

Einführung in die Physikalische Chemie für das Lehramt

Vorlesungsscript

Ernst-Peter Röth

Sommersemester 2002

Inhaltsverzeichnis

Vorbesprechung

1. Gase und Elektrolyte

1.1 Definitionen

1.2 Gasgesetze

1.3 Elektrolyte

1.4 Das Oswald'sche Verdünnungsgesetz

2. Mathematische Grundlagen

2.1 Differentiale

2.2 Integralrechnung

3. Der erste Hauptsatz der Wärmelehre

3.1 Die Innere Energie

3.2 Die Enthalpie

3.3 Die molare Wärmekapazität

3.4 Adiabatische Prozesse

3.5 Der Carnot-Prozeß

4. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre

4.1 Die Entropie

4.2 Die Richtung spontan ablaufender Prozesse

4.3 Der Wirkungsgrad des Carnot-Prozeß

4.4 Die Freie Enthalpie und die Helmholtz-Energie

4.5 Das chemische Potential

5. Mehrkomponenten-Systeme

5.1 Phasen und Freiheitsgrade

5.2 Die Clausius-Clapeyron Gleichung

5.3 Mehrkomponentensysteme und Mischungen

5.4 Oberflächen

5.4.1 Die Oberflächenspannung

5.4.2 Festkörperoberflächen

5.5 Gefrierpunktniedrigung und Siedepunkterhöhung

6. Thermochemie

6.1 Die Standardenthalpie und der Satz von Hess

6.2 Die Reaktionswärme

6.3 Der Dissoziationsgrad von Wasserdampf

6.4 Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und das Prinzip von Le Chatelier

7. Elektrochemie

7.1 Die Leitfähigkeit

7.2 Die Elektromotorische Kraft

7.3 Elektrochemische Bestimmung thermodynamischer Größen

7.3.1 Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten

7.3.2 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

7.3.3 Bestimmung des Löslichkeitsprodukts

7.3.4 Bestimmung von Zustandsfunktionen

8. Kinetik

8.1 Die Stoßzahl

8.2 Die Reaktionsgeschwindigkeit

8.3 Die Geschwindigkeitskonstante

8.4 Reaktionssysteme

8.5 Die Reaktionsordnung

9. Atom-Modelle

9.1 Die Strahlungsgesetze

9.2 Die Rydberg-Formel

9.3 Der Photoelektrische Effekt

9.4 Der Compton-Effekt

9.5 Atom-Modelle

9.6 Die Wellennatur der Materie

9.7 Die Schrödinger-Gleichung

10. Moleküle und Kristalle

10.1 Die Bindung durch Coulomb-Kräfte

10.2 Van der Waals-Bindungen

10.3 Kristallbindungen

10.3.1 Molekül-Kristalle

10.3.2 Atom-Kristalle

Vorbesprechung

Plan der Lehrveranstaltung

Da innerhalb von nur einem Semester die gesamte Physikalische Chemie behandelt werden muß, ist eine Beschränkung auf einen Überblick über die wichtigsten Themen vorgegeben. Dabei muß auf die speziellen Anforderungen des Lehramtes Rücksicht genommen werden. In der Schule wird die Physikalische Chemie nur im geringen Maße im Rahmen des Chemie-Unterrichts gelehrt. Da sie jedoch das Grundgerüst der Theorie der Chemie bildet, ist für den Lehrer ein Verständnis der grundlegenden Gleichungen und der Denkweise der Physikalischen Chemie unabdingbar. Daher soll das Ziel dieser Vorlesung das Erarbeiten der wichtigsten Grundbegriffe der Physikalischen Chemie und ihrer Bedeutung sein.

Die Einführung in die Physikalische Chemie soll dabei insbesondere auf die Erfordernisse des gleichzeitig stattfindenden Praktikums und der Übungen eingehen. Außerdem muß, da für die Studierenden des Lehramts Sek I nur diese Lehrveranstaltungen der Physikalischen Chemie in der Studienordnung vorgesehen sind, das gesamte Gebiet behandelt werden.

Ausgehend von diesen Voraussetzungen habe ich für die 2-stündige **Vorlesung** folgende, mir wichtig erscheinende Punkte herausgegriffen :

Einleitung :

1. Gase und Elektrolyte : Definitionen und Begriffe
2. Differentiale, Zustandsgrößen und wegabhängige Prozesse

Thermodynamik :

3. Der 1. Hauptsatz der Wärmelehre : Die Enthalpie
4. Der 2. Hauptsatz der Wärmelehre : Die Entropie
5. Phasen und Stoffgemische
6. Thermochemie : Gleichgewicht und chemisches Potential
7. Elektrochemie als Anwendung der Thermodynamik in der Schule

Kinetik :

8. Formalkinetik : Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionskonstante

Aufbau der Materie :

9. Atom-Modelle : Der Weg zur Schrödinger Gleichung
10. Moleküle und Kristalle : Die chemische Bindung

Die Physikalische Chemie ist eine relativ abstrakte Wissenschaft. Es werden allgemeine Gesetze abgeleitet, die für ganze Klassen von Stoffumsätzen gelten. Dabei werden Begriffe definiert, die entweder in der Umgangssprache gar nicht vorkommen, wie z.B. die Entropie, oder aber dort unspezifische Bedeutungen haben (Kraft, Wärme, etc). In der Vorlesung wollen wir uns auf die Vermittlung der Gedankengänge und der Definitionen der Physikalische Chemie beschränken. In der Diskussion der einzelnen Themenkreise möchte ich auch insbesondere auf Fragen zur Didaktik, d.h. zur Vermittlung des Stoffes eingehen. Beispiele aus dem Themenkreis können in dieser Lehrveranstaltung nicht vorgestellt werden. Dies wird dann für die Studierenden der Sekundarstufe II der Schwerpunkt im Hauptstudium sein.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei unserem Thema um abstrakte Gedankengänge. Anders als in den meisten anderen Fachgebieten der Chemie werden nicht bestimmte Stoffe oder Reaktionen betrachtet, sondern es werden die Gesetze vorgestellt, die den realen Substanzen ihre Eigenschaften verleihen, beziehungsweise die den Ablauf von chemischen Prozessen steuern. Damit stellt diese Lehrveranstaltung eine gewisse intellektuelle Herausforderung dar, von der ich hoffe, daß Sie sie annehmen werden.

Im wesentlichen werden die folgenden Schritte zum Verständnis des Unterrichtsstoffes notwendig sein :

1. Reduktion eines komplexen Prozesses auf den Einzelschritt
2. Abstraktion vom realen Experiment \Rightarrow Gedankenexperiment
3. Übertragung der Erkenntnis auf die Anforderungen im Schulunterricht

Es gilt : **Verstanden hat man erst dann, wenn man den Stoff wiedergeben kann.** Versuchen Sie doch bis zur nächsten Stunde einmal zu definieren, was ein Gas ist. Sie werden sehen, daß eine so triviale Definition zu recht komplexen Überlegungen führt.

Literatur zu einer Vorlesung "Physikalische Chemie für das Lehramt" kann nicht angegeben werden. Insbesondere nicht zu dieser Lehrveranstaltung, da es eines meiner Ziele ist, Ihr Interesse für das Fachgebiet zu wecken und Sie zu befähigen und ermuntern, auch die Lehrbücher, egal ob für Schule oder Hochschule gedacht, kritisch zu lesen. Bei der Vorbereitung der Lehrveranstaltung habe ich im wesentlichen folgende Bücher benutzt :

P.W. Atkins	„Kurzlehrbuch Physikalische Chemie“
G. M. Barrow	"Physikalische Chemie I, II, III"
P. W. Atkins	"Physikalische Chemie"
B. Harder	"Einführung in die Physikalische Chemie"
K. J. Laidler	"Reaktionskinetik I"

Dies ist nur ein kleiner Auszug aus der Vielzahl von Lehrbüchern der Physikalischen Chemie. Im Grunde ist es gleichgültig, welches Buch Sie benutzen, da alle die Grundlagen, wie wir sie besprechen werden, erläutern.

Als Formelsammlung für die wenigen mathematischen Ableitungen schlage ich vor :

[K. Rottmann](#) "[Mathematische Formelsammlung](#)"

oder irgend eine andere Formelsammlung der Mathematik, die Integraltafeln enthält.

1. Gase und Elektrolyte

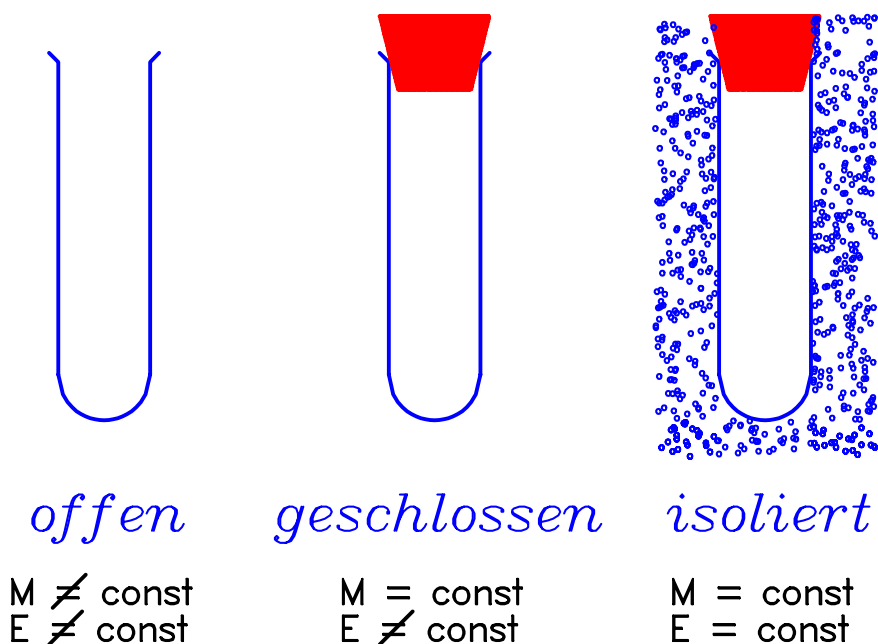
1.1 Definitionen

Die Physikalische Chemie versucht Aussagen zu machen, die über die Einzelbeobachtung hinausgehen und für eine ganze Klasse von Vorgängen richtig sind. Zur Beschreibung solcher Aussagen müssen Begriffe gewählt werden, die unmißverständlich sind. Damit sie dies aber sind, müssen sie eindeutig definiert werden.

Zuerst soll die beobachtete Größe von ihrem Umfeld unterschieden werden. Die beobachtete Größe ist das System, alles andere, ist die Umgebung :

System / Umgebung

Das System muß für jede Betrachtung klar beschrieben werden. Es steht immer mit seiner Umgebung in einer vorgegebenen Beziehung. Für jetzt sollen die folgenden Beziehungen definiert werden (**Abbildung 1**) :



1. Ein **offenes** System kann mit seiner Umgebung sowohl Masse als auch Energie austauschen.

$$M \neq \text{const}$$

$$E \neq \text{const}$$

2. Ein **geschlossenes** System läßt nur noch den Energieaustausch zu.

$$M = \text{const}$$

$$E \neq \text{const}$$

3. Bei einem **isolierten** System ist sowohl der Masse- als auch der Energieaustausch unterbunden.

$$M = \text{const}$$

$$E = \text{const}$$

Die Beschreibung von Systemen bei vorgegebenen Bedingungen ist eines der Aufgabengebiete der Physikalischen Chemie. Darüber hinaus werden Vorgänge beschrieben, die eine Veränderung des Systems bewirken. Um auch über diese Prozesswege klare Aussagen machen zu können, werden sie eingeteilt in :

1. **isochore** Prozesse, bei denen das Volumen konstant bleibt.
2. **isobare** Prozesse, bei denen der Druck konstant bleibt.
3. **isotherme** Prozesse, die bei konstanter Temperatur ablaufen.

Selbstverständlich noch eine ganze Reihe weiterer Prozesswege, einige davon werden wir im Verlaufe der Vorlesung kennenlernen. Für unsere Betrachtungen heute genügen aber diese drei.

Im nächsten Schritt soll der Aggregatzustand des Systems festgelegt werden. In der Alltagssprache unterscheidet man Gase, Flüssigkeiten und Feststoffe. Im wissenschaftlichen Bereich müssen diese Begriffe genau definiert werden, um im Zweifelsfall (Hüpfgummi) eine Zuordnung treffen zu können.

1. **Feststoffe** haben ein festes Volumen und eine feste Form
2. **Flüssigkeiten** haben ebenfalls ein festes Volumen, können aber jede Form (des Gefäßes) annehmen
3. **Gase** haben weder ein festes Volumen noch eine feste Form. Sie erfüllen jedes vorgegebene Volumen

Im Verlaufe der Vorlesung werden wir lernen, worauf diese Eigenschaften der Aggregatzustände zurückzuführen sind und dabei erkennen, daß Gase und Flüssigkeiten eigentlich gar nicht so genau voneinander zu unterscheiden sind.

.1.2 Gasgesetze

Im folgenden wollen wir uns zuerst den Gasen zuwenden, dies vor allem deshalb, weil ein Gas in erster Näherung ein System von Teilchen darstellt, die vollständig unabhängig voneinander sind. Ein solches System ist ungeordnet und die Bewegung der Teilchen ist regellos. Das System hat damit den Vorteil, daß in ihm sehr einfache Regeln der Statistik gelten.

Die Eigenschaften von Gasen waren schon immer Gegenstand von Überlegungen und Untersuchungen. So ist es nicht verwunderlich, daß mit Beginn der modernen Naturwissenschaften auch schon Gasgesetze entdeckt wurden. 1662 haben der Engländer Robert Boyle und (unabhängig davon) 1679 der Franzose Edme Mariotte herausgefunden, daß der Druck und das Volumen eines Gases zueinander umgekehrt proportional sind, wenn die Temperatur des Systems konstant gehalten wird.

$$V \sim 1/p$$

oder

$$p \cdot V = \text{const}$$

Bei einer Temperatur von 0°C ist der Wert der Proportionalkonstanten gleich 22,12 l*bar, wenn sich 1 Mol des Gases im Volumen V befindet.

Bei den Versuchen von Boyle und Mariotte wurde die Temperatur des Gases festgehalten. Man wußte aber bereits, daß Wärme die Festkörper und Flüssigkeiten ausdehnt. So wurden bereits in der Antike feste Verbindungen dadurch hergestellt, daß das äußere Teil erhitzt wurde und sich beim Erkalten fest um das innere Teil zusammenzog (Aufschrumpfen).

Es stellt sich also die Frage : Wie verhalten sich Gase bei Temperaturänderung ? Die entsprechenden Versuche wurden um 1800 von dem Franzosen Louis Joseph Gay-Lussac durchgeführt. Er fand heraus, daß der Ausdehnungskoeffizient α für alle Gase gleich groß ist. Bei isobaren Vorgängen gilt :

$$\alpha_0 = \left(\frac{\Delta V}{t} \right) / V_0 = \frac{1}{273.16} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Der Index o bei α und V weist auf die Standardbedingungen 1013 hPa und 0°C hin und t ist die Temperatur in °C.

Da $\Delta V = V - V_0$ ist, gilt das 1. Gay-Lussac'sche Gesetz :

$$V = V_0 (1 + \alpha_0 \cdot t)$$

oder

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.16} \right) = V_0 \left(\frac{273.16 + t}{273.16} \right)$$

also

$$V = \alpha_0 \cdot V_0 \cdot T \quad \text{mit } T = 273.16 + t$$

Die neue Temperaturskala T wird als absolute Temperatur bezeichnet und erhält die Einheit Kelvin (K). Aus dem 1. Gay-Lussac'schen Gesetz geht hervor, daß es keine negativen Werte von T geben kann. Wir werden im folgenden fast ausschließlich diese absolute Temperatur benutzen.

Hält man das Volumen konstant, so findet man bei Temperaturänderung den isochoren Spannungskoeffizienten β :

$$\beta_0 = \left(\frac{\Delta p}{t} \right) / p_0 = \frac{1}{273.16} {}^0C^{-1}$$

Analog zum Isobarengesetz ergibt sich das 2. Gay-Lussac'sche Gesetz zu

$$p = \beta_0 \cdot p_0 \cdot T$$

Neben dem Ausdehnungskoeffizienten α und dem Spannungskoeffizienten β wird der isotherme Kompressionskoeffizient κ definiert :

$$\kappa = - \left(\frac{\Delta V}{\Delta p} \right) / V_0$$

(Das Minuszeichen wurde eingeführt, damit κ positiv ist.)

Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz und die Gesetze von Gay-Lussac lassen sich zum Allgemeinen Gasgesetz zusammenfassen :

$$\text{bei } T_0 : \quad p_1 \cdot V_x = p_0 \cdot V_0 \quad \Rightarrow \quad V_x = V_0 \frac{p_0}{p_1}$$

$$T \rightarrow T_1 : \quad \frac{V_1}{V_x} = \frac{T_1}{T_0}$$

Da $\alpha_0 = 1/T_0$ ist, gilt nach dem Einsetzen von V_x :

$$\frac{V_1 \cdot p_1}{V_0 \cdot p_0} = \frac{T_1}{T_0}$$

oder

$$\frac{V_1 \cdot p_1}{T_1} = \frac{V_0 \cdot p_0}{T_0} = \text{const}$$

Die Konstante ist noch abhängig von der Molzahl n und von der Allgemeinen Gaskonstante R :

$$\frac{p \cdot V}{T} = nR \quad \text{oder} \quad pV = nRT$$

Die Allgemeine Gaskonstante R hat den Wert

$$\mathbf{R = 8,314 \text{ J / mol K}}$$

Aus dem Allgemeinen Gasgesetz folgt unmittelbar das Gesetz von Avogadro, denn es läßt sich umformen in

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

Dies heißt aber nichts anderes, als daß bei festem p , V und T die Molzahl n eine Konstante ist. Tatsächlich ist das Avogadro'sche Gesetz älter als das Allgemeine Gasgesetz.

1.3 Elektrolyte

Mit Gasen beschäftigen wir uns, weil die Gaspartikel praktisch unabhängig voneinander sind. In Flüssigkeiten gilt diese Unabhängigkeit nicht mehr, da die Packung der Atome und Moleküle zu dicht wird. Nur wenn wenige Partikel sich in einem Bad anderer Moleküle bewegen, gelten wieder ähnliche Gesetze wie die für Gase. Einen solchen Fall, nämlich Elektrolyte, wollen wir im folgenden betrachten.

Elektrolyte sind Lösungen von Ionen, d.h. geladener Teilchen, in einer Flüssigkeit, wobei wir uns auf wäßrige Lösungen beschränken wollen. Ist die Lösung genügend verdünnt, und das soll vorausgesetzt werden, so verhalten sich die Ionen in der Flüssigkeit wie separate Teilchen.

Die Beweglichkeit von Ionen ist gegenüber der von Gasparkeln aber erheblich eingeschränkt, da sie von einer Hydrathülle umgeben sind. Damit sind die Ionen normalerweise sehr groß. Aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen den geladenen Ionen und den Dipolen des Wassermoleküls lagern sich letztere um die Ionen herum an. Eine typische Anzahl solcher angelagerten Wassermoleküle ist 20, wobei aber zu beachten ist, daß die Wechselwirkung mit zunehmenden Abstand vom Zentralion abnimmt. Die Hydrathülle sorgt auch dafür, daß ungleichnamige Ionen normalerweise nicht rekombinieren. Nur bei kleinen Ionen, die aus Platzgründen nur eine geringe Zahl von Wassermolekülen um sich herum lagern können, kommen sich die entgegengesetzt geladenen Ionen nahe genug, um sich zu einem Salz zusammenzulagern. In diesem Fall ist die Coulomb-Kraft groß genug, um die Wasserdipole zu verdrängen.

Einschub 1 : Das Coulomb-Gesetz :

Zwei geladene Körper (also auch die Ionen) üben aufeinander eine Kraft F aus, die proportional zu dem Produkt der Ladungen und umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands zwischen ihnen ist :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_1 q_1 \cdot z_2 q_2}{r^2}$$

Hierbei sind Q_i die Gesamtladungen = $z \cdot q$ eines Körpers, q die Elementarladung und $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. In Wasser muß diese Größe noch mit der relativen Dielektrizitätskonstante des Wassers $\epsilon = 81.1$ multipliziert werden.

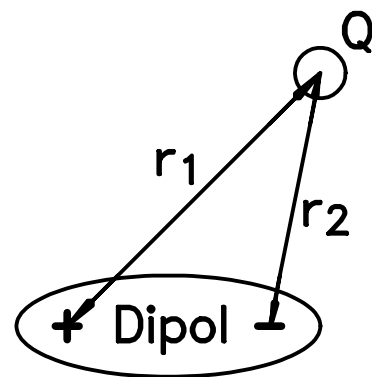
Das Coulomb-Potential, d.h. die potentielle Energie zwischen den beiden Ladungen, ist entsprechend der Definition Energie = Kraft * Weg :

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r}$$

Die potentielle Energie V entspricht der Arbeit, die geleistet werden muß, um zwei Ladungen Q_1 und Q_2 aus dem Unendlichen auf den Abstand r zu bringen.

Bei einem Dipol heben sich die entgegengesetzten Kräfte eines Ladungsträgers auf seine beiden Enden nicht auf, wenn die Abstände verschieden sind.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Q_+ \cdot Q}{r_1^2} - \frac{Q_- \cdot Q}{r_2^2} \right) \geq 0$$



Einschub 2 : Das Ohm'sche Gesetz

Ladungsträger, die sich in einem elektrischen Feld befinden, bewegen sich auf den entgegengesetzt geladenen Pol zu. Die Bewegung wird durch das Gesetz von Ohm bestimmt :

$$I = 1/R U$$

U ist die antreibende Kraft, die Potentialdifferenz oder elektrische Spannung, $1/R$ ist die Proportionalitätskonstante ($R =$ elektrischer Widerstand und der Kehrwert $1/R$ ist die Leitfähigkeit). Die elektrische Stromstärke I ist die pro Zeiteinheit transportierte Ladung :

$$I = n q / \Delta t$$

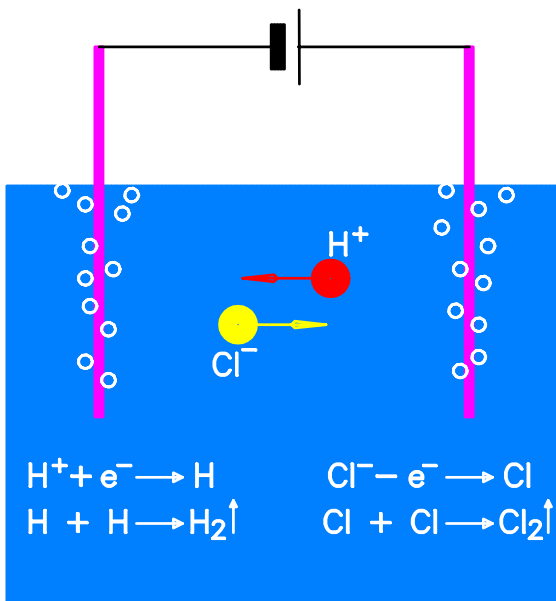
Der Widerstand eines Leiters (z.B. einer Elektrolyt-Lösung) ergibt sich aus dem spezifischen Widerstand ρ , der Länge des Leiters l und seinem Querschnitt Φ zu

$$R = \rho \frac{l}{\Phi}$$

Während die Bewegung von ungeladenen Gasparkeln nicht beeinflusst werden kann, werden die geladenen Ionen durch elektrische (und magnetische) Felder abgelenkt. Bringt man eine Elektrolyt-Lösung, die selbst elektrisch neutral ist, in ein elektrisches Feld, so werden die Ladungsträger getrennt. Diese Trennung ist der erste Schritt der Elektrolyse. Alle weiteren Schritte, insbesondere die Elektrodenreaktionen, sind ‚normale‘ chemische Prozesse :

Salzsäure besteht aus positiv geladenen H-Ionen und negativen Cl-Ionen. Bringt zwei Elektroden in die Salzsäure und legt an diese eine Spannung an, so werden die H^+ und Cl^- Ionen getrennt. An den Elektroden finden folgende Prozesse statt (**Abbildung 2**) :

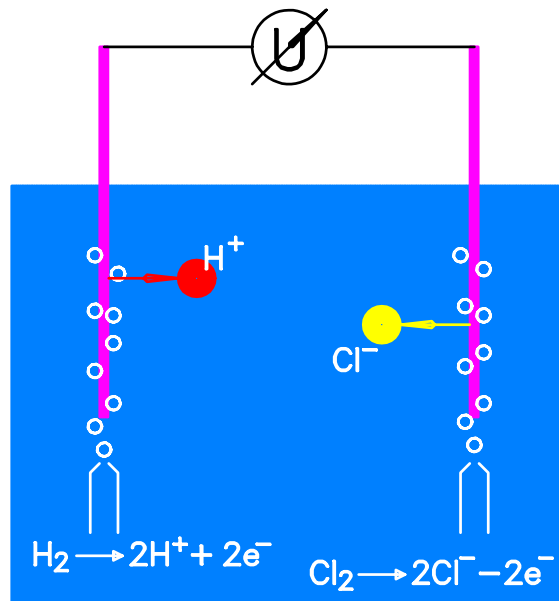
elektrolytische Zelle



Kathode

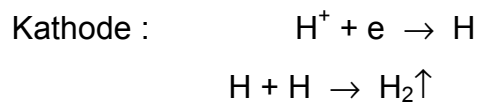
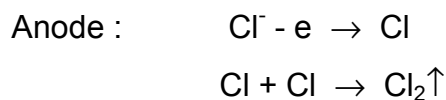
Anode

galvanische Zelle



Kathode

Anode



In diesem Zusammenhang ist ein weiterer Begriff zu definieren : Die Aufnahme eines Elektrons wird als Reduktion bezeichnet, die Abgabe des Elektrons als Oxidation. Der gesamte Prozeß ist dann eine Redox-Reaktion.

