


Abb. 1.5-3 Reaktion dritter Ordnung; Auftragung gemäß Gl. (1.5-44).

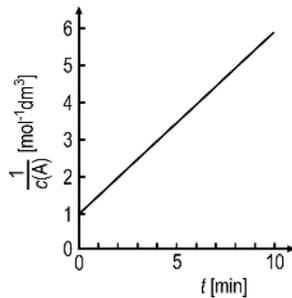


Abb. 1.5-2 Reaktion zweiter Ordnung; Auftragung gemäß Gl. (1.5-30).

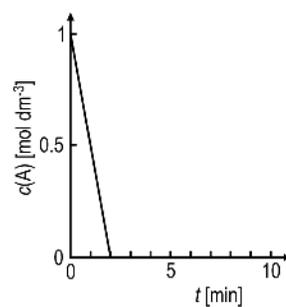


Abb. 1.5-4 Reaktion nullter Ordnung; Auftragung gemäß Gl. (1.5-48).

nach

$$k_0 = \frac{1}{t}([A]_0 - [A]) \quad (1.5-49)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad (1.5-50)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) \quad (1.5-51)$$

$$k_3 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{2[A]^2} - \frac{1}{2[A]_0^2} \right) \quad (1.5-52)$$

bei Vorliegen einer Reaktion n -ter Ordnung k_n unabhängig von t und $[A]$ sein. Sinnvoller ist es jedoch, die *Halbwertszeiten* $t_{1/2}$ einzuführen. Das sind die Zeiten, in denen sich die jeweils vorliegende Ausgangsmenge gerade zur Hälfte umgesetzt hat, d. h. nach denen $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ ist. Aus den Gl. (1.5-49) bis (1.5-52) ergeben sich

die *Halbwertszeiten* $(t_{1/2})_n$ einer Reaktion n -ter Ordnung:

$$(t_{1/2})_0 = \frac{1}{2k_0} [A]_0 \quad (1.5-53)$$

$$(t_{1/2})_1 = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (1.5-54)$$

$$(t_{1/2})_2 = \frac{1}{k_2} \frac{1}{[A]_0} \quad (1.5-55)$$

$$(t_{1/2})_3 = \frac{3}{2k_3} \frac{1}{[A]_0^2} \quad (1.5-56)$$

Wenn die untersuchte Reaktion nach nullter, erster, zweiter oder dritter Ordnung verläuft, ist die Halbwertszeit proportional der jeweiligen Ausgangskonzentration, von ihr unabhängig, umgekehrt proportional der Ausgangskonzentration oder umgekehrt proportional zu ihrem Quadrat.

In Abb. 1.5-5a sind – wieder für den festen Zahlenwert $k = 0.5$ und die Ausgangskonzentration $[A]_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ – die Konzentrationen $[A]$ in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

Man erkennt, dass für den speziellen Fall $[A]_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ die Startgeschwindigkeit für alle Ordnungen gleich groß ist, dass die Geschwindigkeit beim Fortschreiten der Reaktion nur für die nullte Ordnung konstant bleibt, bei höherer Ordnung jedoch abnimmt, und zwar um so stärker, je höher die Ordnung ist. In Abb. 1.5-5b sind zur Demonstration der Gl. (1.5-53) bis (1.5-56) die aus Abb. 1.5-5a für die Bereiche $[A]_0 \rightarrow [A]_0/2$; $[A]_0/2 \rightarrow [A]_0/4$; $[A]_0/4 \rightarrow [A]_0/8$ usw. entnommenen Halbwertszeiten wiedergegeben. Selbstverständlich lässt sich die Reaktionsordnung auch anhand von Halbwertszeiten bestimm-

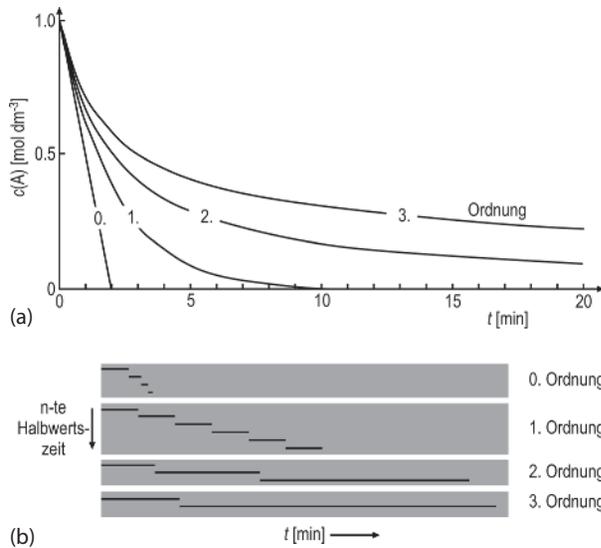


Abb. 1.5-5 Vergleich der Reaktionen nullter bis dritter Ordnung. (a) Konzentration $[A]$ des Ausgangsstoffes A in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t , (b) aus (a) ermittelte Halbwertszeiten.

men, die aus sich überlappenden Reaktionsbereichen stammen. Das ist besonders wichtig bei nicht vollständig verlaufenden Reaktionen, bei denen zur Ermittlung der Reaktionsordnung nur ein kurzer Anfangsbereich der Reaktion verwendet werden kann, in dem sich die Rückreaktion noch nicht störend bemerkbar macht.

Bei komplizierteren Reaktionen können die genannten Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsordnung versagen, insbesondere wieder dann, wenn Rückreaktionen einsetzen. Gerade in diesem Fall ist es zweckmäßig, die Anfangsgeschwindigkeit zu messen, weil die Konzentrationen der Reaktionspartner dann noch den genau bekannten Anfangskonzentrationen entsprechen. Die *Anfangsgeschwindigkeit* $(dx/dt)_0$ möge durch die allgemeine Form

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = k[A]_0^a[B]_0^b[C]_0^c \quad (1.5-57)$$

gegeben sein. Durch Logarithmieren erhalten wir

$$\log\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = \log k + a \log[A]_0 + b \log[B]_0 + c \log[C]_0 \quad (1.5-58)$$

Halten wir nun in einer Reihe von Messungen $[B]_0$ und $[C]_0$ konstant und variieren $[A]_0$, so ergibt die Auftragung der gemessenen Werte von $\log\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$ in Abhängigkeit von $\log[A]_0$ eine Gerade, deren Steigung uns die Ordnung a in Bezug auf die Komponente A liefert.

In entsprechender Weise verfahren wir bezüglich der Bestimmung der Ordnungen b und c .

Verläuft die Reaktion zu schnell, um dieses Verfahren anwenden zu können, so bietet sich die sog. *Isoliermethode* an. Die Reaktionsgeschwindigkeit sei gegeben durch

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^a[B]^b[C]^c \quad (1.5-59)$$

In einem ersten Experiment werden wir die Komponenten B und C in einem so großen Überschuss gegenüber A verwenden, dass sich $[B]$ und $[C]$ im Vergleich zu $[A]$ praktisch nicht ändern. Wir können dann näherungsweise schreiben

$$\frac{dx}{dt} \approx k'[A]^a \quad (1.5-60)$$

Die Ordnung in Bezug auf A bestimmen wir dann nach einem der oben genannten Verfahren. In entsprechender Weise ermitteln wir b und c , indem wir die Komponente B bzw. C in starkem Unterschuss einsetzen. Die Rohrzuckerinversion (Gl. 1.5-23) ist ein Spezialfall der Isoliermethode.

1.5.7 Unvollständig verlaufende Reaktionen

Eine chemische Reaktion kann, abgesehen von gewissen heterogenen Reaktionen, nie vollständig verlaufen, denn sobald sich nach



aus den Ausgangsstoffen die Produkte C und D gebildet haben, besteht die Möglichkeit, dass sich gemäß



aus den Reaktionsprodukten die Ausgangssubstanzen zurückbilden. Man spricht deshalb im Fall der durch Gl. (1.5-61) beschriebenen Reaktion von der *Hinreaktion* und im Fall der durch Gl. (1.5-62) beschriebenen Reaktion von der *Rückreaktion*. In dem angeführten Beispiel handelt es sich beide Male um eine Reaktion zweiter Ordnung, deren Geschwindigkeitskonstanten (k_2 für die Hin-, k_{-2} für die Rückreaktion) jedoch im Allgemeinen unterschiedlich sein werden.

Lagen zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) nur die Stoffe A (mit der Konzentration $[A]_0$) und B (mit der Konzentration $[B]_0$) vor und noch keine Reaktionsprodukte C und D, so gilt für die Hinreaktion nach Gl. (1.5-31)

$$\frac{dx}{dt} = k_2([A]_0 + \nu_A x)([B]_0 + \nu_B x) \quad (1.5-63)$$

und für die Rückreaktion

$$\frac{dx}{dt} = -k_{-2}v_Cv_Dx^2 \quad (1.5-64)$$

Für die Gesamtgeschwindigkeit im Reaktionssystem



ergibt sich dann

$$\frac{dx}{dt} = k_2([A]_0 + v_Ax)([B]_0 + v_Bx) - k_{-2}v_Cv_Dx^2 \quad (1.5-66)$$

Die Konzentrationen ändern sich nicht mehr, wenn die Gesamtgeschwindigkeit null wird. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei dem Hin- und Rückreaktionen gleich schnell verlaufen. Wir sprechen deshalb von einem dynamischen Gleichgewicht. Da die Geschwindigkeitskonstanten durch die Reaktionen gegeben sind und $[A]_0$ und $[B]_0$ vorgegeben waren, ist das nach Gl. (1.5-66) nur für eine bestimmte Reaktionsvariable x_{gl} möglich.

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=x_{\text{gl}}} = 0 \quad (1.5-67)$$

oder

$$k_2([A]_0 + v_Ax_{\text{gl}})([B]_0 + v_Bx_{\text{gl}}) = k_{-2}v_Cv_Dx_{\text{gl}}^2 \quad (1.5-68)$$

Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (1.5-17) für

das *chemische Gleichgewicht*

$$\frac{[C]_{\text{gl}}[D]_{\text{gl}}}{[A]_{\text{gl}}[B]_{\text{gl}}} = \frac{k_2}{k_{-2}} = K \quad (1.5-69)$$

Wir müssen aber beachten, dass in Gl. (1.5-69) die durch eckige Klammern ausgedrückten Konzentrationen die im Gleichgewicht vorliegenden Konzentrationen sind. Es zeigt sich also, dass das Produkt der Konzentrationen der Endprodukte dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe konstant ist, sofern sich bei der Reaktion ein Gleichgewicht eingestellt hat. Die Konstante K bezeichnet man als *Gleichgewichtskonstante*. Sie errechnet sich als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion. Gleichung (1.5-69) ist nichts anderes als das *Massenwirkungsgesetz*, das hier mithilfe der Kinetik abgeleitet wurde.

Bodenstein hat auf diesem Wege die Gleichgewichtskonstante der Bildung von Iodwasserstoff aus Wasserstoff und Iod ermittelt,

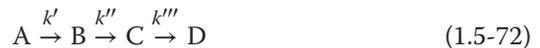


$$\frac{[\text{HI}]_{\text{gl}}^2}{[\text{H}_2]_{\text{gl}}[\text{I}_2]_{\text{gl}}} = K = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (1.5-71)$$

indem er zum einen von Wasserstoff und Iod ausging und die Bildungsgeschwindigkeit für Iodwasserstoff bestimmte, zum anderen ausgehend von Iodwasserstoff die Zerfallsgeschwindigkeit maß. Im Abschnitt 6.3.3 werden wir jedoch erfahren, dass der Mechanismus dieser Reaktion in Wirklichkeit viel komplexer ist.

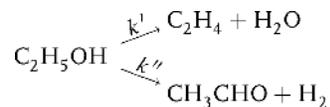
1.5.8 Folge- und Parallelreaktionen

Im Vorangehenden haben wir bereits erfahren, dass kompliziertere Reaktionen oft aus einer Folge verschiedener Reaktionsschritte bestehen. Nur in wenigen Fällen ist es dann möglich, eine geschlossene mathematische Behandlung durchzuführen, wie z. B. in Abschnitt 6.2.3. Jeder einzelne Schritt in einer Reaktionsfolge



ist durch eine für ihn charakteristische Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante ausgezeichnet. Für die Gesamtreaktion (Gl. 1.5-72), die Bildung von D aus A, ist, sofern sich k' , k'' und k''' hinreichend unterscheiden, im Wesentlichen der langsamste der drei Schritte geschwindigkeitsbestimmend und der Messung zugänglich, während die beiden schnelleren Schritte nicht verfolgt werden können (vgl. Abschnitt 6.2.3 und Gl. (6.2-28)).

Oft, insbesondere bei Reaktionen organischer Moleküle, sind auch verschiedene Reaktionswege möglich. So lässt sich Ethanol entweder zu Ethen dehydratisieren oder zu Ethanal dehydrieren. Hier liegen nicht Folge-, sondern Parallelreaktionen vor:



oder allgemein geschrieben



Welches Produkt bei der Reaktion entstehen wird, hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_B und k_C ab. Ist $k_B \approx k_C$, wird sowohl B als auch C gebildet werden, ist $k_B \gg k_C$, so führt die Reaktion praktisch nur zum Produkt B, im Fall von $k_B \ll k_C$ zu C. Bei Parallelreaktionen ist also die schnellste der Reaktionen bestimmend für den Reaktionsweg und die Gesamtgeschwindigkeit. Das erkennt man unmittelbar, wenn man die Geschwindigkeitsgleichung betrachtet. Für den einfachsten Fall zweier vollständig verlaufender Parallelreaktionen erster Ordnung ist die Geschwindigkeit, mit der sich der Ausgangsstoff A zersetzt, gegeben durch

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_B[A] + k_C[A] = (k_B + k_C)[A] \quad (1.5-74)$$

Die Integration liefert

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_B+k_C)t} \quad (1.5-75)$$

also eine Reaktion erster Ordnung bezüglich A.

Für die Bildungsgeschwindigkeit von B folgt

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] = k_B[A]_0 e^{-(k_B+k_C)t} \quad (1.5-76)$$

Integrieren wir Gl. (1.5-76) und beachten die Anfangsbedingungen ($[A]_0$, und $[B]_0 = 0$ bei $t = 0$), so erhalten wir

$$[B] = \frac{k_B[A]_0}{k_B + k_C} (1 - e^{-(k_B+k_C)t}) \quad (1.5-77)$$

Entsprechendes gilt für das Produkt C. Welches der beiden Produkte vorzugsweise entsteht, hängt demnach vom Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten k_B und k_C ab.

Bei der Zersetzung des Ethanolts erhöhen oxidische Katalysatoren die Geschwindigkeitskonstante der Dehydratation, metallische die der Dehydrierung.

1.5.9 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Eine Betrachtung der Gl. (1.5-10), (1.5-31) oder (1.5-37) lässt erkennen, dass der aus dem Experiment bekannte Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur über die Geschwindigkeitskonstanten k erfolgen kann. Eine Temperaturerhöhung kann sich sehr unterschiedlich auf die Geschwindigkeitskonstante auswirken. Im Rahmen dieses einführenden Kapitels soll nur der häufigste Fall, der bereits 1889 von Arrhenius untersucht wurde, etwas eingehender besprochen werden. Eine ausführliche Diskussion erfolgt im Kapitel 6.

In umfangreichen Studien fand Arrhenius, dass die Geschwindigkeitskonstante k_n einer e-Funktion proportional ist, die im negativen Exponenten den Kehrwert der absoluten Temperatur enthält:

$$k_n = k_0 e^{-A/T} \quad (1.5-78)$$

Schreiben wir diese Gleichung um, indem wir den Exponenten mit der Boltzmann-Konstanten k und der Loschmidt'schen Konstanten N_A erweitern, so erhalten wir

die Arrhenius-Gleichung

$$k_n = k_0 \cdot e^{-\frac{A \cdot k}{kT}} = k_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}} = k_0 \cdot e^{-\frac{N_A \cdot \varepsilon_a}{RT}} \quad (1.5-79)$$

Wir erkennen, dass der Exponent eine Energie ε_a enthalten muss. Der Ausdruck $e^{-\frac{\varepsilon_a}{kT}}$ ist identisch mit Gl. (1.3-31). Er gibt, wie in Abschnitt 1.3.4 gezeigt wurde, den Bruchteil von Molekülen an, die eine Energie größer als oder gleich ε_a besitzen. Das legt die Vermutung nahe, dass nicht jedes Molekül bei einem Zusammenstoß mit einem anderen reagiert, sondern nur dann, wenn es eine Mindestenergie ε_a besitzt. Man bezeichnet ε_a deshalb als *Aktivierungsenergie*. Meistens betrachtet man nicht die Energie eines Moleküls, sondern die entsprechende molare Energie. Man erweitert dann den Exponenten mit N_A und führt für $N_A \cdot \varepsilon_a$ die Größe E_a ein. Anschaulich lassen sich die Verhältnisse darstellen, wenn wir die Energiestufen, die die reagierenden Moleküle beim Reaktionsfortgang durchlaufen, in Abhängigkeit von diesem darstellen (Abb. 1.5-6). E_v ist die molare Energie der reagierenden Moleküle vor der Reaktion, E_n die molare Energie nach der Reaktion. Der Unterschied ist die Reaktionsenthalpie ΔH .

Der Übergang von E_v nach E_n erfolgt jedoch weder für die Hinreaktion (im gewählten Beispiel exotherm, d. h. $\Delta H < 0$) noch für die Rückreaktion (endotherm, d. h. $\Delta H > 0$) direkt. Vielmehr muss eine Energiebarriere überwunden werden, die für die Hinreaktion die Höhe \overrightarrow{E}_a , für die Rückreaktion die Höhe \overleftarrow{E}_a hat. Diese Aktivierungsenergien E_a sind erforder-

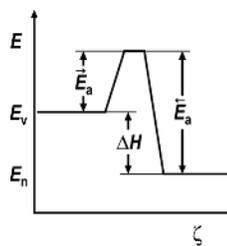


Abb. 1.5-6 Energiebarriere, die bei der Reaktion überwunden werden muss.

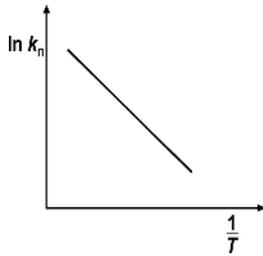


Abb. 1.5-7 Zur Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k .

lich, um die Bindungen innerhalb der Moleküle zu lockern und sie so auf die Reaktion vorzubereiten. Die Differenz der Aktivierungsenergien für die Hin- und Rückreaktion ist identisch mit der Reaktionsenthalpie. Nach außen hin geben sich die Aktivierungsenergien nur durch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, nicht aber durch kalorische Effekte zu erkennen.

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie ist es notwendig, zunächst die Ordnung der Reaktion zu ermitteln und die entsprechende Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Die Auftragung von $\ln k_n$ gegen $1/T$ muss dann nach Gl. (1.5-79) eine Gerade liefern (Abb. 1.5-7):

$$\ln k_n = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (1.5-80)$$

Aus ihrer Steigung ergibt sich die Aktivierungsenergie.

Die Arrhenius-Gleichung hat einen weiten Geltungsbereich. Sinnvoll ist ihre Anwendung jedoch nur bei einfachen Reaktionsschritten, zumal wenn weitergehende Schlüsse gezogen werden sollen.

Es gibt zahlreiche Fälle, in denen eine völlig andere Temperaturabhängigkeit beobachtet wird, als sie aus der Arrhenius'schen Gleichung folgt (Abb. 1.5-8a). Abbildung 1.5-8 zeigt einige typische Beispiele.

Diese beobachtet man bei Explosionen (Abb. 1.5-8b), bei Enzymreaktionen und bei heterogenen katalytischen Reaktionen (Abb. 1.5-8c) sowie bei Anwesenheit vorgelagerter Gleichgewichte (Abb. 1.5-8d). Wir werden später im Kapitel 6 auf diese Fälle zurückkommen.

1.5.10 Kernpunkte des Abschnitts 1.5

- Reaktionsgeschwindigkeit, Abschnitt 1.5.1
- Ordnung und Molekularität einer Reaktion, Abschnitt 1.5.1

Reaktionen erster Ordnung, Abschnitt 1.5.2

- Geschwindigkeitsgleichung, Gl. (1.5-10); Zeitgesetz, Gl. (1.5-15)

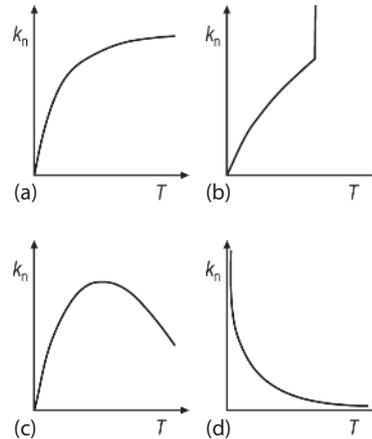


Abb. 1.5-8 Verschiedene Typen der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

Reaktionen zweiter Ordnung, Abschnitt 1.5.3

- Geschwindigkeitsgleichung, Gl. (1.5-29); Zeitgesetz, Gl. (1.5-30)

Reaktionen dritter Ordnung, Abschnitt 1.5.4

- Geschwindigkeitsgleichung, Gl. (1.5-37); Zeitgesetz, Gl. (1.5-44)

Reaktionen nullter Ordnung, Abschnitt 1.5.5

- Geschwindigkeitsgleichung, Gl. (1.5-45); Zeitgesetz, Gl. (1.5-47)

Bestimmung der Reaktionsordnung, Abschnitt 1.5.6

- Halbwertszeiten, Gl. (1.5-53) bis (1.5-56)

Unvollständig verlaufende Reaktionen, Abschnitt 1.5.7

Folge- und Parallelreaktionen, Abschnitt 1.5.8

Temperaturabhängigkeit der

Reaktionsgeschwindigkeit, Abschnitt 1.5.9

- Arrhenius-Gleichung, Gl. (1.5-79)

1.5.11 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.5

1 Zur Untersuchung der Rohrzuckerinversion mithilfe der Drehung der Polarisationssebene wurden fünf Versuchsreihen durchgeführt. Bei den Reihen I bis IV lagen 7.33 g Rohrzucker, bei Reihe V 7.58 g Rohrzucker in 100 cm³ Lösung vor. Bei den Reihen I bis IV war die Lösung 0.75 M bezüglich HCl, bei der Reihe V nur 0.5 M. Die Drehung der Polarisationssebene wurde bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit t gemessen.

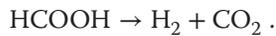
Die jeweilige Rohrzuckerkonzentration ist $\alpha_t - \alpha_\infty$ proportional. Man ermittle für jede der Versuchsreihen a) die Reaktionsordnung und b) die Geschwindigkeitskonstante. Man berechne c) die Aktivierungsenergie und diskutiere d) die Abhän-

gigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der H^+ -Ionen-Konzentration.

	I		II		III		IV		V	
	333 K		318 K		303 K		293 K		303 K	
	t min	a Grad								
2	0.38	3	6.28	3	8.34	3	9.81	3	9.35	
3	-0.15	5	4.89	6	7.56	7	9.46	6	9.14	
4	-0.55	7	3.71	10	7.30	11	9.28	9	8.73	
5	-0.81	9	2.72	15	6.52	16	9.00	13	8.00	
6	-0.99	11	1.93	19	6.20	20	8.82	18	7.43	
7	-1.11	15	0.64	23	5.80	30	8.40	24	6.80	
8	-1.20	21	-0.41	30	4.57	41	7.81	34	5.89	
9	-1.26	30	-1.17	40	3.55	50	7.41	46	4.87	
10	-1.30	40	-1.65	67	1.40	66	6.76	60	3.81	
∞	-1.39	∞	-1.91	∞	-2.51	∞	-2.97	∞	-2.59	

2 In welcher Zeit zerfallen 10 % eines Thoriumpräparats, wenn die Halbwertszeit $1.4 \cdot 10^{10}$ Jahre beträgt?

3 Ameisensäuredampf zerfällt an metallischen Katalysatoren, z. B. an Silber, entsprechend der Gleichung



Die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit wird gemessen, indem man aus einem Vorratsgefäß heraus die Ameisensäure verdampft, über den Katalysator streichen lässt, die nicht zersetzte Ameisensäure kondensiert und dem Vorratsgefäß wieder zuführt und die Bildung der gasförmigen Zerfallsprodukte mithilfe eines Strömungsmessers verfolgt. Es zeigte sich, dass bei konstantgehaltener Temperatur im Reaktionsraum der Strömungsmesser unabhängig von der Zeit den gleichen Wert anzeigte. Bei einer Temperaturänderung beobachtete man folgende Strömungsgeschwindigkeit Q .

$\frac{T}{K}$	591	625	641	657	673	690	704	721	735
$\frac{Q}{dm^3 h^{-1}}$	1.20	2.55	2.85	3.30	3.80	4.70	5.20	5.55	6.15

Nach welcher Reaktionsordnung erfolgt der Ameisensäurezerfall, wie groß ist die Aktivierungsenergie?

4 Die Umlagerung von *cis*- in *trans*-1,2-Dichlorethen verläuft im gasförmigen Zustand bei Gegenwart von Sauerstoff nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Bei einer bestimmten Temperatur beobachtet man, dass sich, ausgehend von reiner *cis*-Verbindung, nach 6 h 64 % *trans*-Verbindung gebildet haben. Wie groß ist die Halbwertszeit der Reaktion?

5 Die Verseifung des Essigsäureethylesters mit Natronlauge verläuft nach zweiter Ordnung. Bei 283 K beträgt die Geschwindigkeitskonstante $k_2 = 2.38 dm^3 mol^{-1} min^{-1}$. Nach welcher Zeit sind 40 % des Esters verseift, wenn $1 dm^3 0.1 M$ Esterlösung mit $1 dm^3 0.1 M NaOH$ bei 283 K umgesetzt werden?

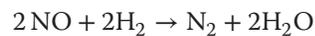
6 Bei einer chemischen Reaktion nahm die Konzentration eines der Ausgangsstoffe innerhalb der ersten 2 Stunden auf die Hälfte der Anfangskonzentration ab. Nach welcher Reaktionszeit liegt nur noch ein Achtel der Anfangskonzentration vor, wenn a) nach dreistündiger, b) nach vierstündiger Reaktionszeit die Hälfte derjenigen Konzentration festgestellt wurde, die nach einständiger Reaktionszeit gemessen worden war? Welche Reaktionsordnung liegt bei a) und bei b) vor?

7 Die Zersetzung von Ammoniak an einer geheizten Wolframoberfläche wurde bei konstanter Temperatur, aber unterschiedlichen Anfangsdrücken untersucht. Man fand dabei folgenden Zusammenhang zwischen den Anfangsdrücken p_0 und den Halbwertszeiten $t_{1/2}$:

$p_0/mbar$	8.67	14.0	20.0	24.7
$t_{1/2}/s$	290	460	670	820

Bestimmen Sie die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante.

8 Die Gasphasenreaktion



ist bei 973 K mithilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeit durch Messung des Gesamtdrucks als Funktion der Zeit untersucht worden. In drei Versuchsreihen A, B und C fand man:

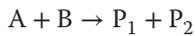
		A	B	C
Anfangsdruck	$p_0(NO)/bar$	0.5	0.5	0.25
	$p_0(H_2)/bar$	0.2	0.1	0.2
Anfangsgeschwindigkeit	$\left(\frac{-dp}{dt}\right)_0 / bar min^{-1}$	0.0048	0.0024	0.0012

a) Welcher Zusammenhang besteht zwischen den Geschwindigkeiten der Partialdruckänderungen $\frac{dp(NO)}{dt}$, $\frac{dp(H_2)}{dt}$, $\frac{dp(N_2)}{dt}$, $\frac{dp(H_2O)}{dt}$ und der Gesamtdruckänderung $\frac{dp}{dt}$?

b) Wie lautet die Geschwindigkeitsgleichung für die Anfangsgeschwindigkeit $\left(\frac{-dp}{dt}\right)_0$?

