

# Einführung in die Chemie

## Vorwort

Dies Skript wurde nach bestem Wissen und Gewissen meinerseits geschrieben. Auch wenn ich mich natürlich bemüht habe, das Skript möglichst fehlerfrei zu schreiben, kann ich nicht für seine tatsächliche Fehlerfreiheit garantieren.

Solltest du einen Fehler egal welcher Art finden (inhaltlich, Rechtschreibung, etc.), dann schreibe eine E-Mail an [robby@alexanderadam.de](mailto:robby@alexanderadam.de), damit ich den Fehler beheben kann.

## Inhaltsverzeichnis

1 Physikalische Chemie.....	3
1.1 Thermodynamik.....	3
1.1.1 Begriffe.....	3
1.1.2 Nullter Hauptsatz der Thermodynamik.....	6
1.1.3 Ideales Gas.....	6
1.1.3.1 Daltonisches Gesetz.....	7
1.1.4 Erster Hauptsatz der Thermodynamik.....	8
1.1.5 Das totale Differential.....	8
1.1.6 Enthalpie.....	9
1.1.7 Wärmekapazitäten.....	10
1.1.8 Reaktionsenergie und -enthalpie.....	11
1.1.8.1 Satz von Hess.....	12
1.1.9 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik.....	13
1.1.9.1 Reversibilität.....	13
1.1.9.2 Der Carnot-Kreisprozess.....	14
1.1.9.3 Die Entropie.....	17
1.1.10 Gibbs-Energie.....	18
1.2 Quantentheorie.....	20
1.2.1 Begriffe.....	20
1.2.2 Aufbau von Materie.....	21
1.2.3 Elektromagnetische Wellen.....	21
1.2.4 Teilchencharakter von elektromagnetischen Wellen – Photoelektrischer Effekt.....	22
1.2.5 Wellencharakter von Teilchen – Elektronen am Doppelspalt.....	23
1.2.6 Heisenbergsche Unschärferelation.....	23
1.2.7 Quantelung einer Welle.....	24
1.2.8 Bohrsches Atommodell.....	25
1.2.9 Postulate der Quantenmechanik.....	26
1.2.9.1 Die Wellenfunktion $\Psi$ .....	26
1.2.10 Teilchen im Kasten.....	27
1.2.10.1 Bestimmung des Hamiltonoperators.....	28
1.2.11 Korrespondenzprinzip.....	31
1.2.12 Wasserstoffatom.....	31
1.2.13 Wasserstoffähnliche Atome.....	32

1.2.14 Atomorbitale.....	34
1.2.14.1 Quantenzahlen.....	34
1.2.15 Bezeichnung der Orbitale.....	35
1.2.15.1 s-Orbital.....	35
1.2.15.2 p-Orbital.....	36
1.2.15.3 d-Orbital.....	37
1.2.15.4 f-Orbital.....	37
1.2.16 Elektronenverteilung auf die Orbitale.....	38
1.2.17 Elektronenkonfigurationen.....	39
1.2.18 Elektronenübergänge.....	40
1.3 Kinetik.....	41
1.3.1 Begriffe.....	41
1.3.2 Reaktionsgeschwindigkeit.....	41
1.3.3 Molekularität.....	42
1.3.4 Reaktionsordnung.....	42
1.3.4.1 Reaktionen 0. Ordnung.....	43
1.3.4.2 Reaktionen 1. Ordnung.....	44
1.3.4.3 Reaktionen pseudo- 1. Ordnung.....	44
1.3.4.4 Reaktionen 2. Ordnung.....	45
1.3.4.5 Linearisierung der Geschwindigkeitsgesetze.....	45
1.3.5 Halbwertszeit.....	46
1.3.5.1 Halbwertszeit Reaktionen 0. Ordnung.....	46
1.3.5.2 Halbwertszeit Reaktionen 1. Ordnung.....	46
1.3.5.3 Halbwertszeit Reaktionen 2. Ordnung.....	47
1.3.6 Chemisches Gleichgewicht.....	47
1.3.7 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k$ .....	48
1.4 Elektrochemie.....	49
1.4.1 Begriffe.....	49
1.4.2 Elektrische Beweglichkeit.....	50
1.4.2.1 Grotthuß-Mechanismus.....	51
1.4.3 Elektrische Leitfähigkeit.....	52
1.4.3.1 Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung.....	55
1.4.4 Überführungszahlen.....	55
1.4.5 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit.....	56
1.4.5.1 Kohlrausches Quadratwurzelgesetz.....	57
1.4.5.2 Ostwaldsches Verdünnungsgesetz.....	57
1.4.5.3 Die Debye-Hückel-Onsager-Theorie.....	58

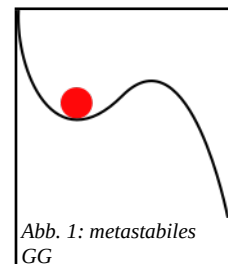
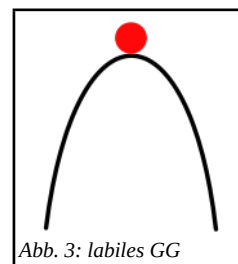
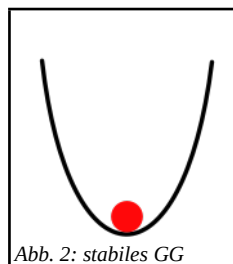
# 1 Physikalische Chemie

## 1.1 Thermodynamik

### 1.1.1 Begriffe

- **Aggregatzustand:** „Als Aggregatzustände werden die unterschiedlichen Zustände eines Stoffes bezeichnet, die sich durch bloße Änderungen von Temperatur oder Druck ineinander umwandeln können.“ [1]
  1. fest (*s*)
  2. flüssig (*l*)
  3. gasförmig (*g*)
  4. [Nicht-klassische Aggregatzustände](#)
- **Zustand:** Der Zustand beschreibt die Beschaffenheit von Materie zu einem gegebenen Zeitpunkt.
- **System:** Der für uns interessante Teil des Universums (Der Teil, der für unsere Messungen relevant ist).
- **Umgebung:** Alles außerhalb des Systems.
- **Phase:** „Die Phase ist [...] ein räumlicher Bereich, in dem die bestimmenden physikalischen Parameter (Ordnungsparameter, wie die Dichte oder der Brechungsindex) und die chemische Zusammensetzung der Materie homogen sind. Eine Phase im Sinne der Thermodynamik ist jeder homogene Teil eines Systems.“ [2]
- **Phasengrenze:** Die Phasengrenze ist der Bereich, in dem eine Phase in eine andere über geht.
- **Gleichgewicht:** Ein sich im Gleichgewicht (**GG** / **GGW**) befindliches System ändert sich ohne äußere Einwirkung nicht.

1. stabiles GG
2. labiles GG
3. metastabiles GG



- **Arbeit:** „Arbeit ( $W$  von englisch „work“) ist in der Physik die Energie, die auf mechanischem Wege auf einen Körper übertragen wird.“ [3]

$$W = F \cdot S, \text{ falls } F \parallel S$$

$$W = \vec{F} \cdot \vec{S} = |\vec{F}| \cdot |\vec{S}| \cdot \cos(\phi)$$

$$W = \int_{S_1}^{S_2} \vec{F} d\vec{s}$$

- Hubarbeit:

$$F = m \cdot g$$

$$S = h_2 - h_1$$

$$W = \int_{h_1}^{h_2} \vec{F} d\vec{s} = \int_{h_1}^{h_2} m \cdot g \cdot d\vec{h} = m \cdot g \cdot \Delta h$$

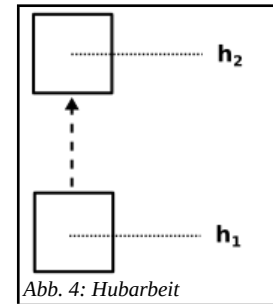


Abb. 4: Hubarbeit

- Beschleunigungsarbeit:

$$F = m \cdot a$$

$$ds = v \cdot dt$$

$$W = \int_0^{s_1} m \cdot a \cdot ds = \int_0^{t_1} m \cdot v \cdot dt = \int_0^{t_1} m \cdot \frac{dv}{dt} \cdot v \cdot dt = \int_0^{v_1} m \cdot v \cdot dv = \left[ \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \right]_0^{v_1}$$

$$= \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

- Volumenarbeit:

$$F = p \cdot A$$

$$dV = A \cdot ds \Leftrightarrow ds = \frac{dV}{A}$$

$$W = \cos(180^\circ) \cdot \int_{S_1}^{S_2} F \cdot ds = - \int_{S_1}^{S_2} p \cdot A \cdot ds = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot A \cdot \frac{dV}{A}$$

$$= - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$$

$$\rightarrow dW = - p \cdot dV$$

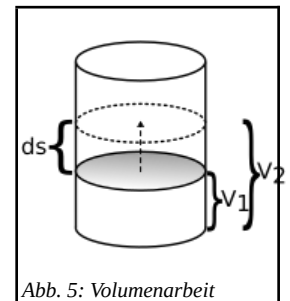


Abb. 5: Volumenarbeit

#### Vorzeichen der Arbeit:

- $W > 0$ , wenn Energie **in** das System fließt
- $W < 0$ , wenn Energie **aus** dem System fließt

- **Thermodynamische Temperatur (T):** „Eine Temperaturskala, die sich auf den physikalisch begründeten absoluten Nullpunkt bezieht.“ [4]
- **Temperatur (T, t,  $\theta$ ):** „Die Temperatur kennzeichnet das thermodynamische Gleichgewicht: Wenn zwei Körper dieselbe Temperatur haben, findet zwischen ihnen kein Wärmeaustausch statt, auch wenn sie miteinander in direktem Kontakt stehen. Haben beide Körper unterschiedliche Temperaturen, fließt Wärme vom wärmeren Körper zum kälteren.“ [5]
- **Wärme (Q):** „Wärme ist [...] die Energie, die zwischen zwei thermodynamischen Systemen [...] aufgrund eines Temperaturunterschieds übertragen wird. Beide Systeme ändern dabei ihren Zustand. Wärme fließt stets vom Ort höherer Temperatur zum Ort tieferer Temperatur.“ [6]

- **Zustandsgröße:** „Eine Zustandsgröße ist eine makroskopische physikalische Größe, die ggf. zusammen mit anderen Zustandsgrößen den Zustand eines physikalischen Systems beschreibt, aber im Rahmen der Betrachtung variabel ist. Für ein System, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, bleiben alle Zustandsgrößen konstant. **Sie beschreiben den aktuellen Zustand eines Systems unabhängig davon, auf welchem Weg es zu diesem Zustand gekommen ist.**“ [7]
- **intensive** Größe: Eine Größe, die sich durch Änderung der Systemgröße **nicht** ändert
- **extensive** Größe: Eine Größe, die sich zusammen mit der Systemgröße ändert

$$\frac{\text{extensive Größe}}{\text{extensive Größe}} = \text{intensive Größe}$$

- **isobarer** Prozess: Ein Prozess, bei dem sich der Druck im System nicht ändert
- **isothermer** Prozess: Ein Prozess, bei dem sich die Temperatur im System nicht ändert
- **adiabatischer** Prozess: Ein Prozess bei dem keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird.
- **isochorer** Prozess: Ein Prozess, bei dem sich das Volumen des Systems nicht verändert.
- **Partialdruck:** „Partialdruck bezeichnet den Teildruck einer einzelnen Komponente oder Fraktion in einem (idealen) Gasgemisch.“ [8]
- **Innere Energie (U):** „Die innere Energie ist die gesamte für thermodynamische Umwandlungsprozesse zur Verfügung stehende Energie eines physikalischen Systems, das sich in Ruhe und im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die innere Energie setzt sich aus einer Vielzahl anderer Energieformen zusammen.“ [9] Bei der inneren Energie handelt es sich um eine extensive Zustandsgröße.
- **Standardzustand:** Der Standardzustand gibt einen genormten Zustand für Reaktionen an, um erhaltene Messdaten vergleichen zu können. Er schreibt den Druck  $p^0 = 1 \text{ bar}$  vor.
- **Standardbedingungen:** Wie der Standardzustand schreiben auch die Standardbedingungen einen Zustand für Reaktionen vor, allerdings beinhalten die Standardbedingungen auch noch die Temperatur
  - **STP:**  $T = 273,15\text{K}$  und  $p = p^0$
  - **SATP:**  $T = 298,15\text{K}$  und  $p = p^0$

## 1.1.2 Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

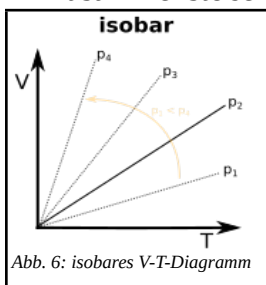
A + B sind im thermischen Gleichgewicht  
 B + C sind im thermischen Gleichgewicht  
 → B + C sind ebenfalls im thermischen Gleichgewicht

## 1.1.3 Ideales Gas

Das sogenannte **ideale Gas** ist eine Näherung, die es erlaubt Aussagen über den Zusammenhang von Volumen, Druck, Temperatur und Stoffmenge eines Gases bei vergleichsweise hohen Temperaturen (z.B. Raumtemperatur) zu machen.

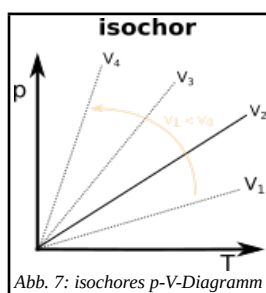
Eigenschaften eines theoretischen idealen Gases:

- Das Gas besteht nur aus punktförmigen Gasteilchen, die also keinerlei räumliche Ausdehnung besitzen
- Die Gasteilchen haben keinerlei Wechselwirkungen untereinander, außer direkten Zusammenstößen mit sich und den begrenzenden Wänden



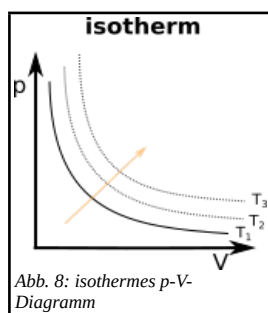
Bei Betrachtung isobarer Volumenänderung in Abhängigkeit der Temperatur erhält man:

$$V_m = c_1 \cdot T$$



Bei Betrachtung isochorer Druckänderung in Abhängigkeit der Temperatur erhält man:

$$p = c_2 \cdot T$$



Bei Betrachtung isothermer Druckänderung in Abhängigkeit des Volumens erhält man:

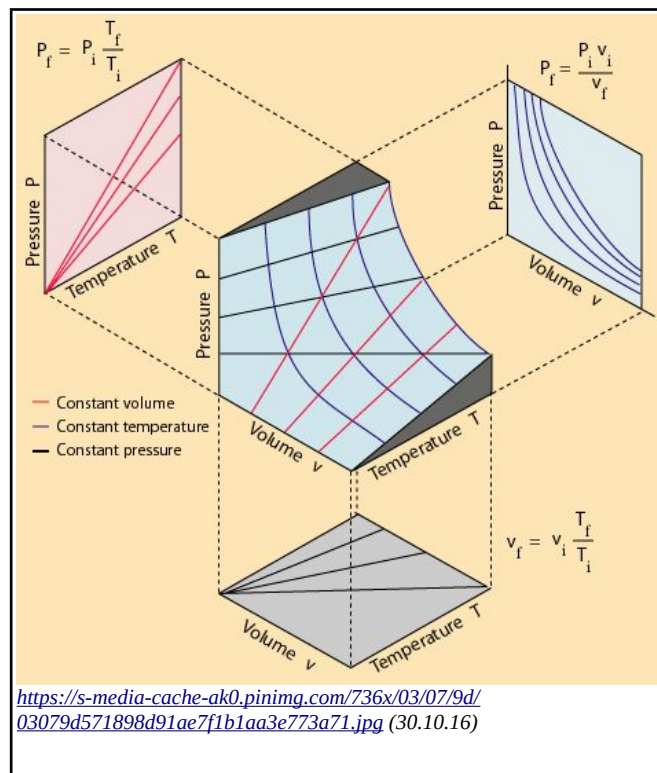
$$V_m = c_3 \cdot \frac{1}{p} \Leftrightarrow p \cdot V_m = c_3$$

Insgesamt kann man also festhalten, dass das molare Volumen von Druck und Temperatur abhängig ist:

$$V_m = f(p, T)$$

$$V = f(n, p, T)$$

Bei Betrachtung aller 3 Größen auf einmal erhält man das folgende Diagramm:



Durch die Versuche kommt man auf eine Formel, die es erlaubt, bei gegebenem Startvolumen, -druck und -temperatur ein Verhältnis zu variablen Volumen, Druck und Temperatur her zu stellen:

$$p \cdot V_m = \frac{V_{m0}}{T_0} \cdot p_0 \cdot T$$

Durch Messungen ist es möglich diese „Startparameter“ zu einer Konstanten zusammen zu fassen. Diese sogenannte **allgemeine Gaskonstante R** erhält man folgendermaßen:

$$R = \frac{V_{m0}}{T_0} \cdot p_0 = 8,31441 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Somit lässt sich ein allgemeines Gesetz für ideale Gase aufstellen:

$$\begin{aligned} p \cdot V_m &= RT \\ p \cdot V &= nRT \end{aligned}$$

### 1.1.3.1 Daltonisches Gesetz

„Das Dalton-Gesetz (Dalton'sches Gesetz, Gesetz der Partialdrücke), 1805 von John Dalton formuliert, besagt, dass die Summe aller Partialdrücke  $p_i$  bei idealen Gasen gleich dem Gesamtdruck des Gemisches  $p_{\text{gesamt}}$  ist.“ [10]

Daraus ergibt sich der sogenannte **Molenbruch**:

$$\chi_j = \frac{p_j}{p} = \frac{n_j}{n}$$

### 1.1.4 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

„Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik beschreibt die **Energieerhaltung** in thermodynamischen Systemen. [...] Ausgehend von dieser Aussage lässt sich die Energiebilanz bilden: In einem geschlossenen System ist die Summe der inneren und äußeren Energie die Summe der am System verrichteten oder dem System entnommenen Arbeit und Wärme. Im offenen System müssen zusätzlich Volumenarbeit und mit Massenströmen zu- oder abgeführte Energien betrachtet werden.“ [11]

$$\Delta U = W + Q$$

Ist die einzig verrichtete Arbeit die Volumenarbeit, so kann man obige Gleichung zu

$$\Delta U = -p \cdot \Delta V + Q \text{ umschreiben.}$$

Daraus ergibt sich, dass bei einem isochoren Prozess, in einem isolierten System  $\Delta U = 0$  gelten muss.

Für die Änderung der inneren Energie gilt:  $dU = \delta Q + \delta W$

### 1.1.5 Das totale Differential

Kleine Änderungen einer Funktion mehrerer Variablen kann man als **totales Differential** darstellen. Dabei bildet man die Summe aller partiellen Ableitungen dieser Funktion multipliziert mit der infinitesimalen Änderung der entsprechenden Variablen:

$$U = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$$

$$dU = \sum_{j=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial x_j} \right) \cdot dx_j$$

Bei einer Funktion Y, die von den Variablen x, y und z abhängt, ergibt sich also:

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

$$dY = \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_{y,z} \cdot dx + \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_{x,z} \cdot dy + \left( \frac{\partial Y}{\partial z} \right)_{x,y} \cdot dz$$

„Allgemein ist eine partielle Ableitung die Steigung des Graphen einer interessierenden Größe in Abhängigkeit von einer Variablen, mit der diese Größe in funktionellem Zusammenhang steht; alle anderen Variablen werden konstant gehalten. Diese Steigung kann man in vielen Fällen direkt physikalisch interpretieren.“ [12]

Beispielsweise ist  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  nichts anderes, als die Wärmekapazität.



Beispiel: Totales Differential des molaren Volumens

Das molare Volumen  $V_m$  hängt von den Variablen Druck  $p$  und Temperatur  $p$  ab:

$$V_m(p, T) = \frac{RT}{p}$$

Somit ergibt sich das totale Differential des molaren Volumens als

$$dV_m(p, T) = \left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \cdot dp + \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = -\frac{RT}{p^2} \cdot dp + \frac{R}{p} \cdot dT$$

## 1.1.6 Enthalpie

Wir haben gesehen, dass  $dU = \delta W + \delta Q$  gilt. Wenn nun die einzig ausgetauschte Arbeit die reversible Volumenarbeit  $W_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV$  ist, so gilt:  $dU = \delta Q_{rev} - p \cdot dV$

Für eine **isochore** Zustandsänderung in einem geschlossenen System gilt:

$$(dU)_V = (\delta Q)_V \Leftrightarrow (\Delta U)_V = Q_V$$

In diesem Fall ist also die Änderung der inneren Energie gleich der ausgetauschten Wärmemenge.

Für eine **isobare** Zustandsänderung in einem geschlossenem System gilt:

$$\begin{aligned} (dU)_p &= (\delta Q)_p - p \cdot dV \\ \Rightarrow (U_2 - U_1) &= Q_p - p \cdot (V_2 - V_1) \\ \Leftrightarrow U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) &= Q_p \\ &= (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 - p \cdot V_1) = Q_p = \Delta(U + pV) = \Delta H \end{aligned}$$

Für den kompletten Energieumsatz bei einer Reaktion mit Volumenvergrößerung wird eine neue Zustandsgröße eingeführt: Die **Enthalpie H** beinhaltet sowohl die innere Energie des Systems, als auch die geleisteten Volumenarbeit, die nötig ist, bzw. wäre, um dem System „Platz zu schaffen“.

