

Skript PC II: Reaktionskinetik, Transport, Relaxationen
Diethelm Johannsmann, Institut für Physikalische Chemie, TUC

Inhalt

1	Reaktionskinetik	3
1.1	Recap: Gleichgewichtskonstanten	3
1.1.1	Entropie und Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	3
1.1.2	Definition der Temperatur über die Entropie	6
1.1.3	Systeme im thermischen und hydrostatischen Gleichgewicht mit einer Umgebung	7
1.1.4	Die Boltzmann-Verteilung	8
1.1.5	Das chemische Potential	11
1.1.6	Gleichgewichtskonstanten	14
1.1.7	Ausgewählte Anwendungen der Gleichgewichtskonstanten	15
1.2	Makroskopische Reaktionskinetik in homogenen Medien	18
1.3	Experimentelle Verfahren zur Untersuchung einer makroskopischen Kinetik	19
1.4	Die Geschwindigkeit von Reaktionen	20
1.4.1	Reaktionen erster Ordnung	21
1.4.2	Reaktionen zweiter Ordnung	26
1.4.3	Beispiele für Reaktionen erster und zweiter Ordnung	27
1.5	Molekulare Mechanismen, der Übergangszustand	28
1.5.1	Exkurs: Der S _N 2 Mechanismus	30
1.5.2	Exkurs: Pump-Probe-Spektroskopie	32
1.6	Abhängigkeit der kinetischen Koeffizienten von Temperatur, Druck und Salzkonzentration	33
1.7	Der präexponentielle Faktor	35
1.8	Reaktionen nahe am Gleichgewicht	36
1.9	Konsekutive Reaktionen, Quasi-Stationarität der Zwischenprodukte	39
1.10	Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus	40
1.11	Kettenreaktionen	43
1.11.1	Allgemeines, Rice-Hertzfeld-Mechanismus	43
1.11.2	Radikalische Polymerisation	44
1.11.3	Explosionen	44
1.12	Katalyse	46
1.12.1	Homogene Katalyse	47
1.12.2	Heterogene Katalyse	47
1.12.3	Katalysatoren in der Synthese von Polyolefinen	48
1.12.4	Das Ozon-Loch	49
1.12.5	Biokatalysatoren, Enzyme	50
1.13	Photochemie	53
1.14	Bildung von zeitlichen (und raumzeitlichen) Strukturen in chemischen Reaktionen	55
2	Irrflug und diffusiver Transport	57
2.1	Vorbemerkungen zum Transport	57
2.2	Irrflüge	57
2.2.1	Statistische Beschreibung von Irrflügen	57
2.2.2	Irrflug und Diffusionsgleichung	59
2.2.3	Elementarprozesse: Hopping und hard-sphere kinetic theory	61
2.2.4	Erweiterungen zum Irrflug-Modell	61

2.3	Kinetische Gastheorie	62
2.3.1	Allgemeines	62
2.3.2	Die Maxwell-Verteilung	63
2.3.3	Die Parameter λ und τ in Gasen	65
2.3.4	Stoßzahlen	68
2.4	Diffusiver Transport	70
2.4.1	Die Fick'schen Gesetze, die Gauß-Funktion als spezielle Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes	70
2.4.2	Der Zusammenhang zwischen den Irrflugparametern (λ und τ) und der Diffusivität	72
2.4.3	Wärmeleitfähigkeit und Viskosität	73
2.4.4	Diffusion in Flüssigkeiten: Das Stokes-Einstein-Gesetz	75
2.4.5	Das Fluktuations-Dissipations-Theorem	76
2.4.6	Weitere Lösungen des 2. Fick'schen Gesetzes	77
2.4.7	Exkurs: Vier-Wellen-Mischung und Dynamische Lichtstreuung	79
2.4.8	Diffusion in Gegenwart von Wechselwirkungen	82
3	Thermodynamik abseits des Gleichgewichts	84
3.1	Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik	84
3.2	Lokales Gleichgewicht, verallgemeinerte Kräfte und Flüsse	84
3.3	Dissipative Strukturbildung	85
3.4	Zeitpfeile	87
3.5	Relaxationen am Beispiel der Dielektrischen Spektroskopie	89
3.5.1	Relaxation von Vorzugs-Orientierungen	89
3.5.2	Polarisation und Dielektrizitätskonstante	90
4	Anhänge:	96
4.1	Beweis der Stokes-Einstein-Relation	96
4.2	Hintergrund: Partielle Differentialgleichungen	96

Dies ist ein Skript, kein Lehrbuch. Weil Skripte leben und sich ändern, schleichen sich immer wieder Ungenauigkeiten – und eben leider bisweilen auch Fehler – ein. Wenn irgendwo noch Luft nach oben ist, bitte eine mail an johannsmann@pc.tu-clausthal.de.

1 Reaktionskinetik

Eine Vorbemerkung: Wir zäumen in diesem Skript das Feld der Thermodynamik abseits des Gleichgewichts von hinten auf. Von der inhaltlichen Logik her könnte man mit Kapitel 3 beginnen (die allgemeinen Sachverhalte), dann zur kinetischen Gastheorie und zum diffusiven Transport voranschreiten (Kapitel 2) und schließlich das Feld behandeln, wo diese Kenntnisse benötigt werden, nämlich die Reaktionskinetik (hier Kapitel 1). Die Studierenden erwarten aber nicht ganz zu Unrecht, dass die handfesten und besonders wichtigen Sachverhalte sich am Anfang einer Vorlesung finden. Wir machen den betreffenden Kompromiss.

Die Kinetik der chemischen Reaktionen kann auf verschiedenen Ebenen betrachtet werden. Auf der Ebene der Moleküle untersucht man, welche Reaktionspfade von der Ausgangs-Situation zur End-Situation führen (Abschnitt 1.5). Auf der nächst-höheren Ebene untersucht man den Zeitverlauf von Konzentrationen und beschränkt sich dabei auf räumlich homogene Medien (Abschnitt 1.2). Auf einer noch höheren Ebene lässt man die Annahme räumlich homogener Konzentrationen fallen und bezieht den Transport (von Molekülen und Wärme, bei Explosionen auch von Druck) in die Modellbildung mit ein. Die Konzentrationen sind Funktionen von Raum und Zeit. Wenn der Transport Diffusions-kontrolliert ist, gelangt man zu den Reaktions-Diffusions-Gleichungen. Dies sind partielle Differentialgleichungen.¹ Solche Gleichungen werden hier aber nur am Rande gestreift. Es geht im Folgenden vor allem um die Reaktionskinetik im engeren Sinne (will sagen: Reaktionskinetik ohne Transport). Schließlich und endlich plant der Chemiker bisweilen einen Reaktor und dessen Fahrweise so, dass das gewünschte Produkt in größtmöglicher Reinheit² und bei guter Ressourcen-Effizienz entsteht. Man spricht auch von einem „Prozess“. Hier kommt der Maschinenbau ins Spiel.³ Berühmtheit erlangt hat die Geschicklichkeit von Carl Bosch, der seinerzeit Hochdruck-Kammern für den Haber-Bosch-Prozess entwickelte, die nicht der Wasserstoff-Versprödung unterlagen. Das Feld führt den Namen „reaction engineering“.

1.1 Recap: Gleichgewichtskonstanten

Es geht in diesem Abschnitt in erster Linie um die Kinetik, aber die Prozesse laufen stets in Richtung des chemischen Gleichgewichts, charakterisiert durch eine Gleichgewichtskonstante (K , zu unterscheiden von den kinetischen Koeffizienten, k , auf die wir später fokussieren). Wir arbeiten den Weg zur Gleichgewichtskonstanten (Glg. 1.1.40) nochmals kurz auf. Dann besprechen wir neben einem chemischen Gleichgewicht (Abschnitt 1.1.6a) zwei physikalische Gleichgewichte, die in der Stofftrennung zur Anwendung kommen. Dies sind das Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen und das Adsorptionsgleichgewicht mit Anwendung in der Chromatographie.

1.1.1 Entropie und Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Man unterscheidet in der Thermodynamik zwischen „Mikrozuständen“ und „Makrozuständen“. Das erstere sind Sätze von Parametern, die alles über ein System aussagen, was es zu sagen gibt. Es könnte sich um die Orte und die Impulse aller Partikel handeln. Die Makrozustände sind viel kleinere Sätze von Parametern.

¹ In einem gerührten Reaktor spielt neben der Diffusion auch der konvektive Transport (und damit die Hydrodynamik) eine Rolle.

² Die Aufreinigung ist oft teurer als die Reaktion selbst. Ein reines Produkt wird übrigens nicht immer benötigt. In einer Raffinerie begnügt man sich mit einem Stoffgemisch.

³ Weiterhin kommen natürlich vielerlei ökonomische und ökologische Aspekte ins Spiel. Ein vielfach genanntes Ziel ist die „Nachhaltigkeit“. An „Verbundstandorten“ kann die chemische Industrie besonders nachhaltig arbeiten.

Es kommt auch Software ins Spiel. Wenn Sie heute einen Reaktor auslegen (oder auch nur eine Rohrleitung für ein WC), verwenden Sie Programme, welche Ihnen Vorschläge für die Gestaltung machen. Diese Programme haben Rechtsnormen, Sicherheitsvorschriften, Materialkenngrößen, verfügbare Größen der Bauteile usw. hinterlegt. Sollte es um Reaktoren gehen: Diese Programme haben auch die kinetischen Koeffizienten der erhofften Reaktionen als Funktion von Druck und Temperatur hinterlegt und sagen daraus den Reaktionsverlauf vorher. Die Frage ist nur: Woher kommen diese hinterlegten Koeffizienten? Dies ist ein aktives Feld.

tern, die in einem gewissen Sinn robust sind. Typische Makroparameter sind Druck, Volumen und Temperatur. Die Unterscheidung zwischen „Mikro“ und „Makro“ ist nicht trivial, soll hier aber nicht hinterfragt werden.

Es fallen nun zwei Sachverhalte vom Himmel. Zunächst sind die Mikrozustände gemäß der Quantenmechanik abzählbar.⁴ Insbesondere gibt es in abgeschlossenen Systemen eine Zahl Ω_s von Mikrozuständen, die mit einem bestimmten Makrozustand „s“ verträglich sind. Weiterhin sind in vollständig abgeschlossenen Systemen alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich. Dies ist das zentrale Axiom der statistischen Thermodynamik. Wenn nun ein System den Mikrozustand häufig wechselt (so wie dies bei Gasen und Flüssigkeiten der Fall ist), sind diejenigen Makrozustände am wahrscheinlichsten, denen die meisten Mikrozustände entsprechen.

E

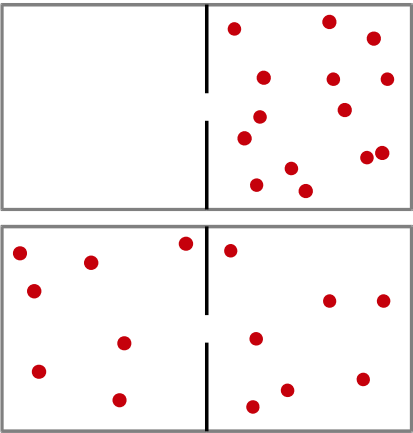


Abb. 1.1

Seien gegeben zwei Kammern, von denen die linke zu Beginn des Experiments leer sei. Wenn man ein kleines Loch öffnet, verteilen sich die Partikel gleichmäßig, weil sich dabei die Anzahl der möglichen Mikrozustände erhöht. Grundsätzlich könnten sich rein zufallsgesteuert alle Partikel wieder in der rechten Kammer versammeln, aber dies ist extrem unwahrscheinlich. Der Zustand mit gleicher Dichte und gleichem Druck auf beiden Seiten ($\Delta p \approx 0$) ist ein thermodynamisches Gleichgewicht.

Dies ist das berühmte Experiment von Gay-Lussac (Anfang des 19. Jahrhunderts). Der Prozess ist irreversibel. Die Temperatur bleibt konstant.

Wenn man stattdessen das Gas langsam gegen den Druck eines Kolbens expandiert hätte, wäre die Temperatur wegen der Arbeit gegen den Kolben gesunken. Man hätte dieses Gas mit dem Kolben wieder komprimieren können und wäre dabei zum alten Zustand zurückgekehrt. Dieser Prozess wäre reversibel gewesen. Man kennt ihn von der Luftpumpe. Auch dieses Experiment hat Gay-Lussac durchgeführt.

Betrachte zwei gasgefüllte Kammern, welche durch ein kleines Loch in der Wand zwischen den Kammern verbunden sind (Abb. 1.1). Wähle als Makroparameter die Druckdifferenz zwischen beiden Kammern Δp . Im thermodynamischen Gleichgewicht ist $\Delta p \approx 0$, denn es gibt viel mehr Möglichkeiten, die Moleküle etwa gleichmäßig zwischen beiden Kammern zu verteilen, als es Möglichkeiten gibt, alle Moleküle in einer Kammer zu versammeln. Der Zustand mit $\Delta p \approx 0$ gilt dann als das thermodynamische Gleichgewicht. Es wird „ \approx “ geschrieben, weil es kleine – unbedeutsame – Fluktuationen der Drücke gibt.

Die Entropie S_s zu einem Makrozustand s ist definiert als

$$S_s = k_B \ln \Omega_s$$

Glg. 1.1.1

⁴ Dass die Mikrozustände diskret sind, kennt man von verschiedenen Orbitalen der Atome und Moleküle. Beispiele sind der 1s- oder der 2p-Zustand des atomaren Wasserstoffs. Dass auch die Mikrozustände makroskopischer Systeme diskret sind, ist nicht trivial.

Bezogen auf die Mikrozustände des Gases darf man sich vereinfachend vorstellen, der Raum sei parzelliert, also eine Art Schachbrett. (Dies ist natürlich stark vereinfachend.) Dann wäre die Anzahl der Möglichkeiten, ein Partikel in diesem Raum positionieren, gerade die Anzahl der Parzellen.

Diese Formel geht auf Boltzmann zurück. Sie findet sich auf seinem Grabstein.⁵ Wenn Ω_s zum Maximum strebt, tut dies auch S_s .⁶ Dies ist der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Der zweite Hauptsatz begründet einen Zeitpfeil (Abschnitt 3.4).

Wenn die Entropie über den Logarithmus von Ω definiert wird, ist sie *extensiv*, will sagen, ist sie additiv unter der Zusammenführung zweier Systeme A und B. Das liegt daran, dass die Anzahl der Mikrozustände multiplikativ ist unter dieser Zusammenführung.⁷ Es gilt dann

$$S_{tot} = k_B \ln \Omega_{tot} = k_B \ln(\Omega_A \cdot \Omega_B) = k_B (\ln \Omega_A + \ln \Omega_B) = S_A + S_B \quad \text{Glg. 1.1.2}$$

Der Logarithmus macht aus dem Produkt eine Summe. Ein großer Teil der Logarithmen und Exponentialfunktionen in dieser Welt geht auf diesen einen Logarithmus zurück. Das schließt die Boltzmann-Verteilung und die logarithmischen Empfindlichkeits-Skala des Auges ein.

Bisweilen sind auch nicht alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich. Das ist z.B. der Fall, wenn man statt eines vollständig abgeschlossenen Systems ein System in einem thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung⁸ betrachtet wird. Dann sind die Mikrozustände mit hoher Energie relativ unwahrscheinlich. So sagt es die Boltzmann-Verteilung (Abschnitt 1.1.4). Gibbs hat die Boltzmann'sche Definition der Entropie aus Glg. 1.1.1 auf diesen Fall erweitert. Wir lassen im Folgenden das Subskript „s“ weg. Man schreibt zunächst Glg. 1.1.1 um zu

$$S = k_B \ln \Omega = -k_B \ln \frac{1}{\Omega} = -k_B \ln p \quad \text{Glg. 1.1.3}$$

$p = 1/\Omega$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der betreffende Mikrozustand eingenommen wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist – so die Annahme – für alle Mikrozustände gleich groß und deshalb gegeben als $1/\Omega$. Gibbs lässt die Annahme der Gleichverteilung fallen und postuliert Teil-Ensembles mit den Wahrscheinlichkeiten p_i . Weiterhin – und das ist die zentrale Annahme – ersetzt Gibbs in der Definition der Entropie den $\ln p$ durch den Mittelwert $\langle \ln p \rangle$

$$S = -k_B \langle \ln p \rangle \quad \text{Glg. 1.1.4}$$

⁵ Auf Boltzmanns Grabstein steht „ $S = k_B \log W$ “. W steht hier für Wahrscheinlichkeit. Die Boltzmann-Formel führt die Theorie der Wärme mit der Wahrscheinlichkeitstheorie zusammen. Dies ist sicherlich eine der bedeutsamsten Synthesen in den Naturwissenschaften überhaupt.

⁶ Wenn Ω_s zum Maximum strebt, tut dies auch $S_s = k_B \ln \Omega_s$, denn der Logarithmus ist eine monoton wachsende Funktion.

⁷ Das ist nicht trivial und konkret in der Quantenmechanik dann nicht korrekt, wenn Verschränkungen vorliegen. Man kann es sich anhand eines Beispiels plausibel machen. Ein Ensemble von Zwei-Zustands-Systemen (seien die Zustände \uparrow und \downarrow) hat 4 Mikrozustände, nämlich $\uparrow\uparrow$, $\uparrow\downarrow$, $\downarrow\uparrow$ und $\downarrow\downarrow$. Wenn man zwei solche Systeme zusammenfügt, erhält man 16 Mikrozustände (statt 8).

⁸ Eine Umgebung ist ein unendliches Reservoir – von was auch immer. Im Falle des thermischen Gleichgewichts ist die Umgebung ein unendliches Wärmereservoir. Die Temperatur der Umgebung steigt nicht merklich an, wenn man ihr Wärme zuführt oder ihr Wärme entzieht

Die Berechnung des gewichteten Mittelwerts von $\ln p$ ergibt

Glg. 1.1.5

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

Beweisen Sie, dass aus Glg. 1.1.5 die Glg. 1.1.1 resultiert, wenn in Glg. 1.1.5 alle p_i gleich groß sind.

Wie gesagt: Für vollständig abgeschlossene Systeme strebt die Entropie zum Maximum. Die Relation „ $S = S_{\max}$ “ charakterisiert das thermodynamische Gleichgewicht. Am Maximum gilt $dS/dX = 0$ für alle Makroparameter X , die nicht durch die Randbedingungen fixiert sind. Weil X in diesen Argumenten nicht spezifiziert ist, lässt man X gerne weg und schreibt $dS = 0$. dS ist ein „totales Differential“. Mit $dS = 0$ ist gemeint: $dS/dX = 0$ für alle sinnvollen Parameter X .

Merke

- Es sind diejenigen Makrozustände am wahrscheinlichsten, denen die meisten Mikrozustände zugeordnet sind. Der wahrscheinlichste Makrozustand ist das thermodynamische Gleichgewicht.
- Für vollständig abgeschlossene Systeme sind alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich und die Entropie ist $S_s = k_B \ln(\Omega_s)$.
- Weil Ω_s zum Maximum strebt, tut dies auch S_s (Zweiter Hauptsatz).
- Falls nicht alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind, gilt $S_s = -k_B \sum p_i \ln p_i$.

1.1.2 Definition der Temperatur über die Entropie

Am Ende der Behandlung des Carnot'schen Kreisprozesses wird die Entropie definiert über die Relation

Glg. 1.1.6

$$dS_{rev} = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

δQ_{rev} ist die mit dem Reservoir ausgetauschte Wärme. Nachdem man im Lichte der Quantenmechanik die Entropie über die Anzahl der Mikrozustände absolut definiert hat,⁹ ist die Definition über die ausgetauschte Wärme aus Glg. 1.1.8 obsolet. Man definiert stattdessen die Temperatur über die Entropie:

Glg. 1.1.7

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{dS_{rev}}{dU} \right)_V$$

Diese Definition stellt die Thermodynamik vom Kopf auf die Füße

Merke

- Die Temperatur ist definiert über $\frac{1}{T} = \left(\frac{dS_{rev}}{dU} \right)_V$

⁹ Für das ideale Gas ist die Entropie gemäß Sackur und Tetrode gegeben über die Formel $\frac{S}{k_B N} = \ln \left(\frac{V}{\Lambda^3 N} \right) + \frac{5}{2}$. Λ ist die „thermische Wellenlänge“. Für deren Definition sei hier auf Wikipedia verwiesen.

1.1.3 Systeme im thermischen und hydrostatischen Gleichgewicht mit einer Umgebung

Für Systeme, die in einem hydrostatischen und thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung (Subskript „env“) stehen, gilt nicht $S \rightarrow S_{\max}$, sondern stattdessen $G \rightarrow G_{\min}$. G ist die Gibbs'sche freie Enthalpie, gegeben als $G = U + pV - TS$. Dies wird im Folgenden begründet.

Betrachte zunächst konstantes Volumen, aber einen Wärmeaustausch mit der Umgebung, so dass $dU = \delta Q$ und $T_{\text{sys}} = T_{\text{env}} = T$. Maximal wird im thermodynamischen Gleichgewicht die Entropie von System und Umgebung. Es gilt $dS_{\text{tot}} = 0$ (oder $dS_{\text{tot}}/dX = 0$). Wir schreiben

Glg. 1.1.8

$$0 = dS_{\text{tot}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{env}} = dS_{\text{sys}} + \frac{\delta Q_{\text{env}}}{T} = dS_{\text{sys}} + \frac{dU_{\text{env}}}{T} = dS_{\text{sys}} - \frac{dU_{\text{sys}}}{T}$$

Es wurde die Umgebung aus der Beschreibung eliminiert. Das war das Ziel. Man darf aufgrund der Energieerhaltung dU_{env} durch $-dU_{\text{sys}}$ ersetzen. Wir multiplizieren mit T , drehen das Vorzeichen, lassen das Subskript sys weg, und gelangen so zu:

Glg. 1.1.9

$$0 = dU - TdS$$

Nun definieren wir die Helmholtz'sche Freie Energie A als

Glg. 1.1.10

$$A = U - TS$$

Das totale Differential von A ist

Glg. 1.1.11

$$dA = dU - TdS - SdT$$

Wenn isotherme Randbedingungen vorliegen, ist $dT = 0$ und es folgt aus Glg. 1.1.12

Glg. 1.1.12

$$dA = dU - SdT = 0$$

Es wird also für reversible Prozesse

– dS_{tot} zu Null

– dA zu Null

Für irreversible Prozesse ist $dS > dS_{\text{rev}}$ und es gilt

Glg. 1.1.13

$$dA \leq 0$$

Für ein System im thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung impliziert das thermodynamische Gleichgewicht eine minimale Freie Energie des Systems.

Diese Überlegungen wiederholen wir für simultanes thermisches *und* hydrostatisches Gleichgewicht mit der Umgebung. Für die Änderung der Inneren Energie U gilt dann

$$dU = -pdV + \delta Q \quad \text{Glg. 1.1.14}$$

Wir fordern erneut $dS_{\text{tot}} = 0$

$$0 = dS_{\text{tot}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{env}} = dS_{\text{sys}} + \frac{\delta Q_{\text{env}}}{T} = dS_{\text{sys}} - \frac{dU_{\text{sys}} + pdV}{T} \quad \text{Glg. 1.1.15}$$

Wir multiplizieren mit T und drehen das Vorzeichen:

$$0 = dU + pdV - TdS \quad \text{Glg. 1.1.16}$$

Wir definieren die Gibbs'sche Freie Enthalpie als

$$G = U + pV - TS \quad \text{Glg. 1.1.17}$$

Das totale Differential von G ist

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad \text{Glg. 1.1.18}$$

Mit $dp = 0$ und $dT = 0$ (isobare und isotherme Randbedingungen) folgt aus Glg. 1.1.16

$$dG = dU + pdV - TdS = 0 \quad \text{Glg. 1.1.19}$$

Für irreversible Prozesse ist $dS > dS_{\text{rev}}$ und es gilt

$$dG \leq 0 \quad \text{Glg. 1.1.20}$$

Merke

- Für ein System im thermischen und hydrostatischen Gleichgewicht mit einer Umgebung impliziert das thermodynamische Gleichgewicht eine minimale Freie Enthalpie des Systems.

1.1.4 Die Boltzmann-Verteilung

Wir kehren zurück zu den zwei Gasvolumina aus Abb. 1.1, ordnen sie aber vertikal an und fügen ein langes Rohr (z.B. 2000 m lang) zwischen beiden Kammern ein (Abb. 1.2). Wir lassen diese Volumina in einem thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung stehen. Wie man aus der Atmosphäre weiß, ist die Luft in großen Höhen dünner. Die Moleküle sind also nicht gleichverteilt. Die Entropie des Gases *in* der

Kammer allein ist nicht maximal. (Maximale Entropie des Gases in der Kammer würde eine Gleichverteilung implizieren.) Maximal ist die Entropie von System *und* Umgebung. Alternativ (und äquivalent dazu) betrachten wir ein Molekül in zwei verschiedenen Energie-Zuständen und berechnen den Quotienten zweier Wahrscheinlichkeiten p_1 und p_2 , welche zu Zuständen mit den Energien ε_1 und $\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + \Delta\varepsilon$ gehören. Wir führen konkret die Rechnung anhand dieses zweiten Beispiels vor.

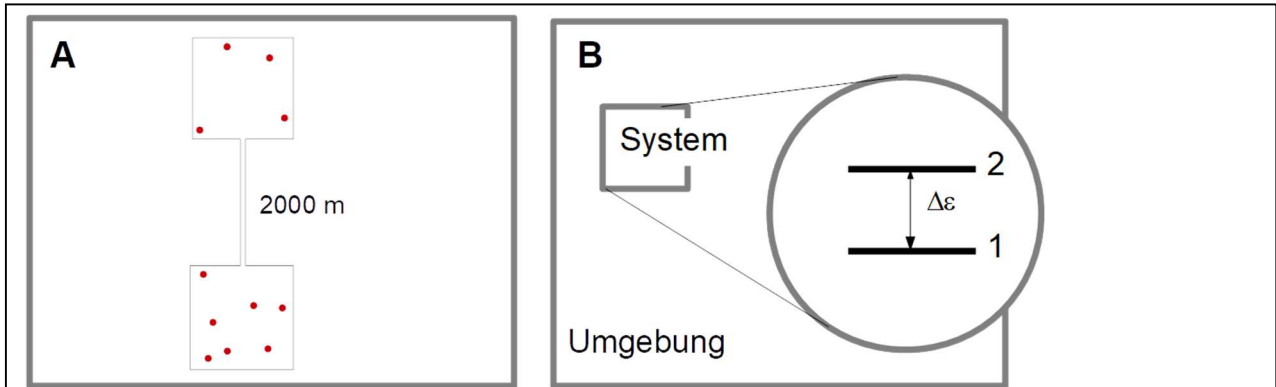


Abb. 1.2

Links: Seien zwei Gasräume (vgl. Abb. 1.1) vertikal angeordnet und sei der Abstand groß (z.B. 2000 m). Seien diese Kammern in einem thermischen Gleichgewicht mit einer Umgebung. Dann ist der Luftdruck oben (auf der Zugspitze) geringer als unten (in Garmisch-Partenkirchen). Die Entropie des Gases *in* diesen Kammern ist *nicht* maximal, denn die Moleküle sind nicht gleichmäßig verteilt. Die Entropie von System *und* Umgebung ist aber maximal.

Rechts: Eine analoge Situation, aber jetzt für ein einzelnes Molekül, welches sich in einem energetisch tieferen Zustand („1“) und einem energetisch höheren Zustand („2“) befinden kann. Für die relativen Wahrscheinlichkeiten gilt gemäß Boltzmann $p_2/p_1 = \exp(-\Delta\varepsilon/(k_B T))$ mit $\Delta\varepsilon$ der Differenz der Energien.

Der Quotient dieser Wahrscheinlichkeiten wird gleich dem Quotienten der Anzahl der Mikrozustände von System *und* Umgebung Ω_{tot} sein, welche unter der Randbedingung errechneten werden, dass das System in Zustand 1 bzw. Zustand 2 ist. Es gilt grundsätzlich $\Omega_{tot} = \Omega_{sys} \cdot \Omega_{env}$, wobei die Indizes *sys* und *env* das System und die Umgebung bezeichnen. Nachdem aber das System gemäß Voraussetzung in dem einen, spezifizierten Zustand ist, gilt $\Omega_{sys} = 1$ und folglich $\Omega_{tot} = \Omega_{env}$.¹⁰ Es folgt die Relation

Glg. 1.1.21

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Omega_{env,2}}{\Omega_{env,1}}$$

Wir logarithmieren Glg. 1.1.21 und erhalten

Glg. 1.1.22

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \ln \frac{\Omega_{env,2}}{\Omega_{env,1}} = \ln \Omega_{env,2} - \ln \Omega_{env,1} = \frac{1}{k_B} \Delta S$$

¹⁰ Man könnte einwenden, dass das System ein mikroskopisches System sei, dass das System deshalb in einem von zwei denkbaren Mikrozuständen sei, und dass deshalb gelten müsse $\Omega_{sys} = 2$. Hier zeigt sich die ganze Subtilität der Definition der Entropie. Wir können uns für die relativen Wahrscheinlichkeiten $p(1)$ und $p(2)$ nur interessieren, wenn wir sie auch messen können. Nach der Messung wissen wir, in welchem Zustand sich das System befindet. Deshalb ist $\Omega_{sys} = 1$.

Der Term $\ln(\Omega)$ wurde durch die Entropie ersetzt. Das System ist sehr viel kleiner als die Umgebung. Deshalb wird der Übertrag der Energie $\Delta\varepsilon$ vom System auf die Umgebung deren Entropie nur geringfügig ändern. Wir dürfen approximieren

Glg. 1.1.23

$$\Delta S_{env} \approx \frac{\Delta S_{env}}{\Delta U_{env}} \Delta U_{env} = \frac{1}{T} (-\Delta\varepsilon)$$

Im zweiten Schritt wurde die Definition der Temperatur und weiterhin die Relation $\Delta U = -\Delta\varepsilon$ benutzt. Wir machen den Logarithmus rückgängig und erhalten den Boltzmann-Faktor:¹¹

Glg. 1.1.24

$$\frac{p_2}{p_1} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Um von zwei relativen Wahrscheinlichkeiten zu einer absoluten Wahrscheinlichkeitsverteilung zu gelangen, muss man auf die Summe aller Boltzmann-Faktoren normieren:

Glg. 1.1.25

$$p_i = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_{\text{Zustände } j} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right)}$$

Dies ist die Boltzmann-Verteilung.

¹¹ Wir gehen weiter unten von dem Quotienten p_2/p_1 zu den Gleichgewichtskonstanten über. Dies sind Quotienten von Aktivitäten statt Quotienten von Wahrscheinlichkeiten..

Bezogen auf das Beispiel in Abb. 1.2 links (zwei Gas-gefüllte Kammern in einem Gravitationspotential) ersetzen wir die relativen Wahrscheinlichkeiten durch den Quotienten der Drücke. Unglücklicherweise haben beide die Variable p , aber wir bleiben in diesem Fall ungestraft, weil die Formel die gleiche ist.

Kasten 1.1: Herleitung des Boltzmann-Faktors aus der Bedingung $dA = 0$

Unter Ausnutzung von Glg. 1.1.5 für die Entropie schreibt sich die Bedingung $dA = 0$ als

$$0 = dA = dU - TdS = \varepsilon_2 dN - \varepsilon_1 dN - TNd\left(k_B \sum_{i=1}^2 p_i \ln p_i\right)$$

N ist die Anzahl der Partikel. Eine infinitesimale Anzahl dN wechselt zwischen beiden Zuständen hin und her. Dabei bleibt die Freie Energie unverändert. Das dS im zweiten Term rechnet man um gemäß

$$Nd\left(k_B \sum_{i=1}^2 p_i \ln p_i\right) = Nk_B \sum_{i=1}^2 \left(dp_i \ln p_i + p_i \frac{d \ln p_i}{dp_i} dp_i\right)$$

$$= Nk_B \sum_{i=1}^2 \left(dp_i \ln p_i + p_i \frac{1}{p_i} dp_i\right) = Nk_B \sum_{i=1}^2 dp_i (\ln p_i + 1)$$

$$= k_B \sum_{i=1}^2 dN_i (\ln p_i + 1) = k_B dN ((\ln p_2 + 1) - (\ln p_1 + 1)) = k_B dN \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Eingesetzt in die 1. Gleichung ergibt sich

$$0 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) dN - Tk_B dN \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(\Delta\varepsilon - k_B T \ln \frac{p_2}{p_1}\right) dN$$

Wenn diese Relation für alle dN richtig sein soll, muss der Term in Klammern verschwinden. Es folgt:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} \quad \text{und} \quad \frac{p_2}{p_1} = \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right)$$

Die letztere Formel reproduziert den Boltzmann-Faktor aus Glg. 1.1.24.

Man könnte diese Herleitung als inkonsequent empfinden insofern, als in Glg. 1.1.12 für das Gleichgewicht von Systemen unter isothermen Randbedingungen die allgemeine Forderung $dA = 0$ benannt wurde. Wir zeigen in Kasten 1.1, dass das möglich ist.

Merke

– Der Boltzmann-Faktor ist gegeben als $p_2/p_1 = \exp(-\Delta\varepsilon/(k_B T))$

1.1.5 Das chemische Potential

Wir kehren zu Glg. 1.1.24 zurück, stellen aber um zu

Glg. 1.1.26

$$\varepsilon_1 + k_B T \ln p_1 = \varepsilon_2 + k_B T \ln p_2$$

Es werden in Glg. 1.1.26 zwei Energien gleichgesetzt. Diese Energien sind eng verwandt mit dem chemischen Potential. Im Folgenden solle die Relevanz des chemischen Potentials erarbeitet werden und anhand von Beispielen exemplifiziert werden.

Das chemische Potential ist – isobare und isotherme Randbedingungen vorausgesetzt – definiert als

Glg. 1.1.27

$$\mu_{J,\alpha} = \left(\frac{dG_\alpha}{dn_{J,\alpha}}\right)_{p,T}$$

J bezeichnet eine Komponente, α bezeichnet eine Phase oder einen Zustand (zum Beispiel das obere Gefäß Abb. 1.2 links).

Wenn zwei Systeme in einem stofflichen Gleichgewicht miteinander stehen, sind *die chemische Potentiale aller Komponenten überall gleich groß*. Dies sieht man wie folgt ein. Im Gleichgewicht ist G_{tot} minimal und deshalb $dG = 0$. dG meint hier eine Änderung bei einem Austausch einer kleinen Stoffmenge dn zwischen α und β . Es wird Erhaltung der Gesamt-Stoffmenge angenommen. Deshalb gilt:

$$0 = \left(\frac{dG_{\text{tot}}}{dn_J} \right)_{p,T} = \left(\frac{dG_{\alpha}}{dn_J} \right)_{p,T} - \left(\frac{dG_{\beta}}{dn_J} \right)_{p,T} = \mu_{J,\alpha} - \mu_{J,\beta} \quad \text{Glg. 1.1.28}$$

Das Minus-Zeichen tritt auf, weil die kleine Stoffmenge dn aus der Phase α austritt in die Phase β eintritt (oder umgekehrt, statt Phasen könnten es auch Zustände sein). Es gilt also

$$\mu_{J,\alpha} = \mu_{J,\beta} \quad \text{Glg. 1.1.29}$$

Wegen dieser Gleichheit ist das chemische Potential so wichtig.