- c) Bestimmen Sie aus den experimentellen Daten die Reaktionsordnung bezüglich NO und H₂.
 d) Welchen Wert hat die Geschwindigkeitskonstante?

9 Bei einer bimolekularen chemischen Reaktion



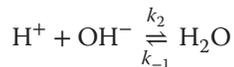
in Lösung hat man folgende Beobachtung gemacht:

- α) Die Bildungsgeschwindigkeit von P₁ hängt nur von der jeweiligen Konzentration von A ab.
 β) Die Konzentration von A sinkt innerhalb einer Stunde von [A]₀ auf $\frac{[A]_0}{2}$ und innerhalb von drei Stunden von $\frac{[A]_0}{4}$ auf $\frac{[A]_0}{32}$.

Bearbeiten Sie folgende Aufgaben:

- a) Geben Sie eine mögliche Erklärung für die unter α) genannte Beobachtung.
 b) Welche Reaktionsordnung liegt bezüglich des Eduktes A vor?
 c) Wie groß war die Anfangskonzentration an A, wenn nach 7 h noch eine Konzentration von [A] = 7.8 · 10⁻³ mol dm⁻³ gemessen wurde?

10 Für die Reaktion



hat k_{-1} bei 298 K den Wert 2.7 · 10⁻⁵ s⁻¹. Welchen Wert hat die Geschwindigkeitskonstante k_2 , wenn der dekadische Logarithmus des Ionenprodukts [H⁺] · [OH⁻] des Wassers -14.0 beträgt?

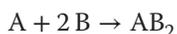
11 Eine äquimolare Mischung der Komponenten A und B reagiert gemäß der Summengleichung:



Nach einer Stunde ist A zu 75 % abgereagert. Berechnen Sie, wieviel Prozent von A nach zwei Stunden Reaktionszeit noch übrig sind, wenn die Reaktion

- a) erster Ordnung in A und nullter Ordnung in B,
 b) erster Ordnung in A und B,
 c) nullter Ordnung sowohl in A als auch in B ist.

12 Gegeben sei folgende Reaktionsgleichung:



Bestimmen Sie die Ordnungen a und b bezüglich der Komponenten A und B im folgenden Geschwindigkeitsgesetz:

$$\vec{v}_R = k[A]_0^a \cdot [B]_0^b$$

Benutzen Sie dazu die Werte von $\vec{v}_R \rightarrow v_R$, die in der folgenden Tabelle für verschiedene Kombinationen von Anfangskonzentrationen der Substanzen A und B gegeben sind.

\vec{v}_R [mol/l s]	0.04	0.12	0.36	1.08
[A] ₀ [mol/l]	0.5	0.5	1	1
[B] ₀ [mol/l]	0.5	1	0.5	1

Handelt es sich bei der oben angegebenen Reaktionsgleichung um eine Elementarreaktion?

Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k .

13 Die Reaktion von NO₃-Radikalen mit H·, ·OH und HO₂· erfolgt nach folgenden Elementarreaktionen:

- (1) NO₃ + H → OH + NO₂
 $k_1 = 6.6 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 (2) NO₃ + OH → HO₂ + NO₂
 $k_2 = 1.2 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 (3) NO₃ + HO₂ → OH + NO₂ + O₂
 $k_3 = 2.16 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
 (4) NO₃ + HO₂ → O₂ + HNO₃
 $k_4 = 5.4 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

- a) Formulieren Sie die Ausdrücke $d[R]/dt$ für alle Reaktanten R.
 b) Berechnen Sie die Anfangsgeschwindigkeit für die Abnahme von NO₃. Die Anfangspartialdrücke sind: $p(\text{NO}_3) = 0.1 \text{ mbar}$, $p(\text{H}) = p(\text{OH}) = 10^{-8} \text{ bar}$ und $p(\text{HO}_2) = 0 \text{ bar}$ bei 298 K. Notwendige Umrechnungen erfolgen über das ideale Gesetz.

14 Für die Reaktion eines Stoffes A zum Produkt P wurden folgende Konzentrations-Zeit-Wertepaare ermittelt:

t [s]	0	100	200	300	400	500	600	700	800
[A] [10 ⁻² M]	5.00	3.55	2.75	2.25	1.85	1.60	1.48	1.40	1.38

- a) Zeichnen Sie den Konzentrations-Zeit-Verlauf. Bestimmen Sie mithilfe dieser Auftragung die Halbwertszeiten für 5 der gegebenen Konzentrationen [A]. Bestimmen Sie anschließend mit den so erhaltenen Wertepaaren nach der Methode der Halbwertszeiten die Reaktionsordnung.
 b) Nehmen Sie an, dass die Reaktion in einem Elementarschritt abläuft, bei dem keine weiteren Reaktionspartner vorhanden sind. Wie lautet die Reaktionsgleichung dieses Elementarschrittes? Stel-

len die das Geschwindigkeitsgesetz für diesen Schritt auf.

- c) Bestimmen Sie die Reaktionsordnung nochmals – nun aber, indem Sie die bekannten Zusammenhänge zwischen $[A]$ und t für die verschiedenen Reaktionsordnungen ausnutzen (Methode der graphischen Auftragung der Meßwerte). Bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion aus der Auftragung, die einen linearen Zusammenhang ergibt.

1.5.12 Literatur zu Abschnitt 1.5

Weiterführende Literatur zu Abschnitt 1.5 ist im Abschnitt 6.6.8 aufgeführt.

1.6 Einführung in die Elektrochemie

In den Abschnitten 1.1 bis 1.5 haben wir uns fast ausschließlich mit elektrisch neutralen Teilchen beschäftigt. Zum Abschluss des einführenden Kapitels wollen wir uns nun noch einen Einblick in die Phänomene verschaffen, die mit dem Auftreten geladener Teilchen in engem Zusammenhang stehen. Meist wird dieses Gebiet als *Elektrochemie* gesondert behandelt. Dies wollen wir nur im Rahmen der Einführung tun, die weitergehende Erörterung der elektromotorischen Kräfte, der elektrischen und elektrolytischen Leitfähigkeit und der Elektrodenkinetik jedoch im Rahmen der Kapitel über Thermodynamik, Transporterscheinungen bzw. Kinetik vornehmen. Auf diese Weise lassen sich die elektrochemischen Erscheinungen zwanglos in das Gesamtbild der Physikalischen Chemie einordnen.

Zunächst werden wir uns rein phänomenologisch mit Vorgängen in einer *elektrochemischen Zelle* beschäftigen, einige neue Begriffe definieren und das Wechselspiel zwischen *Elektrolyse* und *galvanischer Stromerzeugung* behandeln (Abschnitt 1.6.1).

Wir werden dann einen Zusammenhang zwischen dem Stromtransport und der *Wanderung der Ionen* im Elektrolyten herleiten und untersuchen, wie sich Konzentration, Temperatur und Art des Lösungsmittels auf den Stromtransport auswirken. Das wird uns zu einer Klassifizierung der Elektrolyte führen (Abschnitte 1.6.2 bis 1.6.8).

Um die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit verstehen zu können, werden wir uns detailliert mit der *interionischen Wechselwirkung* befassen (Abschnitt 1.6.9).

Anwendungen von Leitfähigkeitsmessungen werden das abschließende Thema dieses Abschnitts sein (Abschnitt 1.6.10).

1.6.1 Grundbegriffe der Elektrochemie

Obwohl die uns interessierende Materie nach außen hin elektrisch neutral erscheint, kann es – häufig im Zusammenhang mit einer Dissoziation – zu einem Übergang von Elektronen von einem Materieteilchen auf ein anderes unter Bildung positiv geladener Ionen (*Kationen*) und negativ geladener Ionen (*Anionen*) kommen. Selbstverständlich muss die Summe der dabei auftretenden positiven Ladungen gleich der Summe der negativen sein.

In den Salzen liegen Kationen und Anionen von vornherein vor. Chemische Verbindungen, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand aus Ionen aufgebaut sind oder in Ionen dissoziieren, nennt man *Elektrolyte*. Mit ihnen haben wir uns im Folgenden zu beschäftigen. Zur Charakterisierung der Elektrolyte müssen wir einige neue Begriffe einführen. Die *Ladungszahlen* der Ionen wollen wir mit z^+ bzw. z^- bezeichnen. Sowohl die z^+ als auch die z^- müssen ganze Zahlen sein, denn ein Ion kann nur ein ganzzahliges Vielfaches der Elementarladung e tragen. Ist $|z^+| \neq |z^-|$, so müssen Kationen und Anionen in unterschiedlicher Menge vorliegen. Die Zahl der aus der kleinsten nach außen hin elektrisch neutralen Spezies gebildeten oder bereits in ihr enthaltenen Kationen sei ν^+ , die der Anionen ν^- . Dann muss, damit die elektrische Neutralität gewahrt bleibt, das Produkt aus dem stöchiometrischen Faktor ν und der Ladungszahl

$$|z^+ \nu^+| = |z^- \nu^-| \quad (1.6-1)$$

für beide Ionenarten gleich sein.

Wenn wir uns überlegen, worin sich Ionen von elektrisch neutralen Teilchen in ihrem Verhalten prinzipiell unterscheiden sollten, so werden wir drei wesentliche Punkte finden: Ionen sollten als geladene Teilchen befähigt sein, den elektrischen Strom zu leiten; aufgrund ihrer Ladung sollte es zu Coulomb'scher Anziehung oder Abstoßung zwischen den gegensinnig bzw. gleichsinnig geladenen Ionen, d. h. – allgemein ausgedrückt – zu einer *interionischen Wechselwirkung* kommen; und schließlich sollte es Kationen möglich sein, Elektronen aufzunehmen, Anionen möglich sein, Elektronen abzugeben, sofern ein solcher Ladungsaustausch in geeigneter Weise ermöglicht wird.

Um zu prüfen, ob die erwarteten Phänomene tatsächlich auftreten, führen wir einige Experimente mithilfe einer elektrochemischen Zelle durch, wie sie in

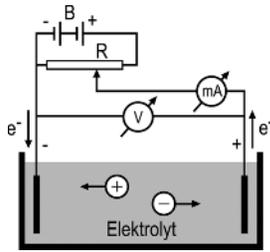


Abb. 1.6-1 Prinzip einer elektrochemischen Zelle.

Abb. 1.6-1 dargestellt ist. In einer Elektrolytlösung tauchen zwei den elektrischen Strom gut leitende Elektroden – vorzugsweise aus Platin – ein. Die eine Elektrode (*Kathode*) ist unmittelbar mit dem Minuspol einer Gleichstromquelle B, die andere Elektrode (*Anode*) über ein empfindliches Strommessgerät mA mit dem Schleifkontakt des Potentiometerwiderstandes R verbunden. Auf diese Weise erzeugen wir in der Elektrolytlösung ein aus der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden und den geometrischen Verhältnissen berechenbares elektrisches Feld. Des Weiteren sind die gut leitenden Elektroden aufgrund ihres Anschlusses an die Gleichstromquelle in der Lage, Elektronen zu liefern (Kathode) bzw. Elektronen aufzunehmen (Anode).

Wir führen nun zunächst zu unserer Orientierung einige Versuche mit unterschiedlichen Elektrolytlösungen in der elektrochemischen Zelle durch, wobei wir an die Elektroden eine Spannung von einigen Volt legen.

1. In der elektrochemischen Zelle befindet sich lediglich das Lösungsmittel, mehrfach destilliertes, entgastes Wasser. Das Strommessgerät zeigt nur einen minimalen Stromfluss an.
2. Wir ersetzen das reine Wasser durch verdünnte Salzsäure. Nun beobachten wir einen deutlichen Stromfluss, gleichzeitig eine Gasentwicklung an beiden Elektroden, und zwar eine Bildung von Chlor an der Anode und eine Bildung von Wasserstoff an der Kathode.

3. Wir verwenden als Elektrolyt eine CuCl_2 -Lösung. Wiederum stellen wir einen Stromfluss und gleichzeitig chemische Vorgänge an den Elektroden fest. Wie im Fall 2 entwickelt sich an der Anode Chlor; an der Kathode scheidet sich metallisches Kupfer ab.
4. Wir setzen als Elektrolyt eine verdünnte Na_2SO_4 -Lösung ein. Es fließt ein Strom, an beiden Elektroden kommt es zu einer Gasentwicklung. Das an der Kathode entstandene Gas analysieren wir als Wasserstoff, das an der Anode entstandene als Sauerstoff, und zwar im Volumenverhältnis 2 : 1.
5. In einem letzten Beispiel verwenden wir als Kathode wiederum ein Platinblech, als Anode jedoch ein Silberblech. Als Elektrolyt dient uns Silbernitrat in Wasser. Wie in den Beispielen 2 bis 4 stellen wir einen Stromfluss fest. Wir erkennen jedoch zunächst keine Reaktionen an den Elektroden. Erst die Untersuchung der Elektroden selbst zeigt uns, dass während des Stromflusses die Silberanode an Masse verloren hat, während sich auf der Platinkathode eine entsprechende Menge Silber niedergeschlagen hat.

Wir wollen nun die voranstehend geschilderten und in Tab. 1.6-1 zusammengefassten Beobachtungen analysieren.

In der in Abb. 1.6-1 wiedergegebenen elektrochemischen Zelle haben wir einen geschlossenen Stromkreis vorliegen. Ein Teil dieses Stromkreises (äußerer Stromkreis einschließlich der Elektroden) besteht aus Metallen, ein Teil (innerer Stromkreis zwischen den Elektroden) besteht aus einer wässrigen Elektrolytlösung. Aus unserer Erfahrung wissen wir, dass der Stromfluss in Metallen den Leiter nicht verändert. Der Ladungstransport wird von den im Metall frei beweglichen Elektronen übernommen. Wie sind nun die Verhältnisse beim Stromtransport in Elektrolytlösungen? Der erste Versuch hat uns gezeigt, dass reines Wasser – im Bereich unserer Messgenauigkeit – den Strom nicht leitet. Die Stromleitung in den Fällen 2 bis

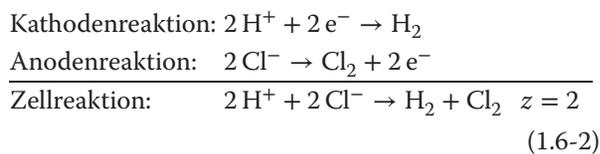
Tab. 1.6-1 Elektrolyt und Elektrolyseprodukte.

Fall	Elektrolyt	Anode	Kathode	chemische Veränderungen an der	
				Anode	Kathode
1	H_2O	Pt	Pt	–	–
2	HCl	Pt	Pt	Chlorentwicklung	Wasserstoffentwicklung
3	CuCl_2	Pt	Pt	Chlorentwicklung	Kupferabscheidung
4	Na_2SO_4	Pt	Pt	Sauerstoffentwicklung	Wasserstoffentwicklung
5	AgNO_3	Ag	Pt	Silberauflösung	Silberabscheidung

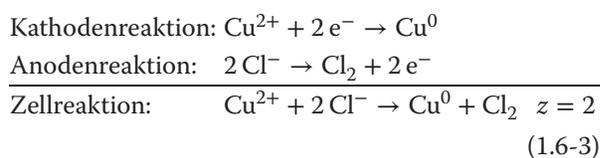
5 kann deshalb nur auf die Gegenwart von Ionen zurückgeführt werden, die direkt oder indirekt aus dem zugesetzten Elektrolyten stammen müssen. Wie bei der Elektronenleitung in Metallen stellen wir bei der Ionenleitung in der Elektrolytlösung keine dort durch den Stromfluss bewirkten Veränderungen fest. An der Phasengrenze, beim Übergang von der Elektronen- zur Ionenleitung, kommt es jedoch zu chemischen Reaktionen. Zum einen bilden sich an den Elektroden im Allgemeinen (Fall 2 bis 4) Stoffe, die als solche nicht eingesetzt waren (Wasserstoff und Chlor anstelle von Chlorwasserstoff, Kupfer und Chlor anstelle von Kupfer(II)-chlorid), zum anderen muss es als unmittelbare Folge davon zu einer Abnahme der Elektrolytkonzentration kommen. Wir werden später (Abschnitt 1.6.5) sehen, dass zusätzlich noch ein Konzentrationsgefälle auftritt. Der Fall 4 zeigt uns darüber hinaus, dass die an den Elektroden reagierenden Stoffe (Wasser) nicht mit denen identisch sein müssen, die den Ladungstransport in der Lösung bewirken (Natrium-Ionen und Sulfat-Ionen).

Wir haben erkannt, dass in unserem Stromkreis zwei verschiedene Arten von Ladungsträgern vorliegen, Elektronen und Ionen. Der Übergang von der Elektronen- zur Ionenleitung erfolgt an der Kathode, der Übergang von der Ionen- zur Elektronenleitung an der Anode. Dieser Ladungsaustausch an der Phasengrenze Elektronenleiter/Elektrolytlösung steht offenbar in unmittelbarem Zusammenhang mit den an den Elektroden beobachteten Reaktionen. Wir versuchen, die Kathoden- und die Anodenreaktion getrennt zu formulieren und als Summe davon die Zellreaktion anzugeben, wobei wir zusätzlich die Zahl z der umgesetzten Elektronen, die *Ladungszahl der Zellreaktionen*, notieren.

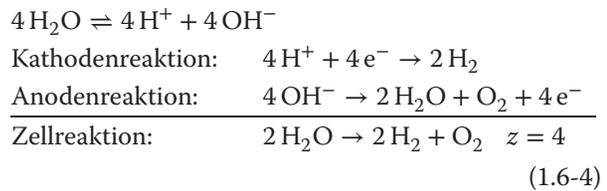
Fall 2: (verdünnte Salzsäure)



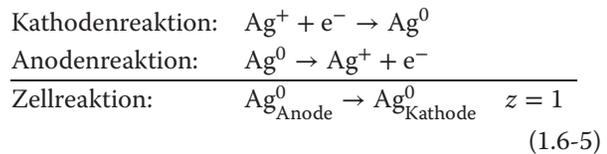
Fall 3: (CuCl₂-Lösung)



Fall 4: (Na₂SO₄-Lösung)



Fall 5: (AgNO₃-Lösung)



Diese Beispiele führen uns noch einmal vor Augen, dass das Fließen eines Gleichstroms durch eine Elektrolytlösung mit einer durch den Strom erzwungenen chemischen Umsetzung an den Elektroden verbunden ist. Wir nennen dies *Elektrolyse*.

Bei der Formulierung der Gl. (1.6-2) bis (1.6-5) haben wir aufgrund der oben entwickelten Vorstellungen einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem chemischen Umsatz und der durch den Elektrolyten transportierten Ladungsmenge verwendet. Dieser quantitative Zusammenhang wurde bereits von Faraday empirisch gefunden. Wegen der großen Bedeutung der *Faraday'schen Gesetze* für die Entwicklung der Elektrochemie wollen wir Faradays Gedankengänge mithilfe der vorstehend behandelten elektrochemischen Zellen nachvollziehen.

Entsprechend Abb. 1.6-2a schalten wir in einen Stromkreis drei elektrolytische Zellen der im Fall 4 besprochenen Art: Der Strom durchfließt zunächst die Zelle I, dann die zueinander parallel geschalteten Zellen II und III. Wir beobachten, dass unabhängig von der angelegten Spannung (sofern diese hoch genug ist, um eine Elektrolyse zu bewirken) und unabhängig von der Größe der Elektroden in den drei Zellen (und damit von der Stromdichte) das Volumen des in der Zelle I entwickelten Knallgases gleich der Summe der in den Zellen II und III entwickelten Knallgasvolumina ist. Zu einem entsprechenden Ergebnis kommen wir, wenn wir anstelle der Knallgaszelle eine Zelle der in Fall 3 oder 5 besprochenen Art verwenden. Wir formulieren diese Erkenntnisse im

Ersten Faraday'schen Gesetz: Die Masse der elektrolytischen Zersetzungsprodukte ist der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional.

In einem weiteren Versuch lassen wir gemäß Abb. 1.6-2b den gleichen Strom nacheinander die in

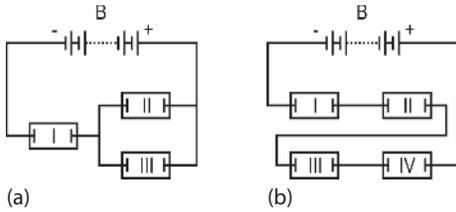


Abb. 1.6-2 Zur Erläuterung der Faraday'schen Gesetze.

den Fällen 2, 3, 4 und 5 besprochenen Zellen durchfließen. Die quantitative Analyse der Elektrolyseprodukte zeigt uns, dass in der Chlorknallgas- und in der Knallgaszelle gleiche Mengen Wasserstoff entwickelt worden sind. Das Massenverhältnis von entwickeltem Wasserstoff zu abgeschiedenem Kupfer zu abgeschiedenem Silber ist 1 : 31.8 : 107.9. Das ist gleich dem Verhältnis der durch die Ionen-Ladungszahlen z^+ dividierten molaren Massen. So formulieren wir das

Zweite Faraday'sche Gesetz: Die durch gleiche Elektrizitätsmengen aus verschiedenen Stoffen abgeschiedenen Massen verhalten sich wie die durch die Ladungszahlen der Zellreaktion dividierten molaren Massen.

Diese beiden Gesetze ergeben sich bereits unmittelbar aus unseren Überlegungen, die zur Aufstellung der Gl. (1.6-2) bis (1.6-5) führten. Fließt durch den äußeren Stromkreis während der Zeit t ein Strom I , so wird dadurch die Ladungsmenge

$$Q_a = I \cdot t \quad (1.6-6)$$

transportiert. Sie muss gleich sein der in der gleichen Zeit an der Kathode oder Anode ausgetauschten Ladung Q_i . Werden in der Zeit t an einer Elektrode m mg Ionen entladen, so sind dies $\frac{m}{M}$ mol entsprechend $\frac{m}{M} \cdot z \cdot N_A$ Elektronen. Für die ausgetauschte, im Elektrolyten transportierte Ladung Q_i , ergibt sich so

$$Q_i = \frac{m}{M} \cdot z \cdot N_A \cdot e \quad (1.6-7)$$

$N_A \cdot e$ stimmt numerisch mit der Ladung von 1 mol Elektronen überein. Zu Ehren von Faraday bezeichnet man diese Größe als

Faraday-Konstante F

$$F = N_A \cdot e \quad (1.6-8)$$

Durch Zusammenfassung der Gl. (1.6-6) bis (1.6-8) erhalten wir

$$I = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F \cdot \frac{1}{t} \quad (1.6-9)$$

Daraus entnehmen wir das *Erste Faraday'sche Gesetz*

$$m \propto I \cdot t \quad (1.6-10)$$

und das *Zweite Faraday'sche Gesetz*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} \quad (I \cdot t = \text{const.}) \quad (1.6-11)$$

Aus den bekannten Werten für die Loschmidt'sche Konstante N_A (vgl. Abschnitt 1.2.2) und die Elementarladung (vgl. Abschnitt 1.4.2) berechnen wir

$$F = 96\,487.0 \text{ C mol}^{-1} \pm 1.6 \text{ C mol}^{-1}.$$

Gleichung (1.6-9) entnehmen wir, dass die quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Elektrolyseprodukts ein bequemes Mittel zur Messung von Ladungsmengen (ungeachtet zeitlicher Stromschwankungen) ist. Man benutzt dazu vorzugsweise das unter Fall 5 diskutierte sog. *Silbercoulometer* oder auch das unter Fall 4 besprochene *Knallgascoulometer*.

Im Vorangehenden haben wir uns nur für den Stromdurchgang durch eine elektrochemische Zelle interessiert. Wir haben sie stets als elektrolytische Zelle verwendet, d. h. wir sind davon ausgegangen, dass an den Elektroden eine „hinreichend hohe“ Spannung lag, und wir haben nicht danach gefragt, was geschieht, wenn wir diese Spannung variieren.

Für unsere weiteren Untersuchungen müssen wir die elektrische Messanordnung gegenüber Abb. 1.6-1 so verändern, wie es in Abb. 1.6-3 dargestellt ist. Wir wiederholen den im Fall 2 beschriebenen Versuch, verwenden also Platinelektroden und als Elektrolyt verdünnte Salzsäure, legen aber im Gegensatz zu unserem früheren Vorgehen an die Elektroden eine variable Spannung. Messen wir den durch die elektrolytische Lösung fließenden Strom I in Abhängigkeit von der Spannung zwischen den Elektroden, der sog. *Klemmspannung* U_{KL} , so erhalten wir den

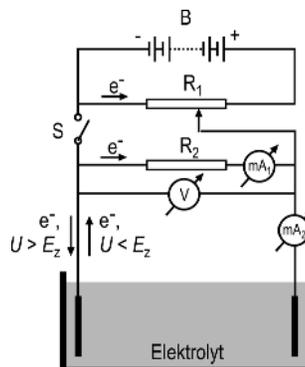


Abb. 1.6-3 Elektrochemische Zelle zur Messung des Elektrolysestromes und galvanischen Stromes.

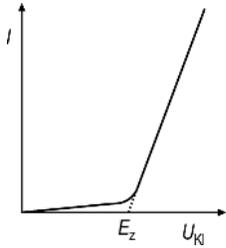
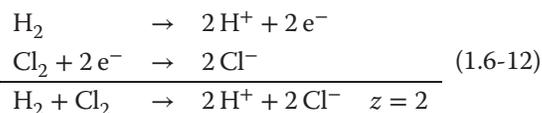


Abb. 1.6-4 Zur Erläuterung der Zersetzungsspannung.

in Abb. 1.6-4 wiedergegebenen Zusammenhang: Bei niedriger Klemmenspannung U_{Kl} steigt der Strom nur unbedeutend an, bis ein Schwellenwert, die *Zersetzungsspannung* E_z , erreicht ist. Sie beträgt beispielsweise bei einer 1.2 M Salzsäure im Idealfall 1.37 V. Wir werden später (Abschnitt 6.8) sehen, dass dieser Wert infolge des Auftretens einer auf kinetische Hemmungen zurückführbaren Überspannung erheblich überschritten werden kann. Im Rahmen der Einführung wollen wir diese Effekte nicht berücksichtigen. Oberhalb der Zersetzungsspannung beobachten wir die lebhafteste Wasserstoff- und Chlorentwicklung und finden einen linearen Zusammenhang zwischen dem Strom und der Klemmenspannung.

Unterbrechen wir nun plötzlich die Verbindung mit der Batterie durch Öffnen des Schalters S, so stellen wir am Strommessgerät (mA_1) fest, dass für kurze Zeit noch ein Strom über den Widerstand R_2 fließt, der jedoch unter gleichzeitigem Zusammenbrechen der Spannung zwischen den Elektroden schnell abklingt. Die Tatsache, dass trotz der Abtrennung der Batterie der Stromfluss durch R_2 fort dauert, kann nur darauf zurückgeführt werden, dass an den Elektroden spontan Elektronen liefernde bzw. verbrauchende Prozesse ablaufen. Aus der Stromrichtung $-(\text{mA}_1)$ zeigt die gleiche, (mA_2) die entgegengesetzte Richtung wie vor dem Öffnen des Schalters an – folgt, dass an der Elektrode, an der sich vorher Wasserstoff entwickelt hat, ein Elektronen liefernder Vorgang, an der Elektrode, an der sich vorher Chlor entwickelt hat, ein Elektronen verbrauchender stattfindet. Das ist nur möglich, wenn sich die durch Gl. (1.6-2) formulierten Vorgänge umkehren, d. h. wenn gilt



Bei diesem Prozess werden Wasserstoff und Chlor verbraucht. Diese Gase liegen von der Elektrolyse her nur in geringer Menge vor, so dass die Zellreaktion Gl. (1.6-12) entsprechend der Beobachtung schnell abklingen muss. Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir dafür sorgen, dass, wie es in Abb. 1.6-5 angedeutet

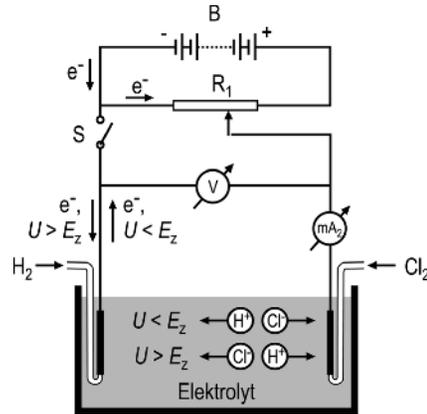


Abb. 1.6-5 Galvanische Zelle.

ist, ständig Wasserstoff und Chlor nachgeliefert werden. Dann kann die Reaktion Gl. (1.6-12) weiterlaufen, unsere elektrochemische Zelle liefert kontinuierlich Strom. Wir sprechen nun von einer *galvanischen Zelle*.