Somit ist die Enthalpieänderung bei einer Reaktion gleich der mit der Umgebung ausgetauschten Energie  $Q_p$ .

## 1.1.7 Wärmekapazitäten

Wir betrachten wieder ein geschlossenes System und gehen davon aus, dass die einzig verrichtete Arbeit die reversible Volumenarbeit ist.

Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik wissen wir, dass gilt:

$$dU = \delta Q - p \cdot dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV \quad \text{umgestellt nach } \delta Q \text{ ergibt sich daraus:}$$

$$\delta Q = dU + p \cdot dV$$

In diese zweite Gleichung setzt man nun das totale Differential der inneren Energie aus der ersten Gleichung ein:

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

Des Weiteren kennen wir die Gleichung für die Änderung der Enthalpie:

$dH = d \cdot (U + pV) = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$  In dieser Gleichung steckt nun die Gleichung für die Änderung der übertragene Wärmemenge  $\delta Q = dU + p \cdot dV$  sodass wir auch schreiben können:

$$dH = \delta Q + V \cdot dp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \cdot dp$$

Durch Umstellen nach  $\delta Q$  und Einsetzen des totalen Differentials für die Enthalpieänderung ergibt sich hier:

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

Für isochore Prozesse ( $dV=0$ ) ergibt sich aus der ersten Gleichung also  $\delta Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT$

Für isobare Prozesse ( $dp=0$ ) ergibt sich aus der zweiten Gleichung  $\delta Q_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \cdot dT$

Durch Umschreiben erhalten wir die **Wärmekapazität** bei konstantem Druck  $C_p$ , bzw. bei konstantem Volumen  $C_V$ :

$$C_V = \left(\frac{\partial Q_V}{\partial T}\right)_V \cdot dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT$$

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

Will man die entsprechenden intensiven spezifischen/molaren Wärmekapazitäten, so muss man noch durch die Masse/Stoffmenge teilen

Für ein ideales Gas gilt außerdem:  $C_p - C_v = R$

## 1.1.8 Reaktionsenergie und -enthalpie

Im Gegensatz zu den bisherigen homogenen, reinen Stoffen, die bisher betrachtet wurden, wollen wir uns nun mehrere Stoffe, bzw. ein Stoff in 2 Phasen ansehen.

Allgemein wird das so geschrieben:

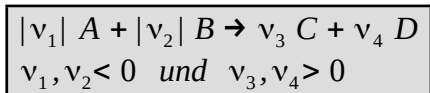


Für eine solche Reaktion kann man eine **Reaktionslaufzahl  $\xi$**  definieren:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad [\text{mol}]$$

„Die Reaktionslaufzahl  $\xi$  ist ein Maß für den Ablauf einer chemischen Reaktion. Sie gibt an, wie weit die in der Reaktionsgleichung beschriebene Reaktion fortgeschritten ist. Sie wird auch als "Anzahl der Formelumsätze" bezeichnet. Ein Formelumsatz ist dabei der Ablauf genau einer Reaktion. Auch wenn der Name Reaktionslaufzahl eine dimensionslose Größe suggeriert, trägt sie die Einheit mol.“ [13]

**Per Definition ist festgelegt, dass für alle Edukte  $\nu_i < 0$  ist und für alle Produkte  $\nu_i > 0$ :**



Bei einer solchen Reaktion erhält man für die Änderung der inneren Energie

$$dU = \sum_{j=1}^k U_j \cdot dn_j$$

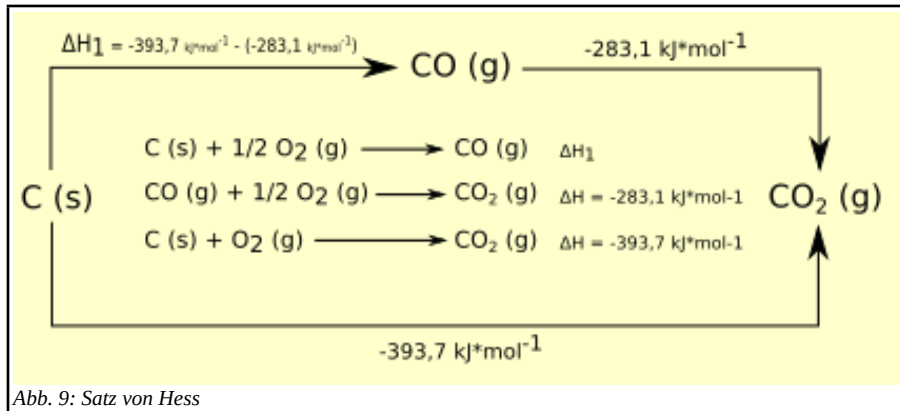
Durch geschicktes Einbinden der Reaktionslaufzahl in diese Gleichung kann man auch schreiben:

$$dU = \left[ \sum_{j=1}^k \nu_j \cdot U_j \right] \cdot d\xi$$

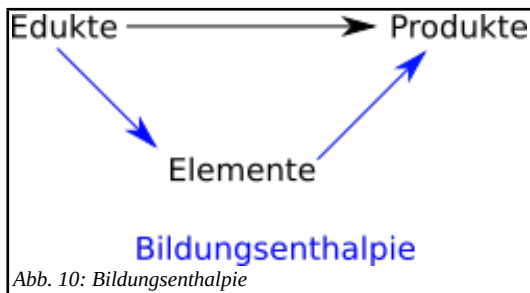
Aufgrund der Tatsache, dass der stöchiometrische Faktor für Edukte negativ ist, ist obenstehende Formel gleichbedeutend zu „Die Gesamtänderung der inneren Energie ist die Summe der Änderung der inneren Energie der Produkte minus die der Edukte“

### 1.1.8.1 Satz von Hess

„In vielen Fällen können Produkte einer chemischen Reaktion auf verschiedenen Wegen entstehen. **Der Reaktionsweg hat dabei nach dem Energieerhaltungssatz keinen Einfluss auf die Energie, die bei einer Reaktion aufgenommen oder abgegeben wird.** Nach dem Hess'schen Wärmesatz gilt dasselbe für die Enthalpie einer chemischen Reaktion.“ [14]



Durch die Wegunabhängigkeit des Energieumsatzes einer Reaktion, lassen sich nun auch die Energieumsätze von Reaktionen bestimmen, indem man ihre Bildung aus den Elementen betrachtet. Dabei handelt es sich um die sogenannte **Bildungsenthalpie  $\Delta_B H$** :



Hierbei betrachtet man erst die Bildung der Produkte und Edukte aus den Elementen und berechnet daraus den Gesamtenergieumsatz der Reaktion.

Bei der nun folgenden Gleichung sind analog zu der Gleichung für die innere Energie die Vorzeichen der

stöchiometrischen Koeffizienten zu beachten:

$$\Delta H = \sum_{j=0}^k \nu_j \cdot \Delta_B H_j$$

Damit man mit dieser Gleichung auch etwas anfangen kann, hat man die **Bildungsenthalpie der Elemente in ihrem stabilsten Zustand mit 0 definiert.**

## 1.1.9 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

„Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik trifft Aussagen über die Richtung von Prozessen und das Prinzip der Irreversibilität. Aus dem Zweiten Hauptsatz lassen sich die Definition der thermodynamischen Temperatur und die Zustandsgröße Entropie herleiten.“ [15]

### 1.1.9.1 Reversibilität

Für die **Reversibilität** gibt es abhängig vom Zusammenhang. Im naheliegendsten Sinne liegt sie wohl im Zusammenhang mit chemischen **Reaktionen**, denn eine reversible chemische Reaktion ist einfach definiert, als eine Reaktion, die umkehrbar ist [16].

Durch die Aussage „Bei den meisten reversiblen Reaktionen stellt sich in der Mischung ein Gleichgewicht zwischen Reaktanten (veraltet: Edukten) und Produkten ein.“ [16] geht hervor, dass alle Reaktionen, die im Gleichgewicht vorliegen automatisch reversibel.

Allerdings muss man mit dieser Umkehrbarkeit von Reaktionen aufpassen. So ist zum Beispiel die Verbrennung von Glucose eine irreversible Reaktion, obwohl wir alle wissen, dass sie während der Photosynthese umgekehrt wird. Bei der Umkehrbarkeit handelt es sich also vielmehr um eine freiwillige Umkehrung der Reaktion die keine (bzw. kaum?) Extraenergie benötigt.

In der Thermodynamik spricht man dann von reversible **Prozessen** die Rede:

„Ein reversibler Prozess ist eine thermodynamische Zustandsänderung von Körpern, die jederzeit wieder umgekehrt ablaufen könnte, ohne dass die Körper oder deren Umgebung dabei bleibende Veränderungen erfahren.“ [16]

„Reale irreversible Prozesse mit Energiedissipation (z. B. Reibung) rufen eine Entropieproduktion im Inneren des Systems hervor. Es gilt dann:  $\Delta S > 0$ .“ [16]

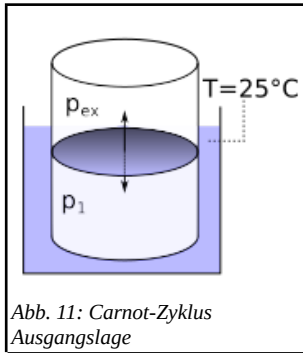
In der Thermodynamik ist die Reversibilität also über die Entropieproduktion definiert. Ist diese nicht vorhanden (gleich null), so spricht man von einem reversiblen Prozess, wohingegen man bei einer Entropieproduktion größer null von einem irreversiblen Prozess spricht.

„Ob ein Prozess reversibel oder irreversibel ist, ist durch den im System erzeugten Entropiestrom definiert und nicht von der Entropieänderung des Gesamtsystems, die von Entropieströmen über die Systemgrenze in Form von Wärme oder Stoffströmen abhängt.“ [16]

### 1.1.9.2 Der Carnot-Kreisprozess

„Der Carnot-Kreisprozess oder -zyklus ist ein Gedankenexperiment, das zur Realisierung einer reversiblen Wärme-Kraft-Maschine zur Umwandlung von Wärme in Arbeit dient.“ [17]

Wir betrachten einen Zylinder, in dem durch einen Stempel ein bestimmtes Volumen eines idealen Gases eingeschlossen ist. Durch Bewegung des Stempels kann das Volumen sowohl vergrößert, als auch verkleinert werden.



Dieser Zylinder steht in einem Wasserbad, was isotherme Reaktionen ermöglicht. In diesem Zustand handelt es sich um ein geschlossenes System.

Um den folgenden Schritt verstehen zu können, muss man wissen, dass die innere Energie eines idealen Gases unabhängig von dem Gasvolumen ist. Das folgt daraus, dass das totale Differential der

inneren Energie  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV$  den Binnendruck  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  enthält.

Wenn man sich nun die Definition des Binnendrucks betrachtet, so erkennt man, dass der Binnendruck darauf beruht, dass die einzelnen Teilchen auf die anderen Gasteilchen Wechselwirkungen ausüben. Da es aber in einem idealen Gas keine Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen gibt, muss der Binnendruck automatisch ebenfalls wegfallen, da er gleich null ist:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT$$

Wenn wir nun noch die Tatsache betrachten, dass es sich im folgenden um isotherme Prozesse handelt (  $dT = 0$  ), so ist es logisch, dass somit auch die gesamte Änderung der inneren Energie gleich null sein muss. Demnach können wir die Gleichung aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik auf folgende Weise schreiben:

$$\begin{aligned} \Delta U = Q - W = 0 &\Leftrightarrow Q = -W \\ dU = \delta Q - p \cdot dV = 0 &\Leftrightarrow dQ = p \cdot dV \end{aligned}$$

Beim Carnot-Kreisprozess werden die folgenden reversiblen Aktionen eine Rolle spielen:

- **reversible isotherme Expansion:** Das Gasvolumen wird vergrößert (  $V_2 > V_1$  ), ohne dass sich die Temperatur verändert.

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ex} \cdot dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} = -nRT \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} = -nRT \cdot \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = -Q$$

- **reversible isotherme Kompression:** Das Gasvolumen wird verkleinert, ohne dass sich die Temperatur verändert.

$$W = - \int_{V_2}^{V_1} p_{ex} \cdot dV = - \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} = -nRT \cdot \int_{V_2}^{V_1} \frac{1}{V} = -nRT \cdot \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right) = -Q$$

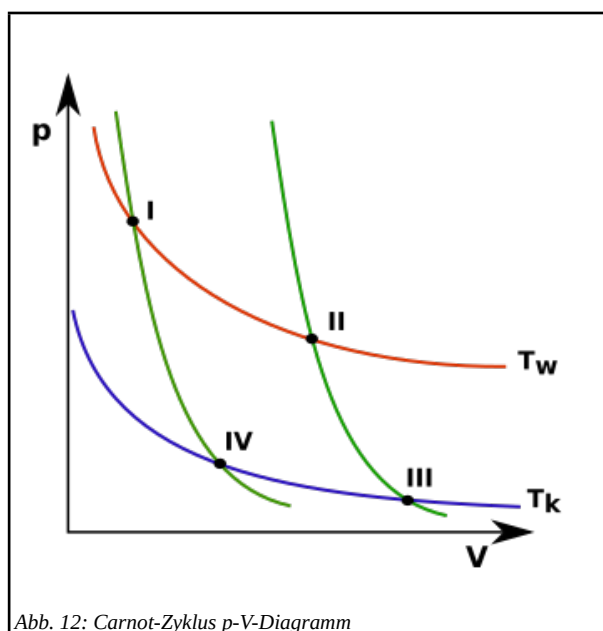
- **adiabatische Expansion:** Das Volumen wird vergrößert, ohne dass dabei Wärme an die Umgebung abgegeben wird (  $dQ = 0$  ).

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - p \cdot dV = -p \cdot dV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot dT = C_V \cdot dT \\ \Rightarrow W &= -p \cdot dV = C_V \cdot dT \\ \Rightarrow W &= - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT = C_V \cdot (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

- **adiabatische Kompression:** Das Volumen wird verkleinert, ohne dass dabei Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Die Formel von der adiabatischen Expansion kehrt sich hierbei analog zu dem Schritt von isothermer Expansion zu Kompression um.

$$W = C_V \cdot (T_1 - T_2)$$

Wenn man all diese Prozesse in einem p-V-Diagramm darstellt, so erhält man das folgende Bild:



Der Carnot-Zyklus setzt sich nun aus folgenden Schritten zusammen:

- reversible isotherme Expansion (I - II)
- adiabatische Expansion (II - III)
- reversible isotherme Kompression (III - IV)
- adiabatische Kompression (IV - I)

1. reversible isotherme Expansion (I – II) bei  $T = T_K$ :

$$W_1 = -nRT_w \cdot \ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right)$$

$$Q_w = -W_1 = nRT_w \cdot \ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right)$$

2. adiabatische Expansion (II – III):

$$W_2 = C_v \cdot (T_K - T_w)$$

$$Q = 0$$

3. reversible isotherme Kompression (III – IV):

$$W_3 = -nRT_K \cdot \ln\left(\frac{V_{IV}}{V_{III}}\right)$$

$$Q_K = -W_3 = nRT_K \cdot \ln\left(\frac{V_{IV}}{V_{III}}\right)$$

4. adiabatische Kompression (IV – I):

$$W_4 = C_v \cdot (T_w - T_K)$$

$$Q = 0$$

Betrachtet man nun die gesamte geleistete Arbeit erhält man:

$$W_{ges} = -nRT_w \cdot \ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right) + C_v \cdot (T_K - T_w) - nRT_K \cdot \ln\left(\frac{V_{IV}}{V_{III}}\right) + C_v \cdot (T_w - T_K)$$

$$= -nRT_w \cdot \ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right) - nRT_K \cdot \ln\left(\frac{V_{IV}}{V_{III}}\right)$$

Da das Verhältnis von  $V_{II}$  zu  $V_I$  gleich, wie das von  $V_{III}$  zu  $V_{IV}$  kann man folgenden Trick anwenden:

$$\ln\left(\frac{V_{IV}}{V_{III}}\right) = -\ln\left(\frac{V_{III}}{V_{IV}}\right) = -\ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right)$$

$$\Rightarrow W_{ges} = -nRT_w \cdot \ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right) - nRT_K \cdot \left(-\ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right)\right)$$

$$= -nRT_w \cdot \ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right) + nRT_K \cdot \ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right)$$

$$= -nR \cdot (T_w - T_K) \cdot \ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right)$$

Wir sehen also, dass über den gesamten Carnot-Zyklus Arbeit verrichtet wird.



Wenn nun die ausgetauschte Wärmemenge während der 2 isothermen Schritte im Zyklus betrachtet stellt man fest, dass von Schritt I zu II Wärme in das System aufgenommen wird und während Schritt III zu IV wieder Wärme vom System abgegeben wird:

$$\begin{array}{l}
 I - II: nRT_w \cdot \ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right) > 0 \\
 III - IV: nRT_w \cdot \ln\left(\frac{V_{IV}}{V_{III}}\right) < 0
 \end{array}
 \quad \text{(da } V_{II} > V_I \text{ aber } V_{IV} < V_{III}\text{)}$$

Das bedeutet, dass selbst in diesem theoretischen Konstrukt die aufgenommene Wärme nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden konnte. Da diese perfekte „Maschine“ unter idealen Umständen arbeitet kann ihr Wirkungsgrad nicht übertroffen werden!

Da sich jeder Kreisprozess (und wenn er noch so kompliziert ist) als eine Summe von Carnot-Zyklen darstellen lässt kann man ganz allgemein feststellen:

Wärme kann nicht periodisch vollständig in Arbeit umgewandelt werden

### 1.1.9.3 Die Entropie

Aus dem Carnot-Zyklus kann man außerdem noch schlussfolgern, dass  $\frac{Q_w}{T_w} = -\frac{Q_K}{T_K}$  gelten

muss. Verallgemeinert ergibt sich daraus  $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$ . Der Ausdruck  $\frac{Q_{rev}}{T_i}$  nennt man auch die **reduzierte Wärme**, bzw. **Entropie**. Die Entropie ist eine Zustandsgröße, sodass also gelten muss:

$$\oint \frac{1}{T} \cdot \delta Q_{rev} = dS = 0$$

Etwas konkreter kann man für die Entropie, die übrigens eine extensive Zustandsgröße ist, auch

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \text{ schreiben.}$$

Des Weiteren gilt der folgende Zusammenhang, der auch als **Clausinsche Ungleichheit** bezeichnet wird:

$$\begin{array}{l}
 -W_{rev} > -W_{irrev} \Leftrightarrow W_{irrev} - W_{rev} > 0 \\
 \Delta U = Q + W = W_{rev} + W_{irrev} = Q_{irrev} + W_{irrev} \\
 \Rightarrow Q_{rev} - Q_{irrev} > 0 \Rightarrow \frac{Q_{rev}}{T} - \frac{Q_{irrev}}{T} > 0 \\
 \Rightarrow \Delta S \geq \frac{Q}{T}
 \end{array}$$

Die Clausinsche Ungleichheit bedeutet also:

System	reversibler Prozess	irreversibler Prozess
geschlossen	$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$	$\Delta S > \frac{Q_{irrev}}{T}$
isoliert	$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$

Des Weiteren gilt für spontane Prozesse  $\Delta S_{Universum} > 0$  was zu einem von vielen Formulierungen des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik geworden ist.

Die verschiedenen Formulierungen des 2. Hauptsatzes lauten: [15]

- Wärme kann nicht *von selbst* von einem Körper niedriger Temperatur auf einen Körper höherer Temperatur übergehen.
- Wärme kann durch eine periodisch arbeitende Maschine *nicht vollständig* in Arbeit umgewandelt werden. Dies wäre eine Realisierung eines Perpetuum Mobile zweiter Art.
- Der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses kann nicht übertroffen werden.
- Alle spontan (in eine Richtung) ablaufenden Prozesse sind irreversibel.
- Alle Prozesse, bei denen Reibung stattfindet, sind irreversibel.
- Ausgleichs- und Mischungsvorgänge sind irreversibel.
- In einem geschlossenen adiabaten System kann die Entropie nicht geringer werden.
- Das Gleichgewicht isolierter thermodynamischer Systeme ist durch ein Maximalprinzip der Entropie ausgezeichnet.

### 1.1.10 Gibbs-Energie

„Die **Gibbs-Energie G** [...] ist ein thermodynamisches Potential mit den natürlichen unabhängigen Variablen Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Teilchenzahl  $N$ . In der Chemie wird häufig die Stoffmenge  $n$  anstelle der Teilchenzahl verwendet. Im deutschen Sprachraum wird die Gibbs-Energie meist als *Freie Enthalpie* bezeichnet; gebräuchlich sind auch *gibbssche freie Energie* oder *Gibbs-Potential*. [...] Die Gibbs-Energie ist eine extensive Zustandsgröße.“ [18]

Die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta G$  bei einer Reaktion (isobar und isotherm) gibt an, ob diese Reaktion freiwillig abläuft oder nicht. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \Delta G < 0 &\Rightarrow \text{exergonisch (freiwillig)} \\ \Delta G = 0 &\Rightarrow \text{Gleichgewichtssituation} \\ \Delta G > 0 &\Rightarrow \text{endergonisch (unfreiwillig)} \end{aligned}$$

Die Gibbs-Energie ist definiert (vgl. [18]) durch  $G(U, p, N) = U(S, V, N) + pV - TS$  .