Die Terme rechts und links in Glg. 1.1.26 sind verwandt mit dem chemischen Potential, aber nur verwandt. Der Weg zum chemischen Potential erfolgt über eine Reihe von Schritten, die im Folgenden nachvollzogen werden.

a) Zunächst geht man über zu molaren Größen ($N_A \epsilon \rightarrow \bar{U}$, $N_A k_B \rightarrow R$):

$$\bar{U}_1 + RT \ln p_1 = \bar{U}_2 + RT \ln p_2 \quad \text{Glg. 1.1.30}$$

Achtung: p ist immer noch eine Wahrscheinlichkeit, nicht ein Druck.

b) In einem zweiten Schritt ersetzt man \bar{U} durch \bar{G} , denn es könnte ja sein, dass beim Übergang von unten nach oben eine Volumenänderungsarbeit geleistet wird (nicht in Abb. 1.2 links, dort ist das Volumen konstant), oder dass eine (lokale) Entropie sich ändert. Man schreibt

$$\bar{G}_1 + RT \ln p_1 = \bar{G}_2 + RT \ln p_2 \quad \text{Glg. 1.1.31}$$

Grundsätzlich kann die Entropie einen Beitrag zu G leisten, denn $\bar{G} = \bar{U} + p\bar{V} - T\bar{S}$. Die Entropie der Umgebung macht hier aber *keinen* Beitrag zu S ; S ist die Entropie *im* System. (Die Entropie der Umgebung verursacht ja den Term $\ln p$.) Eine solche Änderung der Entropie im System entsteht z.B., wenn die Zustände „1“ und „2“ eine Flüssigkeit und ein Gas sind. In einem Gas können die Moleküle frei rotieren und deshalb ist die Rotationsentropie im Gas größer als in der Flüssigkeit.

c) Man ersetzt die Wahrscheinlichkeit in dem Term $\ln p$ durch besser messbare Größen, meistens eine Konzentration oder ein Partialdruck. In ersterem Fall geht man über zu c_J/c^\ominus , im anderen Fall zu p_J/p^\ominus . „ \ominus “ steht für einen Standard-Zustand.¹² Der Index J bezeichnet eine Komponente (eine Spezies). Und

¹² Als Standarddruck wird fast immer $p^\ominus = 1$ bar gewählt. Die Standardkonzentration ist bisweilen der Reinstoff, bisweilen auch 1 mol/L. Über eine Besonderheit bei der „ideal verdünnten Lösung“ (Stichwort: „Henry-Konstante“) gehen wir hinweg.

hier tritt die Komplikation ein. Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül in dem betreffenden Zustand vorzufinden, ist proportional zu c_J oder p_J , aber der Wert der Proportionalitätskonstante ist nicht offensichtlich. Deshalb gibt es für die Wahl des Standarddrucks oder der Standardkonzentration mehrere denkbare Konventionen. Zwischen diesen Konventionen darf man wechseln, wenn man von \bar{G} zu einem \bar{G}^\ominus übergeht:

Glg. 1.1.32

$$\begin{aligned}\bar{G}_J + RT \ln p_J &= \bar{G}_J + RT \ln \left(\frac{p_J c_J c^\ominus}{c^\ominus c_J} \right) = \bar{G}_J + RT \ln \frac{c_J}{c^\ominus} + RT \ln \frac{p_J c^\ominus}{c_J} \\ &= \bar{G}_J^\ominus + RT \ln \frac{c_J}{c^\ominus}\end{aligned}$$

Solange der Quotient aus Wahrscheinlichkeit p_J und Konzentration c_J im letzten Term nicht von der Konzentration abhängt, kann man den Term $RT \ln(p_J c^\ominus / c_J)$ in den ersten Term mit einbeziehen. Dieser erhält dann das Superskript \ominus für „Standard“.

d) Für Mischungen muss $\bar{G} = G/n$ ersetzt werden durch $\partial G / \partial n_j = \mu_j$:

Glg. 1.1.33

$$\mu_1^\ominus + RT \ln \frac{p_1}{p^\ominus} = \mu_2^\ominus + RT \ln \frac{p_2}{p^\ominus}$$

bzw.

Glg. 1.1.34

$$\mu_1^\ominus + RT \ln \frac{c_1}{c^\ominus} = \mu_2^\ominus + RT \ln \frac{c_2}{c^\ominus}$$

e) Die Energie einer Spezies in einer Lösung hängt wegen der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen von der Konzentration ab. Der betreffende Term führt den Namen „ $RT \ln \gamma$ “ mit γ dem „Aktivitätskoeffizienten“:

Glg. 1.1.35

$$\mu_1^\ominus + RT \ln \frac{c_1}{c^\ominus} + RT \ln \gamma_1 = \mu_2^\ominus + RT \ln \frac{c_2}{c^\ominus} + RT \ln \gamma_2$$

Achtung: γ ist eine Funktion der Konzentration. μ^\ominus ist *keine* Funktion der Konzentration.

Warum heißt dieser Term „ $RT \ln \gamma$ “ statt „ A “ oder „ B “? Man fasst die letzten beiden Terme zusammen gemäß

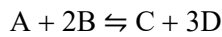
Glg. 1.1.36

$$\begin{aligned}\mu_1^\ominus + RT \ln \frac{\gamma_1 c_1}{c^\ominus} &= \mu_2^\ominus + RT \ln \frac{\gamma_2 c_2}{c^\ominus} & a) \\ \mu_1^\ominus + RT \ln a_1 &= \mu_2^\ominus + RT \ln a_2 & b)\end{aligned}$$

Der Parameter a heißt „Aktivität“. Die Aktivität umfasst alle Größen, die von den Konzentrationen abhängen. Wenn weiter unten (Glg. 1.1.39) aus den verschiedenen Termen mit $RT \ln a_i$ eine Gleichgewichtskonstante gebildet wird, stehen die Konzentrations-abhängigen Größen alle links, die anderen alle rechts. Man sagt bisweilen $RT \ln (c/c^\ominus)$ und $RT \ln \gamma$ seien der „entropische Anteil“ und der „enthalpische

Anteil“ der Aktivität. Achtung: „Entropisch“ meint hier nur die Entropie der Umgebung, siehe die Herleitung der Boltzmann-Formel. Nicht vergessen: Das c^\ominus bzw. das p^\ominus machen die Aktivität dimensionslos. Das ist praktisch für das Formulieren von Gleichungen, hat aber einen Preis. Man muss sich in jedem Einzelfall klarmachen, wie die Aktivität mit der Konzentration zusammenhängt.

- f) Bei chemischen Reaktionen treten bisweilen mehrere Spezies mit stöchiometrischen Koeffizienten auf. Betrachte das Gleichgewicht



Für das chemische Potential muss man dann schreiben.

Glg. 1.1.37

$$\mu_A^\ominus + RT \ln a_A + 2\mu_B^\ominus + 2RT \ln a_B = \mu_C^\ominus + RT \ln a_D + 3\mu_D^\ominus + 3RT \ln a_D$$

oder allgemeiner

Glg. 1.1.38

$$\sum v_J (\mu_J^\ominus + RT \ln a_J) = 0$$

v_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten (negativ für die Edukte).

Merke

- Wenn zwei Systeme in einem stofflichen Gleichgewicht miteinander stehen, sind *die chemische Potentiale aller Komponenten überall gleich groß*.
- Das chemische Potential ist gegeben als $\mu_J = \mu_J^\ominus + RT \ln a_J = \mu_J^\ominus + RT \ln \frac{\gamma_J c_J}{c^\ominus}$

1.1.6 Gleichgewichtskonstanten

Nachdem die Komplikationen abgearbeitet sind, kehren wir ausgehend von Glg. 1.1.36b zu einer Gleichung zurück, die einen Boltzmann-Faktor enthält:

Glg. 1.1.39

$$K = \frac{a_2}{a_1} = \exp\left(-\frac{\mu_2^\ominus - \mu_1^\ominus}{RT}\right)$$

Allgemeiner (und unter Berücksichtigung von stöchiometrischen Koeffizienten) schreibt man

Glg. 1.1.40

$$K = \prod v_J a_J = \exp\left(-\frac{\sum v_J \mu_J^\ominus}{RT}\right)$$

K heißt „Gleichgewichtskonstante“. (k werden später die kinetischen Koeffizienten sein, Achtung: Verwechslungsgefahr.)

Merke

– Die Gleichgewichtskonstanten sind gegeben als $K = \prod v_J a_J = \exp\left(-\frac{\sum v_J \mu_J^\ominus}{RT}\right)$

1.1.7 Ausgewählte Anwendungen der Gleichgewichtskonstanten

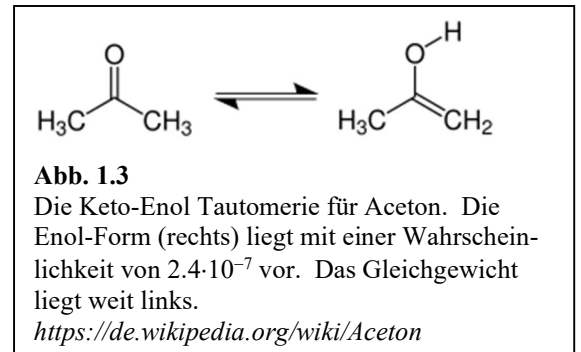
a) Zwei chemische Gleichgewichte

Abb. 1.3 zeigt eine unimolekulare Reaktion. In diesem Fall liegt das Gleichgewicht weit links. Weil ein Proton wandert, stellt sich das Gleichgewicht stets schnell ein.

Etwas komplizierter liegen die Dinge, wenn es sich nicht um unimolekulare Reaktionen handelt. Bei einer schwachen Säure gilt

Glg. 1.1.41

$$K_a = \frac{a(H^+)a(A^-)}{a(AH)} \approx \frac{[H^+][A^-]}{[AH]}$$



Im zweiten Schritt wurden die Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt. Die Konzentration der freien Säure $[A^-]$ hängt dann nicht nur von K_a und $[AH]$ ab, sondern auch von $[H^+]$ (will sagen vom pH-Wert). In den Tabellenwerken ist oft nicht K_a angegeben (die „Säurekonstante“), sondern $-\log_{10}(K_a)$, auch pKa genannt (im Deutschen: pKs, S für Säure statt acid). Für Essigsäure hat der pKa den Wert 4.75.

Aus den Gleichgewichtskonstanten auf die Konzentrationsverhältnisse umzurechnen, kann durchaus kompliziert sein.

b) Verteilungskoeffizienten

Bei der Aufreinigung von Produkten einer chemischen Reaktion nutzt man oft aus, dass die betreffenden Substanzen sich bei Koexistenz zweier fluider Phasen α und β in einer der beiden Phasen anreichern. Man spricht von „2-Phasen-Extraktion“. Es gilt

Glg. 1.1.42

$$\frac{a_\alpha}{a_\beta} = \exp\left(-\frac{\mu_\alpha^\ominus - \mu_\beta^\ominus}{RT}\right)$$

Bei hinreichender Verdünnung hängt der Quotient auf der linken Seite nicht mehr von der Konzentration ab. Wenn man die Aktivitätskoeffizienten aus dieser Gleichung herausrechnet, erhält man

Glg. 1.1.43

$$\frac{c_\alpha}{c_\beta} = \frac{\gamma_\beta}{\gamma_\alpha} \exp\left(-\frac{\mu_\alpha^\ominus - \mu_\beta^\ominus}{RT}\right)$$

Der Quotient der Konzentrationen heißt auch Verteilungskoeffizient (englisch: partition coefficient).

In Abb. 1.4 ist dargestellt, wie sich ein Farbstoff in der dichteren Phase in einem Scheidetrichter angereichert hat. Wenn man das Ventil unten öffnet, fließt die mit Farbstoff angereicherte Phase zuerst aus dem Trichter. In Abb. 1.5 wird die Durchlässigkeit der Blut-Hirnschranke von einer Reihe von pharmakologisch aktiven Substanzen mit den Verteilungskoeffizienten im Oktanol-Wasser Paar korreliert.



Abb. 1.4

An equilibrium of dissolved substance distributed between a hydrophobic phase and a hydrophilic phase is established in special glassware such as this separatory funnel that allows shaking and sampling, from which the $\log P$ is determined. Here, the green substance has a greater solubility in the lower layer than in the upper layer.

https://en.wikipedia.org/wiki/Partition_coefficient

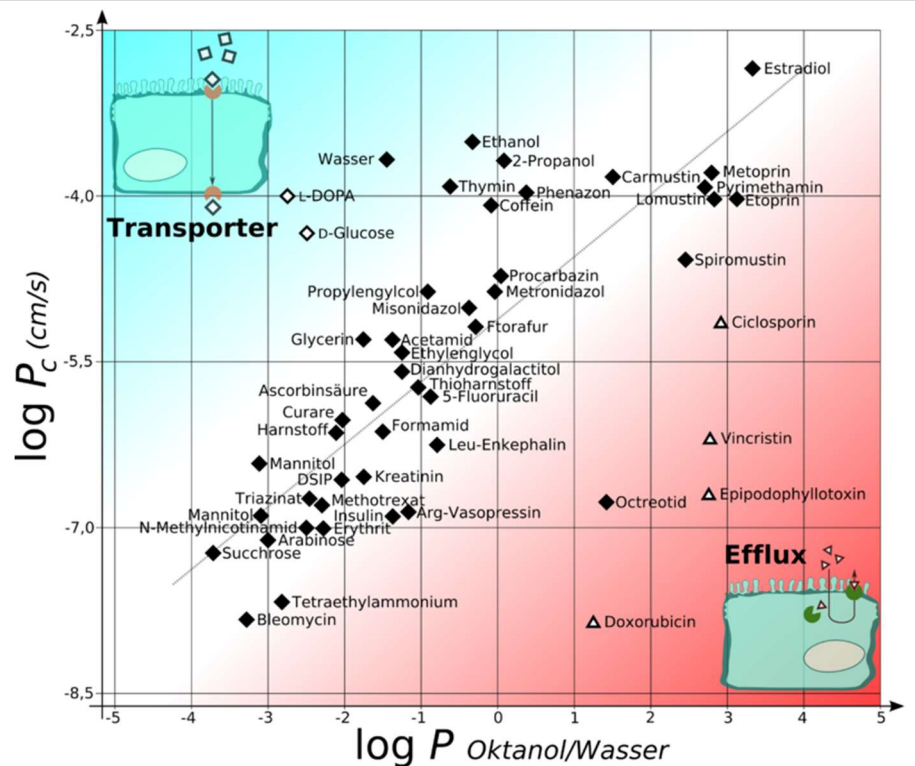


Abb. 1.5

Drug permeability in brain capillaries (y axis) as a function of partition coefficient (x axis)

c) Adsorptionsgleichgewichte, Chromatographie

Gleichgewichtskonstanten kann man auch für Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte formulieren. Die „Konzentration“ an der Oberfläche hat dann die Einheit mol/cm^2 (statt z.B. mol/L). Hier spielt die Definition der Aktivität als dimensionslose Größe ihren Vorteil aus. Der Quotient der Aktivitäten ist durch Glg. 1.1.42 gegeben, wobei man sich die Phase „ α “ als das Adsorbat denken muss.

Adsorptionsgleichgewichte spielen die alles überragende Rolle in der Adsorptions-Chromatographie (ebenfalls verwendet um Produktgemische aufzutrennen). Je besser eine Substanz an die stationäre Phase adsorbiert, desto langsamer läuft sie durch die Säule. Bei der Chromatographie macht man sich das Gesetz der großen Zahl zunutze. Die gesamte Verweilzeit auf der stationären Phase ist eine Summe von vielen Einzel-Verweilzeiten, die zufällig und unkorreliert verteilt sind. Die Standardabweichung der Verteilung der Summen ist viel kleiner als die Standardabweichung der Verteilung der Einzel-Verweilzeiten (Abb. 1.6). Deshalb sind die Peaks am Ende der Säule scharf.

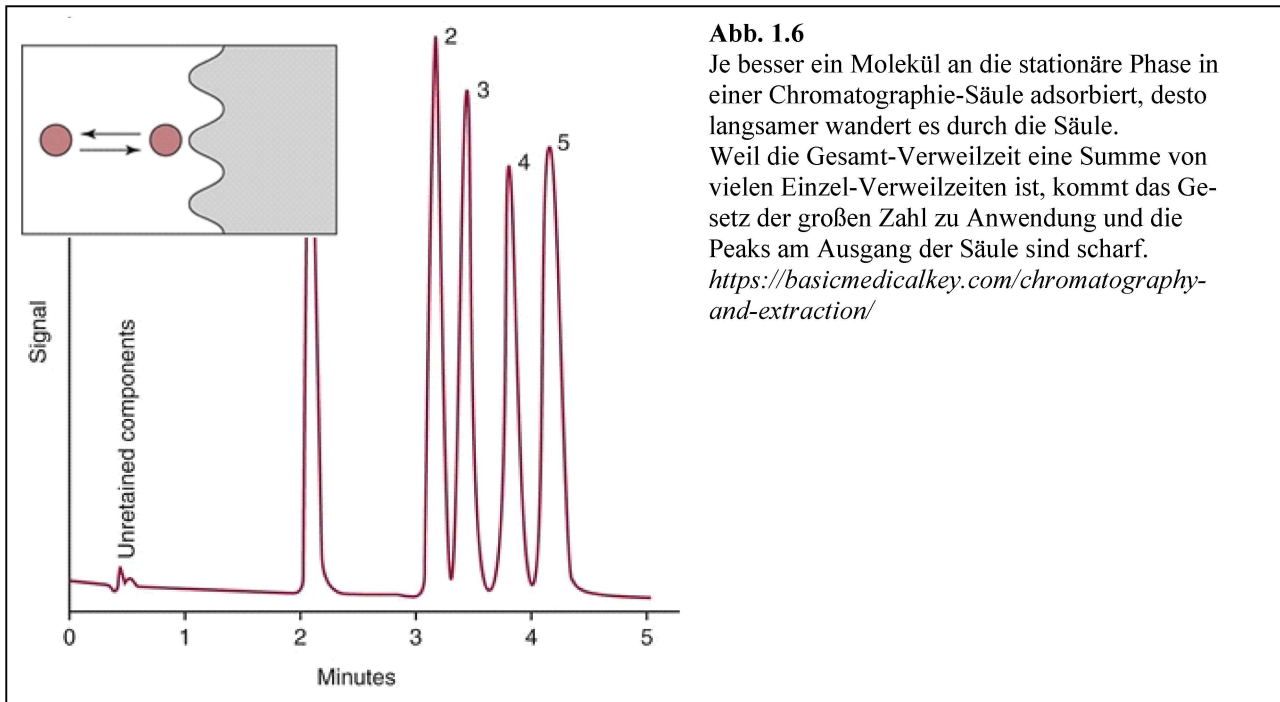


Abb. 1.6

Je besser ein Molekül an die stationäre Phase in einer Chromatographie-Säule adsorbiert, desto langsamer wandert es durch die Säule.

Weil die Gesamt-Verweilzeit eine Summe von vielen Einzel-Verweilzeiten ist, kommt das Gesetz der großen Zahl zu Anwendung und die Peaks am Ausgang der Säule sind scharf.

<https://basicmedicalkey.com/chromatography-and-extraction/>

1.2 Makroskopische Reaktionskinetik in homogenen Medien

Auf der makroskopischen Ebene meint „Reaktionskinetik“ nicht etwa den molekularen Ablauf von Reaktionen. Der Begriff meint hier eine zeitliche Entwicklung von Konzentrationen. Man geht von (räumlich homogenen) Ausgangskonzentrationen aus und stellt eine *gewöhnliche Differentialgleichung* (eine ordinary differential equation, ODE, oft auch ein System von ODEs) auf, welche die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen vorhersagen. Solche Gleichungen kann man auch dann aufstellen, wenn ein mikroskopisches Bild fehlt.

Betrachte z.B. die Reaktion



Glg. 1.2.1

Die zu dieser Reaktion gehörige Differentialgleichung wurde empirisch gefunden als¹³

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

Glg. 1.2.2

Eckige Klammern stehen für Konzentrationen. k ist die *Geschwindigkeitskonstante* (auch: „kinetische Konstante“ oder „kinetischer Koeffizient“). k hängt meist von der Temperatur und vom Druck ab. In Glg. 1.2.2 ist die Rate proportional zur Konzentration. Man sagt, diese Reaktion sei „von erster Ordnung“. Siehe dazu den Abschnitt 1.4.¹⁴

Die in Glg. 1.2.2 angegebene Differentialgleichung ist *linear*, denn $[\text{N}_2\text{O}_5]$ kommt in erster Potenz vor. Lineare ODEs kann man immer analytisch lösen.¹⁵ Wir schreiben im Folgenden statt Glg. 1.2.2 allgemeiner¹⁶

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

Glg. 1.2.3

Die Lösung von Glg. 1.2.3 ist

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-kt)$$

Glg. 1.2.4

¹³ Das kinetische Gesetz kann man nicht aus der Brutto-Gleichung ablesen. Die Konzentration von N_2O_5 könnte auf der rechten Seite durchaus auch quadratisch vorkommen.

¹⁴ In Abschnitt 1.10 wird eine Reaktion diskutiert, bei der die Reaktions-Ordnung vom Druck abhängt.

¹⁵ Nichtlineare ODEs kann man bisweilen ebenfalls analytisch lösen. Ein Beispiel ist Glg. 1.4.15. Man kann sie aber nicht durchweg immer analytisch lösen. Bisweilen sind die (numerisch oder analytisch erhaltenen) Lösungen ganz erfrischend kompliziert. Siehe dazu auch Abschnitt 1.14.

¹⁶ Es sei kurz an das Standard-Beispiel für eine Differentialgleichung mit der Form von $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$ aus der Physik erinnert.

Sei gegeben ein mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäß, an dessen Boden sich ein Ausfluss befindet. Die Flussrate durch den Ausfluss sei proportional zum hydrostatischen Druck und damit zur Füllhöhe. Deshalb sinkt die Füllhöhe gemäß einer Exponentialfunktion. Wenn diese Differentialgleichung auf eine Badewanne strikt immer anwendbar wäre, würde die Wanne sich nie vollständig leeren. Auch in der Chemie sind Geschwindigkeitsgesetze erster Ordnung oft Approximationen mit begrenzter Gültigkeit.

$[A]_0$ ist die Ausgangskonzentration (technisch gesprochen: die Anfangsbedingung, welche für die Lösung einer ODE stets benötigt wird, man spricht auch vom initial value problem, IVP).

Andere ODEs oder Systeme von ODEs kann man nur numerisch lösen. Das ist in vielen Fällen kein Problem. Man kann sein Glück durchaus auch mit dem sogenannten Euler-Verfahren (Einzelheiten in Wikipedia) und Excel versuchen (Abschnitt 1.4.1). Wie gesagt: Eine bestehende ODE zu lösen, ist nicht das primäre Problem. Die Herausforderung besteht in dem Aufstellen der ODE und der Bestimmung der Parameter (hier: der kinetischen Koeffizienten). Die Parameter hängen gewöhnlich von der Temperatur ab. ODEs wie Glg. 1.2.3 spielen in diesem Skript eine große Rolle.

Die meisten dieser Differentialgleichungen sind nur approximativ gültig, weil Nebenreaktionen vernachlässigt werden. Eine gute ODE (eine ODE, welche die experimentell gefundenen Entwicklungen der Konzentrationen mit der Zeit genau vorhersagt) hat nicht zwingend ein Verständnis der molekularen Vorgänge zur Vorbedingung. Aber natürlich gibt die ODE einen Hinweis auf diese Vorgänge.

Merke

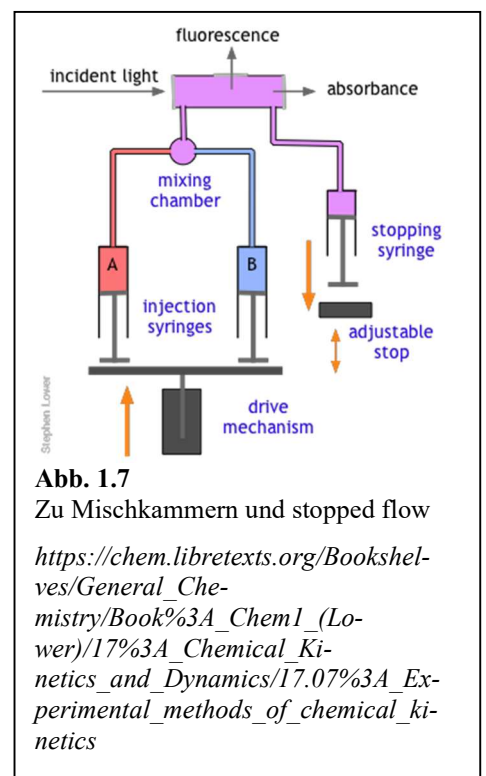
- In der chemischen Reaktionskinetik beschreibt man den Ablauf der Reaktion auf makroskopischer Ebene über gewöhnliche Differentialgleichungen mit Anfangsbedingungen.
- Die ODEs unterscheiden sich in ihrer Struktur (erster Ordnung, zweiter Ordnung,...) und in ihren kinetischen Koeffizienten.

1.3 Experimentelle Verfahren zur Untersuchung einer makroskopischen Kinetik

Das Verfolgen einer Reaktion einschließlich der Zwischenprodukte kann schwierig sein, insbesondere, wenn die Zwischenprodukte in kleiner Konzentration vorliegen. Normalerweise wird man sein Glück mit der Spektroskopie versuchen. (Radikale sieht man besonders gut mit der Elektronen-Spin-Resonanz, ESR.) Wenn die Spektroskopie – aus welchen Gründen auch immer – nicht möglich ist, gibt es die folgenden einfacheren Zugänge:

- Druck als Funktion der Zeit bei Gas-Reaktionen, in denen die Stoffmenge zu- oder abnimmt
- Leitfähigkeit als Funktion der Zeit für Reaktionen in Wasser, welche Ionen involvieren
- Temperatur als Funktion der Zeit (oder erzeugte Wärme als Funktion der Zeit) für exotherme Reaktionen
- Viskosität als Funktion der Zeit für Polymerisationen in Lösung oder aus der Monomer-Schmelze
- Brechungsindex und/oder optische Rotation (letzteres eine Möglichkeit für Lösungen chiraler Moleküle wie Zucker).

Für die quantitative Bestimmungen einer Reaktionskinetik stellt sich oft das Problem, die Reaktion möglichst schnell zu starten. Dazu gibt spezielle Mischkammern. In Abb. 1.7 ist das Verfahren des stopped-flow skizziert. Alternativ kann man für Reaktionen mit genügend hoher Aktivierungsenergie die Reaktion über einen Temperatur-Sprung starten. Dazu bietet sich z.B. ein Lichtblitz in Kombination mit einem absorbierenden Farbstoff an. Photoinduzierte Reaktionen kann man direkt mit einem Lichtblitz starten.



Wir werden unten aus einem differentiellen Geschwindigkeits-Gesetz das integrierte Gesetz (auch: „Zeitgesetz“, also die Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit) herleiten. In der Forschung muss dieser Weg rückwärts durchlaufen werden. Man hat Konzentrationsverläufe zur Verfügung und sucht die ODE. Natürlich wird man versuchen, diesen Prozess zu systematisieren. Um einen Überblick zu gewinnen, gibt die folgenden Wege:

- Bei dem *Verfahren der Anfangsgeschwindigkeiten* gibt man bestimmte Konzentrationen vor (die dann natürlich für $t = 0$ bekannt sind) und misst die Zeitableitung derjenigen Konzentrationen, die man experimentell gut bestimmen kann, für kleine Zeiten. Dann variiert man die (Anfangs-)Konzentrationen der verschiedenen Edukte.
- Bei der *Isolationsmethode* wählt man die Konzentration eines einzelnen Ausgangsprodukts viel kleiner als die Konzentrationen aller übrigen. Die letzteren sind dann in etwa konstant, weil der Verbrauch die Konzentration nur unmerklich senkt. Die kleine Konzentration variiert man und findet so die partielle Reaktionsordnung bezogen auf diese eine Spezies.

1.4 Die Geschwindigkeit von Reaktionen

Sei gegeben die Reaktion¹⁷



Glg. 1.5

Den Fortschritt dieser Reaktion könnte man sowohl anhand der Stoffmenge von N_2O_5 als auch anhand der Stoffmengen von NO_2 oder O_2 quantifizieren. Diese verschiedenen Beschreibungen sind aber zueinander äquivalent, denn es gilt die *Stöchiometrie*. Man definiert die *Reaktionslaufzahl* ξ differentiell über die Relation

$$d\xi = \frac{dn_j}{\nu_j}$$

Glg. 1.4.6

ν_j ist der stöchiometrischen Koeffizient (als negativ definiert für die Edukte). Man überzeugt sich schnell, dass die Definition aus Glg. 1.4.6 eindeutig ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Glg. 1.4.7

Bei dieser Definition ist konstantes Volumen angenommen.

Merke

- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist über die Reaktionslaufzahl definiert. Die Reaktionslaufzahl ist differentiell definiert über die Relation $d\xi = dn_j/\nu_j$.

¹⁷ Eine Bemerkung zum Kontext: Distickstoffpentoxid (N_2O_5) wurde früher technisch als Zwischenprodukt bei der Nitrierung (dem Einführen einer Nitrogruppe) verwendet. In den Autoabgasen ist es kaum enthalten. N_2O_5 entsteht in der Hochatmosphäre aus NO_2 und NO_3 . NO_3 wiederum wird unter Einfluss von Licht aus NO_2 und O_3 (Ozon) gebildet. N_2O_5 ist eine der „Reservoir-Spezies“ (Abschnitt 1.12.4) in den Reaktionsketten, die zum Ozon-Loch führen oder auch nicht.

1.4.1 Reaktionen erster Ordnung

Betrachte die Reaktion



Glg. 1.4.8

Die Reaktionsgeschwindigkeit soll der folgenden Gleichung gehorchen:

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

Glg. 1.4.9

Der Verbrauch des Edukts ist also proportional zur Konzentration des Edukts. Weil $[A]$ auf der rechten Seite in erster Potenz erscheint, heißt diese Reaktion „von erster Ordnung“. Wenn die Geschwindigkeit proportional zu $[A]^2$ wäre, wäre die Reaktion „von zweiter Ordnung“. Die Reaktion wäre auch dann „von zweiter Ordnung“ wenn rechts ein Term von der Form $[A][B]$ stünde. Man addiert die Exponenten zu allen Konzentration zu einer „Gesamt-Ordnung“.

Im Folgenden führen wir drei verschiedene Wege vor, um Glg. 1.4.9 zu lösen. Wir setzen stets voraus, dass die Anfangskonzentration $[A]_0$ bekannt sei. Das erste Verfahren ist das bewährte und völlig legitime „Verfahren der bekannten Lösung“. Man rät die Lösung. Wir raten

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-\alpha t)$$

Glg. 1.4.10

Sei die Konstante α zunächst unbestimmt. Es handelt sich um einen sogenannten „Ansatz“. Differenzieren und Einsetzen in Glg. 1.4.9 zeigt, dass die Funktion aus Glg. 1.4.10 genau dann Lösung von ist, wenn der Parameter α gleich dem kinetischen Koeffizienten k ist.

Etwas aufwändiger als Raten ist die formale Integration. Meist wählt man die Trennung der Variablen und führt Glg. 1.4.9 über in

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

Glg. 1.4.11

Integration auf beiden Seiten führt zu

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{1}{[\tilde{A}]} d[\tilde{A}] = \int_{t_0}^t -k d\tilde{t}$$
$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k(t - t_0)$$

Glg. 1.4.12

Beachten Sie die leichte Komplikation in der Schreibweise. In Glg. 1.4.11 sind $[A]$ und t Integranden, in Glg. 1.4.12 dagegen Integrationsgrenzen. Der Integrand erhielt in Glg. 1.4.12 deshalb eine Tilde ($\tilde{}$). Üben

Sie Nachsicht, wenn Sie irgendwo eine solche Tilde (eine solche Umbenennung der Integranden) nicht vorfinden. Genaugenommen handelt es sich um einen Fehler, aber die Fehlbenennung bleibt ungestraft, denn der Integrand verschwindet sang- und klanglos aus der weiteren Rechnung.

Wir haben zwei Integrationskonstanten erhalten ($[A]_0$ und t_0). Die Betrachtung des Spezialfalls $t = t_0$ zeigt, dass $[A]_0$ die Konzentration zum Zeitpunkt t_0 ist. Die Konstante t_0 lässt man oft verschwinden, indem man per Konvention setzt $t_0 = 0$ (in dem den Ursprung der Zeitachse auf den Beginn der Reaktion legt). Wir stellen noch um:

Glg. 1.4.13

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

Im zweiten Schritt haben wir die Funktion aus Glg. 1.4.10 zurückgewonnen.

Nun zum dritten Weg, der numerische Berechnung. Wir führen die numerische Lösung zunächst in der Variante mit Excel vor. Sei der kinetische Koeffizienten k gegeben als $k = 1 \text{ s}^{-1}$. Sei die Anfangskonzentration $[A]_0 = 10 \text{ mM}$. Wir zerlegen die Zeitachse in viele kleine Schritte Δt . Je kleiner der Zeitschritt, desto genauer die Rechnung. Wir wählen als Schrittweite hier $\Delta t = 1 \text{ ms}$. Diese Konstanten tragen wir oben links in eine Excel-Tabelle ein

	A	B	C	D
1	[A] ₀	10	10	
2	Delta t	0.001	9.99	
3	k	1		

	A	B	C	D
1	[A] ₀	10	10	
2	Delta t	0.001	9.99	
3	k	1	9.98001	
4			9.97002999	
5			9.96005996	
6			9.9500999	
7			9.9401498	
8			9.93020965	
9			9.92027944	
10			9.91035916	
11			9.9004488	
12			9.89054835	
13			9.8806578	

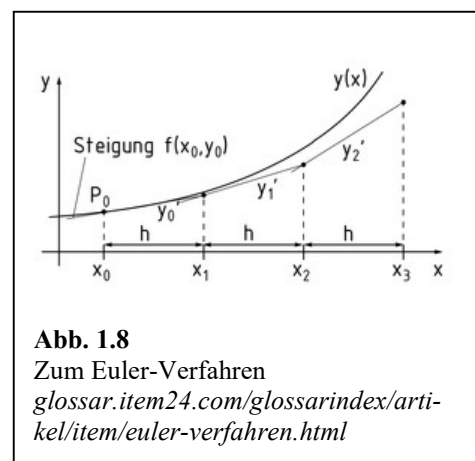
Die Zelle C1 enthält die Anfangskonzentration. Die Zelle C2 enthält (oben als Formel angegeben) den zentralen Rechenschritt. Dieser ist

$$[A]_{i+1} = [A]_i - k\Delta t [A]_i$$

In Zelle C2 wird die Konzentration $[A]_1$ (zum Zeitpunkt $t = 1 \text{ ms}$) aus $[A]_0$, k und Δt errechnet. Dieser Rechenschritt wird nun iteriert. Dazu kopiert man die Zelle C2 nach unten

Achten Sie darauf, relative Adressen (ohne \$) und absolute Adressen (mit \$) korrekt zu verwenden. Die Rechnung oben bricht nach 13 ms ab. Man lässt sie natürlich etwa 10 Sekunden lang laufen. Nach 10 Sekunden ist das Edukt weitgehend verbraucht.

Aus numerischer Sicht ist das oben gewählte Verfahren (das „Euler-Verfahren“, Abb. 1.8) ganz sicher nicht Stand der Technik. Es gibt effizientere und genauere Algorithmen. Aber das soll uns hier nicht bekümmern.¹⁸



¹⁸ Effiziente Algorithmen sind heute für ODEs zwar immer der Weg der Tugend, aber man kann auch das Euler-Verfahren anwenden und die Schrittweite hinreichend klein wählen. Jeder PC steckt das weg („Nicht nachdenken – einfach rechnen“). Das war

Im Folgenden ist eine zweite numerische Lösung gezeigt. Dies ist ein Programm in der Programmiersprache Python. Es wird sowohl die Lösung mit dem Euler-Verfahren als auch eine Lösung mit einer besseren (importierten) Routine gezeigt.