Die Umkehrung der Elektrolyse ist die galvanische Zelle. Hier gehen aufgrund von Elektrodenreaktionen Ionen in Lösung und es baut sich zwischen den Elektroden eine Spannung auf. Diese Zellspannung wird als ‚Elektromotorische Kraft EMK‘ bezeichnet. Diese Bezeichnung stammt noch aus dem 19. Jahrhundert, als jeder Antrieb als ‚Kraft‘ bezeichnet wurde. Im heutigen Sinne ist die EMK keine Kraft.

Die EMK hängt von den Konzentrationen der Produkte und Edukte der Bruttoreaktion ab :

$$\Delta E = \Delta E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Pi[\text{Produkte}]}{\Pi[\text{Edukte}]}$$

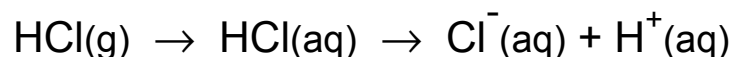
ΔE ist die EMK, ΔE_0 die EMK unter Normalbedingung. Die Faraday-Konstante F ist die ‚molare Ladung‘ : $F = N_A q_e = 96\,484 \text{ As/mol}$. Die Größe n ist die bei der Reaktion übertragene Zahl der Elektronen.

Diese Nernst'sche Gleichung soll hier unkommentiert stehen bleiben. Im Abschnitt zur Elektrochemie wird sie mit den thermodynamischen Größen der Reaktion in Beziehung gebracht.

1.4 Das Oswald'sche Verdünnungsgesetz

Wie bereits oben gesagt, sind Elektrolyte wäßrige Lösungen von Ionen. Sie werden hergestellt, indem Salze in Wasser gelöst werden. Salze bestehen bereits im festen Zustand aus Ionen. Salzlösungen werden als wahre Elektrolyte bezeichnet, da ihre Ausgangssubstanz bereits in ionischer Form vorliegt.

Im Gegensatz zu Salzen besitzen Gasmoleküle immer eine kovalente Bindung, sie bestehen also nicht aus Ionen. Löst man jedoch z.B. Chlorwasserstoff in Wasser, indem man einen Gasstrom durch das Lösungsmittel perlen läßt, so findet eine chemische Reaktion statt, bei der solvatisierte Ionen entstehen. Für die Lösung von Chlorwasserstoff gilt :



Da der Ausgangsstoff nicht in Ionenform vorliegt, bei Lösung aber Ionen bildet, wird er als potentieller Elektrolyt bezeichnet.

Desweiteren unterscheidet man starke und schwache Elektrolyte. Diese Unterscheidung richtet sich nach den Dissoziationsgrad des Gelösten. Als Dissoziationsgrad α wird das Verhältnis der gebildeten Ionen zur Einwaage bezeichnet.

$$\alpha = \frac{[\text{Ionen}]}{[\text{Einwaage}]}$$

Löst man zum Beispiel Kochsalz, so wird die gesamte Einwaage in Ionen überführt, der Dissoziationsgrad ist also 1.

Bei schwachen Elektrolyten, wie z.B. der Essigsäure, bleibt der größte Teil der Einwaage in der undissoziierten Form erhalten, der Dissoziationsgrad ist dann sehr viel kleiner als 1.



Für die Gleichgewichtskonstante K gilt dann nach dem Massenwirkungsgesetz :

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{\alpha[\text{HAc}]_0 \cdot \alpha[\text{HAc}]_0}{(1 - \alpha)[\text{HAc}]_0}$$

Da $\alpha \ll 1$ ist, kann es im Nenner gegen 1 vernachlässigt werden. Damit ergibt sich dann für den Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten und dem Dissoziationsgrad :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{[\text{HAc}]_0}}$$

Dies ist das Oswald'sche Verdünnungsgesetz für einwertige schwache Elektrolyte. Für zweiwertige Elektrolyte ergibt sich entsprechend

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{K}{[\text{H}_2\text{Ac}]_0^2}}$$

2. Mathematische Grundlagen

Die Mathematik zur Thermodynamik besteht fast ausschließlich aus der Umwandlung von einer Energieform in die andere. Allerdings sind diese Umwandlungen meist nicht mit den *integralen* Größen, sondern mit infinitesimal kleinen Werten durchzuführen, da die Gesetze der Thermodynamik nur für infinitesimale Bereiche exakt gelten. Daher soll im folgenden ein Einblick in die Regeln des Rechnens mit Differentialen gegeben werden.

2.1 Differentiale

Funktionen, die mehr als zwei Variable enthalten, wie z. B. die Allgemeine Gasgleichung

$$p \cdot V = n \cdot RT$$

die vier Variable (p, V, n und T) enthält, können nicht abgeleitet werden, da der Operator der Ableitung

$$\frac{d}{dx} y$$

sich per definitionem immer nur auf eine abhängige und eine unabhängige Größe bezieht.

Faßt man die Ableitung gemäß ihrer Definition jedoch als Quotient zweier Differentiale auf,

$$\frac{d}{dx} y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx} \quad \text{mit } dy = \lim (\Delta y) \quad \text{und } dx = \lim (\Delta x)$$

so kann der Begriff des Differentials ohne Schwierigkeiten auf alle Variablen einer mehrdimensionalen Funktion angewendet werden.

Es soll jetzt hier ein Exkurs in die zweidimensionalen Ableitungen eingeschoben werden :

Zur Definition der Tangente und ihrer Steigung im Punkt P(x,y) geht man über die Sekante PR und läßt den Punkt R(r,s) auf P zuwandern. Die Sekantensteigung ist gegeben durch

$$m_s = \frac{y-s}{x-r}$$

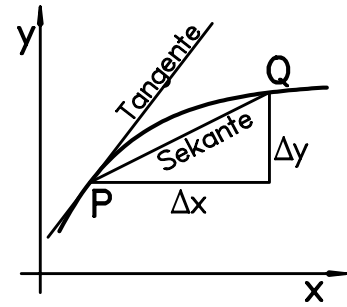
und die Tangentensteigung durch

$$m_t = \lim_{\substack{x \rightarrow r \\ y \rightarrow s}} m_s$$

Die Ableitung einer Geradengleichung ist demnach :

$$y = mx + b$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} y &= \lim_{x_1 \rightarrow x} \frac{(mx + b) - (mx_1 + b)}{x - x_1} \\ &= \lim_{x_1 \rightarrow x} m \frac{x - x_1}{x - x_1} = m \end{aligned}$$



Für eine Potenzfunktion gilt z.B.:

$$y = a x^n$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} y &= \lim_{x_1 \rightarrow x} a \frac{x_1^n - x^n}{x_1 - x} \\ &= \lim_{x_1 \rightarrow x} a (x_1^{n-1} + x x_1^{n-2} + x^2 x_1^{n-3} + \dots + x^{n-1}) \\ &= a \cdot n \cdot x^{n-1} \end{aligned}$$

Die wichtigsten Differentiationsregeln sind

die Summenregel :

$$\frac{d}{dx} (f(x) + g(x)) = \frac{d}{dx} f(x) + \frac{d}{dx} g(x)$$

die Produktregel :

$$\frac{d}{dx} (f(x) \cdot g(x)) = g(x) \frac{d}{dx} f(x) + f(x) \frac{d}{dx} g(x)$$

und die Kettenregel :

$$\frac{d}{dx}(f(g(x))) = \frac{d}{dg}f(g) \cdot \frac{d}{dx}g(x)$$

Hier soll nur die Produktregel bewiesen werden

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}(f(x) \cdot g(x)) &= \lim_{x \rightarrow x_1} \frac{f(x)g(x) - f(x_1)g(x_1)}{x - x_1} \\ &= \lim_{x \rightarrow x_1} \frac{f(x)g(x) - f(x_1)g(x) + f(x_1)g(x) - f(x_1)g(x_1)}{x - x_1} \\ &= \lim_{x \rightarrow x_1} \left(g(x) \frac{f(x) - f(x_1)}{x - x_1} + f(x_1) \frac{g(x) - g(x_1)}{x - x_1} \right) \\ &= g(x) \frac{d}{dx}f(x) + f(x) \frac{d}{dx}g(x) \end{aligned}$$

qed

Wir gehen jetzt wieder zurück zu den mehrdimensionalen Funktionen. Gegeben sei eine Funktion mit drei Veränderlichen x, y und z :

$$z = f(x, y)$$

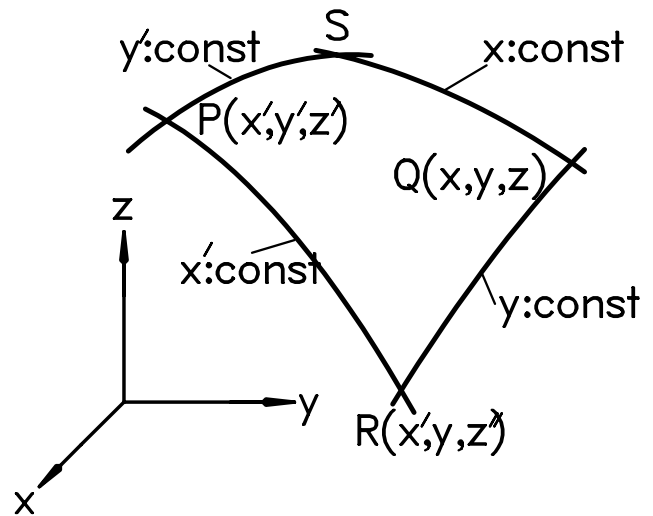
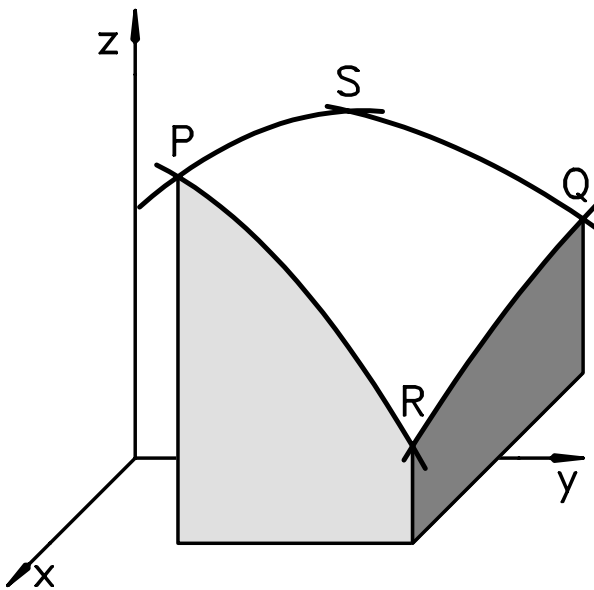
deren Differential dz durch die Differentiale dx und dy und die Ableitungen von z nach x und nach y ausgedrückt werden soll. Hierbei ist zu beachten, daß, da eine Ableitung nur in einer Ebene definiert ist, diese Ebene angegeben werden muß, man führt also eine partielle Differentiation ein :

$$\left. \frac{d}{dx}y \right|_{z=\text{const.}} \rightarrow \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$$

Der Begriff partiell ist hier redundant, da prinzipiell jede Ableitung partiell ist. Im Falle der Funktion zweier Variablen sind partielle Differentiation und Differentialquotient identisch.

Wie bei der Einführung der Differentiation geht man auch bei der Einführung der Differentiale von Differenzen aus, die dann gegen Null gehen :

$$dz = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \Delta z$$



Gegeben seien zwei Punkte P (x', y', z') und Q (x, y, z) , die beide die Funktion $z = f(x, y)$ erfüllen sollen. Gesucht ist die Differenz

$$\Delta z = z - z'$$

Diese Differenz erhält man, wenn man zuerst in der Ebene $y = \text{const.}$ nach R (x', y, z') geht und dann in Ebene $x = \text{const.}$ weiter nach Q.

$$\Delta z = (z' - z') + (z - z')$$

mit
$$z' - z' = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_{x'} \cdot \Delta y$$

und
$$z - z' = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \cdot \Delta x \quad \text{für kleine } \Delta x, \Delta y .$$

Es gilt also :

$$\Delta z = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_{x'} \cdot \Delta y + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \cdot \Delta x$$

Beim Übergang zu infinitesimalen Größen geht $x' \rightarrow x$, und für das Differential von z ergibt sich

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

Die gleiche Formel hätte man erhalten, wenn man von P erst nach S (x,y',z''') und dann nach Q gegangen wäre.

Die Definition des Differentials ist beliebig auf mehrdimensionale Funktionen erweiterbar :

Für $f(x_i, i = 1, \dots, n)$ gilt :

$$df = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} \cdot dx_i$$

Rechenregeln

Berechnet man das Differential dz in der Ebene z=const., so ergibt sich, wegen $dz=0$:

$$dz|_z = 0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

und daraus mit

$$\frac{dx}{dy}|_z = \frac{dx}{dt}|_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

Hierbei wurde bereits davon Gebrauch gemacht, daß man mit Differentialen wie mit Zahlen rechnen kann, vorausgesetzt, sie liegen in der gleichen Ebene :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_t \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_t = \frac{dx|_t \cdot dy|_t \cdot dz|_t}{dy|_t \cdot dz|_t \cdot dx|_t} = 1$$

2.2 Integralrechnung

Die meisten Gesetze der Thermodynamik werden in der Form von Differentialgleichungen angegeben. Um mit diesen Gesetzen arbeiten zu können, z.B. um Meßergebnisse zu

überprüfen, müssen die Differentiale integriert werden. Daher soll hier eine kurze Einführung in die Berechnung von Integralen gegeben werden.

Die Integralrechnung ist die Umkehrung der Differentiation. Während aber der Ableitung einer Funktion eine wohl definierte mathematische Vorschrift zugrunde liegt, gibt es für das Integrieren keine solche Vorschrift. Die Berechnung eines Integrals läuft im wesentlichen immer darauf hinaus, das Ergebnis zu erraten. Dabei unterstützen Integraltafeln das Erraten. Die Rechenregeln für die Integration dienen der Umformung der Ausgangsgleichung mit dem Ziel, eine Form zu finden, die in der Integraltafel aufgeführt ist.

Um eine Differentialgleichung integrieren zu können, wird zuerst dafür gesorgt, daß auf beiden Seiten der Gleichung jeweils nur eine Variable vorkommt. Nach dieser Trennung der Variablen erfolgt die Transformation (Umformung) auf eine Form der Integraltafel. Da bei der Integration immer eine noch unbekannte Konstante, die Integrationskonstante, eingeführt werden muß, wird diese anschließend bestimmt. Dazu benötigt man einen Punkt der Kurve. Da dieser Punkt meistens der Startwert oder der Endwert der Funktion ist, wird er Randwert genannt. Mit der Lösung des Randwertproblems ist dann die Lösung der Differentialgleichung gefunden.

Ein Beispiel soll das Verfahren der Integration erläutern:

Aus dem Reaktionssystem



Läßt sich die folgende Differentialgleichung für die Änderung der Konzentration des Eduktes A ableiten :

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -2k_1[A]^2 - k_2[A]$$

Der erste Schritt zur Lösung ist die Separation der Variablen.

$$\int \frac{\partial[A]}{2k_1[A]^2 + k_2[A]} = - \int \partial t$$

Jetzt wird [A] durch die Variable x ersetzt. In der Integraltafel findet man das folgende Integral aufgelistet :

$$\int \frac{dx}{ax^2 + 2bx + c} = \frac{1}{2\sqrt{b^2 - ac}} \cdot \ln \left(\text{Const} \frac{ax + b - \sqrt{b^2 - ac}}{ax + b + \sqrt{b^2 - ac}} \right)$$

Es muß also

$$a = 2k_1 \quad 2b = k_2 \quad c = 0$$

ersetzt werden, um die Lösung des Integrals auf der linken Seite der Gleichung zu erhalten :

$$\int \frac{\partial x}{2k_1 x^2 + k_2 x} = \frac{1}{k_2} \cdot \ln \left(\text{Const} \frac{2k_1[A]}{2k_1[A] + k_2} \right)$$

Das Integral der rechten Seite ist einfacher zu lösen :

$$\int \partial t = t$$

Damit ergibt sich dann als Lösung der Gleichung

$$\frac{1}{k_2} \cdot \ln \left(\text{Const} \frac{2k_1[A]}{2k_1[A] + k_2} \right) = -t$$

In dieser Formel ist noch die Konstante *Const* unbekannt. Ihren Wert erhält man aus der Randbedingung, daß zum Zeitpunkt t=0 die Konzentration von A gleich [A]₀ sein soll.

$$\frac{1}{k_2} \cdot \ln \left(\text{Const} \frac{2k_1[A]_0}{2k_1[A]_0 + k_2} \right) = 0$$

Nach der Multiplikation mit k₂ und dem Entlogarithmieren erhält man

$$\text{Const} \frac{2k_1[A]_0}{2k_1[A]_0 + k_2} = 1$$

Die Konstante ist also gleich

$$\text{Const} = \frac{2k_1[A]_0 + k_2}{2k_1[A]_0} = 1 + \frac{k_2}{2k_1} \cdot \frac{1}{[A]_0}$$

und damit gilt für die Zeitabhängigkeit der Konzentration von A :

$$[A]_t = \frac{k_2[A]_0 e^{-k_2 t}}{2k_1[A]_0(1 - e^{-k_2 t}) + k_2}$$

3. Der erste Hauptsatz der Wärmelehre

3.1. Die Innere Energie

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik beschäftigt sich mit der Frage :

Ist es möglich Energie zu erzeugen ?

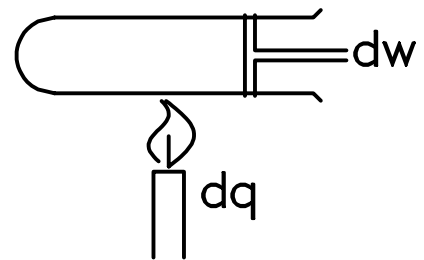
Bevor diese Frage beantwortet werden kann, muß jedoch der Untersuchungsgegenstand definiert werden. Wir betrachten im folgenden immer ein System, in der Chemie meist ein chemischer Reaktor, also z.B. ein Becherglas oder einen Autoklaven. Dieses System trennen wir gedanklich von der Umgebung ab. Wo wir die Grenze zwischen System und Umgebung festlegen, ist willkürlich und wird je nach Aufgabenstellung anders sein.

Will man einem geschlossenen System von außen Energie zuführen, so geht dies nur über

Wärmezufuhr dq

und/oder

Volumenarbeit $dw = -pdV$.



Durch diese Energiezufuhr ändert sich der Zustand des Systems, der durch die Variablen p , T und V beschrieben ist. Die Energie des Zustands ändert sich dann um den Betrag dU , der als innere Energie bezeichnet wird :

$$dU = dq + dw = dq - p \cdot dV$$

Die innere Energie ist also differentiell als Summe der von außen geleisteten Arbeit definiert. Der Absolutbetrag ist nicht bestimmbar, da ein Randwert zur Berechnung der Integrationskonstanten fehlt.

3.2 Die Enthalpie

Fragt man nach der Gesamtenergie eines Systems, so muß man zur inneren Energie noch die potentielle Energie pV hinzurechnen und kommt so zur Definition der Enthalpie

$$H = U + p \cdot V$$

Die Enthalpie ist also integral definiert und ebenfalls nicht absolut bestimmbar, da U nicht bestimmbar ist.

Die Definition der Enthalpie ist die mathematische Formulierung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik. Er besagt, daß Energie weder gewonnen noch zerstört, aber in andere Formen umgewandelt werden kann. Die mathematische Formulierung ist dabei dem Energiesatz der Mechanik

$$E_{\text{gesamt}} = E_{\text{kinetisch}} + E_{\text{potentiell}}$$

analog. $(p \cdot V)$ ist eine potentielle Energie und wir werden später sehen, daß die innere Energie U im wesentlichen Bewegungsenergien enthält.

Einem System, das vom Zustand A nach Zustand B überführt werden soll, kann unter unterschiedlichen äußeren Bedingungen Energie zugeführt werden, wobei sich dq und pdV unterscheiden, ihre Summe jedoch konstant ist. Die Unterschiede in der Prozeßführung, d.h. die unterschiedlichen Wege, auf denen eine Zustandsänderung durchgeführt wird, machen es notwendig, diese Wege zu kennzeichnen. Aber da wir es im geschlossenen System mit einem dreidimensionalen Problem zu tun haben, müssen wir die Wege noch weiter einschränken. Dabei zeigt es sich, daß es nur einen Weg gibt, der umgekehrt werden kann, d.h. der reversibel ist. Später werden wir sehen, daß für reversible Wege der Wirkungsgrad am größten ist. Auf solchen reversiblen Wegen befindet sich das System immer im Gleichgewicht. Alle nicht reversiblen Wege sind irreversibel.

3.3 Die molare Wärmekapazität

Um die Wärmezufuhr eines Systems zu messen, bedient man sich der Temperaturmessung, wobei eine Proportionalitätskonstante, die molare Wärmekapazität auftritt :

$$\Delta q = C \cdot \frac{m}{M} \Delta T \quad M = \text{Molmasse, } m = \text{Einwaage}$$

Da die Wärmeänderung wegababhängig ist, ist auch die Wärmekapazität

$$C = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right) \quad n = \text{Molzahl}$$

wegabhängig, wobei besonders die isochoren und die isobaren Vorgänge eine Rolle spielen, es wird also C_p und C_v angegeben (C_q wäre definitionsgemäß gleich Null und C_T unbestimmt).

Da die Wärme über die Wärmekapazität und die Temperaturänderung leicht zu messen ist, werden Zustandsänderungen gern durch reine Wärmezufuhr- oder -abfuhr durchgeführt. Ist der Prozeß isochor, ist also dV gleich Null, so gilt

$$dU = dq$$

$$\text{wegen } dU = dq - pdV$$

$$\text{und } pdV \equiv 0$$

Für isobare Vorgänge ist die Wärmetönung gleich der Enthalpieänderung, denn es gilt

$$dH = dq + Vdp = dq \quad \text{für } dp \equiv 0$$

Da chemische Vorgänge häufig unter konstantem Druck durchgeführt werden (die Behälter sind offen), ist die Enthalpie, die für chemische Vorgänge wichtigere Größe und wird daher auch anstelle der inneren Energie (die für Gasphasenreaktionen wichtiger ist) in Handbüchern tabelliert.

3.4 Adiabatische Prozesse

Bei adiabatischen Prozessen ist kein Wärmeaustausch zwischen der Umgebung und dem System zugelassen. In diesem Fall gilt für die innere Energie U

$$dU = dq - pdV = -pdV$$

da $dq \equiv 0$ ist.

Da die innere Energie eine Zustandsfunktion ist, gilt für ihr Differential von n Mol :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

oder, da $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = n C_V$ ist :

$$dU = n C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Für ein ideales Gas ist $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \equiv 0$, da U nicht von der ‚Wechselwirkungsenergie‘ pV abhängen kann, weil in einem idealen Gas keine Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen per definitionem auftritt. Oder, anders ausgedrückt : Da $T = \text{const}$ ist, ist auch $pV = \text{const}$, d.h. das System antwortet auf jede an ihm geleistete Volumenarbeit mit einer gleich großen, aber entgegengesetzt gerichteten Druckarbeit.

Damit gilt jetzt

$$dU = -p \cdot dV = n \cdot C_V \cdot dT$$

Für den Druck wird das Allgemeine Gasgesetz $p = \frac{nRT}{V}$ eingesetzt :

$$-nRT \frac{dV}{V} = n C_V dT \quad \text{bzw.} \quad -\frac{dV}{V} = \frac{C_V}{R} \cdot \frac{dT}{T}$$

Nach dieser Separation der Variablen kann die Gleichung integriert werden :

$$-\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{C_V}{R} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

oder

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V/R}$$

bzw.

$$V_1 \cdot T_1^{C_V/R} = V_2 \cdot T_2^{C_V/R} = \text{const}$$

Ersetzt man T durch das Allgemeine Gasgesetz $T = \frac{pV}{R}$, ergibt sich aus

$$V \cdot T^{C_V/R} = \text{const}$$

$$V^{\frac{C_V+R}{R}} \cdot p^{C_V/R} = \text{const}$$

Der Faktor $R^{C_V/R}$ wurde weggelassen, da er mit in die Konstante gezogen werden kann.