Da bekannt ist, dass  $U(S, V, N) + pV$  gleich der Enthalpie  $H$  ist, kann die Gibbs-Energie auch

über  $G(U, p, N) = H(S, p, N) - TS$  ausgedrückt werden.

„Solange die Teilchenzahl  $N$  konstant ( $dN = 0$ ) ist, wird in der Praxis häufig mit der molaren freien Enthalpie  $G_m$  (Einheit Joule/Mol) gearbeitet; d. h., die freie Enthalpie wird auf die Stoffmenge  $n$  bezogen.“ [18]

$$G_m = \frac{G}{n}$$

„Interessiert nur die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Stoffmenge, so ergibt sich aus dem totalen Differential der Gibbs-Energie folgende Relation:“ [18]

$$\frac{\partial G_m}{\partial T} = -S_m$$

Wird die Temperaturabhängigkeit der Entropie vernachlässigt so kann obiges totales Differential über  $\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T \cdot \Delta S_m^0$  angenähert werden.

„Diese erlaubt allerdings nur eine Aussage darüber, ob eine chemische Reaktion in der gegebenen Richtung freiwillig ablaufen **kann**. Mitunter sind Reaktionen jedoch selbst unter Katalysatoreinfluss gehemmt (z.B. die Bildung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff), so dass **Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit nicht möglich sind**.“ [18]

## 1.2 Quantentheorie

### 1.2.1 Begriffe

- **Welle:** „Eine Welle ist eine sich räumlich ausbreitende Veränderung (Störung) oder Schwingung einer orts- und zeitabhängigen physikalischen Größe.“ [19] Eine Welle zeichnet sich dadurch aus, dass sie keine Masse (und somit keinen Impuls) besitzt, nicht lokalisierbar ist und mit anderen Wellen oder mit sich selbst interferieren kann.
- **Teilchen:** Ein Teilchen besitzt im Gegensatz zu einer Welle eine Masse und somit einen Impuls und ist stets genau lokalisierbar.
- **Wellenlänge ( $\lambda$ ):** Die Wellenlänge beschreibt die Distanz, die eine Welle benötigt, um eine komplette Schwingung zu vollführen
- **Frequenz ( $\nu$ ):** Die Frequenz gibt an, wie schnell die einzelnen, kompletten Schwingungen zeitlich aufeinander folgen.
- **Wellenzahl ( $\tilde{\nu}$ ):** Die Wellenzahl stellt den Kehrwert der Wellenlänge dar und beschreibt somit die Anzahl an Schwingungen in einer Einheitslänge.
- **Lichtgeschwindigkeit ( $c$ ):** Die Geschwindigkeit des Lichtes beträgt im Vakuum etwa  $c = 2,99 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$
- **Plancksches Wirkungsquantum ( $h$ ):** Das Plancksche Wirkungsquantum ist eine Konstante und stellt die kleinste Menge an Energie dar, die übertragen werden kann. Jede übertragene Energiemenge ist ein ganzzahliges Vielfaches von  $h$ . Es gilt  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} Js$
- **Quantelung:** Eine Quantelung liegt immer dann vor, wenn eine bestimmte Größe nur in fest definierten Stücken, bzw. ganzzahligen Vielfachen davon verändert werden können. Somit kann eine solche gequantelte Größe nur noch diskrete (ganz bestimmte) Werte annehmen und keinen Wert dazwischen. Nimmt man z.B. an die Größe  $G$  sei mit 1 gequantelt, so kann  $G$  nur die Werte 0, 1, 2, 3, etc. und zum Beispiel niemals 1,5 annehmen.

## 1.2.2 Aufbau von Materie

Die Materie, wie wir sie kennen besteht aus Atomen, die wiederum aus einem Atomkern, aus Protonen und Neutronen, und Elektronen bestehen.

Da Protonen und Neutronen zusammen den Kern (Nukleus) bilden, werden sie gemeinsam auch oft als Nukleonen bezeichnet.

Die Masse der Protonen ist in etwa gleich der Masse der Neutronen und um etwa den Faktor 1836 größer, als die Masse der Elektronen, weswegen man näherungsweise davon ausgehen kann, dass die Masse eines Atoms nur von der Anzahl seiner Nukleonen bestimmt wird.

Der Tatsache, dass die Atombestandteile so winzig sind, ist es geschuldet, dass wir niemals nachsehen können, wie ein Atom tatsächlich aufgebaut ist. Man kann aber durch Versuche Eigenschaften dieser Atombestandteile zeigen und davon Rückschlüsse auf den Aufbau eines Atoms ziehen. Diese Rückschlüsse können dann in einem Atommodell zusammengefasst werden, wobei dieses Modell möglichst alle bisherigen Erkenntnisse erklären können sollte.

Gibt es neue Erkenntnis, die mit dem bisherigen Modell nicht mehr erklärt werden könne, so muss das bestehende Modell erweitert werden oder gar ein neues Modell aufgestellt werden. Wichtig ist allerdings, dass dadurch das alte Modell nicht falsch ist, es ist lediglich nicht komplex genug, um alle Eigenschaften zu erklären, sondern eben nur ein paar davon.

## 1.2.3 Elektromagnetische Wellen

Eine elektromagnetische Welle (EM-Wellen) besteht aus Fluktuationen des elektrischen Feldes  $\vec{E}$ , sowie im Magnetfeld  $\vec{W}$ , wobei das elektrische Feld stets senkrecht zum Magnetfeld steht:  $\vec{E} \perp \vec{B}$

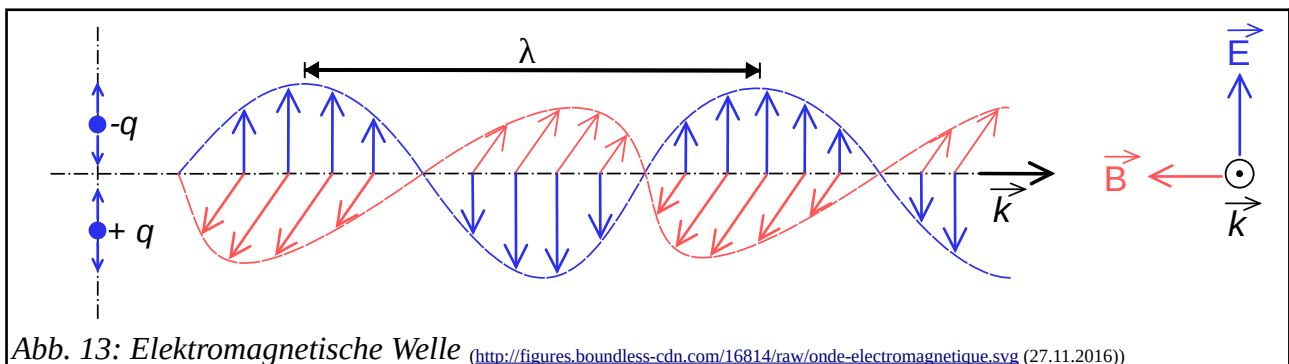
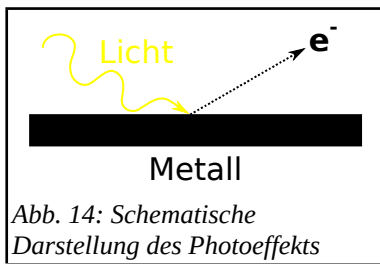


Abb. 13: Elektromagnetische Welle (<http://figures.boundless-cdn.com/16814/raw/onde-electromagnetique.svg> (27.11.2016))

Für elektromagnetische Wellen gilt der folgende Zusammenhang für die Frequenz:  $\nu \cdot \lambda = c$

## 1.2.4 Teilchencharakter von elektromagnetischen Wellen – Photoelektrischer Effekt



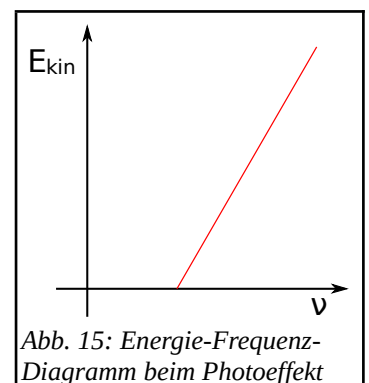
Beim Photoelektrischen Effekt wird eine Metallplatte mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt und es kann beobachtet werden, dass bei bestimmten Bedingungen Elektronen aus diesem Metall ausgeschlagen werden.

Dieses Ergebnis ist mit der klassischen Wellenansicht des Lichtes nicht zu erklären, da zum Ausschlagen eines Elektrons ein Impuls, also eine Masse, nötig wäre, den eine reine Welle allerdings nicht besitzen kann. Der Photoelektrische Effekt zeigt also, dass Licht, also eine elektromagnetische Welle, **sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften besitzt**. Man spricht hierbei auch von dem sogenannten **Welle-Teilchen-Dualismus**, wobei dieser Begriff keinesfalls so interpretiert werden darf, dass es sich gleichzeitig um ein klassisches Teilchen und eine klassische Welle handelt. Vielmehr kann die moderne Wissenschaft nicht sagen, was genau bei einem Welle-Teilchen-Dualismus vorliegt, sondern nur, dass sich diese „Teilchen“ je nach Situation mit Wellen- oder Teilcheneigenschaften beschreiben lassen. Es handelt sich also weder um ein Teilchen noch eine Welle. Wir projizieren lediglich bekannte Eigenschaften auf etwas, das wir nicht genau kennen.

Wenn man nun die kinetische Energie der ausgeschlagenen Elektronen betrachtet, so fällt auf, dass diese **unabhängig von der Lichtintensität** ist und nur von der verwendeten Frequenz des Lichts abhängt.

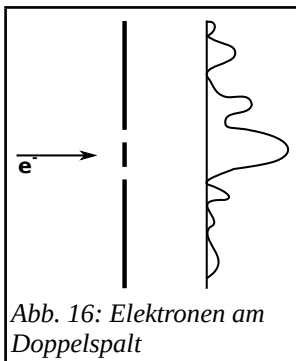
$$E_{\text{Photon}} = \nu \cdot h$$

Wie in nebenstehender Abbildung zu sehen ist, ist erst ab einer bestimmten Frequenz eine Ausschlagung von Elektronen zu beobachten. Der x-Achsenabschnitt dieses Diagramms kennzeichnet die Frequenz, bei der das einstrahlende Licht gerade so viel Energie besitzt, dass ein Elektron abgelöst werden kann, allerdings keine Energie mehr übrig hat um ausgeschlagen zu werden. Es wurde also genau der Energiebetrag aufgebracht, der nötig ist, um das Elektron abzulösen. Diese **Ablösearbeit  $\Phi$**  ist von Stoff zu Stoff verschieden.



Wird ein Elektron von einem Photon getroffen, das weniger Energie besitzt, als die Ablösearbeit, so passiert nichts. Lediglich ein Photon mit ausreichend Energie kann ein Elektron vom Atomrumpf ablösen und ggf. auch noch beschleunigen:  $E_{\text{kin}} = E_{\text{Photon}} - \Phi = \nu \cdot h - \Phi$

## 1.2.5 Wellencharakter von Teilchen – Elektronen am Doppelspalt



Bei diesem Experiment werden einzelne Elektronen durch einen Doppelspalt geschossen und hinter diesem Doppelspalt befindet sich ein Detektor, der ein Auftreffen eines Elektrons registriert.

Das überaus Erstaunliche an diesem Versuch ist die Tatsache, dass der Detektor nicht, wie zu erwarten wäre, für jedes Elektron, das durch den Doppelspalt fliegt, genau einen Punkt anzeigt, wo es aufgekommen ist, sondern vielmehr ein Interferenzmuster aufweist, wie er es tun würde, wenn man durch einen analogen Aufbau eine Wasserwelle laufen ließe.

Offensichtlich zeigen also einzelne Elektronen ein Interferenzmuster, also eine eindeutige Welleneigenschaft. Um aber mit sich selbst interferieren zu können, muss das Elektron sowohl durch den oberen, als auch durch den unteren Spalt gleichzeitig fliegen. Versucht man das nachzuweisen, indem man an einen Spalt einen Detektor anbringt, so verschwindet das Interferenzmuster und das anfangs erwartete Punkte-Muster erscheint. Das Anbringen eines Detektors hat also dieses quantenmechanische System zum Kollabieren gebracht.

De-Broglie fand heraus, dass jedem Teilchen mit Masse oder vielmehr mit Impuls auch eine Wellenlänge zugeordnet werden kann:

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

## 1.2.6 Heisenbergsche Unschärferelation

(Vgl. [20])

Die Heisenbergsche Unschärferelation ist die Antwort auf die Frage, ob der Ort eines Teilchens, das Welleneigenschaften besitzt, genau bestimmt werden kann.

Dafür wird in einem Gedankenexperiment versucht eine Welle zu lokalisieren. Um das zu schaffen, wird die Welle in mehrere, einzelne Wellen mit unterschiedlicher Wellenlänge aufgeteilt, die alle zusammen so interferieren, dass sie sich überall, außer in einem kleinen Bereich auslöschen. Somit wurde die Welle auf genau diesen Bereich lokalisiert, der sich mit der Zeit bewegen kann. Um allerdings diesen Fall hin zu bekommen, müsste man die Welle in in extrem viele Einzelwellen aufteilen.

Wenn nun nach der De-Broglie-Beziehung jeder Wellenlänge ein Impuls  $p = \frac{h}{\lambda}$  zugeordnet wird, so wurde der Impuls der ursprünglichen, unlokalisierten Welle unendlich aufgeteilt, um sie lokalisieren zu können. Man hat also eine Impulsverteilung geschaffen.

Aus diesem Gedankenexperiment ergibt sich qualitativ, dass mit zunehmender Genauigkeit der

Ortsbestimmung (Je kleiner der Bereich ist, auf den die Welle lokalisiert wurde) die Impulsverteilung steigt (Die Welle muss in immer mehr Einzelteile zerlegt werden).

Bei der Unschärferelation spricht man dann von einer Ortsungenauigkeit  $\Delta x$  und einer Impulsunschärfe  $\Delta p$  und über die mathematische Herleitung ergibt sich

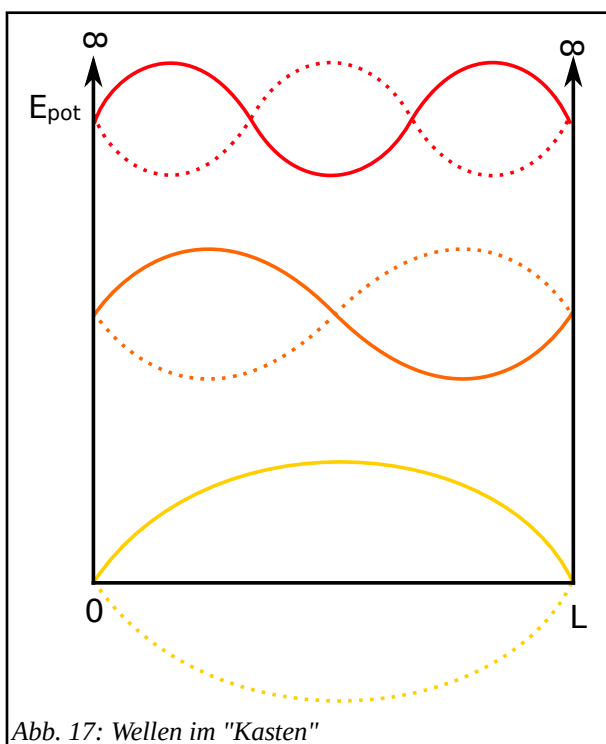
$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} = \frac{\hbar}{2}$$

Hierbei ist es wichtig zu verstehen, dass die Unschärferelation nichts mit Messfehlern, o.ä. zu tun hat, sondern eine ganz grundlegende Eigenschaft der Materie beschreibt.

Neben dem Ort und dem Impuls gibt es noch weitere Messgrößenpaare, die auch über eine Unschärferelation zusammen hängen (von denen man also nicht beide gleichzeitig beliebig exakt bestimmen kann).

## 1.2.7 Quantelung einer Welle

Durch die räumliche Einschränkung einer Welle kann man ihre Wellenlänge quanteln, da sie in einem ganz bestimmten Verhältnis zu dem ihr zur Verfügung stehendem Raum stehen muss, um sich nicht selbst durch Interferenz auszulöschen (die Welle würde von den „Wänden“ reflektiert werden und deswegen mit sich selbst immer anders überlagern, bis sie sich letztendlich vollkommen ausgelöscht hat).



In nebenstehendem Beispiel werden die Wellen jeweils auf den Bereich zwischen 0 und L beschränkt, da alle anderen Orte eine unendlich große potentielle Energie bedürfen würden.

Abgebildet sind 3 verschiedene Wellen, die alle innerhalb dieser Beschränkung existieren können ohne sich selbst auszulöschen.

Bei der Betrachtung dieses Beispiels muss man daran denken, dass die Wellen immer von den „Wänden“ reflektiert werden (gepunktete Linien).

Auch wenn die Abbildung auf den ersten Blick suggeriert, dass bei einer solchen Konstellation eben eine vollständige Auslöschung der Fall wäre, ist dem nicht so (hier abgebildet ist lediglich eine „Momentaufnahme der Welle und keine zeitliche Darstellung). Es entsteht eine

sogenannte **stehende Welle**, die sich dadurch auszeichnet, dass sich ihre Knotenpunkte nicht vom



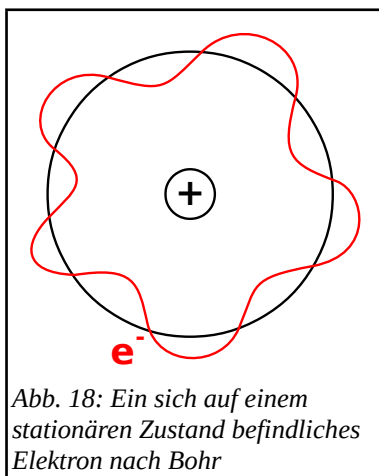
Fleck bewegen. Somit erhält man eine Welle die scheinbar an einem Ort stehen geblieben ist und nur noch die Wellenberge und -täler hoch und runter schwingen. Zum besseren Verständnis, wie aus obiger Abbildung eine stehende Welle entsteht, findest du [hier](#) nochmal eine Veranschaulichung.

In dieser Abbildung sind die Wellen auch gleich nach ihrem Energieniveau sortiert. Die oberen Wellen besitzen eine höhere Frequenz und nach  $E = h \cdot \nu$  auch eine höhere Energie.

Zu sagen, dass nur bestimmte Wellenlängen, bzw. bestimmte Frequenzen möglich sind ist also gleichbedeutend, dass nur bestimmte Energiezustände möglich sind. Die Energie (bzw. die Wellenlänge / Frequenz) ist also **gequantelt**.

## 1.2.8 Bohrsches Atommodell

Das Bohrsche Atommodell postuliert, dass sich die Elektronen auf einer Kreisbahn um den Atomkern herum bewegen.



Elektronen haben auf einer Kreisbahn das selbe Problem, wie eine „eingesperrte“ Welle. Da die Elektronen auch mit sich selbst interferieren können, dürfen sie nur bestimmte Kreisradien einnehmen, da sie sich sonst selbst durch Interferenz auslöschen würden. Diese möglichen Radien bezeichnet Bohr als sogenannte **stationäre Zustände**. Elektronen in einem dieser stationären Zustände bilden also immer eine stehende Welle.

Es ist also gut zu erkennen, dass Elektronen nur bestimmte Energiezustände (Frequenzen) einnehmen können, wenn sie um einen Atomrumpf kreisen „wollen“.

Das Bohrsche Atommodell bekommt allerdings Probleme, wenn man von ihm verlangt dreidimensionale Atome, Elektronen, die von einem Energiezustand zum nächsten springen oder die Tatsache, dass ein solch kreisendes Elektron, also eine sich bewegende Ladung, in Form elektromagnetischer Strahlung kontinuierlich Energie verlieren müsste, zu erklären. Außerdem könnte man für ein Elektron im Bohrschen Atommodell zu jeder Zeit Ort und Impuls bestimmen, was der Heisenbergschen Unschärferelation widerspricht.

Trotz all dieser Makel kann dieses Atommodell sehr viele Eigenschaften von Atomen erklären, weshalb es auch immer noch gerne benutzt wird. Diese Tatsache untermauert nochmals, dass kein Atommodell falsch ist, nur weil es nicht alles erklären kann.

## 1.2.9 Postulate der Quantenmechanik

Die komplette Quantenmechanik beruht auf Postulaten, also unbewiesenen Behauptungen! Diese Postulate werden deshalb verwendet, weil auf ihrer Grundlage sehr viele Phänomene erklärt werden können, aber keiner weiß, ob sie tatsächlich stimmen.

1. Für jedes Elementarteilchen, bzw. für jedes System aus Elementarteilchen gibt es eine Wellenfunktion  $\Psi$ , die den kompletten quantenmechanischen Zustand dieses Teilchens, bzw. Systems beschreibt.
2. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion  $|\Psi|^2$  beschreibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens dar (Bornsche Interpretation)
3. *„Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion wird durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ergibt sich aus der Hamiltonfunktion  $H$  der klassischen Mechanik mit einer Ersetzung der Observablen durch Operatoren.“ [21]*

Die sogenannte stationäre Lösung der Schrödinger-Gleichung (Eigenwertgleichung) für die Energie ( $\rightarrow$  möglich, wenn der Hamiltonoperator nicht zeitabhängig ist) lautet  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  wobei  $E$  der Eigenwert, bzw. die Observable, also die Energie, ist.