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
# Lösung mit dem Euler Verfahren
k = 3 # Kinetischer Koeffizient
Konzentrationen = []; Zeitpunkte = [] # Initialisierungen
Konzentration = 1 # Anfangsbedingung
tmax = 1 # Zeitdauer der Simulation: 1 Sek
dt = 0.001 # Länge des Zeitschritts
Zeit = 0
for i in range(np.int(tmax/dt)): #Schleife über 1000 Schritte
    Konzentrationen.append(Konzentration)
    Zeitpunkte.append(Zeit)
    Konzentration = Konzentration - k * dt * Konzentration
    Zeit += dt

plt.plot(Zeitpunkte, Konzentrationen)
plt.xlabel('Zeit [s]')
plt.ylabel('Konzentration [mol/L]')
plt.show()

# Lösung mit einem importieren ODE-Solver
tmax = 1
dt = 0.001
k = 3
from scipy.integrate import solve_ivp # Import des solvers
Stuetzstellen = np.arange(0, tmax, dt)
Konz_ini = 1
def exp_decay(t, x): return - k * x # Die Differentialgleichung
sol = solve_ivp(exp_decay, [0, tmax], [Konz_ini], t_eval=Stuetzstellen)
plt.plot(Stuetzstellen, sol.y[0])
plt.xlabel('Zeit [s]')
plt.ylabel('Konzentration [mol/L]')
plt.show()
```

„ivp“ steht für „initial-value problem“. Die Eigenschaften der Routine „solve_ivp“ finden Sie im Netz.

Darüber, wie man gewöhnliche Differentialgleichungen löst, wurde vor 20 Jahren in den Vorlesungen ausführlich gesprochen. Es gab das Euler-Verfahren, das Runge-Kutta-Verfahren und weitere Verfahren, über die man sich Gedanken machen musste. Das alles brauchen Sie heute nicht mehr tun. Sie müssen

- die Bibliothek importieren
- die Funktion solve_ivp aufrufen
- verstehen, welche Eingaben diese Funktion braucht und welche Ausgabe für Sie von Interesse ist.

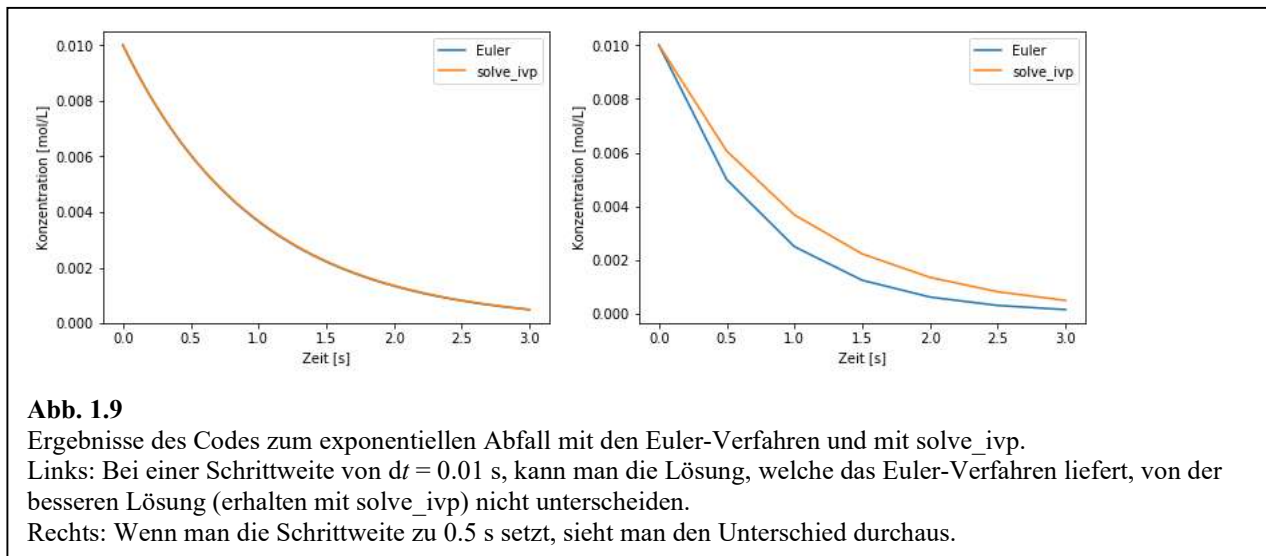
Einige weitere Bemerkungen zu numerischen Rechnungen:

- Für die numerische Rechnung braucht man stets konkrete Zahlen (hier: $[A]_0 = 10 \text{ mM}$ und $k = 1 \text{ s}^{-1}$).

zu Zeiten der Mondlandung anders. Die Mondlandung wäre beinahe fehlgeschlagen, als ein Bordcomputer für eine kritische Rechnung mehr Zeit brauchte als erwartet. Auch ein Ariane-Fehlstart geht auf das Konto einer ungenügend schnellen digitalen Regelung.

Effiziente Algorithmen sind für *partielle* Differentialgleichungen (PDEs, nicht zu verwechseln mit ODEs) das ein und alles. Die modernen Großrechner verbringen einen großen Teil ihrer Zeit mit der Lösung von PDEs.

- Die numerische Rechnung hätte ohne großen Aufwand auch für eine viel komplizierte Differential-Gleichung durchgeführt werden können (z.B. $d[A]/dt = k_0 + \sin(k_1[A])$, wobei diese Differentialgleichung aus physikalischer Sicht herzhafte sinnlos wäre). Ob man solche Gleichung wirklich lösen kann, wird in der numerischen Mathematik geprüft.¹⁹ Eine numerische Lösung ist oft, aber nicht strikt immer möglich. Die kinetischen Gleichungen aus der Chemie können in diesem Zusammenhang als gutmütig gelten.²⁰ Problematisch sind instabile Situationen (z.B. in der Chemie die Explosionen).
- Wenn eine numerische Rechnung einen Fehler hat, merkt man es oft nicht. Es ist immer wichtig, sich anhand einfacher Spezialfälle davon zu überzeugen, dass der Algorithmus korrekt abläuft. Etwas technischer spricht man von der „Validierung“.



Diese Software-Pakete sind nicht jedermanns Sache. Furchtlosen Hörern seien sie ans Herz gelegt. Gute Software mag man mit Fug und Recht als einen Paradigmen-Wechsel in der Wissenschaft bezeichnen, welcher sich derzeit vollzieht. Wer die Schwelle überwunden hat und wer die Begriffe hinter der Software gegenwärtig hat, löst einfache Probleme im Handumdrehen. Komplexe Probleme bleiben komplexe Probleme, aber die gruseligen mathematischen Einzelheiten haben Andere für Sie abgearbeitet.

Eine Randbemerkung zum Grundsätzlichen: In Glg. 1.4.9 tritt eine 1. Zeitableitung auf. Man sagt, Glg. 1.4.9 sei „von erster Ordnung in der Zeit“ (nicht von erster Ordnung in den Konzentrationen, die „Ordnung“ ist hier eine erste oder zweite Ableitung, nicht eine Potenz). Man möchte solchen Differentialgleichungen erster Ordnung für die denkbar einfachsten Differentialgleichungen halten. Aus mathematischer Sicht ist diese Wahrnehmung nachvollziehbar. Aus physikalischer Sicht steht hinter den Differentialgleichungen erster Ordnung eine konzeptionelle Komplikation insofern, als sie einen Zeitpfeil hervorrufen (als sie einen Unterschied zwischen Vergangenheit und Zukunft begründen, Abschnitt 3.4). Viele andere Gleichungen in der Physik (unter ihnen die Schwingungsgleichung $m\ddot{x} = -kx$) sind von 2. Ordnung in der Zeit.²¹ Die letzteren Gleichungen sind Zeit-Umkehr-invariant, so wie die mikroskopischen Gesetze der Physik. Glg. 1.4.9 ist im Unterschied zu diesen Gesetzen nicht Zeit-Umkehr-invariant (auch: „Zeit-gerichtet“) und

¹⁹ Es könnte eine Lösung gegen unendlich streben oder es könnten die numerischen Fehler groß werden.

²⁰ „Gutmütig“ meint insbesondere, dass die Lösung existiert und eindeutig ist. Gutmütig meint oft, dass die Lösung im Langzeit-Limes weitgehend unverändert bleibt auch dann, wenn die Anfangsbedingungen sich ein wenig ändern sollten.

²¹ „Zweite Ordnung“ meint hier eine zweite Ableitung nach der Zeit, nicht etwa eine Abhängigkeit von t^2 .

man muss sich fragen, wie Zeit-Umkehr-invariante mikroskopische Gesetze zu einer Zeit-gerichteten makroskopischen Gleichung führen können. Diese Komplikation klingt in Fußnote 25 an, wo der Grund für den radioaktiven Zerfall und Fluoreszenz umschrieben wird. Wenn ein Prozess einer Differentialgleichung erster Ordnung gehorcht, ist stets eine irgendwie geartete Umgebung im Spiel, die in irgendeiner Weise Wissen (Negentropie) verschluckt. Wir lassen es bei diesem kurzen Hinweis.

Glg. 1.4.11 beschreibt einen exponentiellen Zerfall. Das exponentielle Wachstum ist aus mathematischer Sicht etwa so einfach wie der Zerfall. Auch die Gleichung

Glg. 1.4.14

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

beschreibt grundsätzlich eine Kinetik erster Ordnung.²² Beachten Sie das positive Vorzeichen. Glg. 1.4.14 beschreibt das Bakterienwachstum und die Vermehrung von Geld durch Zins und Zinseszins. Die exponentielle Vermehrung trägt auch den Namen Maltus-Gesetz. Die Lösung von Glg. 1.4.14 ist von der Form $\exp(+kt)$. Sie strebt nicht nur irgendwann gegen ∞ (das tut der Logarithmus auch), sondern die Zahlen werden sehr bald sehr groß ... so groß, dass die Werte den Geltungsbereich der Gleichung verlassen und man die zugrundeliegende Gleichung modifizieren muss.²³ Glg. 1.4.14 spielt in der Chemie eine geringere Rolle als Glg. 1.4.11. Glg. 1.4.14 tritt z.B. dann auf, wenn ein Prozess eine positive Rückkopplung erfährt. In der Chemie könnte so ein Prozess eine autokatalytische Reaktion sein. Auch Explosionen sind positiv rückgekoppelt, aber man beschreibt sie eher selten durch Glg. 1.4.14. (Man verwendet stattdessen partielle Differentialgleichungen, s. Abschnitt 1.2.)

Öfter als von dem kinetischen Koeffizienten k spricht man von der Halbwertszeit $\tau_{1/2} = k^{-1} \ln(2)$ und von der charakteristischen Zeit $\tau = k^{-1}$. τ heißt auch „1/e-Zeit“. Nach der Zeit τ ist die Konzentration auf den 1/e-ten Teil (statt auf die Hälfte) der Anfangskonzentration abgefallen. Achtung: $\tau \neq \tau_{1/2}$. Es gilt $\tau_{1/2} = \ln(2) \cdot \tau$.²⁴ Weiterhin: Nur für Reaktionen erster Ordnung ist die Halbwertszeit unabhängig von der Ausgangskonzentration der Edukte.

Merke

- Differentialgleichungen erster Ordnung werden durch Exponentialgesetze gelöst.
- Die Zeitkonstante τ (die 1/e-Zeit) ist das Inverse des kinetischen Koeffizienten k . Die Halbwertszeit ist gegeben als $\tau_{1/2} = \tau \ln(2)$.
- Zur Lösung von gewöhnlichen Differentialgleichungen mit Anfangsbedingungen gibt es grundsätzlich drei Wege:
 - Geschicktes Raten (mit einem Ansatz), gefolgt von der Probe, welche die Korrektheit prüft und

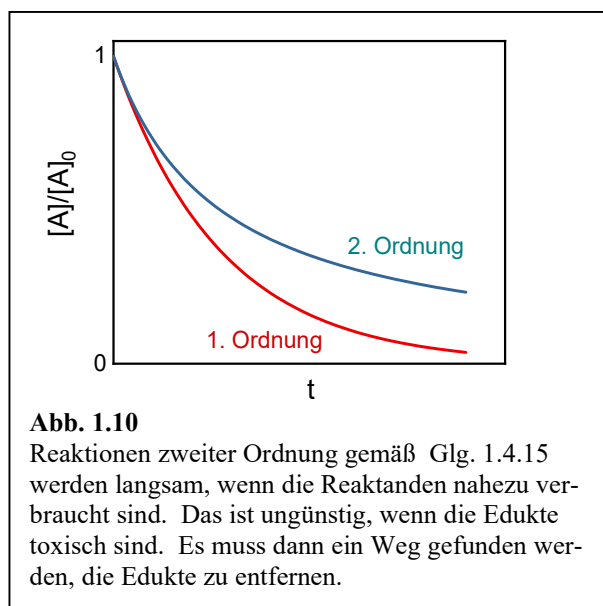


Abb. 1.10
Reaktionen zweiter Ordnung gemäß Glg. 1.4.15 werden langsam, wenn die Reaktanden nahezu verbraucht sind. Das ist ungünstig, wenn die Edukte toxisch sind. Es muss dann ein Weg gefunden werden, die Edukte zu entfernen.

²² Es gibt in der Reaktionskinetik ein Vorverständnis dahingehend, dass die kinetischen Koeffizienten stets positiv sind.

²³ Eine naive Interpretation der Exponentialfunktion lag großen Teilen des seinerzeit berühmten Buchs „Die Grenzen des Wachstums“ (ausgearbeitet vom „Club of Rome“) zugrunde. Es gab einen Zeitraum, in dem die Weltbevölkerung in etwa exponentiell wuchs. Mit ihr wuchsen der Energieverbrauch und der Wasserverbrauch. Wenn man dieses Wachstum auf das Jahr 2500 extrapoliert, malt man eine Galerie von Teufeln an die Wand.

²⁴ Ist $\ln(2)$ größer oder kleiner als 1?

bestimmte freie Parameter aus dem Ansatz mit Parametern aus der Differentialgleichung in Verbindung bringt.

- Formale Integration, z.B. über die Trennung der Variablen
- Numerische Lösung (mit den Euler-Verfahren oder besseren Algorithmen).

1.4.2 Reaktionen zweiter Ordnung

Betrachte die Gleichung

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$$

Glg. 1.4.15

Diese Gleichung ist von zweiter Ordnung in [A]. Wir führen die Lösung über Trennung der Variablen vor:

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt$$

Glg. 1.4.16

Integration führt zu

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -k(t - t_0)$$

Glg. 1.4.17

Sei $t_0 = 0$. Umformen führt dann zu

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$
$$[A] = \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}} = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$$

Glg. 1.4.18

Charakteristisch für dieses integrierte Zeitgesetz ist, dass der Abbau sich bei großen Zeiten stark verlangsamt. Es müssen stets zwei Moleküle der Spezies A einander finden. Wenn die Konzentration sinkt, werden solche Ereignisse selten (Abb. 1.10).

Für ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung gib es eine einleuchtende mikroskopische Begründung. Die betreffende Reaktion könnte durch Stöße zwischen zwei Molekülen ausgelöst sein. Die betreffende Wahrscheinlichkeit ist dann proportional zum Quadrat der betreffenden Dichte. So kann es sein, aber so muss es nicht sein. Das berühmte Gegenbeispiel ist die Reaktion $H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$. (Warum läuft diese Reaktion spontan ab?) Das kinetische Gesetz ist von zweiter Ordnung (Gesamtordnung zwei denn $d[H_2]/dt = -k[H_2][I_2]$) und man hielt die Reaktion lange für bimolekular in dem obigen Sinne. Dann fand man aber, dass eine Bestrahlung der Probe mit Licht der Wellenlänge 578 nm die Reaktion beschleunigt. Dieses Licht kann den Zerfall von $I_2 \rightarrow 2I$ auslösen (eigentlich: beschleunigen; die Reaktion finden Stoß-induziert auch ohne Licht statt). Man geht deshalb heute davon aus, dass zunächst I_2 zerfällt und sich das Zwischenprodukt $I \cdots H \cdots I$ bildet. Dieses zerfällt dann in 2 HI.

Bevor wir zu weiteren Beispielen für Reaktionen erster und zweiter Ordnung kommen, sei erwähnt, dass es auch Reaktionen mit gebrochen-rationaler Ordnung gibt (z.B. die Pyrolyse von Acetaldehyd, Abschnitt 1.11.1) und Reaktionen, für die man eine Reaktionsordnung nicht definieren kann. Das bekannteste Beispiel für den letzteren Fall ist die Reaktion $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$. Die kinetische Gleichung lautet

Reaktion	$k_1[\text{s}^{-1}]$	$k_2[\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$	Bedingung
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$3 \cdot 10^{-5}$	–	298 K
Rohrzuckerinversion	$2 \cdot 10^{-4}$	–	303 K; 0.5 M HCl
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	–	$2 \cdot 10^{-2}$	700 K
Verseifung von Essigsäureethylester	–	$4 \cdot 10^{-2}$	283 K; 0.025 M NaOH
Radikal-Molekül-Reaktionen	–	$\dots 10^2$	in Lösung
Radikal-Kombinationen	–	$\dots 10^9$	
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	–	$1.5 \cdot 10^{11}$	298 K

Tabelle 1.1
Geschwindigkeitskonstanten einiger wichtiger Reaktionen *Quelle: Atkins: Physikalische Chemie*

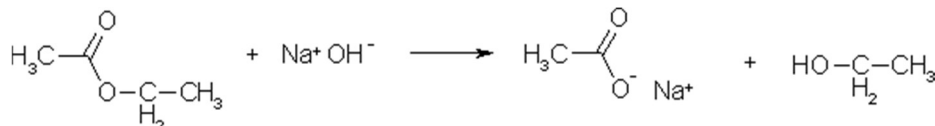
$$d/dt([\text{HBr}]) = k_a [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} / (k_b + k_c[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]).$$

1.4.3 Beispiele für Reaktionen erster und zweiter Ordnung

Um die Bemerkungen oben mit etwas Leben zu erfüllen, sind in Tabelle 1.1 die Geschwindigkeits-Koeffizienten für einige wichtige Reaktionen bzw. Reaktionsklassen angegeben.

Einige Bemerkungen zu diesen Reaktionen:

- Die Reaktion $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ spielt eine gewisse Rolle in der Chemie hinter dem Ozonloch.
- Man spricht von der Rohrzucker-„Inversion“, weil Zucker – wenn biologischen Ursprungs – Enantiomeren-rein vorliegt und deshalb die Polarisation des Lichts dreht. Das Edukt Rohrzucker (Saccharose, ein Disaccharid) ist rechtsdrehend. Der betreffende Koeffizient ist $66.5^\circ / \text{dm}/(\text{g}/\text{ml})$. Die Produkte Glucose und Fructose haben andere Koeffizienten. (Fructose ist linksdrehend.) Man kann den Reaktionsfortschritt deshalb „polarimetrisch“ verfolgen.
- Die Verseifung von Essigsäureethylester ist eine Reaktion „pseudo-erster-Ordnung“ in dem Sinne, dass zwar eine andere Spezies eine Rolle spielt, dass die Konzentration dieser Spezies aber so groß ist (und deshalb in etwa zeitlich konstant ist), dass man die Konzentration dieser anderen Spezies in die kinetische Konstante k mit einbezieht.²⁵ Hier die Strukturformeln:



Für das kinetische Gesetz schreibt man

$$\frac{d[\text{Ester}]}{dt} = -k [\text{Ester}][\text{OH}^-] \approx -k' [\text{Ester}] \quad \text{mit } k' = k [\text{OH}^-]$$

Glg. 1.4.19

²⁵ Auch bei der spontanen Fluoreszenz und genau genommen sogar beim radioaktiven Zerfall gibt es solche „anderen Einflussgrößen“ (wie $[\text{OH}^-]$ im Fall der Ester-Verseifung). Es handelt sich um die Vakuum-Fluktuationen des elektromagnetischen Feldes. Diese darf man als zeitlich konstant betrachten.

Die zweite Gleichung gilt nur, wenn die Base im Überschuss vorliegt, so dass $[\text{OH}^-]$ als konstant gelten kann.

– Die Reaktion $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$ ist *nicht* bimolekular (siehe das Ende von Abschnitt 1.4.2)

– Zur Autoprotolyse von Wasser ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$)

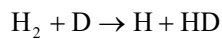
Die Zeitkonstante für die Reaktion in Wasser bei pH 7 (bestimmt mit den berühmten Temperatursprung-Experimenten, Abschnitt 1.8) ist $\tau = 37 \mu\text{s}$. Die Autoprotolyse von Wasser ist eine der schnellsten Reaktionen überhaupt. Der Zusammenhang zwischen τ und k_2 ist in einem Kasten im Lehrbuch von Atkins dargestellt (Abschnitt 21.1.4, 5. Auflage 2013). Die Rechnung ist technisch etwas mühsam.

Merke

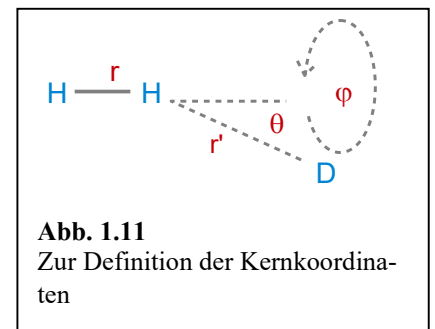
– Reaktionen zweiter Ordnung werden in der Endphase langsam. Vollständiger Umsatz ist ein Problem.

1.5 Molekulare Mechanismen, der Übergangszustand

Betrachte eine der denkbar einfachsten Reaktionen, nämlich



Glg. 1.5.1



„D“ steht für Deuterium. Um den Ablauf dieser Reaktion zu beschreiben benötigt man vier geometrische Variablen (Abb. 1.11). Dies sind die beiden Abstände r und r' , der Polarwinkel θ und der Azimutalwinkel φ . φ kann aus

Symmetriegründen entfallen. Aus Gründen der einfachen Darstellung fixieren wir (unrealistischer Weise) auch den Polarwinkel θ auf null. Das tun wir, damit wir die Energielandschaft (dann eine Funktion von nur zwei unabhängigen Variablen) als Contour-Plot darstellen können (Abb. 1.12). Oben links Abb. 1.12 ist der Ausgangszustand eingezeichnet, unten rechts der Endzustand.²⁶ Mit einem gelben Kreis bezeichnet ist der „Übergangszustand“ mit der Energie ε^\ddagger . (Der Doppeldolch \ddagger bezeichnet den Übergangszustand.) Die Energie dieses Übergangszustandes muss mindestens aufgebracht werden, damit die Reaktion stattfinden kann. Die Trajektorie könnte stets entlang der Talsohlen verlaufen und genau durch den Übergangszustand führen (Abb. 1.12A). Sie könnte auch um die Talsohle herum oszillieren und seitlich am Übergangszustand vorbeiführen (Abb. 1.12B). An dieser Stelle wird eine weitere wichtige Eigenschaft der Energielandschaft (neben der Höhe des Übergangszustandes) transparent. Je breiter das Tal in der Umgebung des Übergangszustandes, desto mehr Trajektorien mit einer Energie von etwas größer als ε^\ddagger finden den Zielzustand. Systeme, die entweder nicht genug Energie aufbringen oder aber den Übergang aus einem anderen Grund nicht finden, kehren zum Ausgangspunkt zurück (Abb. 1.12C).

²⁶ Der Endzustand der Reaktion $\text{H}_2 + \text{D} \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ hat übrigens in der Tat eine geringere Energie als der Ausgangszustand. Deshalb ist er in Abb. 1.12 noch dunkler gezeichnet als der Ausgangszustand links oben. Die Dissoziations-Energie von HD ist messbar größer als die Dissoziations-Energie von H_2 . Dies ist einer der bekanntesten und wichtigsten „Isotopen-Effekte“.

Bisher haben wir Situationen ohne Stöße mit Dritt-Molekülen betrachtet. Das ist angemessen für Molekularstrahl-Experimente und für Reaktionen in hinreichend verdünnten Gasen. In Flüssigkeiten werden die Trajektorien einem Irrflug ähneln. Die Irrflüge im Einzelnen zu berechnen, ist hoffnungslos, aber diese Situation ist insofern attraktiv, als man für die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Übergangszustands das Boltzmann-Gesetz zur Anwendung bringen kann. Man kann schreiben

$$p^\ddagger \propto \exp(-\varepsilon^\ddagger/(k_B T)).^{27}$$

Diese Darstellung ist natürlich erheblich vereinfacht, aber sie macht – zutreffend – die besondere Rolle des Übergangszustands transparent. Die „Energiewand“ wird oft als eindimensionale Landschaft bezeichnet (Abb. 1.13). Das ist legitim, weil es nur auf den Ausgangs-, den Übergangs- und den Endzustand ankommt. In Abb. 1.13 sind nur Differenzen von Energien eingezeichnet. An dieser Stelle wird man später Differenzen von Entropien mit aufnehmen müssen.

Die oben betrachtete Reaktion hat nur einen Schritt. Die meisten chemisch bedeutsamen Reaktionen haben mehrere Schritte. Einer von ihnen ist der langsamste Schritt und deshalb der „Geschwindigkeits-bestimmende Schritt“.²⁸ Dessen Übergangszustand bestimmt dann die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Die oben besprochene Reaktion ist bimolekular in dem Sinn, dass zwei Moleküle sich treffen und miteinander reagieren. Es gibt grundsätzlich auch trimolekulare Reaktionen, aber diese sind relativ selten, weil Dreierstöße selten sind. Oft hat man eine Sequenz von mehreren bimolekularen Reaktionen, in welche dann insgesamt mehr als zwei Moleküle involviert sind. Unimolekulare Reaktion im engeren Sinne sind selten. Die klassische unimolekulare Reaktion ist der radioaktive Zerfall. Man mag die Emission eines Photons nach einer irgendwie gearteten Anregung als unimolekular auffassen. ($A^* \rightarrow A + h\nu$), wobei der Stern für die Anregung steht). Die Dissoziation nach optische Anregung ist unimolekular. ($\text{NH}_3^* \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$).

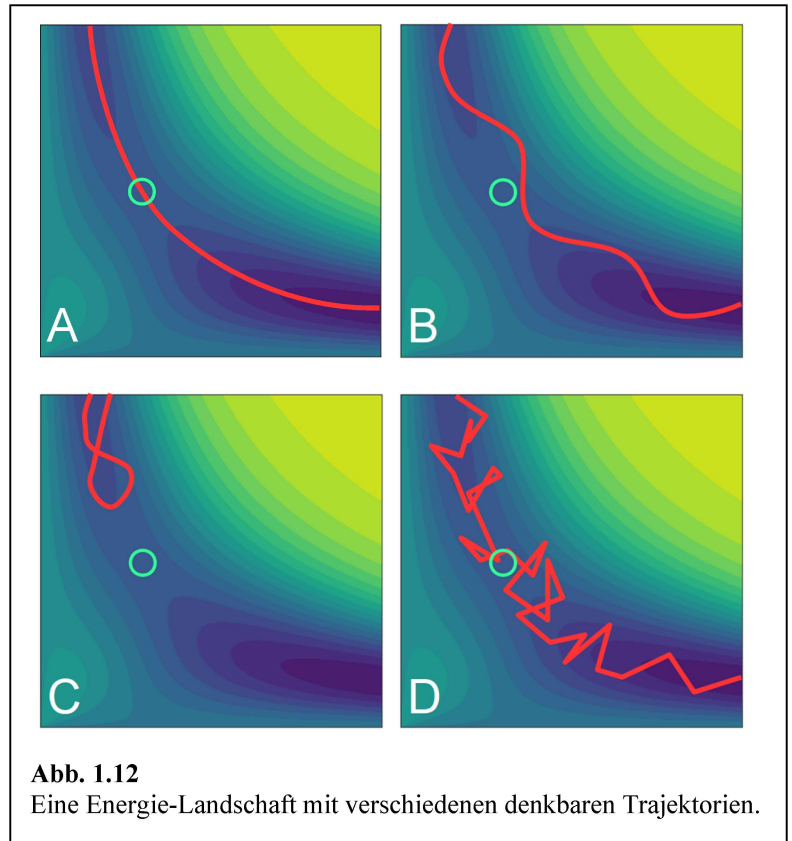


Abb. 1.12
Eine Energie-Landschaft mit verschiedenen denkbaren Trajektorien.

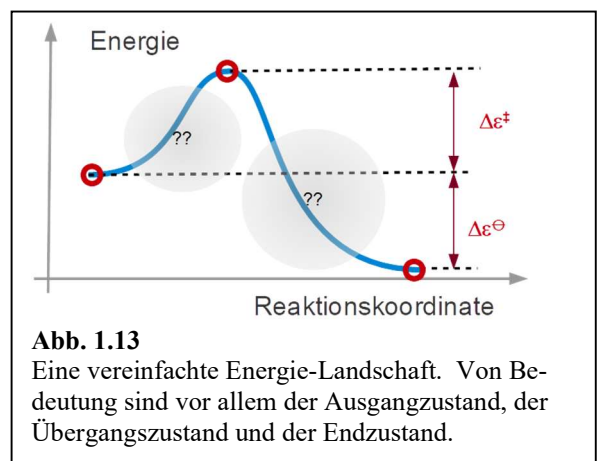