Das Wechselspiel von Elektrolyse und galvanischer Stromerzeugung wollen wir uns anhand der Anordnung in Abb. 1.6-5 für den Fall noch einmal verdeutlichen, dass die Elektroden ständig mit Wasserstoff bzw. Chlor umspült werden.

Wir greifen am Potentiometer R_1 eine relativ hohe Spannung $U \gg E_z$ ab. An der Wasserstoffelektrode werden Wasserstoff-Kationen kathodisch zu Wasserstoff reduziert, an der Chlorelektrode Chlor-Anionen anodisch zu Chlor oxidiert, negative Ladung wird von der Wasserstoffelektrode durch die Elektrolytlösung zur Chlorelektrode transportiert, positive Ladung in entgegengesetzter Richtung. Bei Erniedrigung der Klemmenspannung U_{Kl} sinkt entsprechend Abb. 1.6-4 der mit (mA_2) gemessene Strom I und erreicht den Wert null, wenn die Klemmenspannung gleich der Zersetzungsspannung wird. Die Proportionalitätskonstante in der linearen Beziehung $U = f(I)$ muss nach dem Ohmschen Gesetz der Innenwiderstand R_i der Elektrolysezelle sein, so dass gilt

$$U_{\text{Kl}} - E_z = R_i \cdot I \quad (1.6-13)$$

oder

$$U_{\text{Kl}} = E_z + R_i \cdot I \quad (1.6-14)$$

Die Klemmenspannung steigt bei der Elektrolyse mit wachsendem Strom.

Aus der Tatsache, dass bei $U_{\text{Kl}} = E_z$ durch (mA_2) kein Strom fließt, müssen wir zwei Schlüsse ziehen. Zum einen besagt das Fehlen eines Stromflusses, dass innerhalb der homogenen Leiter, d. h. in der Elektrolytlösung sowie in den Elektroden und ihren Zuleitungen, kein Potentialgefälle besteht. Zum anderen folgt

aus dem Fehlen eines Stromflusses trotz von außen angelegter Spannung, dass diese im galvanischen Element durch eine gleich große, entgegengesetzt gerichtete Spannung kompensiert wird. Letztere kann ihren Ursprung nur an den beiden Phasengrenzen Elektrolytlösung/Elektrode haben. Wir wollen die Summe der dort auftretenden Potentialsprünge als *Ruhespannung* E_0 bezeichnen, da sie als Klemmenspannung im stromlosen Zustand gemessen werden kann. Wir werden uns mit ihr bei der Besprechung der elektromotorischen Kräfte (Abschnitt 2.8) noch eingehend zu beschäftigen haben. E_0 ist eine charakteristische Größe der galvanischen Zelle, E_z ist eine charakteristische Größe einer Elektrolysezelle. In unserem Fall sind beide gleich groß, weil wir das Vorliegen von Überspannungen (Abschnitt 6.8) ausgeschlossen haben.

Verringern wir die bei R_1 abgegriffene Spannung weiter, d. h. unter E_0 , so werden die Potentialsprünge an den Phasengrenzen im galvanischen Element bestimmend für die Richtung des Stromes. An der Wasserstoffelektrode werden unter Elektronenabgabe Wasserstoff-Kationen und an der Chlorelektrode unter Elektronenaufnahme Chlor-Anionen gebildet, negative Ladung wird in der Elektrolytlösung von der Chlorelektrode zur Wasserstoffelektrode und positive Ladung von der Wasserstoffelektrode zur Chlorelektrode transportiert. Durch den äußeren Stromkreis fließen wieder Elektronen. Der Stromfluss kommt unter der Wirkung der Summe E_0 der Potentialsprünge zustande. Der Widerstand des gesamten Stromkreises setzt sich aus dem äußeren Widerstand R_a und dem inneren (Zellen-)Widerstand R_i zusammen. Nach dem Ohm'schen Gesetz muss also gelten:

$$E_0 = (R_i + R_a) \cdot I \quad (1.6-15)$$

Was wir mit dem Voltmeter V als Klemmenspannung U_{Kl} messen, ist der Spannungsabfall am äußeren Widerstand R_a

$$U_{Kl} = R_a \cdot I \quad (1.6-16)$$

oder nach Zusammenfassen mit Gl. (1.6-15)

$$U_{Kl} = E_0 - R_i \cdot I \quad (1.6-17)$$

Die Klemmenspannung eines galvanischen Elementes sinkt mit steigender Strombelastung. Dividieren wir Gl. (1.6-16) durch Gl. (1.6-15), so erkennen wir, dass die Klemmenspannung um so dichter bei der Ruhespannung liegt, je größer R_a verglichen mit R_i ist.

$$\frac{U_{Kl}}{E_0} = \frac{R_a}{R_i + R_a} \quad (1.6-18)$$

Deshalb misst man die Ruhespannung E_0 entweder mit einem sehr hochohmigen Voltmeter oder durch Kompensation (s. oben).

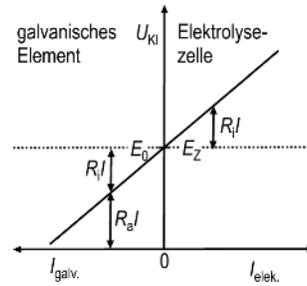


Abb. 1.6-6 Klemmenspannung U_{Kl} als Funktion der Strombelastung I einer elektrochemischen Zelle als galvanisches Element und als Elektrolysezelle.

Abbildung 1.6-6 stellt die Aussagen der Gl. (1.6-14) und (1.6-17) noch einmal dar und veranschaulicht uns den Übergang von der Elektrolyse zur galvanischen Stromerzeugung: Bei idealer Kompensation ist die Klemmenspannung gleich der Ruhespannung. Übersteigt die an R_1 (Abb. 1.6-5) abgegriffene Spannung E_0 , so wird der Elektrolyt elektrolysiert, ist sie kleiner als E_0 so liefert die elektrolytische Zelle einen galvanischen Strom.

Wir haben gesehen, dass sich beim Übergang von der Elektrolyse zur galvanischen Stromerzeugung die Stromrichtung umkehrt. Bei der Elektrolyse haben wir die Elektrode, die Elektronen für den Reduktionsvorgang lieferte (bei der Chlorknallgaszelle die Wasserstoffelektrode) als Kathode, die Elektronen aufnehmende Elektrode (im betrachteten Fall die Chlorelektrode) als Anode bezeichnet. Diese Zuordnung behält man auch beim galvanischen Element bei. Hier stellt der Übergang von Chlor in Chlor-Anionen den Elektronen verbrauchenden Vorgang dar. Deshalb ist jetzt die Chlorelektrode die Kathode und die Wasserstoffelektrode, an der Wasserstoff in Wasserstoff-Kationen übergeht, die Anode. Wir können uns also einfach merken: An der Kathode tritt negative Ladung in die Elektrolytlösung ein, an der Anode verlässt negative Ladung die Elektrolytlösung.

1.6.2 Die Wanderung von Ionen im elektrischen Feld und die elektrische Leitfähigkeit

Wir wollen uns nun einer detaillierteren Betrachtung des Ladungstransportes in einer elektrolytischen Lösung zuwenden. Wir legen gemäß Abb. 1.6-1 an die Elektroden einer Elektrolysezelle eine Spannung und erzeugen so innerhalb der Lösung einen Spannungsabfall U . Ist l der Abstand der Elektroden, dann besteht zwischen ihnen ein elektrisches Feld \vec{E} der Stärke

$$E = \frac{U}{l} \quad (1.6-19)$$

Aufgrund dieses Feldes wirkt auf die Ionen der Sorte i , deren Ladungszahl (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) z_i ist, eine Kraft

$$|\vec{F}_E| = z_i \cdot e \cdot |\vec{E}| \quad (1.6-20)$$

durch welche die Kationen in Richtung auf die Kathode, die Anionen in Richtung auf die Anode beschleunigt werden. Da sich die Ionen nicht im Vakuum, sondern in einer (wässrigen) Lösung bewegen, unterliegen sie auch einer mit zunehmender Geschwindigkeit ansteigenden Reibungskraft \vec{F}_R , die wir mithilfe des

Stokes'schen Gesetzes

$$|\vec{F}_R| = 6\pi r_i \eta |\vec{v}_i| \quad (1.6-21)$$

berechnen. Dabei bedeuten r_i den Radius des Ions, η die Viskosität des Lösungsmittels und \vec{v}_i die Geschwindigkeit des Ions. Infolge der Reibungskraft wird sich nach einem kurzen Anlaufvorgang eine konstante Geschwindigkeit des Ions einstellen, nämlich dann, wenn

$$|\vec{v}_i| = \frac{z_i \cdot e \cdot |\vec{E}|}{6\pi r_i \cdot \eta} \quad (1.6-22)$$

Eine so ermittelte Geschwindigkeit ist für uns von geringem Wert, da sie nicht nur von charakteristischen Größen des Ions (z_i , r_i) und des Lösungsmittels (η) abhängt, sondern auch noch von der Feldstärke. Wir definieren deshalb als stoffspezifische Größe die durch die Feldstärke dividierte Wanderungsgeschwindigkeit, die man

elektrische Beweglichkeit der Ionen

$$u_i = \frac{|\vec{v}_i|}{|\vec{E}|} = \frac{z_i \cdot e}{6\pi r_i \cdot \eta} \quad (1.6-23)$$

nennt.

Wir erkennen, dass die elektrische Beweglichkeit über η nicht nur abhängig ist vom Lösungsmittel, sondern auch vom Druck und der Temperatur. Später werden wir erfahren, dass auch die Ionenkonzentration einen Einfluss auf u_i hat.

Wenn wir nun nach dem Zusammenhang zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit und der messtechnisch leicht zugänglichen elektrolytischen Leitfähigkeit fragen, wollen wir uns auf einen binären, d. h. nur aus zwei Ionensorten bestehenden Elektrolyten beziehen, der bei der Dissoziation pro Formeleinheit v^+ Kationen der Ladung z^+ und v^- Anionen der Ladung z^- bildet. Wir betrachten eine Elektrolysezelle

mit dem Querschnitt A und der Länge l . Die Elektroden mögen die Stirnseiten der Zelle voll ausfüllen. Die Konzentration des Elektrolyten sei durch die Stoffmengenkonzentration $c = n/V$ des Elektrolyten gegeben. An die Elektroden legen wir eine Spannung U .

Der durch den Elektrolyten fließende Strom berechnet sich aus der Summe der positiven und negativen Ladungen, die in der Zeit t durch eine senkrecht auf der Längsachse der Zelle stehende Fläche hindurchtreten. Dazu sind all diejenigen Kationen bzw. Anionen befähigt, die maximal um die Strecke $|\vec{v}^+| \cdot t$ bzw. $|\vec{v}^-| \cdot t$ von ihr entfernt sind. Das sind $v^+ \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot |\vec{v}^+| \cdot t$ Kationen der Ladung $z^+ \cdot e$ und $v^- \cdot c \cdot N_A \cdot A \cdot |\vec{v}^-| \cdot t$ Anionen der Ladung $z^- \cdot e$. Damit ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (1.6-8) für den Gesamtstrom

$$I = \frac{Q}{t} = F \cdot A (v^+ c z^+ v^+ + v^- c |z^-| v^-) \quad (1.6-24)$$

oder, wenn wir mit der Feldstärke $E = \frac{U}{l}$ erweitern und Gl. (1.6-23) beachten,

$$I = \frac{F \cdot A}{l} (v^+ c z^+ u^+ + v^- c |z^-| u^-) U \quad (1.6-25)$$

Nach Gl. (1.6-25) ist der Strom, wie wir es bei Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes erwarten sollten, dem Spannungsabfall U proportional. Diesem Ergebnis scheint die experimentelle Erfahrung zu widersprechen, denn nach Abb. 1.6-4 ergibt sich keine Proportionalität zwischen dem Strom und der angelegten Spannung. Unterhalb der Zersetzungsspannung ist der Zellenwiderstand, der Reziprokwert der Steigung, offenbar sehr groß, oberhalb der Zersetzungsspannung wird er wesentlich kleiner. Als Ursache für diese scheinbare Diskrepanz müssen wir die im vorangehenden Abschnitt erwähnten Potentialsprünge an den Elektroden ansehen, die wie ein zusätzlicher Widerstand wirken. Wir werden später (Abschnitt 2.8.3) erfahren, dass sie auf die Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung zurückgeführt werden müssen. Legen wir nun nicht eine Gleichspannung, sondern eine Wechselfspannung an die Elektroden der Elektrolysezelle, so wird die Doppelschicht im Rhythmus der Wechselfspannung umgeladen, wie wir es von einem Kondensator her kennen. Das heißt aber, dass nun durch den Stromkreis, der aus der Spannungsquelle, den Zuleitungsdrähten, den Elektrodenwiderständen (Doppelschichten) und dem Widerstand der elektrolytischen Lösung besteht, ein Strom fließen kann, ohne dass ein Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung erforderlich ist.

Messen wir die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Elektrolysezelle mit Wechselstrom, so finden wir, wie

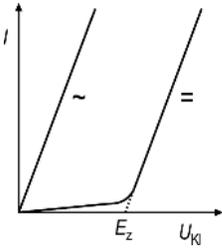


Abb. 1.6-7 Strom-Spannungs-Kennlinie einer Elektrolysezelle bei Verwendung von Gleichstrom (=) und Wechselstrom (~).

Abb. 1.6-7 zeigt, im Gegensatz zur Gleichstrommessung tatsächlich eine Bestätigung des Ohm'schen Gesetzes.

Der Faktor vor U in Gl. (1.6-25) ist also gleich dem Reziprokwert des Widerstandes, so dass gilt

$$\frac{1}{R} = F(v^+ c z^+ u^+ + v^- c |z^-| u^-) \frac{A}{l} \quad (1.6-26)$$

Anstelle des Widerstandes R , der noch vom Querschnitt A und der Länge l des elektrolytischen Leiters

abhängt, betrachten wir den spezifischen Widerstand

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (1.6-27)$$

oder besser noch seinen Kehrwert, die

elektrische Leitfähigkeit κ

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = F \cdot c(v^+ z^+ u^+ + v^- |z^-| u^-) \quad (1.6-28)$$

Tabelle 1.6-2 vermittelt uns einen Überblick über die Leitfähigkeiten verschiedener Stoffe. Wir erkennen im Wesentlichen drei Gruppen: Die höchsten Leitfähigkeiten ($\approx 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) finden wir bei den metallischen Elektronenleitern. Leitfähigkeiten im Bereich von $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ zeigen Elektrolytlösungen, wenn die Elektrolytkonzentration etwa 1 M ist. Etwas höher ist die Leitfähigkeit geschmolzener Elektrolyte. Die überaus geringe Leitfähigkeit von reinem Wasser und reiner Essigsäure ist, wie wir später sehen werden, auf die sehr geringe Eigendissoziation zurückzuführen. Extrem geringe Leitfähigkeit (unter $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Tab. 1.6-2 Leitfähigkeit κ verschiedener Stoffe.

Leiter	$\frac{T}{K}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	Leitfähigkeit zurückzuführen auf
Al	273	$4.00 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Au	273	$4.85 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Cu	273	$6.45 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Hg	273	$1.06 \cdot 10^4$	Elektronenleitung
Graphit	273	$1.2 \cdot 10^3$	Elektronenleitung, anisotrop
NaCl-Schmelze	1173	3.77	Ionenleitung
KCl-Schmelze	1173	2.40	Ionenleitung
sehr reines H_2O_{fl}	273	$1.58 \cdot 10^{-8}$	Ionenleitung infolge geringfügiger Eigendissoziation
destilliertes H_2O_{fl}	273	10^{-6} bis 10^{-5}	Ionenleitung infolge Dissoziation von Spuren von Salzen u. Kohlensäure
wässrige 1 M KCl-Lösung	293	$1.02 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation von KCl
wässrige 0.1 M KCl-Lösung	293	$1.17 \cdot 10^{-2}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation von KCl
wässrige 1 M NaCl-Lösung	291	$0.74 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation von NaCl
wässrige 1 M HCl-Lösung	298	$3.32 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation von HCl
wässrige 1 M KOH-Lösung	291	$1.84 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation von KOH
wässrige 1 M CH_3COOH -Lösung	291	$1.3 \cdot 10^{-3}$	Ionenleitung infolge teilweiser Dissoziation von CH_3COOH
reine CH_3COOH	273	$5 \cdot 10^{-9}$	Ionenleitung infolge geringfügiger Eigendissoziation
reines Benzol	293	$5 \cdot 10^{-14}$	Ionenleitung infolge Dissoziation von Wasserspuren
Diamant	288	$2 \cdot 10^{-15}$ bis $3 \cdot 10^{-14}$	–
Glimmer (Muskovit)	293	$3.3 \cdot 10^{-16}$	–

beobachten wir schließlich bei Stoffen, bei denen keine Dissoziation vorliegt und die auch keine Elektronenleitung zeigen.

1.6.3 Die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyten und eines Ions

Gleichung (1.6-28) entnehmen wir, dass die Leitfähigkeit noch von der Stoffmengenkonzentration $c = n/V$ des Elektrolyten abhängt. Um eine Stoffkonstante zu erhalten, müssen wir die Leitfähigkeit deshalb auf die Konzentration beziehen. Wir bezeichnen

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (1.6-29)$$

als *molare Leitfähigkeit des Elektrolyten*.

Aus der Zusammenfassung von Gl. (1.6-28) und Gl. (1.6-29) folgt

$$\Lambda = \nu^+ F z^+ u^+ + \nu^- F |z^-| u^- \quad (1.6-30)$$

Die molare Leitfähigkeit des Elektrolyten setzt sich also additiv aus zwei Anteilen zusammen, dem Leitfähigkeitsanteil der Kationen und dem der Anionen. Die beiden Summanden in Gl. (1.6-30) enthalten die für das Kation (z^+ und u^+) bzw. für das Anion (z^- und u^-) charakteristischen Ladungszahlen und elektrischen Beweglichkeiten.

Wir bezeichnen die Größe

$$\Lambda^+ = F z^+ u^+ \quad (1.6-31)$$

als *molare Leitfähigkeit des Kations* und die Größe

$$\Lambda^- = F |z^-| u^- \quad (1.6-32)$$

als *molare Leitfähigkeit des Anions*.

So können wir für Gl. (1.6-30) auch schreiben

$$\Lambda = \nu^+ \Lambda^+ + \nu^- \Lambda^- \quad (1.6-33)$$

Das ist das *erste Kohlrausch'sche Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung*.

Wir sehen, dass bei der Berechnung der molaren Leitfähigkeit des Elektrolyten aus den molaren Leitfähigkeiten der Ionen die stöchiometrischen Faktoren ν^+ und ν^- als Gewichtsfaktoren auftreten.

Nach Gl. (1.6-31) und Gl. (1.6-32) sind die molaren Leitfähigkeiten der Ionen dem Produkt der Größen u_i und z_i proportional. Die erstere Größe berücksichtigt, wie aus der Herleitung der Gl. (1.6-24) bis (1.6-26)

folgt, die Wanderungsgeschwindigkeit des Ions als Ladungsträger im elektrischen Feld, die letztere lediglich die Tatsache, dass z -fach geladene Ionen bezüglich des Stromtransportes die z -fache Wirkung haben wie einwertige Ionen. Um aus Leitfähigkeitsmessungen auf die Bewegung der Ionen im elektrischen Feld schließen und die Eigenschaften verschiedener Ionen miteinander vergleichen zu können, ist es wünschenswert, den genannten Einfluss der Ladungszahl zu eliminieren. Ein Blick auf die Gl. (1.6-24) bis (1.6-28) zeigt uns, dass wir dies wegen des Auftretens des Produktes $c|\nu^+ z^+| = c|\nu^- z^-|$ [vgl. Gl. (1.6-1)] erreichen können, wenn wir der Konzentrationsberechnung eine Formeleinheit zugrunde legen, die dem $|\nu^+ z^+|$ -ten Teil der kleinsten nach außen hin elektrisch neutralen Spezies entspricht. (Im Grunde genommen ist dies nichts anderes als die Einführung der früher üblichen Äquivalentleitfähigkeit). Verfährt man konsequent in dieser Weise, so treten in Gl. (1.6-30) das Produkt $\nu^+ z^+$ bzw. $\nu^- |z^-|$ in Gl. (1.6-31) z^+ , in Gl. (1.6-32) $|z^-|$ und in Gl. (1.6-33) ν^+ und ν^- nicht mehr auf. Ein Vergleich solcher molarer Ionen-Leitfähigkeiten ist dann identisch mit einem Vergleich der elektrischen Beweglichkeiten der Ionen [vgl. Gl. (1.6-23)]. Zur Zeit herrscht in der Literatur keine Einheitlichkeit bezüglich dieses Vorgehens. Um Verwechslungen vorzubeugen, muss deshalb bei der Angabe molarer Leitfähigkeiten stets die in der Konzentration c vorliegende Formeleinheit angegeben werden. An einigen Beispielen soll dies erläutert werden.

$$\Lambda(\text{KCl}) = \Lambda(\text{K}^+) + \Lambda(\text{Cl}^-) \quad (1.6-34)$$

$$\Lambda(\text{MgSO}_4) = \Lambda(\text{Mg}^{2+}) + \Lambda(\text{SO}_4^{2-}) \quad (1.6-35)$$

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{MgSO}_4\right) = \Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}\right) + \Lambda\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) \quad (1.6-36)$$

$$\Lambda(\text{Mg}^{2+}) = 2\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}\right) \quad (1.6-37)$$

$$\Lambda(\text{MgCl}_2) = \Lambda(\text{Mg}^{2+}) + 2\Lambda(\text{Cl}^-) \quad (1.6-38)$$

$$\Lambda\left(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2\right) = \Lambda\left(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}\right) + \Lambda(\text{Cl}^-) \quad (1.6-39)$$

Wir werden die Schreibweise der Gl. (1.6-30) bis Gl. (1.6-33) beibehalten, die unabhängig von der Wahl der Formeleinheit bei Verwendung molarer Konzentrationen richtig bleibt, wenn man die Aussagen der Gl. (1.6-37) beachtet.

1.6.4 Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit und der molaren Leitfähigkeit

In den beiden letzten Abschnitten haben wir sehr formal einige Beziehungen hergeleitet. Wir müssen nun

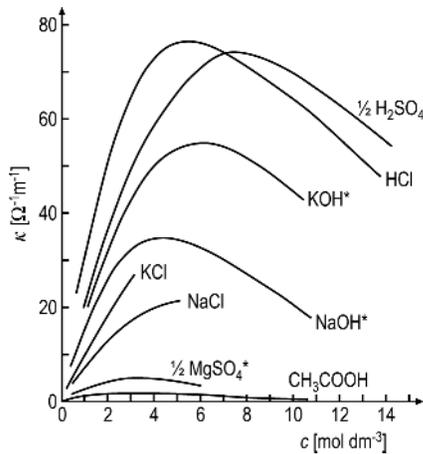


Abb. 1.6-8 Spezifische Leitfähigkeit einiger Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei 291 K (* bei 288 K).

untersuchen, inwieweit sie mit den experimentellen Befunden übereinstimmen.

Nach Gl. (1.6-28) sollte die Leitfähigkeit proportional mit der Elektrolytkonzentration zunehmen, und nach Gl. (1.6-29) sollte dann die molare Leitfähigkeit unabhängig von der Konzentration sein, sofern – wie wir stillschweigend vorausgesetzt haben – die elektrischen Beweglichkeiten der Ionen konzentrationsunabhängig sind. Zur Prüfung dieses Sachverhaltes ist zunächst in Abb. 1.6-8 die Leitfähigkeit einiger Elektrolytlösungen gegen die Konzentration aufgetragen. Bei Gültigkeit von Gl. (1.6-28) und konzentrationsunabhängigen elektrischen Beweglichkeiten müssten wir durch den Nullpunkt verlaufende Geraden erhalten. Dies ist bei weitem nicht der Fall. Bei hohen Konzentrationen beobachten wir im Allgemeinen sogar ein Maximum im Verlauf der Kurven. Mit abnehmender Konzentration scheinen sich die Kurven allerdings durch den Nullpunkt gehenden Geraden anzunähern. Das würde bedeuten, dass Gl. (1.6-28) ein für niedrige Konzentrationen geltendes Grenzgesetz darstellt.

Das Verhalten bei niedrigen Konzentrationen prüfen wir speziell in Abb. 1.6-9. Hier ist für die Mehrzahl der in Abb. 1.6-8 betrachteten Elektrolyte die molare Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration aufgetragen. Nach Gl. (1.6-30) sollten wir für Λ einen konzentrationsunabhängigen Wert erhalten, was jedoch nach Abb. 1.6-9 selbst bei niedrigsten Konzentrationen nicht der Fall ist. Wir können jedoch eine gewisse Systematik erkennen: Die geringste Konzentrationsabhängigkeit finden wir bei den ein-einwertigen Elektrolyten. Bei den mehrwertigen Elektrolyten ist sie wesentlich größer. Völlig aus dem Rahmen fällt das Verhalten der Essigsäure, bei der bei sehr geringen Kon-

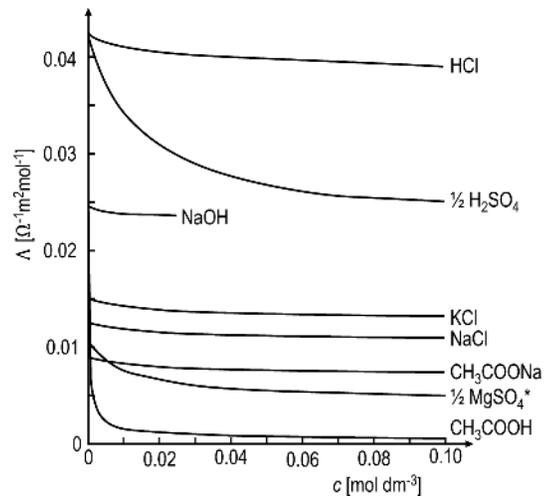


Abb. 1.6-9 Molare Leitfähigkeit einiger Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei 298 K (* bei 291 K).

zentrationen ein überaus starker Abfall der molaren Leitfähigkeit vorliegt.