### 1.2.9.1 Die Wellenfunktion $\Psi$

Die Wellenfunktion  $\Psi$  beschreibt „Teilchen“, die dem Welle-Teilchen-Dualismus unterliegen (Also entweder Teilchen, die auch Wellencharakter besitzen (z.B. Elektronen) oder Wellen die auch Teilcheneigenschaften besitzen (z.B. Photonen)) und enthält eine vollständige Beschreibung von ihnen. Somit enthält sie alle Informationen über diese „Teilchen“. Jede Wellenfunktion ist eine Eigenfunktion, also eine Lösung, der Schrödinger-Gleichung.

Sie ist im Normalfall im komplexen Raum definiert, weswegen auch die Funktionswerte der Wellenfunktion komplexe Zahlen sind, die somit unmöglich messbar sind. Die direkten Funktionswerte sind also eine rein mathematische Beschreibung eines quantenmechanischen Systems ohne physikalische Bedeutung.

Durch Anwenden eines Operators (= Rechenvorschrift) kann man aus  $\Psi$  einen Eigenwert, bzw. eine Observable berechnen, eine oft messbare, physikalische Größe. Ein solcher Operator ist der sogenannte Hamiltonoperator, der verwendet wird, um den Eigenwert Energie zu berechnen. *„Wenn das Quantensystem ein klassisches Analogon hat (z.B. Teilchen im dreidimensionalen Raum), lässt sich der Hamiltonoperator nach rezeptartigen Regeln aus der klassischen Hamiltonfunktion gewinnen.“ [22]* Dieses rezeptartige Vorgehen besteht daraus in die klassischen Ausdrücke für die Energie jede Variable mit dem entsprechenden Operator auszutauschen.

Nach der Bornschen Interpretation stellt das Betragsquadrat der Wellenfunktion  $|\Psi|^2$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des „Teilchens“ an einem bestimmten Ort dar.

Wenn also das Betragsquadrat der Wellenfunktion die Aufenthaltswahrscheinlichkeit darstellt, so muss  $\Psi$  einige Voraussetzungen erfüllen:  $\Psi$  muss stetig, eindeutig, zweifach ableitbar und endlich sein.

Unter der Voraussetzung, dass sich das „Teilchen“ irgendwo aufhalten muss, muss das unbestimmte Integral über das Betragsquadrat von  $\Psi$  gleich 1 ergeben:  $N \cdot \int |\Psi|^2 d\tau = 1$

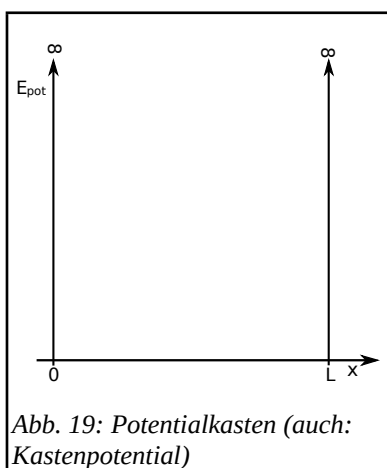
Hierbei ist  $N$  die Normierungskonstante und  $d\tau$  die Ableitung nach den Ortskoordinaten im dreidimensionalen Raum.

Wichtig anzumerken ist jedoch, dass nicht jede Lösung der Schrödingergleichung normierbar ist.

## 1.2.10 Teilchen im Kasten

„Das Teilchen im Kasten ist ein Modell in der Quantenmechanik, bei dem sich ein freies Teilchen in einem Kastenpotential befindet. Es handelt sich um einen Spezialfall des Potentialtopfes, bei dem das Potential in einem bestimmten Bereich gleich null und außerhalb davon unendlich ist. Das Modellsystem macht die Quantisierung der Energie verständlich.

Als eindimensionales Modell lässt es sich vergleichsweise einfach berechnen. Es handelt sich jedoch um eine vereinfachende Annahme, die den Regeln der Quantenmechanik nicht völlig entspricht, da die sich ergebende Wellenfunktion z.B. nicht stetig differenzierbar ist (am Übergang von Potentialbarriere und Kasteninnerem).



Das eindimensionale Modellsystem besteht aus einem freien Teilchen, beispielsweise einem Gasmolekül, das sich in dem potentialfreien Raum zwischen zwei unendlich großen Potentialen befindet. Die als „Wände“ bezeichneten Grenzen (eine bei  $x = 0$  und eine bei  $x = L$ ) sind senkrecht zur  $x$ -Achse und somit parallel zueinander. Dieses stark vereinfachende Modell eines Potentialtopfes bezeichnet man als Potentialkasten.

Innerhalb des Potentialkastens der Länge  $L$  wirken im Modell keine Kräfte auf das Teilchen (Gravitation und elektromagnetische Felder werden nicht berücksichtigt). Da das Potential außerhalb des Kastens unendlich groß ist, kann das Teilchen den Kasten nicht verlassen. Daraus folgt, dass sich das Teilchen im Inneren des Kastens mit konstanter Geschwindigkeit  $v$  bewegt und an den Wänden ohne Energieverlust reflektiert wird.“ [23]

Um die möglichen Energiezustände für dieses Teilchen zu berechnen, muss die Schrödinger-Eigenwertgleichung (stationäre Lösung der Schrödinger-Gleichung)  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  gelöst werden.

Hierzu muss diese allgemeine Form der Gleichung erst einmal für diesen speziellen Fall in eine

konkrete Form überführt werden. Dafür muss der Hamiltonoperator bestimmt werden, wofür es ein rezeptartiges Vorgehen gibt:

### 1.2.10.1 Bestimmung des Hamiltonoperators

Um den Hamiltonoperator zu bestimmen wird zunächst der klassische Ausdruck für die entsprechende(n) Energie(n) aufgeschrieben und dann in diesem sowohl der Ort, als auch der Impuls durch die dazu korrespondierenden Operatoren ersetzt werden:

Tab. 1: Benötigte Operatoren

Variable	korrespondierender Operator
Ort x	x
Impuls p	$\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d}{dx}$

Dabei muss darauf geachtet werden, dass der Impuls manchmal auch in Formeln steckt, in denen er nicht explizit aufgeschrieben ist. So enthält die Gleichung  $E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$  einen Impuls, wenn man

dafür schreibt  $E_{kin} = \frac{p^2}{2m}$ . Demnach ist also zu beachten, dass jede Gleichung in der eine Masse mit einer Geschwindigkeit multipliziert wird einen Impuls enthält. Bevor man für solche Gleichungen also das obige Rezept anwendet, sind sie so aufzuschreiben, dass der Impuls explizit darin aufgeführt wird!

Um also den Hamiltonoperator für das Teilchen im Kasten zu bestimmen muss zuerst die klassischen Gleichungen für die Energie des Teilchens ermittelt werden. Prinzipiell kann dieses Teilchen sowohl kinetische, als auch potentielle Energie besitzen:  $E_{gesamt} = E_{kin} + E_{pot}$ .

Da aber das Teilchen in einem Kasten eingeschlossen ist, in dem die potentielle Energie gleich null sein soll verbleibt in diesem konkreten Fall nur noch die kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{m}{m} \cdot mv^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{m^2 \cdot v^2}{m} = \frac{p^2}{2m}.$$

In dieser Gleichung muss nun im nächsten sowohl der Orts-, als auch der Impulsoperator eingesetzt werden. Da aber in dieser Gleichung keine Ortsabhängigkeit vorkommt, muss nur der Impuls durch seinen Operator ersetzt werden. Somit ergibt sich der Hamiltonoperator für das Teilchen im

$$\text{Kasten als } \hat{H} = \frac{\left(\frac{\hbar}{i} \cdot \frac{d}{dx}\right)^2}{2m} = \frac{\left(\frac{\hbar^2}{i^2} \cdot \frac{d^2}{dx^2}\right)}{2m} = \frac{\hbar^2}{i^2} \cdot \frac{1}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} = \frac{\hbar^2}{-1} \cdot \frac{1}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} = \frac{-\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2}.$$

Eingesetzt in die stationäre Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt sich somit

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \cdot \Psi = E\Psi$$

Demnach handelt es sich hierbei um eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, da ganz offensichtlich nach einer Funktion  $\Psi$  gesucht wird, die auf die obige Weise mit ihrer zweiten Ableitung  $\frac{d^2}{dx^2}\Psi$  übereinstimmt (Nur durch die Vorfaktoren unterschiedlich).

Anstatt die Differentialgleichung mittels eines generischen Lösungsverfahrens zu lösen, kann in diesem Fall auch einfach eine Funktion „geraten“ werden, die die geforderten Anforderungen erfüllt. Da bekannt ist, dass zum Beispiel die Sinus- und Kosinusfunktion zweifach abgeleitet bis auf einen Vorfaktor unverändert bleiben, kann eine allgemeine Funktion aus diesen beiden elementaren Funktion zusammen „gebaut“, in die Differentialgleichung eingesetzt und überprüft werden.

Es wird der Ansatz  $\Psi = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx)$  gewählt, sodass nun

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2(A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx))}{dx^2} = E \cdot (A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx))$$

Dazu muss unsere Funktion  $\Psi$  zunächst zweifach abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2}\Psi &= \frac{d^2}{dx^2}(A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx)) = -Ak^2 \sin(kx) - Bk^2 \cos(kx) \\ &\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot (-Ak^2 \sin(kx) - Bk^2 \cos(kx)) = E\Psi \end{aligned}$$

Wenn nun das  $k^2$  und -1 ausgeklammert wird, erhält man wieder die ursprüngliche Funktion für  $\Psi$  in der Klammer, womit dann die geforderte Bedingung aus der Differentialgleichung erfüllt ist:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \cdot (A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx)) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \cdot \Psi = E\Psi \\ \Rightarrow E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{aligned}$$

Nun müssen noch die Konstanten A und B bestimmt werden, wofür einige Randbedingungen in Betracht werden müssen. Hierfür muss sich nochmal ins Gedächtnis gerufen werden, dass das Betragsquadrat von  $\Psi$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen beschreiben soll. Da die potentiellen Energien an den Punkten  $x=0$  und  $x=L$  unendlich groß sein soll, ist es für das Teilchen unmöglich sich an diesen Stellen aufzuhalten. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist also gleich null. Aus  $|\Psi|^2 = 0$  folgt automatisch auch  $\Psi^2 = 0$ , da Null die einzige Zahl ist, die quadriert gleich null ist.

Somit müssen also für die Wellenfunktion  $\Psi$  gelten  $\Psi(0) = 0$  und  $\Psi(L) = 0$ .

Es muss allerdings beachtet werden, dass  $k=0$  zwar die beiden obigen Gleichungen erfüllen würde, allerdings wäre  $\Psi$  dann unabhängig von  $x$  immer gleich null und somit auch das Betragsquadrat, also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das würde bedeuten, dass das Teilchen nirgendwo wäre, was ja aber nicht sein darf. Die einzig verbliebenen Konstanten sind also  $A$  und  $B$ .

Aus der ersten Bedingung kann schlussgefolgert werden, dass die Konstante  $B$  gleich null sein muss, da der Kosinus von null gleich eins ist. Somit fällt also der komplette Kosinus-Teil aus  $\Psi$  heraus, da er automatisch gleich null ist (Durch  $B$ ).

Somit kann aus der zweiten Bedingung die Konstante  $A$  berechnet werden:

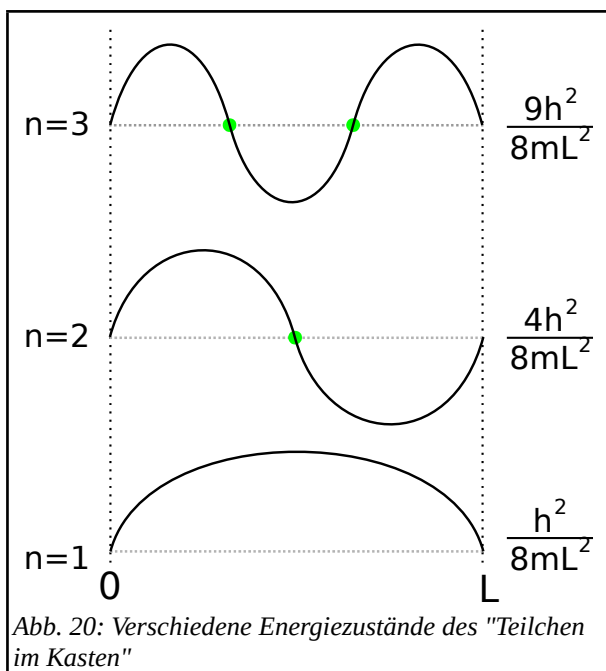
$$\Psi(L) = A \cdot \sin(kL) = 0 \Rightarrow kL = n\pi, \quad n \in \mathbb{N}$$

$$\Leftrightarrow k = \frac{n\pi}{L}$$

Dieses  $k$  muss nun auch noch in dem Ausdruck für den Eigenwert  $E$  (der die möglichen Energien darstellt) eingesetzt werden, sodass sich  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{h^2 n^2 \pi^2}{4\pi^2 2mL^2} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$  ergibt.

Somit wurde eine Funktion ermittelt, die die möglichen Energiewerte des Teilchens in Abhängigkeit von seiner räumlichen Beschränkung (der Länge  $L$  des „Kastens“) beschreibt.

Die Zahl  $n$ , die nach der Herleitung nur natürliche Zahlen ohne die Null annehmen kann, wird auch **Hauptquantenzahl** genannt.



Wird nun das obige Ergebnis herangezogen und wieder in die Wellenfunktion eingesetzt, so ergibt sich ein sehr ähnliches Bild, wie das zu den stehenden Wellen. Das macht auch Sinn, da festgestellt wurde, dass das Teilchen ebenfalls eine stehende Welle sein muss, wenn es sich nicht selbst auslöschen will.

Für steigende Energiezustände (höheres  $n$ ) ergeben sich nun immer mehr Knotenpunkte der Welle (Grün dargestellt). Genaugenommen gibt es immer  $n-1$  Knotenpunkte der Welle.

Wird nun das Betragsquadrat von  $\Psi$  betrachtet, so ergeben sich immer  $n-1$  Stellen, an denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens gleich null ist.

Der letzte Schritt, um eine vollständig verwendbare Wellenfunktion zu bekommen, ist die Normierung. Dazu muss wieder in Betracht gezogen werden, dass das Betragsquadrat von  $\Psi$  der

Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens entspricht. Da sich das Teilchen zwangsläufig irgendwo befinden muss und eine Wahrscheinlichkeit niemals größer als 1 sein kann ergibt sich die Gleichung  $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$ . Es muss immer nach allen Ortskoordinaten integriert werden, aber da es sich bei dem Teilchen im Kasten um ein eindimensionales Szenario handelt, genügt es nach x zu integrieren.

Um diese Forderung zu erfüllen muss  $\Psi$  noch mit einer Konstanten A, dem sogenannten Normierungsfaktor, multipliziert werden:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |A \cdot \Psi|^2 dx = 1$$

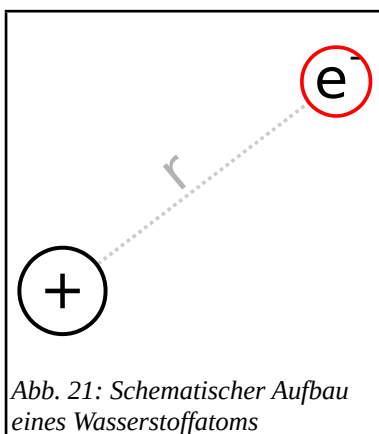
$$\Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

$$\Rightarrow \Psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L} \cdot x\right)$$

### 1.2.11 Korrespondenzprinzip

Beim sogenannten **Korrespondenzprinzip** geht es darum, dass es ja nicht sein kann, dass es zwei komplett voneinander verschiedene Sätze an physikalischen Gesetzen gibt (Einmal die klassische Physik und einmal die Quantenmechanik). Demnach müssen also beide Gebiete ineinander überführbar sein, was auch der Fall ist. So ergibt sich beispielsweise für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens bei extrem großen Längen L, bzw. extrem hohen Energiezuständen n, dass sich das Teilchen an allen Orten gleich wahrscheinlich aufhalten kann, was wieder der makroskopischen Welt entspricht, die man kennt und für die die Gesetze der klassischen Physik gelten.

### 1.2.12 Wasserstoffatom



Ein Wasserstoffatom besteht bekanntermaßen aus einem Proton als Atomkern und einem einzigen Elektron. Es ist also ein zwei Teilchen System, bei dem näherungsweise davon ausgegangen werden kann, dass der Kern stationär bleibt und sich nur das Elektron bewegt. Somit kann man sich wieder überlegen, wo dieses bewegliche Elektron wohl befindet. Es wird also nach der Wellenfunktion  $\Psi$  für das Elektron gesucht. Der große Unterschied zum Teilchen im Kasten ist, dass es sich hierbei um ein dreidimensionales System handelt und dass das Elektron auch potentielle Energie besitzt, die aus dem Abstand zum Kern und der Anziehung zwischen positiver und negativer Ladung resultiert.

Somit setzt sich die Gesamtenergie des Elektrons aus der Summe der kinetischen und der

potentiellen Energie zusammen. Für solche Fälle lässt sich auch der Hamiltonoperator als eine Summe schreiben:  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  wobei  $\hat{T}$  für die kinetische Energie und  $\hat{V}$  für die potentielle Energie verwendet wird.

Der Operator für die kinetische Energie ist vom Teilchen im Kasten bekannt, nur dass diesmal nach allen drei Raumkoordinaten abgeleitet werden muss. Diese Ableitung nach allen Raumkoordinaten wird als Kurzschreibweise mit  $\nabla$  abgekürzt:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar}{2m} \cdot \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar}{2m} \cdot \nabla^2$$

Da die Energie des Elektrons durch  $E = E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  gegeben ist muss der

Operator für die potentielle Energie nur noch für  $\frac{-ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  bestimmt werden. Da in diesem Term weder eine Orts- noch eine Impulskomponente vorkommt, ändert sich für den Operator rein gar

nichts an diesem Term, sodass  $\hat{V} = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  gilt.

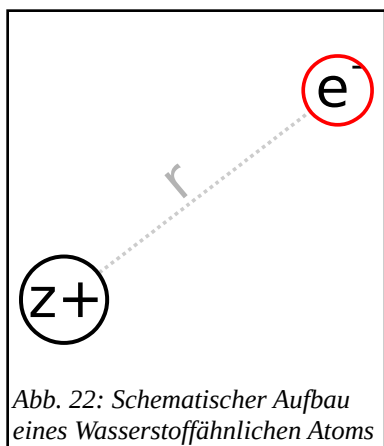
Der Hamiltonoperator für ein Wasserstoffatom ist somit gegeben durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \cdot \nabla^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

wobei die Kernladungszahl  $z$  im Falle eines Wasserstoffatoms

natürlich gleich Eins ist und daher für den reinen Wasserstoff weg gelassen werden kann.

### 1.2.13 Wasserstoffähnliche Atome



Bei Wasserstoffähnlichen Atomen handelt es sich um alle „Atome“, die nur ein Elektron besitzen. Neben dem Wasserstoff selbst zählen noch sämtliche Ionen dazu, die soweit ionisiert sind, dass nur noch ein Elektron übrig geblieben ist.  $\text{He}^+$  wäre ein solcher Vertreter.

Dank dieser Konstellation kann für die Wellenfunktion für ein solches Atoms der selbe Hamiltonoperator, wie für das Wasserstoffatom verwendet werden, wobei lediglich die Kernladungszahl  $z$  entsprechend angepasst werden muss.

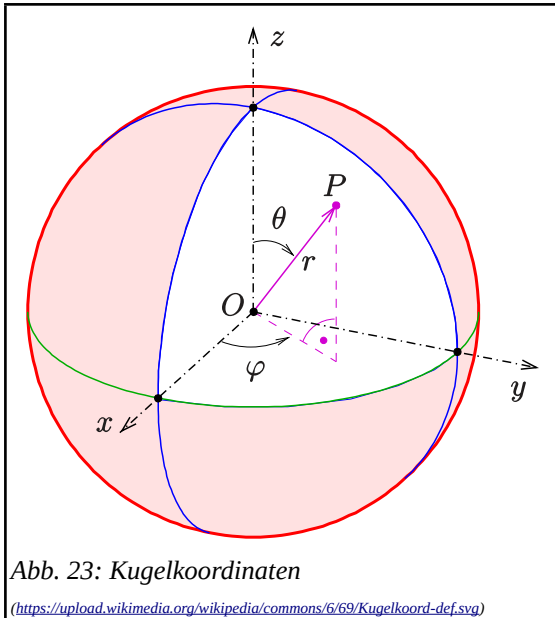
Wenn man das gesamte Atom betrachtet wird, so muss bei der kinetischen Energie auch die des Kerns betrachtet werden sodass sich für den Hamiltonoperator

$\hat{H} = \hat{T}_{Kern} + \hat{T}_{Elektron} + \hat{V}$  gilt, wobei der Operator für die kinetische Energie des Kerns der des Elektrons gleicht, nur dass mit der Masse des Kerns gerechnet werden muss. Alles in allem ergibt



sich also 
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_K} \cdot \nabla_K^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \nabla_e^2 - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Durch die Erweiterung auf alle 3 Dimensionen ist das Berechnen der Wellenfunktion  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  denkbar kompliziert, weswegen hier auch nicht genau darauf eingegangen werden soll. Nur so viel: Um diese Gleichung zu lösen ist es sinnvoll auf ein paar Tricks zurück zu greifen.