Außerdem kann aus dem Produkt die C_V/R -te Wurzel gezogen werden, ohne daß sich die Aussage der Konstanz ändert.

$$V^{\frac{C_V+R}{C_V}} \cdot p = \text{const}$$

Aus
$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} (U + pV) \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} (U + RT) \right)_p$$

Folgt $C_p = C_V + R$, da für ideale Gase $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ gilt.

(wieder wegen der fehlenden Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen)

Für adiabatische Prozesse gilt demnach

$$p \cdot V^{C_p/C_v} = p \cdot V^\kappa = \text{const}$$

3.5 Der Carnot-Prozeß

1824 führte Carnot einen Kreisprozeß ein, der auf Isothermen und Adiabaten verläuft. In vier reversiblen Schritten wird ein ideales Gas zu seinem Ausgangszustand zurückgeführt :

1. isotherme Expansion von A nach B
2. adiabatische Expansion von B nach C
3. isotherme Kompression von D nach A
4. adiabatische Kompression von D nach A

Im ersten Schritt bei Temperatur T_o leistet das Gas die Arbeit

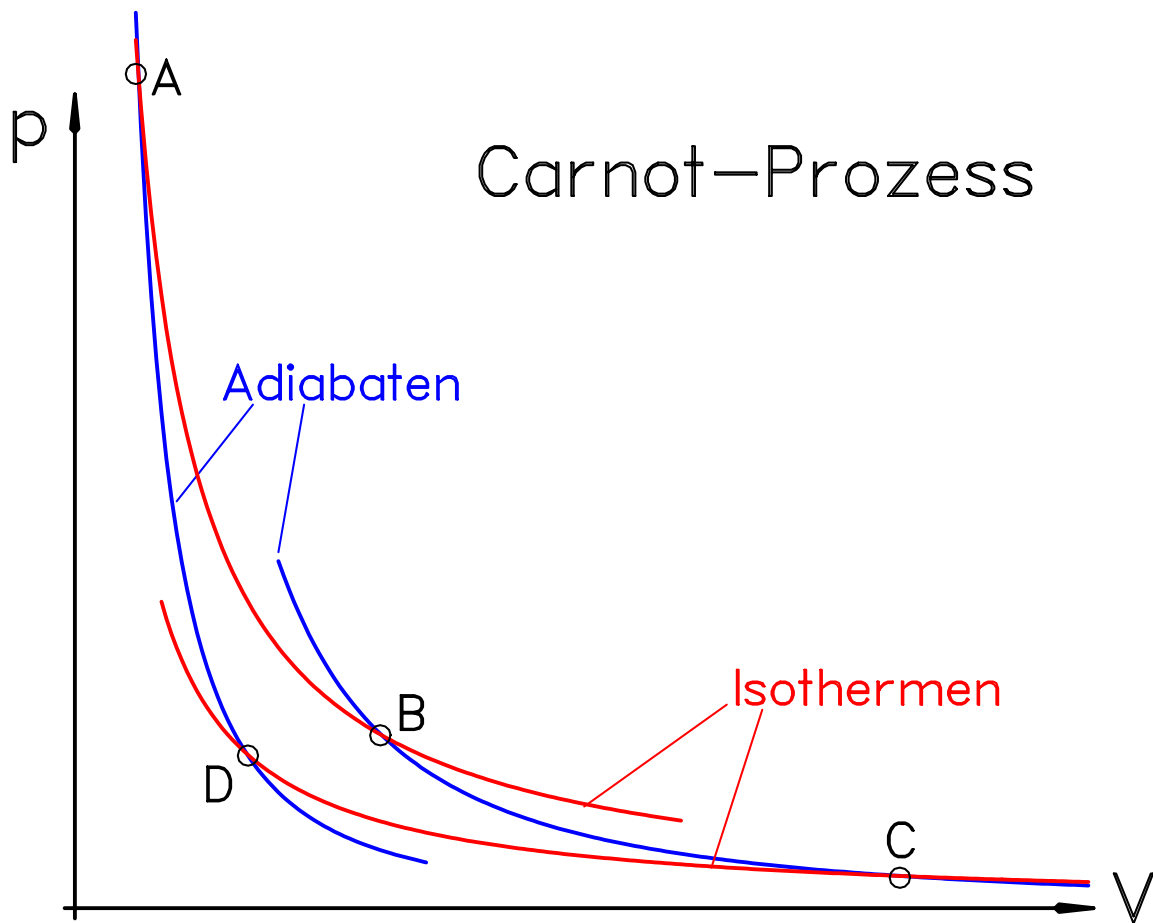
$$-w_1 = \int_B^A p dV = nRT_o \ln \frac{V_A}{V_B}$$

Diese Arbeit muß durch Wärmeaufnahme aus der Umgebung ausgeglichen werden :

$$-w_1 = Q_1$$

Entsprechend wird im Schritt 3 die Wärme Q_2 an ein Wärmereservoir der Temperatur T_u abgegeben :

$$+w_3 = nRT_u \ln \frac{V_C}{V_D} = -Q_3$$



In den beiden adiabatischen Schritten wird keine Wärme aufgenommen oder abgegeben, die entsprechenden Volumenarbeiten sind dabei gegeben durch

$$w_2 = \int nC_V dT = nC_V (T_o - T_u)$$

und $w_4 = nC_V (T_u - T_o)$

Für die Volumenverhältnisse gilt, da V_B und V_C sowie V_A und V_D jeweils auf Adiabaten liegen.

$$\frac{V_B}{V_C} = \left(\frac{T_u}{T_o} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} = \frac{V_A}{V_D}$$

oder $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$

Beim Durchlaufen des Carnot-Prozesses gewinnt man also die Arbeit :

$$\begin{aligned}
 -W_{ges} &= nRT_o \ln \frac{V_B}{V_A} + nC_V(T_u - T_o) - \\
 &\quad - nRT_u \ln \frac{V_C}{V_D} - nC_V(T_u - T_o) = \\
 &= nR \left(\ln \frac{V_B}{V_A} \right) (T_o - T_u) = Q_1 - Q_3
 \end{aligned}$$

Der Carnot-Prozeß bietet also eine Möglichkeit, bei Entnahme von Wärme aus einem höheren Niveau und Abgabe auf ein niedrigeres Niveau Arbeit zu gewinnen (Wärmekraftmaschine).

Umgekehrt läßt sich beim Durchlaufen des Carnot-Prozesses in entgegengesetzter Richtung durch Arbeitseinsatz eine Wärmepumpe (z.B. für Nutzung der Wärme des oberen Niveaus zu Heizzwecken) oder eine Kältemaschine (zum Abkühlen des Reservoirs des unteren Niveaus) modellhaft konstruieren.

4. Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre

4.1 Die Entropie

Die zentrale Größe der Thermodynamik ist die Wärme q . Bei Kenntnis der Wärmekapazität eines Systems ist sie leicht über die Temperatur zu messen. Oder aus adiabatischen Vorgängen von Gasen kann $\chi = C_p/C_v$ und darüber dann wieder die Wärme bestimmt werden. Aber die Wärme hat den großen Nachteil, daß sie wegabhängig ist, sie ist keine Zustandsgröße.

Nun gibt es jedoch ein mathematisches Verfahren, das Verfahren des integrierenden Nenners, das aus einem nicht totalen Differential ein totales macht, oder in die Thermodynamik übersetzt : das aus einer wegabhängigen Größe eine Zustandsfunktion macht. Für die auf reversiblen Wegen ausgetauschte Wärme ist der "integrierende Nenner" die Temperatur, so daß sich als Definition der neuen Größe S , die Entropie genannt wird, ergibt :

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

(Es muß hier eine Einschränkung auf reversible Prozesse durchgeführt werden, denn für andere Wege ergeben sich andere integrierende Nenner, da diese vom Weg abhängen.)

Durch diese Definition bedingt ergibt sich, daß die Entropie S keine Größe ist, die einen Vorgang oder ein Verhalten beschreibt. Die Entropie ist vielmehr ein Maß für die Wärme, aber auch, wie anderswo gezeigt wird, ein Maß für den Ordnungszustand W eines Systems.

$$S = k \cdot \ln W$$

Es hat sich gezeigt, daß das Konzept der Entropie außerordentlich wirkungsvoll ist, es muß jedoch der Nachteil der Unanschaulichkeit in Kauf genommen werden.

4.2 Die Richtung spontan ablaufender Prozesse

Als Beispiel für die Bedeutung der Größe Entropie soll hier die Richtung spontan ablaufender Prozesse in isolierten Systemen abgeleitet werden : Eine der möglichen Formen des zweiten Hauptsatzes lautet : Für Kreisprozesse ist die vom System auf reversiblen Wegen geleistete Arbeit am größten.

$$\oint -dw|_{allg\,emein} \leq \oint -dw|_{rev}$$

Das Kreisintegral \oint steht für eine in sich geschlossene Folge von Einzelintegralen. Verläuft z.B. der Prozess über die Zustände (Punkte im p-V-Diagramm) A,B, C und D und wieder zurück nach A, So gilt :

$$\oint = \int_A^B + \int_B^C + \int_C^D + \int_D^A$$

Das Kreisintegral wird jetzt ersetzt durch jeweils ein Integral des Hin- und des Rückweges. Dabei wird der Rückweg jeweils als reversibel vorausgesetzt. (Dies ist nur scheinbar eine Einschränkung, da das ursprüngliche allgemeine Integral ersetzt werden kann durch zwei Kreisintegrale, für die der Rückweg jeweils reversibel ist. Dann wird die folgende Überlegung für jedes Teilintegral separat durchgeführt.)

$$\int_A^B -dw|_{allg} + \int_B^A -dw|_{rev} \leq \int_A^B -dw|_{rev} + \int_B^A -dw|_{rev}$$

Jetzt wird zur Entropie übergegangen : $-dw = dq - dU$

$$\int_A^B dq|_{allg} - \int_A^B dU|_{allg} \leq \int_A^B dq|_{rev} - \int_A^B dU|_{rev}$$

Die Integrale über dU sind gleich, da U eine Zustandsfunktion und damit unabhängig vom Weg ist. Sie heben sich daher aus der Gleichung heraus.

Nach der Division durch die Temperatur folgt :

$$\int_A^B \frac{dq}{T} \Big|_{allg} \leq \int_A^B \frac{dq}{T} \Big|_{rev} = \int_A^B dS = \Delta S$$

In einem isolierten System ist aber $dq \equiv 0$, und damit gilt :

$$\int_A^B dS = \Delta S \geq 0$$

In einem isolierten System nimmt die Entropie also niemals ab.

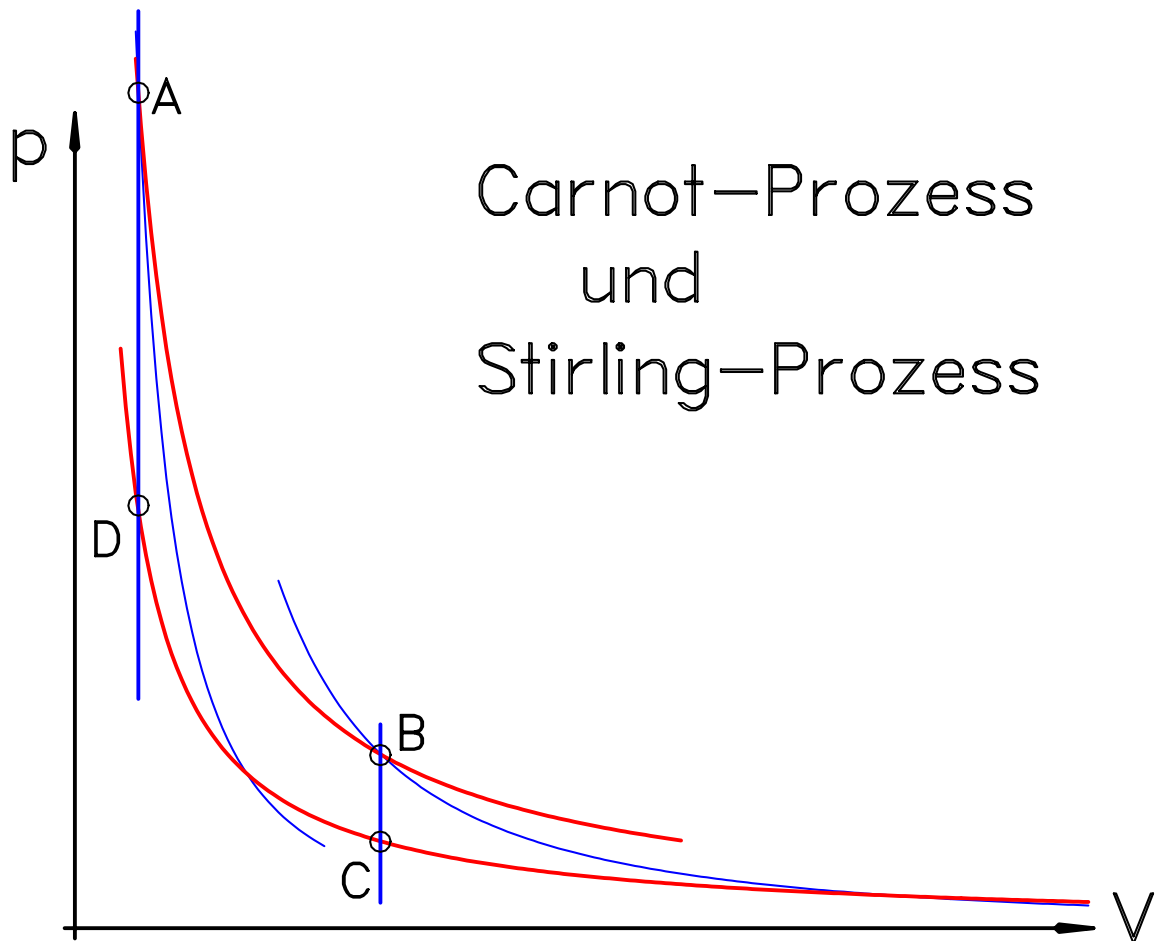
Es soll hier jedoch nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Entropiezunahme nur für isolierte Systeme gilt. Für geschlossene oder offene Systeme, wie z. B. die Erde, gilt dies nicht, da durch Energiezufuhr (Sonnenenergie im Falle der Erde) immer wieder der Entropiezunahme entgegengewirkt wird.

4.3 Der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses

Eine Maschine, die auf reversiblen Wegen arbeitet und somit die maximal mögliche Arbeit leistet, ist die Carnot'sche Maschine, die auf Adiabaten und Isothermen arbeitet. Zeichnet man diesen Kreisprozeß in ein Druck-Volumen-Diagramm, so ist die vom Kreisprozeß umschlossene Fläche direkt proportional der geleisteten Arbeit. Der Wirkungsgrad η , d.h. die geleistete Arbeit pro zugeführter Wärme, ist dann :

$$\eta = \frac{\sum (-w)}{q_1} = \frac{n R (T_o - T_u) \ln \frac{V_A}{V_B}}{q_1}$$

wo T_o die Temperatur des Reservoirs, aus dem Wärme abgeführt wird, und T_u die niedrigere Temperatur des zweiten Reservoirs ist.



Im Kapitel 3 hatten wir bereits die Wärmen und Volumenarbeiten der einzelnen Wege berechnet. Für q_1 galt :

$$q_1 = n R T_o \ln \frac{V_A}{V_B}$$

also

$$\eta = \frac{T_o - T_u}{T_o}$$

Da die geleistete Arbeit gleich der Differenz zwischen zugeführter und abgeführter Wärme ist, gilt auch

$$\eta = \frac{q_1 - (-q_3)}{q_1}$$

und damit

$$\frac{q_1 + q_3}{q_1} = \frac{T_o - T_u}{T_o}$$

oder

$$\frac{q_1}{T_o} + \frac{q_3}{T_u} = 0$$

Für einen Kreisprozeß auf reversiblen Wegen ist also die Größe $\int \frac{dq}{T} \Big|_{rev.}$ eine Zustandsgröße, nämlich $\int dS$, aber das wußten wir ja bereits.

4.4 Die Freie Enthalpie und die Helmholtz-Energie

Wenn der Wirkungsgrad einer Carnot-Maschine kleiner ist als 1, aber größer als der jedes anderen Kreisprozesses, muß im System die Restenergie in einer anderen Form vorliegen. Es liegt nun nahe, diese Energie mit der Entropie zu verknüpfen.

Die nutzbare Energie einer Wärme-Kraft-Maschine ist die Differenz zwischen der hineingesteckten Wärme dq und der maximal entnehmbaren Energie der Größe $dq_{rev.}$:

$$\begin{aligned} \Delta E &= dq - dq_{rev.} = dH - TdS && \text{für isobare Vorgänge} \\ &= dU - TdS && \text{für isochore Vorgänge} \end{aligned}$$

Diese nutzbare Energie ist als Differenz zweier Zustandsgrößen wiederum eine Zustandsgröße und wird als "freie Enthalpie" ΔG für isobare Vorgänge, bzw. als "freie Energie" oder „Helmholtz-Energie“ ΔA für isochore Vorgänge bezeichnet.

Der Zweite Hauptsatz der Wärmelehre kann also in der mathematischen Form der Gibbs-Helmholtz-Gleichungen definiert werden :

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS \\ dA &= dU - TdS \end{aligned}$$

4.5 Das chemische Potential

Da die freie Enthalpie ΔG eine zentrale Rolle insbesondere für physikalische und chemische Vorgänge (Reaktionen) spielt, hat man der molaren Größe einen besonderen Namen gegeben : das chemische Potential

$$\Delta\mu = \frac{\Delta G}{n}$$

Für Gleichgewichte ist $\Delta\mu$ immer Null

Da bei spontan ablaufenden Prozessen in isolierten Systemen die Entropie zunimmt, gilt auch

$$\left. \begin{array}{ll} \Delta\mu = 0 & \text{im Gleichgewicht} \\ \Delta\mu \leq 0 & \text{für spontane Prozesse} \end{array} \right\} \text{ in isolierten Systemen}$$

Das chemische Potential ist bei reinen Stoffen immer durch ΔG zu ersetzen. Aber wir werden später sehen, daß das chemische Potential immer dann seine Berechtigung hat, wenn die freie Enthalpie in Stoffgemischen berechnet werden soll.

5. Mehrkomponenten-Systeme

5.1 Phasen und Freiheitsgrade

Im folgenden sollen Systeme beschrieben werden, in denen es zu physikalischen Reaktionen (wie Phasenumwandlungen oder Mischungen) kommt, chemische Reaktionen sollen jedoch vorerst ausgeklammert werden.

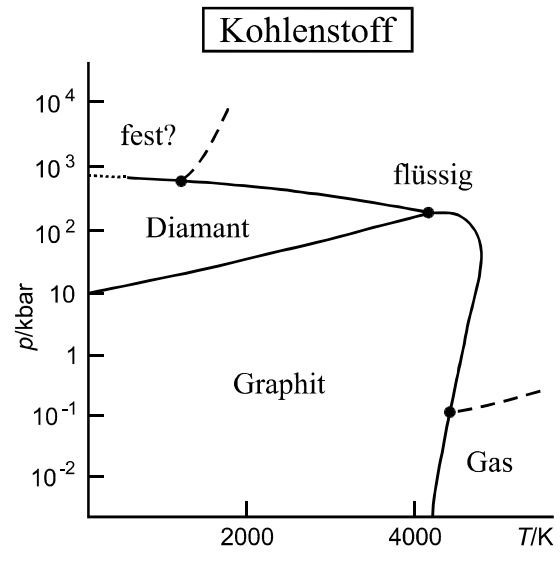
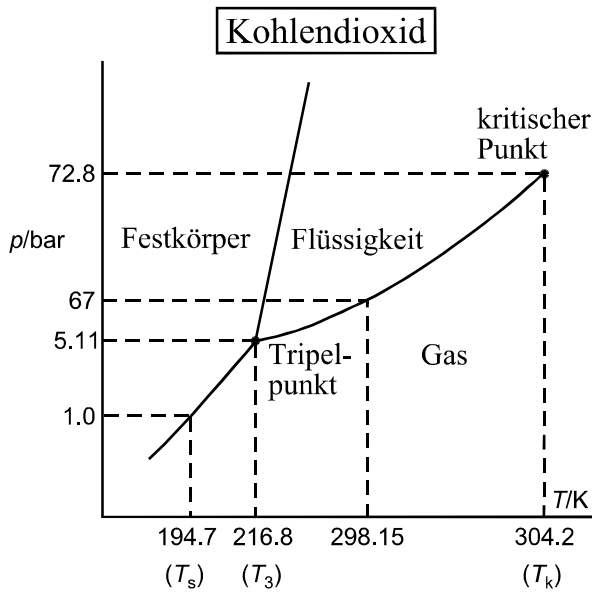
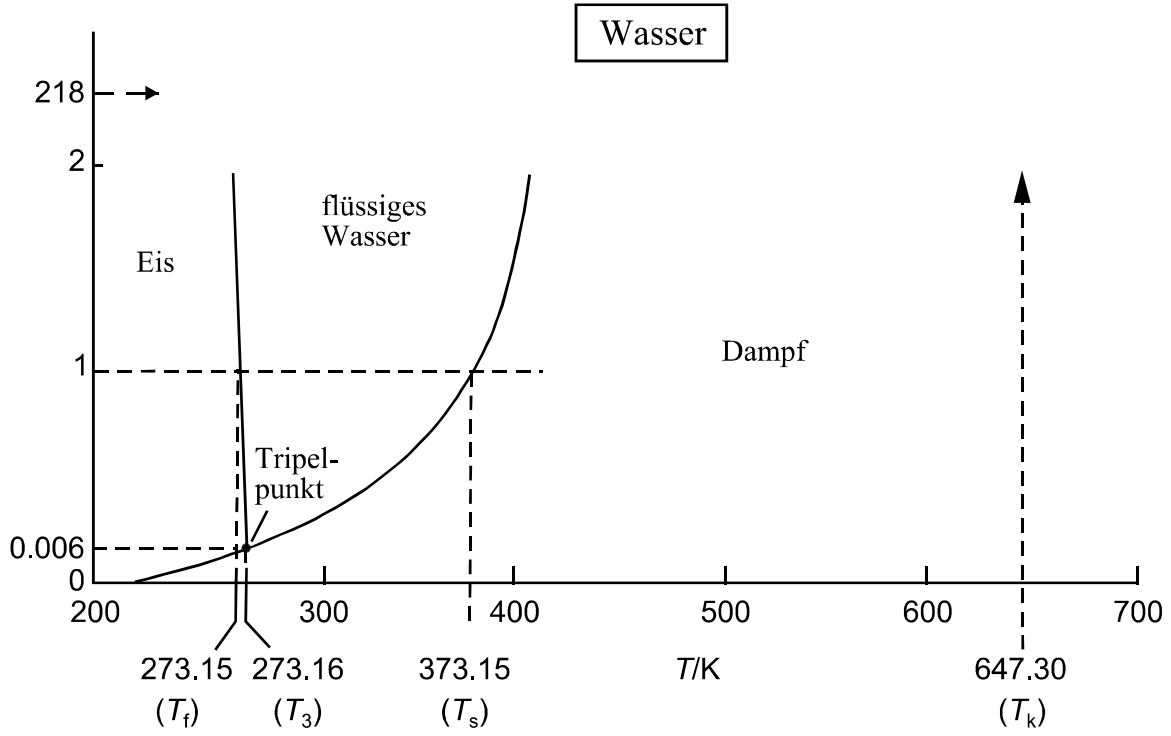
Als Phase bezeichnet man Systembereiche, in denen ein Stoff physikalisch und chemisch einheitlich existiert. Diese Definition ist jedoch verschwommen, einfacher und klarer ist es, Phasen über die Phasengrenzen zu definieren: Eine Phase ist der Bereich zwischen zwei Phasengrenzen. Und als Phasengrenze ist jede Diskontinuität eines Systems zu verstehen.

Trägt man eine thermodynamische Größe, z. B. die Enthalpie gegen die Temperatur auf, so findet man bei Änderung einer Phase, z.B. des Aggregatzustands, Sprünge und bezeichnet diese Stellen als Phasengrenzen 1. Ordnung. Tritt der Sprung nicht in der Zustandsgröße selbst, sondern in ihrer Ableitung auf (die Zustandsgröße hat dann einen Knickpunkt), so spricht man von Phasengrenzen 2. Ordnung, usw. Aufgrund der Meßunsicherheit ist es jedoch zunehmend schwieriger, Phasengrenzen höherer Ordnung zu erkennen und hier treten dann Interpretationsunterschiede auf.

Schließt man chemische Reaktionen aus, bei denen sich die Molzahl ändert, so kann jedes System durch drei Zustandsgrößen beschrieben werden. Von diesen Zustandsgrößen sind zwei unabhängige Variable, die dritte ist von diesen abhängig, d. h. das System besitzt zwei Freiheitsgrade. Sind die beiden Unabhängigen z.B. der Druck p und die Temperatur T , so kann ein System in einem p - T -Diagramm vollständig beschrieben werden. Die Phasengrenzen sind in einer solchen Darstellung Kurven, d. h. eindimensionale Gebilde, auf denen das System den Freiheitsgrad 1 besitzt. Absolut fest liegen die Tripelpunkte (der Freiheitsgrad des Systems ist also 0) als Schnitte zweier Phasengrenzen.