Da alle Kurven in Abb. 1.6-9 (mit Ausnahme der Essigsäurelösung) einen ähnlichen Verlauf zeigen, liegt es nahe, nach einem allgemein gültigen analytischen Ausdruck zu suchen. Auf empirischem Wege fand Kohlrausch dafür das nach ihm benannte

Kohlrausch'sche Quadratwurzelgesetz

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c} \quad (1.6-40)$$

Λ_c bedeutet dabei die molare Leitfähigkeit bei der Konzentration c , Λ_0 diejenige bei verschwindend kleiner Konzentration, k eine Konstante. Wie Abb. 1.6-10 zeigt, ist dieses Gesetz bei sehr kleinen Konzentrationen tatsächlich gut erfüllt, wenn wir wiederum von der Essigsäurelösung absehen. Wir entnehmen Abb. 1.6-10 weiterhin, dass die Geraden für alle 1 : 1-Elektrolyte nahezu parallel zueinander verlaufen, das heißt, dass für diese Elektrolyte ein sehr ähnlicher k -Wert vorliegt. Je höher die Wertigkeit der Ionen ist, desto steiler sind die Geraden, d. h. desto größer ist k . Das legt den Schluss nahe, dass für die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit der betrachteten Elektrolytlösungen (wieder mit Ausnahme der Essigsäurelösung) Coulomb'sche Wechselwirkungen verantwortlich sind. Damit stoßen wir zum ersten Mal auf interionische Wechselwirkungen und somit auf ein Abweichen vom idealen Verhalten. Interionische und intermolekulare Wechselwirkungen werden uns später (Abschnitte 1.6.9 und 2.5.5) noch sehr intensiv beschäftigen.

Wir haben also erkannt, dass im allgemeinen Fall wegen der nichtlinearen Beziehung zwischen der spe-

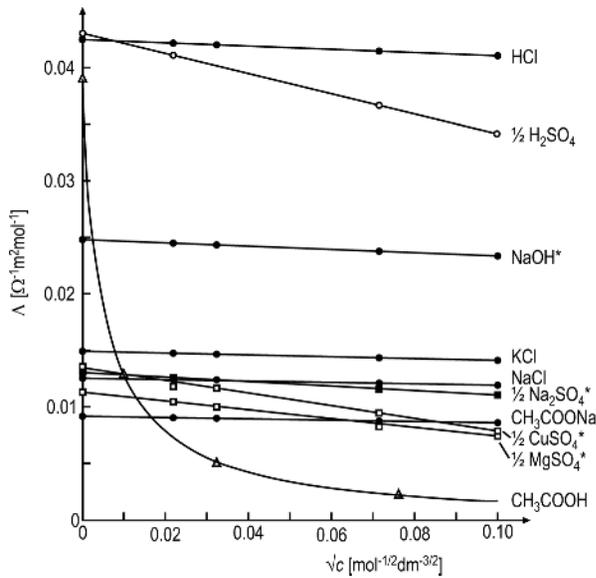


Abb. 1.6-10 Molare Leitfähigkeit nach dem Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetz bei 298 K (* bei 288 K).

zifischen Leitfähigkeit und der Konzentration einerseits und wegen der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit andererseits die elektrischen Beweglichkeiten u^- und u^+ in Gl. (1.6-30) bis (1.6-32) keine Stoffkonstanten sind, sondern von der Konzentration abhängen. Rührt diese Konzentrationsabhängigkeit, wie oben vermutet wurde, von Coulomb'schen Wechselwirkungen zwischen den Ionen her, so sollte sie bei sehr großem Abstand der Ionen voneinander, d. h. bei sehr starker Verdünnung ($c \rightarrow 0$), keine Rolle mehr spielen. Dann müssten die durch Extrapolation der Geraden in Abb. 1.6-10 auf $c = 0$ erhaltenen molaren Leitfähigkeiten und die in ihnen enthaltenen

elektrischen Beweglichkeiten der Ionen Stoffkonstanten sein.

Wir wollen das auf folgende Weise nachprüfen: Bilden wir die Differenz der molaren Leitfähigkeiten zweier Elektrolyte mit gleichem Kation bzw. Anion, dann ergibt sich daraus nach Gl. (1.6-33) die Differenz der molaren Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Anionen bzw. Kationen. Diese Differenzen müssten unabhängig vom Kation bzw. Anion sein, wenn die elektrischen Beweglichkeiten tatsächlich Stoffkonstanten sind. Tabelle 1.6-3 entnehmen wir, dass wir für die Differenz $\Lambda(K^+) - \Lambda(Na^+)$ bei einer Elektrolytkonzentration von 0.1 mol dm^{-3} noch unterschiedliche, bei einer gegen null gehenden Elektrolytkonzentration dagegen recht gut übereinstimmende Werte erhalten, wenn wir Chloride, Iodide und Perchlorate vergleichen. Entsprechendes finden wir für die Differenz $\Lambda(I^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$ beim Vergleich der Kalium- und Natriumsalze. Das besagt, dass bei nicht einmal sehr hohen Elektrolytkonzentrationen die molaren Leitfähigkeiten proportionalen elektrischen Beweglichkeiten der Ionen von der chemischen Natur der übrigen anwesenden Ionen abhängig sind. Nur bei unendlicher Verdünnung sind die elektrischen Beweglichkeiten wirkliche Stoffkonstanten, und nur für diesen Fall gilt das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen:

$$\Lambda_0 = \nu^+ F z^+ u_0^+ + \nu^- F |z^-| u_0^- = \nu^+ \Lambda_0^+ + \nu^- \Lambda_0^- \quad (1.6-41)$$

Im allgemeinen Fall ($c \neq 0 \text{ mol dm}^{-3}$) gilt natürlich auch die Beziehung

$$\Lambda_c = \nu^+ F z^+ u_c^+ + \nu^- F |z^-| u_c^- = \nu^+ \Lambda_c^+ + \nu^- \Lambda_c^- \quad (1.6-42)$$

Tab. 1.6-3 Prüfung des Gesetzes der unabhängigen Ionenwanderung ($T = 298 \text{ K}$; Λ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$).

	$\Lambda(\text{KCl})$	$\Lambda(\text{NaCl})$	$\Lambda(\text{KI})$	$\Lambda(\text{NaI})$	$\Lambda(\text{KClO}_4)$	$\Lambda(\text{NaClO}_4)$
	$\Lambda(K^+) - \Lambda(Na^+)$		$\Lambda(K^+) - \Lambda(Na^+)$		$\Lambda(K^+) - \Lambda(Na^+)$	
$c =$	128.96	106.74	1-31.11	108.78	115.20	98.43
0.1 mol dm^{-3}		22.22		22.33		16.77
$c \rightarrow$	149.86	126.45	1-50.38	126.94	140.04	117.48
0 mol dm^{-3}		23.41		23.44		22.56

	$\Lambda(\text{KI})$	$\Lambda(\text{KClO}_4)$	$\Lambda(\text{NaI})$	$\Lambda(\text{NaClO}_4)$
	$\Lambda(I^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$		$\Lambda(I^-) - \Lambda(\text{ClO}_4^-)$	
$c =$	131.11	115.20	108.78	98.43
0.1 mol dm^{-3}		15.91	10.35	
$c \rightarrow$	150.38	140.04	126.94	117.48
0 mol dm^{-3}		10.34	9.46	

doch sind die $u_c^{(\pm)}$ und $\Lambda_c^{(\pm)}$ von der eigenen Konzentration und der Konzentration aller anderen Lösungspartner abhängig.

Bei Kenntnis der Grenzleitfähigkeiten Λ_0^+ und Λ_0^- der Ionen können wir die molaren Leitfähigkeiten berechnen. Das gelingt auch schon bei geeigneter Kombination verschiedener molarer Leitfähigkeiten. Wir wollen das an den Beispielen der Tab. 1.6-3 sehen. Es ist

$$\begin{aligned}\Lambda(\text{NaCl}) &= \Lambda(\text{Na}^+) + \Lambda(\text{Cl}^-) \\ &= \Lambda(\text{Na}^+) + \Lambda(\text{ClO}_4^-) + \Lambda(\text{K}^+) + \Lambda(\text{Cl}^-) \\ &\quad - \Lambda(\text{K}^+) - \Lambda(\text{ClO}_4^-) \\ \Lambda(\text{NaCl}) &= \Lambda(\text{NaClO}_4) + \Lambda(\text{KCl}) - \Lambda(\text{KClO}_4)\end{aligned}\quad (1.6-43)$$

Das ist natürlich nur bei Verwendung der Grenzleitfähigkeiten möglich. $\Lambda_0(\text{NaCl}) = (117.48 + 149.86 - 140.04) \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 127.30 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt recht gut mit dem direkt gemessenen ($126.45 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) überein. Verwendet man die molaren Leitfähigkeiten bei $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, so weicht der berechnete Wert ($112.19 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) beträchtlich von dem gemessenen ($106.74 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) ab. Das hier erläuterte Verfahren hat besondere Bedeutung bei der Ermittlung der Grenzleitfähigkeiten der später (in Abschnitt 1.6.8) zu behandelnden schwachen Elektrolyte, zu denen beispielsweise die Essigsäure zählt. Bei ihnen ändert sich die molare Leitfähigkeit gerade im Bereich geringer Konzentrationen (s. Abb. 1.6-9) sehr stark, so dass eine Extrapolation gemessener Werte auf unendliche Verdünnung sehr unsicher ist.

1.6.5 Elektrische Beweglichkeiten, molare Leitfähigkeiten der Ionen und Überföhrungszahlen

Leitfähigkeitsmessungen liefern uns, wie wir gesehen haben, nur Summen oder Differenzen von molaren Leitfähigkeiten oder elektrischen Beweglichkeiten der Ionen. Für die Diskussion des Leitungsverhaltens der Kationen oder Anionen allein wäre es wünschenswert, Aufschluss über die einzelnen molaren Leitfähigkeiten der Ionen zu erhalten. Zu ihrer experimentellen Bestimmung bieten sich zwei Möglichkeiten an.

Nach Gl. (1.6-23) sind die elektrischen Beweglichkeiten der Ionen als ihre auf die Feldstärke bezogene Wanderungsgeschwindigkeit definiert. Gelingt es, letztere unmittelbar zu messen, dann gewinnt man damit auch die elektrischen Beweglichkeiten. Eine solche Messung ist dann möglich, wenn die Kationen gefärbt, die Anionen farblos sind oder umgekehrt wie im Fall des Kaliumpermanganats. Unterschichtet man in ei-

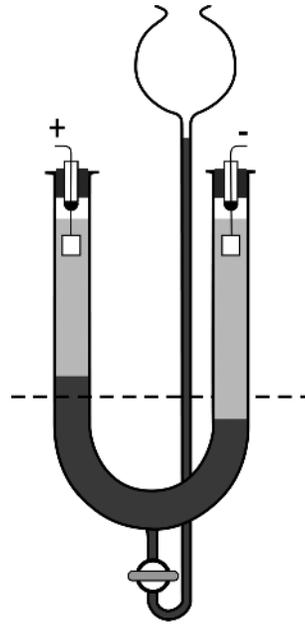


Abb. 1.6-11 Elektrolysegefäß zur direkten Messung der Wanderungsgeschwindigkeit.

nem Elektrolysegefäß, wie es in Abb. 1.6-11 dargestellt ist, eine Kaliumnitratlösung so vorsichtig mit einer Kaliumpermanganatlösung, dass sich scharfe Schichtgrenzen ausbilden, so beobachtet man nach dem Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden auf der einen Seite des U-Rohres ein Ansteigen, auf der anderen Seite ein Absinken der Schichtgrenze. Durch Messung der Verschiebung in Abhängigkeit von der Zeit lässt sich die Wanderungsgeschwindigkeit und daraus bei Kenntnis der angelegten Spannung und des Elektrodenabstandes die elektrische Beweglichkeit des MnO_4^- -Ions ermitteln. Wir wollen uns eine Vorstellung von der Geschwindigkeit machen, mit der sich ein Permanganat-Ion im elektrischen Feld zwischen den Elektroden bewegt: Bei einem Feld von 1 V cm^{-1} ist die Wanderungsgeschwindigkeit etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$.

Im Allgemeinen wird dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar sein, weil sowohl die Kationen als auch die Anionen farblos sind. In diesem Fall wird man auf ein von Hittorf angegebenes Verfahren, die Bestimmung der Überföhrungszahlen, zurückgreifen.

Nach Gl. (1.6-24) setzt sich der gesamte, durch die Elektrolytlösung fließende Strom I aus zwei Anteilen zusammen, dem durch die Kationen transportierten Teil (I^+) und dem durch die Anionen transportierten (I^-).

Den Bruchteil $\left| \frac{I^+}{I} \right|$ des durch die Wanderung der Kationen bewirkten Stromes nennen wir *Überföhrungszahl der Kationen* (t^+), den Bruchteil $\left| \frac{I^-}{I} \right|$ *Überföhrungszahl der Anionen* (t^-).

Unter Beachtung der Gl. (1.6-24), (1.6-25), (1.6-1) und (1.6-30) bis (1.6-32) ergibt sich eine Reihe von Beziehungen:

$$t^+ = \left| \frac{I^+}{I} \right| = \frac{Q^+}{Q^+ + |Q^-|} = \frac{u^+}{u^+ + u^-} = \frac{v^+ \Lambda^+}{v^+ \Lambda^+ + v^- \Lambda^-} = \frac{v^+ \Lambda^+}{\Lambda} \quad (1.6-44)$$

$$t^- = \left| \frac{I^-}{I} \right| = \frac{|Q^-|}{Q^+ + |Q^-|} = \frac{u^-}{u^+ + u^-} = \frac{v^- \Lambda^-}{v^+ \Lambda^+ + v^- \Lambda^-} = \frac{v^- \Lambda^-}{\Lambda} \quad (1.6-45)$$

Q^+ und $|Q^-|$ sind die jeweils transportierten Ladungsmengen. Die Addition dieser beiden Gleichungen führt zu

$$t^+ + t^- = 1 \quad (1.6-46)$$

Es gilt weiter

$$I = \frac{u^+}{u^+ + u^-} \cdot I + \frac{u^-}{u^+ + u^-} \cdot I = \frac{v^+ \Lambda^+}{\Lambda} \cdot I + \frac{v^- \Lambda^-}{\Lambda} \cdot I \quad (1.6-47)$$

Infolge der unterschiedlichen elektrischen Beweglichkeiten von Anionen und Kationen kommt es bei der Elektrolyse zu unterschiedlichen Konzentrationsabnahmen in der Nähe der Kathode und in der Nähe der Anode, was man sich bei der Bestimmung der Überführungszahl zunutze macht. Abbildung 1.6-12 stellt eine für diesen Zweck geeignete Elektrolysezelle dar. Wir erkennen drei gegeneinander abtrennbare Volumina, den Kathodenraum K, den Anodenraum A und einen Mittelraum M. Schematisch finden wir diese Einteilung in Abb. 1.6-13 wieder. Das obere Teilbild zeigt uns die Verhältnisse zu Beginn der Elektrolyse: Kathoden-, Mittel- und Anodenraum sind mit der gleichen Elektrolytlösung gefüllt (im Beispiel ein einwertiger Elektrolyt). In allen drei Räumen haben wir die gleiche Konzentration vorliegen.

Wir wollen nun einmal annehmen, dass die elektrische Beweglichkeit des Kations viermal so groß ist wie die des Anions, wie es bei der Salzsäure ungefähr der Fall ist. Dann werden nach Gl. (1.6-47) vier Fünftel des Stromes in der Elektrolytlösung durch die Kationen- und ein Fünftel des Stromes durch die Anionenwanderung bewirkt. Den Strom durch die Elektrolytlösung messen wir, wie wir im Abschnitt 1.6.2 gesehen haben, durch die Zahl der Ladungen, die in

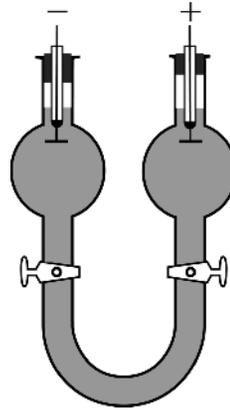


Abb. 1.6-12 Elektrolysezelle nach Coehn zur Bestimmung der Hittorf'schen Überführungszahl.

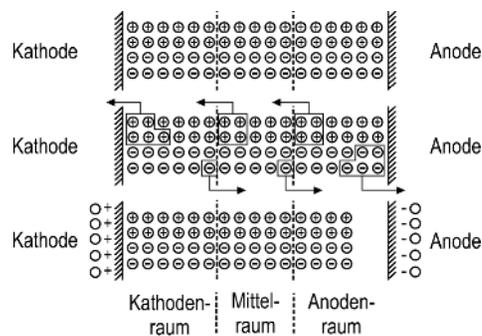


Abb. 1.6-13 Einfluss der unterschiedlichen elektrischen Beweglichkeiten der Ionen auf die Konzentrationsänderungen bei der Elektrolyse.

der Zeit t durch eine senkrecht zur Stromrichtung gedachte Fläche, beispielsweise die Trennfläche Kathodenraum/Mittelraum oder Mittelraum/Anodenraum, hindurchtritt. Die gleiche Anzahl von Ladungen muss aber in derselben Zeit sowohl an der Kathode (unter gleichzeitiger Reduktion der Kationen) als auch an der Anode (unter gleichzeitiger Oxidation der Anionen) ausgetauscht werden. Der mittlere Teil von Abb. 1.6-13 veranschaulicht uns dies: Wenn 5 mol Kationen entladen werden, werden gleichzeitig 5 mol Anionen entladen. In derselben Zeit müssen 4 mol Kationen aus dem Mittelraum in den Kathodenraum und 4 mol Kationen aus dem Anodenraum in den Mittelraum wandern, während jeweils 1 mol Anionen die beiden Trennflächen in entgegengesetzter Richtung passiert.

Der untere Teil von Abb. 1.6-13 zeigt das Resultat dieser Elektrolyse: Insgesamt hat die Lösung 5 mol Elektrolyt verloren, davon 1 mol im Kathodenraum, 4 mol im Anodenraum. Das Verhältnis der messbaren Konzentrationsabnahme $\Delta c_{\text{Kathodenraum}} / \Delta c_{\text{Anodenraum}}$ ist gleich dem Verhältnis $u_{\text{Anion}}^- / u_{\text{Kation}}^+$.

Vorgang	Kathodenraum	Mittelraum	Anodenraum
Reaktion an der Elektrode	-1 mol Kationen	-	-1 mol Anionen
Einwanderung	+ t^+ mol Kationen	+ t^+ mol Kationen + t^- mol Anionen	+ t^- mol Anionen
Auswanderung	- t^- mol Anionen	- t^+ mol Kationen - t^- mol Anionen	- t^+ mol Kationen
Konzentrationsänderung bei Durchgang von 1 F	-(1 - t^+) mol Kationen - t^- mol Anionen = - t^- mol Kationen - t^- mol Anionen = - t^- mol Elektrolyt	-	-(1 - t^-) mol Kationen - t^+ mol Anionen = - t^+ mol Kationen - t^+ mol Anionen = - t^+ mol Elektrolyt

Wir formulieren diese Überlegungen noch einmal ganz allgemein. Wenn wir durch die Lösung unseres ein-einwertigen Elektrolyten gerade eine Ladungsmenge $F \cdot 1$ mol hindurchschicken, geschehen die in der Tabelle oben aufgeführten Vorgänge.

Wir entnehmen daraus unmittelbar

$$\frac{\Delta c_{\text{Kathodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}}} = \frac{t^-}{t^+} \quad (1.6-48)$$

Beachten wir noch Gl. (1.6-46), so finden wir, dass

$$t^+ = \frac{\Delta c_{\text{Anodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}} + \Delta c_{\text{Kathodenraum}}} \quad (1.6-49)$$

$$t^- = \frac{\Delta c_{\text{Kathodenraum}}}{\Delta c_{\text{Anodenraum}} + \Delta c_{\text{Kathodenraum}}} \quad (1.6-50)$$

Man kann also, wie eingangs gesagt, aus den Konzentrationsabnahmen im Anoden- und Kathodenraum die Überföhrungszahlen ermitteln, sofern man dafür sorgt, dass nicht durch Diffusion oder Röhreffekte die Konzentrationsverschiebungen wieder ausgeglichen werden.

Aus den Überföhrungszahlen lassen sich gemäß Gl. (1.6-44) und Gl. (1.6-45) bei Kenntnis der molaren Leitfähigkeit des Elektrolyten die molaren Leitfähigkeiten der Ionen und weiterhin mithilfe von Gl. (1.6-31) und Gl. (1.6-32) die elektrischen Beweglichkeiten der Ionen berechnen.

Die im Abschnitt 1.6.4 behandelte Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit kann nach Gl. (1.6-31) bis (1.6-33) nur eine Folge einer Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Beweglichkeiten der Ionen sein. Da nach Gl. (1.6-44) und Gl. (1.6-45) die Überföhrungszahlen den Quotienten aus der elektrischen Beweglichkeit der betrachteten Ionenart und der Summe der Beweglichkeiten aller anwesenden Ionenarten darstellen, hebt sich die Konzentrationsabhängigkeit weitgehend heraus, soweit man bei niedrigen Konzentrationen von unter

0.01 M misst. Es ist in guter Näherung $t^+ = t_0^+$ und $t^- = t_0^-$, so dass mit der molaren Grenzleitfähigkeit Λ_0 die molaren Ionengrenzleitfähigkeiten Λ_0^+ und Λ_0^- ermittelt werden können, selbst wenn die Überföhrungszahlen im nicht-idealen Bereich gemessen würden. In Tab. 1.6-4 sind für eine Reihe von Ionen die bei 298 K ermittelten molaren Grenzleitfähigkeiten zusammengestellt.

Tab. 1.6-4 Molare Ionengrenzleitfähigkeiten Λ_0^+ und Λ_0^- in wässrigen Lösungen bei 298 K.

Ion	Λ_0^+ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Ion	Λ_0^- $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.6
Li ⁺	38.7	F ⁻	55.4
Na ⁺	50.1	Cl ⁻	76.4
K ⁺	73.5	Br ⁻	78.1
Rb ⁺	77.8	I ⁻	76.8
Cs ⁺	77.2		
Ag ⁺	61.9	NO ₃ ⁻	71.5
		ClO ₃ ⁻	64.6
NH ₄ ⁺	73.6	BrO ₃ ⁻	55.7
N(CH ₃) ₄ ⁺	44.9	ClO ₄ ⁻	67.4
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	32.7	HCO ₃ ⁻	44.5
N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺	23.4		
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	19.5	HCOO ⁻	54.6
		CH ₃ COO ⁻	40.9
1/2 Be ²⁺	45	C ₂ H ₅ COO ⁻	35.8
1/2 Mg ²⁺	53.1	C ₃ H ₇ COO ⁻	32.6
1/2 Ca ²⁺	59.5		
1/2 Sr ²⁺	59.5	1/2 SO ₄ ²⁻	80.0
1/2 Ba ²⁺	63.6	1/2 CO ₃ ²⁻	69.3
1/2 Cu ²⁺	56.6		
		1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	100.9
1/3 La ³⁺	69.7		
1/3 Ce ³⁺	69.8	1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110.5

Tab. 1.6-5 Hittorf'sche Überführungszahlen in wässrigen Lösungen bei 298 K.

	t^+	t^-
HCl	0.821	0.179
LiCl	0.337	0.663
NaCl	0.401	0.599
KCl	0.496	0.504
CaCl ₂	0.438	0.562
LaCl ₃	0.477	0.523
KOH	0.274	0.726
KCl	0.496	0.504
KBr	0.484	0.516
KI	0.489	0.511
K ₂ SO ₄	0.477	0.523

Wie wir schon mehrfach hervorgehoben haben, ist die molare Ionengrenzleitfähigkeit eine charakteristische Größe für ein bestimmtes Ion. Das ist jedoch nicht der Fall für die Hittorf'sche Überführungszahl. Sie ist abhängig von der Natur des Gegenions, denn sie stellt den Anteil am gesamten Stromtransport dar. Tabelle 1.6-5 veranschaulicht uns das am Beispiel einiger Chloride und einiger Kaliumsalze.

1.6.6 Die Hydratation der Ionen

Wir wollen nun versuchen, das in Tab. 1.6-4 zusammengestellte Zahlenmaterial zu unseren eingangs angestellten Überlegungen in Beziehung zu setzen. Im Abschnitt 1.6.2 hatten wir für die elektrische Beweglichkeit der Ionen Gl. (1.6-23) abgeleitet. Fassen wir sie zusammen mit Gl. (1.6-31) bzw. (1.6-32), so finden wir

$$\Lambda_{0i}^{(\pm)} = Fz_i u_{0i}^{(\pm)} = \frac{F \cdot z_i^2 \cdot e}{6\pi r_i \cdot \eta} \quad (1.6-51)$$

Die molaren Ionengrenzleitfähigkeiten sollten demnach bei gleicher Temperatur und im gleichen Lösungsmittel ($\eta = \text{const.}$) umgekehrt proportional zum Radius des Ions sein. Wenn wir nun aus Tab. 1.6-4 die Reihe $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ und die Reihe $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ herausgreifen, so sehen wir, dass die Voraussage wohl bei den großen Tetraalkylammonium-Ionen erfüllt ist, nicht aber bei den Alkali-Ionen. Hier nimmt die molare Grenzleitfähigkeit mit steigendem Ionenradius, wie wir ihn beispielsweise aus den Ionengittern ermitteln können, zu. Bei den Anionen betrachtet man, wenn auch weit weniger deutlich ausgeprägt, etwas Ähnliches. Bei den großen Fettsäure-Anionen nimmt die molare Grenzleitfähigkeit mit der Ionengröße ab, vom Fluorid-Ion zum Bromid-Ion hingegen nimmt sie zu.

Um diese Effekte verstehen zu können, müssen wir beachten, dass Wasser aufgrund der gewinkelten Struktur des Wassermoleküls (vgl. Abschnitt 1.2.3) ein sehr polares Lösungsmittel ist. Die Wassermoleküle haben starke Dipoleigenschaften. Da die Ionen des Elektrolyten wegen ihrer Ladung ein elektrisches Feld besitzen, kommt es zu einer elektrostatischen Wechselwirkung, als deren Folge Wassermoleküle an die Ionen angelagert werden. Wir sprechen von *Hydratation*, allgemeiner von *Solvatation*. Das Ausmaß der Solvatation, d. h. auch die Größe der Solvat- oder Hydrathülle, hängt natürlich von der Stärke des elektrischen Feldes des Ions ab. Die Alkali-Ionen tragen sämtlich eine positive Ladung (mit dem Schwerpunkt im Atomkern), haben aber sehr unterschiedliche, aus den Gitterdimensionen der festen Salze berechenbare Ionenradien. Sie betragen $r(\text{Li}^+) = 0.068 \text{ nm}$, $r(\text{Na}^+) = 0.097 \text{ nm}$, $r(\text{K}^+) = 0.133 \text{ nm}$, $r(\text{Rb}^+) = 0.147 \text{ nm}$ und $r(\text{Cs}^+) = 0.167 \text{ nm}$. Wir sehen, dass sich die Radien von Li^+ und K^+ wie 1 : 2 verhalten. Das besagt, dass das elektrische Feld unmittelbar außerhalb des Li^+ -Ions viermal so stark ist wie unmittelbar außerhalb eines K^+ -Ions. Es darf uns deshalb nicht verwundern, dass sich um das Li^+ -Ion eine größere Hydrathülle aufbaut als um das Na^+ - oder das K^+ -Ion. Verschiedene Untersuchungen lassen erkennen, dass an ein Li^+ -Ion fast doppelt so viele (14) Wassermoleküle angelagert werden wie an ein Na^+ -Ion und fast dreimal so viele wie an ein K^+ -Ion. Das hat zur Folge, dass der Radius des hydratisierten Li^+ -Ions wesentlich größer ist als der Radius des hydratisierten K^+ -Ions. Da das Ion im angelegten elektrischen Feld mit seiner Hydrathülle wandert, ergibt sich die aus Tab. 1.6-4 ablesbare Reihenfolge der molaren Ionengrenzleitfähigkeiten. Bei den substituierten Ammonium-Ionen spielt wegen ihrer Größe die Hydratation keine ausschlaggebende Rolle, und wir beobachten die „richtige“ Reihenfolge der molaren Ionengrenzleitfähigkeiten.

In gewissen Grenzen lässt sich Gl. (1.6-51) zur Ermittlung des Radius eines hydratisierten Ions heranziehen. Doch ist zu beachten, dass das Stokes'sche Reibungsgesetz, das dieser Gleichung zugrunde liegt, im konkreten Fall nur Näherungscharakter haben dürfte.