Da es sich bei diesem Problem um ein kugelsymmetrisches System handelt, kann für die Koordinaten des Elektrons auf Kugelkoordinaten zurück gegriffen werden, sodass die Position des Elektrons relativ zum Kugelzentrum, also dem Atomkern, durch den Abstand  $r$ , den Winkel zur  $z$ -Achse  $\theta$  und den Winkel zur  $x$ -Achse  $\varphi$  gegeben ist.

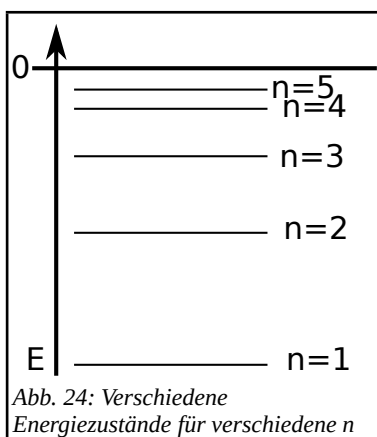
Der nächste Trick ist nun die Wellenfunktion in zwei voneinander unabhängigen Teilfunktionen zu zerlegen. Diese sind die Radialfunktion  $R$ , die eine Abhängigkeit des Radius aufweist und die Winkelfunktion (oder Kugelflächenfunktion)  $Y$ , die entsprechend von den beiden Winkeln abhängt:

$$\Psi(r, \varphi, \theta) = R(r) \cdot Y(\varphi, \theta)$$

Um nun eine Welle im Dreidimensionalen zu beschreiben, werden noch zwei weitere ganze Zahlen mit diskreten Werten, sogenannte Quantenzahlen, benötigt. Neben der Hauptquantenzahl gibt es hier nun auch die **Bahndrehimpuls-** oder auch **Nebenquantenzahl  $l$**  und die **magnetische Quantenzahl  $m_l$** .

Hierbei hängt die Winkelfunktion von der Nebenquantenzahl und der magnetischen Quantenzahl ab, wohingegen die Radialfunktion von der Haupt- und Nebenquantenzahl abhängt.

Für die Energie des Elektrons erhält man folgenden Ausdruck: 
$$E_n = -\frac{z^2 \cdot \mu \cdot e^4}{32\pi\epsilon_0 \hbar^2 n^2}$$



Wichtig hierbei soll nun erstmal nur sein, dass die Energie lediglich von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängt und dass diese Abhängigkeit umgekehrt proportional zum Quadrat von  $n$  ist. Es gilt also, dass eine höhere Hauptquantenzahl zu einer höheren Energie führt (wegen dem negativen Vorzeichen) und dass diese Energisprünge von einem  $n$  zum Anderen immer kleiner werden (siehe nebenstehende Abbildung).

## 1.2.14 Atomorbitale

Bisher wurden nur Systeme mit einem einzelnen Elektron betrachtet. Die Gleichungen dafür waren schon so kompliziert, dass auf eine tatsächliche Lösung verzichtet wurde. So fällt es nicht schwer zu glauben, dass das Ganze noch komplizierter wird, wenn nun mehr als ein Elektron am System beteiligt ist, da dann auch noch die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen beachtet werden muss.

Deswegen geht man für Mehrelektronensysteme näherungsweise davon aus, dass man jedes Elektron für sich betrachten kann. Somit wird also für jedes Elektron nach dem bekannten Verfahren eine Wellenfunktion bestimmt. Diese "Ein-Elektron-Wellenfunktion" wird dann **Orbital** genannt.

Dabei gilt nach wie vor, dass das Energieniveau der Welle nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängt. Der geringstmögliche Energiezustand für ein Elektron wird dabei als **Grundzustand**, alle höheren Werte als **angeregter Zustand** bezeichnet.

### 1.2.14.1 Quantenzahlen

Die Quantenzahlen dienen dazu die verschiedenen Zustandsmöglichkeiten eines Teilchens (z.B. ein Elektron), welches über eine Wellenfunktion beschrieben wird, zu beschreiben.

Es gilt die folgenden Quantenzahlen zu unterscheiden:

- Hauptquantenzahl  $n \in \mathbb{N}$
- Nebenquantenzahl (Bahndrehimpulsquantenzahl)  $l \in \{x \mid x < n\}_{\mathbb{N}_0}$
- Magnetische Quantenzahl  $m_l \in \{x \mid -l \leq x \leq l\}_{\mathbb{N}_0}$
- Magnetische Spinquantenzahl  $m_s \in \left\{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\}$

#### Pauli-Prinzip:

2 Elektronen in einem Atom können niemals in allen Quantenzahlen übereinstimmen!

## 1.2.15 Bezeichnung der Orbitale

Es wurde bereits festgestellt, dass  $n$  immer das Energieniveau eines Orbitals festlegt, aber auch die anderen Quantenzahlen machen eine Aussage über das vorliegende Orbital. So gibt  $l$  an um welche Orbitalart es sich handelt und damit auch, was für eine Form das Orbital hat (zumindest in den meisten Fällen).

Tab. 2: Orbitalarten

$l$	Orbitalart
0	s-Orbital
1	p-Orbital
2	d-Orbital
3	f-Orbital

Die nächste Quantenzahl  $m_l$  gibt nun an, um welche Orbitalentartung es sich handelt. Man spricht von entarteten Orbitalen, wenn es mehrere energiegleiche Orbitale der selben Art gibt. Es gibt für jedes Orbital genau so viele Entartungen, wie Magnetquantenzahlen. Demnach gibt es nur ein s-Orbital, 3 p-Orbitale, 5 d-Orbitale und 7 f-Orbitale. Diese Entartungen entsprechen jeweils einer unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Orbitalloben. Die verschiedenen Entartungen eines Orbitals werden häufig mit einem Index im Orbitalnamen versehen (z.B. ein  $3p_z$ -Orbital).

Die verschiedenen Formen der Orbitale kommen aus dem Betragsquadrat der Kombination der Radial- und Winkelfunktion der Wellenfunktion. Somit erhält man eine Funktion für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in Abhängigkeit von seinen Kugelkoordinaten. Für ein Orbital wird dann genau ein Bereich von Koordinaten ausgewählt in denen sich das Elektron mit hoher Wahrscheinlichkeit aufhält (z.B. mit 95% Wahrscheinlichkeit) (Würde eine 100%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gewählt werden, so ergäbe sich ein Orbital, das sich über das gesamte Universum erstrecken würde). Diese Koordinaten werden dann im dreidimensionalen Raum als Körper veranschaulicht, woraus dann die Form und das Aussehen eines Orbitals kommt.

### 1.2.15.1 s-Orbital

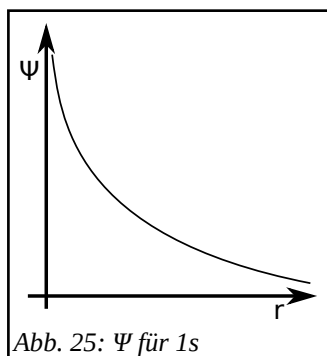


Abb. 25:  $\Psi$  für  $1s$

Die s-Orbitale sind stets die energetisch niedrigsten Orbitale einer Periode. Sie sind gekennzeichnet durch  $l=0$  und da somit automatisch auch  $m_l=0$  sein muss, gibt es keine Entartungen von s-Orbitalen (Es gibt also nur eines). Da die Winkelfunktion von  $\Psi$  von  $l$  und  $m_l$  abhängt ergibt sich für das s-Orbital keinerlei Winkelabhängigkeit, sodass es eine einfache Kugelform annehmen muss.

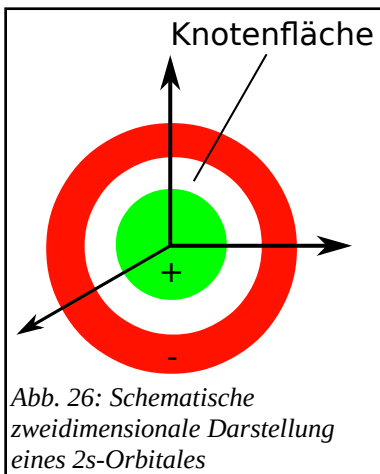


Abb. 26: Schematische zweidimensionale Darstellung eines 2s-Orbitales

Allerdings nehmen die Nulldurchläufe mit zunehmendem  $n$  zu, sodass auch die s-Orbitale mit zunehmendem  $n$  immer mehr Knotenflächen bekommen, also Bereiche an denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons gleich null ist und die einen Orbitallappen mit positiven von einem mit negativen Vorzeichen trennen. Diese Vorzeichen der Orbitallappen haben **nichts mit einer Ladung zu tun**, sondern sind lediglich Bereiche an denen die ursprüngliche

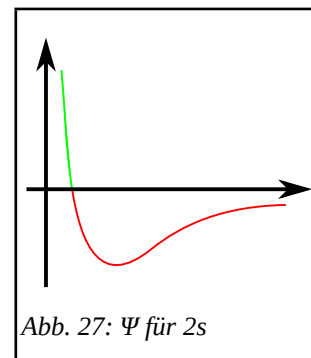


Abb. 27:  $\Psi$  für 2s

Wellenfunktion ein positives, bzw. negatives Vorzeichen besessen hat. Das führt dazu, dass s-Orbitale wie eine Zwiebel aufgebaut sind.

Dank ihrer Kugelform sind s-Orbitale ungerichtet und können somit Bindungen in jede beliebige Richtung ausbilden.

### 1.2.15.2 p-Orbital

Das p-Orbital, welches durch  $l=1$  gekennzeichnet (Nach oben beschriebenen Regeln für die Quantenzahlen können p-Orbitale also erst ab  $n=2$ , also der zweiten Periode vorkommen) ist hebt sich vom s-Orbital in fast allen Aspekten ab. So ist es nicht mehr kugel-, sondern hantelförmig, was dafür sorgt, dass es gerichtet ist und nicht in alle Richtungen Bindungen ausbilden kann. Außerdem besitzen p-Orbitale immer mindestens eine Knotenfläche im Atomkern und dadurch, dass die Nebenquantenzahl gleich eins ist, ergeben sich drei Möglichkeiten für die magnetische Quantenzahl  $m_l$  (-1, 0, 1) die jeweils eine Entartung des p-Orbitals beschreibt. Legt man die Achsen eines kartesischen Koordinatensystems geschickt, so können die drei verschiedenen p-Orbitale immer entlang einer Achse gelegt werden, weswegen man die Entartungen auch durch einen Index am p unterscheidet, der die entsprechende Achse angibt, an der dieses p-Orbital ausgerichtet ist.

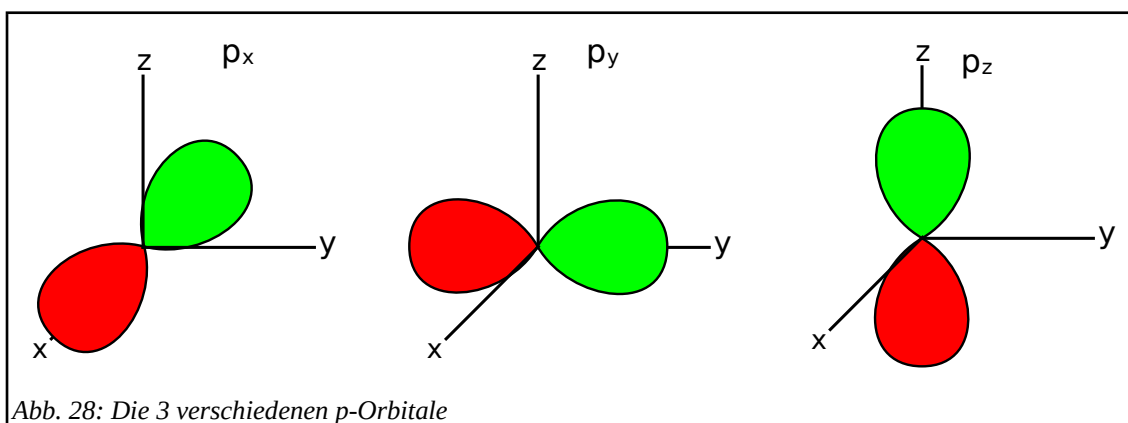
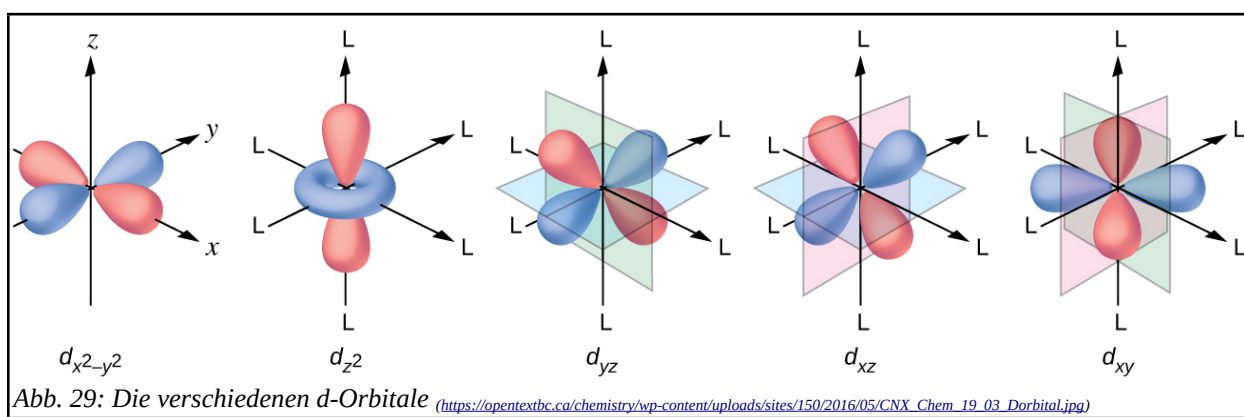


Abb. 28: Die 3 verschiedenen p-Orbitale

### 1.2.15.3 d-Orbital

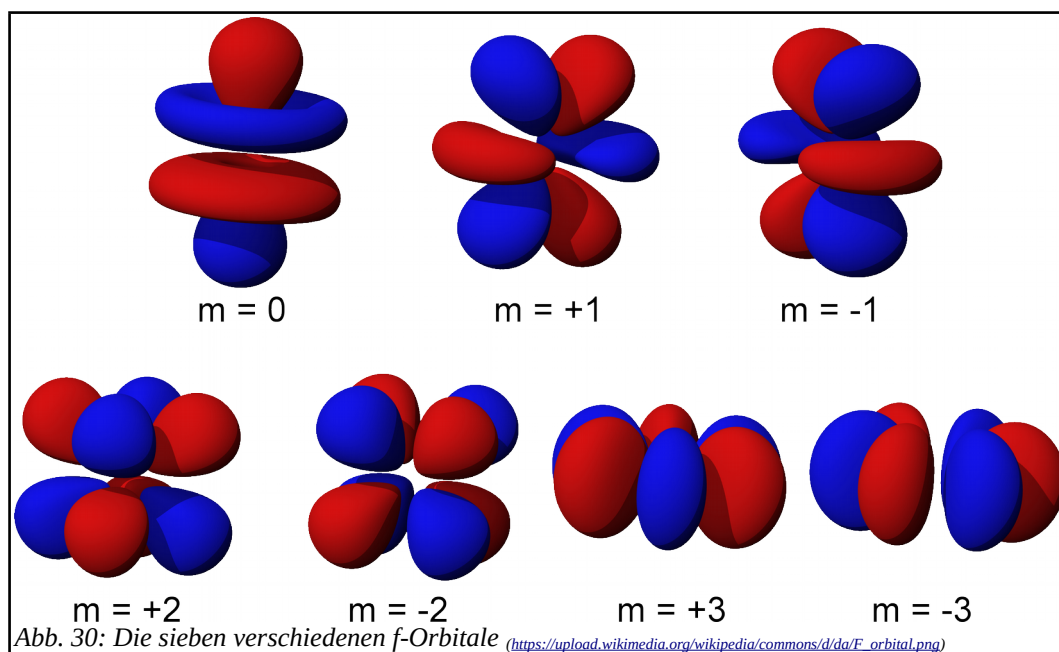
Die d-Orbitale, die durch  $l=2$  (Somit existieren sie erst ab  $n=3$ , also ab der dritten Periode) charakterisiert sind, existieren in 5 verschiedenen Entartungen und bestehen bis auf eine Ausnahme immer aus vier Orbitallappen. Diese sind alle in einem  $90^\circ$  Winkel zueinander (außer beim  $d_{z^2}$ ). Letztendlich sehen sie aus, wie zwei überkreuzte p-Orbitale (wieder mit Ausnahme des  $d_{z^2}$ ).

Das Orbital, welches aus dieser Reihe wohl am stärksten heraus sticht, ist das  $d_{z^2}$ -Orbital, welches eine eher ungewöhnliche Form an den Tag legt. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die Wellenfunktion  $\Psi$  eine komplexe Funktion ist, deren Funktionswerte so gut wie nicht vorstellbar sind. Nichtsdestotrotz handelt es sich bei dem  $d_{z^2}$ -Orbital um eine legitime Entartung eines d-Orbitals.



### 1.2.15.4 f-Orbital

Für die f-Orbitale ( $l=3$  und somit erst ab  $n=4$ ) ergeben sich insgesamt sieben verschiedene Entartungen und mit einer Ausnahme sechs Orbitallappen.



## 1.2.16 Elektronenverteilung auf die Orbitale

Sollen nun Elektronen auf die verschiedenen verfügbaren Orbitale verteilt werden, müssen einige Regeln beachtet werden. Die Faustregel dabei ist, dass immer zuerst energieärmere Orbitale mit Elektronen besetzt werden. Für das generelle Verständnis ist vielleicht noch wichtig zu erwähnen, dass ein Orbital zwar als eine Ein-Elektron-Wellenfunktion definiert ist, es aber tatsächlich kein Elektron enthalten muss. Solche leeren Orbitale existieren sozusagen erstmal nur auf dem Papier, indem so getan wird, als gäbe es ein Elektron mit den entsprechenden Quantenzahlen, und dann der Raum in dem es sich aufhalten würde als leeres Orbital frei gehalten wird.

Diese leeren Orbitale sind allerdings sehr wichtig, denn in Atomen und Molekülen ist es durchaus möglich, dass ein Elektron seine Quantenzahlen ändert (z.B. durch Energiezufuhr) und dann ein ehemals leeres Orbital ausfüllt.

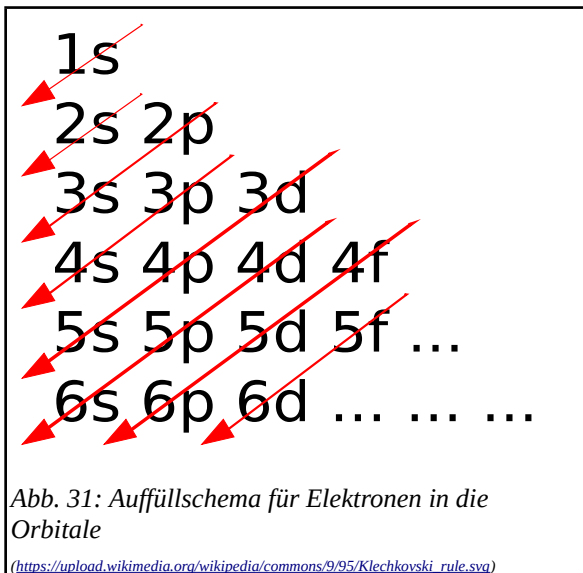
Außerdem wurde eingangs behauptet, die Energie eines Orbitals hänge nur von der Hauptquantenzahl  $n$  ab. Das ist nur bedingt richtig, da die Orbitale mit Zunahme der Nebenquantenzahl ebenfalls energiereicher werden, sodass es ab einem bestimmten Punkt, nämlich ab den d-Orbitalen, günstiger ist, erst einen Teil der Orbitale der nächsten Periode auf zu füllen.

Aber nochmal ganz von vorn. Wenn Elektronen auf Orbitale verteilt werden, heißt das, dass die zuerst in das 1s-Orbital gefüllt werden. Anschließend sind die 2s und dann die 2p-Orbitale an der Reihe. Hierbei ist es ganz wichtig, dass zuerst alle energiegleichen Orbitale einzeln und dann erst doppelt besetzt werden. Diese kann deshalb erfolgen, da ein Elektron noch über die magnetische Spinquantenzahl  $m_s$  beschrieben wird, sodass durch eine Doppelbesetzung das Pauli-Prinzip nicht verletzt wird. Dieses Phänomen, dass energiegleiche Orbitale zuerst einzeln und dann doppelt besetzt werden, wird durch die **Hundsche Regel** beschrieben.

Elektronen mit  $m_s = \frac{1}{2}$  werden dabei als  **$\alpha$ -Elektron**, die mit  $m_s = -\frac{1}{2}$  als  **$\beta$ -Elektron** bezeichnet. Erstere werden häufig als Pfeil nach oben ( $\uparrow$ ), Letztere als Pfeil nach unten ( $\downarrow$ ) geschrieben.