In **Abbildung 5** sind die Druck-Temperaturdiagramme von Wasser, Kohlenstoff und CO_2 dargestellt. Versuchen wir jetzt, ein solches p - T -Diagramm zu interpretieren: Bei 1 bar ist z.B. das H_2O bis 273,15 K fest, dann tritt ein Phasensprung auf, H_2O wird flüssig. Einen weiteren Phasensprung hat das H_2O bei 373 K, hier geht es über in die Gasphase. Der Tripelpunkt des Wassers liegt bei 273,16 K und 0,67 bar. Hier sind alle drei Phasen nebeneinander existent. Aus dem Diagramm ist auch zu erkennen, daß es einen Weg gibt, bei dem man ohne Phasensprung von flüssigen zum gasförmigen Zustand

übergehen kann. Bei hohen Drücken und hohen Temperaturen bilden Flüssigkeiten und Gase nur eine Phase, das Fluidum.



Erhöht man den Druck von CO_2 bei Raumtemperatur, so wird das Gas bei 67 bar flüssig und bei über 300 bar fest. Bei Temperaturenniedrigung bei 1 bar verfestigt sich das CO_2 bei etwa 200 K.

Bisher haben wir als Phasen nur die Aggregat-Zustände gasförmig, flüssig und fest betrachtet. Außer im Gaszustand können aber in den beiden anderen Aggregat-Zuständen mehrere Phasen auftreten, wie z.B. aus den Schwefel-Modifikationen bekannt ist. Als ein Beispiel für einen Stoff mit mehreren Phasen im festen Zustand ist hier das Phasendiagramm von Kohlenstoff aufgezeichnet. Kohlenstoff liegt als Festkörper in den Phasen Graphit oder Diamant vor, wobei sich Graphit, das bei Zimmertemperatur beständig ist, durch Druckerhöhung in Diamant umwandeln läßt. (Der Vorgang ist jedoch technisch so aufwendig, daß die künstlichen Diamanten teurer sind als die in der Erdgeschichte entstandenen).

Es soll hier angemerkt werden, daß es nicht nur mehr als drei Phasen gibt, auch Aggregat-Zustände gibt es mehr als drei. Als Beispiel seien hier genannt: superfluide Media, Plasmen, Supraleiter etc.

5.2 Die Clausius-Clapeyron- Gleichung

Zur Ableitung der Gleichung für Phasenumwandlungen wird auf das chemische Potential μ zurückgegriffen. Im Gleichgewicht zwischen zwei Phasen α und β ist das chemische Potential konstant, d.h. die Änderungen von μ sind in beiden Phasen gleich.

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta$$

Nach den Regeln für ein totales Differential kann $d\mu$ ersetzt werden :

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp$$

Im Kapitel über die Entropie hatten wir bereits die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S$$

kennen gelernt.

Für den zweiten Term gilt

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V$$

Damit wird aus der Gleichgewichtsbedingung

$$-S^\alpha dT + V^\alpha dp = -S^\beta dT + V^\beta dp$$

oder

$$\Delta S \cdot dT = \Delta V \cdot dp$$

Da in der Beziehung für die Entropie der Druck konstant sein soll, kann folgende Ersetzung durchgeführt werden,

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

wobei ΔH die Prozessenthalpie des Phasenübergangs ist. Damit haben wir aber auch bereits die differentielle Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung gefunden.

$$\frac{\Delta H}{T} dT = \Delta V \cdot dp$$

Diese differentielle Form gilt exakt. Für den tatsächlichen Gebrauch wird aber die integrale Form der Clausius-Clapeyron-Gleichung benötigt. Zu ihrer Ableitung sind jedoch mehrere Annahmen notwendig.

Setzt man $\Delta V \approx V(\text{Gas})$ und nimmt ideales Verhalten an, so ergibt sich die (integrale) Gleichung

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{Const.}$$

5.3 Mehrkomponentensysteme und Mischungen

Bisher wurde die Molzahl als eine Konstante angesehen und es wurden nur Ein-Stoff-Systeme betrachtet. Hat man es jedoch mit Mehr-Stoff-Systemen zu tun, so tragen die einzelnen Komponenten im Verhältnis ihrer Molzahlen zu den einzelnen Zustandfunktionen bei, also z. B. zur Freien Enthalpie :

$$\Delta G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots = \sum n_i \mu_i$$

Im Gleichgewicht ist $d \Delta G = 0$ oder nach Gibbs-Duhem :

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

Vernachlässigt man die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verschiedener Substanzen, was z. B. für Gase meist zulässig ist, so erhält man als Gesamtdruck eines Systems nach Dalton das Partialdruckgesetz

$$\sum p_i = p_{ges.}$$

aus

$$\sum p_i = \frac{RT}{V} \sum n_i = n \cdot \frac{RT}{V} = p_{ges.}$$

Zur Ableitung von Mischungsenthalpie und Mischungsentropie gehen wir vom totalen Differential der Freien Enthalpie eines Stoffes aus :

$$dG = d(H - T \cdot S) = dq + V dp - T dS - S dT = V dp - S dT$$

also

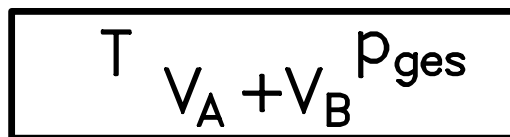
$$S = - \left(\frac{dG}{dT} \right)_p$$

Für konstante Temperatur ($dT=0$) und ideales Verhalten $\left(V = \frac{nRT}{p} \right)$ folgt aus dG

$$\int dG = \Delta G = \int_1^2 V dp = \int_1^2 \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Da man sich meist auf Normalbedingungen ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$) bezieht, wird häufig geschrieben :

$$G(p) = G^0 + nRT \ln \frac{p}{p_0}$$



Wir wollen jetzt die irreversible Mischung zweier Gase betrachten, die vor der Mischung durch eine Wand getrennt sind. Der Druck in beiden Kammern sei gleich. Vor der Mischung ist die Gesamtenthalpie

$$G_V = \left(n_A \mu_A + n_A RT \ln \frac{p}{p_0} \right) + \left(n_B \mu_B + n_B RT \ln \frac{p}{p_0} \right)$$

Der Druck ändert sich nach dem Entfernen der Wand nicht, da

$$(V_A + V_B) p_A = n_A RT = p \cdot V_A$$

gilt und entsprechend für p_B . Also damit auch

$$(V_A + V_B) (p_A + p_B) = p (V_A + V_B)$$

oder $p = p_{\text{ges}}$

Nach der Mischung gilt das Dalton'sche Partialdruckgesetz

$$p = p_A + p_B$$

und damit

$$G_n = n_A \left(\mu_A + RT \ln \frac{p_A}{p_0} \right) + n_B \left(\mu_B + RT \ln \frac{p_B}{p_0} \right)$$

Die Mischungsenthalpie ist also :

$$\Delta G_{mix} = G_n - G_v = n R T \cdot \sum x_i \ln x_i$$

wobei die Molzahlen durch den Molenbruch x ersetzt wurden :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{p_i}{p}$$

Wegen $\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)$ für die Mischungsentropie

gilt $\Delta S_{mix} = -n R \sum (x_i \ln x_i)$

Da die Molenbrüche immer kleiner als 1 sind, folgt

$$\Delta S_{mix} > 0$$

d. h. der Mischungsvorgang ist irreversibel.

5.4 Oberflächen

1. Die Oberflächenspannung

Zwei Komponenten bzw. Phasen sind jeweils durch eine Grenzfläche getrennt. Während innerhalb der Komponenten normalerweise isotrope Verhältnisse herrschen, d.h. auf einen Punkt wirken von allen Seiten die gleichen Kräfte, ist eine Oberfläche stark anisotrop. Dies drückt sich durch die Oberflächenspannung γ aus. Wird eine Oberfläche σ um $d\sigma$ geändert, wird dazu eine Arbeit benötigt :

$$dw = \gamma \cdot d\sigma$$

Damit ändert sich z.B. die Innere Energie :

$$dU = dq + dw = dq + \gamma d\sigma$$

Gasgefüllte Hohlräume in einer Flüssigkeit haben aufgrund der Oberflächenspannung die Tendenz die Oberfläche zu verringern. Im Gleichgewicht wird diese Tendenz durch einen Überdruck im Inneren des Hohlraums kompensiert :

Kraft nach außen = Kraft nach innen

da Arbeit = Kraft x Weg und Druck = Kraft / Fläche

gilt : $p_i dV = p_a dV + dw$

Mit $\sigma = 4\pi r^2$, $d\sigma = 8\pi r dr$

und $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, $dV = 4\pi r^2 dr = \sigma dr$

folgt nach dem Einsetzen

$$p_i - p_a = \Delta p = \frac{8\pi\gamma r}{4\pi r^2} = \frac{2\gamma}{r}$$

Für ein kugelförmiges Gebilde ist dies die Laplace-Gleichung

$$p_i = p_a + \frac{2\gamma}{r}$$

d.h. der Druck auf der Innenseite einer gekrümmten Oberfläche ist immer größer als der Druck auf der Außenseite.

Dies gilt auch für Tropfen, deren Binnendruck in Abhängigkeit vom Druck p_0 über einer ebenen Fläche durch die Kelvin'sche Gleichung beschrieben wird :

$$p(\text{Tropfen}) = p_0 \cdot \exp\left(\frac{2\gamma V}{rRT}\right) \approx p_0 \cdot \left(1 + \frac{2\gamma V}{rRT}\right) = p_0 + \frac{2\gamma}{r}$$

Die Laplace-Gleichung ist also ein Spezialfall der allgemeineren Kelvin-Gleichung.

Die Kelvin-Gleichung wird aus dem Ansatz für Änderungen des Gleichgewichtes abgeleitet :

$$\partial\mu_g \equiv \partial\mu_l$$

$$\partial\mu = V \cdot dp$$

V = Molvolumen, da μ auf 1 Mol bezogen

$$V^g = \frac{RT}{p_g}$$

p_0 ist der Dampfdruck über der ebenen Oberfläche

$$\int_{p_0}^{p_0+\Delta p} V^l \cdot dp_l = \int_{p_0}^p \frac{RT}{p_g} dp_g$$

V^l wird als konstant angenommen

Δp der durch die Krümmung hervorgerufene Druck

$$p = p_0 e^{(V \cdot \Delta p)/RT}$$

p ist der endgültige Dampfdruck des Tropfens

und mit $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ folgt die Kelvin'sche Gleichung.

2. Festkörperoberflächen

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ergab sich aus der Tatsache, daß die Resultierende der zwischenmolekularen Kräfte in das Volumen hinein wirkt. Nach außen in den Gasraum wirken kaum Gegenkräfte, da die Dichte der Gaspartikel zu gering ist. Bei Festkörpern liegen ähnliche Verhältnisse vor, nur sind die van der Waalskräfte durch chemische Bindungen zu ersetzen. Allerdings sind diese diese Bindungskräfte gerichtet, es gibt sich also das Problem, wie die nach außen gerichteten Bindungen abgesättigt werden. Dieses Problem vergrößert sich noch an den Ecken und Kanten des Festkörpers, da dort noch weniger Bindungen als auf den Flächen durch die Moleküle in Volumen abgesättigt werden können.

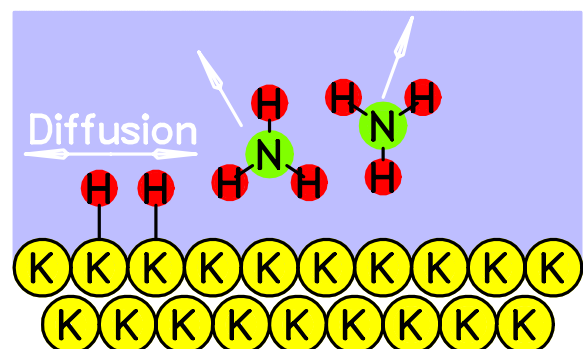
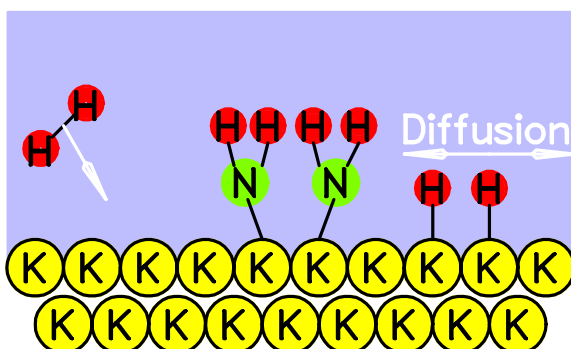
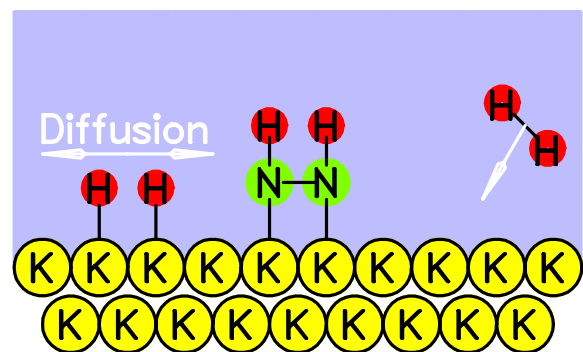
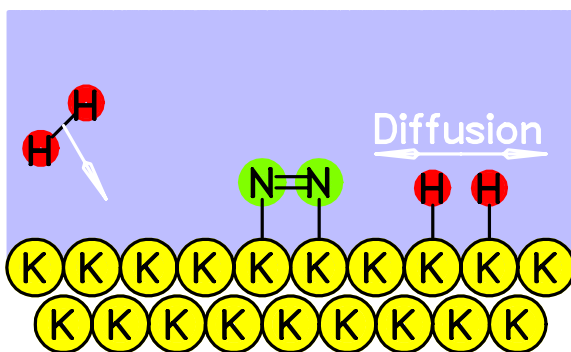
Die freien Bindungen der Flächen bewirken, daß auftreffende Gaspartikel festgehalten werden. Dabei können zu den Atomen des Gases echte Bindungen ausgebildet werden. In diesem Fall spricht man von einer Chemisorption, bei der sehr häufig die Bindung des Gasmoleküls zugunsten der Bindung zu den Festkörper-Atomen gespalten wird. Wird die

Bindung der Gasmoleküle durch die schwächeren van der Waals-Kräfte bewirkt, so liegt eine physikalische Adsorption (Physisorption) vor, bei der die Gaspartikel erhalten bleiben.

Die Menge der adsorbierten Teilchen hängt von vielen Faktoren ab :

1. von der chemischen Natur des Festkörpers (Adsorbens) und der Gasmoleküle (Adsorptiv). Da der Festkörper unterschiedliche Oberflächen haben kann, spielt auch die Natur dieser Flächen eine Rolle.
2. vom Angebot an Adsorptiv, also vom Partialdruck des Gases.
3. von der Energie mit der die Gaspartikel auf die Oberfläche auftreffen, also von der Temperatur.
4. von der Gegenwart anderer Adsorptive, die entweder schwächer oder stärker gebunden sein können.

Für eine gegebene Temperatur besteht im Gleichgewicht eine wohl definierte Beziehung zwischen der Anzahl der adsorbierten Teilchen (Belegungsgrad) und dem Gasdruck. Diese Beziehung wird durch die Adsorptionsisotherme ausgedrückt. Im Praktikum wird auf diese Adsorptionsisotherme ausführlich eingegangen.

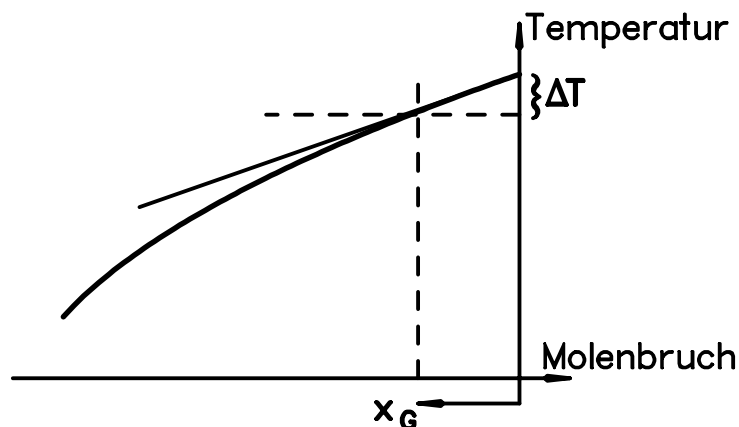


In **Abbildung 6** ist ein Beispiel für die Bedeutung der Adsorption bei der heterogenen Katalyse dargestellt. Bei der Ammonialsynthese werden N_2 - und H_2 -Moleküle an der Katalysatoroberfläche chemisorbiert. Insbesondere die gebundenen H-Atome wechseln ihre Plätze auf der Oberfläche (Oberflächendiffusion). Treffen sie dabei auf ein gebundenes Stickstoffatom, so lösen sie sich vom Katalysator und gehen eine Bindung mit dem Stickstoff ein. Der in mehreren Zwischenstufen entstehende Ammoniak wird nur durch v.d.Waals-Kräfte (Physisorption) gebunden und kann daher in den Gasraum entweichen.

5.5 Gefrierpunktniedrigung und Siedepunkterhöhung

Löst man einen Feststoff in der Schmelze eines anderen, so beobachtet man, daß das Gemisch bei einer niedrigeren Temperatur als der reine Stoff gefriert. Da die Erniedrigung der Gefrierpunkts-Temperatur von dem Mischungsverhältnis in der Lösung abhängt, kann auf diese Weise das Mischungsverhältnis und daraus dann das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bestimmt werden. Praktische Bedeutung hat das Herabsetzen des Schmelzpunktes bei der Herstellung von Kältemischungen und bei der Verwendung von Streusalz zur Beseitigung von Eisoberflächen auf der Straße.

Die Gefrierpunktniedrigung ist eine Anwendung des Schmelzdiagramms für den Fall, daß das Mischungsverhältnis des Lösungsmittel nahe bei 1 liegt. Die Phasengrenze kann dann durch eine Gerade angenähert werden. Von dieser Geraden ist ein Punkt durch die Bestimmung des Schmelzpunktes des reinen Lösungsmittel bestimmt. Die Steigung der Geraden ist proportional zur Schmelzenthalpie des reinen Lösungsmittels, bzw. zur kryoskopischen Konstante. Das gesuchte Mischungsverhältnis ist der Schnittpunkt der durch die Punkt-Steigungsformel bestimmten Geraden mit der Geraden, die durch die Schmelztemperatur der Mischung bestimmt ist.



Einen analogen Effekt beobachtet man beim Siedepunkt einer Lösung. Dieser ist gegenüber der Temperatur bei der der reine Stoff siedet, erhöht. Da auch die Siedepunkterhöhung vom Mischungsverhältnis in der Lösung abhängt, kann auch dieser Effekt zur Ermittlung des Molekulargewichts der gelösten Komponente herangezogen werden. Die Steigung der Siedekurve in der Nähe des reinen Lösungsmittels ist in diesem Fall von der Verdampfungsenthalpie abhängig, die Proportionalitätskonstante ist die ebullioskopische Konstante.

Die Siedepunkterhöhung ist genauso wie die Gefrierpunktniedrigung nicht von der Lage des Siedepunkts, bzw. des Gefrierpunkts der gelösten Substanz abhängig, sondern ausschließlich von den Enthalpien des entsprechenden Phasenübergangs und dem Mischungsverhältnis der Lösung. Dies kann man sich am einfachsten anhand der Siedepunkterhöhung klarmachen.

Das Dalton'sche Partialdruckgesetz besagt, daß der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke ist. Bei Zugabe eines zweiten Stoffs erhöht sich damit der Druck über der Lösung. Dies bedeutet aber nichts anderes als daß mehr Energie, d.h. höhere Temperaturen, notwendig sind, um den Siedevorgang hervor zu rufen. Und da bei stark verdünnten Lösungen fast nur das Lösemittel siedet, geht nur die Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels in die Siedepunktserhöhung ein.

6. Thermochemie

6.1 Die Standardenthalpie und der Satz von Hess

Die in der Chemie besonders interessierende Größe ist die freie Enthalpie, da die chemischen Reaktionen sehr viel häufiger bei konstantem Druck als bei konstantem Volumen verlaufen, so daß über die Temperaturänderung sofort auf eine Zustandsgröße zurückgeschlossen werden kann. Den Mangel, daß nur Enthalpieänderungen gemessen werden können, hilft man damit ab, daß man Standardenthalpien festlegt, denen dann konkrete Werte zugeordnet werden können.

$$G = G^0 + \int_{298}^T dG$$

Um den Standardenthalpien Werte zuordnen zu können, wird festgelegt, daß die Standardenthalpien von Elementen gleich Null gesetzt werden. Alle anderen Enthalpien lassen sich dann mit dem Hess'schen Gesetz berechnen. Als Elemente werden hier reine chemische Substanzen in ihrer niedrigsten Energiestufe bei 298 K definiert. Also zum Beispiel die Gase N_2 und H_2 , der Kohlenstoff als Graphit, usw.

Das Hess'sche Gesetz sagt aus, daß in einem Kreisprozeß die Summe der Standardenthalpien plus der Reaktionsenthalpie gleich Null ist. Dieses Gesetz folgt aus einer der mathematischen Formen des ersten Hauptsatzes der Wärmelehre: Für Zustandsfunktionen, also auch für die freie Enthalpie, ist das Integral über einen Kreisprozeß gleich Null.

Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie, die in der oberen Gleichung benötigt wird, ergibt sich aus der Definition der Wärmekapazität

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H(T)}{\partial T} \right)_p$$

oder

$$H_T = H_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT$$

Und entsprechend für die innere Energie und die Entropie

$$U_T = U_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_v}{T} dT$$

$$S_T = \int \frac{dq}{T} = \int \frac{C_p}{T} dT = S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

Für die freie Enthalpie ergibt sich dann aus der Definition

$$\begin{aligned} G_T &= H - T \cdot S \\ &= H_{T_0} - T \cdot S_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \end{aligned}$$

6.2 Die Reaktionswärme

Die Druckabhängigkeit der freien Enthalpie ergab sich zu

$$G = G_0 + nRT \ln \frac{p}{p_0}$$

Für die freie Reaktionsenthalpie oder die Reaktionswärme, d.h. für die Änderung der Summe der Enthalpien aller beteiligten Substanzen, ergibt sich dann nach dem Hess'schen Satz

$$\sum_i G_i = \Delta G_0^{\text{Reakt.}} + RT \ln \frac{\prod p_{\text{Produkt}}^{\nu}}{\prod p_{\text{Edukt}}^{\mu}}$$

Der Operand des Logarithmus $\frac{\prod p_{\text{Produkt}}}{\prod p_{\text{Edukt}}}$ ist per definitionem gleich der aus dem Massenwirkungsgesetz bekannten Gleichgewichtskonstanten K_p , die sich hier auf den Druck bezieht.

Es ist hier anzumerken, daß in die Gleichgewichtskonstante eigentlich die Faktoren $(P_i/P_0)^{\nu_i}$ eingehen, da K_p dimensionslos sein muß. Dies wird jedoch leider nicht beachtet, woraus sich dann "Regeln" ableiten, die diesem Mangel für Spezialfälle abhelfen sollen.

Im Gleichgewicht ist $\Delta G_{\text{Reakt.}}$ für einen Kreisprozeß gleich Null

$$0 = \Delta G_0 + RT \ln K_p$$

und somit

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_R^0}{RT} = -\frac{\Delta H_R^0}{RT} + \frac{\Delta S_R^0}{R}$$

Da in der Thermodynamik nur Gleichgewichte betrachtet werden, ist die die Reaktion definierende Größe die Standardreaktionsenthalpie ΔG_R^0 . Diese wird daher tabelliert.

Das Differential dieser Gleichung ist die van t'Hoffsche Gleichung

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2}$$

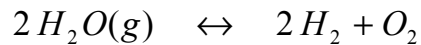
Vergleicht man die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung der physikalischen Reaktion der Phasenwandlung mit der van t'Hoff'schen Gleichung für chemische Reaktionen, so erkennt man, daß die Integrationskonstante der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung die Entropie enthalten muß. Darüberhinaus läßt die Gleichheit der Gleichungen die Gleichheit der Vorgänge vermuten. Es ist z.B. prinzipiell gleichgültig, ob bei der Verdampfung Moleküle aus dem Verband der Flüssigkeit gelöst werden, oder ob bei chemischen Dissoziationen, Moleküle, oder Bruchstücke davon, aus der chemischen Verbindung gelöst werden. Im ersten Fall werden van der Waals-Bindungen, im zweiten kovalente oder Ionen-Bindungen gelöst. Damit ist zwar die Bindungsstärke in beiden Fällen unterschiedlich, aber nicht der Vorgang an sich.