Im Rahmen der Besprechung der Thermodynamik werden wir uns noch intensiv mit der Hydratation zu beschäftigen haben (Abschnitt 2.2.3). Es sei darauf hingewiesen, dass dort die hier entwickelten Vorstellungen vollauf bestätigt werden.

Besonders auffällig ist in Tab. 1.6-4 die ungewöhnlich hohe Leitfähigkeit der lösungsmittel-eigenen Ionen H^+ und OH^- . Wegen ihrer geringen Größe und des darauf zurückzuführenden starken elektrischen Feldes sollten diese Ionen ebenfalls hydratisiert sein, und zwar so stark, dass ihre effektiven Radien denen

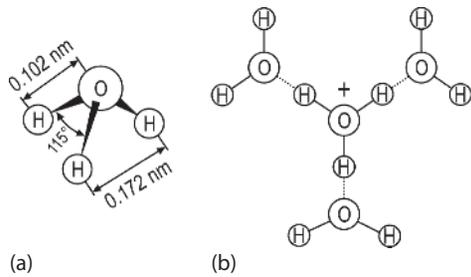


Abb. 1.6-14 Struktur des Hydronium-Ions (a) und des Ions H_9O_4^+ (b).

der hydratisierten Alkali-Ionen durchaus entsprechen müssten. Ihre Leitfähigkeit ist jedoch um einen Faktor von etwa 5 bzw. etwa 3 größer als die der Alkali-Ionen. Das ist nur erklärbar, wenn bei ihnen als den lösungsmittelleigenen Ionen ein besonderer Leitungsmechanismus vorliegt.

Nackte Protonen sind in Wasser nicht beständig. Sie lagern sich sofort an ein Wassermolekül an unter Bildung eines Hydronium-Ions H_3O^+ , dessen Struktur nach Kernresonanzuntersuchungen, wie Abb. 1.6-14a zeigt, dem NH_3 -Molekül ähnlich ist. Die positive Ladung ist nicht fixiert, alle drei OH-Bindungen sind gleichwertig, denn die positive Überschussladung ist symmetrisch auf die drei Protonen verteilt. Diese vermögen deshalb drei stabile Wasserstoffbrücken-Bindungen zu benachbarten Wassermolekülen auszubilden. So führt die sekundäre Hydratation des Protons zu dem in Abb. 1.6-14b wiedergegebenen H_9O_4^+ -Ion. Ihm kommt nach massenspektrometrischen Untersuchungen eine im Vergleich zu anderen Assoziaten (z. B. H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , $\text{H}_{11}\text{O}_5^+$) besondere Stabilität zu. Innerhalb dieses Komplexes ist das Proton sehr beweglich, d. h. es kann auch einem der drei äußeren Wassermoleküle angehören. Gegenüber Abb. 1.6-14b würde das einen Austausch zwischen einer OH- und einer Wasserstoffbrücken-Bindung bedeuten.

Außer der sekundären Hydratation ist auch noch eine tertiäre zu berücksichtigen, weil die äußeren Wassermoleküle des H_9O_4^+ -Komplexes mit Wassermolekülen der umgebenden flüssigen Phase weitere, allerdings schwächere Wasserstoffbrücken-Bindungen bilden können. Das bedeutet, dass die Umgebung der äußeren Wassermoleküle in Abb. 1.6-14b sich nicht grundlegend von der des zentralen H_3O^+ -Ions im H_9O_4^+ -Komplex unterscheidet, so dass sie nach dem oben erwähnten Austausch der Bindungen leicht zum Zentrum eines neuen, um eine Bindungslänge verschobenen H_9O_4^+ -Komplexes werden können. Man spricht dann von einer *Strukturdiffusion* des gesamten Hydratkomplexes.

Die für das hydratisierte Proton angestellten Überlegungen können wir sinngemäß leicht auf das hydra-

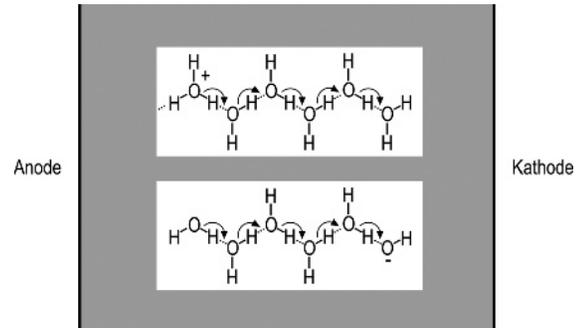


Abb. 1.6-15 Zur Wanderung der Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen in wässriger Lösung.

tisierte OH^- -Ion übertragen. Es entspricht dem Hydronium-Ion, sein sekundärer Hydratkomplex ist das H_7O_4^- -Ion.

Diese Erkenntnisse lassen uns nun auch verstehen, weshalb die Protonen und Hydroxid-Ionen im Wasser eine so hohe Leitfähigkeit besitzen.

Schematisch und stark idealisiert ist der Leitungsmechanismus in Abb. 1.6-15 dargestellt, und zwar für die Wasserstoff-Ionen in der oberen, für die Hydroxid-Ionen in der unteren Zeile.

Das in der oberen Zeile links gezeigte H_3O^+ -Ion sei das zentrale Ion eines H_9O_4^+ -Komplexes. Von seiner Hydratsphäre ist lediglich ein H_2O -Molekül aufgeführt. Durch den oben erwähnten Protonenübergang (Pfeil in Abb. 1.6-15) geht dieses in ein H_3O^+ -Ion über. Als nächster Schritt kann das Proton wegen der Gleichwertigkeit der drei OH-Bindungen entweder auf das Ausgangsmolekül zurückspringen oder auf eines der beiden anderen Wassermoleküle in der Hydratsphäre übergehen. Unter der Wirkung des angelegten elektrischen Feldes wird der Schritt in Feldrichtung der wahrscheinlichste sein. Nach fünf solchen Schritten ist das Hydronium-Ion um fünf Wassermoleküle „weggewandert“, ohne dass eine wirkliche Ionenwanderung, wie wir sie bei den übrigen Ionen besprochen haben, stattgefunden hat. Wir entnehmen Abb. 1.6-15 unmittelbar, dass eine Kette von Wassermolekülen, über die ein Protonentransport stattgefunden hat, wegen des erfolgten Bindungsaustausches zu einem zweiten Protonentransport in der gleichen Richtung nicht befähigt ist. Es muss zuvor eine Reorientierung der Wassermoleküle stattfinden.

Die untere Zeile in Abb. 1.6-15 lesen wir von rechts nach links. Wir erkennen dann die „Wanderung“ des Hydroxid-Ions.

Wir müssen uns nun noch die Frage vorlegen, was ein jeder der durch einen Pfeil angezeigten Schritte beinhaltet. Da der O–H-Abstand in der OH-Bindung kürzer ist als in der H...O-Brückenbindung, zeigt je-

der Pfeil eine Verschiebung eines Wasserstoffatoms in Bindungsrichtung und eine Umlagerung der bindenden Elektronen an. Kinetische Messungen und Untersuchungen des Isotopieeffektes, d. h. des Einflusses, den die Substitution eines H-Atoms durch ein D-Atom auf die Kinetik ausübt, lassen erkennen, dass der Positionswechsel des Protons nicht auf klassischem Wege erfolgen kann. Es muss vielmehr angenommen werden, dass das Proton von der einen in die andere Position „tunnelt“, so wie wir es im Abschnitt 1.4.15 für das Elektron besprochen haben. Ein solcher Tunneleffekt setzt eine optimale gegenseitige Orientierung der Wasserstoffmoleküle voraus, wie sie in Abb. 1.6-15 angegeben ist.

Im Eis ist diese Orientierung durch die Struktur vorgegeben, im flüssigen Wasser wird sie durch die Temperaturbewegung gestört. Deshalb ist die Driftgeschwindigkeit des Protons im Eis um zwei Zehnerpotenzen größer als im flüssigen Wasser. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist im Eis die Durchtunnelung des Potentialwalls, im flüssigen Wasser die Einstellung der Wassermoleküle in eine für den Tunneleffekt geeignete Ausrichtung.

1.6.7 Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der molaren Ionengrenzleitfähigkeit

Wir greifen noch einmal auf Gl. (1.6-51) zurück und fragen nach der Abhängigkeit der molaren Grenzleitfähigkeit eines bestimmten Ions von der Temperatur und von der Art des Lösungsmittels. Setzen wir voraus, dass sich der Ionenradius nicht mit der Temperatur ändert, d. h. dass eine etwa vorhandene Hydrathülle im interessierenden Temperaturintervall weder auf- noch abgebaut wird, bzw. dass der Ionenradius nicht vom Lösungsmittel abhängt (unsolvatisiert), so kann eine Temperatur- oder Lösungsmittelabhängigkeit nur auf die Viskosität zurückgeführt werden. Gleichbedeutend damit ist, dass das Produkt $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ entsprechend der

Walden'schen Regel

$$\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta = \frac{F \cdot z_i^2 \cdot e}{6\pi r_i} \quad (1.6-51)$$

temperaturunabhängig ist.

Tab. 1.6-6 Zur Prüfung der Walden'schen Regel.

a) Temperaturabhängigkeit des Produktes $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ bei einigen wässrigen Elektrolytlösungen.

$\eta(\text{H}_2\text{O}, 273 \text{ K}) = 1.792 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\eta(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 0.890 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\eta(\text{H}_2\text{O}, 373 \text{ K}) = 0.282 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Ion	$\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm mol}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$		
	273 K	298 K	373 K
Li ⁺	0.342	0.346	0.339
K ⁺	0.721	0.657	0.43
Cs ⁺	0.787	0.687	0.564
NH ₄ ⁺	0.721	0.659	0.520
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	0.287	0.295	0.293
Cl ⁻	0.741	0.682	0.584
CH ₃ COO ⁻	0.363	0.365	0.367
Pikrat-Ion	0.274	0.268	0.27

b) Lösungsmittelabhängigkeit des Produktes $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ für einige Ionen bei 298 K.

	Wasser	Methanol	Ethanol	Aceton	Nitrobenzol	
$\frac{\eta}{10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}}$	0.89	0.53	1.09	0.306	1.85	
K ⁺	$\Lambda_0^+ / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	73.5	53.7	22.0	82.0	19.2
	$\Lambda_0^+ \cdot \eta / 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm mol}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$	0.657	0.285	0.240	0.251	0.355
N(C ₅ H ₁₁) ₄ ⁺	$\Lambda_0^+ / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	17.5	–	–	62.8	11.9
	$\Lambda_0^+ \cdot \eta / 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm mol}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$	0.156	–	–	0.192	0.220
Pikrat-Ion	$\Lambda_0^+ / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	30.8	49	27	84.5	15.0
	$\Lambda_0^+ \cdot \eta / 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm mol}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$	0.268	0.260	0.294	0.259	0.278

Wir erkennen, dass die Gültigkeit der Walden'schen Regel auch die Anwendbarkeit des Stokes'schen Gesetzes (Gl. 1.6-21) voraussetzt.

Wir wenden uns zunächst der Temperaturabhängigkeit des Produktes $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ bei einigen wässrigen Elektrolytlösungen zu. In Tab. 1.6-6a finden wir Werte von $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ für verschiedene Ionen bei drei verschiedenen Temperaturen. Bei K^+ , Cs^+ , NH_4^+ und Cl^- stellen wir eine starke Abhängigkeit der Werte von der Temperatur fest. Hier ändern sich offensichtlich die Hydratationsverhältnisse (und auch die Viskosität des Wasser in unmittelbarer Umgebung der Ionen) mit der Temperatur. Bei den großen, schwach oder nicht hydratisierten Ionen und auch beim Li^+ -Ion mit der sehr fest gebundenen Hydrathülle ist die Walden'sche Regel aber recht gut erfüllt.

Einen Überblick über die Lösungsmittelabhängigkeit des Produktes $\Lambda_{0i}^{\pm} \cdot \eta$ gibt uns Tab. 1.6-6b. Wir sehen, dass auch hier beim K^+ -Ion starke Wertschwankungen auftreten, dass aber bei großen Kationen oder Anionen die Walden'sche Regel im Großen und Ganzen erfüllt wird.

1.6.8 Schwache Elektrolyte

Bei der Besprechung der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit im Abschnitt 1.6.4 hatten wir festgestellt, dass sich bei der Mehrzahl der besprochenen Elektrolyte die Konzentrationsabhängigkeit von Λ mithilfe des Kohlrausch'schen Quadratwurzelgesetzes darstellen ließ. Dies Verfahren versagte (vgl. Abb. 1.6-10) jedoch völlig bei der Essigsäure. Das gleiche beobachtet man bei einer großen Anzahl weiterer anorganischer und organischer Säuren und Basen.

Wir sind bislang stets davon ausgegangen, dass die Elektrolyte in der Lösung vollständig dissoziiert vorliegen. Wir wollen uns nun die Frage stellen, welchen Einfluss eine nur teilweise Dissoziation auf die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit hat. Bei einer nur unvollständigen Dissoziation liegen in der Lösung nebeneinander undissoziierte Ausgangsstoffe – im Fall von Säuren HA – und die Dissoziationsprodukte H^+ und A^- vor. Wenn es zu einem stationären Zustand kommt – und dieser liegt, wie uns die Messungen zeigen, vor –, dann muss offenbar die Geschwindigkeit der Dissoziation



gleich der Geschwindigkeit der Rekombination



sein. Wir können dann wie im Abschnitt 1.5.7 für die Gesamtgeschwindigkeit formulieren

$$R.G. = k_d[HA] \cdot [H_2O] - k_r[A^-][H_3O^+] = 0 \quad (1.6-54)$$

oder

$$\frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]} = \frac{k_d}{k_r} = K \quad (1.6-55)$$

Beachten wir, dass in dem wässrigen System die Wasserkonzentration als konstant angenommen werden kann, dann erhalten wir für das „Dissoziationsgleichgewicht“



die „klassische Gleichgewichtskonstante“ K_c

$$\frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = K_c \quad (1.6-57)$$

Wir werden im Abschnitt 2.6 sehen, dass wir exakterweise anstelle der Konzentration die *Aktivitäten* verwenden müssten. Dann würden wir die thermodynamische Gleichgewichtskonstante erhalten. Für die hier angestellten Überlegungen genügt uns jedoch Gl. (1.6-57). Bezeichnen wir nun als *Dissoziationsgrad* α den Anteil der ursprünglich eingesetzten Moleküle, der dissoziiert ist, so ist bei einer Ausgangskonzentration c die Konzentration der Anionen $[A^-] = \alpha \cdot c$. Die Konzentration der Kationen muss gleich groß sein, d. h. $[H_3O^+] = \alpha \cdot c$. Die Konzentration an nicht dissoziierter Säure ist $[HA] = c(1 - \alpha)$. Setzen wir diese Werte in Gl. (1.6-57) ein, so ergibt sich

$$\frac{\alpha^2 c^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} = K_c \quad (1.6-58)$$

Da die undissoziierte Säure HA nicht zur Leitfähigkeit beitragen kann, sondern nur die Ionen $[H_3O^+]$ und $[A^-]$, Λ_0 hingegen auf vollständige Dissoziation bezogen ist (vgl. Berechnung von Λ_0 in Abschnitt 1.6.4), sollte der Quotient aus der bei der Konzentration c gemessenen molaren Leitfähigkeit Λ_c und Λ_0 gleich dem Dissoziationsgrad sein:

$$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} = \alpha \quad (1.6-59)$$

Setzen wir diesen Ausdruck in Gl. (1.6-58) ein, so erhalten wir

das *Ostwald'sche Verdünnungsgesetz*,

$$\frac{\Lambda_c^2}{(\Lambda_0 - \Lambda_c)\Lambda_0} \cdot c = K_c \quad (1.6-60)$$

Tab. 1.6-7 Prüfung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes am Beispiel der Essigsäure bei 298 K.

c $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	Λ_c $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	α	K_c $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
0	390.59	1	–
0.1114	127.71	0.327	1.77
1.028	48.13	0.123	1.77
5.912	20.96	0.0537	1.80
12.83	14.37	0.0368	1.80
20.00	11.56	0.0296	1.81
50.00	7.36	0.0188	1.80
100.00	5.20	0.0133	1.79

Es ist ein Spezialfall des Massenwirkungsgesetzes. Um die Gültigkeit der Beziehung Gl. (1.6-60) nachzuprüfen, berechnen wir aus den Versuchsdaten die linke Seite der Gleichung und kontrollieren, ob sie tatsächlich unabhängig von c_0 einen konstanten Wert ergibt.

Für den Fall der Essigsäure bestätigt uns Tab. 1.6-7 die Richtigkeit von Gl. (1.6-60). Die geringfügigen Abweichungen von der Konstanz von K_c , die wir aus Tab. 1.6-7 entnehmen, sind eine Folge davon, dass wir anstelle der Aktivitäten die Konzentrationen verwendet haben.

1.6.9 Starke Elektrolyte, die Debye-Hückel-Onsager-Theorie

Nachdem wir mit dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz eine quantitative Erklärung des Leitungsverhaltens der schwachen Elektrolyte gefunden haben, wollen wir uns noch einmal dem Verhalten der starken Elektrolyte zuwenden.

Würden wir versuchen, auch bei einem starken Elektrolyten die Konzentrationsabhängigkeit von Λ_c gemäß Gl. (1.6-60) auf eine unvollständige Dissoziation zurückzuführen, d. h. auf einen starken Elektrolyten das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz anzuwenden, dann kämen wir zu völlig unbrauchbaren Ergebnissen. K_c erwiese sich als stark abhängig von c . Im Fall der Salzsäure würde sich K_c für Konzentrationen zwischen $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ und $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ um eine Zehnerpotenz ändern. Dass wir das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz nicht auf einen starken Elektrolyten anwenden können, erkennen wir auch daran, dass es für sehr niedrige Konzentrationen eine lineare Abhängigkeit von c liefert und nicht die experimentell bestätigte lineare Abhängigkeit von \sqrt{c} (vgl. Abschnitt 1.6.4 und Abb. 1.6-10). Für extrem kleine Konzentrationen muss nämlich nach Gl. (1.6-58) α gegen 1 streben, so dass $\Lambda_c \approx \Lambda_0$. Wir können für Gl. (1.6-60) dann

schreiben

$$\frac{\Lambda_0^2}{(\Lambda_0 - \Lambda_c)\Lambda_0} \cdot c = K_c \quad (1.6-61)$$

$$\Lambda_0 - \Lambda_c = \frac{\Lambda_0 \cdot c}{K_c} \quad (1.6-62)$$

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \frac{\Lambda_0}{K_c} \cdot c \quad (1.6-63)$$

Wenn die starken Elektrolyte dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz nicht gehorchen, ist ihr Dissoziationsgrad konzentrationsunabhängig, was wiederum nur möglich ist, wenn sie stets vollständig dissoziiert vorliegen. Eine Konzentrationsabhängigkeit von Λ_c kann dann nur bedeuten, dass zwischen den Ladungsträgern, d. h. zwischen den Ionen, mit zunehmender Konzentration zunehmende Wechselwirkungen auftreten, die die bei der Ableitung von Gl. (1.6-60) angenommene, von anderen Ionen unbeeinflusste elektrische Beweglichkeit der Ionen einschränken. Bei den schwachen Elektrolyten ist wegen des kleinen Dissoziationsgrades die Konzentration der Ionen so gering (nach Tab. 1.6-7 beträgt der Dissoziationsgrad für eine 10^{-1} M Essigsäurelösung bei 298 K nur 0.0133), dass sich aufgrund ihrer großen gegenseitigen Entfernung diese Wechselwirkungskräfte nicht so deutlich bemerkbar machen. Bei ihnen überwiegt bei weitem der Einfluss der Konzentrationsabhängigkeit von α .

Wenn wir uns nun zum Abschluss des einführenden Kapitels der Betrachtung der interionischen Wechselwirkung zuwenden, verlassen wir damit die von uns bisher (mit Ausnahme der Hydratation) vorausgesetzte Annahme eines idealen Verhaltens der Teilchen und leiten damit gleichzeitig über zur Behandlung des realen Verhaltens der Materie (vgl. Abschnitt 2.1).

Für die starken Elektrolyte schreiben wir in formaler Analogie zu Gl. (1.6-59)

$$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} = f_A \quad (1.6-64)$$

und nennen f_A den *Leitfähigkeitskoeffizienten*.

Wir suchen nach einer Modellvorstellung für den Aufbau einer Elektrolytlösung und für die zwischen den Ionen wirkenden Kräfte und versuchen dann, die Auswirkung dieser Kräfte auf die elektrolytische Leitfähigkeit, d. h. den Leitfähigkeitskoeffizienten, zu berechnen. Wir folgen dabei den Vorstellungen von Debye und Hückel.

Modell der Elektrolytlösung

Wir setzen voraus, dass starke Elektrolyte bei allen Konzentrationen vollständig dissoziiert sind. Die Io-

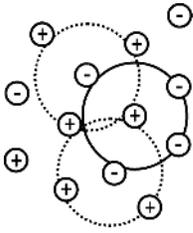


Abb. 1.6-16 Nahordnung in Elektrolytlösungen.

nen sind solvatisiert. Wir betrachten sie als kugelförmige, nicht polarisierbare Ladungen mit einem kugelsymmetrischen elektrischen Feld. Zwischen ihnen sind anziehende und abstoßende elektrostatische Kräfte wirksam (andere als Coulomb-Kräfte schließen wir aus), aufgrund derer es zur Ausbildung einer *Nahordnung* kommt. Diese Nahordnung rührt daher, dass sich jedes Ion mit Ionen des entgegengesetzten Vorzeichens zu umgeben versucht, so wie es in Abb. 1.6-16 angedeutet ist. Jedes Ion ist also gleichzeitig *Zentralion* und Bestandteil der *Ionenwolke* eines Nachbarions. Wie ungeladene Teilchen unterliegen die Ionen aber auch einer ungeordneten *thermischen Bewegung*, die der Ausbildung der Nahordnung entgegenwirkt. Wir gehen weiterhin davon aus, dass die Coulomb'sche Anziehungsenergie klein ist gegenüber der thermischen Bewegungsenergie. Da die Coulomb-Kräfte mit dem Quadrat des Abstandes abfallen, können wir diese Forderung erfüllen, wenn wir nur hinreichend verdünnte Lösungen betrachten, bei denen die Ionen im Mittel weit voneinander entfernt sind. In diesen verdünnten Lösungen können wir die Dielektrizitätskonstante der Lösung als identisch mit der des Lösungsmittels annehmen.

Wenn wir eine solche Lösung in ein äußeres elektrisches Feld bringen, so werden, wie wir es in Abschnitt 1.6.2 ausgeführt haben, die Ionen entsprechend ihrer Ladung auf eine der beiden Elektroden zuwandern. Zusätzlich zu den in Abschnitt 1.6.2 behandelten Effekten müssen wir aber zwei weitere berücksichtigen, die man als *Relaxationseffekt* und *elektrophoretischen Effekt* bezeichnet. Der *Relaxationseffekt* rührt daher, dass unter dem Einfluss des elektrischen Feldes die entgegengesetzt geladenen Ionen in entgegengesetzter Richtung beschleunigt werden. Dadurch wird die Nahordnung gestört, die Ionenwolke muss immer wieder neu aufgebaut werden, was einige Zeit beansprucht. Ein Ion wandert deshalb dem Schwerpunkt seiner Ionenwolke etwas voraus. Daraus resultiert eine zurückhaltende Kraft, eine Bremswirkung. Bei der Einführung der Stokes'schen Reibung in Abschnitt 1.6.2 waren wir von einer Bewegung der Ionen in einem ruhenden Medium ausgegangen. Wir müssen nun aber beachten, dass die Ionen der Ionenwolke mit ihren Hydrathüllen in entgegengesetzter Richtung wie das Zentralion mit seiner Hydrathülle wandern.

Dadurch wird der Reibungseffekt noch verstärkt (*elektrophoretischer Effekt*). Bevor wir uns jedoch mit der Berechnung des Leitfähigkeitskoeffizienten beschäftigen können, müssen wir uns der quantitativen Behandlung der interionischen Wechselwirkung zuwenden, auf die wir auch später bei der Besprechung der Aktivitäten (Abschnitt 2.5.5) zurückgreifen werden.

Quantitative Behandlung der interionischen Wechselwirkung

Für die von uns angenommene kugelsymmetrische Ladungsverteilung um das Zentralion liefert die

Poisson'sche Gleichung

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1.6-65)$$

den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Potential $\varphi(r)$, der Ladungsdichte $\rho(r)$ und dem Abstand r vom Zentralion, wenn ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Mediums und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ist. Wir übernehmen diese Gleichung ohne Ableitung aus den Lehrbüchern der Elektrostatik.