Aufpassen muss man dann nur noch, sobald d-Orbitale verfügbar sind (ab  $n=3$ ), da das 3d-Orbital energetisch höher liegt, als das 4s-Orbital (analog für höhere  $n$ ). Da aber immer das energetisch niedrigere Orbital zuerst besetzt werden muss, wird das 3d-Orbital in der dritten Periode ausgelassen und erst ab der Vierten befüllt (Direkt nach dem 4s-Orbital). Das ist auch der Grund, warum die Nebengruppen erst in der vierten Periode beginnen, da dies Elemente sind, die ihre dazukommenden Valenzelektronen in einem d-Orbital unterbringen.

Ähnliches gilt auch für die f-Orbitale, nur dass diese energetisch so hoch liegen, dass sie erst zwei Perioden später mit Elektronen befüllt werden. So existieren sie zwar schon ab der vierten Periode, werden aber erst ab der Sechsten befüllt (Was dann in den seltenen Erden im Periodensystem resultiert).



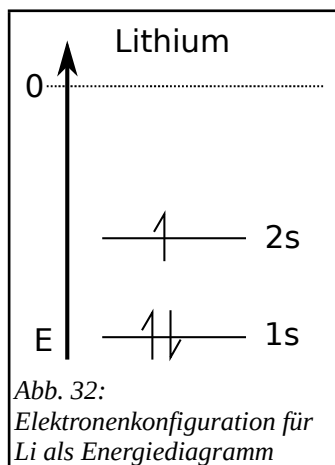
Allgemein kann für das Verteilen von Elektronen das folgende Auffüllschema verwendet werden, wobei die Elektronenverteilung auf die Orbitale entsprechend der Pfeilrichtung erfolgt.

Demnach werden die Orbitale in folgender Reihenfolge besetzt (erst alle Entartungen einzeln und anschließend doppelt):

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, **4s, 3d**, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, **4f**, ...

### 1.2.17 Elektronenkonfigurationen

„Die Elektronenkonfiguration gibt die Verteilung der Elektronen in der Elektronenhülle eines Atoms auf verschiedene Energiezustände bzw. Aufenthaltsräume (Atomorbitale) an.“ [24]



Diese Elektronenkonfigurationen können auch grafisch in einem Energie-Diagramm dargestellt werden, wie es in nebenstehender Abbildung zu erkennen ist.

Diese Darstellungsweise ist zwar sehr anschaulich für die ersten Elemente, aber sobald eine gewisse Menge an Elektronen erreicht worden ist, wird diese Darstellung sehr unübersichtlich. Vor allem wenn die verschiedenen Entartungen der Orbitalarten mit hinzu kommt.

Aus diesem Grund gibt es eine Alternative Schreibweise für die Elektronenkonfiguration, bei der einfach die besetzten Orbitale und die Anzahl der sich in den Orbitalen befindlichen Elektronen notiert werden.

Für das Lithium sähe das dann korrespondierend zu dem Energiediagramm so aus:  $1s^2 2s^1$

Es ist also zu sehen, dass immer zuerst die Art des Orbitals (inklusive des Energiezustandes des Orbitals), also 1s, 2s, 2p, etc., notiert wird und dann hochgestellt die Anzahl der sich in dem Orbital befindlichen Elektronen angefügt wird. Wie die Elektronen auf die verschiedenen Orbitalentartungen verteilt sind, ist nicht direkt in dieser Schreibweise verankert, aber da diese Aufteilung der oben beschriebenen Hundschen Regel folgt, kann das bei Bedarf sehr leicht selbst ermittelt werden.

Allerdings wird auch diese Schreibweise für Elemente höherer Ordnungszahl schnell unübersichtlich, da die Anzahl an Orbitalen sehr hoch wird. Deswegen werden als verkürzte Schreibweise die Orbitale der unteren Schalen über die Elektronenkonfiguration des letzten Edelgases zusammengefasst, wobei das entsprechende Symbol für das Edelgas in eckigen Klammern vor die Elektronenkonfiguration geschrieben wird. Somit wäre die äquivalente Schreibweise für das Lithium im Grundzustand  $[\text{He}] 2s^1$ .

Bei Lithium erscheint das noch nicht sehr sinnvoll, aber spätestens bei der Elektronenkonfiguration von Elementen aus der dritten Periode ist das ein sehr hilfreicher Trick.

### 1.2.18 Elektronenübergänge

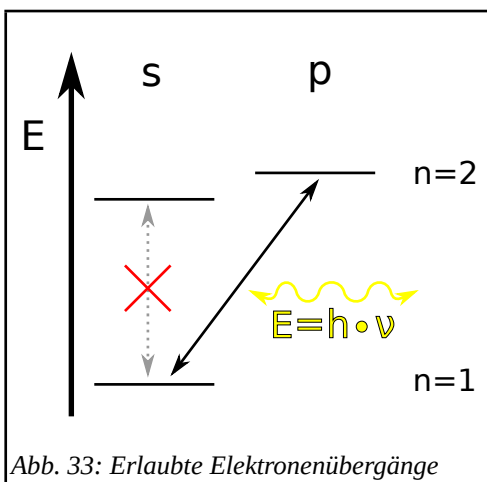


Abb. 33: Erlaubte Elektronenübergänge

Durch Energiezufuhr (z.B. in Form von Wärme oder Licht) kann ein Elektron in ein anderes Orbital „überspringen“. Dabei ist es wichtig, dass das Elektron wirklich nur genau die Menge an Energie absorbieren kann, die für diesen Sprung notwendig ist. Nicht mehr und nicht weniger. Solche **angeregten Elektronen** können dann wiederum unter Energieabgabe (häufig in Form von Licht) in ihrem Grundzustand zurückfallen.

Dabei ist darauf zu achten, dass ein Elektron nicht von jedem beliebigen Orbital in ein anderes springen kann, sondern immer nur ein Wechsel zwischen verschiedenen

Orbitalarten (immer zum entsprechend nächsten) stattfinden kann. So ist in nebenstehender Abbildung der Übergang vom 1s- zum 2s-Orbital unmöglich, da dann beide Orbitale s-Orbitale wären. Der Übergang von 1s zu 2p ist hingegen ohne Probleme möglich.

Als Regel für Elektronenübergänge gilt also, dass  $\Delta l \pm 1$  sein muss!

„[Diese] Auswahlregel lässt sich dadurch verstehen, dass durch die Emission, bzw. Absorption eines Photons beispielsweise von einer Atomhülle immer auch ein Drehimpuls übertragen werden muss, da das Photon selbst auch einen Spin besitzt und Drehimpulserhaltung gelten muss.“ [25]

Die Energie, welche bei einem solchen Übergang von dem energetisch höhere Niveau  $n$  auf das energetisch Niedrigere  $m$ , frei wird, bzw. für einen Solchen benötigt wird, ergibt sich durch die

Energie eines Elektrons  $E = -\frac{z^2 \cdot \mu \cdot e^4}{32\pi \cdot \epsilon_0^2 \cdot \hbar^2 \cdot n^2}$ , als  $E_{n \rightarrow m} = E_n - E_m = h \cdot c \cdot R_H \cdot \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ ,

wobei  $R_H$  die sogenannte Rydbergkonstante mit  $R_H = 1,09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ , die alle in der Formel für die Energie vorkommenden Konstanten in sich vereint (natürlich gemäß der durchgeführten Subtraktion), und  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist.



## 1.3 Kinetik

### 1.3.1 Begriffe

- **Elementarreaktion:** Eine Elementarreaktion ist eine Teilreaktion einer chemische Reaktion. Sie führt zu einem Zwischenprodukt, welches in einer weiteren Elementarreaktion zu einem weiteren Zwischenprodukt reagieren kann, usw. bis letztendlich das tatsächliche Produkt der Reaktion entsteht. Alle an einer Reaktion beteiligten Elementarreaktionen werden dann zusammen addiert und ergeben die Reaktionsgleichung.

### 1.3.2 Reaktionsgeschwindigkeit

„Die grundlegende Größe, mit der in der Kinetik gearbeitet wird, ist die **Reaktionsgeschwindigkeit**. Sie gibt an, wie viele Teilchen pro Zeiteinheit in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden.“ [26]

Wenn also die allgemeine Reaktion  $|v_A| \cdot A + |v_B| \cdot B \rightarrow v_C \cdot C + v_D \cdot D$  betrachtet wird, so wird nun nach einer Möglichkeit gesucht Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit zu treffen.

Es ist bekannt, dass die Änderung der Reaktionslaufzahl  $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$  eine Aussage über den Reaktionsfortschritt macht, allerdings lässt sich noch immer keine Aussage über die dafür benötigte Zeit machen. Deswegen wird die Reaktionslaufzahl noch nach der Zeit abgeleitet, um eine

Zeitinformation zu erhalten:  $\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt}$

„Läuft eine Reaktion bei konstantem Volumen  $V$  ab, so lässt sich, ausgehend von der Reaktionslaufzahl  $\xi$ , eine der Stoffkonzentration  $c$  analoge Größe definieren, die **Reaktionsvariable**  $x$  genannt wird.“ [27] Grundlage dafür ist der Zusammenhang  $\frac{n}{V} = c$ .

$$dx = \frac{d\xi}{V} = \frac{dn_i}{V \cdot \nu_i} = \frac{dc_i}{\nu_i} = \frac{d[i]}{\nu_i}$$

Um auch hier eine zeitliche Aussage treffen zu können, wird analog zur Reaktionslaufzahl, nach der Zeit abgeleitet:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[i]}{dt} = v$$

Somit wurde eine Formel erhalten, die eine Aussage über die Änderung der Konzentration mit der Zeit macht, was genau der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  entspricht.

Durch geschicktes Umformen und Integrieren kann auch eine Formel zur Berechnung der Momentankonzentration in Abhängigkeit der Reaktionsvariablen erhalten. Die durch die Integration entstehende Integrationskonstante  $c$  muss dafür gleich der negativen Anfangskonzentration  $-[i]_0$  gesetzt werden:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{d[i]}{v_i \cdot dt} \\ \Leftrightarrow \int dx &= \frac{1}{v_i} \cdot \int d[i] \\ \Leftrightarrow x &= \frac{[i]}{v_i} + c \quad (c = -[i]_0) \\ \Leftrightarrow [i] &= v_i \cdot x + [i]_0 \end{aligned}$$

### 1.3.3 Molekularität

Werden chemische Reaktionen als Reaktionsgleichungen geschrieben, so werden sie als die Summe aller ihrer Elementarreaktionen geschrieben. So ist beispielsweise die Entstehung von Wasser durch  $2 H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$  keinesfalls so zu verstehen, dass 2 Wasserstoffmoleküle mit einem Sauerstoffmolekül gleichzeitig perfekt ausgerichtet kollidieren, dabei alle Bindungen simultan gespalten werden und sich neu zu zwei Wassermolekülen verbinden. Das ist zwar nicht unmöglich, aber doch sehr unwahrscheinlich, sodass diese Reaktion eher langsam ablaufen müsste. Wie allerdings bekannt ist, verläuft die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff explosionsartig.

Die Erklärung dafür ist, sind die Elementarreaktionen, die zusammengefasst obige Reaktionsgleichung ergeben. Diese Elementarreaktionen können nun nach ihrer **Molekularität** unterschieden werden. „Die Molekularität einer chemischen Reaktion, genauer einer Elementarreaktion, beschreibt die Anzahl der Moleküle, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind“ [28]

Dabei kommen im allgemeinen nur Elementarreaktionen der Form  $A \rightarrow \text{Produkt}(e)$  und  $A + B \rightarrow \text{Produkt}(e)$  vor. Beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (also der langsamste in einer Reaktionskette) reagieren also entweder ein Teilchen (**monomolekular**) oder eben zwei Teilchen (**bimolekular**) zu einem oder mehreren Produkten.

### 1.3.4 Reaktionsordnung

Unter der Annahme, dass bei einer chemischen Reaktion die Rückreaktion nicht abläuft kann eine Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  und den potenzierten Eduktkonzentrationen gefunden werden:  $v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots$

Diese Proportionalität wird auch **Geschwindigkeitsgesetz** und die Proportionalitätskonstante  $k$  als **Geschwindigkeitskonstante** bezeichnet.

$a$ , bzw.  $b$  heißen dabei **Reaktionsordnung bezogen auf A, bzw. B**.

Diese auf die Edukte bezogenen Reaktionsordnungen sind im allgemeinen nicht gleich den stöchiometrischen Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung, sondern müssen empirisch (also über Versuche) ermittelt werden. Dabei sind sie keineswegs auf ganze Zahlen begrenzt. Die Ausnahme bilden Elementarreaktionen. Bei ihnen entspricht die Reaktionsordnung genau ihrer Molekularität.

Die **Gesamtreaktionsordnung  $n$**  ergibt sich als die Summe aller auf die einzelnen Edukte bezogenen Reaktionsordnungen:  $n = a + b + \dots$ .

### 1.3.4.1 Reaktionen 0. Ordnung

Bei einer Reaktion nullter Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration der Edukte, womit gemeint ist, dass eine Konzentrationsänderung keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringt. Dies ist daran zu erkennen, dass alle Eduktkonzentrationen mit der Potenz 0, bzw. als Faktor 1 in das Geschwindigkeitsgesetz mit einfließen und somit alle heraus fallen. Somit vereinfacht sich das Geschwindigkeitsgesetz zu

$$v = -k$$

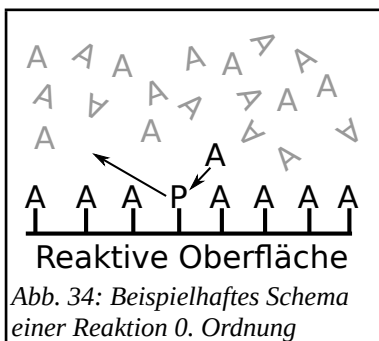


Abb. 34: Beispielhaftes Schema einer Reaktion 0. Ordnung

Ein Beispiel für eine Reaktion nullter Ordnung wäre zum Beispiel eine Grenz- oder Oberflächenreaktion, bei der sozusagen immer nur die vorderste Reihe an Edukten (an der Oberfläche) reagieren kann. Somit wird keine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erzielt, wenn hinter dieser ersten Reihe noch mehr Edukte sind, da diese erst reagieren können, sobald „ein Platz in der ersten Reihe frei wird“. Deswegen kann also eine Konzentrationserhöhung die Geschwindigkeit einer solchen Reaktion nicht erhöhen.

Entsprechend einfach gestaltet sich bei dieser Reaktionsordnung auch das Herleiten des Geschwindigkeitsgesetzes:

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{d[A]}{dt} = -k \\
 \Leftrightarrow \int d[A] &= \int -k \cdot dt \\
 \Leftrightarrow [A] &= -k \cdot t + c \quad \text{Für } t=0 \text{ ergibt sich } c \text{ als } [A]_0 \\
 \Leftrightarrow [A] &= -k \cdot t + [A]_0
 \end{aligned}$$

Es ergibt sich also ein linearer Zusammenhang, was bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit konstant sein muss. Die Geschwindigkeitskonstante muss für diesen Fall die Einheit  $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$  haben

$$v = -k \cdot t$$

$$\Rightarrow [A] = -k \cdot t + [A]_0 \quad [k] = \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{s}}$$

### 1.3.4.2 Reaktionen 1. Ordnung

Reaktionen erster Ordnung besitzen eine Gesamtreaktionsordnung von 1 und können somit durch das Geschwindigkeitsgesetz  $v = -k \cdot [A]^1$  ausgedrückt werden. Auch wenn noch mehrere Edukte beteiligt sind, so hängt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nur von Edukt A ab. Alle andere Eduktkonzentrationen gehen mit der Reaktionsordnung 0 und somit als Faktor 1 in das Geschwindigkeitsgesetz ein und können somit vernachlässigt werden.

Um eine Formel für die Berechnung der Konzentration nach einer bestimmten Zeit zu erhalten, muss das Geschwindigkeitsgesetz umgeformt werden:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{[A]} \cdot d[A] = -k \cdot dt$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{1}{[A]} \cdot d[A] = \int -k \cdot dt$$

$$\Leftrightarrow \ln([A]) = -k \cdot t + c$$

Da die Konzentration zu Beginn der Reaktion, also bei  $t=0$ , gleich der Anfangskonzentration  $[A]_0$  sein muss, ist die Integrationskonstante  $c$  auf  $\ln([A]_0)$  zu bestimmen.

$$\ln([A]) = -k \cdot t + \ln([A]_0)$$

$$\Leftrightarrow \ln([A]) - \ln([A]_0) = -k \cdot t$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -k \cdot t$$

$$\Leftrightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k \cdot t}$$

$$\Leftrightarrow [A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  muss bei einer solchen Reaktion also die Einheit  $\frac{1}{\text{s}}$  haben, damit die Einheiten in der eben hergeleiteten Formel stimmen.

$$v = -k \cdot [A]^1$$

$$\Rightarrow [A] = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad [k] = \frac{1}{\text{s}}$$

### 1.3.4.3 Reaktionen pseudo- 1. Ordnung

Reaktionen pseudo- erster Ordnung sind Reaktionen, bei denen zwar rein prinzipiell zwei (oder

mehrere) Edukte in das Geschwindigkeitsgesetz mit einfließen, aber Edukte außer dem einen in so hoher Konzentration vorliegen, dass ihre Konzentration während der Reaktion als konstant angesehen werden kann. Somit kann also für die meisten Fälle das Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen erster Ordnung verwendet werden.

Beispiele für eine solche Reaktion wären die Dissoziation einer Säure in Wasser gemäß  $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$  (analog auch für Basen), solange die Konzentration von Wasser sehr viel größer, als die verwendete Konzentration an Säure ist. Somit ändert sich die Konzentration des Lösungsmittels (in diesem Fall also das Wasser) durch die Reaktion nur minimal und kann daher vernachlässigt werden.

### 1.3.4.4 Reaktionen 2. Ordnung

Für Reaktionen zweiter Ordnung lautet das Geschwindigkeitsgesetz entsprechend für  $A + B \rightarrow \text{Produkt}(e)$  als  $v = -k \cdot [A] \cdot [B]$  oder für  $2A \rightarrow \text{Produkt}(e)$  als  $v = -k \cdot [A]^2$ .

$$\begin{aligned}
 v &= \frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^2 \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{[A]^2} \cdot d[A] &= -k \cdot dt \\
 \Leftrightarrow \int \frac{1}{[A]^2} \cdot d[A] &= \int -k \cdot dt \\
 \Leftrightarrow -\frac{1}{[A]} &= -k \cdot t + c \quad \text{Für } t=0 \text{ ergibt sich } c = -\frac{1}{[A]_0} \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{[A]} &= kt + \frac{1}{[A]_0}
 \end{aligned}$$

Aus dieser Formel ergibt sich für  $k$  die Einheit  $\frac{l}{mol \cdot s}$ .

Für eine Herleitung der Formel für zwei verschiedene Produkte siehe [hier](#).

$$\begin{aligned}
 v &= -k \cdot [A]^2 \\
 \Rightarrow \frac{1}{[A]} &= kt + \frac{1}{[A]_0} \quad [k] = \frac{l}{mol \cdot s}
 \end{aligned}$$

### 1.3.4.5 Linearisierung der Geschwindigkeitsgesetze

Bei der Linearisierung der Geschwindigkeitsgesetze wird versucht, die hergeleiteten Formeln in die Form einer Geraden  $y = mx + b$  umzuformen, damit sich bei einer graphischen Auftragung mit entsprechender Achsenskalierung eine Gerade ergeben muss, was bei der Bestimmung der Reaktionsordnung aus Messreihen sehr hilfreich ist.

Hierbei stellt sich heraus, dass lediglich das Gesetz für Reaktionen erster Ordnung nicht dieser

Form entspricht, was aber durch folgende Umformung ermöglicht wird:

$$\begin{aligned}
 [A] &= [A]_0 \cdot e^{-kt} \\
 \Leftrightarrow \ln([A]) &= \ln([A]_0 \cdot e^{-kt}) = \ln([A]_0) + \ln(e^{-kt}) \\
 &\Leftrightarrow \ln([A]) = -kt + \ln([A]_0)
 \end{aligned}$$

### 1.3.5 Halbwertszeit

Die **Halbwertszeit** beschreibt die Zeit in der sich die Konzentration des betrachteten Stoffes halbiert.

Das Allgemeine Vorgehen zur Ermittlung der Halbwertszeit besteht darin, für die Konzentration  $[A]$  die halbe Anfangskonzentration  $\frac{[A]_0}{2}$  einzusetzen. Dabei ist es irrelevant, dass die Reaktion eventuell schon laufen könnte, da es für die Reaktionsgeschwindigkeit irrelevant ob die momentanen Konzentration dadurch zustande kommen, dass schon ein Teil der Edukte reagiert hat oder ob die Konzentrationen genau so gemischt wurden und die Reaktion so gestartet wurde.

Nach dem Einsetzen muss nur noch nach der Zeit aufgelöst werden und schon ergibt sich ein Ausdruck für die Halbwertszeit eines Stoffes in einer solchen Reaktion. Üblicherweise wird für die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  geschrieben.