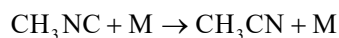


Abb. 1.13
Eine vereinfachte Energie-Landschaft. Von Bedeutung sind vor allem der Ausgangszustand, der Übergangszustand und der Endzustand.

²⁷ Die Aussage $p^\ddagger \propto \exp(-\varepsilon^\ddagger/(k_B T))$ verlangt nicht zwingend ein thermisches Gleichgewicht zwischen dem Übergangszustand und den Ausgangszuständen. Der Faktor $\exp(-\varepsilon^\ddagger/(k_B T))$ kann sich auch auf Atome oder Moleküle beziehen, die den Übergangszustand potentiell erreichen können, es aber noch nicht getan haben.

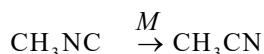
²⁸ Der langsamste Schritt ist Geschwindigkeits-bestimmend, wenn die verschiedenen Schritte nacheinander ablaufen. Wenn sie parallel ablaufen ist es anders.

Als unimolekular werden in der Chemie auch solche Reaktionen bezeichnet, bei denen ein Stoßpartner die Reaktion auslöst, aber ansonsten nicht an der Reaktion teilnimmt. Ein Beispiel ist die Isomerisierung von Methylisonitril (CH_3NC) zu Methylcyanid (CH_3CN). Genaugenommen sollte man schreiben



Glg. 1.5.2

Man lässt aber den Stoßpartner weg oder schreibt allenfalls



Glg. 1.5.3

Diese „unimolekulare“ Reaktion ist „stoßaktiviert“.

Merke

- Auf mikroskopischer Ebene wird eine Reaktion durch eine Trajektorie in einer hochdimensionalen Energie-Landschaft beschrieben.
- Wichtig für die Frage, ob die Reaktion stattfindet (ob die Trajektorie den Produktzustand erreicht), sind erstens die Höhe des Übergangszustands und zweitens die Breite der Passhöhe in dem Sinne, dass auch Trajektorien, welche den Übergangszustand knapp seitlich verfehlen und eine Energie haben, die nur knapp oberhalb der Energie des Übergangszustands liegt, zum Produkt führen können.

1.5.1 Exkurs: Der $\text{S}_{\text{N}}2$ Mechanismus

Der folgende Text ist adaptiert aus https://de.wikipedia.org/wiki/Nukleophile_Substitution

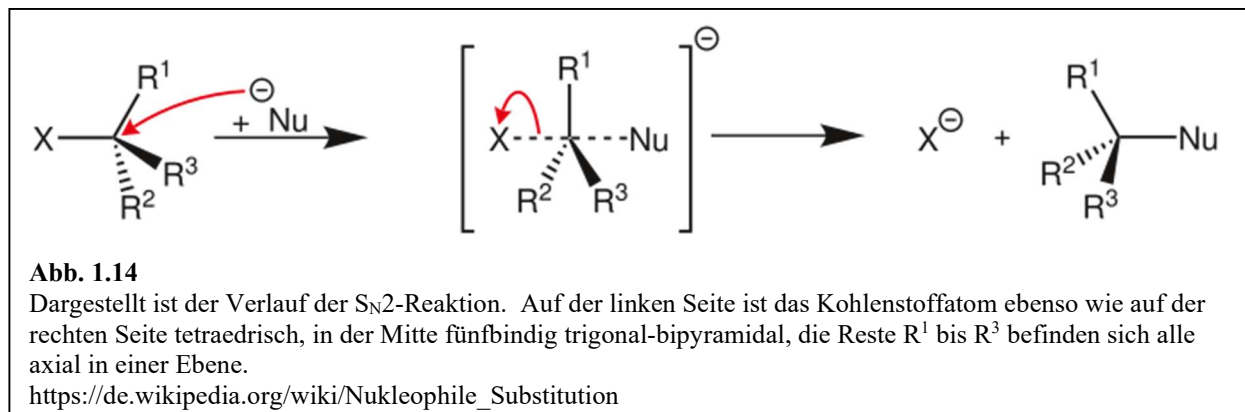
$\text{S}_{\text{N}}2$ steht für eine nukleophile Substitution mit einem *bimolekularen* Mechanismus, der einstufig verläuft und bei dem beide Moleküle am Geschwindigkeits-bestimmenden Schritt beteiligt sind (Abb. 1.14). Einblicke in den Reaktionsmechanismus bietet das Geschwindigkeitsgesetz. Bei kinetischen Untersuchungen findet man eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Substrats und von der Konzentration des Nukleophils, was zusammen mit einer Geschwindigkeitskonstante k zu folgendem Geschwindigkeitsgesetz führt:

$$\frac{d[\text{Produkt}]}{dt} = k[\text{Substrat}][\text{Nukleophil}]$$

Glg. 1.5.4

Das Geschwindigkeitsgesetz erklärt sich durch den Reaktionsmechanismus, der nur aus einem einzigen Schritt besteht – dieser ist natürlich zugleich der Geschwindigkeits-bestimmende Schritt. Bei diesem tritt zeitlich mit dem Angriff des Nukleophils die Abgangsgruppe aus. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt ebenso proportional mit einer zunehmenden Zahl an angreifenden Molekülen (steigender Konzentration des Nukleophils) wie mit einer zunehmenden Zahl an angegriffenen Molekülen (steigender Substrat-Konzentration), da beides die Wahrscheinlichkeit für einen erfolgreichen Zusammenstoß erhöht. Da bei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion am Geschwindigkeits-bestimmenden Schritt zwei Moleküle beteiligt sind, handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung. Bei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion steht das „S“ für Substitution, das „N“ für nukleophil und die „2“ für die Bimolekularität bzw. die 2. Ordnung. Da bei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion Bindungsbildung und -bruch gleichzeitig stattfinden, handelt es sich um eine konzertierte Reaktion. Dies bedeutet gleichzeitig, dass die Reaktion ohne nachweisbare Zwischenprodukte abläuft und nur einen Übergangszustand besitzt.

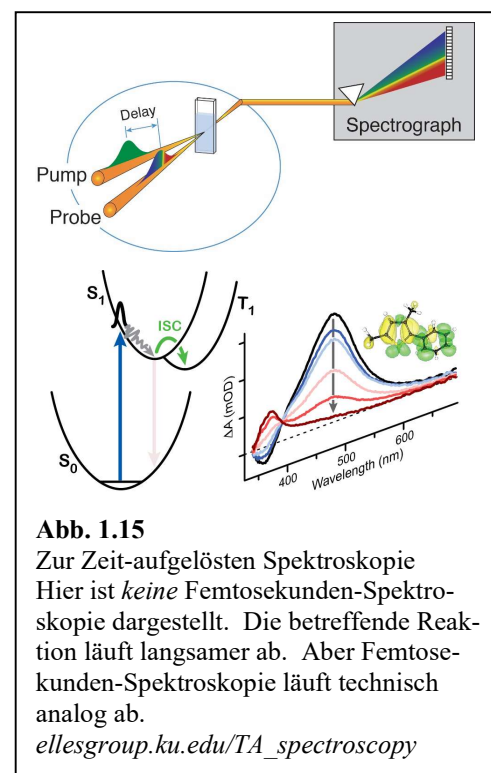
Die S_N2-Reaktion verläuft immer über einen Rückseitenangriff. Das bedeutet, dass das Nukleophil von der gegenüberliegenden Seite angreift, an der die Abgangsgruppe gebunden ist. Dies lässt sich damit erklären, dass das angreifende Nukleophil der ebenfalls negativ geladenen Abgangsgruppe im Weg stünde, falls beide auf derselben Seite wären.



Um eine chemische Bindung auszubilden, muss das HOMO des einen Moleküls mit dem LUMO des anderen Moleküls in Wechselwirkung treten. Bei der S_N2-Reaktion muss das besetzte nichtbindende Molekülorbital (HOMO) des Nukleophils mit dem unbesetzten, antibindenden Molekülorbital (LUMO) der Kohlenstoffverbindung eine Wechselwirkung eingehen. Bei einem Rückseitenangriff kommt es zu bindender Wechselwirkung, bei einem Vorderseitenangriff jedoch zu bindender und antibindender Wechselwirkung gleichzeitig. Daher erfolgt der erfolgreiche Angriff eines Nukleophils immer von der Rückseite her. Aus der Notwendigkeit eines Rückseitenangriffs heraus erklärt sich auch, dass bei zunehmender Methylierung eines Alkans (dem Ersetzen von Wasserstoffatomen durch Methylgruppen) die Reaktionsgeschwindigkeit fortlaufend abnimmt.

Vor der Reaktion liegt das Kohlenstoffatom sp³-hybridisiert vor, also tetraedrisch. Während der Reaktion nähert sich das Nukleophil dem positiv polarisierten Kohlenstoffkern; im Übergangszustand bildet sich eine trigonale Bipyramide mit schwach gebundenen axialen Liganden. Damit ist gemeint, dass die Bindungselektronenpaare der drei Reste, die nicht an der eigentlichen Reaktion beteiligt sind, in dieselbe Ebene rücken und sich das Nukleophil sowie die Abgangsgruppe auf ihrer jeweiligen Seite wie die Spitzen einer Pyramide auf einer Achse senkrecht zur beschriebenen Ebene gegenüberstehen. Die ganze Reaktion ist als ein fließender Übergang zu verstehen. Die Bindungen zwischen Kohlenstoff und Nukleophil sowie Kohlenstoff und Abgangsgruppe sind jeweils geschwächt, da es sich um eine 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung handelt.

Aus diesem Mechanismus resultiert eine Inversion der Konfiguration des Kohlenstoffatoms; diese wird Walden-Umkehr oder auch "Regenschirmprinzip nach Krieger" genannt, da die tetraedrische Anordnung des Kohlenstoffs an einen Regenschirm erinnert, der im Verlauf der Reaktion wie durch einen Windstoß umgestülpt wird.



Merke

- Der S_N2 -Mechanismus ist gut verstanden. Die Reaktion läuft in einem Schritt ab.

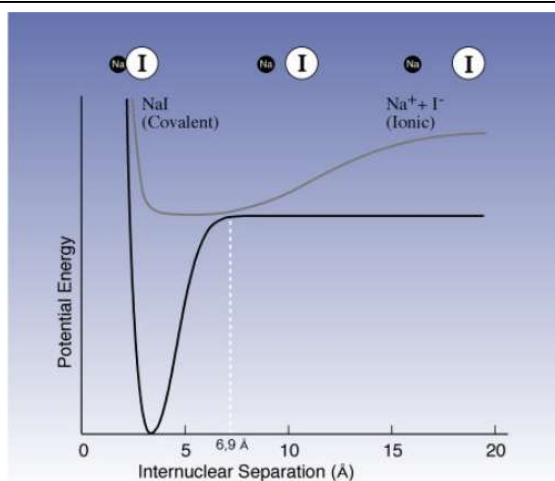


Fig. 1a) Potential energy curves showing the energies of ground state (bottom curve with deep minimum) and excited state (top curve) for NaI as function of the distance between the nuclei.

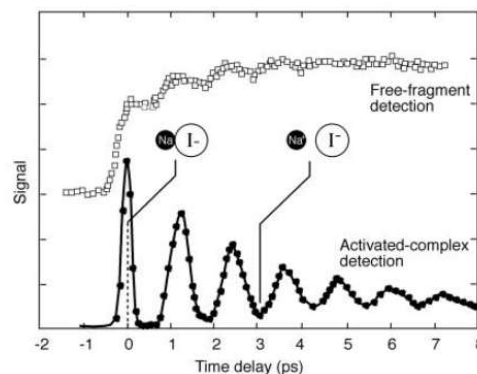


Fig. 1b) Experimental observations of coherent vibrations (so-called wave-packet motion) in femtosecond-excited NaI, on one hand manifested in terms of amount of activated complex [Na-I]* at covalent (short) distance, on the other

Abb. 1.16

Ein berühmtes Ergebnis der Femtosekunden-Spektroskopie (Rohspektren sind nicht gezeigt).

Bei der Photo-Dissoziation von Natrium-Iodid tritt ein Zwischenzustand auf, dessen Potentialhyperfläche erneut ein Minimum hat (graue Linie links oben). Die beiden Kerne schwingen gegeneinander. Jedes Mal, wenn sich die Kerne am Umkehrpunkt bei großem Abstand befinden, kommt es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit über einen Tunnelprozess zur vollständigen Dissoziation (rechts).

www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-chemistryprize1999.pdf

1.5.2 Exkurs: Pump-Probe-Spektroskopie

Experimentelle Untersuchungen, welche Reaktionen in molekularem Detail sichtbar machen, sind nicht einfach. Es gibt zunächst seit langem die Molekularstrahl-Experimente. Diese sind attraktiv, weil man es – bei genügend hoher Verdünnung – mit reaktiven Stößen zwischen nur zwei Partnern zu tun hat. Mit der Energie und Winkelverteilung der Produkte hat man Größen zur Verfügung, die man im Hinblick auf die Details der Bewegung auswerten kann. Der Nachteil: Die Reaktanden befinden sich in keinerlei Gleichgewicht mit einer Umgebung. Die vielen Stöße, die im Lösungsmittel einen Irrflug herbeiführen, unterbleiben. (Sie unterbleiben auch z.T. bei Gasphasen-Reaktionen.)

Eine weitere Möglichkeit, sich den Details von (photo-induzierten) Reaktionen zu nähern, bietet die zeitaufgelöste Spektroskopie. Die Zeitauflösung kann (muss aber nicht) im Bereich von Femtosekunden liegen. Für die Femtosekunden-Spektroskopie macht man sich zunutze, dass Lichtpulse in ihrer Zeit-Dauer in etwa den Dauern von elektronischen Prozessen entsprechen können. Das ist kein Zufall: Die Lichtpulse werden von elektronischen Prozessen erzeugt. Abb. 1.15 skizziert das Prinzip der „Pump-Probe-Spektroskopie“. Ein erster Puls („pump“) löst die Reaktion aus. Ein zweiter Puls („probe“) mit variabler zeitlicher Verzögerung spektroskopiert die Probe zu verschiedenen späteren Zeitpunkten. Abb. 1.15 unten zeigt, wie die Absorption ausgehend vom Singulett-Zustand („ S_1 “) im Laufe der Zeit abnimmt in dem Maße, in dem der Triplett-Zustand bevölkert wird und der Singulett-Zustand parallel dazu entvölkert wird.²⁹

²⁹ Der Singulett-Triplett-Übergang soll hier als eine chemische Reaktion gelten.

Abb. 1.16 geht auf die Femtosekunden-Spektroskopie ein. Es handelt sich um einen Auszug aus der Nobel-Vorlesung von Ahmed Zewail.

Die Details von Reaktionen sind auch für Adsorbate auf Einkristallen im Ultrahochvakuum (UHV) sehr genau studiert worden (Abschnitt 1.12.2). Hier hat man einerseits eine wohldefinierte chemische Umgebung. Andererseits besteht (im Unterschied zu Molekularstrahlen) ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Reaktanden und dem Substrat. Dieses Arbeitsgebiet ist im Jahre 2007 mit einem Nobelpreis (an Gerhard Ertl aus Berlin) bedacht worden. Bei den Untersuchungsmethoden spielen Photo-Elektronen-Spektroskopie und Elektronenbeugung eine große Rolle. Das UHV wird auch deshalb benötigt, weil Metall-Oberflächen nur im UHV sauber gehalten werden können.

Merke

- Eine Möglichkeit, Reaktionen auf molekularer Ebene zu verfolgen, bietet die zeitaufgelöste Spektroskopie.
- Auch Reaktionen auf Einkristallen im Ultrahochvakuum sind in Teilen molekular verstanden.

1.6 Abhängigkeit der kinetischen Koeffizienten von Temperatur, Druck und Salzkonzentration

Die Temperaturabhängigkeit von kinetischen Koeffizienten folgt oft dem Arrhenius-Gesetz:

Glg. 1.6.1

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

k_0 ist der präexponentielle Faktor, E_A ist die *Aktivierungsenergie*.

Das Arrhenius-Gesetz findet seine Begründung im *Übergangszustand* (veraltet: „aktivierter Komplex“). Das Erreichen des Übergangszustands verlangt eine bestimmte minimale Energie. Er wird deshalb gemäß der Boltzmann-Verteilung bevölkert. Die Produkt-Bildungsrate ihrerseits ist proportional zur Besetzungszahl des Übergangszustands. So kommt die Exponentialfunktion zustande.

Man schreibt das Arrhenius-Gesetz bisweilen auch etwas genauer als

Glg. 1.6.2

$$k = \tilde{k}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

Der Stern (eigentlich der Doppeldolch, ‡) bezeichnet den Übergangszustand. Wegen $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ kann man umformen zu

Glg. 1.6.3

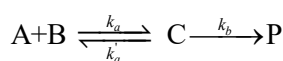
$$k = \tilde{k}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right) = \tilde{k}_0 \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

Der erste Exponential-Term enthält keine Temperaturabhängigkeit.³⁰ Es gibt eine anschauliche Erklärung für diesen Term. Wenn der Übergangszustand sehr speziell ist, ist ΔS^\ddagger stark negativ, der Term $\exp(\Delta S^\ddagger/R)$ wird klein und die Rate sinkt. Das liegt – in Prosa formuliert – daran, dass der Übergangszustand relativ selten gefunden wird.

³⁰ Dies gilt, solange ΔS^\ddagger nicht von der Temperatur abhängt.

Ausgehend von Glg. 1.6.1 trägt man oft $\ln(k)$ gegen $1/T$ auf (oft auch gegen $1000\text{ K}/T$, ein „Arrhenius-Plot“ oder „Aktivierungs-Diagramm“). Wenn das Arrhenius-Gesetz gilt, findet man eine abfallende Gerade mit der Steigung $-E_A/R$. Abweichungen vom Arrhenius-Gesetz ergeben sich z.B. dann, wenn sich der Reaktions-Mechanismus mit steigender Temperatur ändert. Oft gibt es auch eine Verteilung von Aktivierungs-Energien oder Aktivierungs-Entropien. Ein Beispiel für ein Aktivierungs-Diagramm ist in Abb. 1.17 gezeigt.

Manchmal findet man in einem Arrhenius-Diagramm eine negative apparente Aktivierungsenergie. Dies kann seinen Grund in einem vorgelagerten Gleichgewicht haben:



Glg. 1.6.4

Wenn – erstens – der Zwischenzustand C energetisch niedriger liegt als die Ausgangsstoffe (wenn also die Reaktion $A + B \rightleftharpoons C$ exotherm ist) und wenn – zweitens – die Reaktion $C \rightarrow P$ schnell ist (genauer: wenn die Aktivierungsenergie dieser Reaktion kleiner ist als die negative Reaktionsenthalpie der Reaktion $A + B \rightarrow C$), dann *sinkt* die Produktbildungsrate mit steigender Temperatur. C ist dann aber kein Übergangszustand im engeren Sinne.

In Glg. 1.6.1 wird eine Temperaturabhängigkeit beschrieben. Es gibt eine analoge Abhängigkeit vom Druck, beschrieben durch

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta V_{act} p}{RT}\right)$$

Glg. 1.6.5

V_{act} ist das „Aktivierungs-Volumen“.³¹

Zur Abhängigkeit der Raten in Reaktion zwischen Ionen im Lösung von der Salzkonzentration: Hinter dem Arrhenius-Gesetz steht die Annahme, dass die relativen *Aktivitäten* der Edukte und des Übergangszustands gegeben sind durch $\exp(-\Delta G^\ddagger/(RT))$. Zwischen Aktivitäten und den Konzentrationen stehen die Aktivitätskoeffizienten. Die Produktbildungsrate ist proportional zur *Konzentration* im Übergangszustand. Wenn also der Zusatz

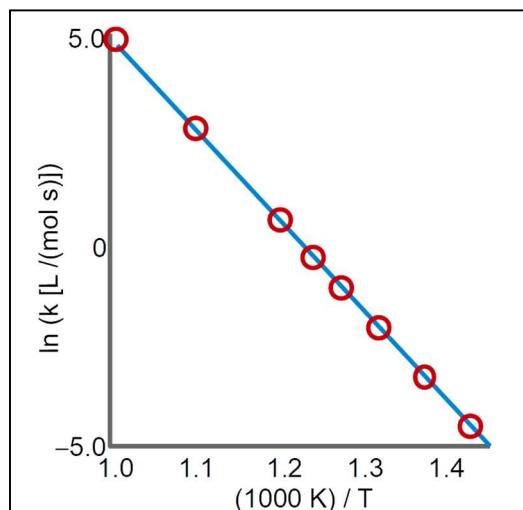


Abb. 1.17

Die Reaktionsraten für die Zersetzung von Acetaldehyd (s. Abschnitt 1.11.1) als Aktivierungsplot

Adaptiert aus: Atkins: Physikalische Chemie

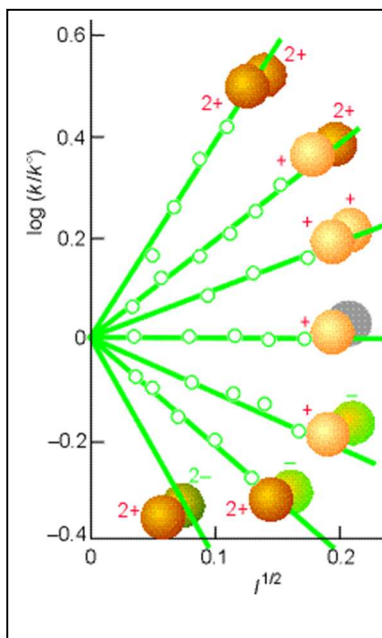


Abb. 1.18

Je nach Ladung zweier Reaktanden beschleunigt oder verlangsamt Salz die Reaktion. Salz senkt grundsätzlich den Aktivitätskoeffizienten. Dieser Sachverhalt wird durch das Debye'sche Grenzgesetz beschrieben. Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten ist proportional zur Wurzel der Ionenstärke I (auf der x-Achse). Die Ionenstärke ist verwandt mit der Salzkonzentration.

Wenn die Reaktanden gleichsinnig geladen sind, senkt das Fremdsalz die Abstoßung der beiden am Übergang beteiligten Ionen und macht so den Übergangszustand leichter zugänglich.

³¹ Mit Reaktionen bei hohem Druck versucht man oft, ein Reaktions-Gleichgewicht hin zu den kleinen Volumina zu verschieben. Es kommt hier das Prinzip vom kleinsten Zwang zur Wirkung. Das klassische Beispiel ist die Ammoniak-Synthese. Auch andere Reaktionen mit Gasen als Edukten und kondensierter Materie als Produkten werden bei hohem Druck gefahren. Auch Polymerisationen in kondensierter Materie finden bisweilen unter Hochdruck statt, weil die Polymerisation meist eine Schrumpfung mit sich bringt.

von Fremdsalz den Aktivitätskoeffizient erhöht oder senkt, ändert dies die Produktbildungsrate. Solche Effekte sind besonders stark für Ionen in Lösung, weil die Wechselwirkungen zwischen geladenen Partikeln besonders stark sind. Gleichgewichte (hier zwischen Edukten und dem Übergangszustand), welche Ionen involvieren, können in gewissen Grenzen durch die Salzkonzentration beeinflusst werden. Man spricht von „Fremdsalz-Effekten“, weil das zugegebene Salz nur die Aktivitätskoeffizienten der interessierenden Spezies bestimmt.

Ein Beispiel ist das Ausbleichen von Phenolphthalein bei hohem pH. Phenolphthalein ist ein pH-Indikator. Bei hohem pH bindet OH^- an ein bereits 2-fach negativ geladenes Phenolphthalein-Molekül. Wegen der Ladung hat diese Reaktion eine hohe Aktivierungsbarriere. In Gegenwart von Salz läuft die Reaktion schneller ab.

Merke

- Die Temperatur-Abhängigkeit von kinetischen Koeffizienten folgt oft dem Arrhenius Gesetz:
 $k = k_0 \exp(-E_A/(RT))$.
- Man prüft auf diesen Sachverhalt mit einem Aktivierungsdiagramm (einer Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$).
- Bisweilen wird die Aktivierungsenergie ersetzt durch ΔG^\ddagger .
- Eine Druckabhängigkeit führt auf das Aktivierungsvolumen.
- Die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen Ionen in Wasser wird durch Fremdsalz verändert, weil Salz die Aktivitätskoeffizienten verändert.

1.7 Der präexponentielle Faktor

Die Frage nach dem Wert von \tilde{k}_0 ist etwas diffizil und kann hier nicht umfassend beantwortet werden. Es gibt verschiedene Fälle zu unterscheiden:

- Wenn die Edukte verdünnt vorliegen und wenn die Reaktion Diffusions-kontrolliert ist, kommt eine Gleichung zur Anwendung, die Smoluchowski zugeschrieben wird:

$$\tilde{k}_0 = 4\pi N_A D_{AB} R_{AB}$$

Glg. 1.7.1

$D_{AB} = D_A + D_B$ ist die relative Diffusivität. R_{AB} ist der Abstand, bei dem die Reaktion stattfindet. Achtung: Diese sehr kompakte Darstellung geht über einige Komplikationen hinweg.

- Wenn die Reaktionsrate von den Stoßzahlen dominiert ist (so bisweilen in Gasen der Fall), schreibt man

$$\tilde{k}_0 = Z_{AB} = \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} R_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}}$$

Glg. 1.7.2

Z_{AB} ist die Stoßzahl, N/V sind die Anzahldichten und $\mu_{AB} = m_A m_B / (m_A + m_B)$ ist die reduzierte Masse. Glg. 1.7.2 wird in Abschnitt 2.3.4 bewiesen.³² Glg. 1.7.2 suggeriert, dass der Vorfaktor im Arrhenius-Gesetz

³² Elstner, M. *Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik*, 1. Auflage 2017; Springer Berlin; Springer Spektrum: Berlin, 2017.

Dieses Buch (empfohlen) können Studenten der TU Clausthal kostenlos downloaden
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-3-662-55364-0.pdf>

in Gasen wie $T^{1/2}$ skalieren sollte. Dies wird experimentell nicht gut bestätigt. Die Gründe sind aufgearbeitet in der Quelle aus Fußnote 32.

- Bisweilen ist die Reaktionsrate durch eine intrinsische Rate der Reaktion selbst limitiert. Dann schreibt man

$$\tilde{k}_0 = \kappa \frac{k_B T}{h}$$

Glg. 1.7.3

κ (der „Transmissionskoeffizient“) ist ein Zahlenfaktor von Größenordnung eins. Der Faktor $k_B T/h$ (bisweilen „universeller Frequenzfaktor“ genannt, der Zahlenwert bei Raumtemperatur ist $6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$) findet seine Begründung in der Quantenmechanik. Die Rate der Reaktion entspricht im Rahmen dieser Überlegung in etwa der inversen Lebensdauer des Übergangszustands τ^{-1} . τ ist in etwa der Quotient aus der Ausdehnung des Übergangszustands und der Geschwindigkeit v_E , mit der die Moleküle ihn durchlaufen. Sei die Ausdehnung entlang der Reaktionskoordinate Δx genannt. Man vermutet nun, dass Δx in etwa der De-Broglie-Wellenlänge des betreffenden Zustands entspricht. Man schreibt $\Delta x \approx \lambda = h/p$. h ist das Planck'sche Wirkungsquantum; p ist ein Impuls. Wir schreiben $p \approx mv_E$. Die inverse Lebensdauer wird damit zu $1/\tau = mv_E^2/h$. Der Term mv_E^2 entspricht der doppelten kinetischen Energie. Die letztere ist (für eine Bewegung entlang lediglich der Reaktionskoordinate, also einer Bewegung mit nur einem Freiheitsgrad) gegeben als $1/2 k_B T$.³³ Dies führt zu $1/\tau \approx k_B T/h$ und .