Für die Berechnung der interionischen Wechselwirkung benötigen wir die Kenntnis von $\varphi(r)$. Wir erhalten sie, wenn wir die Poisson'sche Gleichung lösen, wozu wir allerdings zuvor die Ladungsdichte $\rho(r)$ kennen müssen. Wir wollen sie mithilfe einer Analogiebehandlung herleiten. Wie wir oben ausgeführt haben, liegt in unserer Elektrolytlösung ein Wechselspiel zweier Energien vor, der elektrostatischen Anziehung, für ein Ion der Ladung $z_i \cdot e$ im Potential $\varphi(r)$ gegeben durch $z_i \cdot e \cdot \varphi(r)$, und der thermischen Energie. Ein vergleichbares Wechselspiel, nämlich zwischen der potentiellen Energie $m \cdot g \cdot h$ [vgl. Gl. (1.1-3)] und der thermischen Energie, finden wir bei der Dichteverteilung im Schwerfeld der Erde (barometrische Höhenformel). Für das Verhältnis ${}^1N_i(r)/{}^1\bar{N}_i$ von Zahl ${}^1N_i(r)$ der Ionen pro Volumeneinheit im Abstand r vom Zentralatom zur mittleren Zahl ${}^1\bar{N}_i$ dieser Ionen in der Volumeneinheit der Lösung ergibt sich deshalb

$$\frac{{}^1N_i(r)}{{}^1\bar{N}_i} = e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT}} \quad (1.6-66)$$

Die Ladungsdichte $\rho(r)$ erhalten wir, wenn wir die Iondichte ${}^1N_i(r)$ mit der Ladung $z_i \cdot e$ dieser Ionen multiplizieren und über alle Ionenarten i summieren:

$$\rho(r) = \sum_i z_i e {}^1\bar{N}_i e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT}} \quad (1.6-67)$$

Ist in einer sehr verdünnten Lösung $z_i e \varphi(r) \ll kT$ (s. oben), so können wir die e-Funktion in einer Reihe

entwickeln

$$e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT}} = 1 - \frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT} \right)^2 + \dots \quad (1.6-68)$$

und die Reihe nach dem 2. Glied abbrechen. Es ist dann

$$\varphi(r) = \sum_i z_i e^1 \bar{N}_i \left(1 - \frac{z_i \cdot e \cdot \varphi(r)}{kT} \right) \quad (1.6-69)$$

$$\varphi(r) = \sum_i z_i e^1 \bar{N}_i - \frac{e^2 \varphi(r)}{kT} \sum_i z_i^2 \cdot \bar{N}_i \quad (1.6-70)$$

Diesen Ausdruck können wir weiter vereinfachen. Wegen der Elektroneutralitätsbedingung muss der erste Term, der lediglich die Summation aller Ladungen beinhaltet, null sein. Beachten wir weiterhin, dass

$${}^1\bar{N}_i = N_A \cdot c_i \quad (1.6-71)$$

mit der Stoffmengenkonzentration c_i ist, und führen wir nach Lewis und Randall für

$$\frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i = I \quad (1.6-72)$$

den Begriff *Ionenstärke*

ein, so ergibt sich aus Gl. (1.6-70) für

die Ladungsdichte

$$\varrho(r) = -\frac{2N_A e^2 I}{kT} \cdot \varphi(r) \quad (1.6-73)$$

Die Poisson'sche Gleichung erhält somit die Form

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right) = \frac{2N_A e^2 I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \varphi(r) \quad (1.6-74)$$

Zweckmäßigerweise setzen wir noch als Abkürzung

$$\frac{1}{\beta} = \left(\frac{2N_A e^2 I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (1.6-75)$$

und schreiben für die Poisson'sche Gleichung, die man nun

Poisson-Boltzmann-Gleichung nennt,

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right) = \left(\frac{1}{\beta} \right)^2 \cdot \varphi(r) \quad (1.6-76)$$

Die Lösung dieser Gleichung (vgl. Mathematischer Anhang P) führt zu

$$\varphi(r) = \frac{A}{r} e^{-\frac{r}{\beta}} + \frac{B}{r} \cdot e^{\frac{r}{\beta}} \quad (1.6-77)$$

mit den beiden Integrationskonstanten A und B . Für ihre Bestimmung stehen uns zwei Bedingungen zur Verfügung, die Forderung, dass für $r \rightarrow \infty$ $\varphi(r)$ gegen null gehen muss, und die Elektroneutralitätsbedingung. Wir erkennen unmittelbar, dass die erste Bedingung nur erfüllt werden kann, wenn $B = 0$ ist. Gleichung (1.6-77) reduziert sich also auf

$$\varphi(r) = \frac{A}{r} e^{-\frac{r}{\beta}} \quad (1.6-78)$$

Die Elektroneutralitätsbedingung fordert, dass die gesamte Ladung der Ionenwolke gleich der Ladung des Zentralions, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen ist. Die gesamte Ladung der als kugelsymmetrisch angenommenen Ionenwolke erhalten wir durch Integration der Ladungsdichte über den gesamten Raum der Ionenwolke. Die Ladungsdichte in Abhängigkeit von r erhalten wir durch Einsetzen von Gl. (1.6-78) in Gl. (1.6-73) unter Berücksichtigung von Gl. (1.6-75)

$$\varrho(r) = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{\beta^2 r} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \quad (1.6-79)$$

so dass die gesamte Ladung der Ionenwolke gegeben ist durch

$$\int_v \varrho \, dV = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot A \int_a^\infty \frac{1}{\beta^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \cdot 4\pi r^2 \, dr \quad (1.6-80)$$

wobei berücksichtigt ist, dass sich die Ionenwolke vom kleinstmöglichen Abstand vom Zentralion ($a =$ Radius des Ions i) bis ins Unendliche erstreckt. Die rechte Seite von Gl. (1.6-80) muss nach dem oben Gesagten gleich dem negativen Wert der Ladung des Zentralions sein, so dass wir mit

$$-z_i \cdot e = -4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot A \int_a^\infty \frac{r}{\beta} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \cdot d \left(\frac{r}{\beta} \right) \quad (1.6-81)$$

eine Bestimmungsgleichung für A erhalten. Partielle Integration liefert $\left(1 + \frac{\alpha}{\beta} \right) e^{-\frac{\alpha}{\beta}}$, so dass wir für A den Wert

$$A = \frac{z_i e}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0} \cdot \frac{e^{\frac{\alpha}{\beta}}}{\left(1 + \frac{\alpha}{\beta} \right)} \quad (1.6-82)$$

finden. Setzen wir Gl. (1.6-82) in Gl. (1.6-78) ein, so ergibt sich schließlich für das Potential $\varphi(r)$

$$\varphi(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{e^{\frac{a}{\beta}}}{1 + \frac{a}{\beta}} \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\beta}}}{r} \quad (1.6-83)$$

Diese Gleichung ist die zentrale Gleichung der Debye-Hückel'schen Theorie.

Wir wollen sie deshalb ein wenig näher diskutieren. Das Potential $\varphi(r)$ sollte aus zwei Anteilen aufgebaut sein, einem Anteil $\varphi_z(r)$, der vom Zentralion, und einem Anteil $\varphi_w(r)$, der von der Ionenwolke herrührt. Der erste Anteil ist durch

$$\varphi_z(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (1.6-84)$$

gegeben. Für den zweiten folgt aus Gl. (1.6-83) und Gl. (1.6-84)

$$\varphi_w(r) = \varphi(r) - \varphi_z(r) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \cdot \left(\frac{e^{\frac{a}{\beta}}}{1 + \frac{a}{\beta}} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} - 1 \right) \quad (1.6-85)$$

Gleichung (1.6-84) würde auch bei Abwesenheit jeglicher interionischer Wechselwirkung gültig bleiben. Gleichung (1.6-85) wird bestimmt durch die Größe β und beschreibt die eigentliche interionische Wechselwirkung. Nach Gl. (1.6-75) ist β umgekehrt proportional der Wurzel aus der Ionenstärke. Geht die Konzentration und somit nach Gl. (1.6-72) auch die Ionenstärke gegen null, so strebt β gegen ∞ und nach Gl. (1.6-85) $\varphi_w(r)$ gegen null. Wir nähern uns dem idealen Verhalten an.

Die Größe β hat die Dimension einer Länge. Man bezeichnet sie als Radius der Ionenwolke, weil in diesem Abstand vom Mittelpunkt des Zentralatoms die Ladungsdichte $d\rho/dr = \rho 4\pi r^2$ innerhalb der Ionenwolke maximal ist. Wir sehen dies sofort, wenn wir in Gl. (1.6-79) den aus Gl. (1.6-82) folgenden Wert für A einsetzen,

$$\rho(r) = -\frac{z_i \cdot e}{4\pi\beta^2} \cdot \frac{e^{\frac{a}{\beta}}}{\left(1 + \frac{a}{\beta}\right)} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \quad (1.6-86)$$

durch Multiplikation mit $4\pi r^2 dr$ die Ladung innerhalb einer Kugelschale mit dem Radius r und der Dicke dr berechnen,

$$\rho \cdot 4\pi r^2 dr = \text{const.} \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} dr \quad (1.6-87)$$

und nach Bilden der 1. Ableitung den Extremwert von $\rho \cdot 4\pi r^2$ bestimmen:

$$\frac{d(\rho 4\pi r^2)}{dr} = 0 = \text{const.} \cdot \left[e^{-\frac{r}{\beta}} - \frac{1}{\beta} \cdot r \cdot e^{-\frac{r}{\beta}} \right] \quad (1.6-88)$$

Tab. 1.6-8 Radius der Ionenwolke im Wasser bei 298 K für verschiedene Salztypen (z^+ , z^- bzw. z^-, z^+) in Abhängigkeit von der Konzentration.

$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	Salztyp			
	$\beta(1,1)/\text{nm}$	$\beta(1,2)/\text{nm}$	$\beta(2,2)/\text{nm}$	$\beta(1,3)/\text{nm}$
10^{-1}	0.96	0.55	0.48	0.39
10^{-2}	3.04	1.76	1.52	1.24
10^{-3}	9.6	5.55	4.81	3.93
10^{-4}	30.4	17.6	15.2	12.4

Diese Gleichung ist erfüllt für

$$r(\rho 4\pi r^2)_{\text{max}} = \beta \quad (1.6-89)$$

Setzen wir in Gl. (1.6-75) die universellen Konstanten ein, so erhalten wir

für den Radius der Ionenwolke

$$\beta = 6.288 \cdot 10^{-11} \left(\frac{\text{mol}}{\text{K} \cdot \text{m}} \right)^{1/2} \left(\frac{\epsilon_r T}{I} \right)^{1/2} \quad (1.6-90)$$

und für den speziellen Fall wässriger Lösungen bei 298 K [$\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) = 78.30$]

$$\beta(\text{H}_2\text{O}, 298 \text{ K}) = 1.358 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}} \right)^{1/2} \left(\sum z_i^2 c_i \right)^{-1/2} \quad (1.6-91)$$

Tabelle 1.6-8 zeigt uns, dass die nach Gl. (1.6-91) berechneten Radien der Ionenwolke mit abnehmender Konzentration und abnehmender Ionenladung stark zunehmen. Bei 10^{-1} M Lösungen sind die Radien der Ionenwolke in der Größenordnung der Ionenradien, bei 10^{-4} M Lösungen jedoch um fast zwei Zehnerpotenzen größer.

Wir wollen nun zum Schluss noch nach dem Potential der Ionenwolke am Rand des Zentralions fragen. Dieses Problem wird uns später (Abschnitt 2.5.5) noch sehr beschäftigen. Da kein Ion der Ionenwolke dichter als bis auf den Abstand a an den Mittelpunkt des Zentralions herankommen kann, erhalten wir das gesuchte Potential, indem wir in Gl. (1.6-85) r durch a ersetzen:

$$\varphi_w(r=a) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 a} \left(\frac{e^{\frac{a}{\beta}}}{1 + \frac{a}{\beta}} \cdot e^{-\frac{a}{\beta}} - 1 \right) \quad (1.6-92)$$

$$\varphi_w(r=a) = -\frac{z_i e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\beta + a} \quad (1.6-93)$$

Berechnung des Leitfähigkeitskoeffizienten f_Λ

Debye, Hückel und Onsager verknüpften zur Berechnung des Leitfähigkeitskoeffizienten f_Λ die oben entwickelte Theorie der interionischen Wechselwirkung mit der Kontinuitätsgleichung der Hydrodynamik. In Anbetracht der sehr schwierigen mathematischen Behandlung wollen wir uns hier damit begnügen, die Resultate der Berechnungen anzugeben. Aufgrund der Existenz des Relaxationseffektes und des elektrophoretischen Effektes setzt sich die molare Leitfähigkeit Λ_c aus drei Anteilen zusammen, der molaren Grenzleitfähigkeit Λ_0 , dem Relaxationsanteil Λ_{rel} und dem elektrophoretischen Anteil Λ_{el} :

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \Lambda_{\text{rel}} - \Lambda_{\text{el}} \quad (1.6-94)$$

Aus den Ausführungen bezüglich des Modells der Elektrolytlösung dürfen wir schließen, dass Λ_{rel} und Λ_{el} stark von den Ladungszahlen der Ionen und dem Radius β der Ionenwolke abhängen werden. Weiterhin sollte beim Relaxationseffekt die Geschwindigkeit des Zentralions im Feld eine Rolle spielen. Für diese ist Λ_0 ein Maß. Beim elektrophoretischen Effekt ist zu erwarten, dass wegen der gegensinnigen Bewegung des Ions und der Ionen der Ionenwolke wieder das Stockes'sche Reibungsgesetz und damit die Viskosität eine Rolle spielt. Für einen einfachen, vollständig dissoziierten Elektrolyten findet man

$$\Lambda_{\text{rel}} = \frac{e^2}{3k} \frac{|z^+ z^-| q}{1 + \sqrt{q}} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 T} \cdot \Lambda_0 \cdot \frac{1}{\beta} \quad (1.6-95)$$

$$\Lambda_{\text{el}} = \frac{F \cdot e}{6\pi} \cdot \frac{|z^+| + |z^-|}{\eta} \cdot \frac{1}{\beta} \quad (1.6-96)$$

mit

$$q = \frac{|z^+ z^-|}{|z^+| + |z^-|} \cdot \frac{\Lambda_0^+ + \Lambda_0^-}{|z^+| \Lambda_0^- + |z^-| \Lambda_0^+} \quad (1.6-97)$$

Fassen wir die Gl. (1.6-94) bis (1.6-96) zusammen und berücksichtigen noch Gl. (1.6-90), so erhalten wir

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \left[8.8606 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{K}^{3/2} \text{m}^{3/2}}{\text{mol}^{1/2}} \right) \frac{1}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \cdot \frac{|z^+ z^-| q}{1 + \sqrt{q}} \Lambda_0 + 1.304 \cdot 10^{-5} \frac{\text{A}^2 \text{s}^2 \text{m}^{1/2} \text{K}^{1/2}}{\text{mol}^{3/2}} \cdot \frac{1}{\eta(\epsilon_r T)^{1/2}} (|z^+| + |z^-|) \right] \sqrt{I} \quad (1.6-98)$$

Dabei ist die Viskosität in $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ einzusetzen. Wenden wir diesen Ausdruck auf wässrige Elektrolytlösungen bei 298 K an, für die $\epsilon_r = 78.30$ und $\eta = 0.890 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist, so ergibt sich

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - \left[2.486 \cdot 10^{-2} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^{1/2} \frac{|z^+ z^-| q}{1 + \sqrt{q}} \Lambda_0 + 9.592 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^{7/2}}{\text{mol}^{3/2} \Omega} (|z^+| + |z^-|) \right] \sqrt{I} \quad (1.6-99)$$

Für 1,1-wertige Elektrolyte ist $|z^+| = |z^-| = 1$ und q aus Gl. (1.6-97) nimmt den Wert $\frac{1}{2}$ an, so dass für diesen speziellen Fall gilt

$$\Lambda_c(1,1\text{-wertig}) = \Lambda_0 - [7.281 \cdot 10^{-3} \Lambda_0 + 1.918 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}] \cdot \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right)^{1/2} \sqrt{c} \quad (1.6-100)$$

Wir sehen, dass wir bei den verwendeten Zahlenwerten die Stoffmengenkonzentration in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ einsetzen müssen und die molare Leitfähigkeit in $\text{m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ erhalten. Wollen wir die Konzentration als Molarität, d. h. in mol dm^{-3} , und die molare Leitfähigkeit in $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ angeben, so wie wir es in den Tabellen getan haben, so folgt aus Gl. (1.6-100)

$$\Lambda_c(1,1\text{-wertig}) = \Lambda_0 - [0.2302 \Lambda_0 + 60.68 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}] \cdot \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right)^{1/2} \sqrt{c} \quad (1.6-101)$$

und

für den Leitfähigkeitskoeffizienten f_Λ

$$f_\Lambda(1,1\text{-wertig}) = 1 - \frac{1}{\Lambda_0} [0.2302 \Lambda_0 + 60.68 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}] \cdot \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right)^{1/2} \sqrt{c} \quad (1.6-102)$$

Wir erkennen sofort die Übereinstimmung mit dem Kohlrausch'schen \sqrt{c} -Gesetz [vgl. Gl. (1.6-40)].

Bedenken wir, dass wir bei der Ableitung der interionischen Wechselwirkung die Bedingung erfüllen mussten, dass die Coulomb'sche Wechselwirkungsenergie $\ll kT$ sein musste, was nur bei sehr verdünnten Lösungen gilt, so verstehen wir, dass auch die Debye-Hückel-Onsager'sche Theorie nur bei hohen Verdünnungen ($\ll 10^{-2} \text{ M}$) eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis liefert.

Selbstverständlich spielt die interionische Wechselwirkung auch bei schwachen Elektrolyten eine Rolle, doch wird, wie wir bereits oben diskutiert haben, die Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades einen größeren Einfluss auf die molare Leitfähigkeit haben als die interionische Wechselwirkung. Bei einer genauen Untersuchung müssen wir bei schwachen Elektrolyten deshalb anstelle von Gl. (1.6-59) schreiben

$$\frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} = f_{\Lambda} \cdot \alpha \quad (1.6-103)$$

Für den Leitfähigkeitskoeffizienten eines schwachen 1,1-wertigen Elektrolyten folgt unter Beachtung von Gl. (1.6-102) für 298 K

$$f_{\Lambda} = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0 \cdot \alpha} = 1 - \frac{0.2302 \Lambda_0 + 60.68 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}}{\Lambda_0} \cdot \left(\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right)^{1/2} \sqrt{\alpha c} \quad (1.6-104)$$

Dabei muss beachtet werden, dass α eine Funktion von c ist.

1.6.10 Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen

Dank der Tatsache, dass die molare Leitfähigkeit eine einfache Funktion der Konzentration ist, bieten sich Leitfähigkeitsmessungen für Konzentrationsbestimmungen an. Darauf gründen sich verschiedene Anwendungen im Bereich der Thermodynamik (Bestimmung des Ionenproduktes des Wassers, Bestimmung des Löslichkeitsproduktes eines schwerlöslichen Salzes, Bestimmung der Lösungswärme eines schwerlöslichen Salzes, Bestimmung von thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten schwacher Elektrolyte), worauf wir bei gegebener Gelegenheit in Kapitel 2 noch zurückkommen werden. Auch für kinetische Untersuchungen können Leitfähigkeitsmessungen in Frage kommen, und zwar dann, wenn bei der Reaktion Ionen entstehen oder verschwinden oder wenn langsam wandernde Ionen durch schnell wandernde ersetzt werden oder umgekehrt.

Aus diesem Grund eignen sich Leitfähigkeitsmessungen auch als Indikator bei Titrations. In Abb. 1.6-17 ist der Leitfähigkeitsverlauf bei der Titration einer Säure dargestellt. Auf der Abszisse ist die Menge zugesetzter Lauge, auf der Ordinate die Leitfähigkeit aufgetragen. Im anfänglichen Teil sinkt die Leitfähigkeit, weil die schnell wandernden Protonen durch langsamer wandernde Alkali-Ionen ersetzt werden. Hinter dem Äquivalenzpunkt steigt die Leitfähig-

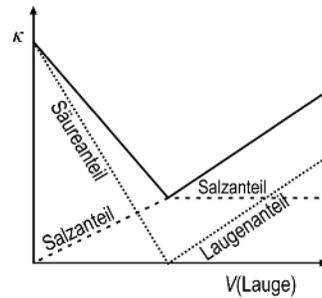


Abb. 1.6-17 Leitfähigkeitstitration einer Säure.

keit wieder, da ohne weitere chemische Reaktion Alkali- und Hydroxid-Ionen hinzukommen.

Bislang haben wir noch nicht davon gesprochen, dass bei der elektrolytischen Ionenwanderung auch ein Isotopieeffekt auftritt. Er ist zwar klein, doch ist es gelungen, unter Ausnutzung dieses Effektes Isotopenanreicherungen bei festen und geschmolzenen Salzen, bei wässrigen Lösungen und bei Metallen zu erzielen.

1.6.11 Kernpunkte des Abschnitts 1.6

- Erstes und zweites Faraday'sches Gesetz, Abschnitt 1.6.1
- Zersetzungsspannung, Abschnitt 1.6.1
- Elektrolyse – galvanische Stromerzeugung, Abschnitt 1.6.1
- Stokes'sches Gesetz, Gl. (1.6-21)
- Elektrische Beweglichkeit der Ionen, Gl. (1.6-23)
- Spezifische Leitfähigkeit, Gl. (1.6-28)
- Molare Leitfähigkeit, Gl. (1.6-29)
- Erstes Kohlrausch'sches Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen, Gl. (1.6-33)

Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit, Abschnitt 1.6.4

- Kohlrausch'sches Quadratwurzelgesetz, Gl. (1.6-40)
- Messung elektrischer Ionenbeweglichkeiten und Überführungszahl, Abschnitt 1.6.5

Hydratation der Ionen, Abschnitt 1.6.6

- Walden'sche Regel, Gl. (1.6-51)

Schwache Elektrolyte, Abschnitt 1.6.8

- Ostwald'sches Verdünnungsgesetz, Gl. (1.6-60)

Starke Elektrolyte – Debye-Hückel-Onsager-Theorie, Abschnitt 1.6.9

- Leitfähigkeitskoeffizient, Gl. (1.6-64)
- Poisson'sche Gleichung, Gl. (1.6-65)
- Ionenstärke, Gl. (1.6-72)
- Poisson-Boltzmann-Gleichung, Gl. (1.6-76)
- Radius der Ionenwolke, Gl. (1.6-90), (1.6-91)
- Leitfähigkeitskoeffizient, Berechnung, Gl. (1.6-102)

Anwendungen der Leitfähigkeitsmessungen, Abschnitt 1.6.10

1.6.12 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.6

1 In einem Stromkreis sind ein Knallgas- und ein Silbercoulometer hintereinandergeschaltet. Welches Volumen hat das entwickelte Knallgas bei 0.960 bar und 298 K, wenn im Silbercoulometer 856 mg Silber abgeschieden worden sind?

2 In einer elektrolytischen Zelle misst man für eine 0.001 M Kaliumnitratlösung bei 291 K einen Widerstand von 3866.3Ω . Für reines Wasser fand man $96 \cdot 10^4 \Omega$. Wie groß ist die molare Leitfähigkeit einer 0.001 M Rubidiumchloridlösung, wenn man bei der gleichen Temperatur für eine solche Lösung einen Widerstand von 3698.0Ω erhält? [$\Lambda(0.001 \text{ M KNO}_3) = 123.65 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$]

3 Bei 298 K beträgt die Leitfähigkeit einer gesättigten AgBr-Lösung $15.37 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Wie groß ist die Löslichkeit des AgBr bei dieser Temperatur (in g dm^{-3}), wenn das zum Lösen verwendete Wasser eine Leitfähigkeit von $4.05 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ besitzt? Die molaren Grenzleitfähigkeiten wässriger Lösungen von AgNO_3 , HNO_3 und HBr betragen bei der gleichen Temperatur $133.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, $420.0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ bzw. $429.4 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

4 In einer 0.1 M NaCl-Lösung beträgt bei 291 K die Überführungszahl des Cl^- -Ions 0.617. Bei der gleichen Temperatur und Konzentration ist die molare Leitfähigkeit des NaCl $92.02 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Mit welcher Geschwindigkeit wandern die Chlorid-Ionen und die Natrium-Ionen, wenn an die 90 mm voneinander entfernten Elektroden eine Spannung von 5.2 V angelegt wird?

5 Die molare Grenzleitfähigkeit des Tetrabutylammoniumpikrats beträgt in Nitrobenzol bei 298 K $27.9 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, die Viskosität dieses Lösungsmittels bei der gleichen Temperatur $1.811 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wie groß ist die molare Grenzleitfähigkeit des Tetrabutylammonium-Ions bei 298 K in Pyridin, wenn für dessen Viskosität $0.8824 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben werden und die molare Grenzleitfähigkeit des Pikrat-Ions in Pyridin bei 298 K $33.7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ist?

6 Für die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit des Kaliumnitrats findet man bei 291 K folgende Werte:

$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	0.0001	0.0002	0.0005	0.001	0.002	0.005
$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$	125.50	125.18	124.44	123.65	122.60	120.47
$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5
$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$	118.19	115.21	109.86	104.79	98.74	89.24

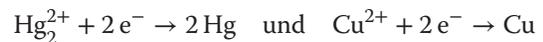
Man ermittle die molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 und vergleiche die experimentell gefundene Konzentrationsabhängigkeit mit der von der Debye-Hückel-Onsager'schen Theorie vorausgesagten. Bei 291 K betragen $\epsilon_r(\text{H}_2\text{O}) = 80.8$ und $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 106 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7 Für die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit der Benzoesäure bei 298 K findet man folgende Werte:

$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	$9.02 \cdot 10^{-5}$	$1.91 \cdot 10^{-4}$	$2.63 \cdot 10^{-4}$	$3.81 \cdot 10^{-4}$	$7.51 \cdot 10^{-4}$
$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$	212.94	166.03	147.66	127.85	96.68
$\frac{c}{\text{mol dm}^{-3}}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$2.05 \cdot 10^{-3}$	$7.22 \cdot 10^{-3}$	$1.436 \cdot 10^{-2}$
$\frac{\Lambda}{\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}}$	82.94	75.68	62.17	34.96	24.86

Man versuche, die Konzentrationsabhängigkeit entsprechend Gl. (1.6-40) und Gl. (1.6-63) darzustellen. Was ist aus dem Resultat zu folgern? Wie groß ist die molare Grenzleitfähigkeit Λ_0 ? Die molare Grenzleitfähigkeit des Natriumbenzoats beträgt bei der gleichen Temperatur $82.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, die von NaCl $126.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ und die von HCl $426.0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Wie groß ist der Dissoziationsgrad der Benzoesäure bei den oben angegebenen Konzentrationen? Man ermittle die Dissoziationskonstante der Benzoesäure nach Gl. (1.6-58).

8 Schreiben Sie die Gesamtreaktion für eine funktionierende galvanische Zelle, die aus den beiden Halbzellenreaktionen



konstruiert wird. Welches Material, Hg oder Cu, ist die Anode? Wie groß ist ΔE^0 für die Zelle? Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_{eq} für die Gesamtreaktion bei 25 °C. Wie groß ist die elektromotorische Kraft dieser Zelle, wenn $[\text{Hg}_2^{2+}] = 0.10 \text{ M}$ und $[\text{Cu}^{2+}] = 0.10 \text{ M}$ ist?

9 Geschmolzenes ZnCl_2 wird in einer Elektrolysezelle durch Hindurchleiten eines Stroms von 3.0 A während einer bestimmten Zeit elektrolysiert. Dabei werden 24.5 g Zn abgeschieden. Wie lange muss dafür der Strom eingeschaltet werden? Was ist die chemische Gleichung für die Reaktion an der Kathode? An der Anode? Wieviel g Chlorgas werden dabei freigesetzt?

10 Eine Standard-Wasserstoff-Halbzelle wird mit einer Standard-Silber-Halbzelle gekoppelt. Natriumbromid wird zu der Silber-Halbzelle hinzugegeben, so dass ein Niederschlag von AgBr ausfällt. Die Zugabe erfolgt so lange, bis $[\text{Br}^-] = 1.00 \text{ M}$. Die Spannung an der Zelle beträgt an diesem Punkt 0.072 V. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt für Silberbromid.

11 Warum kann man angelaufenes Silberbesteck in heißer Kochsalzlösung mit Aluminiumfolie „reinen“?

12 Ein galvanisches Element besteht aus zwei Pb/Pb²⁺-Halbzellen mit unterschiedlicher Blei(II)-Ionen-Konzentration. Erklären Sie, weshalb zwischen den beiden Bleielektroden eine elektrische Spannung auftritt. Wie ändert sich qualitativ die Spannung, wenn man zur Elektrolyt-Lösung mit der geringeren Blei(II)-Ionen-Konzentration folgende Salze gibt:

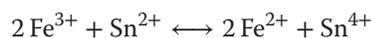
- Natriumnitrat
- Blei(II)-nitrat
- Natriumsulfat

Begründen Sie Ihre Aussagen.

13 In einer Kaliumdichromat-Lösung sind Dichromat- und Chrom-III-Ionen im Verhältnis 10 000 : 100 enthalten. Berechnen Sie, ob sich mit dieser Lösung Chloridionen oxidieren lassen, wenn der pH-Wert = 1 ist.

14

- Welches Standardpotential hat die Elektrode Ga²⁺/Ga bei 25 °C, wenn bei dieser Temperatur die Standardpotentiale $E_h^0(\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}) = -0.529 \text{ V}$ und $E_h^0(\text{Ga}^{3+}, \text{Ga}^{2+}) = -0.650 \text{ V}$ betragen?
- Die Standard-Elektrodenpotentiale der Sn²⁺/Sn⁴⁺-Elektrode und der Fe²⁺/Fe³⁺-Elektrode bei 25 °C betragen +154 mV bzw. +772 mV. Berechnen Sie die freie Standard-Reaktionsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



bei dieser Temperatur.

1.6.13 Literatur zu Abschnitt 1.6

Kortüm, G. (1972) *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim.

Bergmann, L. und Schaefer, C. (2003) Bestandteile der Materie, Atome, Moleküle, Atomkerne, Elementarteilchen, in *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. 4, (Hrsg. W. v. Raith, mit Beitr. v. M. Fink, R.-D. Heuer, H. Kleinpoppen, K.-P. Lieb, N. Risch, P. Schmüser), 2. überarb. Aufl., Walter de Gruyter & Co. KG, Berlin.

Gileadi, E. (2011) *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Hamann, C.H., Hamnett, A. and Vielstich, W. (2007) *Electrochemistry*, 2nd edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Hamann, C.H. und Vielstich, W. (2005) *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Bard, A.J. and Faulkner, L.R. (2001) *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edn., John Wiley & Sons, New York.

Crow, D.R. (1994) *Principles and Applications of Electrochemistry* 4th edn., CRC Press, Boca Raton.