6.3 Der Dissoziationsgrad von Wasserdampf

Der Dissoziationsgrad einer Substanz gibt an, wieviel der Substanz dissoziiert vorliegt relativ zur eingesetzten Menge :

$$\alpha = \frac{\text{Zahl der dissoziierten Mole}}{\text{eingesetzte Menge}}$$

Für die Dissoziation von Wasserdampf bei höheren Temperaturen



beschreibt die folgende Tabelle den Gleichgewichtszustand : $2n_0$ ist die Einwaage an Wasser, $2\alpha \cdot n_0$ entspricht dem Umsatz an H_2O

	H_2O	H_2	O_2
Ausgangsmenge	$2 n_0$	–	–
Umsatz	$- 2 \alpha n_0$	$2 \alpha n_0$	αn_0
Gleichgewichtsmenge	$2 n_0 (1-\alpha)$	$2 \alpha n_0$	αn_0

Für die Gleichgewichtskonstante der Konzentration gilt also :

$$K_c = \frac{(2\alpha n_0)^2 (\alpha n_0)}{(2n_0(1-\alpha))^2} = \frac{\alpha^3 n_0}{(1-\alpha)^2}$$

Gemessen wird jedoch nicht die Konstante in Bezug auf die Konzentration, sondern K_p , die Gleichgewichtskonstante der Partialdrücke

$$K_p = \frac{p^2(\text{H}_2)p(\text{O}_2)}{p^2(\text{H}_2\text{O})}$$

Sei jetzt $p(\text{O}_2)$ gleich x , dann gilt

$$K_p = \frac{4x^3}{(p_{ges} - 3x)^2}$$

Bei 2000 K ist $K_p = 8.32 \cdot 10^{-8}$ bar, der Gesamtdruck möge 1 bar betragen. (Es wird hier auf die Konvention zurückgegriffen, daß die Normierungsdrücke bzw. -konzentrationen nicht mit in die Gleichgewichtskonstante hineingenommen werden. Daher besitzt K eine Dimension !) Da K_p sehr klein ist, muß auch $p(O_2) = x$ sehr klein sein und kann daher im Nenner vernachlässigt werden :

$$K_p = 8.32 \cdot 10^{-8} \text{ bar} \approx \frac{4x^3}{1 \text{ bar}^2}$$

Daraus folgt : $p(O_2) = \sqrt[3]{20.8 \cdot 10^{-9}} = 2.75 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$

Mit dem idealen Gasgesetz folgt für den Zusammenhang zwischen K_p und K_c :

$$K_c = \frac{n^2(H_2O) \cdot n(O_2)}{n^2(H_2O)} = \frac{p^2(H_2O) \cdot p(O_2) \cdot R^2 T^2 / V^2}{R^2 T^2 / V^2 \cdot RT/V \cdot p^2(H_2O)} = \frac{K_p}{RT/V}$$

Mit $R = 0.081 \text{ l bar / K Mol}$ und $RT/V = 162 \text{ bar/Mol}$, wobei V gleich 1 dm^3 gesetzt wurde, ergibt sich

$$K_c = \frac{8.32 \cdot 10^{-8} \text{ bar}}{162 \text{ bar/Mol}} = 5.14 \cdot 10^{-10} \text{ Mol}$$

Um daraus den Dissoziationsgrad zu berechnen, der sehr klein ist, kann für $1 - \alpha$ etwa 1 gesetzt werden :

$$K_c = 514 \cdot 10^{-12} \text{ Mol} = \frac{\alpha^3 n_0}{(1 - \alpha)^2} \approx \alpha^3 n_0$$

Also : $\alpha = \sqrt[3]{514 \cdot 10^{-12}} = 8 \cdot 10^{-4}$

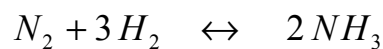
6.4. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und das Prinzip von Le Chatelier

Zur Vereinfachung soll angenommen werden, daß die Reaktionsenthalpie nicht von der Temperatur abhängt. In der Realität läßt sich diese Abhängigkeit durch ein

$$A + B \cdot T + C \cdot \frac{1}{T^2}$$

-Gesetz beschreiben; dies würde jedoch die Gleichungen nur verkomplizieren, ohne daß etwas prinzipiell Neues beschrieben würde.

Es soll die Reaktion der Ammoniak-Synthese untersucht werden :



Unter Standardbedingungen (298 K, 1 atm) wurden folgende Werte gefunden :

$$K_p = 6 \cdot 10^5$$

$$\Delta H_{NH_3}^0 = -46.1 \text{ kJ/Mol} \quad (\text{Standardbildungsenthalpie})$$

Aus der van t'Hoff'schen Reaktionsgleichung folgt dann durch Integration :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2}$$

$$\int_1^2 d \ln K = \int_1^2 \frac{\Delta H_R}{R} \frac{dT}{T^2} = \int_1^2 -\frac{\Delta H}{R} d \frac{1}{T}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H_R}{R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\}$$

oder

$$\ln K_T = \ln K_{298} - \frac{\Delta H_R}{R} \left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right\}$$

Für $T = 500 \text{ K}$ ergibt sich somit

$$\ln K_{500} = \ln(6 \cdot 10^5) + \frac{2 \cdot 46.1 \text{ kJ}}{8.314} \left\{ \frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right\}$$

Da die Standardbildungsenthalpien von H_2 und N_2 definitionsgemäß gleich 0 sind, ist die Reaktionsenthalpie gleich $2 \Delta H_{NH_3}^0$. Für R wird $8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ gesetzt.

$$\ln K_{500} = -1,73$$

oder
$$K_{500} = 0,18$$

Die Gleichgewichtskonstante war gegeben durch

$$K_p = \frac{p^2(NH_3) \cdot p_0^2}{p(N_2) p^3(H_2)}$$

Das Prinzip des kleinsten Zwanges von Le Chatelier sagt nun aus, daß bei Druckerhöhung das System dem Zwang ausweicht. Da das Reaktionsprodukt nur 2 Mol Partikel entspricht, die Edukte jedoch 4 Mol entsprechen, wird bei Druckerhöhung also das Gleichgewicht nach NH_3 verschoben (Haber-Bosch-Verfahren).

Für exotherme Reaktionen ist $\Delta H_R < 0$. Aus der van t'Hoff-Gleichung folgt nun, daß bei Temperatur-Erhöhung $d \ln K / dT$ kleiner wird. Und damit wird auch K kleiner, was oben gezeigt wurde. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß mit

$$-\frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S$$

bei exothermen Reaktionen $-\Delta G/T$ positiv ist. Dies bedeutet jedoch eine positive Entropie, also eine "Triebkraft" für die Reaktion. Bei Temperaturerhöhung wird also diese Triebkraft schwächer, es wird weniger NH_3 gebildet.

7. Elektrochemie

7.1 Die Leitfähigkeit

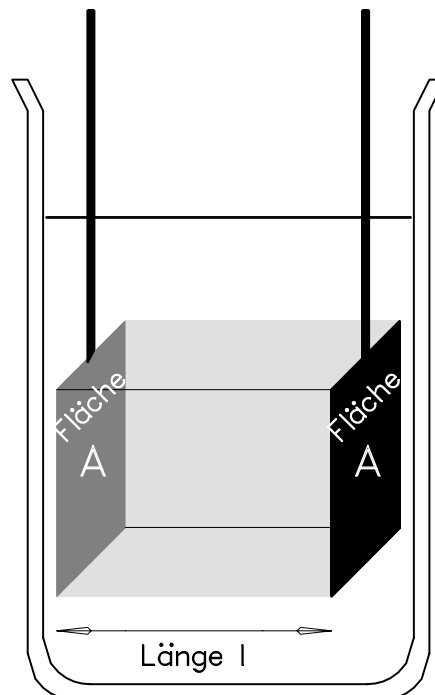
Das Ohm'sche Gesetz des Zusammenhangs zwischen der Spannung U als treibende Kraft und dem dadurch bewirkten elektrischen Strom I gilt auch für Elektrolyte.

$$I = \lambda \cdot U$$

Die Leitfähigkeit λ ist abhängig von den geometrischen Abmessungen des Raumes, der für die Stromführung zur Verfügung steht (**Abbildung 8**) und von der spezifischen Leitfähigkeit Λ des Elektrolyten. Das Verhältnis von Elektrodenfläche A zum Elektrodenabstand l wird als ‚Zellkonstante‘ bezeichnet.

$$\lambda = \frac{A}{l} \Lambda$$

Die Zellkonstante hängt von der individuellen Konstruktion der elektrochemischen Zelle ab, die spezifische Leitfähigkeit ist dagegen eine chemisch-bedingte Größe, die im folgenden näher betrachtet werden soll.



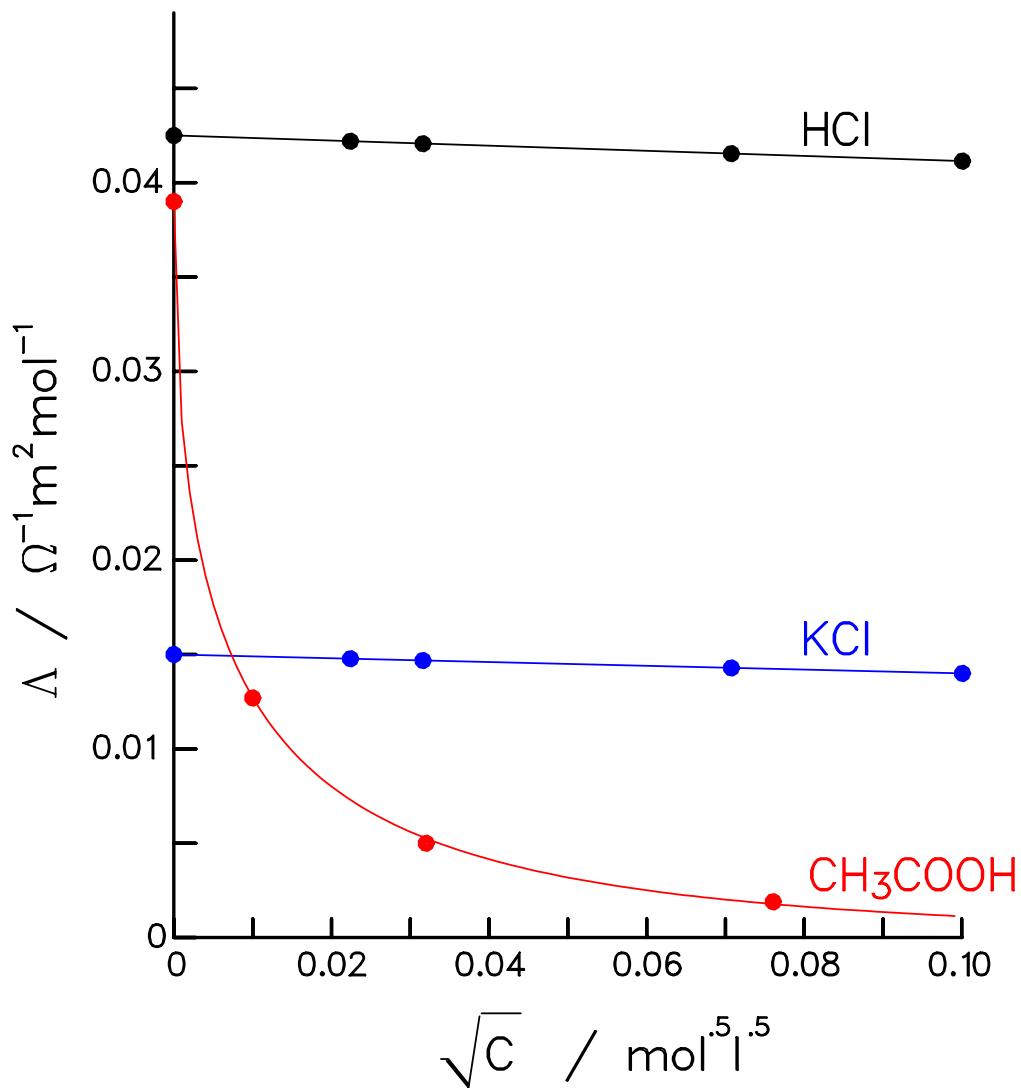
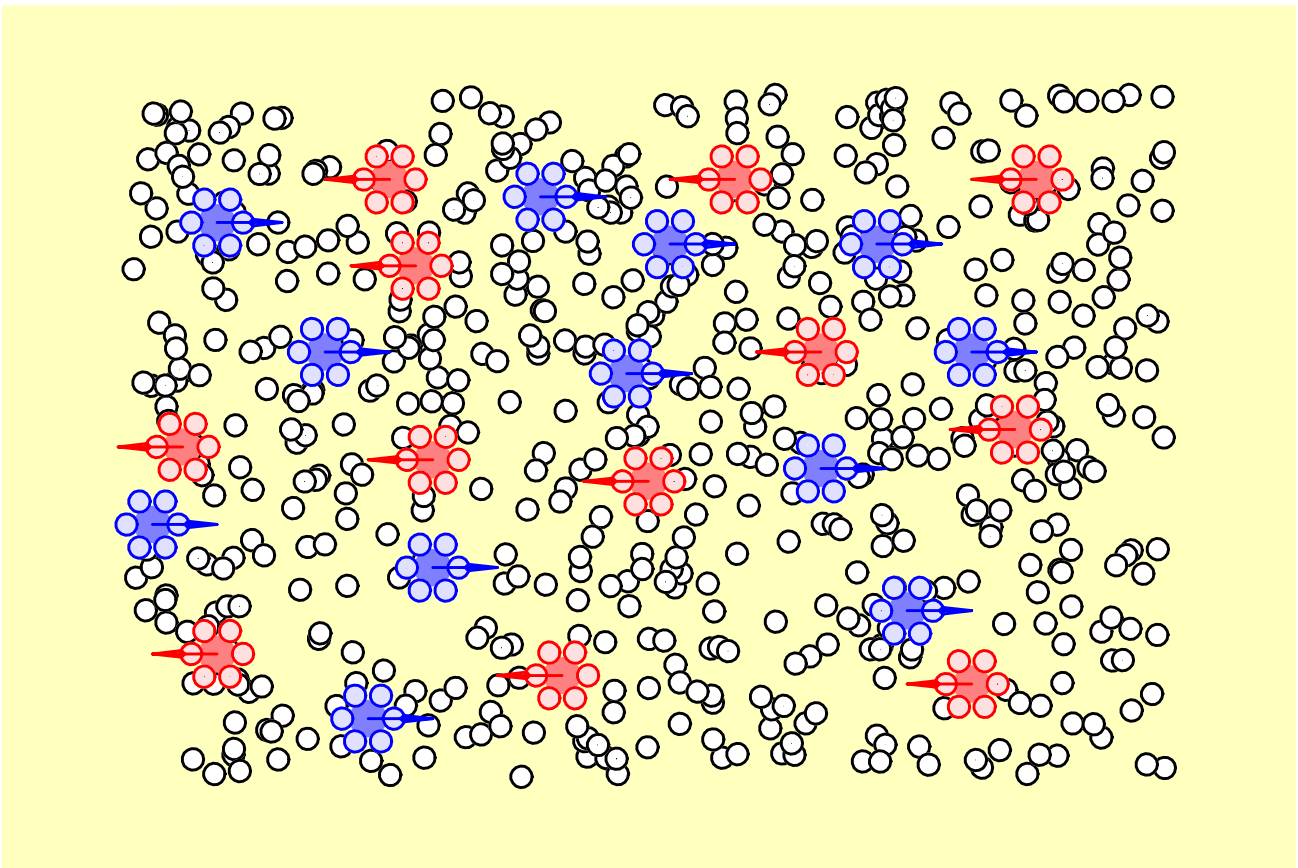


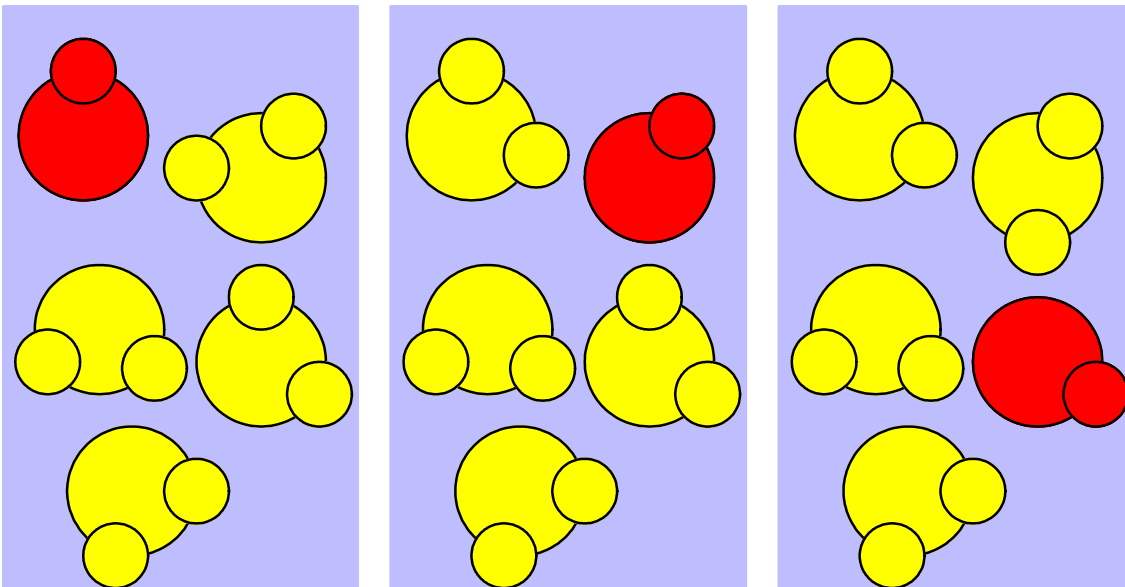
Abbildung 9 : Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeiten verschiedener Substanzen von der Konzentration.

In **Abbildung 9** sind die spezifischen Leitfähigkeiten von Kaliumchlorid, Chlorwasserstoff und von Essigsäure gegen \sqrt{C} aufgetragen. Diese Auftragung wurde gewählt, weil nach Kohlrausch (experimentell) und nach der Debye-Hückel-Onsager-Theorie die Leitfähigkeit von der Wurzel der Ionen-Konzentration abhängt. Dies kann man qualitativ einsehen, wenn man berücksichtigt, daß der elektrische Strom durch zwei Ladungsträger bewirkt wird. Die positiven und negativen Ionen wandern in entgegengesetzte Richtungen und behindern sich damit gegenseitig. Je größer die Ionen-Konzentration ist, umso größer ist diese Behinderung. Dadurch wird dann die eigentlich gegebene direkte Proportionalität zur Konzentration abgeschwächt (**Abbildung 10**).



Es muß jetzt noch geklärt werden, warum die Leitfähigkeiten der drei aufgeführten Elektrolyte so unterschiedlich sind. Da die Ionen aufgrund des hohen Dipolmoments des Wassermoleküls immer von einer Hydrathülle umgeben sind, sind sie in erster Näherung alle gleich groß und sollten annähernd gleiche spezifische Leitfähigkeiten besitzen. In der Tat zeigen die Messungen, daß die meisten Salze auch diese Forderung erfüllen. Die Protonen und OH^- -Ionen besitzen aber eine etwa zehnfach größere Leitfähigkeit. In **Abbildung 11** wird gezeigt, wie die hohe Leitfähigkeit von Protonen und Hydroxyl-Ionen zu erklären ist. Da diese Ionen Bestandteile des Lösungsmittels sind, brauchen sie sich gar nicht zu bewegen, durch ein ‚Umklappen‘ der Bindungen ergibt sich eine scheinbare Bewegung der Ladungen, ohne daß sich Masse oder Ladung real verschiebt. Dies ist auch der Grund, weshalb bei der Mischung von Säuren und Laugen nur Wasser und kein Salz entsteht. Durch die Hydrathülle werden die Kationen und Anionen daran gehindert zu rekombinieren.

Während die Salze der starken Säuren in Wasser vollständig dissoziieren, liegen die schwachen Säuren, wie die Essigsäure, und ihre Salze nahezu undissoziiert vor. Bezogen auf die Einwaage an Säure oder Salz ist also die Leitfähigkeit erniedrigt, obwohl die Be-



weglichkeit der Ladungsträger nicht geringer als bei den Ionen starker Elektrolyte ist.

Wegen des Oswald'schen Verdünnungsgesetzes

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_s}{[HAc]}}$$

ist der Dissoziationsgrad α umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Einwaage. Dadurch erklärt sich der hyperbelförmige Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit. Bei höheren Konzentrationen liegen weniger Ionen vor als bei geringeren Konzentrationen.

7.2 Die Elektromotorische Kraft

Für eine chemische Reaktion gilt die Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta G = 0$$

In einem elektrochemischen System muß auch die äußere Verbindung der Elektroden mit in das System einbezogen werden. Wird hier elektrische Arbeit ΔE_{el} geleistet, so gilt im Gleichgewicht

$$\Delta G_{chem} + w_{el} = 0$$

Die pro Formelumsatz geleistete elektrische Arbeit ist

$$w_{el} = U \cdot I \cdot t = n \cdot N_A \cdot q^- \cdot \Delta E$$

mit

$$I \cdot t = n \cdot N_A \cdot q^-$$

wo q^- die Elementarladung und $U = \Delta E$ eine Potentialdifferenz (= Spannung) ist. Diese Zellspannung wird auch EMK (Elektro-Motorische Kraft) genannt, obwohl sie *keine* Kraft ist.

Setzt man die elektrische Arbeit in die Gleichgewichtsbedingung ein, so erhält man mit

$$\Delta G_{chem} = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

wo F die Faraday-Konstante ($= N_A \cdot q^-$) ist, sofort den gewünschten Zusammenhang zwischen der Meßgröße ΔE des äußeren Stromkreises und der thermodynamischen Größe ΔG_{chem} des Elektrolyten.

Und damit gilt auch für die Entropie :

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = n \cdot F \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_p$$

Man kann also leicht über die Messung der Temperaturabhängigkeit der Zellspannung die Entropie des Systems bestimmen.

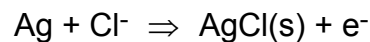
Untersucht man jetzt eine elektrochemische Zelle, wie z. B.



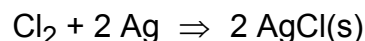
so lassen sich die Elektroden-Prozesse



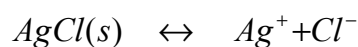
und



zu



zusammenfassen. Im Elektrolyten steht AgCl jedoch mit seinen Ionen im Gleichgewicht



Für diesen Prozeß gilt :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p$$

Wegen $K_p = \frac{P_{Ag^+} \cdot P_{Cl^-}}{P_{AgCl}}$ und $p_i = \frac{n}{V} RT = C_i \cdot RT$

folgt : $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_c = \Delta G^0 + RT \ln \{ [Ag^+] [Cl^-] \}$

wobei $[Ag^+][Cl^-]$ das Ionenprodukt von AgCl ist.

In dieser Ableitung ist mehrfach geschlampt worden, denn sonst könnte als Argument des Logarithmus nicht ein Produkt von Konzentrationen stehen. In K_p müßte durch p_0 und in K_c durch C_0 dividiert werden (nur dann fällt auch der Faktor $R \cdot T$ heraus). Für den Feststoff AgCl ist

$$[AgCl]_x \approx [AgCl]_0$$

so daß hier der Quotient gleich 1 und daher weggelassen wird.

7.3 Elektrochemische Bestimmung thermodynamischer Größen

Die Messung thermodynamischer Größen ist meist sehr aufwendig und in einfachen Versuchen kaum darstellbar. Eine Ausnahme bilden die elektrochemischen Vorgänge, da hier die zu messenden Größen leicht zugänglich und registrierbar sind. An dieser Stelle soll nur auf die Gleichgewichts-Elektrochemie eingegangen werden.

Anhand verschiedener Beispiele wird gezeigt werden, wie durch die Messung der EMK (Potentialdifferenz) thermodynamische Größen leicht meßbar gemacht werden können.

1. Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten

Die Kräfte zwischen neutralen Teilchen klingen etwa mit einem $1/r^6$ -Gesetz mit der Entfernung der Teilchen voneinander ab. Geladenen Teilchen dagegen folgen den Coulomb-Gesetz mit $1/r$. Daher ist einzusehen, daß schon bei relativ großen Verdünnungen von Ionen ein starkes Abweichen vom idealen Verhalten zu beobachten ist. Gleich große Verdünnungen von neutralen Partikeln folgen dann immer noch den Gesetzen idealer Mischungen.