Die Annahme $\Delta x \approx \lambda$ kann hier nur vage begründet werden. λ ist nicht viel kleiner als Δx , weil eine kleinere Wellenlänge eine höhere Frequenz und damit eine höhere Energie implizieren würde.³⁴ Die beiden Moleküle haben eine gerade eben ausreichende Energie, um die Potential-Barriere zu überschreiten. λ ist andererseits auch nicht viel größer als Δx , weil dann die Wellenfunktion über einen weiten Bereich delokalisiert wäre, welcher in der Mitte die Barriere enthielte. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Barriere wäre dann klein.

Merke

- Auch der präexponentielle Faktor im Arrhenius-Gesetz kann in komplizierter Weise von der Temperatur oder der Viskosität abhängen.

1.8 Reaktionen nahe am Gleichgewicht

Eine Vorbemerkung zum Gleichgewicht. In der Theorie der chemischen Reaktionen ist ein thermodynamisches Gleichgewicht immer ein *detailliertes* Gleichgewicht. Betrachte dazu Abb. 1.19. Wenn ein Gleichgewicht zwischen drei (oder mehr) Zuständen besteht, dann sind die Raten der Übergänge zwischen den Zuständen *einzelnen* in beiden Richtungen gleich groß (links in Abb. 1.19). Wenn es einen gerichteten Kreislauf zwischen den drei Zuständen gibt (rechts in Abb. 1.19), kann man stets in der einen oder anderen Weise diesem Kreislauf Energie entziehen. Wenn dies eine Gleichgewichtssituation wäre, hätte man ein

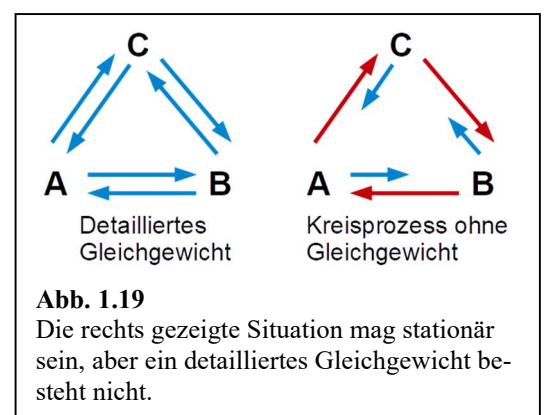


Abb. 1.19
Die rechts gezeigte Situation mag stationär sein, aber ein detailliertes Gleichgewicht besteht nicht.

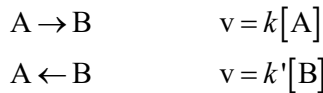
³³ Dies ist eine Konsequenz des Gleichverteilungssatzes.

³⁴ Folgend $E = h\nu$, wie von Planck postuliert.

Perpetuum mobile zweiter Art erzeugt. Solche Kreisläufe gibt es oft. Ein Beispiel ist der Zitrat-Zyklus im Energie-Stoffwechsel. Sie können eine stationäre Situation herbeiführen, nicht jedoch ein Gleichgewicht.

Betrachte nun eine Reaktion, bei der auch die Rückreaktion stattfindet:

Glg. 1.8.1



k und k' sind die kinetischen Koeffizienten für die Hin- und die Rückreaktion. Beide Reaktionen seien von erster Ordnung. Als ODE für die zeitliche Entwicklung von $[A]$ ergibt sich

Glg. 1.8.2

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k[A] + k'[B] = -k[A] + k'([A]_0 - [A]) \\ &= -(k + k')[A] + k'[A]_0 \end{aligned}$$

Die Lösung dieser ODE ist

Glg. 1.8.3

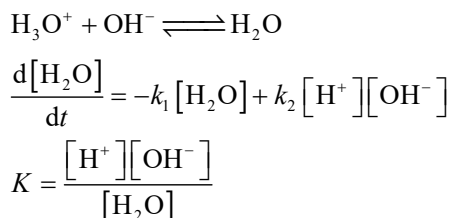
$$\begin{aligned} [A] &= \frac{k' + k \exp(-(k + k')t)}{k + k'} [A]_0 \\ &= \frac{k'}{k + k'} [A]_0 + \frac{k \exp(-(k + k')t)}{k + k'} [A]_0 \end{aligned}$$

Der Beweis durch Probe sei eine Übungsaufgabe.

Man merkt sich, dass im Exponent der Term $-(k+k')t$ steht. Man schreibt auch $1/\tau = k+k'$ mit τ der Zeitkonstanten. Glg. 1.8.3 kommt bei Temperatursprung- und bei Drucksprung-Experimenten zur Anwendung. In der Regel hängt die Lage des Gleichgewichts von Druck und Temperatur ab und man kann es deshalb durch Sprünge in T oder p verschieben. Schnelles Aufheizen der Probe kann z.B. mit einem Lichtblitz erfolgen. Die Probe muss dazu Licht absorbieren. (Man kann einen Farbstoff begeben.) Nach dem Temperatursprung nähern sich die Konzentrationen gemäß einer zerfallenden Exponentialfunktion an das neue Gleichgewicht an.

Ein berühmtes Experiment dieser Art hat Manfred Eigen in den 1950-er Jahren an Wasser durchgeführt (Nobelpreis 1967). Er betrachtete die Autoprotolyse

Glg. 1.8.4



Der Temperatursprung wurde mit einem Mikrowellenpuls hervorgerufen. Die Kinetik der Reaktion wurde anhand der Leitfähigkeit verfolgt. Es ergab sich eine Zeitkonstante von $\tau = 37 \mu\text{s}$. Aus τ und dem

Ionenprodukt des Wassers wurde die Konstante k_2 bestimmt zu $k_2 = 1.4 \cdot 10^{11} \text{ L}/(\text{mol s})$. Die Algebra, die zu diesem Wert führt, ist in dem Lehrbuch von Atkins angegeben (Abschnitt 21.1.4, 5. Auflage 2013). Es gilt hier nicht $1/\tau = k_1 + k_2$, weil die Rückreaktion bimolekular ist. Die Konstante k_2 ist übrigens für Eis höher als für Wasser.

Protonenübertragungs-Reaktionen erreichen das Gleichgewicht schnell. Auch deshalb hat der pH-Wert eine so große Bedeutung. Der pH-Wert ist eng verknüpft mit dem chemischen Potential von H^+ . Es gilt $\mu = \mu^\ominus + RT \ln [\text{H}^+] = \mu^\ominus + RT \ln(10) \log_{10}[\text{H}^+] = \mu^\ominus - RT \cdot 2.303 \cdot \text{pH}$. Das chemische Potential spielt seine Stärken dann aus, wenn ein chemisches Gleichgewicht besteht.

Beachten Sie eine Feinheit: Nahe am Gleichgewicht nähern sich die Konzentrationen dem Gleichgewicht gemäß einer zerfallenden Exponentialfunktion an auch dann, wenn die Reaktionskinetik per se nicht von erster Ordnung ist. Weit weg vom Gleichgewicht mag das Konzentrations-Zeit-Gesetz durchaus nicht-exponentiell sein. Hier kommt ein sehr allgemeiner Sachverhalt aus der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik zum Tragen. Wenn ein Gleichgewicht (in irgendeiner Weise) leicht gestört ist, erfolgt die Rückkehr zum Gleichgewicht gemäß einer zerfallenden Exponentialfunktion. Man spricht von einer „Relaxation“. Der Sachverhalt wird in Abb. 1.21 be-

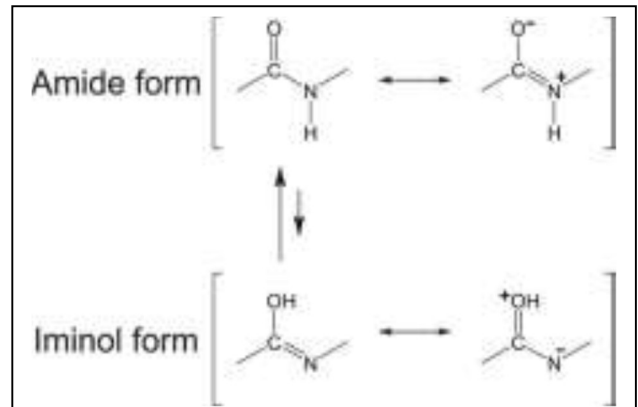


Abb. 1.20

Vier Strukturen einer *trans*-Peptidbindung. Es liegt eine Amid-Iminol-Tautomerie vor. Verwechseln Sie nicht die Tautomerie mit einer Mesomerie. https://www.researchgate.net/publication/262196650_Intramolecular_cyclization_of_aspartic_acid_residues_assisted_by_three_water_molecules_A_density_functional_theory_study/figures?lo=1

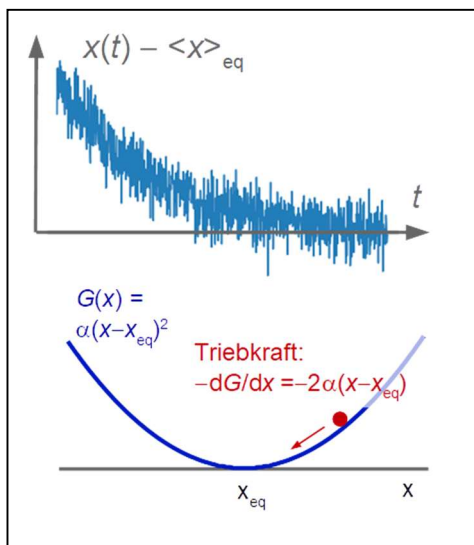


Abb. 1.21

Wenn ein System sich nahe am thermodynamischen Gleichgewicht befindet, kann man die Freie Enthalpie Taylor-entwickeln als $G(x) \approx \alpha(x-x_{eq})^2$. Die Triebkraft für die Entwicklung des dynamischen Parameters x hin zum Gleichgewicht ist dann $-dG/dx = -2\alpha(x-x_{eq})$.

Daraus resultiert die Differentialgleichung

$$\frac{d(x - x_{eq})}{dt} = -2\alpha(x - x_{eq})$$

Die Lösung ist die abfallende Exponentialfunktion.

Die Natur von x ist hier nicht festgelegt. Es könnte eine Konzentration, eine Druckdifferenz, eine elektrische Polarisation oder irgendein anderer makroskopischer Parameter sein.

Achtung: Die Bewegung hin zum Gleichgewicht ist einem Irrflug überlagert.

gründet.

Merke

- Das kinetische Gesetz in integrierter Form von Reaktionen nahe am Gleichgewicht besteht immer aus einer abfallenden Exponentialfunktion.

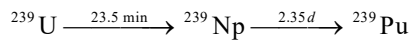
1.9 Konsekutive Reaktionen, Quasi-Stationarität der Zwischenprodukte

Betrachte eine Folge von Reaktionen gemäß:



Glg. 1.9.1

Ein Beispiel ist der β -Zerfall von ^{239}U zu ^{239}Np und der nachfolgende β -Zerfall des Tochterkerns zu ^{239}Pu :



Glg. 1.9.2

Über den Pfeilen sind nicht die kinetischen Koeffizienten k sondern die Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ eingetragen (Abschnitt 1.4.1). Die kinetischen Gleichungen sind:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a [A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_a [A] - k_b [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b [B]$$

Glg. 1.9.3

Wie immer in der Radioaktivität, ist die Kinetik von erster Ordnung in den Ausgangskonzentrationen. Glg. 1.9.3 wird gelöst durch

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-k_a t)$$

$$[B](t) = \frac{k_a}{k_b - k_a} (\exp(-k_a t) - \exp(-k_b t)) [A]_0$$

$$[C](t) = \left(1 + \frac{k_a \exp(-k_b t) - k_b \exp(-k_a t)}{k_b - k_a} \right) [A]_0$$

Glg. 1.9.4

Der Beweis durch Probe sei eine Übungsaufgabe.

Wir wenden uns jetzt dem (häufigen) Fall zu, dass ein Zwischenprodukt schnell zerfällt. Formal wird dies durch die Relation $k_b \gg k_a$ ausgedrückt. Man sagt dann, die erste Reaktion sei der „Geschwindigkeitsbestimmende Schritt“. (Beim Zerfall von ^{239}U aus Glg. 1.9.1 ist übrigens der *zweite* Schritt Geschwindigkeitsbestimmend.) Achtung: Nur bei verketteten Reaktionen ist die langsamere Reaktionen Geschwindigkeitsbestimmend. Bei parallel verlaufenden Reaktionen ist es der schnellere Reaktionsweg.

Aus $k_b \gg k_a$ in Glg. 1.9.4 folgt $\exp(-k_b t) \ll \exp(-k_a t)$ und man kann schreiben

$$[C](t) = \left(1 + \frac{k_a \exp(-k_b t) - k_b \exp(-k_a t)}{k_b - k_a} \right) [A]_0 \approx (1 - \exp(-k_a t)) [A]_0$$

Glg. 1.9.5

Das Zwischenprodukt tritt also in dem integrierten Geschwindigkeitsgesetz von C gar nicht mehr auf. Man kann es ignorieren. Im Umkehrschluss gilt: In vielen Reaktionen gibt es kurzlebige Zwischenprodukte, deren Auftreten man aus der experimentell bestimmten Reaktionskinetik nicht erschließen kann.

Die Kurzlebigkeit von Zwischenprodukten wird im Folgenden noch etwas formalisiert. So kann man diese Überlegungen auch auf komplexere Reaktionen zur Anwendung bringen. Wenn ein Zwischenprodukt eine kleine Konzentration hat, dann – so die Annahme – ist auch die zeitliche Ableitung dieser Konzentration kleiner als die zeitlichen Ableitungen der anderen Konzentrationen („ $d[B]/dt \approx 0$ “). Diese Bedingung führt den Namen „Quasi-Stationarität“. Die Annahme der Quasi-Stationarität von Zwischenprodukten wird häufig eingeführt, um Gleichungssysteme, die normalerweise nur numerisch lösbar wären, einer approximativen analytischen Behandlung zugänglich zu machen. Wir führen den Rechenweg für das oben gewählte Beispiel vor. Quasi-Stationarität bedingt:

Glg. 1.9.6

$$0 \approx \frac{d[B]}{dt} \approx k_a [A] - k_b [B] \Rightarrow [B] \approx \frac{k_a}{k_b} [A]$$

Die Zeitableitung von [C] errechnet sich gemäß

$$\frac{d[C]}{dt} = k_a [B] = k_a [A]$$

$$[C] = k_a [A]_0 \int_0^t \exp(-k_a \tilde{t}) d\tilde{t} = (1 - \exp(-k_a t)) [A]_0$$

Das Ergebnis ist dasselbe wie in Glg. 1.9.5, wurde aber auf einem leicht anderen Weg erhalten.

Merke

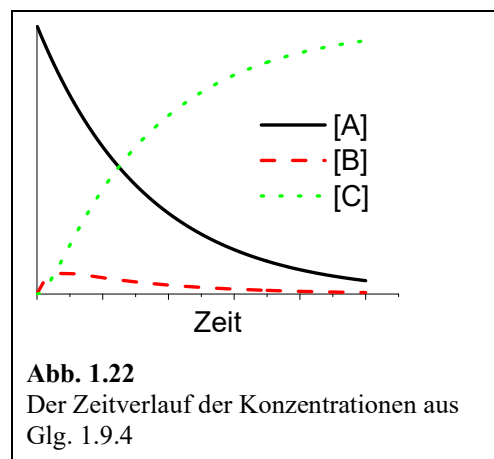
- Wenn es in konsekutiven Reaktionen einen einzelnen Geschwindigkeits-bestimmenden Schritt gibt, vereinfacht sich die Kinetik.

1.10 Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

Der Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus steht beispielhaft für die Fälle, in denen eine empirische Bestimmung von Reaktions-Ordnungen ein molekulares Verständnis nach sich gezogen hat. Im Zentrum des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus stehen unimolekulare Reaktionen in Gasen. Ein Beispiel ist die Reaktion $\text{cyclo-C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. Achtung: Die Reaktion ist formal unimolekular, aber sie wird durch Stöße mit anderen Molekülen ausgelöst.

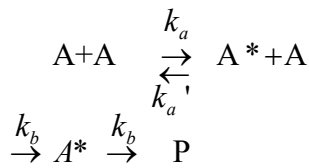
Man findet, dass solche Reaktionen bei hohem Druck von erster Ordnung sind ($d[P]/dt = k [A]$), bei tiefem Druck dagegen von zweiter Ordnung ($d[P]/dt = k [A]^2$).

Glg. 1.9.7



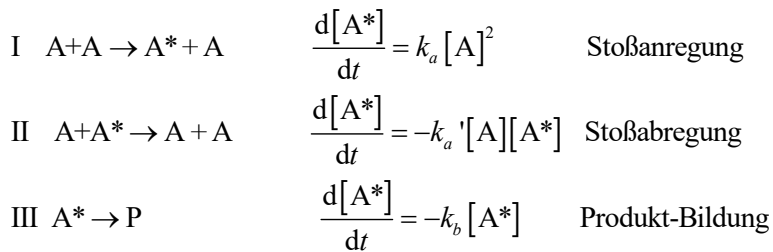
Man zerlegt die Reaktion gemäß

Glg. 1.10.1



Die Ratengleichungen sind

Glg. 1.10.2



Die Druckabhängigkeit ist das Ergebnis einer Konkurrenz zwischen Produktbildung und Stoßabregung. Bei hohem Druck (hohem [A]) nimmt die Stoßabregung relativ zur Produktbildung zu und Reaktion III ist Geschwindigkeits-bestimmend. Bei kleinen Drücken ist es die Reaktion I.

Für die Berechnung der Produktbildungsrate als Funktion von [A] benutzen wir die Quasi-Stationarität der Stoß-angeregten Spezies A*:

Glg. 1.10.3

$$\begin{aligned}
 \frac{d[A^*]}{dt} &\approx 0 \approx k_a [A]^2 - k_a' [A][A^*] - k_b [A^*] \\
 \Rightarrow [A^*] &\approx \frac{k_a [A]^2}{k_b + k_a' [A]}
 \end{aligned}$$

Mit der Teil-Gleichung III aus Glg. 1.10.2 ergibt sich:

Glg. 1.10.4

$$\begin{aligned}
 \frac{d[P]}{dt} &= k_b [A^*] = \frac{k_b k_a [A]^2}{k_b + k_a' [A]} := k [A] \\
 \text{mit } k &= \frac{k_b k_a}{k_b / [A] + k_a'}
 \end{aligned}$$

Für hohen Druck ($k_b/[A] \ll k_a'$) ergibt sich

Glg. 1.10.5

$$\frac{d[P]}{dt} \approx \frac{k_b k_a}{k_a'} [A]$$

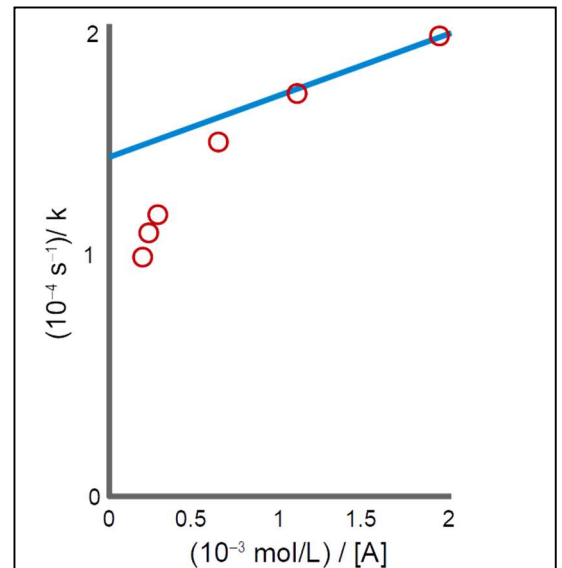


Abb. 1.23

Die Druckabhängigkeit der unimolekularen Isomerisierung von trans-CHD=CHD zeigt deutliche Abweichungen von der durch aufgrund des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus vorhergesagten Gerade
Adaptiert aus Aktins: Physikalische Chemie

Die Reaktion ist dann von erster Ordnung in [A]. Für kleinen Druck ($k_b/[A] \gg k_a'$) ergibt sich eine Reaktion zweiter Ordnung:

Glg. 1.10.6

$$\frac{d[P]}{dt} \approx k_a [A]^2$$

Um die Verhältnisse im gesamten Druckbereich übersichtlich darzustellen, wählt man gerne eine linearisierte Auftragung. Dazu stellt man Glg. 1.10.4 um gemäß

Glg. 1.10.7

$$\frac{1}{k} = \frac{k_a'}{k_a k_b} + \frac{1}{k_a [A]}$$

und trägt $1/k$ gegen $1/[A]$ auf. Eine solche Darstellung ist in Abb. 1.23 gezeigt. Charakteristischerweise weicht das Lindemann-Hinshelwood-Gesetz bei hohen Drücken vom Experiment ab. Die Hintergründe dieser Abweichung führen den Namen RRKM-Theorie. Man kann einen Teil des Argument in Prosa darstellen.

Es ist zu unterscheiden zwischen einem „Stoß-angeregten“ Zustand (*) und einem „aktivierten“ Zustand (‡). Im aktivierten Zustand ist diejenige Bindung, deren Bruch zur Produkt-Bildung führt, soweit Schwingungs-angeregt, dass der Bruch eintritt. Auch dann, wenn die Stoßenergie E die betreffende kritische Energie E^\ddagger übersteigt, mag es nicht zur Reaktion kommen, weil die Stoßenergie auf viele Freiheitsgrade des Moleküls verteilt ist.

An dieser Stelle kommt ein zentrales Ergebnis aus der Molekülphysik zum Tragen. Die Bewegung der Atome im Molekül besteht mitnichten aus stetig-fortgesetzten Schwingungen, wie man dies ausgehend von der IR-Spektroskopie vermuten möchte. Insbesondere bei hoher Anregung ist die Bewegung vielmehr chaotisch. Das liegt daran, dass die Potentiale eben *nicht* parabolisch sind (Stichwort: Morse-Potential). Die Nichtlinearitäten führen zu chaotischer Bewegung. Auf makroskopischer Ebene kann man sich dies anhand des Doppelpendels (de.wikipedia.org/wiki/Doppelpendel, insbesondere die Animation dort) vergegenwärtigen. Wegen der chaotischen Bewegung wird die Stoßenergie in etwa gleichmäßig auf alle Bewegungs-Freiheitsgrade verteilt. Man sagt auch, die Stoßenergie werde „thermalisiert“. Dies geschieht schnell (im Laufe einiger Pikosekunden).

Soweit kann man den Hintergrund der RRKM-Theorie verstehen. Der letzte Schritt in dieser Theorie ist leider nicht einfach erklärt. Der Weg vom „Stoß-angeregten Zustand“ (*) zum „aktivierten Zustand“ (‡) wird bei hohen Drücken (häufigen Stößen) schneller durchlaufen wird als bei tiefen Drücken. Die Einzelheiten dieses Arguments sind recht kompliziert. Es sei aber betont, dass diese Theorie erstens durchaus quantitativ erfolgreich ist, und dass sie zweitens universell ist. Sie gilt für viele verschiedene Moleküle.

Merke

- In Gas-Reaktionen kann die Reaktionsordnung vom Druck abhängen. Dann ist bei kleinen Drücken die Stoß-Anregung Geschwindigkeits-bestimmend (\rightarrow Reaktionskinetik 2. Ordnung), bei großen Drücken dagegen die Produkt-Bildung (\rightarrow Reaktionskinetik 1. Ordnung).
- Die intramolekulare „Thermalisierung“ von während eines Stoßes aufgenommener Energie kann einen Einfluss auf die Reaktionskinetik nehmen.

1.11 Kettenreaktionen

1.11.1 Allgemeines, Rice-Hertzfeld-Mechanismus

Kettenreaktionen erklärt man am besten anhand eines Beispiels. Wir wählen die Pyrolyse von Acetaldehyd:

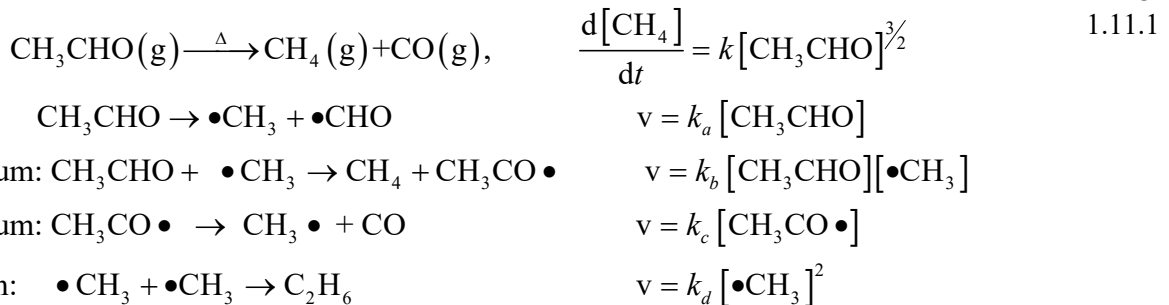
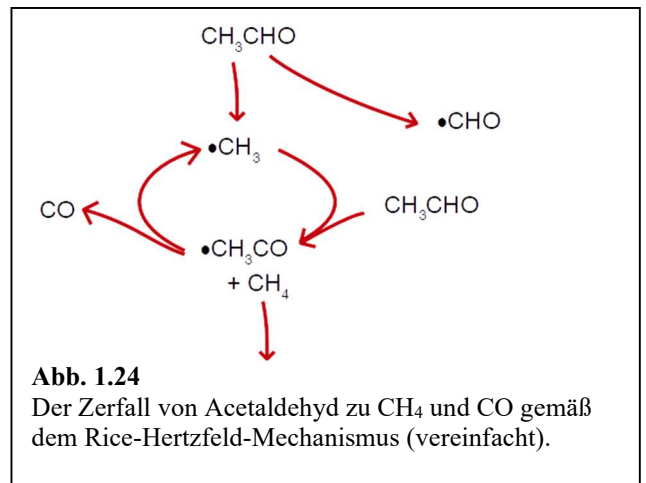


Abb. 1.26 stellt diese Reaktionsfolge diagrammatisch dar. Das „Kettenwachstum“ darf man sich als einen im Kreis laufenden Prozess vorstellen. Solche im Kreis laufenden Prozesse findet man auch oft bei der Katalyse. Bei katalytischen Prozessen verbleibt jedoch der Katalysator im Kreis. Bei Kettenreaktionen werden die Kettenträger stets neu gebildet und abgebaut. Die Anzahl der Kettenträger kann auch im Rahmen einer „Kettenverzweigung“ exponentiell zunehmen (siehe den Prozess II in Glg. 1.11.2). Die Bezeichnung „Kettenwachstum“ ist von Polymerisations-Reaktionen entlehnt, soweit diese als Kettenreaktion (zu unterscheiden von der „Stufenreaktion“) ablaufen. Bei diesen Reaktionen wird mit jedem Durchgang durch den Kreis die Polymerkette um ein Segment verlängert.



Das System von Gleichungen in Glg. 1.11.1 führt den Namen „Rice-Hertzfeld-Mechanismus“. Die Gesamt-Reaktion ist von der Ordnung 3/2 im Edukt. Das sieht man ein, wenn man von der Quasi-Stationarität Gebrauch macht (Abschnitt 1.9):

Glg. 1.11.2

$$\text{I} \quad \frac{d[\bullet\text{CH}_3]}{dt} \approx 0 \approx k_a [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_b [\text{CH}_3\text{CHO}][\bullet\text{CH}_3] + k_c [\text{CH}_3\text{CO}\bullet] - k_d [\bullet\text{CH}_3]^2$$

$$\text{II} \quad \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}\bullet]}{dt} \approx 0 \approx k_b [\text{CH}_3\text{CHO}][\bullet\text{CH}_3] - k_c [\text{CH}_3\text{CO}\bullet]$$

$$\text{I+II} \quad k_a [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_d [\bullet\text{CH}_3]^2 \approx 0 \Rightarrow [\bullet\text{CH}_3] = \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_b [\text{CH}_3\text{CHO}][\bullet\text{CH}_3] = k_b \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

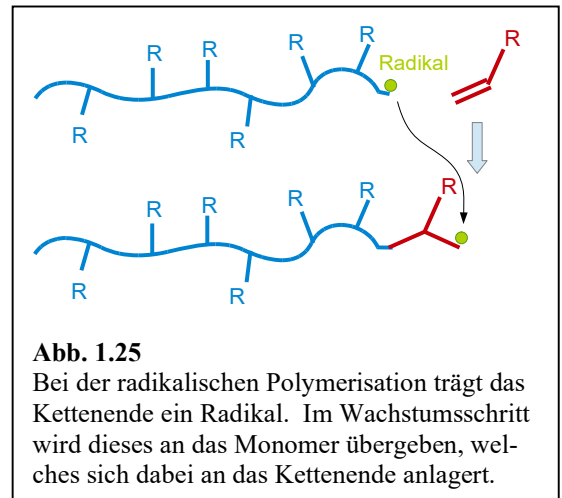
Wie man aus der letzten Zeile aus Glg. 1.4.12 ersieht, führt die Abbruch-Reaktion zu einem Nebenprodukt (C₂H₆). Es gibt weitere Nebenprodukte (Aceton, Propanol), weil die Liste der Reaktionen oben nicht vollständig ist.

Merke

- Bei Kettenreaktionen gibt es oft innere Kreisläufe. Es gibt aber keinen Katalysator, der im Kreis verbleiben würde.
- Eine Reaktionsordnung kann bisweilen definiert werden. Sie kann gebrochen-rational sein.

1.11.2 Radikalische Polymerisation

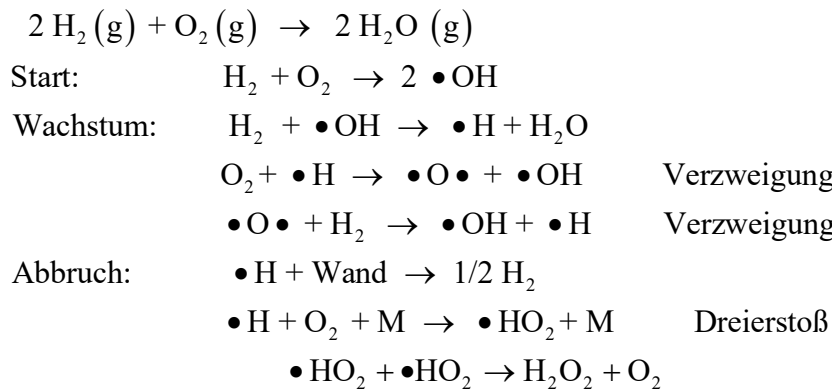
Die radikalische Polymerisation ist ein klassisches Beispiel für eine Kettenreaktion (Abb. 1.25). Kettenträger ist das Radikal am Kettenende. Zu den Problemen bei der Steuerung der radikalischen Polymerisation gehört die Terminierung. Dieser Prozess ist viel seltener als die Propagation. Die Rate der Terminierung determiniert die Kettenlänge bzw. die Kettenlängenverteilung. Die Terminierung wird seltener, wenn im Laufe der Polymerisation die Viskosität steigt, die Beweglichkeit der Kettenenden sinkt, und deshalb zwei Kettenenden sich seltener finden, um gemeinsam einen Terminierungsschritt zu durchlaufen.



1.11.3 Explosionen

Wir betrachten nun eine Kettenreaktion mit Verzweigung, die Knallgas-Reaktion:

Glg. 1.11.3



Achtung: O_2 wurde nicht als Di-Radikal gezeichnet (was es natürlich grundsätzlich ist), weil O_2 relativ stabil ist und in dieser Reaktion nicht Kettenträger ist. Die Einzelheiten der Knallgas-Reaktion sind schlecht verstanden, weil es mit $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{O}\bullet$ und $\bullet\text{OH}$ drei Kettenträger gibt.

Wenn man bei einer festen Temperatur von etwa 440°C den Druck erhöht, kommt es unterhalb von einem Druck von 1 mbar nicht zur Explosion (Abb. 1.26). Dies liegt daran, dass die mittlere freie Weglänge (Abschnitt 2.3.3) vergleichbar mit den Gefäß-Dimensionen ist und dass deshalb $\bullet\text{H}$ an der Wand deaktiviert wird. Dieser Mechanismus wird (wurde) auch bei Grubenlampen zur Anwendung gebracht.³⁵ Man durchschreitet mit steigendem Druck eine „zweite Grenze“, oberhalb

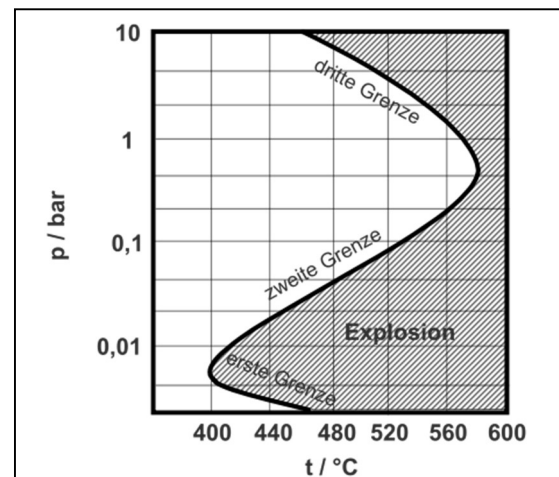


Abb. 1.26
Die Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur für die Knallgas-Reaktion.