#### 1.3.5.1 Halbwertszeit Reaktionen 0. Ordnung

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{1/2} \Leftrightarrow \frac{[A]_0}{2} - [A]_0 = -kt_{1/2} \Leftrightarrow -\frac{[A]_0}{2} = -kt_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

Aus dieser Gleichung folgt also, dass die Halbwertszeit bei einer Reaktion nullter Ordnung während einer Reaktion immer weiter sinkt, da sie proportional zur Konzentration ist und diese im Laufe der Reaktion geringer wird.

#### 1.3.5.2 Halbwertszeit Reaktionen 1. Ordnung

$$\begin{aligned}
 \ln\left(\frac{[A]_0}{2}\right) &= \ln([A]_0) - kt_{1/2} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[A]_0}{2}\right) - \ln([A]_0) = -kt_{1/2} \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[A]_0}{2[A]_0}\right) = -kt_{1/2} \\
 &\Leftrightarrow -\ln\left(\frac{1}{2}\right) = kt_{1/2} \Leftrightarrow \ln(2) = kt_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}
 \end{aligned}$$

Es ist zu erkennen, dass die Halbwertszeit während der Reaktion unabhängig von der Konzentration und somit konstant ist.

### 1.3.5.3 Halbwertszeit Reaktionen 2. Ordnung

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} - kt_{1/2} \Leftrightarrow \frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = -kt_{1/2} = \frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot [A]_0}$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die Halbwertszeit von Reaktionen 2. Ordnung wie die von Reaktionen 0. Ordnung von der Konzentration ab. Allerdings besteht bei Reaktionen zweiter Ordnung eine Antiproportionalität vor, sodass die die Halbwertszeit im Laufe der Reaktion immer größer wird, da die Konzentration immer kleiner wird.

### 1.3.6 Chemisches Gleichgewicht

Von einem chemischen Gleichgewicht wird gesprochen, wenn bei einer Reaktion sowohl die Hin-, als auch die Rückreaktion stattfindet. Wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat, ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion gleich der der Rückreaktion. Dadurch sieht es von außen so aus, als würde keine Reaktion mehr stattfinden, da sich die Konzentration an Edukten und Produkten nicht mehr verändert, da Edukte in der selben Zeit zu Produkten reagieren, wie Produkte zurück zu Edukten. Bei einem chemischen Gleichgewicht handelt es sich also um ein dynamisches Gleichgewicht. Solche Gleichgewichtsreaktionen werden durch einen Gleichgewichtspfeil in der Reaktionsgleichung gekennzeichnet:  $a \cdot A + b \cdot B \rightleftharpoons c \cdot C + d \cdot D$

Wenn nun also dieses Gleichgewicht in seine Einzelreaktionen zerlegt wird (Hinreaktion  $a \cdot A + b \cdot B \rightarrow \text{Produkt}(e)$  und Rückreaktion  $c \cdot C + d \cdot D \rightarrow \text{Produkt}(e)$ ) und davon ausgegangen wird, dass es sich bei diesen Teilreaktionen um Elementarreaktionen handelt, so kann für beide das Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} v_{\text{hin}} &= k_{\text{hin}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b \\ v_{\text{rück}} &= k_{\text{rück}} \cdot [C]^c \cdot [D]^d \end{aligned}$$

Da aus der Definition des chemischen Gleichgewichtes hervor geht, dass die Hinreaktion genauso schnell stattfinden muss, wie die Rückreaktion, können die beiden Geschwindigkeiten gleichgesetzt werden:

$$\begin{aligned} v_{\text{hin}} &= v_{\text{rück}} \\ \Leftrightarrow k_{\text{hin}} \cdot [A]^a \cdot [B]^b &= k_{\text{rück}} \cdot [C]^c \cdot [D]^d \\ \Leftrightarrow \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} &= \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K \end{aligned}$$

Die durch diese Umformung entstandene Gleichung wird auch **Massenwirkungsgesetz** genannt und der Quotient aus den beiden Proportionalitätskonstanten heißt **Gleichgewichtskonstante K**.

Im Gleichgewicht kann ergibt sich eine Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten  $K$  und der Gibbs-Energie (bei Standardbedingungen):  $\Delta G_m^0 = -RT \cdot \ln(K)$

### 1.3.7 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k$

Für die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  kann eine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, für die Svante Arrhenius für monomolekulare Reaktionen empirisch die sogenannte **Arrhenius-Gleichung** aufgestellt hat:

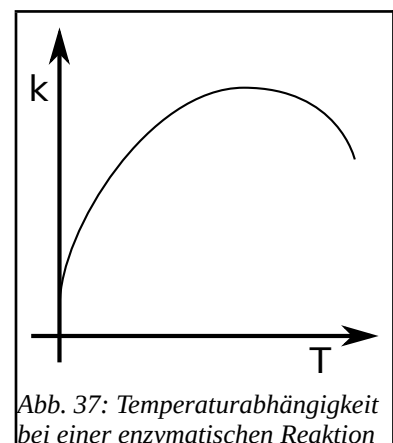
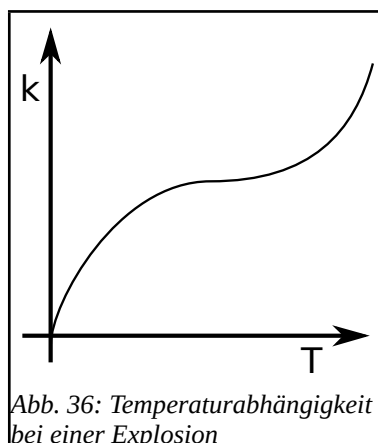
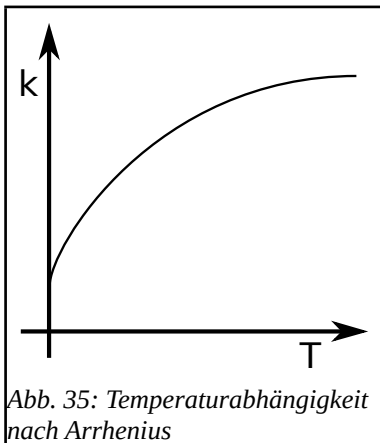
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

Hierbei ist  $A$  ein reaktionsspezifischer Vorfaktor, der nach der Kollisionstheorie die Stöße von zwei Teilchen in korrekter Ausrichtung zueinander (so dass es zu einer Reaktion kommt) beschreibt.

Aus dieser Gleichung folgt, dass die Geschwindigkeitskonstante mit zunehmender Temperatur zu- und mit zunehmender Aktivierungsenergie  $E_A$  abnimmt.

Eine Linearisierung der Gleichung ergibt  $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$

Diese Gleichung ist allerdings nicht für jede Reaktion gültig, denn wie die nachfolgenden Graphen zeigen, gibt es auch Reaktionen, deren Geschwindigkeitskonstante eine andere Temperaturabhängigkeit aufweisen:





## 1.4 Elektrochemie

### 1.4.1 Begriffe

- **Ion:** Elektrisch geladenes Atom oder Molekül
- **Anion:** negativ geladenes Ion
- **Kation:** positiv geladenes Ion
- **Salz:** Verbindung aus An- und Kationen
- **Ionenwertigkeit z:** Anzahl an positiven (positives z) oder negativen (negatives z) Ladungen eines Ions
- **Elektrolyt:** Verbindung, die in Ionen dissoziiert vorliegt und den elektrischen Strom leitet
  - **starker** Elektrolyt: Dissoziiert vollständig
  - **schwacher** Elektrolyt: Dissoziiert unvollständig (Gleichgewicht)
- **Redoxreaktion:** Elektronenaustauschreaktion
- **Oxidation:** Elektronenabgabe
- **Reduktion:** Elektronenaufnahme
- **Kathode:** Elektrode an der die Reduktion stattfindet
- **Anode:** Elektrode an der die Oxidation stattfindet
- **Galvanische Zelle:** Vorrichtung bei der die Oxidation und Reduktion räumlich getrennt ablaufen. Die Reaktion läuft freiwillig ab.
- **Elektrolyse:** Die Reaktion läuft nur unter Einfluss einer äußeren Spannung ab
- **Solvatation:** „Solvatisierung oder auch Solvation findet in, meist flüssigen, Lösungen statt. Sie basiert auf einer Attraktion oder Assoziation von Molekülen des Lösungsmittels mit Molekülen oder Ionen des gelösten Stoffes. Eine Wechselwirkung der gelösten Teilchen mit dem Lösungsmittel führt zur Stabilisation der gelösten Teilchen in der Lösung. Diese Wechselwirkungskräfte führen auch zu einer geordneten Struktur der Lösungsmittelmoleküle um das Gelöste und man spricht auch von einer **Solvathülle** um die gelösten Teilchen.“ [29]
- **Hydratation:** Solvation in Wasser
- **Elektrisches Feld E:** „Das elektrische Feld ist ein physikalisches Feld, das durch die Coulombkraft auf elektrische Ladungen wirkt. Elektrische Felder werden hervorgerufen von elektrischen Ladungen und durch zeitliche Änderungen magnetischer Felder. Mathematisch ist das elektrische Feld das Vektorfeld der elektrischen Feldstärke; es ordnet jedem Punkt

im Raum einen Vektor für Richtung und Betrag der elektrischen Feldstärke zu.“ [30]

Das elektrische Feld hat immer die Richtung der Kraft, die eine positive Punktladung an der entsprechenden Stelle erfahren würde.

- **Elementarladung e:** „Die Elementarladung  $e$  ist die kleinste frei existierende elektrische Ladungsmenge. Die Ladung freier Teilchen und von Materiemengen beträgt entweder Null oder ein ganzzahliges (positives oder negatives) Vielfaches von  $e$ “ [31]

$$e \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

- **Faraday-Konstante F:** „Die Faraday-Konstante  $F$  ist die elektrische Ladung eines Mols einfach geladener Ionen.“ [32]

$$F \approx 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

## 1.4.2 Elektrische Beweglichkeit

Werden in eine Elektrolytlösung zwei Elektroden gehalten und eine Spannung angelegt, so ist ein Stromfluss zu beobachten. Daraus kann geschlossen werden, dass in dem Elektrolytlösung Ladungsträger vorkommen müssen, die sich in der Lösung bewegen und somit den elektrischen Strom leiten können. Die Anwesenheit ist keine große Überraschung, da der Elektrolyt in der Lösung dissoziiert und somit Ionen in der Lösung enthalten sind. nun stellt sich aber die Frage, wie groß diese Beweglichkeit der Ionen tatsächlich ist. Hierzu muss betrachtet werden, welche Kräfte auf einen solchen Ladungsträger wirken, denn ohne Kraft gibt es auch keine Änderung des Bewegungszustands.

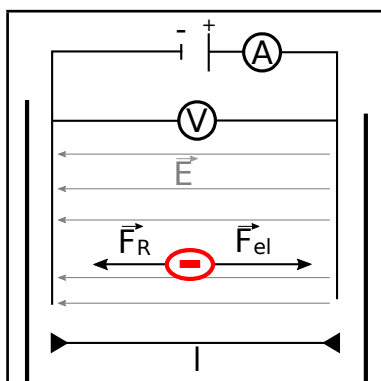


Abb. 38: Kräfte, die auf ein Anion im elektrischen Feld wirken (in Lösung)

Wie in nebenstehender Abbildung gezeigt, wirkt auf ein Anion bei Anlegen einer Spannung, ein elektrisches Feld  $\vec{E} = \frac{U}{l}$

(Für Kationen gilt das Selbe, nur in entgegengesetzte Richtung).

Durch dieses elektrische Feld erfährt das Anion eine elektrische Kraft  $F_{el}$ , die es in Richtung des Pluspols zieht. Diese Kraft ist dafür verantwortlich, dass sich das Ion überhaupt erst einmal bewegt (abgesehen von der Eigenbewegung). Diese Kraft ist natürlich von der Stärke des elektrischen Feldes, sowie der Ladung des Ions abhängig. Quantitativ ausgedrückt ergibt sich also

$$F_{el} = |z| \cdot e \cdot |\vec{E}|$$

Sobald es sich aber bewegt erfährt es eine Reibungskraft  $F_R$ , die in die entgegengesetzte Wirkung wirkt und dadurch zustande kommt, dass sich das Anion durch das Lösungsmittel schieben muss. Diese Reibungskraft ist von der Viskosität  $\eta$  (Dickflüssigkeit) des Lösungsmittels, dem Radius  $r$  des

Ions und dem Betrag seiner Geschwindigkeit  $v$  abhängig. Es gilt  $F_R = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot |\vec{v}|$ .

Die maximale Geschwindigkeit, die das Ion haben kann ist dann gegeben, wenn die Reibungskraft gleich der elektrischen Kraft ist, also die beschleunigende und bremsende Kraft im Gleichgewicht stehen.

$$\begin{aligned} F_R &= F_{el} \\ \Leftrightarrow 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot |\vec{v}| &= |z| \cdot e \cdot |\vec{E}| \\ \Leftrightarrow |\vec{v}| &= \frac{|z| \cdot e \cdot |\vec{E}|}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \end{aligned}$$

Somit kann die maximale Geschwindigkeit des Ions berechnet werden. In der so hergeleiteten Gleichung sind alle Größen Materialkonstanten, bis auf das elektrische Feld. Somit lässt die so berechnete Geschwindigkeit nur einen Vergleich bei exakt gleichem elektrischen Feld zu. Deswegen wird eine neue Größe definiert, die diese Abhängigkeit von dem elektrischen Feld dadurch beseitigt, dass sie die Geschwindigkeit durch das elektrische Feld teilt. Diese Größe heißt **elektrische Beweglichkeit  $u$** .

$$u = \frac{|\vec{v}|}{|\vec{E}|} = \frac{|z| \cdot e}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad [u] = \frac{m^2}{Vs}$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die Beweglichkeit umgekehrt proportional zum Radius des Ions ist, sodass ein Verdoppeln des Radius zu einer Halbierung der Beweglichkeit führen muss.

Allerdings scheint die Praxis dem zu widersprechen, da aus folgenden Messwerten hervorgeht, dass sich die Beweglichkeit bei doppeltem Radius nicht halbiert:

	Radius $r$ [pm]	Beweglichkeit $u$ [m <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	Größe Hydrathülle [Wassermoleküle]
Li <sup>+</sup>	59	4,01	14
Na <sup>+</sup>	102	5,19	8,4
K <sup>+</sup>	138	7,62	5,4
Rb <sup>+</sup>	149	7,92	-

Diese Werte scheinen der Formel zu widersprechen, aber diese „Abweichung“ kann über die Größe der Hydrathülle erklärt werden. So besitzen die meisten gelösten Ionen eine Solvathülle, die sich auch mit den Ionen mit bewegt. Der effektive Radius, der dann in obige Formel eingesetzt werden muss ist also der Radius des Ions mitsamt seiner Solvathülle. Dieser Radius wird auch **hydrodynamischer Radius** genannt.

### 1.4.2.1 Grotthuß-Mechanismus

Weitere Ausreißer aus den „normalen Beweglichkeiten“ ist das Oxonium- und das Hydroxid-Ion in wässriger Lösung. Dies kann auch nicht mit dem hydrodynamischen Radius zufriedenstellend

erklärt werden, wohl aber mit dem sogenannten Grotthuß-Mechanismus.

Dieser Mechanismus beruht darauf, dass Wasser Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet. In dem dadurch entstehenden „Gitter“ kann nicht mehr genau gesagt werden, wo sich die kovalenten Bindungen befinden und wo nur Wasserstoffbrücken wirken. Gewissermaßen sind also kovalente Bindungen und Wasserstoffbrücken in Wasser miteinander austauschbar. So kommt es, dass bei Oxoniumionen das Proton, welches eine Wasserstoffbrücke zu einem benachbarten Wasser ausgebildet hat auf einmal auf dieses benachbarte Wasser „überspringt“ indem es die kovalente Bindung mit der Wasserstoffbrücke „tauscht“. Somit ist das Oxoniumionen also weiter gewandert, ohne dass tatsächlich ein Teilchen ernsthaft bewegt wurde. Da so die Reibung mehr oder weniger weg fällt, ist es logisch dass Oxoniumionen eine sehr hohe Beweglichkeit aufweisen.

Für Hydroxid gilt analog die selbe Erklärung.

### 1.4.3 Elektrische Leitfähigkeit

Bei der elektrischen Leitfähigkeit stellt sich dich Frage danach, wie gut ein bestimmter Stoff den elektrischen Strom leitet. Dabei liegt es nahe sich an der Stromstärke  $I$  zu orientieren. Diese stellt ein Maß für die Ladung  $Q$  dar, die in bestimmter Zeit den Leiter durchfließen:  $I = \frac{Q}{t}$

In dem Fall, in dem der Leiter eine Elektrolytlösung darstellt kann diese Gleichung auch anders dargestellt werden. Die Ladung pro Zeit entspricht bei einwertigen Ionen den Ionen pro Zeit, die durch die Querschnittsfläche  $A$  der Elektrolytlösung fließen. Allerdings muss beachtet werden, dass der elektrische Strom in einer Elektrolytlösung nicht nur von den enthaltenen Anionen oder Kationen getragen wird, sondern von beiden zusammen. Es finden in der Lösung also zwei Ströme statt: Einer von Plus nach Minus (Kationen) und einer von Minus nach Plus (Anionen). Die Gesamtstromstärke besteht also aus der Summe dieser beiden Teilströme.

Um die Ladung bei mehrwertigen Ionen zu bestimmen, muss mit der Ionenwertigkeit multipliziert werden:  $Q = e \cdot z$  .

Da es ziemlich unhandlich wäre in einer Lösung die Ionen einzeln zu zählen, um die bewegte Gesamtladung zu erhalten, kann mithilfe der Faraday-Konstante  $F$  auch die Konzentration  $c$  heran gezogen werden. Allerdings nur die Konzentration des entsprechenden Ions und nicht des gelösten Elektrolyts. Um diese zu erhalten muss also die Konzentration der Elektrolytlösung mit dem stöchiometrischen Faktor aus der Summenformel des Elektrolyts multipliziert werden.

Wenn also das Salz  $\text{AlCl}_3$  betrachtet wird, welches in einer Konzentration von  $2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  in Wasser gelöst wurde, so ergeben sich für die Einzelionen folgende Konzentrationen:

$$c_{\text{Ion}} = c \cdot \nu_{\text{Ion}}$$

$$\Rightarrow c(\text{Cl}^-) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 3 = 6 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

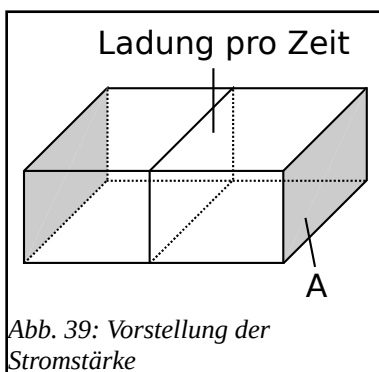
$$\Rightarrow c(\text{Al}^{3+}) = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 1 = 2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Diese stöchiometrischen Faktoren werden im Zusammenhang mit Salzen auch gerne  $\nu^+$  für die Kationen und  $\nu^-$  für Anionen genannt.

Somit ergibt sich die Ladung der Ionen pro Volumeneinheit Lösungsmittel (noch werden alle in der Lösung enthaltenen Ionen betrachtet) durch

$$\frac{Q}{V} = c \cdot \nu^+ \cdot z^+ \cdot F + c \cdot \nu^- \cdot |z^-| \cdot F = c \cdot F \cdot (\nu^+ \cdot z^+ + \nu^- \cdot |z^-|)$$

Nun ist aber die Gesamtladung der in der Lösung enthaltenen Ionen relativ uninteressant, wenn eigentlich die Stromstärke, also Ladung pro Zeit, betrachtet werden soll.



Diese Stromstärke kann also so definiert werden, dass sie die Anzahl der Ladungen, die sich innerhalb einer bestimmten Zeit durch ein bestimmtes Volumen bewegen, beschreibt. Diese Anzahl kann aber auch als die Anzahl der Ladung einer bestimmten Geschwindigkeit  $v$  durch eine Fläche  $A$  fließen. Somit muss also die Ladung pro Volumen (siehe obige Gleichung) mit der Querschnittsfläche der Lösung und der Geschwindigkeit der Ionen multipliziert werden. Die Fläche ist dabei für Anionen und Kationen die Selbe, sodass sie wie die Konzentration und die Faraday-Konstante ausgeklammert werden kann. Die Geschwindigkeit hingegen ist von Ion zu Ion verschieden und muss somit für jedes Ion einzeln betrachtet werden:

$$I = c \cdot F \cdot A \cdot (\nu^+ \cdot z^+ \cdot |\vec{v}^+| + \nu^- \cdot |z^-| \cdot |\vec{v}^-|)$$

Da bekannt ist, dass die Geschwindigkeit  $|\vec{v}|$  eines Ions von seiner Beweglichkeit  $u$  abhängig ist,

kann über die Beziehung  $u = \frac{|\vec{v}|}{|\vec{E}|} \Leftrightarrow |\vec{v}| = u \cdot |\vec{E}|$  die Geschwindigkeit durch die Beweglichkeit

ausgetauscht werden. Da für das elektrische Feld  $|\vec{E}| = \frac{U}{l}$  gilt, kann die Geschwindigkeit auch

als  $|\vec{v}| = \frac{u \cdot U}{l}$  ausdrücken.