Für einen 1-1-Elektrolyten (z.B. $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$) gilt

$$\Delta G = -nF \cdot \Delta E$$

mit

$$F = N_A \cdot q^-$$

und

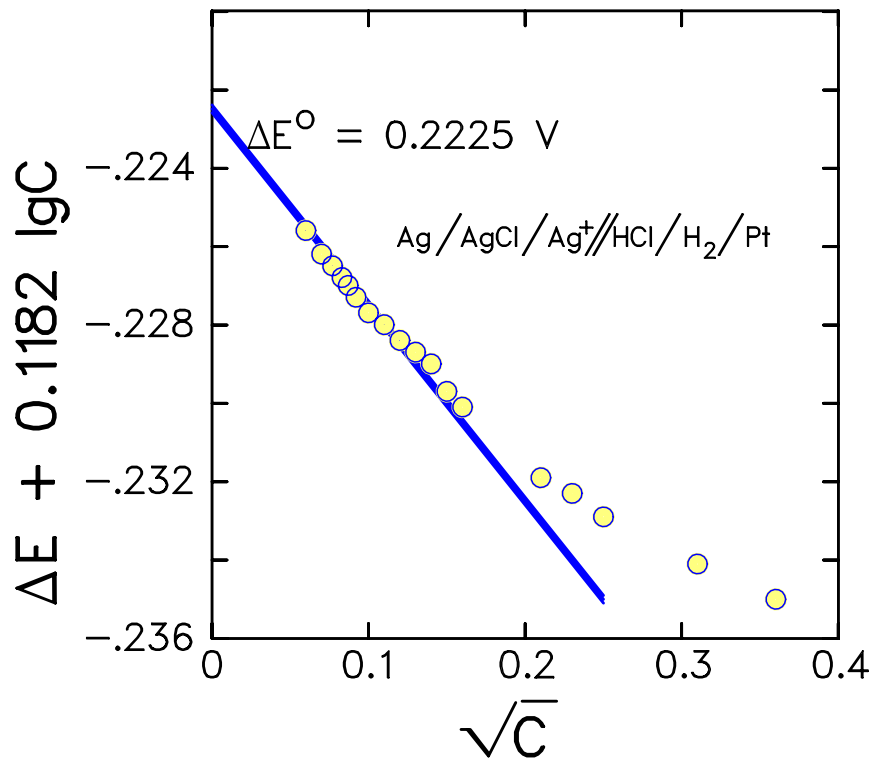
$$\Delta G = \Delta G^0 + nRT \ln K$$

Hierbei ist

$$K = \frac{a^+ \cdot a^-}{a(\text{neutral})}$$

Die Aktivität a der neutralen Substanz darf gleich 1 gesetzt werden, da Wechselwirkungen hier noch keine Rolle spielen. Es gilt also :

$$K = a^+ \cdot a^- = C^+ \cdot C^- \cdot \gamma_{\pm}^2$$



Nach der Debye-Hückel-Onsager-Theorie ist der Logarithmus des mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm} = (\gamma^{+} \cdot \gamma^{-})^{0.5}$ proportional der Wurzel aus der Konzentration

$$\ln \gamma_{\pm} \sim C^{0.5}$$

Für die EMK des 1-1-Elektrolyten gilt damit

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_0 - (RT/F) \ln K \\ &= \Delta E_0 - (RT/F) \ln C^2 - (RT/F) \ln \gamma_{\pm}^2 \end{aligned}$$

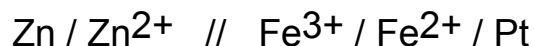
Bringt man die meßbaren Größen nach links, ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta E + (2RT/F) \ln C &= \Delta E_0 - (2RT/F) \ln \gamma_{\pm} \\ &\approx \Delta E_0 - (2RT/F) \cdot A \cdot C^{0.5} \end{aligned}$$

Aus der Geraden der Auftragung von $\Delta E + (2RT/F) \ln C$ gegen $C^{0.5}$ (**Abbildung 12**) läßt sich somit das Standardpotential ΔE_0 (unter idealen Bedingungen) und der mittlere Aktivitätskoeffizient bestimmen. [^]

2. Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Es sei die folgende Zelle gegeben :

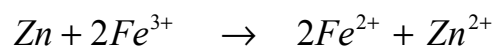


Die Elektrodenreaktionen sind dann



mit $\Delta E_1^0 = -0.763 \text{ V}$ $\Delta E_2^0 = +0.771 \text{ V}$

Die Bruttoreaktion lautet



mit $\Delta E_R^0 = \Delta E_2^0 - \Delta E_1^0 = +1.53 \text{ V}$

Für die Gleichgewichtskonstante gilt aber

$$\ln K = \frac{nF}{RT} \cdot \Delta E_R^0$$

also $K = 8 \cdot 10^{25}$. Bei Standardbedingungen liegt somit das Gleichgewicht rechts, d.h. Fe^{3+} wird durch Zink reduziert.

3. Bestimmung des Löslichkeitsproduktes

Es soll die Löslichkeit von AgBr bestimmt werden. Dazu wird folgende Zelle betrachtet



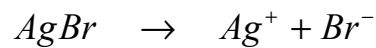
mit den Elektrodenreaktionen



Die Standard-EMK sind für diese Halbzellen :

$$\Delta E_1^0 = -0.7991\text{V} \qquad \text{und} \qquad \Delta E_2^0 = -0.0713\text{V}$$

Für die Bruttoreaktion gilt also :



mit
$$\Delta E_R^0 = \Delta E_2^0 - \Delta E_1^0 = -0.7278\text{V}$$

Das Löslichkeitsprodukt entspricht der Gleichgewichtskonstanten :

$$K = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Br}^-) = \exp\left(\frac{nF \Delta E_R^0}{RT}\right) = 4.8 \cdot 10^{-13}$$

AgBr ist also ein schwerlösliches Salz.

4. Bestimmung von Zustandsfunktionen

Die folgenden Werte gelten für die Zelle



mit
$$\Delta E_R^0 = 0.2225 \text{ V}$$

und
$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_p = -6.45 \cdot 10^{-4} \text{ V/K}$$

Die freie Enthalpie lässt sich direkt aus der EMK der Zelle bestimmen :

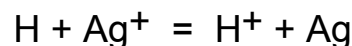
$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -1 \cdot 9.65 \cdot 10^4 \cdot 0.225$$

$$\Delta G^0 = -21.4 \text{ kJ} \quad \text{pro Formelumsatz}$$

Die Entropie ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit von ΔG^0 und damit aus dem Temperaturgradienten der EMK :

$$\Delta S^0 = -\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_p = nF \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right)_p = -62.2 \text{ V/K}$$

Da ΔS^0 negativ ist, verläuft die Reaktion nach links



Hat man zwei Zustandsfunktionen und die Molzahl, lassen sich alle anderen berechnen, also z.B. auch die Enthalpie ΔH :

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 + \Delta TS^0 = -21.4 - 18.5 = -39.9 \text{ kJ}$$

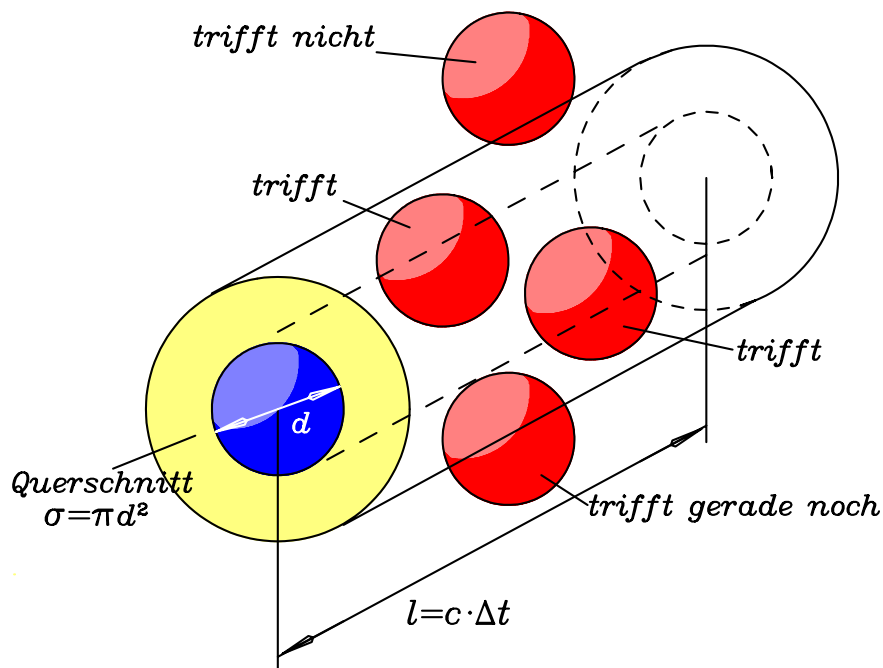
8. Kinetik

Die Kinetik beschäftigt sich mit der Beobachtung von zeitlich veränderlichen makroskopischen Größen, wie z.B. der Konzentration. Sie führt diese Veränderungen auf molekulare Eigenschaften der untersuchten Materie zurück. Während die Thermodynamik Gleichgewichte beschreibt, befaßt sich die Kinetik mit der Beschreibung von Relaxationsvorgängen, d.h. mit der Einstellung des Gleichgewichts.

8.1 Die Stoßzahl

Eine chemische Reaktion kann nur dann zwischen zwei Reaktanden stattfinden, wenn diese sich so nahe gekommen sind, daß sie aufeinander Kräfte ausüben. Diese Situation wird als ‚Stoß‘ bezeichnet.

Die Anzahl der Stöße kann mit Hilfe der physikalischen Gesetze berechnet werden. Allerdings führt nicht jeder Stoß auch zu einer chemischen Reaktion, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird. An dieser Stelle soll die Gesamtzahl der Stöße bestimmt werden. Dabei beschränken wir uns zunächst auf ein Einkomponentensystem.



In **Abbildung 13** ist skizziert, wie die Anzahl der Stöße berechnet werden kann. Das Koordinatensystem wird in ein Molekül gelegt. Dann stoßen in einem Zeitraum Δt alle Moleküle mit diesem einen Molekül zusammen, die auf es zufliegen und sich in einen Zylinder befinden, der die Länge $l = u \cdot \Delta t$ und den Querschnitt $\sigma = \pi \cdot d^2$ besitzt. u ist dabei die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle und d ihr Durchmesser. Die Konzentration sei $C = N/V$. Damit befinden sich dann

$$N_s = C \cdot l \cdot \sigma = C \cdot \bar{u} \cdot \Delta t \cdot \sigma$$

im Zylinder. Die Stoßzahl z , das ist die Anzahl der Stöße pro Zeiteinheit (1 sec) auf ein Molekül beträgt damit :

$$z = \sqrt{2} \sigma \bar{u} C$$

Der Faktor $\sqrt{2}$ ergibt sich, wenn man (genauer) in Polarkoordinaten rechnet. Da die Anzahl der Moleküle im Einheitsvolumen gleich C ist, ist die Gesamtzahl der Stöße gleich

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} z C = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \bar{u} C^2$$

Der Faktor $\frac{1}{2}$ muß eingefügt werden, da sonst jeder Stoß doppelt gezählt würde.

Analog ergibt sich für den Stoß zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen A und B

$$Z_{AB} = \sqrt{2} \sigma_{AB} \cdot c \cdot C_A C_B$$

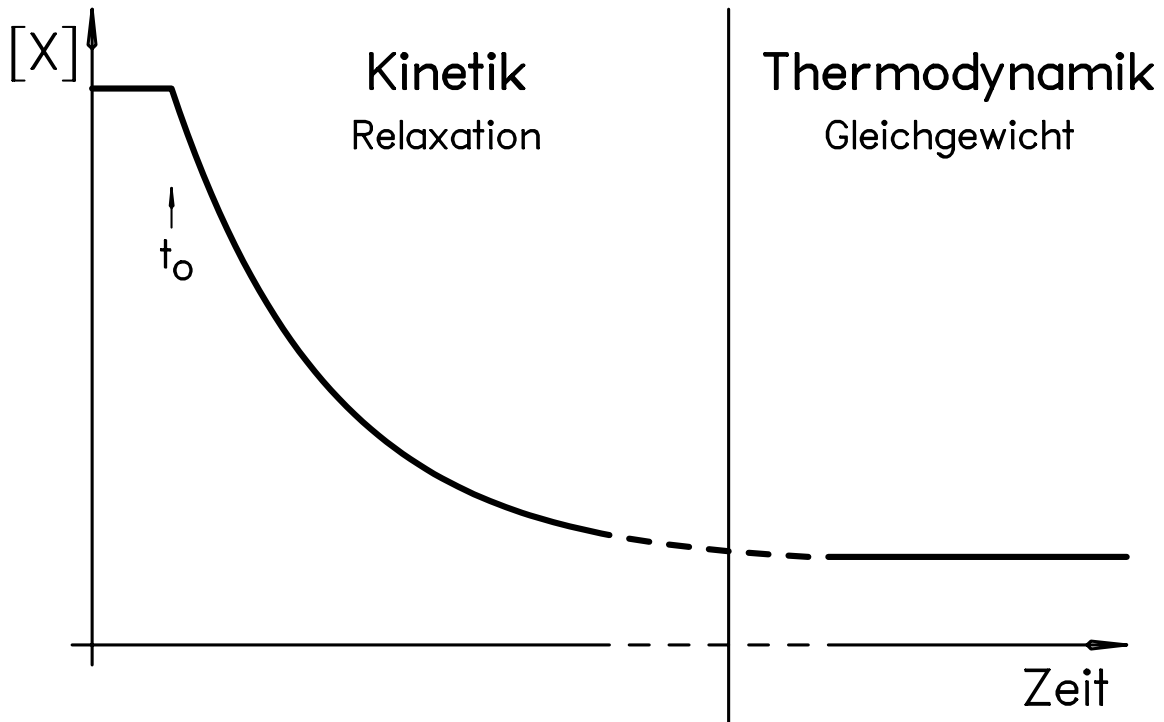
Der Stoßquerschnitt σ_{AB} ist jetzt gleich

$$\sigma_{AB} = \pi \frac{1}{4} (d_A + d_B)^2$$

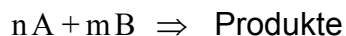
da die Moleküle unterschiedliche Durchmesser besitzen.

8.2 Die Reaktionsgeschwindigkeit

Wie bereits gesagt, beschäftigt sich die Kinetik mit der Einstellung des Gleichgewichts, nachdem dieses z.B. durch das Zusammenbringen zweier Reaktanden gestört wurde. Um die Einstellung quantitativ fassen zu können, wird die Reaktionsgeschwindigkeit definiert. Sie ist die Änderung einer Konzentration mit der Zeit und damit abhängig von dem untersuchten Stoff :



Für die Reaktionen



gilt dann

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k n [A]^n [B]^m$$

Der Term $[A]^n [B]^m$ ergibt sich aus der Kombinatorik. Er gibt einfach an, wie oft A mit B zusammenstößt. k ist der Proportionalitätsfaktor und das Vorzeichen gibt die Richtung der Reaktion an. Die stöchiometrischen Größen n und m gehen als Faktoren ebenfalls in die Reaktionsgeschwindigkeit ein. k ist somit eine vom betrachteten Stoff unabhängige Reaktionskonstante, die ausreicht, die Reaktion zu beschreiben. (Selbstverständlich neben der chemischen Formulierung.)

8.3 Die Geschwindigkeitskonstante

Im ersten Abschnitt war die Stoßzahl eingeführt worden. Diese Größe, die angibt, wieviele Stöße zwischen zwei Molekülen A und B pro Volumen und Zeiteinheit stattfinden, ist dimensionsgleich mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist daher naheliegend, die beiden Größen in einen Zusammenhang miteinander zu bringen, denn der Relaxationsvorgang kann nur über Stöße der Partikel miteinander erfolgen.

Vergleicht man die Gesamtzahl der Stöße mit der Reaktionsgeschwindigkeit, so findet man, daß beide von der Konzentration der Edukte abhängen, und damit gilt für die Reaktionskonstante

$$k = \sqrt{2} \cdot \sigma_{AB} \cdot \bar{u} \equiv k_{\text{gaskinetisch}}$$

Da nicht jeder Stoß zu einer Reaktion führt, gilt hier nur eine Proportionalität, deren Konstante α immer kleiner als 1 ist, wenn elektrisch neutrale Teilchen betrachtet werden.

$$k_{\text{Reaktion}} = \alpha \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_{AB} \cdot \bar{u}$$

Hängt die Reaktionswahrscheinlichkeit von der Energie der Partikel ab, so ergibt, daß nur Teilchen mit einer Energie größer als ε_0 reagieren.

$$k \sim \int_{\varepsilon_0}^{\infty} f(u) du \sim e^{-\varepsilon_0/kT}$$

Statt ε_0/k wird in der Arrhenius-Gleichung E_A/R geschrieben :

$$k = \alpha \cdot k_{\text{gaskin}} \cdot e^{-E_A/RT} = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}$$

Der präexponentielle Faktor k_0 ist also nur kleiner oder höchstens gleich der gaskinetischen Reaktionskonstanten k_{gaskin} . Die molare Entsprechung E_A zum Energieschwellwert ε_0 wird als Aktivierungsenergie bezeichnet.

Aus der logarithmischen Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen die inverse Temperatur bestimmt man die beiden Parameter der Arrhenius-Gleichung, den präexponentiellen Faktor und die Aktivierungsenergie (Arrhenius-Auftragung), wie dies in **Abbildung 14** gezeigt ist.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

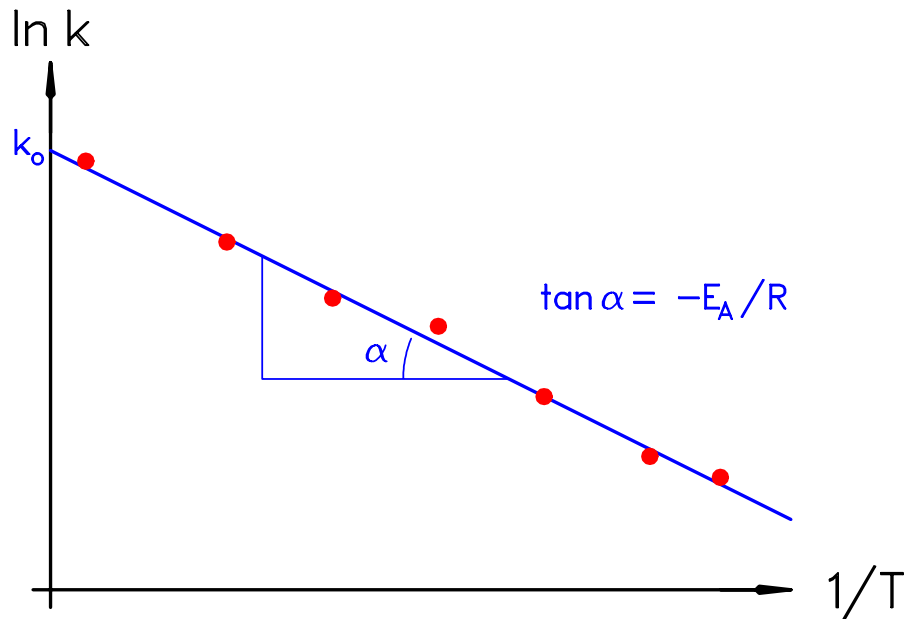


Abbildung 14 : Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie

8.4 Reaktionssysteme

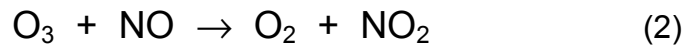
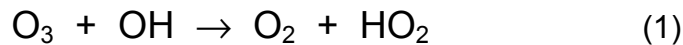
Wir haben chemische Reaktionen auf physikalische Stöße zwischen zwei Molekülen A und B zurückgeführt und bezeichnen einen solchen reaktiven Stoß als Elementarreaktion. Die stöchiometrischen Reaktionsgleichungen der Thermodynamik lassen sich auf eine Anzahl solcher bimolekularen Elementarreaktionen zurückführen, denn aus Wahrscheinlichkeitsgründen finden Stöße zwischen mehr als zwei Teilchen praktisch nicht statt.

Eine weitere Elementarreaktion, die noch auftreten kann, ist die monomolekulare Reaktion eines angeregten Teilchens, das sich entweder umlagert, um in einen stabilen Zustand zu gelangen (intramolekulare Reaktion), oder aber in Bruchstücke zerfällt.

Eine der Aufgaben der Kinetik ist es, eine chemische Reaktion soweit zu analysieren, daß sie ausschließlich durch Elementarreaktionen beschrieben wird. Dies gelingt bei Gasphasen-Reaktionen, bei Reaktionen in Flüssigkeiten treten bei hohen Konzentrationen der Reaktionspartner oft permanente Wechselwirkungen auf.

Ein solches System aus Elementarreaktionen ist meist nicht mehr geschlossen lösbar. Bei Parallelreaktionen sind die aus den chemischen Reaktionen abgeleiteten Differentialgleichungen aber zu integrieren, wie im folgenden gezeigt wird.

In der natürlichen Atmosphäre wird Ozon sowohl durch Hydroxylradikale als auch durch Stickstoffmonoxid abgebaut. Es laufen also nebeneinander die folgenden Reaktionen ab :



Für die Abbaugeschwindigkeit von Ozon ergibt sich also

$$\frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial t} = -k_1 [\text{OH}][\text{O}_3] - k_2 [\text{NO}][\text{O}_3]$$

In der Atmosphäre können die Konzentrationen von OH und NO in erster Näherung als konstant angesehen werden. Damit können sie in die Reaktionskonstanten k'_1 und k'_2 hinein genommen werden.

$$\frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial t} = -k'_1 [\text{O}_3] - k'_2 [\text{O}_3] = -(k'_1 + k'_2)[\text{O}_3]$$

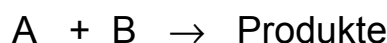
Die Lösung dieser Differentialgleichung ist die Exponentialfunktion

$$[\text{O}_3]_t = [\text{O}_3]_{t=0} \cdot e^{-(k'_1 + k'_2) \cdot t}$$

8.5 Die Reaktionsordnung

Neben der Angabe der Molekularität, das heißt, der Anzahl der an einer Reaktion beteiligten Moleküle, wird häufig die Ordnungszahl der Reaktion angegeben. Die Ordnungszahl ist eine rein experimentelle Zahl, die angibt, mit welcher Potenz sich ändernde Konzentrationen in die Reaktion eingehen. Dazu drei Beispiele :

- 1) Ist bei einer bimolekularen Reaktion ein Reaktionspartner in Überschuß vorhanden, so ändert sich dessen Konzentration praktisch nicht und kann mit in die Konstante hineingenommen werden. Hier liegt dann eine Reaktion pseudo-1. Ordnung vor, da die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration eines Edukts abhängt.



$$\frac{\partial[\text{A}]}{\partial t} = -k[\text{A}][\text{B}] = -k'[\text{A}]$$

2) Im Beispiel 1 hatten wir angenommen, daß $[B] \gg [A]$, also z.B. tausendmal so groß. Ist die Konzentration von A aber fast genau so groß wie $[B]$, z.B.

$$[A]_0 = 0.9 [B]_0$$

so gilt zu Beginn der Reaktion, daß sich beide Konzentrationen ändern, die Reaktionsordnung also gleich 2 ist.

Ist die Reaktion jetzt so weit abgelaufen, daß nur noch sehr wenig des Edukts A übrig ist, so gibt es immer noch relativ viel des Edukts B :

$$[A]_t = 10^{-4} [A]_0 = 9 \times 10^{-3} [B]_0$$

$$[B]_t = 0.1 [B]_0$$

Damit ist aber wieder der Fall aus Beispiel 1 gegeben : Die Reaktionsordnung ist gleich 1, sie hat sich also im Laufe der Reaktionszeit verändert.

3) Bei Bruttoreaktionen tritt häufig eine gebrochene Reaktionsordnung auf, die sich im Verlauf der Reaktion auch ändern kann. Als Beispiel soll hier eine katalytische Reaktion angeführt werden :



$$\frac{d[AK]}{dt} = -k_1[A][K] - k_2[AK] - k_3[AK][B]$$

$$\frac{d[\text{Prod.}]}{dt} = +k_3[AK][B]$$

Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems ist zeitaufwendig und hier nicht von Interesse. Das Ergebnis für das Produkt lautet :

$$[\text{Prod.}] = [A]_0 \left[1 - \frac{k_1 [K] k_3 [B]}{K_2 - K_1} \left\{ \frac{1}{K_1} e^{-K_1 t} - \frac{1}{K_2} e^{-K_2 t} \right\} \right]$$

mit

$$K_{1,2} = \frac{k_1 [K] + k_2 + k_3 [B]}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{k_1 [K] + k_2 + k_3 [B]}{2} \right)^2 + k_2 [K] \cdot k_3 [B]}$$

und für das Edukt :

$$[A] = \frac{k_1 [K] [A]_0}{K_2 - K_1} \cdot \left[\left(\frac{k_3 [B]}{K_1} - 1 \right) e^{-K_1 t} - \left(\frac{k_3 [B]}{K_2} - 1 \right) e^{-K_2 t} \right]$$

Da der Katalysator unverändert bleibt, ändert sich nur die Konzentration von A, und damit ist nach der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von [A] zu fragen.

Ansatz :

$$\frac{d[A]}{dt} = C \cdot [A]^x \quad \text{oder} \quad \ln \frac{d[A]}{dt} = \ln C + x \ln [A]$$

Ohne weitere Ausführung der Rechnung erkennt man sofort, daß die Reaktionsordnung x nicht ganzzahlig sein kann und vom Stand des Reaktionsablaufes abhängen muß.