Kortüm, G. (1972) *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim.

1.7 Beugungserscheinungen und reziprokes Gitter

Wir hatten immer wieder gesehen, welche große Bedeutung der Kenntnis der mikroskopischen Struktur von Verbindungen zukommt. Die Methode, mit der man heute Strukturinformation (zumindest fester Stoffe) erhält, ist die Röntgenstrukturanalyse. Dabei beobachtet man die Beugungserscheinungen von Röntgenlicht nach Durchdringung fester Stoffe. Damit schließt dieser Abschnitt an die Versuche mit der Elektronenbeugung an (Abschnitt 1.4.6), bei der man die Wellennatur der Elektronen nutzt, um Beugungserscheinungen zu untersuchen. Alle diese Beugungserscheinungen unterliegen denselben Prinzipien, und wir werden sie auch noch an anderer Stelle nutzen. Der folgende Abschnitt soll dazu dienen, in die Prinzipien der Beugung an regelmäßigen geometrischen Strukturen einzuführen.

Bei Licht handelt es sich um elektromagnetische Strahlung, die eine elektrische und eine magnetische Feldkomponente besitzt. Beide folgen einer periodischen Schwingung im Raum. Elektrische und magnetische Komponenten stehen senkrecht aufeinander sowie auf der Ausbreitungsrichtung, wie in Abb. 1.7-1 angedeutet.

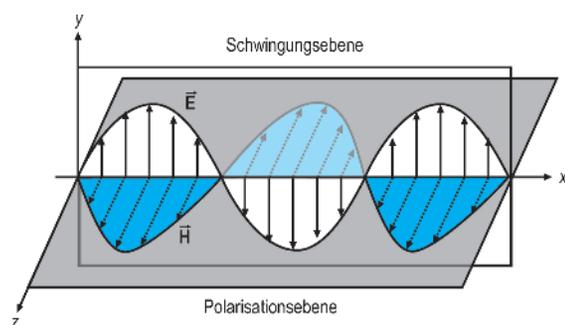


Abb. 1.7-1 Darstellung der Schwingung von elektrischen und magnetischen Feldstärken bei elektromagnetischer Strahlung bei Ausbreitung in x-Richtung.

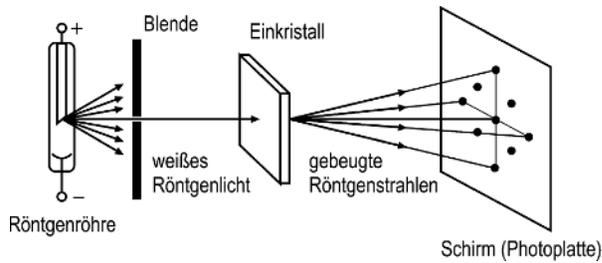


Abb. 1.7-2 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Röntgenbeugung nach Laue.

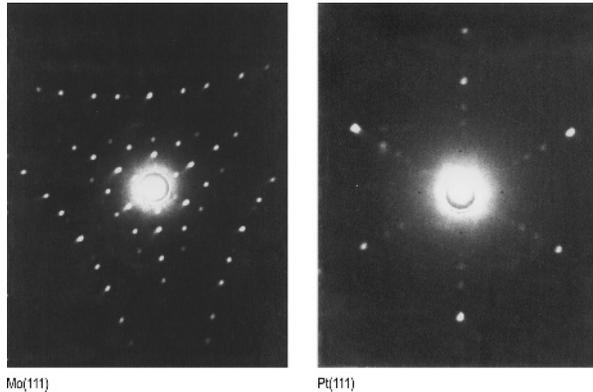


Abb. 1.7-3 Beugungsmuster von Mo und Pt, wobei die Kristalle in (111)-Richtung (Richtung der Raumdiagonalen der Gitter in Abb. 1.7-4) durchstrahlt werden.

Wir beschränken uns auf die Betrachtung des elektrischen Feldes (die magnetische Komponente kann analog beschrieben werden, ist aber für die folgenden Betrachtungen im Kontext des Buches von geringer Bedeutung, da wir magnetische Wechselwirkungen kaum betrachten):

$$E = E_0 \cdot \sin\{\omega(t - x/c)\} \quad (1.7-1)$$

Hier sind die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ (ν : Frequenz) und die Wellenlänge $\lambda = c2\pi/\omega$ mit der Phasenverschiebung Φ

$$\Phi = (2\pi/\lambda)x \quad (1.7-2)$$

verknüpft. Letztere wird wichtig, wenn zwei Lichtwellen interferieren. Für das Beugungsbild spielt die Kenntnis der Phasenverschiebung die entscheidende Rolle. Abbildung 1.7-2 zeigt schematisch eine Anordnung zur Durchführung der Röntgenbeugung (Laue-Anordnung). In Abb. 1.7-3 sind die Beugungsbilder von Pt und Mo gezeigt. Ein Gitter (Mo) gehört zum kubisch raumzentrierten Typ, das andere zum kubisch flächenzentrierten Typ, wie Abb. 1.7-4 zeigt.

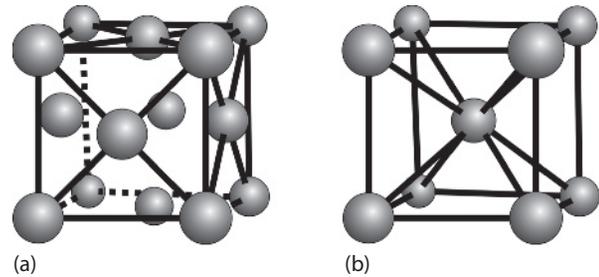


Abb. 1.7-4 Schematische Darstellung eines kubisch flächenzentrierten Gitters (a), sowie eines raumzentrierten Gitters (b).

Wir werden sehen, dass sich die Intensitätsverteilung im Beugungsbild aus der Überlagerung dreier Terme ergibt, die weitgehend unabhängig voneinander sind. Dies sind einmal die Primärintensität der Röntgenstrahlung, zum zweiten ein Term, der sich aus der Form der Elementarzelle ergibt, und zum dritten ein Term, der aus der periodischen Anordnung der Elementarzellen folgt. Man muss dazu wissen, dass die Wahrscheinlichkeit für die Beugung von Licht an einem Atom mit der Zahl der an diesem Atom vorhandenen Elektronen zusammenhängt. Daher haben wir die schweren Elemente Mo und Pt als Proben gewählt.

Im Folgenden wird nun die Beugung an einfachen Objekten (Spalten) diskutiert, um Einblick in die oben angesprochene Verteilung der Intensität im Raum und den Zusammenhang zur geometrischen Struktur des beugenden Objektes zu gewinnen.

1.7.1 Allgemeine Merkmale der Beugungserscheinungen

Beugungserscheinungen treten allgemein bei Wellen immer dort auf, wo diese durch Hindernisse begrenzt werden. Man findet dann auch im geometrischen Schattenbereich der Hindernisse eine Wellenerregung, d. h. die Begrenzung einer Welle verursacht eine Abweichung von der gradlinigen Wellenausbreitung. Diese Erscheinung wird umso deutlicher, je mehr die Dimension der Hindernisse oder der freien Durchlässe (Spalte, Löcher in Blenden) sich der Größenordnung der Wellenlänge nähert. An Hindernissen greifen also die Wellen um diese herum. Diese Erscheinung bezeichnet man als Beugung und die in die geometrischen Schattenräume hineindringenden Wellen als gebeugte Wellen. Die Deutung der Beugung ist mithilfe des Huygens-Fresnel'schen Prinzips möglich. Trifft eine ausgedehnte Wellenfront auf ein undurchlässiges Hindernis, das nur einen Teil der Wellenfront durchtreten lässt (z. B. eine Blende

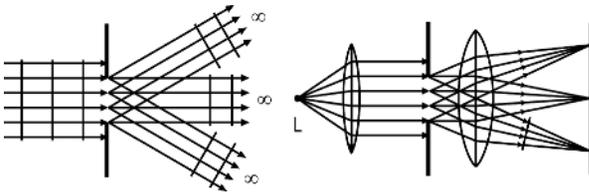


Abb. 1.7-5 Optischer Strahlengang bei der Beugung am Spalt.

mit Öffnung oder ein Gegenstand, der kleiner ist als die gesamte Wellenfront), so wird jeder Punkt des nicht behinderten Teils der Wellenfront Ausgangspunkt einer Elementarwelle, die sich kugelförmig ausbreitet und somit die Wellenerregung auch in die geometrische Schattenzone hineinträgt. Hier interferieren die Elementarwellen und erzeugen je nach den Gangunterschieden verschiedene Wellenerregungen. Das gebeugte Wellenfeld zeigt daher eine bestimmte Interferenzstruktur, die man Beugungsfigur nennt.

Bei der Behandlung optischer Beugungserscheinungen unterscheidet man zwei verschiedene Beugungsarten, die Fraunhofer'sche und die Fresnel'sche Beugung. Bei der Fraunhofer'schen Beugung liegt die Lichtquelle und der Beobachtungsort unendlich weit vom beugenden Objekt entfernt, d. h. die Beugungserscheinung wird mit ebenen Wellen beobachtet. Bei der praktischen Durchführung wird die Lichtquelle in den Brennpunkt einer Sammellinse gebracht und die Beugungsfigur in der Brennebene einer zweiten Sammellinse beobachtet (Abb. 1.7-5).

Von Fresnel'scher Beugung spricht man, wenn die Quelle oder der Beobachtungspunkt oder beide in endlicher Entfernung vom beugenden Hindernis liegen. Hier treten dann gekrümmte Wellenflächen, also divergente und konvergente Strahlenbündel auf. Die Fresnel'sche Beugung liegt vor bei Anordnungen ohne Linse mit kleinen Abständen. Die mathematische Behandlung der Fresnel'schen Beugung ist schwieriger als die der Fraunhofer'schen Beugung.

Wir beschränken uns auf die Diskussion der Fraunhofer'schen Beugung.

1.7.2 Fraunhofer'sche Beugung am Spalt

Eine ebene Welle (Parallelstrahlbündel) fällt senkrecht auf einen Spalt, dessen Breite d die Größenordnung der Lichtwellenlänge λ hat. Die Spaltebene ist eine Wellenfläche, alle ihre Punkte wirken als gleichphasig schwingende Erregerzentren von Elementarwellen gleicher Amplitude. Die Elementarwellen sind kohärent, ihre Überlagerung im Unendlichen ergibt die Fraunhofer'sche Beugungsfigur des Spaltes. Wir charakterisieren die

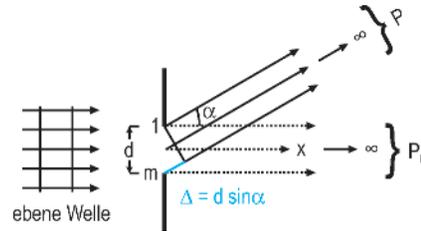


Abb. 1.7-6 Charakteristische Größen für die Diskussion des Gangunterschieds gebeugter Wellen.

einfallende Lichtwelle, die in x -Richtung auf den Spalt falle, durch den elektrischen Feldvektor $E = E_0 \cdot \sin\{\omega(t) - (x/c)\}$. Wir teilen die Spaltbreite d in m Teile, wobei m eine große ganze Zahl sei (Abb. 1.7-6).

In einer Ebene senkrecht zur Spaltlänge (Zeichenebene) verläuft dann aus jedem Spaltteil unter dem Winkel α zur Einfallrichtung ein Elementarwellenstrahl der Amplitude $E(0)$. Die resultierende Amplitude $E(\alpha)$ in Richtung α im unendlich weit entfernten Punkt P ergibt sich durch Addition aller Teilstrahlamplituden unter Berücksichtigung der Phasenunterschiede der Teilwellen. Die Strahlen 1 und m haben einen Gangunterschied $\Delta = d \cdot \sin \alpha$, dem ein Phasenunterschied von $\Phi = (2\pi/\lambda)\Delta$, d. h. $\Phi = k \cdot \Delta$ mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\Delta = d \cdot \sin \alpha$, entspricht. Zwei benachbarte Teilstrahlen haben einen Gangunterschied $\delta = \frac{\Delta}{m} = (d/m) \sin \alpha$, dem ein Phasenunterschied von $\varphi = (2\pi d/\lambda m) \sin \alpha$ entspricht.

Wir führen die phasengerechte Addition der Teilwellenamplituden graphisch als entsprechende Vektoraddition durch. Jede Teilwelle wird dargestellt durch einen Vektor der Länge $E(0)$, die Vektoren zweier benachbarter Teilwellen bilden den Winkel φ miteinander (Abb. 1.7-7).

In Richtung der einfallenden Welle ist $\alpha = 0$ und damit $\Delta = \delta = 0$. Die Amplituden der Teilwellen addieren sich daher in dieser Richtung im Punkt P_0 algebraisch

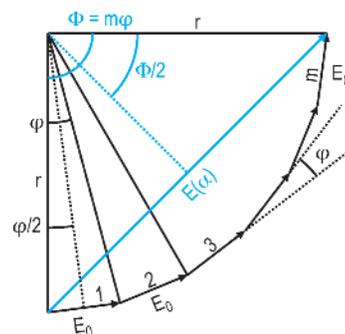


Abb. 1.7-7 Hilfskonstruktion für die Summation der Amplituden gebeugter Teilstrahlen.

zu $E(0) = mE_0$.

$$E(\alpha) = E(0) \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \cdot \sin \alpha\right)}{m \cdot \sin\left(\frac{\pi d}{\lambda m} \cdot \sin \alpha\right)} \quad (1.7-3)$$

Um nun exakt den Einfluss der gesamten Spaltbreite zu erfassen, muss noch der Grenzübergang $m \rightarrow \infty$ durchgeführt werden. Es ist

$$\begin{aligned} \lim_{m \rightarrow \infty} \left(m \cdot \sin \left[\frac{\pi d}{\lambda m} \sin \alpha \right] \right) &= \lim_{m \rightarrow \infty} \left(m \cdot \frac{\pi d}{\lambda m} \sin \alpha \right) \\ &= \frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha \end{aligned} \quad (1.7-4)$$

Somit folgt

$$E(\alpha) = E(0) \cdot \frac{\sin\left(\frac{\pi d}{\lambda} \cdot \sin \alpha\right)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha} \quad (1.7-5)$$

Da nun die Lichtintensität proportional dem Quadrat der Lichtwellenamplitude ist, $I \sim E^2$, folgt für die Intensität $I(\alpha)$ in Richtung α

$$I(\alpha) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha\right)}{\left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha\right)^2} \quad (1.7-6)$$

Danach ist die Intensität null, d. h. es liegen Interferenzminima vor, unter solchen Winkeln α für die $(\pi d/\lambda) \sin \alpha = k\pi$ mit $k \neq 0$ ist (Abb. 1.7-8).

Damit ist die Bedingung für Minima:

$$d \sin \alpha = k\lambda, \quad k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.7-7)$$

Dem Wert $k = 0$ entspricht der Winkel $\alpha = 0$ bzw. $(\pi d/\lambda) \sin \alpha = 0$.

Bezeichnen wir $(\pi d/\lambda) \sin \alpha \equiv u$, so ist $(\sin u/u)_{u=0} = 1$, d. h. hier herrscht die Intensität I_0 .

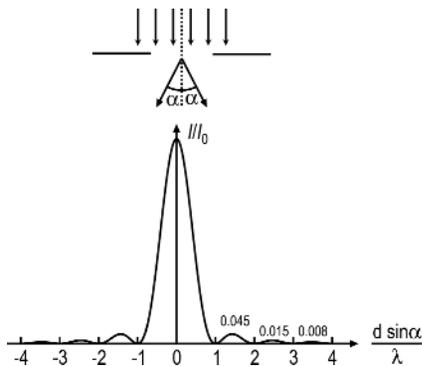


Abb. 1.7-8 Intensitätsverteilung bei der Beugung am Spalt.

Dieses ist die größte in der Beugungsfigur vorkommende Intensität, sie liegt in der Mitte der Beugungsfigur und wird als Hauptmaximum bezeichnet.

Zwischen den Minima liegen weitere Nebenmaxima, ihre Lage erhält man aus der Bedingung $dI/d\alpha = 0$. Sie liegen in guter Näherung unter solchen Winkeln α für die gilt:

$$d \sin \alpha = (2k+1)\lambda/2, \quad k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.7-8)$$

Die Intensität der Nebenmaxima ist nur gering, verglichen mit der Intensität I_0 des Hauptmaximums, und sie nimmt mit steigender Ordnungszahl schnell ab. Für sie gilt:

$$I_k = \frac{I_0}{\left(k + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2} \quad (1.7-9)$$

woraus für $k = 1, 2$ und 3 folgt: $I_1 = 0.045 I_0$, $I_2 = 0.016 I_0$ und $I_3 = 0.008 I_0$.

Außerdem ist bemerkenswert, dass die Breite des Hauptmaximums doppelt so groß ist wie die der Nebenmaxima. Die erhaltenen Bedingungen für die Beugungsstrukturen gelten in allen Ebenen senkrecht zur Spaltlänge. Bei der Beobachtung der Beugungsfigur im Endlichen mithilfe einer Linse entsteht daher in deren Brennebene ein System aus hellen und dunklen Streifen, die parallel zur Spaltlänge liegen.

Wegen der starken Intensitätsabnahme der Nebenmaxima mit steigender Ordnungszahl k , können nur die Beugungsstrukturen niedriger Ordnung beobachtet werden. Damit aber auch dieses möglich ist, darf die Spaltbreite d nicht wesentlich größer als die Wellenlänge λ sein, weil sonst die Minima und Maxima bei zu kleinen Winkeln α liegen und nicht mehr getrennt wahrgenommen werden können. Bei Verwendung von weißem Licht entstehen auf dem Schirm im Zentrum ein weißer Streifen und sonst farbige Streifen, da an jeder Stelle eine bestimmte Farbe durch Interferenz ausgelöscht wird, so dass die zugehörige Komplementärfarbe auftritt.

Bestimmung der Wellenlänge monochromatischen Lichtes aus der Breite des Hauptmaximums bei Beobachtung ohne Linse in großer Entfernung

Die interferierenden Teilstrahlen können in großer Entfernung als parallel angesehen werden, d. h. es gelten die Bedingungen der Fraunhofer'schen Beugung (Gl. (1.7-7)). Wenn mit a die Entfernung der beiden 1. Minima bezeichnet wird, gilt (s. Abb. 1.7-9)

$$\sin \alpha_1 = \frac{\lambda}{d} = \frac{a}{2L} \quad (1.7-10)$$

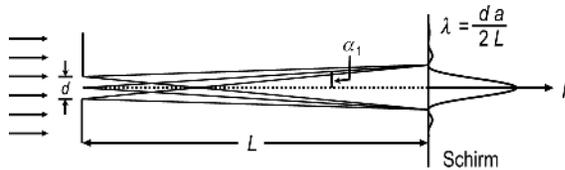


Abb. 1.7-9 Bestimmung der Wellenlänge aus der Position von Maxima und Minima.

und damit

$$\lambda = \frac{d \cdot a}{2L} \tag{1.7-11}$$

1.7.3 Fraunhofer'sche Beugung am Doppelspalt

Es sei d die Breite beider Spalte und D ihr gegenseitiger Abstand, wobei $D > d$ vorausgesetzt werde. Jeder Spalt entwirft einmal ein Beugungsbild, beide Beugungsbilder fallen zusammen und ergeben somit das gleiche Interferenzmuster, das bei einem Einzelspalt entsteht. Als weitere Erscheinung tritt aber noch hinzu, dass jetzt auch noch korrespondierende Strahlen aus beiden Spalten miteinander interferieren. Es kommt daher unter bestimmten Winkeln zu weiteren Auslöschungen, was zu einer Modulation des Einzelspaltbildes führt (Abb. 1.7-10).

Es sei $E(\alpha)$ die Amplitude des gebeugten Lichtes in Richtung α aus einem Einzelspalt. Die Wellen aus Richtung α aus beiden Spalten, die einander korrespondieren, haben einen Gangunterschied $\Delta = D \sin \alpha$ der einem Phasenunterschied von $\varphi = (2\pi/\lambda) D \sin \alpha$ entspricht. Die Gesamtamplitude $E_D(\alpha)$ in Richtung α ergibt sich dann durch die Addition der Einzelspaltamplituden unter Berücksichtigung des Phasenunterschiedes. Diese Addition kann wieder graphisch als Vektoraddition (siehe Abschnitt 1.7.2) erfolgen, als Ergebnis folgt:

$$E_D(\alpha) = 2 E(\alpha) \cos(\varphi/2) \tag{1.7-12}$$

Für den Einzelspalt hatten wir erhalten:

$$E_D(\alpha) = E(0) \cdot \frac{\sin(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha} \tag{1.7-13}$$

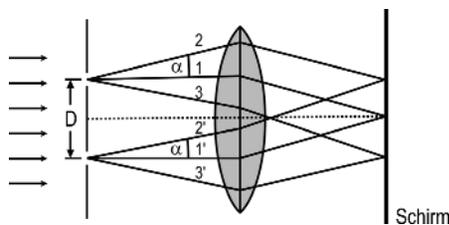


Abb. 1.7-10 Strahlengang bei der Beugung am Doppelspalt.

Damit folgt jetzt für die Intensität $I_D(\alpha) \sim E_D^2(\alpha)$ des am Doppelspalt gebeugten Lichtes (wobei noch die Beziehung $\sin 2\beta = 2 \sin \beta \cos \beta$ benutzt wird):

$$I_D(\alpha) = I_0 \cdot \left[\frac{\sin(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha)}{\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha} \right]^2 \cdot \left[\frac{\sin(\frac{2\pi D}{\lambda} \sin \alpha)}{\sin(\frac{\pi D}{\lambda} \sin \alpha)} \right]^2 \tag{1.7-14}$$

Der erste Klammerterm rührt von der Beugung durch die Einzelspalte her, der zweite Term hat seinen Ursprung in der Interferenz des gebeugten Lichtes aus beiden Spalten. Es gelten folgende Bedingungen für die

Interferenzstrukturen (Abb. 1.7-11)

I. Klasse	Minima:	Maxima:
(Einzelspalt):	$d \sin \alpha = k\lambda$	$d \sin \alpha = (2k + 1)\lambda/2$
	$k = 1, 2, 3, \dots$	
	und $\alpha = 0$	

Interferenzstrukturen

II. Klasse:	Minima:	Maxima:
	$D \sin \alpha = (2k' + 1)\lambda/2$	$D \sin \alpha = k'\lambda$
	$k' = 0, 1, 2, \dots$	

Die Winkelbreite des Hauptmaximums I. Klasse ist $2\lambda/d$, die eines Maximums II. Klasse λ/D . Daher liegen im Hauptmaximum $z = (2\lambda/d)/(\lambda/D) = 2D/d$ Maxima II. Klasse.

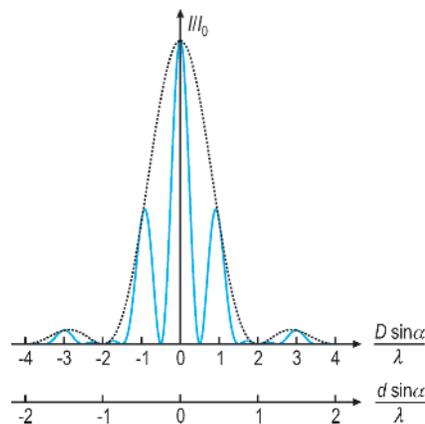


Abb. 1.7-11 Intensitätsverteilung nach Beugung am Doppelspalt.

1.7.4 Fraunhofer'sche Beugung am ebenen optischen Strichgitter

Ein optisches Strichgitter besteht aus einer sehr großen Zahl paralleler (Abb. 1.7-12), äquidistanter Spaltöffnungen in einem Schirm.

Man benutzt meist Glasgitter, bei denen auf planparallelen Glasplatten in gleichem Abstand parallele Furchen geritzt werden (Rowland-Gitter). Die unverletzten Stellen zwischen den Furchen wirken als lichtdurchlässige Spalte. Die Zahl der Gitterspalte werde mit N bezeichnet. Der Abstand zweier entsprechender Punkte in aufeinanderfolgenden Öffnungen heißt Gitterkonstante d . Die einzelne Spaltbreite nennen wir hier b . Man kann mit modernen Hilfsmitteln mehrere tausend Spalten pro cm erzeugen, und die besten Gitter enthalten eine Gesamtzahl von über $N = 10^5$ Strichen.

Die Betrachtungen des Doppelspalts sind jetzt auf N Spalte zu erweitern. Alle Spalte erzeugen einzeln identische Beugungsbilder, die zusammenfallen und insgesamt das Beugungsbild des Einzelspalts ergeben. Daneben aber interferieren noch unter gleichem Winkel α verlaufende Elementarwellen aus allen Spalten miteinander. Die dabei entstehende Interferenzfigur moduliert das Einzelspaltbeugungsbild. Das Zusammenwirken der Elementarwellen zweier benachbarter Spalte wiederholt sich in allen weiteren Spalten. Die Gesamtamplitude unter dem Winkel α ergibt sich durch Addition der Teilamplituden unter Berücksichtigung des Gangunterschiedes $\Delta = d \sin \alpha$ benachbarter Teilwellen. Als Intensitätsverteilung des gebeugten Lichtes folgt dann:

$$I(\alpha) = I_0 \cdot \left[\frac{\sin \left(\frac{\pi b}{\lambda} \sin \alpha \right)}{\frac{\pi b}{\lambda} \sin \alpha} \right]^2 \cdot \left[\frac{\sin \left(\frac{N \pi d}{\lambda} \sin \alpha \right)}{\sin \left(\frac{\pi d}{\lambda} \sin \alpha \right)} \right]^2 \quad (1.7-15)$$

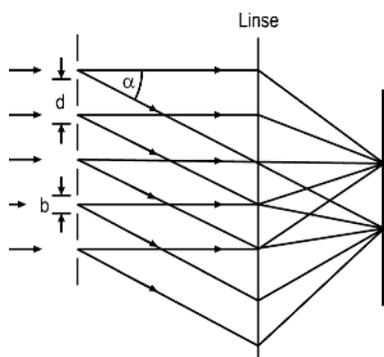


Abb. 1.7-12 Strahlengang bei der Beugung am Mehrfachspalt.

Wir schreiben diesen Ausdruck kurz in der Form $I = I_0 \cdot I_1 \cdot I_2$ (Abb. 1.7-13).

Der Term I_1 bestimmt das Beugungsbild des Einzelspaltes, der Term I_2 die Modulation durch die Interferenz des gebeugten Lichtes aus allen Spalten. Die beiden Terme haben unter folgenden Bedingungen Extremalwerte:

$$\begin{array}{ll} \text{Term } I_1: & \text{Maxima: } b \sin \alpha = (2k' + 1) \lambda / 2 \\ & \text{und } \alpha = 0 \quad \text{mit } k' = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} & \text{Nullstellen: } b \sin \alpha = k' \lambda \\ \text{Term } I_2: & \text{Maxima: } d \sin \alpha = k \lambda \\ & \text{und } \alpha = 0 \quad \text{mit } k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{array}$$

Man nennt diese Maxima Hauptmaxima.

$$\begin{array}{ll} \text{Nullstellen: } & d \sin \alpha = (k + m/N) \lambda \\ & \text{mit } k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \\ & \text{und } m = 1, 2, 3, \dots, (N - 1) \end{array}$$

Zwischen zwei Hauptmaxima gibt es also $N - 1$ Nullstellen.

Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Nullstellen liegt jeweils noch ein Nebenmaximum. Die Intensität der Nebenmaxima beträgt aber nur einen Bruchteil von denen der Hauptmaxima und wird umso kleiner, je größer N ist.

Die einem Hauptmaximum folgende erste Nullstelle liegt um so näher an diesem, je größer N ist, d. h. die Hauptmaxima sind um so schärfer, je größer die Zahl der Gitterstriche ist.