In obige Gleichung für die Stromstärke eingesetzt ergibt sich also

$$I = \frac{c \cdot F \cdot A}{l} \cdot (\nu^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + \nu^- \cdot |z^-| \cdot u^-) \cdot U$$

Wenn diese Gleichung nun betrachtet wird, so fällt auf, dass für eine Elektrolytlösung alles außer der Spannung  $U$  auf der rechten Seite der Gleichung Konstanten sind. Demnach können alle

Konstanten  $k$  zu einer neuen Konstante zusammengefasst werden, sodass sich  $I = k \cdot U$  ergibt. Diese Gleichung zeigt ganz eindeutig eine Proportionalität zwischen der Stromstärke und der Spannung, was wiederum dem Ohmschen Gesetz entspricht, welches also offensichtlich gelten muss. Wenn also das Ohmsche Gesetz  $R = \frac{U}{I} \Leftrightarrow I = \frac{U}{R}$  gilt, so kann man dies auf die linke Seite der obigen Gleichung schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{U}{R} &= \frac{c \cdot F \cdot A}{l} \cdot (v^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + v^- \cdot |z^-| \cdot u^-) \cdot U \\ \Leftrightarrow \frac{1}{R} &= \frac{c \cdot F \cdot A}{l} \cdot (v^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + v^- \cdot |z^-| \cdot u^-) \end{aligned}$$

Somit ist geschickter Weise die Abhängigkeit von der Spannung aus der Gleichung heraus gefallen, sodass die Abhängigkeit auf den Widerstand der Lösung begrenzt wurde.

Aber auch der Widerstand ist eine Größe, die sich von Versuch zu Versuch unterscheidet, sodass eine Möglichkeit benötigt wird, diesen irgendwie so zu verrechnen, dass der Wert, der über die Gleichung berechnet wird, versuchsunabhängig wird.

Hierzu muss überlegt werden, von welchen Größen der Widerstand abhängt. Schematisch kann man sich den Widerstand so vorstellen, dass er die „Reibung“ ist, die entsteht, wenn Ladungsträger durch einen Leiter an den Leiteratomen, bzw. -molekülen vorbei fließen. Die Gesamtreibung nimmt demnach mit zunehmender Länge  $l$  des Leiters zu, wohingegen sie mit zunehmendem Querschnitt  $A$  des Leiters abnimmt.

Deswegen ist der versuchsunabhängige, spezifische Widerstand definiert durch

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \Leftrightarrow R = \rho \cdot \frac{l}{A} \Leftrightarrow \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} .$$

Nun wird auch diese Beziehung in die Gleichung eingesetzt, sodass sich folgendes ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} &= \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} = \frac{c \cdot F \cdot A}{l} \cdot (v^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + v^- \cdot |z^-| \cdot u^-) \\ \Leftrightarrow \frac{1}{\rho} &= c \cdot F \cdot (v^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + v^- \cdot |z^-| \cdot u^-) = \kappa \end{aligned}$$

Dieser Kehrwert des spezifischen Widerstands wird auch **Leitfähigkeit  $\kappa$**  genannt.

Wie zu erkennen ist, ist die Konzentration die einzige versuchsabhängige Variable, die in der Gleichung verblieben ist. Um diese ebenfalls noch zu entfernen, wird die Leitfähigkeit durch die Konzentration geteilt und daraus resultiert die **molare Leitfähigkeit  $\Lambda$** :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = F \cdot (v^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + v^- \cdot |z^-| \cdot u^-)$$

Somit gilt also auch der Zusammenhang  $I = \frac{AUc}{l} \cdot \Lambda$

### 1.4.3.1 Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung

Nach dem Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung (auch: 1. Kohlrausches Gesetz) ist die Bewegung der Anionen und der Kationen in einer Lösung unabhängig voneinander, sodass auch die Leitfähigkeit der Anionen und der Kationen unabhängig voneinander sind. Demnach ergibt sich die Gesamtleitfähigkeit aus der Summe der Teilleitfähigkeiten multipliziert mit den entsprechenden stöchiometrischen Faktoren:

$$\Lambda = \nu^+ \cdot \Lambda^+ + \nu^- \cdot \Lambda^- = \nu^+ \cdot F \cdot z^+ \cdot u^+ + \nu^- \cdot F \cdot |z^-| \cdot u^-$$

### 1.4.4 Überführungszahlen

Da nun bekannt ist, dass sich der Strom, der durch eine Elektrolytlösung sowohl durch Anionen, als auch durch Kationen getragen wird, kann man sich nun die Frage danach stellen, wie groß, denn der Anteil am Stromfluss einer bestimmten Ionensorte ist.

Genau diesen Anteil beschreiben die sogenannten Überführungszahlen. Die **Überführungszahl  $t$**

gibt den Anteil eines Stromes am Gesamtstrom an:  $t = \frac{I_{\text{teil}}}{I_{\text{gesamt}}}$

So ergibt sich in einer Elektrolytlösung eine Überführungszahl  $t^+$  für die Kationen nach

$$t^+ = \frac{I^+}{I_{\text{gesamt}}}$$

Aber damit ist es noch nicht genug. Diese Überführungszahlen sind nicht direkt auf die Stromstärke beschränkt, sondern können durch Umschreiben der Stromstärke in obiger Formel auch über andere Größen ausgedrückt werden (Die im folgenden aufgezeigten Beispiele gelten analog natürlich für die Überführungszahlen der Anionen, bzw. einer bestimmten Ionensorte).

Die wohl einfachste davon ist  $I = \frac{Q}{t}$ , woraus sich  $I^+ = \frac{Q^+}{t}$  und dann eingesetzt in die Formel

für die Überführungszahl  $t^+ = \frac{\frac{Q^+}{t}}{\frac{Q^+}{t} + \frac{|Q^-|}{t}} = \frac{Q^+}{Q^+ + |Q^-|} = \frac{Q^+}{Q}$  ergibt. Somit kann die

Überführungszahl also auch über die das Verhältnis der Ladung  $Q$  berechnet werden.

Für die Stromstärke kann aber auch, wie im letzten Kapitel gezeigt,

$I = \frac{FAUc}{l} \cdot (\nu^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + \nu^- \cdot |z^-| \cdot u^-)$ , somit gilt  $I^+ = \frac{FAUc}{l} \cdot \nu^+ \cdot z^+ \cdot u^+$  und für die

Überführungszahl  $t^+ = \frac{\frac{FAUc}{l} \cdot \nu^+ \cdot z^+ \cdot u^+}{\frac{FAUc}{l} \cdot \nu^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + \frac{FAUc}{l} \cdot \nu^- \cdot |z^-| \cdot u^-} = \frac{\nu^+ \cdot z^+ \cdot u^+}{\nu^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + \nu^- \cdot |z^-| \cdot u^-}$ .

Um die elektrische Neutralität einer Lösung zu gewährleisten, muss  $v^+ \cdot z^+ = v^- \cdot |z^-|$  gelten.

Wird das in diese Gleichung eingesetzt, so ergibt sich

$$t^+ = \frac{v^+ \cdot z^+ \cdot u^+}{v^+ \cdot z^+ \cdot (u^+ + u^-)} = \frac{u^+}{u^+ + u^-} = \frac{u^+}{u}$$

, sodass die Überföhrungszahl auch über den Anteil der Beweglichkeit  $u$  ausgedrückt werden kann.

Aus dem Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung ist bekannt, dass die Gesamtleitfähigkeit als Summe der Teilleitfähigkeiten ausgedrückt werden kann. Somit kann eine Teilstromstärke durch

$$I^+ = \frac{AUc}{l} \cdot v^+ \cdot \Lambda^+$$

über die Teilleitfähigkeit ausgedrückt werden. Eingesetzt in die Formel für die Überföhrungszahl, ergibt sich eine Möglichkeit selbige durch Leitfähigkeiten zu berechnen:

$$t^+ = \frac{\frac{AUc}{l} \cdot v^+ \cdot \Lambda^+}{\frac{AUc}{l} \cdot v^+ \cdot \Lambda^+ + \frac{AUc}{l} \cdot v^- \cdot \Lambda^-} = \frac{v^+ \cdot \Lambda^+}{v^+ \cdot \Lambda^+ + v^- \cdot \Lambda^-} = \frac{v^+ \cdot \Lambda^+}{\Lambda}$$

Eine weitere sehr wichtige Eigenschaft der Überföhrungszahlen ist die, dass die Summe der Überföhrungszahlen immer 1 ergeben muss. Das ist auch einleuchtend, da das ja nichts anderes aussagt, als dass alle Teilströme den kompletten Gesamtstrom ergeben (100% = 1).

$$t^+ + t^- = 1$$

Das bedeutet auch, dass durch Bestimmung der einen Überföhrungszahl automatisch auch die andere bestimmt werden kann.

### 1.4.5 Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

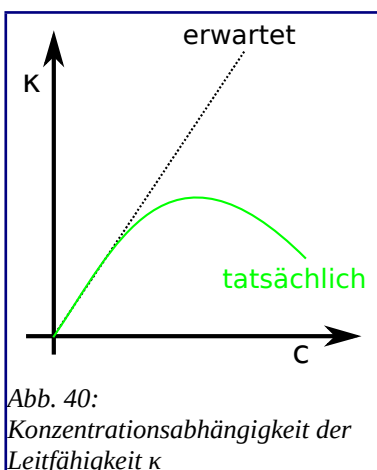


Abb. 40:  
Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit  $\kappa$

Wie schon der Formel  $\kappa = F \cdot c \cdot (v^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + v^- \cdot |z^-| \cdot u^-)$  zu entnehmen ist, ist die Leitfähigkeit  $\kappa$  von der Konzentration  $c$  abhängig. Aus der Gleichung ist eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration zu erwarten. Die Wahrheit sieht aber leider etwas anders aus.

Das wiederum bedeutet, dass auch die molare Leitfähigkeit nicht konzentrationsunabhängig ist, wie errechnet, da die Abhängigkeit eben nicht linear und somit nicht so einfach heraus zu rechnen ist.

Um nun die Leitfähigkeit bei einer bestimmten Konzentration heraus zu bekommen, muss ein unterschiedlicher Ansatz für starke und für schwache Elektrolyte gewählt werden. Für starke Elektrolyte gilt das Kohlrausche



Quadratwurzelgesetz und für schwache Elektrolyte das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz.

### 1.4.5.1 Kohlrausches Quadratwurzelgesetz

Herr Kohlrausch hat empirisch (über Versuche) festgestellt, dass die molare Leitfähigkeit proportional zu der Wurzel der Elektrolytkonzentration ist. Der y-Achsenabschnitt der Geraden, die bei der graphischen Auftragung dieser Abhängigkeit entsteht, entspricht der Leitfähigkeit bei einer theoretischen Konzentration von 0, also bei unendlicher Verdünnung. Diese Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wird als **Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda_0$**  genannt.

$$\Lambda = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c}$$

### 1.4.5.2 Ostwaldsches Verdünnungsgesetz

Im Falle eines schwachen Elektrolyten liegt ein Dissoziationsgleichgewicht des Elektrolyten vor. Ein Beispiel dafür wäre eine schwache Säure, die nach  $H_2O + HA \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$  dissoziiert.

Hierfür kann das Massenwirkungsgesetz aufgestellt werden:  $K = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA] \cdot [H_2O]}$

Bei der Dissoziation von Elektrolyten kann die Konzentration, wie bei der Dissoziation von Säuren und Basen, als konstant angesehen werden, sodass die Konzentration an Wasser in die Gleichgewichtskonstante multipliziert werden kann. Für dieses Produkt wird dann  $K'$  geschrieben:

$$K' = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Ist nun die Anfangskonzentration  $c_0$  bekannt, kann das MWG mithilfe des **Dissoziationsgrads  $\alpha$**  umgeschrieben werden. Der Dissoziationsgrad gibt an, zu welchem Anteil die entsprechende Verbindung dissoziiert. Somit ergibt sich also  $[H_3O^+] = [A^-] = \alpha \cdot c_0$ . Da alles, was noch nicht dissoziiert ist, logischerweise noch undissoziiert sein muss, gilt gleichzeitig  $[HA] = (1 - \alpha) \cdot c_0$ .

Insgesamt ergibt sich also  $K' = \frac{(\alpha \cdot c_0)^2}{(1 - \alpha) \cdot c_0} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} \cdot c_0$

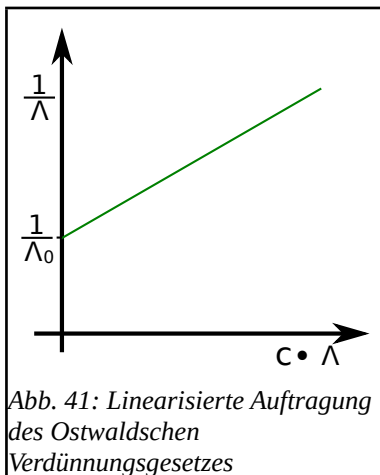
Nun gilt für den Dissoziationsgrad  $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ , was ebenfalls in das MWG eingesetzt wird:

$$K' = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)^2}{\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)} \cdot c_0 = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_0^2 \cdot \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)} \cdot c_0 = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_0^2 - \Lambda \cdot \Lambda_0} \cdot c_0 = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_0 \cdot (\Lambda_0 - \Lambda)} \cdot c_0$$

Da sich lineare Terme meist besser handhaben lassen, kann diese Formel noch Linearisiert werden,

sodass sich nach der Umformung

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{1}{\Lambda_0^2 \cdot K'} \cdot \Lambda \cdot c_0$$



Um aus dieser Form eine Gerade bei graphischer Auftragung zu erhalten, muss das Produkt  $\Lambda \cdot c_0$  gegen den Kehrwert der tatsächlichen Leitfähigkeit  $\Lambda$  aufgetragen werden. Dabei ist dann

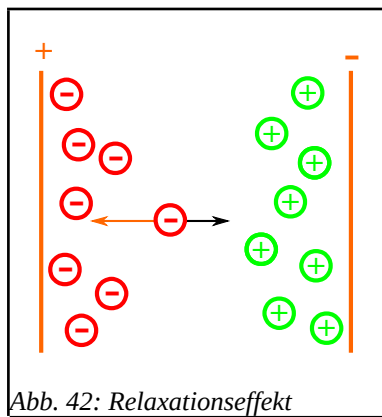
$\frac{1}{\Lambda_0^2 \cdot K'}$  die Steigung der Geraden und der Kehrwert der

Äquivalenzleitfähigkeit entspricht dem y-Achsenabschnitt der Geraden.

### 1.4.5.3 Die Debye-Hückel-Onsager-Theorie

Diese Theorie liefert eine mögliche Erklärung für die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Sie beinhaltet zwei wesentliche Punkte:



Der erste Effekt der hierbei eine Rolle spielt ist der sogenannte **Relaxationseffekt**. Er beschreibt, dass durch die Ionenwanderung in der Lösung eine Ladungstrennung stattfindet. Und zwar ist es so, dass in einer Elektrolytlösung ohne Anlegen einer äußeren Spannung eine mehr oder weniger homogene Verteilung der Anionen und Kationen in der Lösung angenommen werden kann. Somit wird jedes Anion von einem naheliegenden Kation ausgeglichen und anders herum. Wird nun allerdings eine Spannung angelegt, so teilen sich die Ionen nach ihrer Ladung auf. das heißt, dass am Pluspol vermehrt Anionen und am Minuspol

vermehrt Kationen anzutreffen sind. Dadurch wurde aber die Ladung (die Ionen) in der Lösung getrennt, was nun seinerseits ein entgegen gerichtetes elektrisches Feld bildet, sodass die weitere Auftrennung der Ladung, was einem Weiterfluss des elektrischen Stromes entspricht, entgegen wirkt, da es eine entgegen gerichtete Kraft auf die Ionen auswirkt. Da dieser Effekt mit zunehmender Ionenkonzentration immer größer wird, ergibt sich eine Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Der zweite Effekt ist der **elektrophoretische Effekt**, der das Phänomen beschreibt, dass ein Ion um zu der entsprechenden Elektrode zu kommen, zwangsläufig an anderen Ionen vorbei wandern muss. Dabei entsteht jedes Mal eine Wechselwirkung zwischen den aneinander vorbei wandernden Ionen, was der Wanderung immer entgegen wirkt, da das Ion entweder von abgestoßen wird (also in

entgegen gesetzter Richtung gedrückt wird) oder aber an dem anderen Ion „hängen bleibt“, da sie sich gegenseitig anziehen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zusammentreffen der wandernden Ionen zustande kommt, nimmt mit zunehmender Konzentration zu, sodass auch hiermit die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit erklärt werden kann.

Aus der Debye-Hückel-Onsager-Theorie kann das Kohlrausche Quadratwurzelgesetz auch theoretisch hergeleitet werden.

## Quellenverzeichnis

- 1: <https://de.wikipedia.org/wiki/Aggregatzustand> - (28.10.2016)
- 2: [https://de.wikipedia.org/wiki/Phase\\_\(Materie\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Phase_(Materie)) - (28.10.2016)
- 3: [https://de.wikipedia.org/wiki/Arbeit\\_\(Physik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Arbeit_(Physik)) - (28.10.2016)
- 4: [https://de.wikipedia.org/wiki/Absolute\\_Temperatur](https://de.wikipedia.org/wiki/Absolute_Temperatur) - (30.10.2016)
- 5: <https://de.wikipedia.org/wiki/Temperatur> - (30.10.2016)
- 6: <https://de.wikipedia.org/wiki/W%C3%A4rme> - (30.10.2016)
- 7: <https://de.wikipedia.org/wiki/Zustandsgr%C3%B6%C3%9Fe> - (30.10.2016)
- 8: <https://de.wikipedia.org/wiki/Partialdruck> - (30.10.2016)
- 9: [https://de.wikipedia.org/wiki/Innere\\_Energie](https://de.wikipedia.org/wiki/Innere_Energie) - (30.10.2016)
- 10: <https://de.wikipedia.org/wiki/Partialdruck#Dalton-Gesetz> - (30.10.2016)
- 11: [https://de.wikipedia.org/wiki/Erster\\_Hauptsatz\\_der\\_Thermodynamik](https://de.wikipedia.org/wiki/Erster_Hauptsatz_der_Thermodynamik) - (30.10.2016)
- 12: [http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC1/Kap\\_II/ZustandsfunktionU.htm](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC1/Kap_II/ZustandsfunktionU.htm) - (31.10.2016)
- 13: <http://www.chemie.de/lexikon/Reaktionslaufzahl.html> - (31.10.2016)
- 14: [https://de.wikipedia.org/wiki/Hess%E2%80%99scher\\_W%C3%A4rmesatz](https://de.wikipedia.org/wiki/Hess%E2%80%99scher_W%C3%A4rmesatz) - (1.11.2016)
- 15: [https://de.wikipedia.org/wiki/Zweiter\\_Hauptsatz\\_der\\_Thermodynamik](https://de.wikipedia.org/wiki/Zweiter_Hauptsatz_der_Thermodynamik) - (8.11.2016)
- 16: [https://de.wikipedia.org/wiki/Reversibler\\_Prozess](https://de.wikipedia.org/wiki/Reversibler_Prozess) - (8.11.2016)
- 17: <https://de.wikipedia.org/wiki/Carnot-Prozess> - (1.11.2016)
- 18: <https://de.wikipedia.org/wiki/Gibbs-Energie> - (17.12.2016)
- 19: <https://de.wikipedia.org/wiki/Welle> - (27.11.2016)
- 20: Dr. I. Hartenbach - "Praktische Einführung in die Chemie" (Universität Stuttgart - 2016)
- 21: [https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physik\\_ft/pdf/ws1112/quantentheorie/materialien/postulate\\_der\\_quantenmechanik.pdf](https://www.uni-muenster.de/imperia/md/content/physik_ft/pdf/ws1112/quantentheorie/materialien/postulate_der_quantenmechanik.pdf) - (27.11.2016)
- 22: <https://de.wikipedia.org/wiki/Schrödingergleichung> - (27.11.2016)
- 23: [https://de.wikipedia.org/wiki/Teilchen\\_im\\_Kasten](https://de.wikipedia.org/wiki/Teilchen_im_Kasten) - (27.11.2016)
- 24: <https://de.wikipedia.org/wiki/Elektronenkonfiguration> - (6.12.2016)
- 25: <https://de.wikipedia.org/wiki/Auswahlregeln> - (10.12.2016)
- 26: [https://de.wikipedia.org/wiki/Kinetik\\_\(Chemie\)#Die\\_Reaktionsgeschwindigkeit](https://de.wikipedia.org/wiki/Kinetik_(Chemie)#Die_Reaktionsgeschwindigkeit) - (10.12.2016)
- 27: <http://www.joerg-enderlein.de/fileadmin/vorlesung/pcpraktikum/Reaktionskinetik.pdf> - (10.12.2016)
- 28: <https://de.wikipedia.org/wiki/Molekularit%C3%A4t> - (10.12.2016)
- 29: <https://de.wikipedia.org/wiki/Solvatisierung> - (18.12.2016)
- 30: [https://de.wikipedia.org/wiki/Elektrisches\\_Feld](https://de.wikipedia.org/wiki/Elektrisches_Feld) - (21.12.2016)
- 31: <https://de.wikipedia.org/wiki/Elementarladung> - (21.12.2016)
- 32: <https://de.wikipedia.org/wiki/Faraday-Konstante> - (21.12.2016)