9. Atom-Modelle

9.1 Die Strahlungsgesetze

Am Ende des 19. Jahrhunderts war man allgemein der Auffassung, alles mechanisch erklären zu können, also auch die Frage: Wieviel Licht kommt aus dem Loch eines schwarzen Kastens? Die Beantwortung dieser Frage führte zu den Strahlungsgesetzen von Stefan-Boltzmann, Wien, Rayleigh-Jeans und Planck. Hierbei mußte Planck annehmen, daß die Energie gequantelt ist, d.h. es wurde ein Tor zur späteren Quantenmechanik geöffnet. Nachfolgend soll dieser Weg skizziert werden. Dabei können hier nur die Gesetze selbst angeführt werden. Die Wege, auf denen die Gesetze gefunden wurden, sind meist recht kompliziert. Allgemein kann gesagt werden, daß sie alle davon ausgehen, daß die Thermodynamik, die damals gerade voll entwickelt war, auf das Licht angewendet wurde. Das Licht wurde dabei entsprechend der Maxwell'schen Theorie der elektromagnetischen Strahlung behandelt.

Das Gesetz von Stefan und Boltzmann besagt :

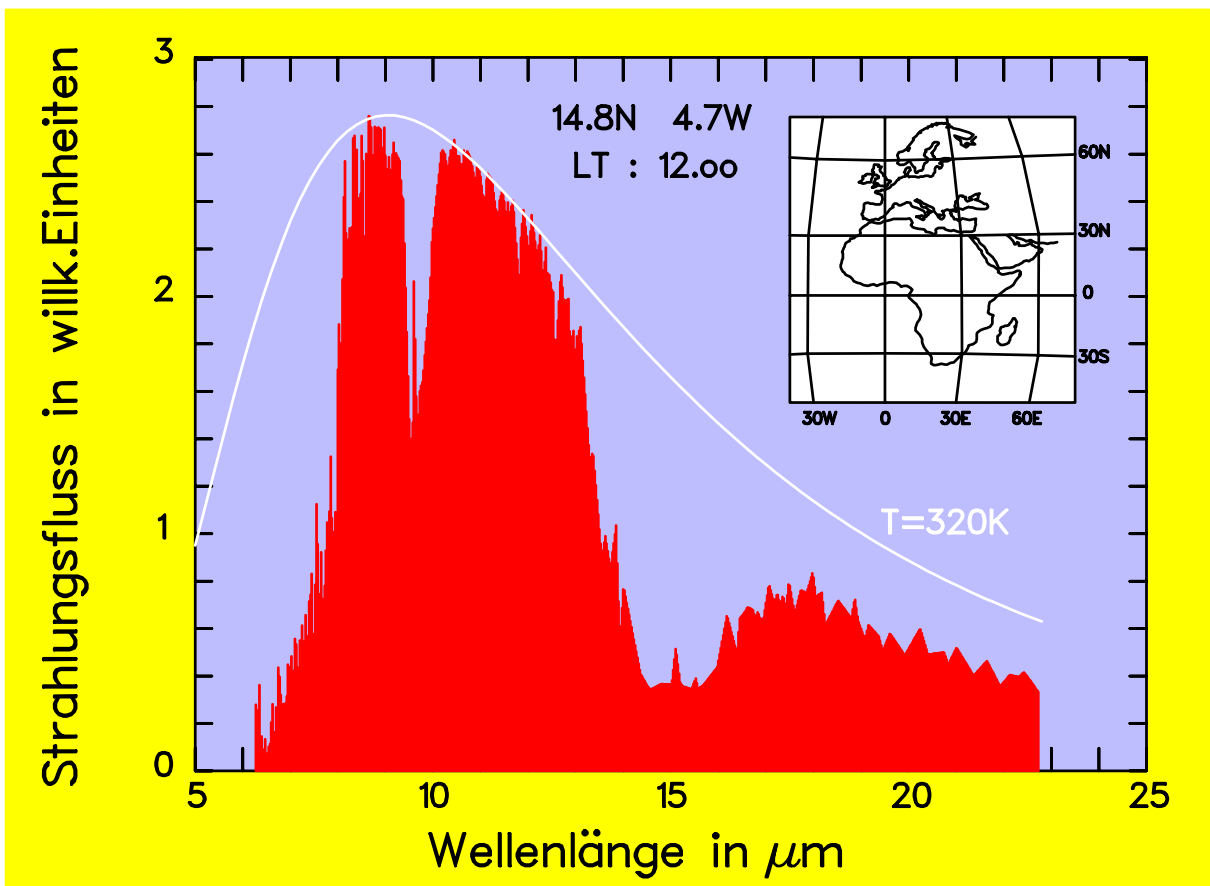
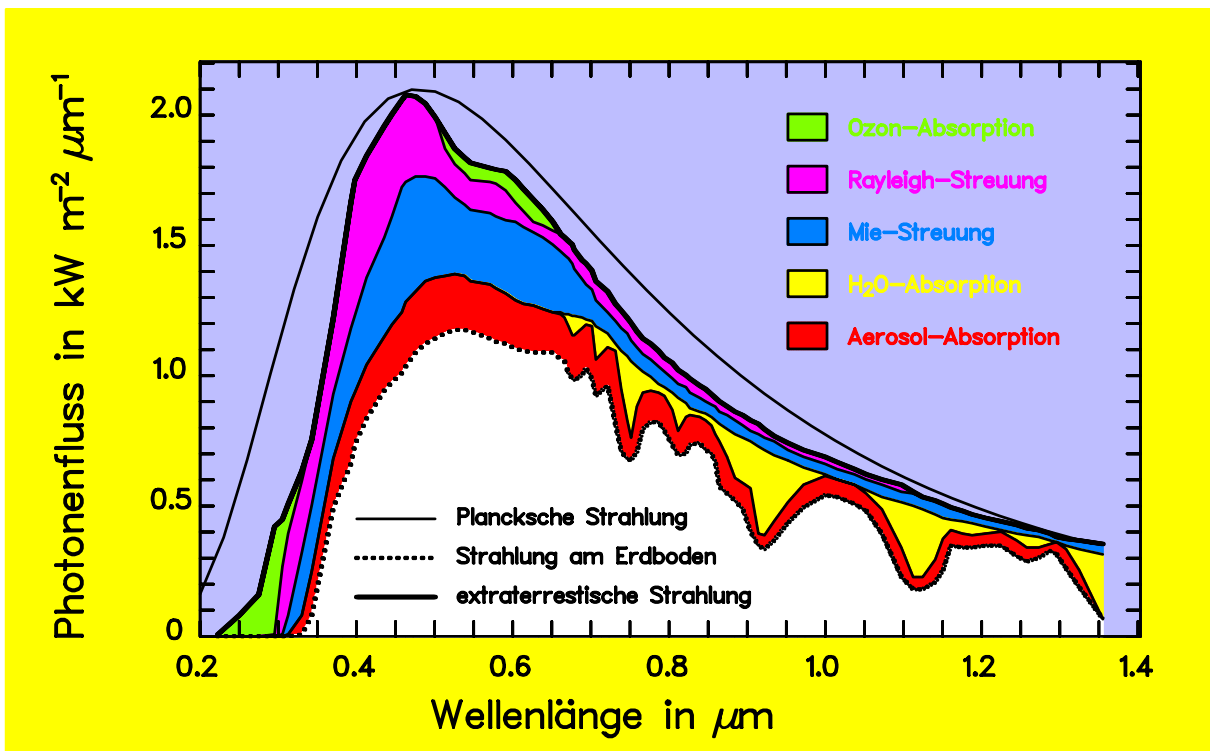
$$L = \frac{c_0 \cdot a}{4\pi} T^4$$

d.h.: Die Strahlungsdichte L eines Schwarzen Körpers ist proportional der vierten Potenz der Temperatur, die im Inneren eines Schwarzen Körpers herrscht. c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit.

Aus einer Analogiebetrachtung, bei der die Strahlung im Inneren eines Hohlraums einem idealen Gas gleichgesetzt wird, erhält Wien kurz vor der Jahrhundertwende sein Verschiebungsgesetz der Strahlungsdichte:

$$L(\lambda, T) = \frac{\beta}{\lambda^5} f_{kt}(\lambda \cdot T)$$

Die Verteilungsdichte ist nur abhängig vom Produkt $\lambda \cdot T$!



Mit diesem Gesetz läßt sich bei Kenntnis der spektralen Abhängigkeit bei einer Temperatur die spektralen Abhängigkeiten bei beliebigen Temperaturen herleiten.

Bekannter ist das Wien'sche Verschiebungsgesetz als Zusammenhang zwischen den Maxima der Strahlungsdichte. Für diese gilt die Beziehung :

$$\lambda_{\max} \cdot T = \text{const} \approx 3000 \mu\text{mK}$$

Die Sonnenstrahlung hat ihr Maximum bei 500 nm = 0.5 μm :

$$\Rightarrow T_{\text{Sonne}} = 6000 \text{ K}$$

Für die Erde gilt bei einer mittleren Temperatur von 300 K, daß das Strahlungsmaximum bei 10 μm liegt. Daß die Sonnenstrahlung ebenso wie die Abstrahlung der Erde den Strahlungsgesetzen folgt, ist in den **Abbildungen 15 und 16** gezeigt.

Für große Werte von $\lambda \cdot T$ zeigen sich Abweichungen vom Wien'schen Verschiebungsgesetz. Hier kann besser das Rayleigh-Jeans-Gesetz

$$L(\lambda, T) = \frac{2 c_0 k}{\lambda^5} \cdot (\lambda \cdot T)$$

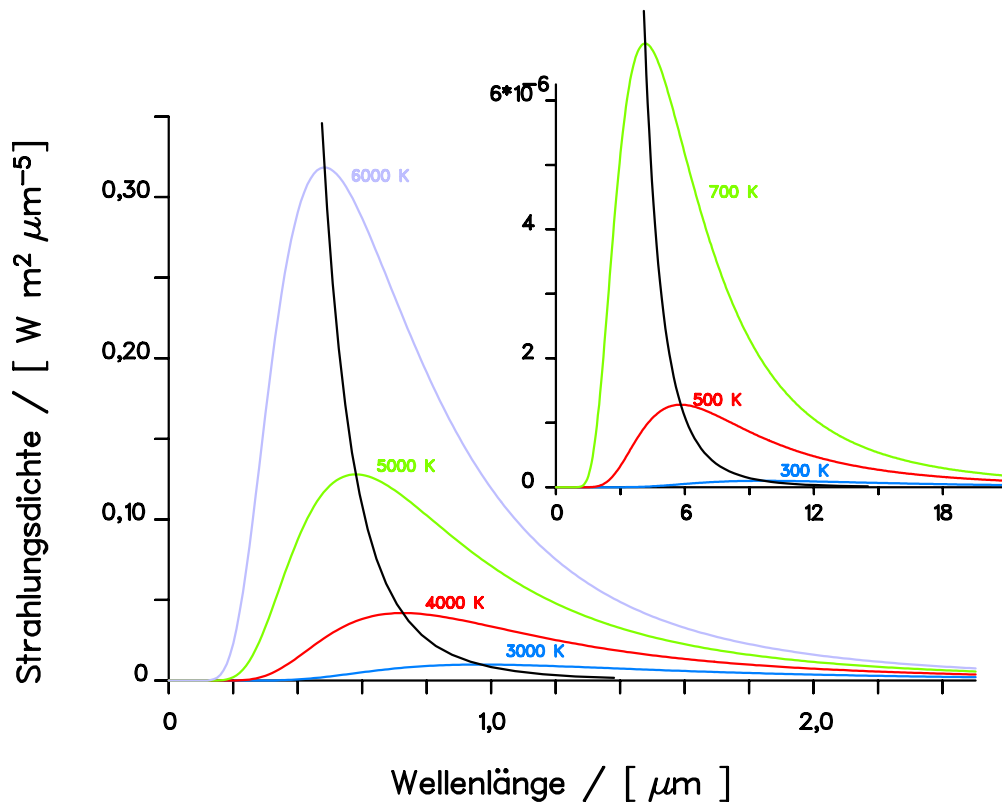
angewendet werden, das seinerseits für kleine Werte von $\lambda \cdot T$ nicht zutrifft.

Im Jahr 1900 legte Planck eine Strahlungsformel vor, die das Wien'sche Verschiebungsgesetz und das Rayleigh-Jeans-Gesetz als Grenzformen enthält:

$$L(\lambda, T) = \frac{2 c_0 \bar{\varepsilon}}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{e^{\bar{\varepsilon}/kT} - 1}$$

Da die Spektren von Atomen Linien aufweisen, mußte Planck annehmen, daß die Energieaufnahme und -abgabe in dem betrachteten Hohlkörper gequantelt ist. Damit ergibt sich dann ein einfacher Zusammenhang zwischen der Energie des Lichts und der Frequenz. Dabei ist h das Planck'sche Wirkungsquantum.

$$\bar{\varepsilon} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c_0}{\lambda} \qquad h = 6.0 \times 10^{-34} \text{ Js}$$



Die **Abbildung 17** zeigt Kurvenscharen des Planck'schen Strahlungsgesetzes für verschiedene Temperaturen. Auffallend ist die Ähnlichkeit der Kurven, die insbesondere im Vergleich der Kurven für 6000 K und 700 K zum Ausdruck kommt. Dies ist eine Folge des Wien'schen Verschiebungsgesetzes, daß nämlich die Kurvenform vom Produkt $\lambda \cdot T$ bestimmt wird.

Albert Einstein hat das Planck'sche Strahlungsgesetz theoretisch abgeleitet, wobei auch er die Quantelung der Energie vorausgesetzt hat.

9.2 Die Rydberg-Formel

Das ‚Werkzeug‘, mit dem man den Aufbau der Materie untersuchen kann, ist die Spektroskopie. Besonders nachdem die Maxwell'sche Elektrodynamik abgeschlossen war, konnten die experimentellen Befunde erklärt- oder auch nicht- werden.

1885 findet Johann Balmer (Schweizer Lehrer) Die Formel für die Frequenzen der sichtbaren Linien des Wasserstoff-Spektrums (**Abbildung 18**) :

$$\nu = 8.2202 \times 10^{14} \left(1 - \frac{4}{n^2} \right) \quad n=3,4,5$$

Diese Formel wird von Johannes Rydberg (Schweizer Astronom) verallgemeinert (1890):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{109678}{Ry} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_2 > n_1$$

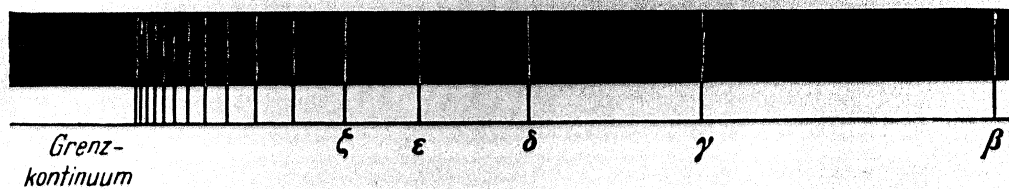


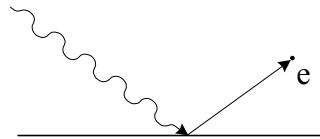
Abb. 44. Aufnahme der BALMER-Serie (ohne H_α) in Emission und Absorption in den Spektren der Fixsterne γ Cassiopeiae und α Cygni. Darunter Zeichnungen der BALMER-Serie des Wasserstoffatoms (nach POHL).

Von der Rydberg-Formel ist es nur noch ein kleiner Schritt zu Einführung des Spektrums als Energiedifferenz. Dieser Schritt wird aber erst 1909 von Ritz im Kombinationsprinzip getan, d.h. nach den Überlegungen von Planck und Einstein.

$$h\nu = h \cdot c \cdot Ry \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{oder} \quad \Delta E = E_1 - E_2$$

9.3 Der Photoelektrische Effekt

1886 entdeckte Heinrich Hertz, daß eine Funkenstrecke zündete, wenn sie UV-Licht ausgesetzt war. W. Hallwachs untersuchte diesen Effekt 1887 systematisch und fand, daß ein Plattenkondensator immer dann schneller entladen wird, wenn er durch UV-Licht bestrahlt wird. Bei sichtbarem Licht trat dieser Effekt nicht auf. Hallwachs schloß daraus, daß das UV-Licht Elektronen aus dem Metall herauslöst.



Man baute daraufhin die damals von vielen Physikern benutzte Gasentladungs-Röhre so um, daß dieser Photoelektrische Effekt unter definierten Bedingungen studiert werden konnte und fand

1. Die Energie des ausgelösten Elektrons ist unabhängig von der Lichtintensität.

Klassisch: Die Intensität des Lichts bestimmt die Amplitude der elektromagnetischen Strahlung. Eine große Auslenkung im Dipol würde dann auch eine höhere kinetische Energie bedeuten, wie dies mechanisch am Pendel zu beobachten ist.

2. Nur Licht mit Wellenlängen kleiner als eine Grenzwellenlänge zeigt den Photoelektrischen Effekt.

Klassisch: Es müßte eine Grenzintensität und nicht eine Grenzwellenlänge geben.

1905 hat Albert Einstein diesen Photoelektrischen Effekt gedeutet (und dafür den Nobelpreis erhalten):

Wenn nach Planck der Schwarze Körper nur in Quanten von $\Delta\varepsilon = h\nu$ emittiert und absorbiert, dann ist auch das Licht selbst gequantelt.

Einstein nahm dabei bereits das Ritz'schen Kombinationsprinzip vorweg, indem er ansetzt, daß die Energiedifferenz gleich $h\nu$ ist. Dieses Quant $h\nu$ ist dann die Energie eines „Photons“:

$$\mathcal{E}_{\text{Photon}} = h\nu$$

und demnach gilt für die kinetische Energie der ausgetretenen Elektronen:

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \phi$$

ϕ ist dabei die Austrittsarbeit, d.h. die Energie, die benötigt wird, um die Elektronen aus dem Metallverbund herauszulösen. ϕ ist nur vom Metall und nicht von der Frequenz des Lichts abhängig.

9.4 Der Compton-Effekt

Seit ~1890 werden mit der von Philipp Lennard konstruierten Gasentladungsröhre Kanalstrahlen von vielen Physikern untersucht. W. C. Röntgen beobachtete dabei 1898, daß Elektronen beim Aufprall auf Metall ein kontinuierliches Spektrum sehr kurzwelliger Strahlung ($0.1 - 1\text{\AA}$) erzeugen. Er deutete dies richtig als ein Abbremsen der Elektronen durch das Ionengitter des Metalls.

Dieses „weiße“ Röntgenlicht besitzt keine Linien und verhält sich so, wie es die klassischen Maxwell'schen Gesetze voraussagen. Auf dem Bremsspektrum gab es jedoch auch einzelne Linien, die zuerst nicht erklärt werden konnten.

Mit solchen Linien des Molybdens hat A. H. Compton 1922 Graphit bestrahlt und das Streulicht untersucht. Dabei fand er eine Wellenlängenverschiebung des Streulichts, die vom Beobachtungswinkel abhängt. Diese Abhängigkeit ist mit der Maxwell-Theorie der elektromagnetischen Strahlung unvereinbar. Nimmt man jedoch an, daß hier zwei klassische Teilchen aufeinander treffen, so ergibt sich die Streuwinkelabhängigkeit zwanglos aus den Energie- und Impulserhaltungssätzen.

9.5 Atom-Modelle

Aus den Wechselwirkungen der Materie mit Licht, aber auch mit den Kanalstrahlen (Elektronen) konnten Erkenntnisse über den Aufbau von Atomen gewonnen werden. Diese Erkenntnisse wurden in Modellen zusammengefaßt, die sich damit zwangsläufig mit voran schreitendem Wissen veränderten.

Um 1895 hatte J.J. Thompson am Cavendish-Laboratorium in Cambridge ein Atommodell entwickelt, das als „Plumpudding“-Modell bezeichnet wird :

In der verteilten Masse des Atoms befinden sich unlokalisierte Elektronen wie die Rosinen in einem Plumpudding aus positiv geladener Materie.

Diese Vorstellung des verteilten Masse mußte aufgegeben werden, als E. Rutherford beim Experimentieren mit Kanalstrahlen entdeckte, daß die Atome einen positiv geladenen Kern haben müßten und sonst ‚masselos‘ sind.

Nils Bohr, der bei einem Besuch in England mit diesen Tatsachen bekannt wurde, faßte die experimentellen Ergebnisse:

- | | |
|--|--------------------|
| 1) Atome bestehen aus Elektronen und Kernen, | (Rutherford) |
| 2) die Lichtenergie ist gequantelt, | (Planck, Einstein) |
| 3) die Linienspektren entsprechen Termübergängen | (Rydberg, Ritz) |

zusammen und stellte 1913 folgende Hypothesen auf:

- 1) Es gibt „stationäre Zustände“ der Elektronen im Atom. Diese werden als in sich geschlossene Bahnen vorgestellt.
- 2) Entgegen der Maxwell-Theorie strahlen die umlaufenden Elektronen keine Energie ab.
- 3) Durch Wechselwirkung mit Licht (Emission oder Absorption) können die stationären Zustände (Bahnen) geändert werden.
- 4) Auf den stationären Bahnen ist der Drehimpuls gequantelt.

Obwohl dieses Modell unbefriedigend ist, da es im Widerspruch zur Maxwell'schen Elektrodynamik steht, hat es sich doch als ein einfaches und praktikables Modell bis heute erhalten. Insbesondere die Anordnung der Elemente im Periodensystem kann dadurch erklärt werden.

Es ist aber deutlich anzumerken, daß das Bohr'sche Atommodell falsch ist, da es noch nicht auf der Quantentheorie beruht.

9.6 Die Wellennatur der Materie

Um von der Quantelung der Energie zur Quantenmechanik zu gelangen, waren noch mehrere Schritte notwendig. Im Jahre 1924 wagte Louis de Broglie einen entscheidenden Schritt, der die Entwicklung der Quantenmechanik auslösen sollte: Er behauptete, daß auch die Materie Welleneigenschaften besitzt. Damit hatte jedes „Ding“ sowohl Partikelcharakter als auch Welleneigenschaften und je nach der Durchführung eines Experiments antwortete das „Ding“ einmal mit seinen Welleneigenschaften oder mit seinem Partikelcharakter, nie aber mit einer Kombination aus beiden.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Die gewagte Behauptung von de Broglie wurde später experimentell bestätigt durch die Versuche zur Elektronenbeugung am Doppelspalt. Anwendung findet dieser Gedanke heute u. a. in der Materialuntersuchung durch Neutronen.

Das „Werkzeug“ der Spektrometrie erwies sich als die wichtigste Möglichkeit, in das Innere der Materie zu schauen und so den Aufbau der Atome zu verstehen. Allerdings hat dieses Werkzeug den Nachteil (wie alle Werkzeuge), daß es das Beobachtungssystem stört.

Die Definition des Auflösungsvermögens eines Mikroskops nach Ernst Abbe hat Werner Heisenberg verallgemeinert. Ausgehend von der Tatsache, daß zur Beobachtung mindestens ein Photon mit dem Objekt wechselwirken muß sagt er, daß grundsätzlich für die Paare Impuls/Weg bzw. Energie/Zeit die Unschärfe-Relation gilt:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h$$

$$\Delta \varepsilon \cdot \Delta t \geq h$$

Da nach de Broglie auch die Materie Wellencharakter besitzt, gilt die Heisenberg'sche Unschärferelation für jede Art von Wechselwirkungen.

9.7 Die Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger-Gleichung kann nicht abgeleitet werden, sie wurde vielmehr von Erwin Schrödinger 1926 in Analogie zu Arbeiten von W. Hamilton zur klassischen Mechanik als ein Axiom eingeführt, das die damaligen Kenntnisse über die Natur von Teilchen und Wellen in einer handhabbaren Formel zusammenfaßt und rechenbar macht.

Ein Weg zum Verständnis der Schrödinger-Gleichung geht vom Energiesatz der Mechanik aus:

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{p^2}{2m} + V$$

Ersetzt man den Impuls durch den Impulsoperator, so ergibt sich

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\delta^2}{\delta x^2} + V \psi = E \psi$$

Um aus dieser Operatoren-Gleichung eine rechenbare Gleichung zu machen, muß eine beliebige Funktion Ψ eingeführt werden, auf die die Operatoren angewendet werden:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\delta^2}{\delta x^2} \Psi + V \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (**)$$

Es ist hier hervorzuheben, daß bei dieser Ableitung nichts über die Natur von Ψ vorausgesetzt wurde. Tatsächlich hat die Schrödinger-Funktion selbst auch keine physikalische Bedeutung. Erst in Kombination mit anderen Größen ergeben sich sinnvolle (d.h. interpretierbare) Größen. Z.B. ergibt die Multiplikation mit sich selbst (nach den Regeln der komplexen Zahlen) die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens im Raum :

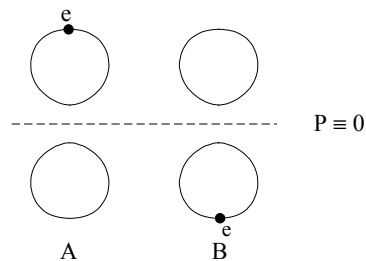
$$P = \Psi \cdot \Psi^*$$

Man kann damit die Schrödinger-Gleichung auch auffassen als eine Gleichung für die Bestimmung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Partikels.