www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_II/Explosionen.htm

³⁵ Die Grubenlampen waren von einem Drahtgeflecht umgeben. Dies senkt die Explosionsgefahr.

derer es ebenfalls nicht zur Explosion kommt. Oberhalb des betreffenden Drucks führen Dreierstöße einen Abbruch der Reaktion herbei. Oberhalb einer dritten Grenze kommt es zur „thermischen Explosion“. Weil die Knallgas-Reaktion exotherm ist, kann es zu einer thermischen Instabilität kommen (grundsätzlich bekannt für alle exothermen Reaktionen).

Diese Mechanismen spielen bei vielen anderen Verbrennungen (auch im Motor) eine Rolle. Ein Weg der Brandbekämpfung beruht darauf, Radikale abzufangen.³⁶

Merke

- Explosionen stehen oft im Zusammenhang mit Kettenverzweigung.
- Es gibt auch thermische Instabilitäten.
- Hemmend können Reaktionen mit Oberflächen, Dreier-Stöße, und Radikalfänger sein.

³⁶ Das geht besonders gut mit fluorierten Chlor-Kohlenwasserstoffen, verwendet in den Halon-Löschern. Man muss hier zwischen zwei Übeln wählen: Einer Schädigung der Ozonschicht und einem schlecht bekämpften Brand.

1.12 Katalyse

Ein Katalysator nimmt an einer Reaktion teil, ohne verbraucht oder vermehrt zu werden. Oft beschleunigt ein Katalysator die betreffende Reaktion. Man sagt auch, der Katalysator senke die Aktivierungsenergie. Präziser ausgedrückt, eröffnet ein Katalysator meist neue Reaktionspfade, welche eine geringere Aktivierungsenergie haben als die unkatalysierte Reaktion.

Nicht jede katalytische Wirkung ist erwünscht. Der Säure-katalysierte Zerfall eines Laborkittels zu CO_2 , Wasser und ein paar Reststoffen gilt gemeinhin als unerwünscht.

Ein Katalysator kann niemals ein Reaktionsgleichgewicht verschieben. Er kann nur das Erreichen des Gleichgewichts beschleunigen.

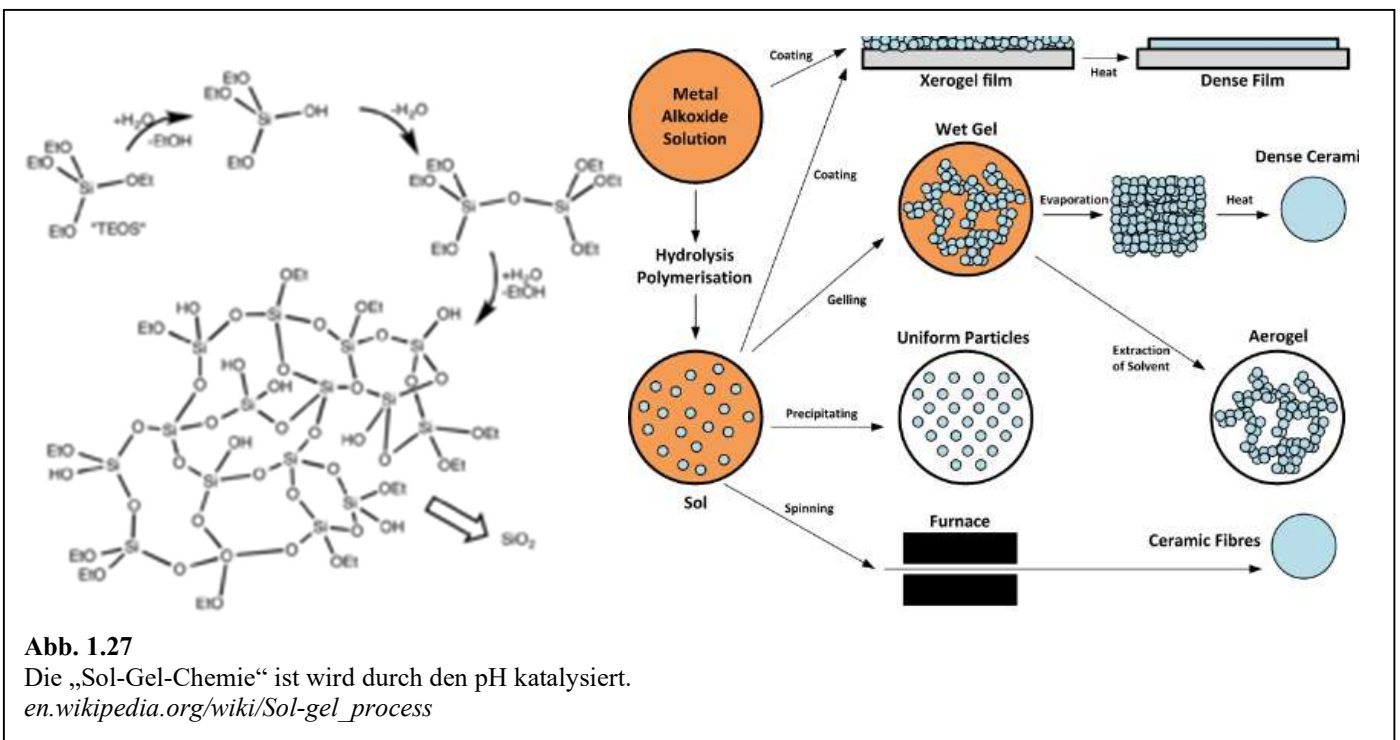
Die Suche nach Katalysatoren ist nach wie vor übergreifendes Thema in der chemischen Forschung. Leistungsmerkmale sind:

- die Effizienz (sowohl die Absenkung der Aktivierungsenergie als auch maximale turn-over rate, s. dazu auch Abschnitt 1.12.5)
- die Spezifität, mit der bestimmte Produkte erzeugt werden und Nebenprodukte vermieden werden
- die Kosten (viele Katalysatoren enthalten Edelmetalle wie Platin oder Palladium)
- die Regenerierbarkeit (Abtrennbarkeit vom Produkt)
- die Zyklenzahl
- die Toxizität

Man unterscheidet grob die homogene Katalyse, die heterogene Katalyse und die Biokatalyse.

Merke

- Ein Katalysator verschiebt niemals ein Reaktionsgleichgewicht.



1.12.1 Homogene Katalyse

Bei der homogenen Katalyse befindet sich der Katalysator (oft ein Molekül) in derselben Phase wie die Edukte und die Produkte. Homogene Katalysatoren verbleiben entweder im Produkt oder müssen abgetrennt werden. Weil es sich um einzelne Moleküle handelt (zu unterscheiden von Oberflächen), läuft die Katalyse recht wohldefiniert ab. Wir wählen im Folgenden die Säure/Base-Katalyse als Beispiel.

Weil der Protonentransfer fast immer schnell ins Gleichgewicht kommt, sind sowohl Säuren als auch Basen oft gute Katalysatoren. Das hat natürlich seine Schattenseiten. Viele metastabile Stoffe werden in Gegenwart von Säure instabil. In der belebten Welt haben wir es vor allem mit Substanzen zu tun, die bei neutralem pH stabil sind. Es gibt viele interessante Stoffe, die überhaupt nicht mit Wasser in Berührung kommen dürfen. Heute werden solche Substanzen in Glove-Boxen verarbeitet. In einer fernen (?) Zukunft wird es vermutlich wasserfreie Laboratorien geben, die von Robotern betrieben werden.

Säure- oder Base-katalysiert ist auch der Zerfall der Si-O-C Bindung (Abb. 1.27). Diese Bindung spielt eine große Rolle in der sogenannten Sol-Gel-Chemie. Man startet mit löslichen Alkoxy-Silanen. In Gegenwart von Säure oder Base zerfällt zunächst die Si-O-C Bindung und es bildet sich SiOH. Nachfolgend re-kondensieren diese Gruppen zu Si-O-Si. Die letztere Bindung *ist* stabil. Die basische Route führt zu kompakten Partikeln („Stöber-Partikel“). Die saure Route führt zu offenen Netzwerken (u.U. „Xerogele“). Das Sol-Gel-Verfahren funktioniert in gewissen Grenzen auch mit anderen Oxiden (TiO₂, ZrO₂, ...). Bisweilen werden die Materialien bei hohen Temperaturen nachverdichtet (calciniert). Bei hohen Temperaturen verlassen die organischen Reste das Material und das Oxid versintert.

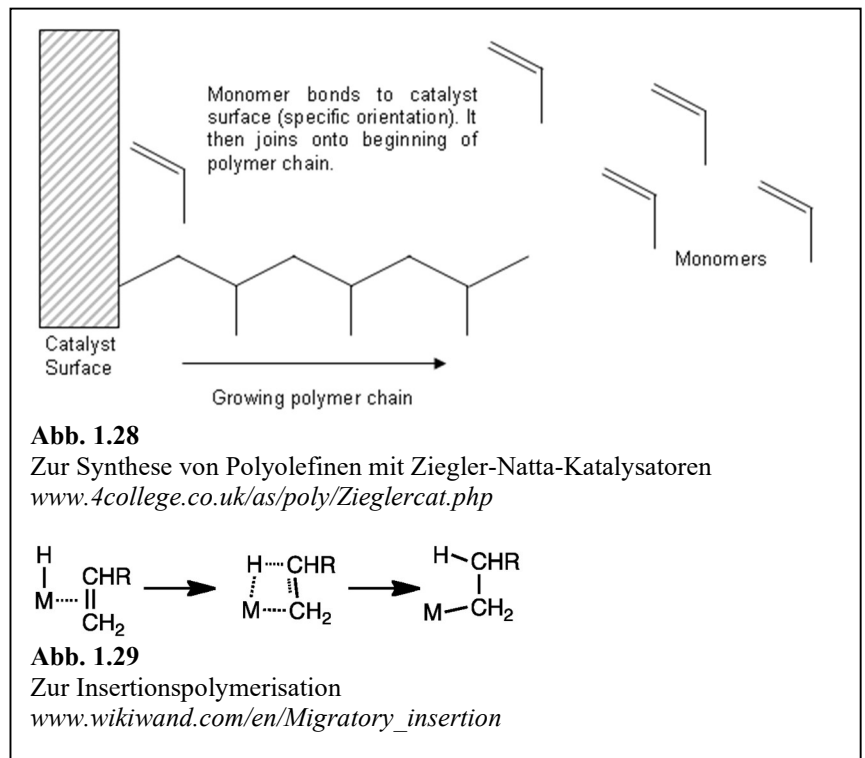
Ein drittes Beispiel für eine Säure-katalysierte Reaktion ist die „chemical amplification“ in den Photo-lacken der Halbleiter-Industrie (Abschnitt 1.13).

Merke

- Homogene Katalysatoren sind oft wohldefinierte Moleküle. Die Katalyse läuft recht definiert ab.
- Die Abtrennung der Katalysatoren nach der Reaktion kann ein Problem sein.
- Es gibt viele pH-katalysierte Reaktionen.

1.12.2 Heterogene Katalyse

Etwa 90% der technischen Katalyse-Prozesse laufen heterogen ab. Der Katalysator befindet sich in einer anderen Phase als Edukt und Produkt. Oft ist der Katalysator auf einem Festkörper immobilisiert.



Ein wichtiges Beispiel für heterogene Katalyse sind die Ziegler-Natta-Katalysatoren in der Polymerisation, die in Abschnitt 1.12.3 besprochen werden. Heterogen katalysiert ist auch die Oxidation von CO zu CO₂ im Abgas-Katalysator. Diese Reaktion ist – zumindest an Modell-Katalysatoren – auf atomarer Ebene verstanden. Das ist für die meisten anderen heterogenen Katalyse-Prozesse eher nicht der Fall. Die Forschung an heterogenen Katalysatoren hat starke empirische Komponenten. Eine weitere wichtige heterogen katalysierte Reaktion ist die Ammoniak-Synthese nach Haber und Bosch (Abb. 1.30).

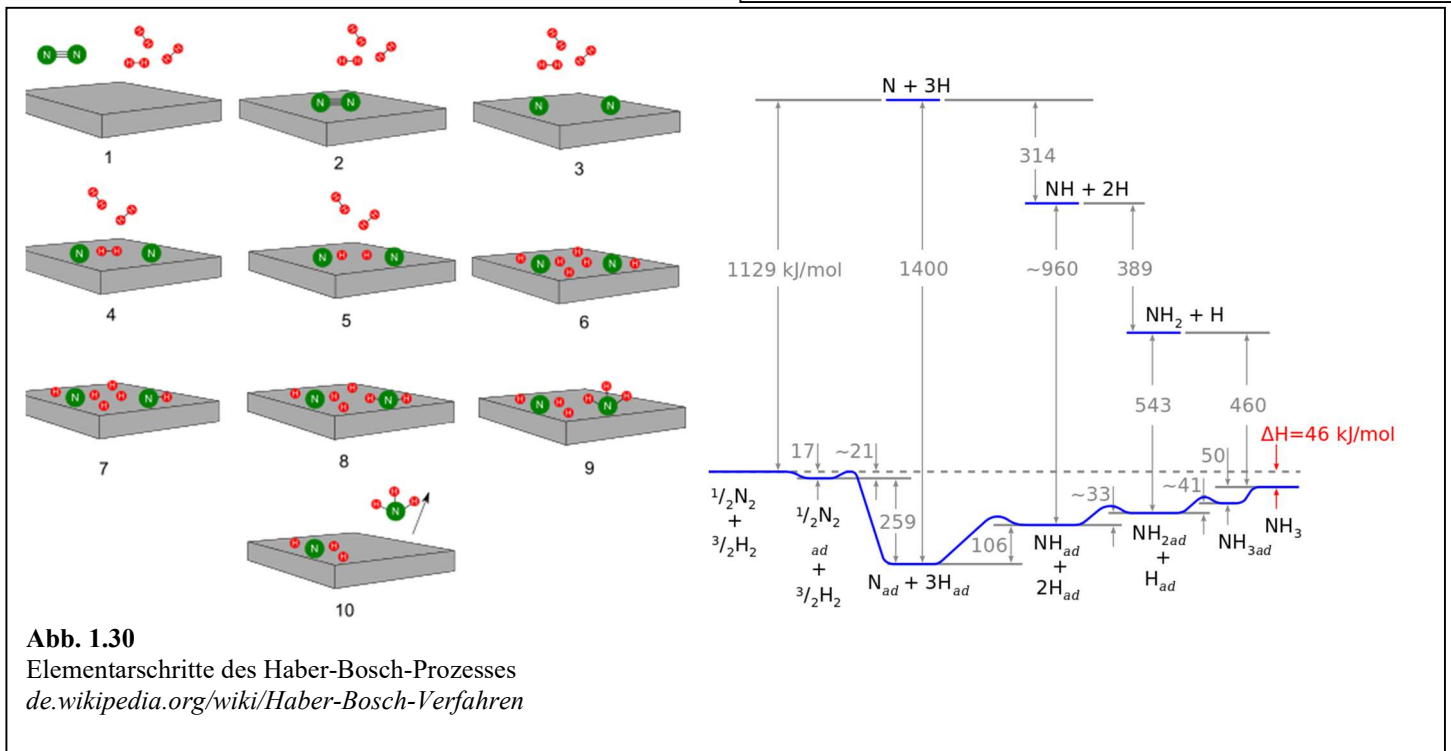
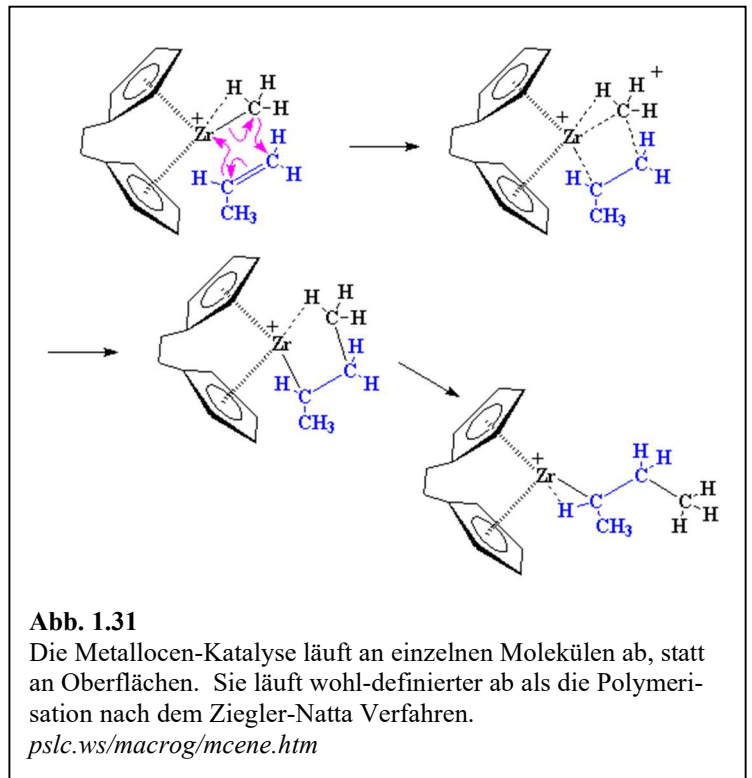
Für Modell-Systeme im Ultrahoch-Vakuum hat man ein molekulares Verständnis der heterogenen Katalyse an Einkristall-Oberflächen erzielt. Dieses Feld wurde 2007 mit dem Chemie-Nobelpreis an Ertl bedacht. Bei aller Anerkennung: Die technischen Katalyse-Vorgänge laufen nicht im Ultrahoch-Vakuum ab und die Katalysatoren sind in der Regel keine Einkristall-Oberflächen. Man spricht vom „pressure gap“ und vom „materials gap“.

Merke

- Heterogene Katalyse geschieht oft an Oberflächen.
- Heterogene Katalyse ist in der Regel weniger gut definiert als homogene Katalyse.

1.12.3 Katalysatoren in der Synthese von Polyolefinen

Polyolefine im Kontext der Katalysatoren sind ein besonders dankbares Thema. Polyolefine sind



Polymere, die nur die Atome C und H enthalten, und die weiterhin nur Einfachbindungen enthalten. Bekannte Vertreter sind Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). Etwas mehr als die Hälfte der weltweit hergestellten Polymere (≈ 400 Mio t/Jahr insgesamt) sind Polyolefine. Polyolefine stehen auch im Zentrum der Krise des Plastiks auf den Weltmeeren. Polyolefine sind extrem reaktionsträge. PE wird auf den Weltmeeren erst im Laufe von mehr als 100 Jahren abgebaut.

Die meisten Polyolefin-Synthesen laufen heterogen mit sogenannten Ziegler-Natta-Katalysatoren (Abb. 1.28) ab.³⁷ Der Mechanismus führt den Namen „koordinative Insertionspolymerisation“ (Abb. 1.29).

Die verschiedenen Ziegler-Natta-Katalysatoren unterscheiden sich nicht nur in der Effizienz. Weitere wichtige Parameter sind die Kettenlänge und ihre Verteilung, der Verzweigungsgrad und (bei Polypropylen) die Taktizität. Die CH₃-Seitengruppe kann an zwei verschiedenen Stellen eingebaut werden. Je nach, wie regelmäßig die rechte oder die linke Position eingenommen wird, kristallisiert das Polymer mehr oder weniger gut. Kristallinität im Zusammenspiel mit Verzweigung hat einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Kristalline Domänen können als physikalische Vernetzungspunkte fungieren.

Bei den Ziegler-Natta Katalysatoren hat man es – wie bei allen heterogenen Katalysatoren – mit einer Vielzahl von verschiedenen Reaktionszentren mit verschiedener Wirkung zu tun. In dieser Beziehung sind homogene Katalysatoren günstiger. Die letzteren sind „single-site“-Katalysatoren. Man hat sich lange mit den Alternativen zu den Ziegler-Natta-Katalysatoren schwer getan. In den 80-er Jahren kam mit den Metallocen-Katalysatoren der Durchbruch (Abb. 1.31). Durch eine genaue Kontrolle von Taktizität und Verzweigung kann man die Eigenschaften von Polyolefinen in weiten Grenzen einstellen und so neuartige Anwendungen erschließen. „Polyolefin-Forschung“ ist in weiten Teilen Forschung an den betreffenden Katalysatoren.

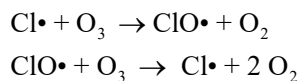
Merke

- In der Synthese von Polyolefinen kommt sowohl heterogene Katalyse (Ziegler-Natta-Katalysatoren) als auch homogene Katalyse (Metallocen-Katalysatoren) zum Einsatz.

1.12.4 Das Ozon-Loch

Der Chlor-katalysierte Abbau von Ozon in der Hochatmosphäre ist ein instruktives Beispiel für das Wechselspiel zwischen Katalyse, Transport, Adsorption und Photochemie. Am Anfang der Forschung stand die Beobachtung von Molina und Rowland aus dem Jahr 1974, dass atomares Chlor den Abbau von O₃ katalysiert gemäß

Glg. 1.12.1



Ein Chlor-Atom kann bis zu 100 000 Ozon-Moleküle abbauen. Chlor-Atome entstehen in der Hochatmosphäre durch UV-induzierte Spaltung anderer Moleküle. Hier besteht ein Unterschied zwischen der Atmosphären-Chemie und der Chemie an der Erdoberfläche. Ein Problem mit den Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKWs) ist, dass sie am Boden so enorm beständig sind. Deshalb gelangen sie schließlich und endlich in die Hochatmosphäre, wo sie durch UV-Licht gespalten werden.

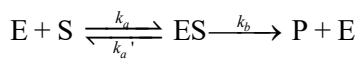
³⁷ Es gibt auch einen radikalischen Mechanismus, der bei hohen Drücken zur Anwendung kommt. Hierbei handelt es sich um eine Kettenreaktion, nicht um eine katalysierte Reaktion.

- Die spezifische Erkennung verlangt hinreichend große Moleküle. Nur dann läuft die spezifische Erkennung hinreichend effizient ab. Bei manchen Prozessen gibt es „Trichter-Mechanismen“, welche die Edukte die günstige Konformation finden lassen.
- Wechselwirkungen, welche die Erkennung fördern, basieren auf Ladungen, H-Brücken, sterischer Passung und der hydrophoben Wechselwirkung.

Biokatalysatoren in diesem Sinn sind vor allem die Enzyme, in gewissen Grenzen auch die Antikörper und die RNA. Enzyme sind spezielle Proteine. Viele Enzyme enthalten außer den Aminosäuren noch andere reaktive Gruppen. Das schließt Metall-Atome ein.

Wir arbeiten im Folgenden zunächst den Michaelis-Menten-Mechanismus auf, der zum Begriff der Sättigung führt. Sättigung wird grundsätzlich auch bei anderen Katalysatoren beobachtet, nicht nur bei Enzymen.

Im Rahmen des Michaelis-Menten-Mechanismus wird die Reaktionsfolge beschrieben als



Glg. 1.12.3

E steht für Enzym, S für Substrat (will sagen: Edukt), P für das Produkt.

Quasi-Stationarität des Enzym-Substrat-Komplexes ($d[ES]/dt = 0$) führt zu

$$[ES] = \frac{k_a [E][S]}{k_a' + k_b} := \frac{[E][S]}{K_M}, \quad K_M = \frac{k_b + k_a'}{k_a}$$

Glg. 1.12.4

Im zweiten Schritt wurde die Michaelis-Konstante K_M eingeführt. K_M hat die Dimension einer Konzentration.

Die Konzentration des freien Enzyms $[E]$ hängt mit der Gesamt-Konzentration des Enzyms $[E]_0$ zusammen über

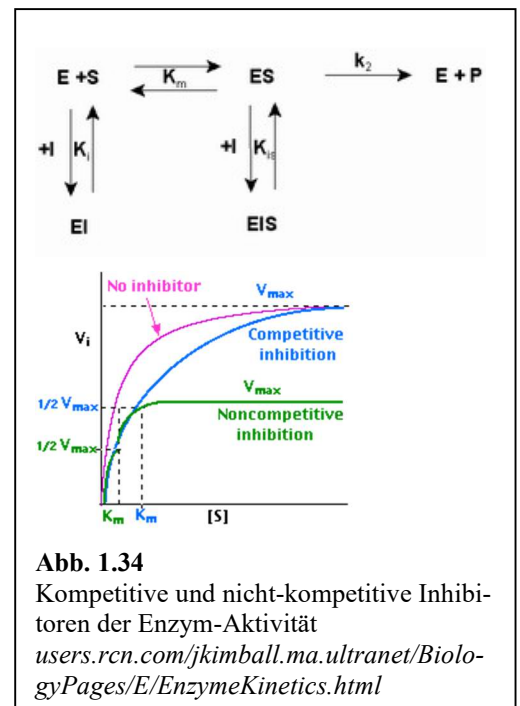
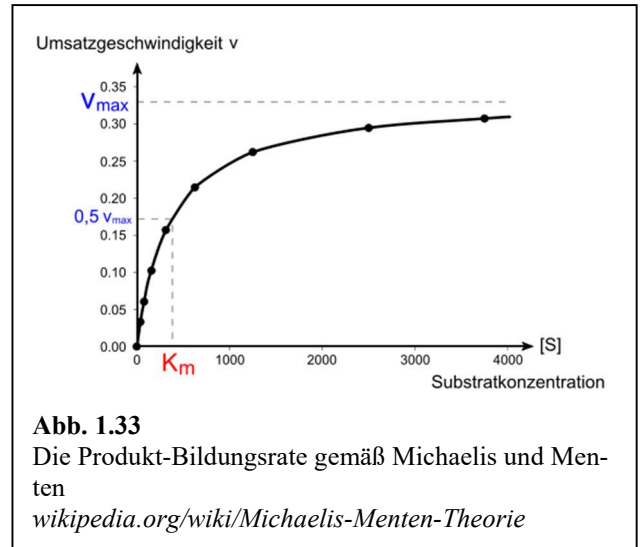
$$[E] = [E]_0 - [ES]$$

Glg. 1.12.5

Bei Sättigung liegt fast kein freies Enzym mehr vor. Einsetzen in Glg. 1.12.4 führt zu

$$[ES] = \frac{([E]_0 - [ES])[S]}{K_M} = \frac{[E]_0 [S]}{K_M} - [ES] \frac{[S]}{K_M}$$

Glg. 1.12.6



Wir lösen auf nach [ES]:

Glg. 1.12.7

$$[ES] = \frac{[E]_0 [S]}{K_M \left(1 + \frac{[S]}{K_M} \right)} = \frac{[E]_0 [S]}{K_M + [S]}$$

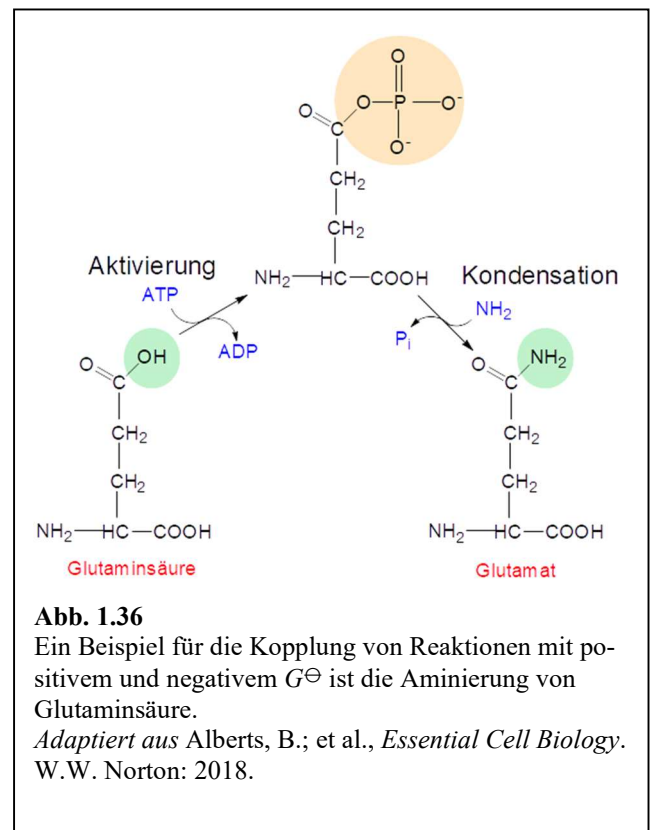
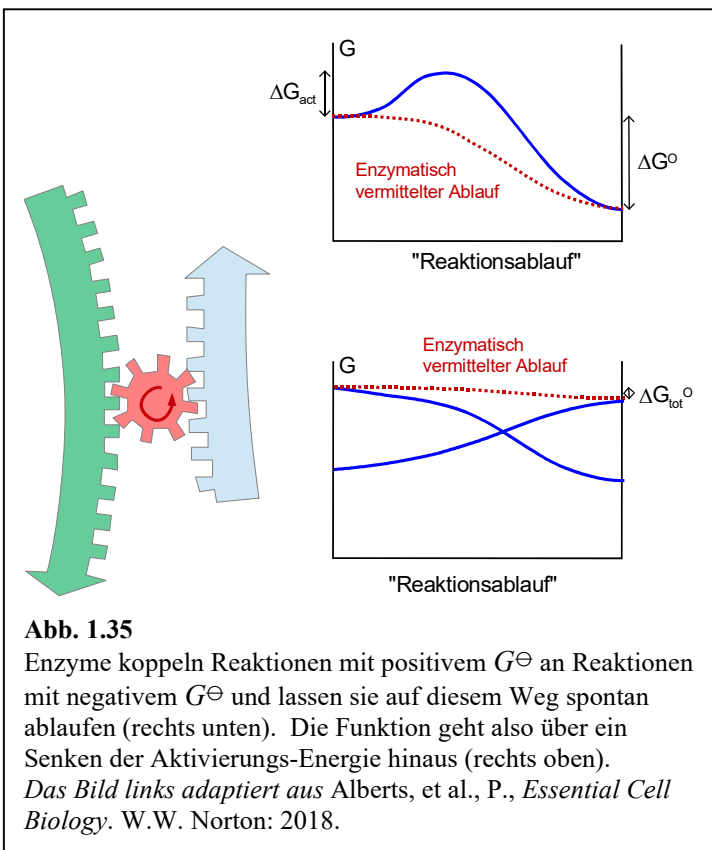
Die Produkt-Bildungsrate ergibt sich als

Glg. 1.12.8

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [ES] = \frac{k_b [E]_0 [S]}{K_M + [S]} = k [E_0]$$

$$\text{mit } k = \frac{k_b [S]}{K_M + [S]}$$

Diese Relation ist in Abb. 1.33 wiedergegeben. Die Produktbildungsrate geht in die Sättigung, wenn die Substrat-Konzentration deutlich über der Michaelis-Konstanten liegt. Bei $[S] = K_M$ entspricht die Produktbildungsrate gerade der Hälfte der maximalen Produktbildungsrate.



Viele Pharmazeutika sind Inhibitoren für Enzyme. Man unterscheidet zwischen kompetitiven und nicht kompetitiven Inhibitoren. Der Unterschied ist in Abb. 1.34 erklärt.

Die Funktion von Enzymen geht über die Senkung einer Aktivierungsenergie weit hinaus. Enzyme haben oft mehrere *Epitope*. Dort anbindende Gruppen beeinflussen die Enzymaktivität. Die Enzym-Aktivität kann von anderen bindenden Molekülen geregelt und geschaltet werden. So entsteht *Komplexität*. Weiterhin können Enzyme Reaktionen mit positivem ΔG^\ominus an Reaktionen mit negativem ΔG^\ominus koppeln, so dass die ersteren spontan ablaufen. (Abb. 1.35) Die Reaktion mit negativem ΔG^\ominus ist oft der Abbau von ATP.

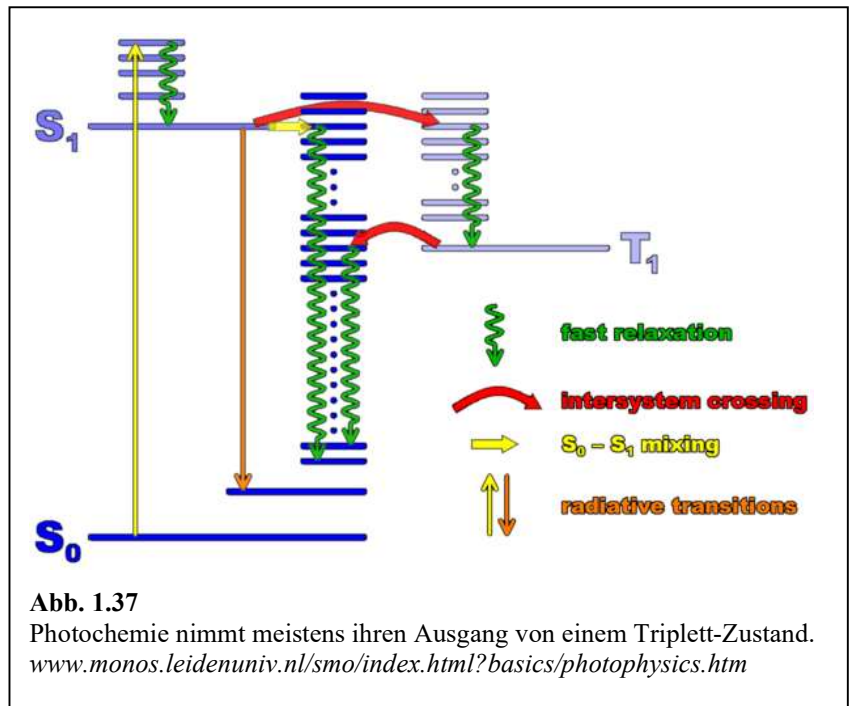
Merke

- Enzym-Reaktionen sind sättigbar.
- Enzym-Reaktionen sind oft chemisch regulierbar.
- Enzyme können eine spontan ablaufende an eine nicht spontan ablaufende Reaktion koppeln und so die zweite Reaktion ermöglichen, obwohl sie gegen den Gradienten von G (bezogen auf diese eine Reaktion) läuft.

1.13 Photochemie

Ein stetes Bestreben ist es, durch physikalische Maßnahmen zusätzliche Kontrolle über chemische Reaktionen zu gewinnen. Bevor wir uns dem Licht zuwenden, ein kurzer Blick auf andere physikalische Einflussgrößen:

- Druck und Temperatur haben einen Einfluss auf die Gleichgewichte und die Kinetik. Dies soll hier als bereits abgehandelt gelten.
- Ultraschall beeinflusst chemische Reaktionen vor allem über hohe Temperaturen während der Kavitation. Ultraschall kann eine Reaktion physikalisch unterstützen durch Desaggregation von Partikeln, Zerteilung von Tropfen und durch die Reinigung von Oberflächen.
- Magnetfelder bleiben ganz weitgehend ohne Auswirkung.³⁹
- Mikrowellen sorgen vor allem für eine schnelle und homogene Erwärmung. Ein direkter Effekt ist grundsätzlich ebenfalls möglich, wird aber vielfach bezweifelt.
- Ionisierende Strahlung und insbesondere Elektronenstrahlen schädigen vielfach Moleküle. In Polymerlacken erzeugen sie Radikale, die nachfolgend eine Vernetzung hervorrufen können.
- Auf monochromatische IR-Strahlung wurde zeitweise große Hoffnungen gesetzt, weil man glaubte, bestimmte Bindungen durch IR-Strahlung mit der Frequenz der betreffenden Schwingung gezielt und selektiv brechen zu können. Dies scheitert an zwei Sachverhalten. Zum einen sinkt die Schwingungsfrequenz bei hoher Anregung (Zusammenrücken der Terme im Morse-Potential). Der IR-Laser ist dann gegenüber



³⁹ Man hat intensiv nach einer Reaktion gesucht, bei der ein Magnetfeld ein bevorzugte Chiralität (rechts- oder linkshändig) in einem Produkt aus Molekülen ohne Spiegelsymmetrie hervorrufen würde. Diese Suche ist erfolglos geblieben. Das Magnetfeld kann aber in der Tat einen kleinen Einfluss auf den Singulett-Triplett-Übergang haben. Solche Übergänge finden beim Sehprozess statt. Man vermutet, dass manche Vögel auf diesem Weg einen Magnetsinn entwickeln.

der Schwingung verstimmt. Zum zweiten verteilt sich die Schwingungsenergie sehr schnell auf alle Bewegungsfreiheitsgrade des Moleküls. Sie wird thermalisiert (s. Abschnitt 1.10). Damit geht die Selektivität verloren.

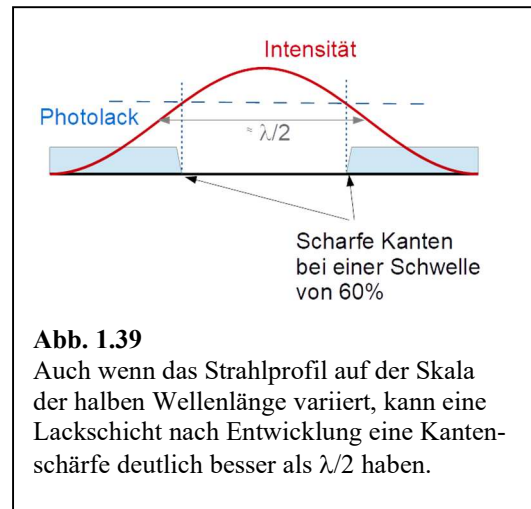
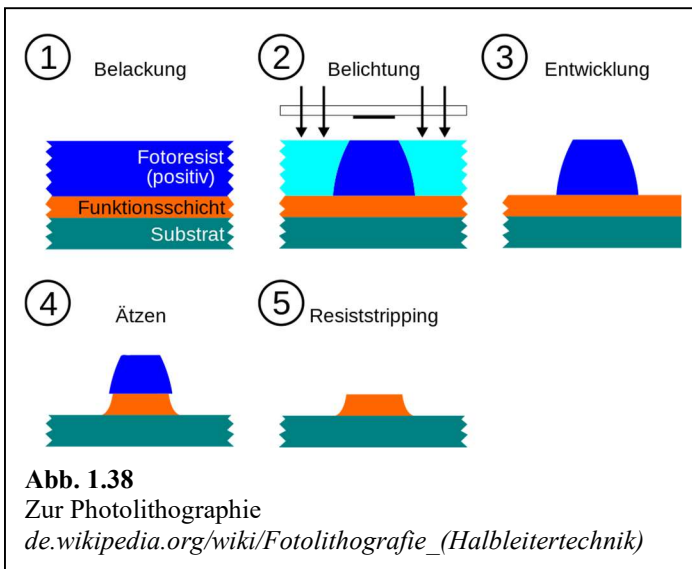
„Photochemie“ meint im Folgenden chemische Prozesse, die von UV-vis Strahlung ausgelöst werden. Die Strahlung ruft eine *elektronische* Anregung hervor. Aus dem elektronisch angeregten Zustand heraus kommt es zu Reaktionen.

Photochemie kann verschiedene Funktionen haben:

- Photographie (weitgehend abgelöst durch digitale Photographie)
- Bestimmte chemische Reaktionen die – so ist es nun mal – nur mit Licht ablaufen
- Gewinnung von chemischer Energie (Photosynthese)
- Signal-Transduktion (Sehprozess)
- Erzeugung kleiner Strukturen (Photolithographie)

Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass die Photochemie fast immer als Zwischenstufe einen Triplett-Zustand hat (Abb. 1.37). Dieser ist aufgrund der Auswahlregel $\Delta S = 0$ langlebig. Neben der Phosphoreszenz sind eben auch chemische Reaktionen möglich.

Der primäre optische Übergang in Abb. 1.37 erfordert in der Regel eine deutlich höhere Energie des primären Photons, als es dem Übergang von den vibronischen Grundzuständen der elektronischen Zustände S_0 und S_1 entspräche. Das liegt daran, dass die Anregung (aufgrund des sogenannten „Frank-Condon-Prinzips“) oft in einen vibronisch angeregten Zustand hinein erfolgt, welcher energetisch hoch liegt. Dieser Pfad lässt sich durch den Einsatz von *Sensibilisatoren* umgehen. Diese haben eine Anregungs-Energie, die ein wenig höher liegt als der Energie-Unterschied der betreffenden vibronischen Grundzustände. Die Energie wird nach der optischen Anregung des Sensibilisators auf das Zielmolekül übertragen.



Wir behandeln als eine Anwendung die Photolithographie. Das Prinzip ist in Abb. 1.38 wiedergegeben. Die dominierende Anwendung der Photolithographie ist die Halbleiter-Technik. Weil die Beleuchtungsap-

parate teuer sind (die Kleinheit der Strukturen erfordert hohe Präzision) und weil ein hoher Durchsatz benötigt wird, kommt ein katalytischer Prozess zum Einsatz.⁴⁰ (UV-Photonen gelten in diesem Kontext als teuer.) Das Photon erzeugt aus einem photo acid generator (PAG) eine Säure, die nachfolgend Bindungen bricht. Dies gelingt mit Polymeren, die unter Säure-Einwirkung Seitengruppen abgeben und danach löslich im Entwickler sind. Es handelt sich um „Positiv-Lacke“, die nach Belichtung löslich sind. Dabei ist wichtig, dass jede Spaltung eines PAG-Moleküls eine wohldefinierte Anzahl von Nachfolgereaktionen hat. Sonst geht die quantitative Kontrolle des Prozesses (wichtig im Kontext des Schwellenverhaltens) verloren.

Dieses Feld wird übrigens von neuen Belichtungsmaschinen, die bei einer Wellenlänge von 13 nm arbeiten, aufgemischt. Man spricht von EUV-Lithographie („EUV“ für extreme ultraviolett). Die Entwicklung guter Photolacke für diese Prozesse ist noch im Gang.

Merke

- Photo-Chemie startet oft vom Triplett-Zustand.
- Sensibilisatoren verschieben die Anregungs-Wellenlänge (die ohne Sensibilisator oft im UV läge) zu längeren Wellenlängen.

1.14 Bildung von zeitlichen (und raumzeitlichen) Strukturen in chemischen Reaktionen

Hinreichend komplexe Reaktionsgleichungen können zu „chemischen Uhren“ führen. Wir behandeln das Räuber-Beute-Problem (auch: „Lottka-Volterra-Problem“). Die „Beute“ vermehrt sich mit einer Rate ϵ_1 , wird aber gleichzeitig dezimiert proportional zu einer Konstante γ_1 und der Anzahldichte der Räuber. Die Räuber werden in Abwesenheit der Beute (also ohne Nahrung) mit der Rate ϵ_2 dezimiert, vermehren sich aber proportional zur Anzahldichte der Beute und einem Koeffizienten γ_2 . Die Lottka-Volterra-Gleichung lautet

Glg. 1.14.1

$$\frac{dN_1}{dt} = \epsilon_1 N_1 - \gamma_1 N_1 N_2, \quad \frac{dN_2}{dt} = -\epsilon_2 N_2 + \gamma_2 N_1 N_2$$

Das Produkt aus N_1 und N_2 bildet den nichtlinearen Term.

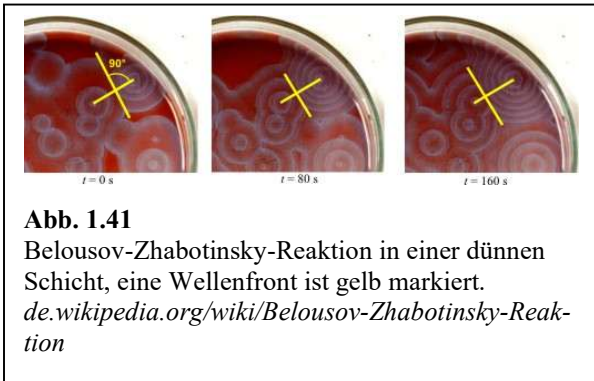
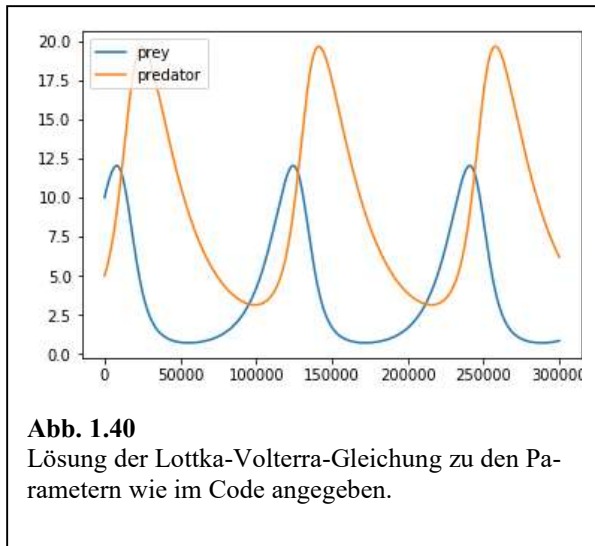
Hier ist der Code, welcher diese Gleichung (mit dem Euler-Verfahren) numerisch löst.