Die Abb. 1.7-13 zeigt die gesamte Intensitätsverteilung für den Fall $N = 8$.

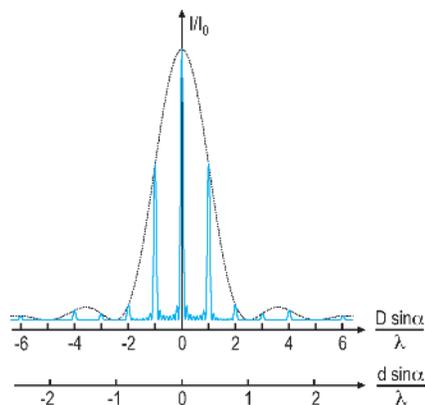


Abb. 1.7-13 Intensitätsverteilung nach Beugung an acht Spalten.

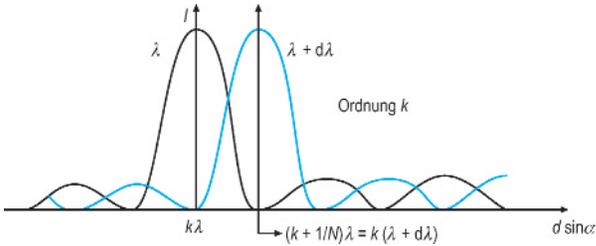


Abb. 1.7-14 Bestimmung der Auflösung.

Da die Hauptmaxima bei großer Zahl von Gitterstrichen sehr scharf sind, kann mithilfe von Beugungsgittern die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sehr genau gemessen werden. Man bestimmt dazu die Winkel α unter denen die Hauptmaxima der verschiedenen Ordnungen k auftreten, und benutzt die Beziehung $d \sin \alpha = k\lambda$ zur Berechnung von λ .

Fällt Licht mit verschiedenen Wellenlängen auf ein Gitter, so erzeugen – da $\sin \alpha$ proportional zu λ ist – die verschiedenen Wellenlängen die Beugungsmaxima bestimmter Ordnung unter verschiedenen Winkeln (Abb. 1.7-14). Eine Ausnahme bildet das Maximum nullter Ordnung, das für alle Wellenlängen unter $\alpha = 0$ liegt. Das System der Maxima einer bestimmten Ordnung für alle Wellenlängen stellt ein Spektrum des einfallenden Lichtes dar. Entsprechend der Ordnung der Maxima unterscheiden wir Spektren erster, zweiter, dritter usw. Ordnung. In den Spektren liegen jeweils die größeren Wellenlängen auch unter den größeren Winkeln. Dies ist genau entgegengesetzt zum Spektrum, das von einem Prisma erzeugt wird.

Die Möglichkeit, verschiedene Wellenlängen mithilfe eines Beugungsgitters trennen zu können, wird in den Gitterspektrographen ausgenutzt. Als Dispersion des Gitters wird die Größe $D = d\alpha/d\lambda$ definiert. Sie gibt die Größe des Winkelunterschieds $d\alpha$ an, den die Maxima gleicher Ordnung für die Wellenlängen λ und $\lambda + d\lambda$ besitzen. Aus der Beziehung $d \cdot \sin \alpha = k\lambda$ folgt $d \cdot \cos \alpha = k \cdot \frac{d\lambda}{d\alpha}$ und damit für die

Dispersion des Gitters

$$D = \frac{d\alpha}{d\lambda} = \frac{k}{d \cdot \cos \alpha} \quad (1.7-16)$$

Die Dispersion ist hiernach umso größer, je höher die Ordnung der Beugung und je kleiner die Gitterkonstante ist.

Die Leistungsfähigkeit eines Spektralapparates zur Trennung verschiedener Wellenlängen wird durch sein spektrales Auflösungsvermögen $\lambda/d\lambda$ gekennzeichnet. Dabei sind λ und $\lambda + d\lambda$ zwei Wellenlängen,

die gerade noch deutlich unterschieden werden können. Beim Gitter ist das gerade der Fall, wenn das Maximum k -ter Ordnung für die Wellenlänge $\lambda + d\lambda$ in das erste Minimum k -ter Ordnung für die Wellenlänge λ fällt. Es muss daher gelten $d \cdot \sin \alpha = (k + 1/N)\lambda = k(\lambda + d\lambda)$ (Abb. 1.7-14).

Daraus folgt für das

Auflösungsvermögen des Gitters

$$\lambda/d\lambda = kN. \quad (1.7-17)$$

Aus Intensitätsgründen können beim Gitter immer nur die Spektren niedriger Ordnung beobachtet werden. Um ein ausreichendes Auflösungsvermögen zu erreichen, muss daher die Zahl N der Gitterstriche entsprechend groß gewählt werden. Das gelbe Licht einer Natrium-Dampfampe besteht aus einem Gemisch von Wellen mit zwei engbenachbarten Wellenlängen von $\lambda_1 = 5890 \text{ \AA}$ und $\lambda_2 = 5896 \text{ \AA}$. Im Gitterspektrum liefert jede Wellenlänge eine Linie, man nennt diese Linien die D-Linien des Natriums. Wird in erster Ordnung beobachtet, so ist für ihre Trennung ein Auflösungsvermögen von $\lambda/d\lambda = 5890/6 \approx 10^3$ nötig, d. h., es muss ein Gitter mit mindestens 1000 Gitterstrichen benutzt werden. Für die Spektroskopie mit sehr hoher Auflösung (Untersuchung der Fein- und Hyperfeinstruktur der Spektrallinien der Atome) stehen Gitter mit $N = 10^5$ und mehr zur Verfügung. Die größte Zahl von Gitterstrichen erzielt man bei den sog. Reflexionsgittern, bei denen dünne Furchen auf Metallflächen (Gold) geritzt werden. Im Gegensatz zu den Transmissionsgittern wird bei den Reflexionsgittern die Interferenz der von den nicht beschädigten Spalten in rückwärtiger Richtung ausgehenden Elementarwellen ausgenutzt.

1.7.5 Fraunhofer'sche Beugung am Kreuzgitter

Ein zweidimensionales Beugungsgitter oder Kreuzgitter entsteht, wenn zwei Strichgitter gekreuzt übereinandergelegt werden (Abb. 1.7-15).

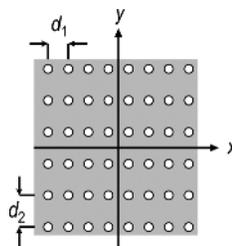


Abb. 1.7-15 Beispiel für ein zweidimensionales Gitter.

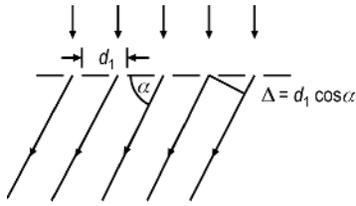


Abb. 1.7-16 Gangunterschied zwischen interferierenden Strahlen bei senkrechtem Einfall.

Wir wollen nur den Fall senkrechter Kreuzung betrachten. Lichtdurchlässig sind jetzt nur noch die Kreuzungsstellen, ein Kreuzgitter liegt daher auch vor, wenn ein lichtundurchlässiger Schirm an den Kreuzungsstellen zweier gekreuzter Strichgittersysteme jeweils kleine gleichartige Öffnungen besitzt. Wird ein solches Gitter mit parallelem monochromatischem Licht bestrahlt, so entsteht als Beugungsfigur in Fraunhofer'scher Beobachtung ein System heller Punkte. Diese Beugungsmaxima liegen in den Schnittpunkten eines rechteckigen Netzes.

Die Beugungsfigur entsteht durch Interferenz der Elementarwellen aus den einzelnen Öffnungen. Das Kreuzgitter liege in der xy -Ebene und habe die Gitterkonstanten d_1 in x -Richtung und d_2 in y -Richtung. Die Bestrahlung des Gitters erfolge in z -Richtung. Die Winkel, die ein abgebeugter Strahl mit der x - und y -Achse bildet, werden mit α und β bezeichnet. Zwei äquivalente Strahlen aus zwei in x -Richtung aufeinanderfolgenden Öffnungen, die mit der x -Achse den Winkel α bilden, haben einen Gangunterschied $\Delta_1 = d_1 \cos \alpha$ (Abb. 1.7-16).

Würden also nur solche Elementarwellen miteinander interferieren, die von Öffnungen ausgehen, welche jeweils in x -Richtung aufgereiht sind, so entstünden Maxima unter allen Richtungen, für die der Winkel α der Bedingung $d_1 \cos \alpha = k_1 \lambda$ genügt. Entsprechend folgt, dass die Interferenz allein solcher Elementarwellen, die aus Öffnungen stammen, welche jeweils in y -Richtung aufgereiht sind, unter allen Richtungen Maxima liefern würde, für die der Winkel β der Bedingung $d_2 \cos \beta = k_2 \lambda$ genügt. Tatsächlich interferieren aber die Elementarwellen aus beiden Systemen von Öffnungen, daher erscheinen nur unter solchen Richtungen (α, β) Maxima, für die gleichzeitig beide Bedingungen erfüllt sind, also sind die

Bedingungen für Helligkeitsmaxima beim Kreuzgitter

$$d_1 \cos \alpha = k_1 \lambda$$

$$d_2 \cos \beta = k_2 \lambda$$

$$\text{mit } k_1, k_2 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Jeder helle Lichtpunkt im Beugungsbild ist durch ein Paar ganzer Zahlen (k_1, k_2) bestimmt. Wie beim Strichgitter sind die Maxima umso deutlicher ausgeprägt, je größer die Zahl der Öffnungen im Gitter ist. Bei Einstrahlung von weißem Licht tritt an die Stelle einfarbiger Lichtpunkte ein System von farbigen Spektren. Solche Kreuzgitterspektren können leicht beobachtet werden, wenn man eine Lichtquelle durch ein feines Drahtnetz oder ein feinmaschiges Stoffgewebe (Seide, Bespannung des Regenschirms, Gardinen) betrachtet.

Das Beugungsbild des Kreuzgitters entsteht auch, wenn anstelle eines Schirms mit Öffnungen eine entsprechende komplementäre Anordnung aus kleinen undurchsichtigen Teilchen benutzt wird (Babinet'sches Theorem).

1.7.6 Fraunhofer'sche Beugung am Raumgitter, Röntgenstrahlinterferenzen

Wenn sich nunmehr in z -Richtung in Abständen d_3 ein ebenes Punktgitter periodisch wiederholt, entsteht ein dreidimensionales Gitter oder Raumgitter (Abb. 1.7-17).

Natürliche Gitter dieser Art stellen die Einkristalle dar; bei diesen bilden Atome, Moleküle oder Ionen die Gitterpunkte. Die Abstände der Gitterpunkte, also die Gitterkonstanten d_1, d_2 und d_3 sind bei den Kristallgittern von der Größe einiger Ångström. Das einfachste Raumgitter ist das kubische Gitter, bei dem die drei Gitterkonstanten gleich groß sind. In diesem Gitter kristallisiert z. B. Pt, die Gitterkonstante beträgt hier $d = 3.92 \text{ \AA}$. Zur Erzeugung von Beugungserscheinungen mit einem Raumgitter ist es wie bei den Strich- und Kreuzgittern erforderlich, dass die Wellenlängen der eingestrahlten Primärstrahlung die Größenordnung der Gitterkonstante hat. Beugungserscheinungen an Kristallgittern treten daher auf bei Verwendung von Röntgenstrahlung mit Wellenlängen im Bereich von etwa $1\text{--}10 \text{ \AA}$. Ähnlich wie beim Kreuzgitter bestehen die auf einem Schirm (photographische Platte) aufgefangenen Beugungsfiguren aus einem System

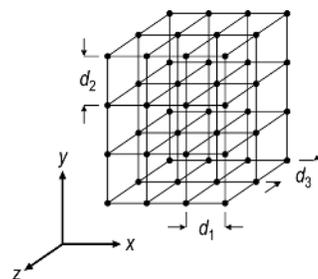


Abb. 1.7-17 Dreidimensionale Gitter.

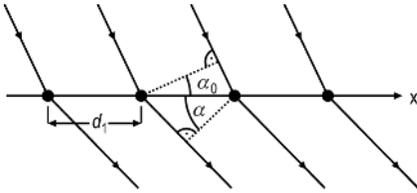


Abb. 1.7-18 Gangunterschiede zwischen interferierenden Strahlen bei schiefem Einfall.

punktförmiger Intensitätsmaxima. Die Beugungsfiguren können in Transmission und Reflexion beobachtet werden. Einen Vektor, der von einem willkürlich gewähltem Ursprung zu einem Punkt auf deren Gitter führt, kann man schreiben als $\vec{R} = n_1 \vec{d}_1 + n_2 \vec{d}_2 + n_3 \vec{d}_3$, wobei n_1, n_2 und n_3 ganze Zahlen und \vec{d}_1, \vec{d}_2 und \vec{d}_3 die Einheitsvektoren des Gitters sind.

Wir bezeichnen die Richtungswinkel, die eine bestimmte Raumrichtung mit der x -, y - und z -Achse bilden, mit α , β und γ . Fällt ein Röntgenstrahlbündel der Wellenlänge λ auf das Kristallgitter, so wird jeder Gitterpunkt (Atom, Ion) zur Emission von kohärenter Streustrahlung angeregt, die die gleiche Wellenlänge wie der Primärstrahl hat und sich als Kugelwelle ausbreitet. Die Streuwellen interferieren miteinander. In bestimmten Raumrichtungen tritt Verstärkung auf, d. h. auf einem Schirm erscheinen an den entsprechenden Stellen punktförmige Intensitätsmaxima. Die Richtungswinkel α , β und γ dieser Maxima ergeben sich analog der Betrachtung beim Kreuzgitter. Das Primärbündel falle unter den Winkeln α_0 , β_0 und γ_0 auf den Kristall (Abb. 1.7-18).

Die Gangdifferenz von Streustrahlen, die von in x -Richtung benachbarten Gitterpunkten ausgehen, ist:

$$\Delta_1 = d_1 \cos \alpha - d_1 \cos \alpha_0 = d_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) \quad (1.7-18)$$

Entsprechende Beziehungen gelten für die Gangunterschiede von Strahlen, die von in y - und z -Richtung benachbarten Gitterpunkten ausgehen. Damit ergeben sich folgende Bedingungen für Interferenzmaxima beim Raumgitter, die auch Laue'sche Interferenzgleichungen genannt werden (1912 von Max v. Laue angegeben):

Bedingungen für Interferenzmaxima beim Raumgitter

$$d_1 (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = k_1 \lambda \quad (1.7-19)$$

$$d_2 (\cos \beta - \cos \beta_0) = k_2 \lambda \quad (1.7-20)$$

$$d_3 (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = k_3 \lambda \quad (1.7-21)$$

mit $k_1, k_2, k_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Zu den Laue'schen Gleichungen kommen als Nebenbedingungen noch die im rechtwinkligen Koordinatensystem für die Richtungswinkel gültigen folgenden Beziehungen hinzu:

$$\cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0 = 1 \quad (1.7-22)$$

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1 \quad (1.7-23)$$

Wegen dieser Nebenbedingungen sind die Interferenzgleichungen bei vorgegebenen Werten für $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$, sowie d_1, d_2 und d_3 im Allgemeinen nicht mit ganzen Zahlen k_1, k_2 und k_3 zu erfüllen. Zu jedem Zahlentripel k_1, k_2, k_3 gibt es nur eine einzige Wellenlänge, die die Interferenzgleichungen erfüllt.

Sie folgt aus den fünf Bedingungsgleichungen (1.7-19 bis 1.7-23) zu:

$$\lambda = -2 \cdot \frac{\frac{k_1}{d_1} \cos \alpha_0 + \frac{k_2}{d_2} \cos \beta_0 + \frac{k_3}{d_3} \cos \gamma_0}{\left(\frac{k_1}{d_1}\right)^2 + \left(\frac{k_2}{d_2}\right)^2 + \left(\frac{k_3}{d_3}\right)^2} \quad (1.7-24)$$

Im Gegensatz zum Strich- und Kreuzgitter werden also beim Raumgitter nur ganz bestimmte Wellenlängen gebeugt. Strahlt man dagegen ein ganzes Wellenlängenkontinuum („weißes“ Röntgenlicht) ein, so sucht sich das Raumgitter aus dieser Gesamtheit gerade die Wellenlängen heraus, die obiger Bedingungsgleichung für λ mit ganzen Ordnungszahlen k_1, k_2, k_3 genügen. Die Beugungsmaxima sind also auch dann monochromatisch. Bei bekannten Gitterkonstanten kann aus der Anordnung der Interferenzpunkte die Wellenlänge des gebeugten Röntgenlichtes bestimmt werden. Bei unbekanntem Kristall kann aus der Anordnung und Intensität der Interferenzpunkte die räumliche Anordnung der Gitterbausteine, also die Kristallstruktur ermittelt werden.

Die geschilderte Röntgenstrahlbeugung an Einkristallen kann nach W.L. Bragg (Vater und Sohn, 1913) auch als Interferenz von Strahlen gedeutet werden, die an parallelen Netzebenen reflektiert werden. Netzebenen sind Ebenen im Kristall, die mit Gitterbausteinen besetzt sind. In einem Kristall sind immer eine große Zahl von Systemen einander paralleler Netzebenen vorhanden, in ihrer Gesamtheit umfassen sie alle Punkte des Gitters. Das einfallende Röntgenstrahlbündel bilde mit den Netzebenen einer Netzebenen-Schar einen Winkel ϑ , man nennt diesen Winkel Glanzwinkel. Von allen Punkten der Netzebenen-Schar gehen kohärente Streuwellen aus. Betrachtet wird jetzt die Interferenz der Streustrahlen, die mit den Netzebenen ebenfalls den Winkel ϑ bilden und so verlaufen, als wären sie die zu den einfallenden Strahlen an den Netzebenen reflektierten Strahlen.

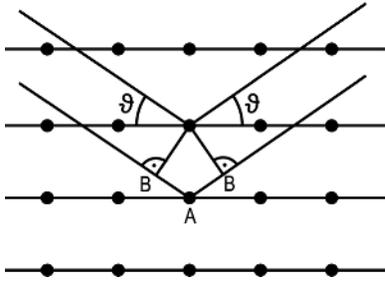


Abb. 1.7-19 Beugung an Netzebenen bei schiefem Einfall zur Ableitung der Bragg'schen Gleichung.

Es kommt dann zur Verstärkung aller Streustrahlen, wenn der Gangunterschied benachbarter „reflektierter“ Strahlen aus zwei aufeinanderfolgenden Netzebenen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Ist d der Abstand der Netzebenen, so folgt für den Gangunterschied (Abb. 1.7-19) (Dies wurde bereits in Abschnitt 1.4.4, Gl. (1.4-14) behandelt):

$$\Delta = 2\overline{AB} = 2d \sin \vartheta \quad (1.7-25)$$

Somit ergibt sich ein Maximum der Röntgenstrahlintensität, wenn der Glanzwinkel der folgenden Bragg'schen Bedingung genügt:

$$2d \sin \vartheta = k\lambda \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

Man kann beweisen (wir wollen darauf aber hier verzichten, werden aber den Zusammenhang weiter unten erkennen), dass die von-Laue-Gleichung und die Bragg'schen Gleichungen gleichbedeutend sind. Durch Messung der Glanzwinkel ϑ , die Maxima der an einer Netzebenen-Schar reflektierten Röntgenstrahlung kann die Wellenlänge der Strahlung ermittelt werden, wenn der Netzebenenabstand d bekannt ist, und umgekehrt (Kristallspektrometer für Röntgenstrahlung). Zur Bestimmung des Netzebenenabstands d muss mit monochromatischer Röntgenstrahlung eingestrahlt werden (Gl. 1.7-25).

Dies ist die Grundlage der Röntgenstrukturanalyse. Bei der Bestimmung des Gitters rotiert man die Einkristallprobe relativ zum einfallenden Röntgenstrahl und bestimmt mit einem Detektor für Röntgenstrahlung die gestreute Intensität als Funktion dieses Winkels (Abb. 1.7-20).

Das oben abgeleitete Zahlentripel k_1, k_2, k_3 wird häufig durch das Buchstabentrio h, k, l ersetzt. Man nennt dieses Zahlentripel „Miller'sche Indizes“. Es wird als (hkl) , also etwa (100), (111) oder (211), angegeben. Negative Indizes werden mit einem Überstrich gekennzeichnet, z. B. $(\bar{1}\bar{1}0)$. Ein solches Zahlentripel

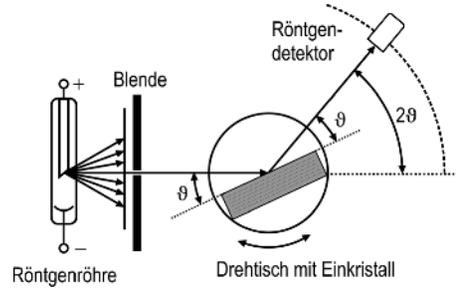


Abb. 1.7-20 Schematische Darstellung eines Drehkristalldiffraktometers für Röntgenstrahlen nach dem Bragg'schen Reflexionsverfahren.

(111) wurde in Abb. 1.7-3 zur Angabe der Einstrahlungsrichtung des Röntgenlichtes verwendet.

Zum Schluss dieses Abschnitts wollen wir eine elegantere Darstellung der möglichen Interferenzmaxima vorstellen und den Begriff des „reziproken Gittervektors“ einführen. Wir gehen davon aus, dass der Abstand zweier Punkte, an denen das einfallende Licht gestreut wird, durch einen Gittervektor

$$\vec{R} = n_1 \vec{d}_1 + n_2 \vec{d}_2 + n_3 \vec{d}_3 \quad (1.7-26)$$

wie zu Beginn des Abschnitts definiert, gegeben ist. Der Wellenvektor \vec{k}_0 der einfallenden Welle sowie derjenige der gestreuten Welle \vec{k} haben natürlich, da es sich ja um elastische Streuung handelt, denselben Betrag, aber die Richtung, die den Gangunterschied bestimmt, hat sich naturgemäß geändert. Die Richtungsänderung ist in den Laue'schen Interferenzgleichungen durch die Differenz der Richtungskosinus, z. B. $\cos \alpha$ des gestreuten und $\cos \alpha_0$ des einfallenden Strahls berücksichtigt. Für die Richtungskosinus eines Vektors $\vec{a} = (a_x, a_y, a_z)$ gilt allgemein

$$\cos \alpha_i = \frac{a_i}{|\vec{a}|} \quad \text{mit } i = x, y, z \quad (1.7-27)$$

wobei $|\vec{a}|$ wie oben den Betrag des Vektors darstellt. Man kann dann statt Gl. (1.7-19) auch schreiben

$$\Delta_1 = R_x \cdot \left(\frac{k_x}{|\vec{k}|} - \frac{k_{0x}}{|\vec{k}_0|} \right) = k_1 \lambda \quad \text{mit } R_x = n_1 d_1 \quad (1.7-28)$$

Entsprechende Beziehungen lassen sich für die y - und die z -Richtung aufschreiben. Diese drei Gleichungen kann man zu einem Ausdruck für den gesamten Gangunterschied Δ zusammenfassen:

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 = \vec{R} \cdot \left(\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} - \frac{\vec{k}_0}{|\vec{k}_0|} \right) \quad (1.7-29)$$

Für konstruktive Interferenz muss gelten

$$\Delta = m\lambda \quad \text{mit } m = k_1 + k_2 + k_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.7-30)$$

Nutzt man noch die Beziehung

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.7-31)$$

erhält man für das Skalarprodukt

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi \cdot m \quad (1.7-32)$$

Diese Gleichung ist mathematisch äquivalent zu

$$e^{i\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0)} = e^{i \cdot 2\pi \cdot m} = 1 \quad (1.7-33)$$

Dies bedeutet, dass das Skalarprodukt der Vektoren \vec{R} und $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$ den Wert null ergeben muss, die Vektoren also senkrecht aufeinander stehen. Man nennt deshalb den Vektor \vec{K} den reziproken Gittervektor. Wenn $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ die Einheitsvektoren des reziproken Gitters bezeichnen und $\vec{d}_1, \vec{d}_2, \vec{d}_3$ die Einheitsvektoren des realen Gitters, gilt

$$\vec{K} = k_1 \vec{e}_1 + k_2 \vec{e}_2 + k_3 \vec{e}_3 \quad (1.7-34)$$

und

$$\vec{e}_i \cdot \vec{d}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3; \quad \delta_{ij}: \text{Kronecker-Symbol}$$

Auch die Einheitsvektoren des realen und des reziproken Gitters stehen also senkrecht aufeinander.

Bildet man nun das Skalarprodukt der Vektoren \vec{R} und \vec{K} , so ergibt sich

$$\vec{d}_1 \cdot \vec{K} = 2\pi \cdot k_1 \quad (1.7-35)$$

$$\vec{d}_2 \cdot \vec{K} = 2\pi \cdot k_2 \quad (1.7-36)$$

$$\vec{d}_3 \cdot \vec{K} = 2\pi \cdot k_3 \quad (1.7-37)$$

Dies sind aber genau die oben abgeleiteten Laue-Gleichungen. Zwei wichtige Resultate ergeben sich daraus:

1. Die Miller'schen Indizes sind die Vorfaktoren eines reziproken Gittervektors.
2. Man erhält genau dann konstruktive Interferenz, wenn die Änderung des Wellenvektors beim Streuprozess einem reziproken Gittervektor entspricht.

Das bedeutet: Die Punkte, die sich bei Durchstrahlung eines Gitters oder in Reflexion an Netzebenen ergeben, sind die Gitterpunkte des zugehörigen reziproken Gitters. Die Punkte des reziproken Gitters haben die gleiche Symmetrie wie das Realgitter. Die Länge der Gittervektoren im Realraum und im reziproken Raum verhält sich reziprok, d. h. je länger ein Einheitsvektor im Realraum ist, umso kürzer ist er im reziproken Raum.

1.7.7 Kernpunkte des Abschnitts 1.7

- Licht als elektromagnetische Strahlung, Gl. (1.7-1)
- Fresnel'sche und Fraunhofer'sche Beugung, Abschnitte 1.7.1 bis 1.7.6
- Winkelverteilung der am Spalt gebeugten Strahlung, Gl. (1.7-6)
- Haupt- und Nebenmaxima, Abschnitt 1.7.2
- Winkelverteilung der an mehreren Spalten gebeugten Strahlung, Gl. (1.7-15)
- Dispersion des Gitters, Gl. (1.7-16) und Auflösung
- Laue-Gleichung, Gl. (1.7-19)–(1.7-21)
- Reziprokes Gitter, Abschnitt 1.7.6
- Röntgendiffraktometer nach dem Laue-Verfahren und nach dem Bragg'schen Reflektionsverfahren, Abschnitt 1.7.6

1.7.8 Rechenbeispiele zu Abschnitt 1.7

1 Mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ wird ein Einfachspalt beleuchtet. Auf einem 60 cm hinter dem Spalt aufgestellten Schirm (Abstand a) entsteht ein Interferenzmuster. Man beobachtet die beiden Minima erster Ordnung in einem Abstand d von 2.1 cm . Berechnen Sie die Spaltbreite l .

2 Ein Gitter mit 400 Strichen pro Millimeter wird mit Laserlicht der Wellenlänge 670 nm senkrecht beleuchtet. Das Beugungsbild wird in einem Abstand von $d = 50 \text{ cm}$ aufgenommen. In welchem Abstand x befinden sich Lichtpunkte 1. Ordnung?

3 Man beleuchtet das Gitter mit dem Laserstrahl nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel von 45° . Unter welchem Winkel treten die gebeugten Strahlen hinter dem Gitter aus?

1.7.9 Literatur zu Abschnitt 1.7

Freund, H.-J. (1989/90) *Unterrichtsmaterialien zur Vorlesung „Physikalische Chemie I“*, Ruhr-Universität Bochum.