Damit ergibt sich nun das grundsätzlich Neue der Quantenmechanik. Für ein Atommodell heißt dies :

Es wird nicht mehr die Bahn eines Elektrons bestimmt, sondern das zugehörige Orbital als Ort der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Damit ist die Frage: Wie kommt ein Elektron von A nach B



sinnlos, denn hier wird der Orbitalbegriff mit dem Bahnbegriff gemischt.

Mit diesen Bemerkungen soll jetzt das Kapitel über die Atommodelle beendet werden. Wie mit der Schrödinger-Gleichung gearbeitet werden kann, wird Thema der Vorlesung des Hauptstudiums sein.

10. Moleküle und Kristalle

10.1 Die Bindung durch Coulomb-Kräfte

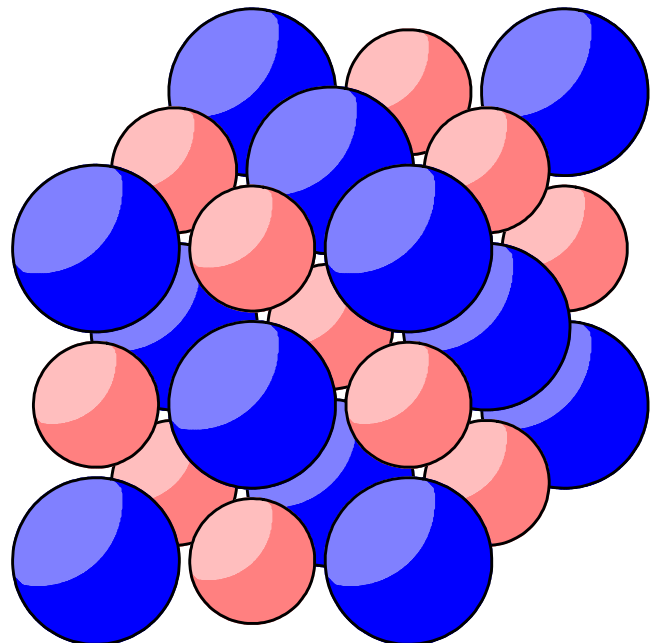
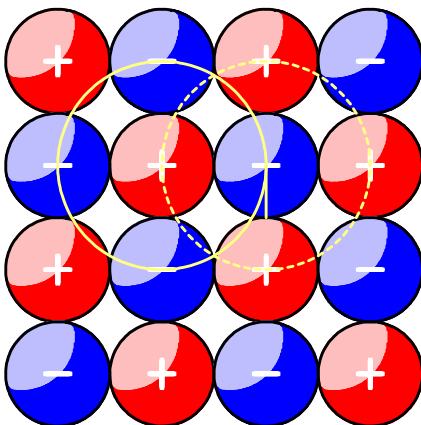
Im Kapitel über die Elektrolyte wurde gezeigt, daß zwischen geladenen Teilchen, den Ionen, eine Kraft wirkt, die Coulomb-Kraft. Sie ist anziehend zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen und abstoßend zwischen gleichnamigen. Ihre Größe war gegeben durch

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

Das zugehörige Potential (Energie = Kraft \times Weg) ist dann

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r_{12}}$$

Das Potential ist dann anziehend, wenn das Produkt der Ladungen negativ ist. Da sonst alle Größen größer als 0 sind, ist ein anziehendes Potential also ebenfalls negativ.

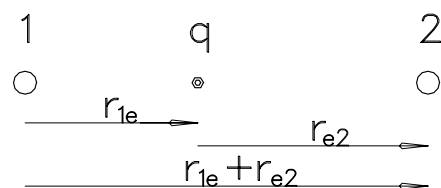


Wir hatten aber auch gesehen, daß in Elektrolyten die Hydrathülle die entgegengesetzt geladenen Ionen an der Rekombination hindert. Wird das Lösungsmittel Wasser entfernt, so können sich die Ionen soweit nähern, daß sich aufgrund der Coulomb-Kraft Bindungen ausbilden.

Da das Coulomb-Potential der Ionen kugelsymmetrisch ist, ist jedes Ionen von einer Schicht entgegengesetzt geladener Ionen umgeben (**Abbildung 19**). Theoretisch könnten sich alle Ionen eines Elektrolyten nach dem Verdampfen zu einem einzigen Festkörper, einem Kristall, zusammenfügen. Da dieser Kristall aus Ionen besteht wird er als Ionen-Kristall bezeichnet, dessen Bindung die elektrostatische Anziehung ist.

Weil Ionen eine abgeschlossene Elektronenschale besitzen, haben sie keine Neigung, sich zu verändern, und behalten auch im Festkörper ihren Ionen-Charakter bei. Dies gilt aber nicht mehr, wenn sich aus den Ionen ein Gas bildet. Im Festkörper bleibt die Kugelsymmetrie der Ladungsdichte (Verteilung der Ladung im Raum) erhalten, da jedes geladene Teilchen ringsum von entgegengesetzten Ladungen umgeben ist. Bei einem einzelnen Gas-Molekül sind die Anziehungskräfte der positiv geladenen Kerne auf die negativen Elektronen jedoch so groß, daß sich die Ladungsdichte soweit verschiebt, daß die äußeren Elektronen nicht mehr einen einzigen Kern zugeordnet werden können. In diesem Fall der gemeinsamen Elektronen spricht man von einer kovalenten Bindung.

Auch die kovalente Bindung beruht auf Coulomb-Kräften, wie im folgenden gezeigt wird. Um die Natur der chemischen Bindungen zu verstehen, soll zuerst das Problem eines Elektrons im Feld zweier geladener Kerne diskutiert werden.



Das System aus zwei positiv geladenen Kernen ist instabil, da sich die Kerne aufgrund der Coulomb-Kräfte abstoßen :

$$F \sim \frac{q_1 \cdot q_2}{r_{12}^2} \text{ bzw. } V \sim \frac{q_1 \cdot q_2}{r_{12}}$$

Bringen wir jetzt ein Elektron hinzu, so wird die potentielle Energie V erweitert zu :

$$V \sim +\frac{q_1 \cdot q_2}{r_{12}} + \frac{q_1 \cdot q_e}{r_{1e}} + \frac{q_e \cdot q_2}{r_{2e}}$$

Wenn die Ladungen alle gleich groß sind (q), so gilt

$$V \sim q^2 \cdot \left(+\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1e}} - \frac{1}{r_{2e}} \right)$$

Da sowohl r_{1e} , als auch r_{2e} kleiner als r_{12} sind, weil sich das Elektron zwischen den Kernen befindet, so gilt :

$$\frac{1}{r_{12}} < \frac{1}{r_{1e}} + \frac{1}{r_{2e}}$$

Das Potential ist also negativ und somit ist das System stabil.

Befindet sich das Bindungselektron nicht auf der Verbindungslinie der beiden Kerne, so ändert sich an der obigen Überlegung nichts. Die Coulomb-Kräfte lassen sich jetzt aufspalten in Komponenten entlang der Kernverbindungsline und solchen senkrecht dazu. Für die zum Kernabstand parallelen Kräfte gilt das oben gesagte, die senkrecht dazu stehenden Kräfte sind wegen der ungleichnamigen Ladungen von Kern und Elektron immer anziehend.

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß diese Betrachtung nur für das H_2^+ -Ion so einfach ist. Sind die Atome größer, so muß mit einer effektiven Kernladung gerechnet werden. Trotzdem bleibt das oben entwickelte Prinzip auch für größere Moleküle aus mehreren Atomen und auch für heteronukleare Moleküle erhalten.

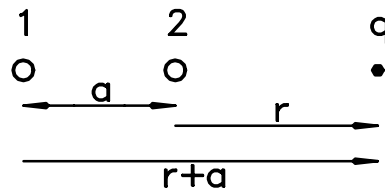
Mit den obigen Überlegungen ist auch eine weitere Bindung zu verstehen, die Wasserstoff-Brücken-Bindung. Eiskristalle werden durch diese Art der Bindung zusammengehalten. Die effektive Ladung der Kerne des Sauerstoff-Atoms ist größer als die des Protons. Daher ist in einer O-H-Bindung die Ladungsdichte zum Sauerstoff hin verschoben. Die Sauerstoff-Atome tragen somit eine (geringe) negative Ladung und das H-Atom eine positive. Befindet sich also ein H-Atom zwischen zwei Sauerstoff-Atomen, können wir die gleiche Überlegung wie oben anstellen, nur die Vorzeichen der Ladungen werden umgekehrt. Im Endeffekt ergibt sich eine Bindungskraft.

10.2 Van der Waals-Bindungen

Wir hatten gesehen, daß sich in manchen Molekülen die Ladungsdichte so verschiebt, daß einem Atom eine positive effektive Ladung zugeordnet werden kann, dem anderen eine negative. Man spricht dann davon, daß die Elektronenaffinität des zweiten Atoms

größer ist als die des ersten. Ein Körper, der nach außen elektroneutral ist, im Inneren aber durch getrennte Ladungen charakterisiert werden kann, wird ein Dipol genannt.

Das Potential eines Dipols auf eine äußere Probeladung kann elektrostatisch erklärt werden :



Auf die Probeladung q wirken die beiden Potentiale der Dipol-Ladungen

$$V \sim \frac{Q_1 \cdot q}{r+a} + \frac{Q_2 \cdot q}{r}$$

Da $Q_1 = -Q_2$ ist, kann das Potential auch geschrieben werden als

$$V \sim Q_1 \cdot q \left(\frac{1}{r+a} - \frac{1}{r} \right)$$

Für den Bruch $1/(r+a)$ wird eine Reihenentwicklung angesetzt, die nach dem zweiten Glied abgebrochen werden kann, da im allgemeinen $a \ll r$ ist.

$$\frac{1}{r+a} = \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{1+a/r} = \frac{1}{r} \cdot \left(1 - \frac{a}{r} \right)$$

Und damit gilt dann für das Potential

$$V \sim Q_1 \cdot q \left(\frac{1}{r} - \frac{a}{r^2} - \frac{1}{r} \right) = -Q_1 \cdot q \cdot \frac{a}{r^2}$$

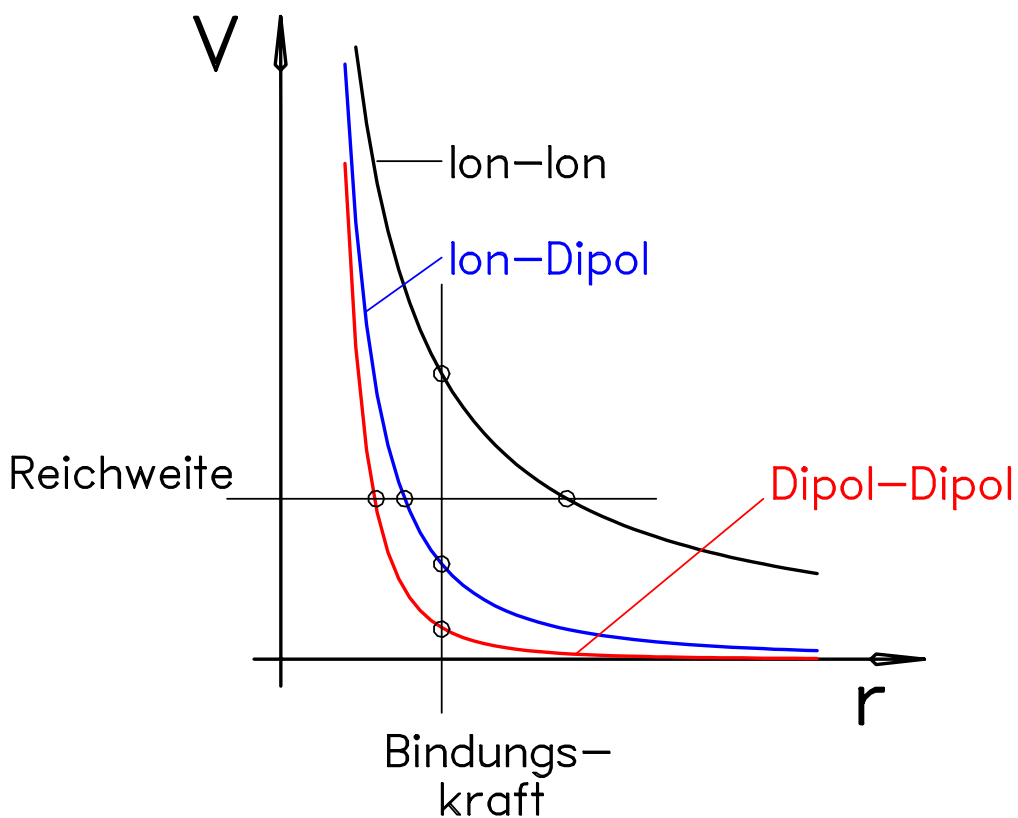
Da sich der Dipol immer so dreht, daß Q_1 und die Probeladung q das gleiche Vorzeichen besitzen, ist das Potential negativ, also anziehend. Das Produkt $Q \cdot a$, also Ladung des Dipols mal seiner Länge wird Dipolmoment genannt.

Auf ähnliche Weise kann auch das Potential zwischen zwei Dipolen bestimmt werden. In der Reihenentwicklung muß dann ein weiteres Glied mitgenommen werden und die ersten

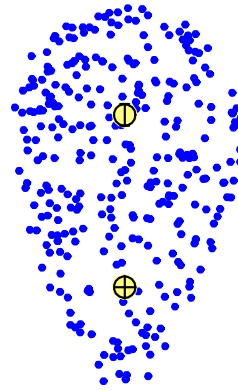
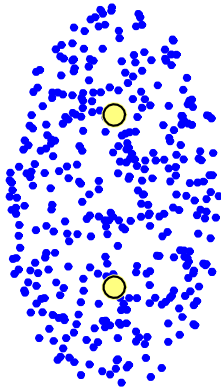
beiden fallen fort. Damit ergibt sich dann die folgende Tabelle für die Abhängigkeit des Potentials vom Abstand der Ladungen :

Ion-Ion Wechselwirkung	$\sim 1/r$
Ion-Dipol Wechselwirkung	$\sim 1/r^2$
Dipol-Dipol Wechselwirkung	$\sim 1/r^3$

Aus dieser Tabelle und der **Abbildung 20** geht hervor, daß die Reichweite des Ion-Ion Potentials am größten ist, und daß die Reichweite der Dipol-Dipol-Wechselwirkung sehr gering ist. Für einen gegebenen Ort kann entsprechend gesagt werden, daß die Ion-Ion Bindung am stärksten ist, während eine Dipol-Dipol Bindung nur schwach sein wird.



Ein homonukleares Molekül besitzt kein permanentes Dipolmoment, da sich keine Ladungsverschiebung ergeben kann. Aber auch diese Moleküle können ein Dipolmoment erhalten, wenn eine äußere Ladung, z.B. ein Ion, dieses induziert. Die Polarisierbarkeit der Moleküle hängt von der Stärke der Wechselwirkungen im Molekül ab und ist eine der Größen, durch die ein Molekül charakterisiert wird. In **Abbildung 21** ist gezeigt, wie eine äußere Ladung die Elektronenwolke des Moleküls beeinflusst und ein Dipolmoment induziert.



10.3 Kristallbindungen

Im folgenden Abschnitt sollen die Kristalle nach ihrem mikroskopischen Aufbau eingeteilt werden. Je nach den Bausteinen des Kristalls kann man dann zwei Gruppen unterscheiden : Kristalle, deren Bausteine eine abgeschlossene Elektronenschale besitzen und solche, die aus Atomen bestehen.

1. Molekül-Kristalle

In der Überschrift steht der Begriff ‚Molekül‘ für alle Kristall-Bausteine, deren Schale abgeschlossen ist. Also gehören dazu auch die Ionen und die Edelgase. Ionen-Kristalle sind in der Regel sehr fest, da die Bindung zwischen den Bausteinen auf der elektrostatischen Anziehung, der Coulomb-Kraft beruht und die Bausteine selbst wegen der abgeschlossenen Elektronenschale keine Neigung zur Veränderung besitzen. Beispiele für Ionen-Kristalle sind Kochsalz (Na^+Cl^-) oder Marmor ($\text{Ca}^{++}\text{CO}_3^{--}$).

Für die eigentlichen Molekül-Kristalle gilt zwar noch, daß sich die einzelnen Bausteine sehr stabil verhalten, die Bindungskraft zwischen ihnen ist aber eine schwache v.d.Waals Bindung, eine Dipol-Dipol Wechselwirkung. Zu dieser Gruppe von Kristallen gehört z.B. das Trockeneis $(\text{CO}_2)_n$

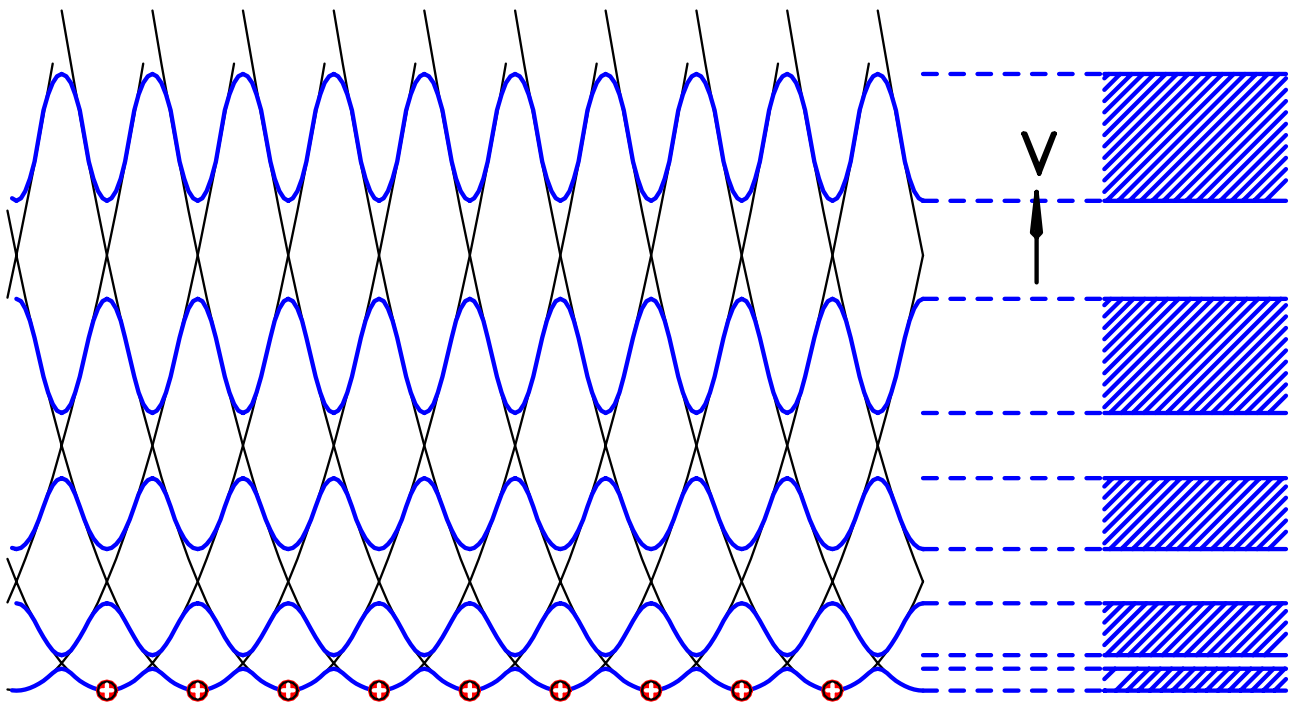
Andere Molekül-Kristalle werden durch die stärkere Bindung der Wasserstoff-Brücken zusammen gehalten. Naturgemäß gehören viele organische Kristalle in diese Kategorie, aber auch das Eis $(\text{H}_2\text{O})_n$. (Der Begriff Wasserstoff-Brücken-Bindung sollte besser durch Protonen-Brücken-Bindung ersetzt werden, da es die positive Ladung des Protons ist, die zwischen zwei negativ geladenen Teilchen die Bindung bewirken.)

Da auch die Edelgase eine abgeschlossene Elektronenschale besitzen, gehören auch sie in die Kategorie ‚Molekül-Kristalle‘. Sie sind Moleküle, die aus nur einem Atom bestehen. Edelgase besitzen kein permanentes Dipolmoment und da im Atom die Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen stark ist, ist die Polarisierbarkeit von Edelgasen nur gering. Sie nimmt mit der Größe der Atome zu, da die inneren Elektronen die positive Ladung des Kerns abschwächen. Edelgas-Kristalle sind also nur sehr schwach gebunden, wobei die Stabilität mit der Atomgröße wächst.

2. Atom-Kristalle

Zu den Atom-Kristallen zählen alle, die aus einem festem Gerüst aus positiv geladenen Atomrümpfen bestehen, zwischen dem sich Elektronen befinden. Solche Kristalle werden z.B. von den Metallen gebildet. Aber auch Nichtmetalle können eine solche Kristallstruktur besitzen. Auf die Unterschiede zwischen Metallen und Nichtmetallen werden wir später zurückkommen.

Jeder positive Baustein besitzt in erster Näherung sein eigenes Potential, das hier als parabelförmig angenommen werden soll. Nach dem Pauli-Prinzip muß aber jedes Potential eindeutig sein, d.h. die Potentiallinien dürfen sich nicht schneiden. Die Potentiale deformieren also zu wellenförmigen Bändern, zwischen denen sich eine verbotene Zone befindet, in der sich die Elektronen nicht aufhalten dürfen.



Außerdem darf, ebenfalls nach dem Pauli-Prinzip, jedes Potential nur von einer endlichen Menge an Elektronen besetzt werden. Zuerst werden dabei wegen des Le Chatelier'schen Prinzips die energieärmeren Potentiale besetzt. Die Energiezustände werden bis zu einer gewissen Grenze aufgefüllt, die als Fermi-Niveau bezeichnet wird. Bei Metallen, deren Atome ungepaarte Elektronen besitzen, liegt dieses Fermi-Niveau in der Mitte eines Bandes, denn die Energieniveaus können immer durch Elektronenpaare besetzt werden. Bei Nichtmetall-Kristallen ist jedes Band voll aufgefüllt, das Fermi-Niveau liegt also in der verbotenen Zone zwischen zwei Bändern.

Damit erklärt sich die elektrische Leitfähigkeit von Metallen und Nichtmetallen. Da das oberste besetzte Band (das Valenzband) bei Metallen nicht vollbesetzt ist, können sich die Elektronen darin frei bewegen, d.h. das Metall leitet den elektrischen Strom. In den Nichtmetallen ist das Valenzband voll besetzt und damit haben die Elektronen keine Möglichkeit mehr, sich zu bewegen. Diese Stoffe sind also Isolatoren.

Eine Zwischenstellung zwischen den Isolatoren und den Metallen nehmen die Halbleiter und Halbmetalle ein. Beides sind im strengen Sinn Isolatoren, deren Valenzbänder voll besetzt sind. Ist die Energielücke zwischen dem Valenzband und dem nächsten Band, Leitungsband genannt, jedoch so klein, daß Elektronen aus dem Valenzband aufgrund ihrer thermischen Anregung in das Leitungsband gelangen können, so sind sie dort frei beweglich und können den elektrischen Strom leiten. Da aber nur wenige Elektronen ins Leitungsband gelangen, ist die elektrische Leitfähigkeit dieser Substanzen geringer als die der Metalle. Sie werden daher Halbleiter genannt.

Halbleiter findet man besonders in den Kristallen der 4. Gruppe des Periodensystems, oder aber auch kombiniert aus Elementen der 3. und 5. Gruppe. Halbmetalle nennt man solche Halbleiter, deren Leitungsband praktisch ohne Lücke an das Valenzband stößt oder sogar mit dem Valenzband überlappt. Hier sind wieder alle Elektronen beweglich, die Leitfähigkeit ist also ebenso groß wie die der Metalle. Ein Halbmetall ist z.B. die Zinnpest, eine Modifikationen des Zinns.

Die bisher am häufigsten verwendeten Halbleiter sind Einkristalle aus Silizium und Germanium. Reines Silizium und reines Germanium sind praktisch Isolatoren, da bei Raumtemperatur die thermische Energie nicht ausreicht, um genügend viele Elektronen die verbotene Zone überwinden zu lassen. Ist der Einkristall jedoch verunreinigt, so können diese Verunreinigungen Energieniveaus haben, die in der verbotenen Zone des reinen Elementes liegen. Dadurch wird die Energielücke kleiner, mehr Elektronen können sie also überspringen. Und damit steigt die Leitfähigkeit an.

In der folgenden Tabelle sind noch einmal die Typen der Kristalle zusammengestellt.

Kristalltyp	Bausteine	Bindungsart	Beispiele
Ionenkristall	Ionen	Coulomb-Kräfte	NaCl, MgO, CaCO ₃
Molekülkristall	Moleküle	v.d.Waals-Kräfte	(CO ₂) _n
		H-Brücken	(H ₂ O) _n
Edelgaskristall	Edelgasatome	v.d.Waals-Kräfte	Ar _n
Atomkristall	Nichtmetalle	kovalente Bindung	Diamant, Graphit
	Metalle	kovalente Bindung	
	Halbleiter, Halbmetalle	kovalente Bindung	Si, Ge, GaAs, Sn