```
import matplotlib.pyplot as plt
prey = 10; predator = 5 #Anfangsbedingungen
eps1 = 0.9                # Vermehrungsrate der Beute
gam1 = 0.1                # Rate, mit der die Beute gefressen wird
eps2 = 0.4                # Sterberate der Räuber, wenn ohne Beute
gam2 = 0.1                # Vermehrungsrate Räuber, wenn mit Beute
time_step = 0.0001; epochs = 30
prey_Over_Time = []; predator_Over_Time = []
for i in range(int(1 / time_step) * epochs):
    prey_Over_Time.append(prey)
    predator_Over_Time.append(predator)
    growth_rate_prey = eps1 * prey - gam1 * prey * predator
    growth_rate_predator = -eps2 * predator + gam2 * predator * prey
    prey += time_step * growth_rate_prey
    predator += time_step * growth_rate_predator
plt.plot(pre_Over_Time, label = 'prey')
plt.plot(predator_Over_Time, label = 'predator');
```

⁴⁰ Auch die klassische Photographie auf Silber-Halogenid-Basis nutzt einen Verstärkungsprozess.

```
plt.legend(); plt.show();
```

Abb. 1.40 zeigt das Ergebnis der Rechnung. Die Populationen pulsieren. Dass das so sein könnte, ist intuitiv plausibel. Es wechseln sich Phasen ab, in denen zunächst die Beute gedeiht, weil die Räuber zuvor verhungert sind, später aber die Räuber gedeihen, weil viel Beute vorhanden ist (dann aber dezimiert wird, usw.).



Das Lehrbuchbeispiel für diesen Mechanismus ist die Anzahl der verkauften Felle von Schneeschuhhasen und kanadischem Luchs. Diese Zahlen wurden über viele Jahre aufgezeichnet und zeigen das charakteristische Muster. Man möchte meinen, alles verstanden zu haben. Später zeigte sich aber, dass die Hasenpopulation weitgehend unverändert fort-oszillierte, als die Luchs-Population empfindlich gestört wurde. Das Beispiel ist zwar auf den ersten Eindruck überzeugend, aber der behauptete Mechanismus kann – im Lichte der späteren Beobachtungen bei gestörter Luchs-Population – die Beobachtung nicht erklären. Man ist heute der Meinung, dass ein verwandter Mechanismus auf die Hasen und hochwertige Nahrung der Hasen zum Tragen kommt. Die Fuchs-Population eilt nur der Hasen-Population nach.

Es sei am Rand die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion erwähnt. Diese ist mitnichten ein abstraktes Modell. Ein leidlich begabter Praktiker kann die Ingredienzien zusammenrühren und die Reaktion starten. Die Reaktion ist in den Einzelheiten übrigens außerordentlich kompliziert. Sie ist bis heute nicht vollständig verstanden. Es gibt eine Variante der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, die zu raumzeitlichen Mustern führt (Abb. 1.41).

Merke

- Nicht-lineare kinetische Gesetze können zu oszillierenden Reaktionen führen.
- Im Zusammenwirken mit Diffusion kann es zu raum-zeitlichen Mustern kommen.

2 Irrflug und diffusiver Transport

In Abschnitt 1.7 wurde berichtet, dass der Vorfaktor in Arrhenius-Gesetz auf der Effizienz des Transports beruhen kann. Wir kommen jetzt zum Transport zurück, legen einen Schwerpunkt auf den diffusen Transport und arbeiten mit der kinetischen Gastheorie einen Seitenaspekt ab.

2.1 Vorbemerkungen zum Transport

Transport ist von übergreifender Bedeutung für chemische Prozesse aller Art. Die verschiedenen Formen des Transports gliedern sich wie folgt:

- a) Als *ballistischer Transport* wird eine weitgehend gradlinige Bewegung von Körpern bezeichnet, die nur geringfügig durch Stöße gestört wird. Ballistischer Transport von Atomen und Molekülen findet vor allem im Vakuum statt. In Gasen ist der Transport auf kleinen Skalen (will sagen: auf räumlichen Skalen unterhalb der mittleren freien Weglänge λ) ballistisch. In Luft beträgt die mittlere freie Weglänge etwa 70 nm.
- b) *Konvektiver Transport* ist Transport in einer Umgebung, welche die gleiche Geschwindigkeit hat wie das betreffende Molekül selbst. Konvektiver Transport wird in der Regel durch Rühren, Pumpen, aber auch durch die Thermokonvektion (letztere manchmal als „Konvektion“ bezeichnet) hervorgerufen.
- c) *Diffusiver Transport* entsteht durch Irrflüge. Auf die Einzelzeiten wird weiter unten eingegangen. Der relative Anteil der Diffusion (im Vergleich zu Konvektion) am Transport wird auch mit der Peclet-Zahl Pe abgeschätzt. Die genaue Definition von Pe hängt von der konkreten Situation ab. Im Grenzfall von $Pe \gg 1$ ist dem konvektiven Transport eine relativ unbedeutende, erratische Brown'sche Bewegung überlagert. In dem anderen Grenzfall von $Pe \ll 1$ ist dem Irrflug eine langsame konvektive Bewegung überlagert.
- d) Dem diffusiven Transport kann eine Drift-Bewegung überlagert sein, die durch eine *externe Kraft* hervorgerufen wird. Die externe Kraft kann z.B. durch elektrische Felder (in der Elektrophorese), durch Gravitation (in der Sedimentation) oder durch die Massenträgheit in einem beschleunigten Gefäß (während der Zentrifugation) hervorgerufen sein.
- e) *Aktiver Transport* bezeichnet meist einen Transport entgegen dem Gradienten des chemischen Potentials über eine Membran hinweg. Aktiver Transport verbraucht Energie (oft in Form von ATP). Aktiver Transport meint manchmal auch eine Bewegung, die in irgendeiner Form von Motoren hervorgerufen wird. Es gibt sogenannte „catalytic swimmers“. Dies sind Mikropartikel, bei denen eine chemische Reaktion auf nur einer Seite (der „Rückseite“) eine Bewegung des Partikels hervorruft. Als aktiver Transport werden auch verschiedene Formen der intrazellulären Bewegung in der Biologie bezeichnet.

Für die chemische Reaktionstechnik sind Konvektion und Diffusion die mit Abstand wichtigsten Mechanismen. Konvektion meint hier die Konvektion im weiteren Sinne, also nicht nur Thermokonvektion. Transport durch Rühren und Pumpen ist eingeschlossen.

Merke

- Die beiden wichtigen Transport-Mechanismen in der chemischen Reaktionstechnik sind Diffusion und Konvektion.

2.2 Irrflüge

2.2.1 Statistische Beschreibung von Irrflügen

Am Anfang der Diskussion des diffusiven Transports steht der Irrflug (random walk). Wir erinnern an den Irrflug mit fester Schrittweite in 1D, realisiert z.B. auf den Galtonschen Brett (Abb. 2.1). Solange die Schritte unkorreliert sind, sind die Endpunkte der Wege Gauß-verteilt:

$$\Omega_{\tilde{s}} \approx \Omega_0 \exp\left(-\frac{4\tilde{s}^2}{2N}\right) = \Omega_0 \exp\left(-\frac{\tilde{s}^2}{2\sigma^2}\right)$$

mit $\Omega_0 = \exp(N \ln 2)$ und $\sigma = \frac{\sqrt{N}}{2}$

\tilde{s} ist die Entfernung vom Zentrum. $\Omega_{\tilde{s}}$ ist die Anzahl der Wege, die zu \tilde{s} führen. N ist die Anzahl der Schritte. Nach dem die Gauß-Verteilung so wichtig ist, würde man sich eine einfache Herleitung von Glg. 2.2.1 wünschen, die es aber leider nicht gibt. Die Herleitung der Gauß-Verteilung als Ergebnis des Irrflugs in 1D ist im Skript zur Vorlesung PCI berichtet. Man geht aus von der Binomial-Verteilung, bringt die Stirling-Approximation zur Anwendung und muss dann noch den Logarithmus bis zur 2. Ordnung Taylor-entwickeln. Das ist leider alles recht technisch.⁴¹

Der "zentrale Grenzwertsatz" besagt, dass sich die Gauß-Verteilung auch dann ergibt, wenn nicht alle Schritte gleich groß sind und wenn die Wahrscheinlichkeiten für Sprünge nach rechts und nach links verschieden sind. Die zentrale Voraussetzung ist, dass alle Schritte unkorreliert sind.

Aus Glg. 2.2.1 folgt eine Vorhersage für das mittlere Verschiebungsquadrat (das mean square displacement). Es gilt

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Omega_{\tilde{x}} (x - x_0)^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Omega_{\tilde{x}} dx} = \sigma^2 \quad \text{a)}$$

$$\sqrt{\langle (x - x_0)^2 \rangle} = \sigma = \frac{\sqrt{N}}{2} \quad \text{b)}$$

Wir sind von der Variablen \tilde{s} zur Variablen x übergegangen. In der zweiten Zeile wurde auf das root-mean-square displacement (die rms-Verschiebung) umgerechnet. Der über einen Irrflug zurückgelegte Weg ist proportional zur Wurzel der Anzahl der Schritte. Wenn es sich um eine Diffusion handelt, gilt $N = t/\tau$ mit τ der Zeit zwischen zwei Stößen. Der mittlere zurückgelegte Weg ist dann proportional zur *Wurzel der Zeit*. (Beim ballistischen Transport ist er proportional zur Zeit.)

Wir erweitern die zweite Zeile von Glg. 2.2.2 noch um die Schrittweite λ (die später variabel sein soll). Die Schrittweite auf Galton-Brett ist $\lambda = 1/2$ (siehe Abb. 2.1). Deshalb gilt

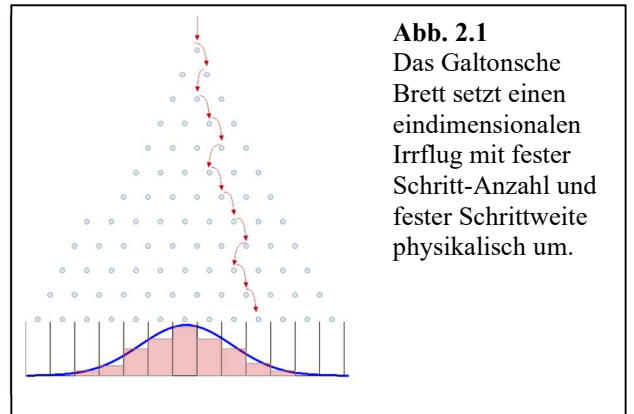


Abb. 2.1
Das Galtonsche Brett setzt einen eindimensionalen Irrflug mit fester Schritt-Anzahl und fester Schrittweite physikalisch um.

⁴¹ Der Beweis des zentralen Grenzwertsatzes in Wikipedia kommt ohne Stirling-Approximation aus, ist aber ebenfalls mathematisch recht anspruchsvoll.

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = \lambda^2 N$$

$$\sqrt{\langle (x - x_0)^2 \rangle} = \lambda \sqrt{N}$$

Merke

- Irrflüge führen zu Gauß-Verteilungen der End-Positionen.
- Der mittlere zurückgelegte Weg skaliert wie $N^{1/2}$.

2.2.2 Irrflug und Diffusionsgleichung

Auf dem Galton-Brett wandern diskrete Kugeln hin und her. Auch in der Diffusion bewegen sich grundsätzlich diskrete Partikel, aber man geht trotzdem gerne zu einer Kontinuums-Beschreibung über. Wir bleiben zunächst bei einem diskretisierten Raum und diskreten Zeitschritten (wie auf dem idealen Galton-Brett). Wir ersetzen aber die Partikel durch eine Wahrscheinlichkeit $p_i(t_j)$ für das Auffinden eines Partikels in der Zelle i zum Zeitpunkt t_j . (Den Zeitpunkten entsprechen auf dem Galton-Brett die verschiedenen Zeilen der Nägel.)

Die zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeit p_i errechnet sich aus den Wahrscheinlichkeiten für Sprünge in die Zelle hinein und aus der Zelle heraus.

$$p_i(t_{j+1}) - p_i(t_j) \propto [(p_{i+1}(t_j) - p_i(t_j)) - (p_i(t_j) - p_{i-1}(t_j))]$$

In der Klammer stehen die Wahrscheinlichkeiten für Sprünge von oder nach links sowie Sprünge von oder nach rechts. Die Wahrscheinlichkeiten sind proportional zu den Differenzen der Besetzungswahrscheinlichkeiten in den beiden Zellen. Wir gehen zu einem Zeit-Kontinuum und einem Raum-Kontinuum über und schreiben:

$$\frac{\partial p}{\partial t} \propto \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$$

Wir ersetzen die Wahrscheinlichkeit $p(x,t)$ durch eine Konzentration $c(x,t)$ und nennen die Proportionalitätskonstante D (für „Diffusivität“)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Glg. 2.2.6 ist die Diffusionsgleichung (auch: „2. Fick’sches Gesetz“).

Es zeigt sich, dass die Gauß-Funktion die Diffusionsgleichung löst:

$$c(x,t) \approx c_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{mit } \sigma = \sqrt{2Dt}$$

Der Beweis durch Probe sei eine Übung. (Beachten Sie, dass σ eine Funktion der Zeit ist. Sie müssen bei der Berechnung der Zeitableitung nachdifferenzieren.)

Vergleich mit Glg. 2.2.1 zeigt, dass der Irrflug und die Diffusionsgleichung zu einem sehr ähnlichen Verhalten führen.⁴²

Das mittlere Verschiebungsquadrat ist

$$\langle (x - x(t=0))^2 \rangle = \sigma^2 = 2Dt$$

Glg. 2.2.8

Der Vergleich mit Glg. 2.2.3 zeigt, dass man im Rahmen dieses einfachen Modells vermuten darf dass

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau}$$

Glg. 2.2.9

Für dieses Argument wird N in Glg. 2.2.3 ersetzt durch t/τ .

Für $t \rightarrow 0$ ist die Gauß-Funktion ein extrem schmaler Peak, auch bezeichnet als die "δ-Funktion". Über die genaue Definition der δ-Funktion gehen wir hinweg. Diese δ-Funktion ist die auf dem Galton-Brett realisierte Anfangsbedingung. Dort starten alle Kugeln in der Mitte. Für diffuse Prozesse ist die δ-Funktion nur eine von vielen möglichen Anfangsbedingungen. Lösungen, die sich aus anderen Anfangsbedingungen und/oder anderen Randbedingungen ergeben, werden in Abschnitt 2.4.6 diskutiert.

Eine Randbemerkung: In der Vorlesung PC I wird betont, dass die normierte Breite der Verteilung σ/N im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ gegen Null geht. (Dies folgt aus Glg. 2.2.2b.) Wenn sehr viele unkorrelierte Zufallszahlen aufaddiert werden, ist das Ergebnis gut vorhersehbar, weil die Fluktuationen sich weitgehend wechselseitig kompensieren. Der Druck eines Gases auf eine Wand ist eine solche Summe (von Impulsüberhängen bei Stößen von Partikeln mit der Wand). Das Gesetz der großen Zahl ist zwar wichtig, aber hier liegt der Fokus auf der eben nicht verschwindenden Breite der Verteilung.

Die Diffusionsgleichung enthält nur einen Parameter, nämlich D . Auf dem Galton-Brett gab es mit der Schrittweite λ und Zeit pro Schritt τ zwei Parameter. In einen anderen Kontext gestellt, impliziert die Relation $D = \lambda^2/(2\tau)$ eine "Skaleninvarianz". Die Skaleninvarianz in ihre Konsequenzen werden im Anhang des Skripts zur Vorlesung PCI besprochen. Wenn man alle Längen und alle Zeitintervalle des Problems um einen Faktor 4 bzw. einen Faktor 2 dehnt, ändert sich an der Lösung der Diffusionsgleichung nichts.

Merke

- Irrflüge liegen der Diffusion zugrunde.
- Das 2. Fick'sche Gesetz (auch „Diffusionsgesetz“) ist eine partielle Differentialgleichung.
- In einfachen Fällen gilt die Relation $D = \lambda^2/(2\tau)$.

⁴² Es ist mitnichten so, dass alle Gauß-Funktionen auf einem Irrflug beruhen würden. Beachte eine parabolische Energielandschaft ($V = 1/2 \kappa x^2$ mit κ der Federkonstanten). Wenn Partikel in dieser Landschaft Boltzmann-verteilt sind, ergibt sich eine Gauß-Verteilung in x . Etwas allgemeiner gesprochen, ergibt sich eine Gauß-Verteilung oder etwas ähnliches, wenn der Zufall zwar regiert, aber die Werte nicht allzu weit von dem wahrscheinlichsten Wert entfernt sein sollen.

2.2.3 Elementarprozesse: Hopping und hard-sphere kinetic theory

Irrflüge kann man auf viele Arten und Weisen realisieren. Zwei Grenzfälle seien benannt:

- Beim Hopping-Transport knüpfen Partikel thermisch aktiviert zwischen verschiedenen Potentialminima hin und her. Wenn die Hüpf-Rate proportional zu $\exp(-E_A/(k_B T))$ ist mit E_A einer Aktivierungsenergie, steigt die Diffusivität mit steigender Temperatur. Steigende Diffusivität impliziert sinkende Viskosität (Glg. 2.4.20). Hopping Transport findet man (meistens) in Flüssigkeiten. In Flüssigkeiten sind die Potentialsenken ihrerseits auch beweglich. In Flüssigkeit *sinkt* die Viskosität mit steigender Temperatur.⁴³
- Der andere Grenzfall führt bisweilen den Namen "hard-sphere kinetic theory". Dieser Grenzfall ist näherungsweise in Gasen realisiert. Der Transport geschieht als in Form eines gleichmäßig-geradlinigen Flugs, welcher von Stößen unterbrochen wird. In der einfachsten Variante ist die „mittlere freie Weglänge“ (auch λ genannt) unabhängig von der Temperatur. In Gasen *steigt* die Viskosität mit steigender Temperatur (Abschnitt 2.4.3).

Eine verwandte Dualität findet man bei Halbleitern einerseits und Metallen andererseits vor. Die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern steigt mit steigender Temperatur, weil sich mehr Elektronen im Leitungsband befinden.⁴⁴ Bei Metallen sinkt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, weil die Stöße mit dem thermisch bewegten Ionengitter häufiger werden.

Merke

- Hopping und der freie Flug unterbrochen von Stößen führen beide zu Irrflügen.
- Im ersten Fall sinkt die Viskosität mit steigender Temperatur, im zweiten Fall steigt sie mit steigender Temperatur.

2.2.4 Erweiterungen zum Irrflug-Modell

Eine erste Erweiterung des Irrflug-Modells wurde bereits am Ende von Abschnitt 2.2 im Zusammenhang mit dem zentralen Grenzwertsatz angesprochen. Die Schrittweite λ und die Zeit zwischen zwei Stößen τ kann einer Verteilung unterliegen. Das wirft z.B. die Frage auf, ob λ^2 in Glg. 2.2.3 sich auf $\langle \lambda^2 \rangle$ oder auf $\langle \lambda \rangle^2$ beziehen soll ($\langle \lambda^2 \rangle \pm \langle \lambda \rangle^2$).

Eine zweite Erweiterung wird nötig, wenn nicht strikt jeder Stoß das Richtungsgedächtnis völlig löscht. So ist es in Gasen (Abb. 2.2). Dann hilft man sich, indem man mehrere Schritte zu einem effektiven Schritt zusammenfasst (Abb. 2.3).⁴⁵

Bisweilen kann man zwischen den Stößen einerseits und dem freien Flug zwischen den Stößen andererseits gar nicht mehr unterscheiden. So ist es in Flüssigkeiten und so ist es in Plasmen (Kasten 2.1). Dann gibt es immer noch diffusiven Transport, aber λ und τ sind nicht mehr definiert.

Merke

- Ein Irrflug kann aus effektiven Schritten bestehen, die so konstruiert werden, dass jeder effektive Schritt das Richtungsgedächtnis löscht.

⁴³ In Flüssigkeiten folgt die Diffusivität näherungsweise einem Arrhenius-Gesetz. Konkret ist die Temperatur-Abhängigkeit der Diffusivität oft komplizierter, aber die Diffusivität steigt mit steigender Temperatur.

⁴⁴ In Halbleitern liegt keine hopping-Leitfähigkeit im engeren Sinn vor. Man muss das Bänder-Modell bemühen, weil die Ladungsträger delokalisiert sind. Es handelt sich aber um eine thermisch aktivierte Bewegung.

⁴⁵ Ähnlich geht man in der Polymerphysik vor. Dort wird die Konformation einer flexiblen Kette durch einen Irrflug im Raum beschrieben. Weil es aber eine gewisse lokale Kettensteifigkeit gibt, ist die Orientierung von benachbarten Kettensegmenten korreliert. Man erhält einen idealen Irrflug, indem man mehrere chemische Segmente zu einem „statistischen Segment“ zusammenfasst. Die „statistische Segmentlänge“ ist größer als die chemische Segmentlänge.

2.3 Kinetische Gastheorie

2.3.1 Allgemeines

Die kinetische Gastheorie ist eine Realisierung von mikroskopischen Gesetzen, die zu Irrflügen führt. Man kann λ und τ definieren. Weil die Beziehung zwischen λ und τ die Geschwindigkeiten involviert, muss die Geschwindigkeitsverteilung besprochen werden. Hier ist der Weg ein Teil des Ziels. Die Maxwell-Verteilung hat Bedeutung über die kinetische Gastheorie hinaus. Aus der Maxwell-Verteilung leiten sich die Stoßzahlen ab, die in Glg. 1.7.2 genannt wurden.

Die kinetische Gastheorie mag auf den ersten Blick als übersichtlich erscheinen, aber sie steckt voller Komplikationen. Deshalb wird zum Beispiel in der Vorhersage der Diffusivität in Gasen in Glg. 2.4.10 nicht auf die Parameter λ und τ zurückgegriffen.

Die kinetische Gastheorie ist eine klassische Theorie, die auf der Atomhypothese aufbaut. Ihr Erfolg galt seinerzeit als eine Stütze für die Atomhypothese, die am Ende des 19. Jahrhunderts noch vielfach bezweifelt wurde. Im Rahmen der kinetischen Gastheorie bewegen sich die Moleküle die weitaus überwiegende Zeit wechselwirkungsfrei geradlinig durch den Raum. Diese Bewegung wird durch Stöße unterbrochen. Die Theorie der Stoßvorgänge ist durchaus kompliziert, aber man vereinfacht die Ergebnisse dieser Theorie in einen einzigen Parameter kondensieren, den sogenannten „Streuquerschnitt“ σ . Der erste Teil der Theorie – die Vorhersage des Druck aus Dichte und Temperatur⁴⁶ – kommt sogar ohne eine Aussage über den Streuquerschnitt aus. Es muss lediglich so häufig gestoßen werden, dass das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird.

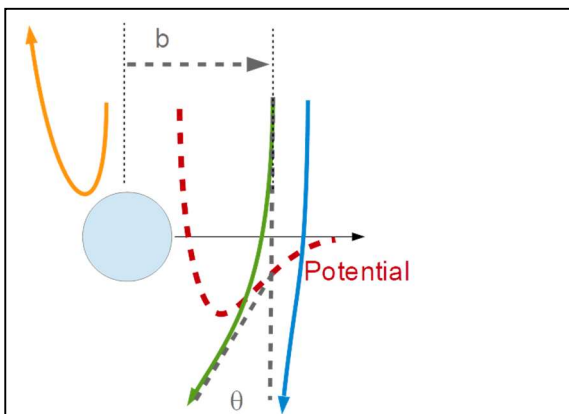


Abb. 2.2

Der Streuwinkel bei Kollisionen in Gasen hängt von dem minimalen Abstand und der Form des Wechselwirkungspotentials ab. Wenn der Abstand groß ist (das kommt oft vor) ist der Streuwinkel klein und das Richtungsgedächtnis geht nicht verloren.

b heißt „Stoßparameter“, θ ist der Streuwinkel.

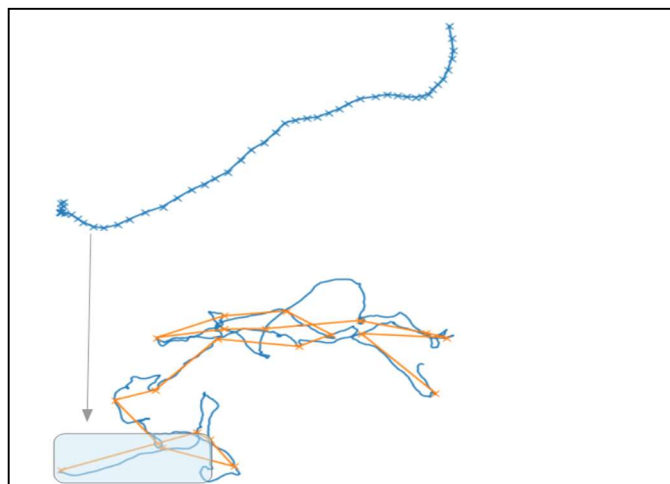


Abb. 2.3

Wenn bei einem Irrflug das Richtungsgedächtnis nicht nach jedem Schritt verloren geht, fasst man mehrere Schritte zu einem effektiven Schritt zusammen. Der so erhaltene effektive Irrflug besteht aus unkorrelierten Schritten.

⁴⁶ Im Skript zur Vorlesung PCI ist dargestellt, wie die kinetische Gastheorie unter Verwendung des Gleichverteilungssatzes zum idealen Gasgesetz führt.

Aus dem Streuquerschnitt wird sich die mittlere freie Weglänge λ ergeben. Um dynamische Prozesse zu beschreiben, benötigt man noch die Zeit zwischen zwei Streu-Ereignissen τ . Diese wird – zumindest in etwa – gegeben sein als $\lambda/\langle v \rangle$ mit $\langle v \rangle$ der mittleren Geschwindigkeit.⁴⁷ Um $\langle v \rangle$ zu erhalten, benötigen wir die Verteilung der Geschwindigkeiten, die Maxwell-Verteilung.

Merke

- Die zentralen Parameter der kinetischen Gastheorie sind die mittlere freie Weglänge λ und die Zeit zwischen zwei Stößen τ .
- Die kinetischen Gastheorie ist gut für vereinfachende Betrachtungen.

2.3.2 Die Maxwell-Verteilung

Wenn ein Molekül verschiedene Energie-Zustände ε_i einnehmen kann, ist gemäß der Boltzmann-Verteilung die Besetzungswahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände p_i gegeben als

Glg. 2.3.1

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right) = \frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_j \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right)}$$

Der Term Z im Nenner ist eine Normierungskonstante (auch: „Zustandssumme“). Z bewirkt, dass die Summe aller Wahrscheinlichkeiten den Wert eins ergibt.

Wir betrachten für ein Gas in einer Dimension (!) die Wahrscheinlichkeitsdichte⁴⁸, die Geschwindigkeit v_x vorzufinden. Es gilt

Glg. 2.3.2

$$\begin{aligned} p(v_x) &= \frac{\exp\left(\frac{-mv_x^2/2}{k_B T}\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-mv_x^2/2}{k_B T}\right) dv_x} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T / m}} \exp\left(\frac{-mv_x^2/2}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Im letzten Schritt ist das Integral ausgeführt worden. Wir gehen jetzt vom Gas in 1D zum Gas in 3D über und benutzen, dass

- die Geschwindigkeiten in die verschiedenen Richtungen unkorreliert sind
- die Bewegung im Mittel isotrop erfolgt.

⁴⁷ Man könnte versucht sein, auch λ in gewinkelte Klammern zu setzen, also zu schreiben $\langle \lambda \rangle$. Schließlich ist λ die „mittlere freie Weglänge“. Das geschieht selten. Wenn man versucht, die Verteilung von Strecken zwischen zwei Stößen quantitativ zu berücksichtigen, wird alles sehr kompliziert. Man lässt es bei λ und erkennt damit an, dass die Schlussfolgerungen aus diesem Formalismus selten völlig präzise sind.

⁴⁸ Es ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte, nicht eine Wahrscheinlichkeit. Die Wahrscheinlichkeit ist das Produkt der Wahrscheinlichkeitsdichte und der Intervallbreite.

Wenn die Geschwindigkeiten unkorreliert sind, schreibt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit als ein Produkt:

$$p(v_x, v_y, v_z) = p(v_x) p(v_y) p(v_z)$$

Glg. 2.3.3

Weil Isotropie vorliegt, sind die drei Faktoren gleich groß und durch Glg. 2.3.2 gegeben. Es gilt

$$\begin{aligned} p(v_x, v_y, v_z) &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T / m}} \right)^3 \exp\left(\frac{-mv_x^2 / 2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-mv_y^2 / 2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-mv_z^2 / 2}{k_B T}\right) \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right) \end{aligned}$$

Glg. 2.3.4

Es gibt an dieser Stelle aber eine Feinheit. Das Argument dieser Funktion sind die drei Skalare v_x , v_y und v_z , nicht zu verwechseln mit dem Betrag der Geschwindigkeit, v . Wenn man zu dem Betrag der Geschwindigkeit übergehen will, muss man bedenken, dass die Anzahl der Vektoren (v_x, v_y, v_z) , deren Betrag zwischen einem Wert v und $v + dv$ liegt, proportional zu $4\pi v^2$ ist (letzteres die Fläche einer Kugelschale mit dem Radius v). Der Faktor $4\pi v^2$ führt auch den Namen „Phasenraumfaktor“. Es ergibt sich die *Maxwell-Verteilung*:

$$\begin{aligned} p(v) &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right) \\ &= Z 4\pi v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right) \end{aligned}$$

Glg. 2.3.5

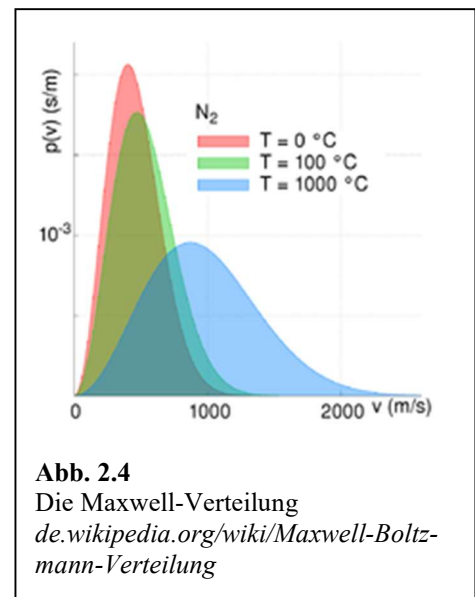


Abb. 2.4
Die Maxwell-Verteilung
de.wikipedia.org/wiki/Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Im zweiten Schritt wurde der Vorfaktor (den man sich normalerweise nicht merkt) zu Z umbenannt. Z ist die „Normierungskonstante“. Die Maxwell-Verteilung steigt bei kleinen Geschwindigkeit zunächst an, weil die Anzahldichte der Vektoren (v_x, v_y, v_z) als Funktion von v ansteigt (Abb. 2.4). Sie durchläuft dann ein Maximum und fällt später aufgrund des Boltzmann-Faktors wieder ab. Je höher die Temperatur, desto höher die Geschwindigkeit am Maximum.

Die Größe $\langle v^2 \rangle$ könnte man durch Integration aus der Maxwell-Verteilung erhalten, aber sie ergibt sich einfacher aus dem Gleichverteilungssatz, welcher besagt, dass $\langle E_{kin} \rangle = 1/2 m \langle v^2 \rangle = 3/2 k_B T$ und in der Folge $\langle v^2 \rangle = 3k_B T/m$. Für die Größe $\langle v \rangle$ gibt es kein solch einfaches Argument. Es bleibt nur die Integration über die Maxwell-Verteilung gemäß

Glg. 2.3.6

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty v p(v) dv}{\int_0^\infty p(v) dv}$$

Für $p(v)$ ist die Maxwell-Verteilung (Glg. 2.3.5) einzusetzen. Die Integration liefert⁴⁹

Glg. 2.3.7

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Die Dimension ist die gleiche wie bei $\langle v^2 \rangle^{1/2}$, aber der Zahlenfaktor ist ein anderer. Der Parameter $\langle v \rangle$ wird später für die Berechnung der Stoßzahlen eine Rolle spielen. Beachten Sie: Wie bei allen nicht-trivialen Verteilungen ist $\langle v^2 \rangle$ größer als $\langle v \rangle^2$. Es gilt

Glg. 2.3.8

$$\begin{aligned} \langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle &= \langle v^2 - 2v\langle v \rangle + \langle v \rangle^2 \rangle = \langle v^2 \rangle - \langle 2v\langle v \rangle \rangle + \langle \langle v \rangle^2 \rangle \\ &= \langle v^2 \rangle - 2\langle v \rangle^2 + \langle v \rangle^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 \end{aligned}$$

Der Term links heißt auch die „Varianz“ der Geschwindigkeitsverteilung. Dies Resultat gilt allgemein. Wenn x eine verteilte Variable ist, ist die Größe $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ gleich der Varianz der Verteilung.

Merke

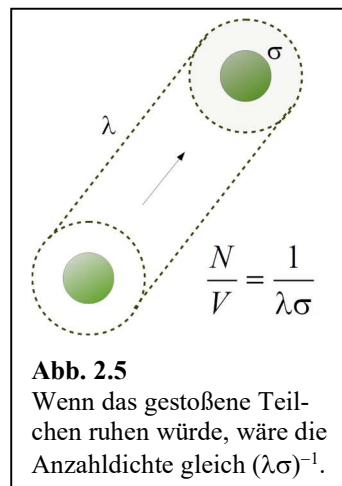
- Die Maxwell-Verteilung ist gegeben als $p(v) = Z \cdot 4\pi v^2 \cdot \exp(-(1/2 mv^2)/(k_B T))$.
- Wie für alle nicht-trivialen Verteilungen ist $\langle v^2 \rangle$ größer als $\langle v \rangle^2$.

2.3.3 Die Parameter λ und τ in Gasen

Eine quantitative Behandlung von Gasen basierend auf lediglich den Parametern λ und τ hat ihre Grenzen. Wenn man diese Einschränkung im Hinterkopf behält, ist es legitim, einfache Modelle zu formulieren.

Abb. 2.7 zeigt, dass man λ als $(\sigma N/V)^{-1}$ abschätzen kann, wenn das gestoßene Partikel ruht. σ ist der Streuquerschnitt. σ hat die Dimension m^2 . Man darf sich σ als die Fläche des Schattenwurfs eines Moleküls vorstellen. Wenn man einen effektiven Radius r abschätzen kann, gilt $\sigma = \pi(2r)^2$. Der Faktor 2 entsteht, weil zwei Kugeln mit Radius r sich berühren, wenn der Abstand gleich $2r$ ist. Abb. 2.6 nennt einige Zahlenwerte.

Abb. 2.7 zeigt, dass σ von der Temperatur abhängen kann, weil die Trajektorien der streuenden Partikel von deren Geschwindigkeit abhängen. In Abb. 2.5 ruht die gestoßene Kugel. Wenn beide Kugeln sich gilt stattdessen.



	$\sigma_{AA}[\text{\AA}^2]$
Ar	3.6
C ₆ H ₆	8.8
CH ₄	4.6
H ₂	2.7
He	2.1
N ₂	4.3
O ₂	4.0

Abb. 2.6
Zahlenwerte für einige Streuquerschnitte

Glg. 2.3.9

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\frac{N}{V} \sigma}$$

⁴⁹ Solche bestimmen Integrale berechnet man am einfachsten mit Mathematica oder Matlab.

Es steht ein Faktor $2^{1/2}$ im Nenner, weil das stoßende und das gestoßene Partikel sich *beide* bewegen. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit einer Begegnung und mit mittlere freie Weglänge sinkt. Die Wahrscheinlichkeit steigt um einen Faktor $2^{1/2}$, weil die mittleren Relativ-Geschwindigkeit $\langle v_{rel} \rangle$ im einen Faktor $2^{1/2}$ steigt. Das sieht man wie folgt ein:

$$\begin{aligned} \langle v_{rel}^2 \rangle &= \langle (v_A - v_B)^2 \rangle = \langle v_A^2 - 2v_A v_B + v_B^2 \rangle \\ &= \langle v_A^2 \rangle - 2\langle v_A v_B \rangle + \langle v_B^2 \rangle \\ &= \langle v_A^2 \rangle + \langle v_B^2 \rangle = 2\langle v_A^2 \rangle \end{aligned}$$

Glg. 2.3.10

Der Mischterm verschwindet, weil die beiden Geschwindigkeiten unkorreliert sind. Der Faktor 2 entsteht, weil A und B gleiche Teilchen sind und deshalb die Mittelwerte der Geschwindigkeits-Quadrate gleich groß sind. Es folgt

$$\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$$

Glg. 2.3.11

Oberhalb von Glg. 2.3.6 war aus dem Gleichverteilungssatz die Relation $\langle v^2 \rangle = 3k_B T/m$ abgeleitet worden. Die numerischen Vorfaktoren aus den Einzelgeschwindigkeiten übertragen sich auf die Relativ-Geschwindigkeiten und es folgt

$$\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{1}{3} \sqrt{\langle v_{rel}^2 \rangle}$$

Glg. 2.3.12

Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen (die mittlere Stoßzeit) τ ist gegeben als

$$\tau = \frac{\lambda}{\langle v \rangle} = \frac{\sqrt{\pi m}}{\sqrt{2} \frac{N}{V} \sigma \sqrt{8k_B T}}$$

Glg. 2.3.13

Nach N Schritten ist der Mittelwert des Quadrats des zurückgelegten Wegs gegeben als

$$\langle (r_N - r_0)^2 \rangle = N\lambda^2$$

Glg. 2.3.14

Diese Formel ist für den 1D-Fall in Abschnitt 2.2.1 bewiesen worden. Für den 3D-Fall kann man sie wie folgt einsehen:

$$\begin{aligned} \langle (r_N - r_0)^2 \rangle &= \left\langle \left(\sum_i r_i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(\sum_i r_i \right) \left(\sum_j r_j \right) \right\rangle = \left\langle \sum_i r_i^2 + \sum_{i \neq j} r_i \cdot r_j \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_i r_i^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq j} r_i \cdot r_j \right\rangle = \left\langle \sum_i r_i^2 \right\rangle = N \langle r_i^2 \rangle = N\lambda^2 = \frac{\lambda^2}{\tau} t \end{aligned}$$

Glg. 2.3.15

Es wurde benutzt, dass die Schritte unkorreliert sind und dass $\langle r_i r_j \rangle$ deshalb verschwindet.

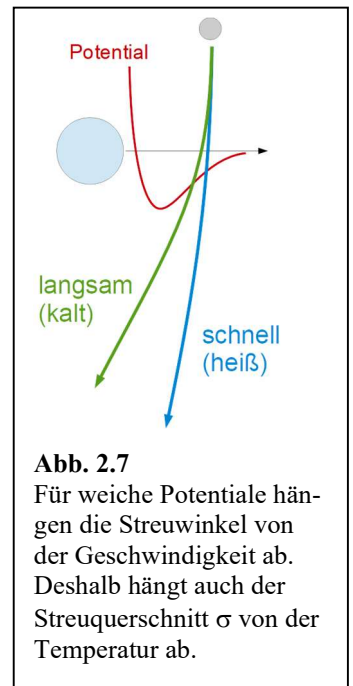


Abb. 2.7
Für weiche Potentiale hängen die Streuwinkel von der Geschwindigkeit ab. Deshalb hängt auch der Streuquerschnitt σ von der Temperatur ab.

Kasten 2.1

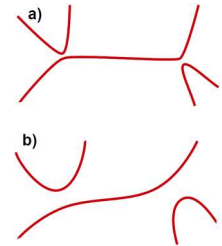
Im Zentrum der Sonne gilt das ideale Gasgesetz

Im Zentrum der Sonne sind die Atome vollständig ionisiert. Die Kernradien r_{Kern} betragen etwa 5 fm (5 Femtometer, 5×10^{-15} m). Der mittlere Abstand zwischen den Kernen beträgt zwar nur 100 fm, aber dieser Abstand ist größer als der Kernradius. Es gilt in etwa das ideale Gasgesetz und man könnte versucht sein, auch die kinetische Gastheorie auf das Plasma anzuwenden..

Diese Darstellung lädt zu Missverständnissen ein insofern, als der Kernradius für dieses Argument nur dann von Bedeutung wäre, wenn die Wechselwirkung zwischen Partikeln durch die Kernkräfte vermittelt wäre. Dann würde man den Streuquerschnitt abschätzen als $\sigma = \pi(2r_{Kern})^2$. Mit $\lambda \approx 2^{-1/2}(\sigma N/V)^{-1}$ wäre dann λ größer als r_{Kern} . Es gäbe einen geradlinig-gleichförmigen Flug der Ionen und der Elektronen, unterbrochen von diskreten Stößen.

Die Wechselwirkung ist aber vor allem elektrostatisch gemäß dem Coulomb-Potential ($V = \pm e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$). Für das $1/r$ -Potential ist der totale Streuquerschnitt formal unendlich. (Die Begründung geht hier zu weit. Gehen Sie aus von der Formel für das Yukawa-Potential aus https://en.wikipedia.org/wiki/Yukawa_potential und setzen Sie $\alpha = 0$.) Die Vorstellung eines geradlinigen Flugs unterbrochen von Stößen führt in die Irre. Die Partikelbewegung erfolgt auch über große Distanzen hinweg hochkorreliert. Es gibt eine Vielzahl von Plasmawellen. Weit verbreitet ist eine kollektive Schwingung der Elektronen gegen die – schwereren und daher weitgehend unbeweglichen – Ionen. Weil die Plasmaphysik so verschieden ist von der Physik der Gase, gilt das Plasma als ein separater Aggregat-Zustand. (Es sei an dieser Stelle daran erinnert, dass es keinen scharfen Phasenübergang zwischen dem neutralen Gas und dem Plasma gibt.)

Wenn also die kinetische Gastheorie nicht gilt, warum gilt dann gleichwohl approximativ das ideale Gasgesetz? Für den allgemeinen Fall wird der Druck durch den Virialsatz beschrieben, wobei der Terminus „Virialsatz“ verschiedene Dinge meinen kann. Der hier gemeinte Virialsatz (Ende von <https://de.wikipedia.org/wiki/Virialsatz>) ist $pV = Nk_B T - 1/3 \sum_{i>j} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij})$. Der zweite Term rechts ist das innere Virial, auch bekannt aus der „Virial-Entwicklung.“ In Zentrum der Sonne ist das innere Virial kleiner als der Term $Nk_B T$. Der Term $Nk_B T$ schätzt – bis auf einen Zahlenfaktor von $2/3$ – die kinetische Energie ab. Die kinetische Energie ist größer als das innere Virial.



a) Im Rahmen der kinetischen Gastheorie bewegen sich die Partikel meistens geradlinig-gleichförmig durch den Raum.

Die mittlere Strecke zwischen zwei Stößen, λ , bestimmt die Transport-Eigenschaften.

b) Im Plasma sind aufgrund der langreichweitigen Wechselwirkungen die Trajektorien geschwungene Linien im Raum.

Einige weitere Bemerkungen:

- Für Luft bei 1 bar und $T = 25^\circ\text{C}$ beträgt die mittlere freie Weglänge etwa 70 nm. Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen beträgt $\tau \approx 0.2$ ns. 0.2 ns sind auf molekularer Skala ein lange Zeit. Z.B. wird ein Molekül mit mehreren Schwingungsmoden eine Anregung einer bestimmten Molekülschwingung, die in einem Stoß erfolgt ist, schnell „thermalisieren“. Die aufgenommene Energie wird sich zumindest partiell auf die verschiedenen Schwingungsmoden verteilen, bevor das Molekül ein weiteres Mal stößt..
- Wenn man den Druck senkt, erreicht λ bei einem Druck von etwa einem 10^{-3} mbar den Wert von 10 cm. Für kleinere Drücke ist der Transport i.w. ballistisch. Bei Drücken von unterhalb von 10^{-3} mbar spricht man von einem „Vakuum“. Der Quotient zwischen Gefäßdurchmesser und λ heißt auch „Knudsen-Zahl“. Bei hohen Knudsen-Zahlen findet der Transport konvektiv und/oder diffusiv statt, bei kleinen Knudsen-Zahlen ist er ballistisch.
- Für Elektronen in Metallen ist die mittlere freie Weglänge einige nm. Für diesen Zweck muss man die Elektronen natürlich als quasi-klassische Teilchen betrachten. Der Formalismus führt den Namen „Drude Modell“.
- Im Zentrum der Sonne beträgt die mittlere freie Weglänge für Photonen (nicht der Kerne und/oder der Elektronen) etwa 100 m.
- Kolloidale Partikel in Flüssigkeiten sind so viel schwerer und langsamer als die sie umgebenden Moleküle, dass sie sich auf kurzen Zeitskalen nahezu gleichförmig und gradlinig bewegen. Es gibt eine Impuls-Relaxations-Zeit, oberhalb derer die Bewegung zu einem Irrflug wird. Man könnte eine effektive Schrittweite und eine effektive Zeit pro Schritt errechnen, aber das ist unüblich.

Merke

- Die mittlere freie Weglänge λ ist invers proportional zur Dichte N/V und zum Streuquerschnitt σ .
- In Luft gilt $\lambda \approx 70$ nm. Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen ist $\tau \approx 0.2$ ns.
- Weil τ auf molekularer Skala eine lange Zeit ist, verteilt sich die Schwingungsenergie während des Flugs zwischen zwei Stößen auf die verschiedenen Schwingungsmoden.

2.3.4 Stoßzahlen

Betrachte zunächst die Stoßzahl mit der Wand. Es werden in einem Zeit-Intervall dt diejenigen Teilchen mit der Wand stoßen, die sich in höchstens der Entfernung von $\langle v_x \rangle dt$ von der Wand befinden und die sich auf die Wand zu bewegen. Diese Zahl ist proportional zur Anzahldichte und zur Geschwindigkeit $\langle v \rangle$. Es ergibt sich

Glg. 2.3.16

$$Z_w = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Der Vorfaktor 4 ergibt sich aus einer Mittelung über lediglich positive Geschwindigkeiten v_x . Es gilt

Glg. 2.3.17

$$\begin{aligned} \langle v_{x,+} \rangle &= \int_0^{\infty} v_x p(v_x) dv_x = Z_w = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{k_B T}\right) dv_x \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8m}{\pi k_B T}} = \frac{1}{4} \langle v \rangle \end{aligned}$$

Z_w ist wichtig für alle Reaktionen an Wänden und für Effusion.⁵⁰ Sie ist weiterhin zentral für die Definition des sogenannten Ultrahoch-Vakuums (UHV). UHV-Bedingungen herrschen, wenn eine einmal gesäuberte Oberfläche über den Zeitraum des Experiments sauber bleibt. Die „Dauer eines Experiments“ könnte z.B. 1000 s sein. Die Oberfläche bleibt sauber, wenn entweder die aufrallenden Atome und Moleküle allesamt nicht haften oder wenn nur wenige Moleküle aufrallen. Der Wahrscheinlichkeit für das Anhaften führt den Namen „sticking coefficient“. Als Faustregel gilt, dass bei einem sticking coefficient von 1 und einem Druck von 10^{-6} mbar eine Oberfläche nach etwa 1 s vollständig bedeckt ist. Wenn man also 20 Minuten (≈ 1000 Sekunden) Zeit für das Experiment haben will, muss der Druck geringer als 10^{-9} mbar sein. Es hilft, dass der sticking coefficient in der Regel kleiner als 1 ist. Andererseits sind 20 Minuten u.U. keine lange Zeit und man wünscht sich ein Bedeckungsgrad weit unter 1. Deshalb strebt man für UHV-Experimente Drücke unter 10^{-10} mbar an.

In Glg. 2.3.17 ist die Stoßzahl invers proportional zu Wurzel der Masse. Leichte Moleküle stoßen die Wand also öfter. Dies kann man sich zur Isotopen-Trennung mit Membranen (z.B. zur Anreicherung von $^{235}\text{UF}_6$ in einem Gemisch mit $^{238}\text{UF}_6$) zunutze machen.⁵¹ Dieses Verfahren heißt bisweilen auch „*Gasdiffusionsmethode*“. Diese Bezeichnung könnte aber Anlass zu Missverständnissen geben. Es ist zwar auch die Diffusivität von leichten Gasen größer als die Diffusivität von schweren Gasen, aber in Gasgemischen treten

⁵⁰ Die „Effusion“ ist das Ausströmen eines Gases durch ein kleines Loch in ein Vakuum hinein.

⁵¹ [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_A_Molecular_Approach_\(Tro\)/05%3A_Gases/5.09%3A_Mean_Free_Path%2C_Diffusion%2C_and_Effusion_of_Gases](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_A_Molecular_Approach_(Tro)/05%3A_Gases/5.09%3A_Mean_Free_Path%2C_Diffusion%2C_and_Effusion_of_Gases)

eine Reihe von Komplikationen auf.⁵² In den Poren der Membran stoßen beide Spezies häufiger mit der Wand, als mit anderen Molekülen.⁵³ *Relativ zur Wand* bewegen sich die leichteren Teilchen schneller.

Die Stoßzahl *zwischen* Molekülen ist proportional zur inversen Stoßzeit *und* der Anzahldichte der Moleküle. Die inverse Stoßzeit ist gegeben als $\langle v \rangle / \lambda$ und λ seinerseits ist invers proportional zur Anzahldichte. Für gleichartige Moleküle ergibt sich

Glg. 2.3.18

$$z_{AA} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \frac{\langle v \rangle}{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \langle v \rangle \sigma$$

Der Zahlenfaktor 1/2 entsteht weil ein Stoß zwischen zwei gleichen Molekülen stattfindet.

Die Stoßzahlen (sowohl mit der Wand als auch zwischen Partikeln) sind proportional zu $\langle v \rangle$ und deshalb auch zu $T^{1/2}$. Diese Abhängigkeit von der Temperatur findet sich aber wegen der Vereinfachungen, die der kinetischen Gastheorie zugrunde liegen, nicht in genau dieser Form auch ein kinetischen Gesetzen der Reaktionen wieder (siehe den Text im Umfeld von Glg. 1.7.2.)

Die Stoßzahl zwischen Molekülen ist also quadratisch in der Dichte. Nachdem die Stoßzahl mit der Wand proportional zur Dichte ist, kann man die relativen Wahrscheinlichkeit von Reaktionen mit der Wand und Reaktionen in der Gasphase über den Druck hin und herschieben. Dies ist z.B. von der Bedeutung für die Knallgas-Reaktion bei kleinem Druck (Abschnitt 1.11.2).

Wir geben noch die Formel für die Stoßzahlen zwischen verschiedenen Molekülen an:

Glg. 2.3.19

$$z_{AB} = \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \cdot \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

μ ist die reduzierte Masse, gegeben als

Glg. 2.3.20

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Dass an dieser Stelle die reduzierte Masse eingeht, begründet sich aus der Relativ-Geschwindigkeit. Gehe aus von Glg. 2.3.10, aber betrachte zwei verschiedene Partikel.

Glg. 2.3.21

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \langle v_A^2 \rangle + \langle v_B^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_A} + \frac{3k_B T}{m_B} = \frac{3k_B T}{\mu}$$

Merke

- Durch Senken des Drucks kann man den Anteil der Stöße mit der Wand ($\propto N/V$) relativ zu den Stößen zwischen Molekülen ($\propto (N/V)^2$) erhöhen.

⁵² In binären Gemischen haben beide Spezies relativ zur gemeinsamen Schwerpunktsbewegung denselben Diffusionskoeffizienten. Man sagt „ $D_{12} = D_{21}$ “.

⁵³ Diese Situation führt bisweilen den Namen „Knudsen-Diffusion“.

2.4 Diffusiver Transport

2.4.1 Die Fick'schen Gesetze, die Gauß-Funktion als spezielle Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes

Auf makroskopischer Ebene führt chaotische Bewegung zum 1. Fick'schen Gesetz. Das 1. Fick'sche Gesetz besagt, dass der Netto-Fluss J proportional zum Konzentrationsgradienten ∇c ist. Die Proportionalitätskonstante ist die Diffusionskonstante D (auch: „Diffusivität“). Wenn die Konzentration in Einheiten von mol/m^3 angegeben wird, hat der Fluss die Einheit von $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$.⁵⁴ Der Fluss ist die Netto-Stoffmenge, die pro Einheitszeit durch eine Einheitsfläche hindurchtritt. Als Gleichung niedergeschrieben lautet das 1. Fick'sche Gesetz

$$\vec{J} = -D \nabla \bar{c} \quad \text{Glg. 2.4.1}$$

Der Fluss ist nun seinerseits mit der Konzentrationsverteilung verbunden, weil die Menge erhalten ist (genauer: wenn die Menge erhalten ist, will sagen: wenn es keine chemischen Reaktionen gibt). Es gilt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad \text{Glg. 2.4.2}$$

Diese Gleichung drückt aus, dass die zeitliche Änderung der Konzentration gerade der Stoffmenge entspricht, die durch die Ränder des betrachteten infinitesimalen Volumen hindurch tritt. Sei in 1D das „Volumen“ ein Streifen der Breite L , welcher die Stoffmenge $n = cL$ enthalte. Es gilt

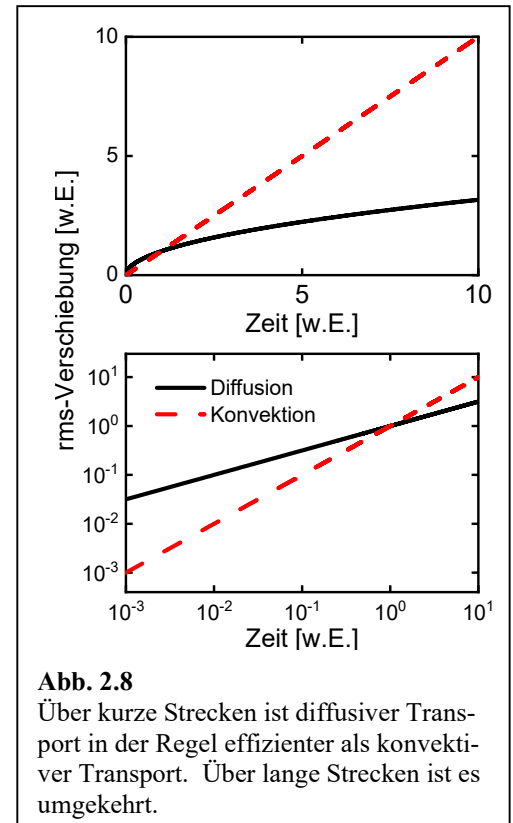
$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= J_x \left(x - \frac{L}{2}\right) - J_x \left(x + \frac{L}{2}\right) \\ &\approx \left[J_x(x) - \frac{L}{2} \frac{\partial J_x}{\partial x} \right] - \left[J_x(x) + \frac{L}{2} \frac{\partial J_x}{\partial x} \right] = -\frac{\partial J_x}{\partial x} L \end{aligned} \quad \text{Glg. 2.4.3}$$

Im zweiten Schritt wurde eine Taylor-Entwicklung benutzt. Teilen durch L (mit $\partial c/\partial t = 1/L \partial n/\partial t$) und der Übergang auf 3D führt zu Glg. 2.4.2.

Wenn man Glg. 2.4.2 in Glg. 2.4.1 einsetzt, kommt man zum 2. Fick'schen Gesetz:⁵⁵

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \nabla^2 c \quad \text{Glg. 2.4.4}$$

Es handelt sich um eine lineare partielle Differentialgleichung (partial differential equation, PDE) in der Konzentration c . Auf partielle Differentialgleichung im Allgemeinen geht Abschnitt 4.2 ein. Wir bleiben hier beim 2. Fick'schen Gesetz. Die Lösung einer PDE erfordert grundsätzlich stets Rand-Bedingungen und



⁵⁴ Wir treffen hier auf das zeitlose Problem, dass Konzentrationen auch als Masse/Masse, Masse/Volumen etc. angegeben werden können.. Man muss in jedem Einzelfall prüfen, ob die gewählten Variablen und die Dimensionen konsistent sind.

⁵⁵ Der „Nabla-Quadrat-Operator“ ∇^2 wird auch manchmal als „Laplace-Operator“ bezeichnet und erhält dann den Buchstaben Δ .

Anfangs-Bedingungen. Bisweilen liegt der Rand im Unendlichen. Dann kann die Randbedingung entfallen. Die Anfangsbedingung sei ein δ -Funktion⁵⁶ bei $x = 0$:

$$c(x, t = 0) = \delta(x) \quad \text{Glg. 2.4.5}$$

Die Lösung zu diesem Anfangswert-Problem ist

$$c(x, t > 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Glg. 2.4.6}$$

mit $\sigma^2 = 2Dt$

Dass diese Funktion das 2. Fick'sche Gesetz löst, zeigt man am besten mit der Probe.⁵⁷ Wir errechnen das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle x^2 \rangle^{1/2}$ als

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \frac{\int x^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx}{\int \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx} \quad \text{Glg. 2.4.7}$$

$$= \sigma^2 = 2Dt$$

Achtung: In drei Dimensionen wird aus dem Term $2Dt$ ein Term $6Dt$ weil die mittleren Verschiebungsquadrate in den drei Raumdimensionen gemäß Pythagoras additiv sind:

$$\langle (r - r_0)^2 \rangle = 6Dt \quad \text{Glg. 2.4.8}$$

Man betrachtet auch oft die Wurzel des mittleren Verschiebungsquadrats (das rms-displacement, rms für root-mean-square). Es gilt

$$\sqrt{\langle (r - r_0)^2 \rangle} = \sqrt{6D} \sqrt{t} \quad \text{Glg. 2.4.9}$$

Das rms-displacement ist also proportional zur Wurzel der Zeit.

Die Wegstrecke, die über Konvektion (gerichtet) zurückgelegt wird, skaliert *linear* mit der Zeit (nicht mit $t^{1/2}$). Sie ist gegeben als vt mit v der Geschwindigkeit des Fluids. Deshalb ist Diffusion als Transport-Mechanismus auf kleinen Skalen oft effizienter als Konvektion. Auf großen Skalen ist es umgekehrt. Ein Beispiel: Betrachte einen Neurotransmitter im synaptischen Spalt. Der Neurotransmitter wird auf der präsynaptischen Seite freigesetzt. Auf der postsynaptischen Seite bindet er an einen Rezeptor und löst dort (möglicherweise) einen Nerven-Puls aus. Die Transport über den Spalt (mit einer Breite von etwa 100 nm) dauert

⁵⁶ Zur Erinnerung: $\delta(x) = \infty$ für $x = 0$ und $\delta(x) = 0$ sonst. Weiterhin ergibt das Integral über eine δ -Funktion per Definition den Wert 1. Man darf sich die δ -Funktion als den Grenzfall einer sehr scharfen Gauß-Funktion vorstellen,.

⁵⁷ Dies ist eine allgemeine Weisheit: Man darf die Lösungen von PDEs raten und sich mit einer Probe vergewissern, dass man richtig geraten hat.

in etwa $\tau \approx 0.5 \cdot 10^{-4}$ s. Bei dieser Rechnung wurde Glg. 2.4.9 zu $\tau \approx L^2/(2D)$ mit L der Spaltbreite umgerechnet und eine Diffusivität von $D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ angesetzt. Betrachte ein Hormon, welches dieselbe Diffusivität habe, aber durch den ganzen Körper transportiert werden muss ($L \approx 1$ m). Die diffusive Zeitskala ist dann $0.5 \cdot 10^{10}$ s. Weil die Natur solange nicht warten kann, pumpt sie das Blut um.

Merke

- Gemäß dem 1. Fick'schen Gesetz ist der diffusive Fluss proportional zum Konzentrationsgradienten. Es gilt $J = -D\nabla c$.
- Das 2. Fick'sche Gesetz besagt $dc/dt = D\nabla^2 c$. Es handelt sich um eine partielle Differentialgleichung.
- Die Lösung zum 2. Fick'sche Gesetz mit einer δ -Funktion als Anfangsbedingung ist eine Gauß-Funktion mit $\sigma^2 = 2Dt$. In 3D ist das mittlere Verschiebungsquadrat gleich $6Dt$.
- Weil die rms-Verschiebung wie $t^{1/2}$ skaliert, ist die Diffusion (im Vergleich zur Konvektion) auf kleinen Skalen oft sehr effizient, auf großen Skalen dagegen eher nicht.

2.4.2 Der Zusammenhang zwischen den Irrflugparametern (λ und τ) und der Diffusivität

Aus dem Vergleich von Glg. 2.4.7 mit Glg. 2.3.15 könnte man geneigt sein, zu schließen, dass die Diffusivität gegeben sei als $\lambda^2/(2\tau)$. So ist es in etwa, aber nur in etwa. Die Einzelheiten sind kompliziert. Wir berichten die Chapman-Enskog-Gleichung⁵⁸

Glg. 2.4.10

$$D \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] = 1.858 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3 (1/M_1 + 1/M_2)}}{p \sigma_{12}^2 \Omega}$$

Wikipedia folgend, ist Ω ist das „temperature-dependent collision integral (the values are tabulated⁵⁹ but usually of order 1)“.⁶⁰ Die Größen T , p und M werden in Einheiten von K, atm und g/mol angegeben. Achtung: σ_{12} hat hier die Dimension einer Länge (in Å). σ_{12} ist der „collision diameter“. Der Streuquerschnitt ist $\sigma = \pi(\sigma_{12}/2)^2$. Der Vorfaktor in Glg. 2.4.10 wurde empirisch ermittelt. Mit diesem Faktor ergibt sich eine Übereinstimmung mit dem Experiment bis auf 8%.

Glg. 2.4.10 ist etwas unorthodox insofern, als z.B. M_1 nicht etwa eine Molmasse ist, sondern der Zahlenwert der Molmasse in Einheiten von mol. Es folgt die orthodoxe Variante von Glg. 2.4.10 (mit SI-Einheiten):

Glg. 2.4.11

$$D = \frac{AT^{3/2}}{p\sigma_{12}^2\Omega} \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)} \quad \text{mit } A = 5.765 \cdot 10^{-24} \frac{\text{kg}^{3/2} \text{m}^3}{\text{K}^{3/2} \text{s}^3 \text{mol}^{1/2}}$$

⁵⁸ https://en.wikipedia.org/wiki/Mass_diffusivity

⁵⁹ Grathwohl, P. (1998). Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption / desorption and dissolution kinetics. Kluwer Academic

⁶⁰ Dieses „collision integral“ hängt für attraktive Potentiale auch von der *Tiefe des Potentialminimums* ab. Die Beschreibung der Strafprozesse über lediglich den Streuquerschnitt wird dieses Situation nicht gerecht.

Alle Komplikationen anerkannt, zitieren wir Elstner⁶¹ für den Zusammenhang von D einerseits und $\langle v \rangle$ andererseits. In Abschnitt 21.4.2 nennt er (und begründet er) die Relation:

Glg. 2.4.12

$$D \approx \frac{1}{2} \langle v \rangle \lambda$$

Eine Feinheit: Elstner bezeichnet diese Diffusivität als die „Diffusionskonstante im 1. Fick’schen Gesetz“. Diese Konstante wird in Abschnitt 2.4.8 „kooperativer Diffusionskoeffizient“ heißen (zu unterscheiden vom Selbstdiffusionskoeffizient). Elstner drückt sich präzise aus ... und lässt offen, ob für das Gas im Rahmen dieser vereinfachten Diskussion D_{coop} und D_{self} gleich groß wären.

Wenn man von den „collision integrals“ absieht, hat auch die Chapman-Enskog Gleichung in etwa die Struktur von Glg. 2.4.12. Den Zusammenhang zwischen Glg. 2.4.10 einerseits und den Parametern λ und $\langle v \rangle$ andererseits zeigt Fußnote.⁶²

Merke

- Für Gase kann man die Diffusivität abschätzen als $D \approx \langle v \rangle \lambda / 2$.
- Die Einzelheiten sind kompliziert.

2.4.3 Wärmeleitfähigkeit und Viskosität

In Gasen werden auch die Wärme-Energie und der Impuls diffusiv transportiert. (Sie werden diffusiv *und* konvektiv transportiert. Wir interessieren uns im Folgenden nur für den diffusiven Anteil.) Zunächst zum Wärme-Transport. Die Wärmeleitfähigkeit κ ist definiert als die Energiefussdichte geteilt durch den Temperatur-Gradienten. Die Einheit ist $(\text{J}/(\text{m}^2\text{s})) / (\text{K}/\text{m})$. Um zu einer „Diffusionskonstante“ mit Einheiten von m^2/s zu gelangen, teilt man durch die Wärmekapazität C_V (in Einheiten von $\text{J}/(\text{K mol})$) und die Stoffdichte n/V (in Einheiten von mol/m^3). (Man könnte die Wärmekapazität auch auf das Gewicht beziehend und statt der Stoffdichte die Massendichte ρ verwenden.) Der betreffende Parameter (die „Wärmediffusivität“) führt oft den Namen λ . Wir wählten λ_T , um Verwechslung mit der mittleren freien Weglänge zu vermeiden. Es gilt die Relation

Glg. 2.4.13

$$\kappa \approx \frac{1}{2} \lambda_T \langle v \rangle \frac{N}{V} C_V$$

Die Wärmediffusivität λ_T ergibt sich als

Glg. 2.4.14

$$\lambda_T \approx \frac{1}{2} \lambda \langle v \rangle$$

⁶¹ Marcus Elstner: Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik, Springer 2017.
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-3-662-55364-0.pdf>

⁶² $D = 1.8 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3 (1/M_1 + 1/M_2)} \text{ cm}}{p \sigma_{12}^2 \Omega} \frac{1}{s} = \frac{1.8 \cdot 10^{-3}}{\Omega} \frac{T^{3/2}}{k_B T \frac{N}{V} \frac{\sigma}{\pi} \sqrt{\mu}} = \frac{1.8 \cdot 10^{-3}}{\Omega} \frac{1}{k_B} \sqrt{\frac{\pi}{8k_B}} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} (\sqrt{2\pi} \lambda) = \alpha \langle v \rangle \lambda$

α ist ein Zahlenfaktor.

In Gasen ist λ_T also genau so groß wie D . Das ist in Flüssigkeiten anders. In Flüssigkeiten wird Wärme etwa 1000-mal effizienter diffusiv transportiert als Materie. Moleküle sind bisweilen in transienten Käfigen gefangen. Der Impuls und die Wärmeenergie sind es aber nicht.

Dass viskose Reibung auf einen diffusiven Impulstransport hinausläuft, bedarf einer Begründung. Die „Begründung“ kommt hier einer Einschränkung gleich. Viskose Reibung ist diffusiver Impulstransport, *falls* alle Geschwindigkeitsvektoren in die gleiche Richtung zeigen. Ansonsten unterliegt nicht der Impuls, sondern die „Vortizität“ (gegeben als $\nabla \times v$ mit ∇ dem Gradienten-Vektor und \times dem Kreuzprodukt) dem diffusiven Transport. Wir bleiben bei einer Strömung in nur eine Richtung. Wenn ein Geschwindigkeits-Gradient vorliegt, ist die Tangentialspannung auf eine Wand σ gegeben als

Glg. 2.4.15

$$\sigma = \eta \frac{dv}{dz}$$

η ist hier die Viskosität. (Sie heißt auch „dynamische Viskosität“, zu unterscheiden von der „kinematischen Viskosität“, die weiter unten eingeführt wird.) Die Kraftdichte f (Kraft pro Volumen) auf ein kleines Volumenelement resultiert aus dem Unterschied der Geschwindigkeits-Gradienten zu beiden Seiten dieses Elements:

Glg. 2.4.16

$$f = \eta \frac{d^2v}{dz^2} = \eta \nabla^2 v$$

Diese Kraftdichte wird das Medium beschleunigen. Gemäß dem 2. Newtonschen Axiom („Kraft = Masse \times Beschleunigung“) ist die Beschleunigung invers proportional zur Dichte:

Glg. 2.4.17

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\eta}{\rho} \frac{d^2v}{dz^2} = \nu \frac{d^2v}{dz^2}$$

Diese Gleichung hat die Form des 2. Fick’schen Gesetz. Im zweiten Schritt wurde die Größe η/ρ durch die kinematische Viskosität ν ersetzt. ν hat die Einheit m^2/s , ist also eine „Diffusionskonstante“. Für die kinetische Gas-Theorie ergibt sich die Relation

Glg. 2.4.18

$$\eta \approx \frac{1}{2} \lambda \frac{N}{V} \langle v \rangle m$$

Nachdem $N/V m$ die Dichte ist, ergibt sich für die kinematische Viskosität

Glg. 2.4.19

$$\nu \approx \frac{1}{2} \lambda \langle v \rangle$$

Auch in diesem Fall ist der Wert derselbe wie die Diffusivität der Partikel D . In Flüssigkeiten ist die kinematische Viskosität in der Regel um etwa einen Faktor 1000 größer als die Partikel-Diffusivität.

Man beachte: In Gasen *steigt* die Viskosität mit steigender Temperatur. (In Flüssigkeiten ist das Gegenteil der Fall). Weiterhin ist die Viskosität Druck-unabhängig wegen $\lambda \propto 1/(N/V)$.

Weil $\langle v \rangle$ gemäß Gleichverteilungssatz proportional zu $T^{1/2}$ ist sagt Glg. 2.4.18 vorher, dass auch die Viskosität proportional zu $T^{1/2}$ ist. Diese Vorhersage stimmt aufgrund der schon vielfach erwähnten Komplikationen nicht gut mit dem Experiment überein. Dazu gibt es eine interessante historische Randnotiz. Die kinetische Gastheorie wurde in Teilen von Maxwell entwickelt. Maxwell fand aus der Theorie die Relation $\eta \propto T^{1/2}$. Seine Experimente führten ihn aber zu $\eta \propto T$.⁶³ In Maxwells Überlegungen waren attraktive Wechselwirkungen fälschlicherweise nicht berücksichtigt worden. Maxwell konnte seine Experimente nur erklären, indem er für die Abstoßung ein Potential proportional zu r^{-4} postulierte.⁶⁴ Das wäre eine sehr weiche Abstoßung. Im 6-12-Potential ist die Potenz -12 . Das entspricht nahezu einer harten Kante. Maxwell lag falsch. In Bezug auf die Abstoßung sind Moleküle sehr hart. Die Austausch-Wechselwirkung, welche die Abstoßung hervorruft, ist einerseits stark im Vergleich zur van-der-Waals-Anziehung. Andererseits fällt sie, sobald die Moleküle nicht mehr direkt in Kontakt miteinander stehen, steil ab.

Merke

- Auch Wärme und Impuls werden in Gasen diffusiv transportiert.
- Die thermische Wärmediffusivität λ_T und die kinematische Viskosität ν haben in Gasen in etwa denselben Wert wie die Massen-Diffusivität.
- In Flüssigkeiten sind λ_T und ν etwa 1000-mal größer als D , weil Stöße den Impuls und die Wärme-Energie effizient weiterleiten.

2.4.4 Diffusion in Flüssigkeiten: Das Stokes-Einstein-Gesetz

Wir hatten für Gase in Glg. 2.3.9 aus der Molekülgröße die mittlere freie Weglänge abschätzen können. Aus dem Gleichverteilungssatz schätzen wir die mittlere Geschwindigkeit und damit die Zeit zwischen zwei Stößen ab. Mit Glg. 2.4.12 gelangen wir zu einer Abschätzung der Diffusivität. In Flüssigkeiten stoßen die Partikel so oft, dass die Anwendbarkeit dieser Argumente fraglich wird. Für Flüssigkeiten führt die *Stokes-Einstein-Relation* zu einer Abschätzung der Diffusivität. Die Stokes Einstein-Relation wird im Anhang bewiesen (Abschnitt 4.1).

Betrachte zunächst kolloidale Kugeln mit einem Durchmesser größer als dem Durchmesser der umgebenden Moleküle und betrachte weiterhin eine Situation mit hoher Verdünnung (also ohne Wechselwirkung zwischen den Kugeln). Für solche Kugeln besagt die Stokes-Einstein-Relation

Glg. 2.4.20

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Der Index *SE* bezeichnet die Diffusion nach Stokes und Einstein. Der Term $6\pi\eta r$ im Nenner heißt auch Reibungskoeffizient, meist mit ξ bezeichnet. Der Reibungskoeffizient ist der Quotient aus Reibungskraft und Geschwindigkeit. Man kann ihn mit Sedimentations-Experimenten messen.⁶⁵ Stokes hat den Reibungskoeffizienten für Kugeln errechnet als

Glg. 2.4.21

$$\xi = \frac{F_{fric}}{v} = 6\pi\eta r$$

⁶³ Maxwells Experimente zeigten auch, dass die Viskosität in Gasen unabhängig vom Druck ist. In dieser Hinsicht bestätigten die Experimente die Theorie in eindrucksvoller Weise.

⁶⁴ Maxwell: On the Dynamical Theory of Gases (1866).

⁶⁵ Verwechseln Sie nicht ξ mit der Größe $\mu = F_{||}/F_{\perp}$ aus Tribologie an Festkörper-Oberflächen. μ ist dimensionslos.

Dies ist das „Stokes Gesetz“. Einstein leitete die folgende Relation her

Glg. 2.4.22

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{\xi}$$

Kombination von Glg. 2.4.21 und Glg. 2.4.22 und führt zum Stokes-Einstein-Gesetz (Glg. 2.4.20).

Angewandt auf Moleküle gilt das Stokes-Einstein-Gesetz zunächst nicht, weil Moleküle erstens keine Kugeln sind und weil sie zweitens nicht wesentlich größer sind als die Moleküle der Umgebung. Man schreibt gleichwohl

Glg. 2.4.23

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h}$$

und fasst diese Relation aber als eine *Definition* des *hydrodynamischen Radius* r_h auf. Diese Definition ist hilfreich, weil r_h oft in der Größenordnung des halben Moleküldurchmessers liegt und weil es eine Korrelation zwischen Viskosität und Molekülgröße einerseits und Diffusivität andererseits gibt. Je viskoser ein Medium, desto langsamer die Diffusion.⁶⁶ Je größer ein Molekül oder ein Körper, desto langsamer dessen Diffusion. Deshalb sind die Botenstoffe in der Biologie (Hormone, Neurotransmitter, second messengers) kleine Moleküle. Wenn es Proteine sind, sind diese Proteine klein.

Weil die meisten kleinen Moleküle ungefähr ein Nanometer groß sind und weil die Viskositäten der meisten einfachen Flüssigkeiten mit mPa s-Bereich liegen, darf man sich für die Diffusivität von kleinen Molekülen in den gewöhnlichen Flüssigkeiten die Größenordnung $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ merken.

Merke

- Das Stokes-Einstein-Gesetz sagt die Diffusivität in Flüssigkeiten vorher als $D = k_B T / (6\pi\eta r_h)$
- Der hydrodynamische Radius r_h ist über das Stokes-Einstein-Gesetz *definiert*: $r_h := k_B T / (6\pi\eta D)$

2.4.5 Das Fluktutions-Dissipations-Theorem

Gemäß der Einstein'schen Vorstellung ist die Diffusion eine Konsequenz vielfacher Stöße mit den umgebenden Lösungsmittel-Molekülen. Diese üben eine Zufallskraft auf das Testteilchen aus. Sollte man nicht erwarten, dass die Größe der Zufallskraft (sei sie $R(t)$ genannt) einen Einfluss auf die Diffusivität hat? Die Zufallskraft kommt aber in der Stokes-Einstein-Relation nicht explizit vor. Das liegt daran, dass die Größe der Zufallskraft ihrerseits eine Funktion der Viskosität ist. Dies ist eine der Anwendungen des „Fluktuations-Dissipations-Theorems“ (FDT). Dies besagt

Glg. 2.4.24

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle R(t) R(t + \tau) \rangle_t d\tau = 2k_B T \xi = 2k_B T (6\pi\eta r)$$

Die Größe auf der linken Seite ist das Integral über die Autokorrelationsfunktion der Zufallskraft. Zur Autokorrelationsfunktion (ACF) siehe auch Abb. 2.13. Die Kraft selbst ist Zufallsbestimmt aber die ACF enthält gleichwohl eine nicht-triviale Information. Der mathematische Beweis des Fluktuations-Dissipations-Theorems findet sich z.B. in Wikipedia. Der Sachverhalt ist auch ohne Mathematik plausibel. Die Dämpfung der

⁶⁶ Deshalb benötigt man als Elektrolyten in Batterien Flüssigkeiten mit geringer Viskosität.

Bewegung gemäß dem Stokes-Gesetz und die Anregung der diffusiven Bewegung haben eine gemeinsame Ursache, nämlich die Stöße mit den umgebenden Molekülen.

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem ist einer der Eckpfeiler der statistischen Physik. Es gilt sehr allgemein. Andere Konsequenzen sind, dass das Spannungsrauschen eines Ohm'schen Widerstands proportional zur Größe dieses Widerstands ist. Man spricht vom „Widerstandsrauschen“.

Merke

- Das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) besagt, dass die Größe der Zufallskraft stets proportional zu Stärke der Reibung ist.
- Das FDT gilt allgemeiner. Es ist ein Eckpfeiler der statistischen Physik.

2.4.6 Weitere Lösungen des 2. Fick'schen Gesetzes

In Abschnitt 2.4.1 war die Gauß-Funktion als Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes zu $c(x, t = 0) = \delta(x)$ eingeführt worden. Wir betrachten jetzt weitere Lösungen.

Weil das 2. Fick'sche Gesetz linear in der Konzentration ist, gilt das Superpositionsprinzip. Wenn die Anfangsbedingung aus zwei δ -Funktionen besteht, besteht auch die Lösung aus zwei Gauß-Funktionen. Allgemein gilt

Glg. 2.4.25

$$c(x, t > 0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right) c(x', t = 0) dx'$$

Es handelt sich um ein sogenanntes Faltungs-Integral. Die Gauß-Funktion ist der „Integral-Kern“. Achtung: Der Raum erstreckt sich hier von $-\infty$ bis $+\infty$. Es gibt keine Randbedingungen.

Betrachte erneut einen unendlichen eindimensionalen Raum, aber sei die Anfangsbedingung von der Form

Glg. 2.4.26

$$c(x, t = 0) = c_{avg} + \Delta c \cos(qx)$$

Sei $\Delta c \ll c_{avg}$. Wir raten die Lösung als

Glg. 2.4.27

$$c(x, t) = c_{avg} + \Delta c \cos(qx) \exp(-Dq^2 t)$$

Der Beweis erfolgt erneut durch Probe. Diese Lösung spielt in der Vier-Wellen-Mischung und in der Dynamischen Lichtstreuung die zentrale Rolle (Abschnitt 2.4.7).

Diese Lösung ist insofern etwas speziell, als in diesem Fall die Gestalt der Funktion $c(x, t) - c_{avg}$ sich Laufe der Zeit nicht verändert. $c(x, t) - c_{avg}$ „faktoriert“ in einen Raumanteil und einen Zeitanteil.⁶⁷ Der Zeitanteil folgt einem Exponentialgesetz. Eine Faktorisierung der Lösung einer PDE in einen Raumanteil und einen Zeitanteil (letzterer eine Exponentialfunktion) spielt in der Akustik und in der Quantenmechanik die alles überragende Rolle. In diesen beiden Fällen ist der Zeitanteil von der Form $\exp(i\omega t)$ mit ω einer

⁶⁷ Aus mathematischer Sicht könnte c_{avg} durchaus auch null sein. $c_{avg} > \Delta c$ wurde gefordert, damit die Konzentration überall positiv ist.

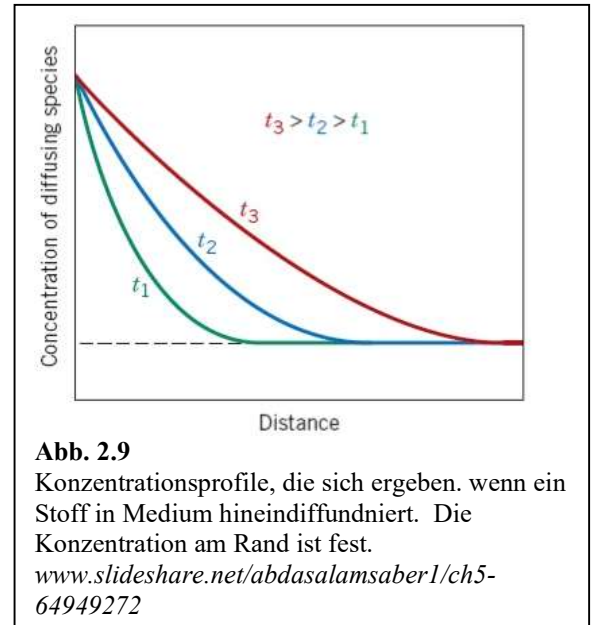
Schwingungsfrequenz. Die zugehörigen Raumanteile heißen in der Akustik die „Schwingungsmoden“; in der Quantenmechanik heißen sie „Orbitale“. Oben waren mit der Anfangsbedingung als einer Welle eine geschickte Wahl getroffen worden. Für *diese* Anfangsbedingung faktorisiert die Lösung. Im Allgemeinen (wenn z.B. die Geometrie des Raums kompliziert ist oder D vom Ort abhängt) ist es absolut nicht trivial, diejenigen Anfangsbedingungen zu finden, für die die zugehörigen Lösungen faktorisieren. Für die Quantenmechanik formuliert: Die Orbitale zu finden, ist das zentrale Problem der Quantenchemie.

Als nächstes betrachten wir ein *Randwert-Problem*. Sei der Raum halbunendlich, sei die Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ überall gleich einem Wert c_{bulk} , und sei die Konzentration bei $x = 0$ („an der Wand“) für alle Zeitpunkte $t > 0$ gegeben als $c_{surf} \neq c_{bulk}$. Das Material wird dann von der Wand in das betreffende halbunendliche Medium hinein-diffundieren (oder auch hinaus-diffundieren, falls es sich um einen Trocknungsprozess handelt). Die mathematische Behandlung ergibt

Glg. 2.4.28

$$\frac{c(x) - c_{bulk}}{c_{surf} - c_{bulk}} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Die Errorfunktion (erf) ist das Integral über die Gauß-Funktion. Der Beweis von Glg. 2.4.28 kann erneut über die Probe erfolgen. Lösungen mit der Form von Glg. 2.4.28 sind in Abb. 2.9 skizziert.



Eine Anwendung dieses Problems ist die (Fick'sche) Sorption eines Lösungsmitteldampfes in einen dicken Polymerfilm hinein. Eine zweite Anwendung ist Diffusion von Produkten einer elektrochemischen Reaktion weg von der Elektrode.⁶⁸ Für beide Fälle darf man sich merken, dass die geflossene Menge wie $t^{1/2}$ skaliert. Das kann man – wenn man Glg. 2.4.28 kennt – durch Integration von Glg. 2.4.28 herleiten. Man kann es sich aber auch ohne Kenntnis der Lösung aus „Skalen-Argumenten“ ableiten. Die Geometrie des Problems hat keine charakteristische Länge. Die einzige Länge in diesem Problem ist die Größe $(Dt)^{1/2}$. Deshalb muss die Funktion $c(x,t)$ von der der Größe $x/(Dt)^{1/2}$ abhängen, so wie dies ja in Glg. 2.4.28 der Fall ist. Das Integral über diese Funktion muss dann proportional zu $(Dt)^{1/2}$ sein, unabhängig davon, wie die Funktion genau aussieht. Wenn die Zeit voranschreitet, ändert sich die Gestalt des Konzentrationsprofils nicht. Das Profil wird lediglich um einen bestimmten Faktor breiter und das Integral steigt deshalb um genau diesen Faktor an. Aus diesem Skalenargument folgt, dass in Sorptions-Experimenten in der Anfangsphase der Anstieg der Masse $\Delta m(t)$ wie $t^{1/2}$ skaliert. Es gilt

Glg. 2.4.29

$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m(t = \infty)} = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dt}}{d_{film}}$$

d_{film} ist die Filmdicke. Der Zahlenfaktor ist nicht trivial.

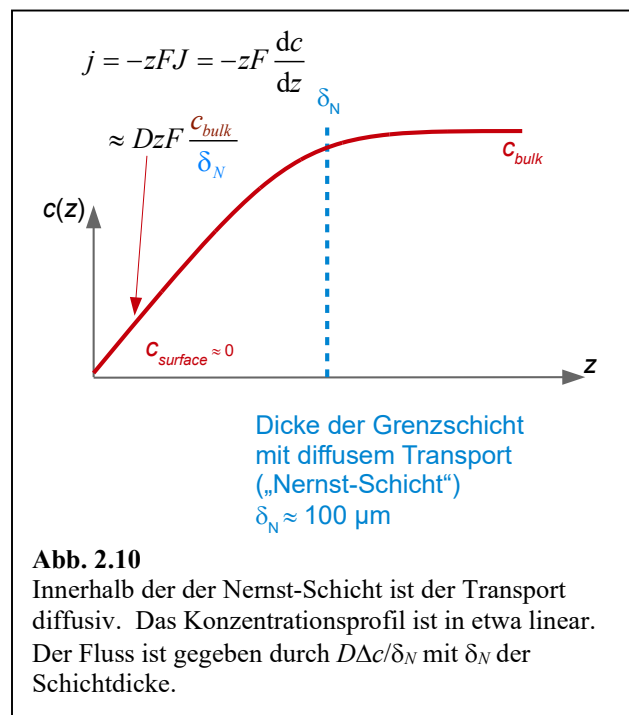
⁶⁸ Oder eine Diffusion von Edukten hin zur Elektrode.

Wir schließen mit einem weiteren Randwert-Problem, bei dem uns aber nur das Konzentrations-Profil nach langen Zeiten interessiert. Sei gegeben ein Intervall der Breite L mit zwei verschiedenen Konzentrationen an den beiden Rändern (Abb. 2.10). Sei die Konzentrationsdifferenz Δc . Nach einiger Zeit wird dieses System einen stationären Zustand einnehmen ($\partial c/\partial t = 0$). Das Konzentrationsprofil wird eine lineare Rampe sein. Der Fluss wird gemäß 1. Fick'schen Gesetz gegeben sein als $J = -D\partial c/\partial x = -D \Delta c/L$. Eine solche Situation findet man an Grenzflächen vor, wenn das Bulk der Flüssigkeit gerührt wird. Im Bulk besteht konvektiver Transport. Die Konzentration ist ungefähr räumlich konstant. An der Oberfläche gibt es aber die ungerührte Schicht (die Nernst-Schicht⁶⁹). Innerhalb dieser fällt die Konzentration linear ab.

Merken Sie sich an dieser Stelle zunächst, dass es an Oberflächen, durch welche eine Masse hindurchtritt (eine Elektrode, ein sich auflösender Kristall, ein trocknender Film, eine flüssig-flüssig-Grenzfläche) stets diese ungerührte Schicht gibt. Die Dicke der Schicht ist von der Größenordnung $100 \mu\text{m}$. Die ungerührte Schicht begrenzt in der Regel die Geschwindigkeit des Massentransfers über die Grenzfläche hinweg. Rühren hilft an dieser Stelle nicht weiter. Merken sie sich zweitens, dass man sich bei der Betrachtung von PDEs bisweilen nur für das Langzeit-Verhalten interessiert. Dieses ist oft einfacher als die volle zeitabhängige Lösung.

Merke

- Wenn die Anfangsbedingung zum 2. Fick'schen Gesetz eine ebene Welle ist, verändert sich die Gestalt der Lösung im Laufe der Zeit nicht. Die Lösung faktorisiert in einen Raumanteil und einen Zeitanteil. Diese Faktorisierung ist auch in der Quantenmechanik von großer Bedeutung (Stichworte: Schrödinger-Gleichung, Orbitale).
- Wenn Material von einer Wand in ein Medium hineindiffundiert, skaliert die geflossene Menge wie $(Dt)^{1/2}$.
- Wenn Material über einen Spalt der Breite L mit konstanten Konzentrationen an den Rändern diffundiert, gilt $J = D\Delta c/L$. Diese Situation findet man oft an Grenzflächen vor. Die Diffusion durch die „Nernst-Schicht“ limitiert den Massentransfer. Rühren hilft an dieser Stelle nicht weiter.



2.4.7 Exkurs: Vier-Wellen-Mischung und Dynamische Lichtstreuung

Im Umfeld von Glg. 2.4.27 war berichtet worden, dass eine wellenförmige Konzentrationsverteilung unter dem Einfluss des 2. Fick'schen Gesetzes ihre Gestalt im Laufe der Zeit nicht ändert. Lediglich die Amplitude sinkt. Das Problem mag als Praxis-fern erscheinen, aber das ist es nicht. Wir beschreiben im Folgenden mit der Vier-Wellen-Mischung und der Dynamischen Lichtstreuung zwei Anwendungen.

⁶⁹ Die Nernst-Schicht ist genau genommen etwas dünner als die ungerührte Grenzschicht. Die erstere ist durch diffusiven Transport charakterisiert, die letztere durch laminaren Fluss (also keine Turbulenz).

Bei der Vier-Wellen-Mischung kreuzt man zwei intensive Laserstrahlen in der Probe, so dass sich ein wellenförmiges Interferenzmuster ergibt. Dieses Muster nimmt einen Einfluss auf die Konzentrations-Verteilung. Das Licht könnte Farbstoffe bleichen. Nachfolgend würde man die Diffusion von gebleichten und ungebleichten Farbstoffen beobachten. Diese Methode führt den Namen „Forced Rayleigh Scattering“. Das Licht könnte auch die Probe heizen und über Thermophorese (Abschnitt 3.2) eine Konzentrationswelle erzeugen. Das Auslesen der Konzentrationswelle kann – recht einfach – über die Beugung eines dritten Lichtstrahls an diesem Gitter erfolgen. Die Intensität am Detektor ist dann (in den einfachen Fällen) von der Form $\exp(-Dq^2t)$ mit q dem Wellenvektor der Konzentrationswelle. Das Verfahren ist in Abb. 2.11 illustriert. Weil die gebeugte Welle als „vierte Welle“ zählt, spricht man vom four-wave mixing.

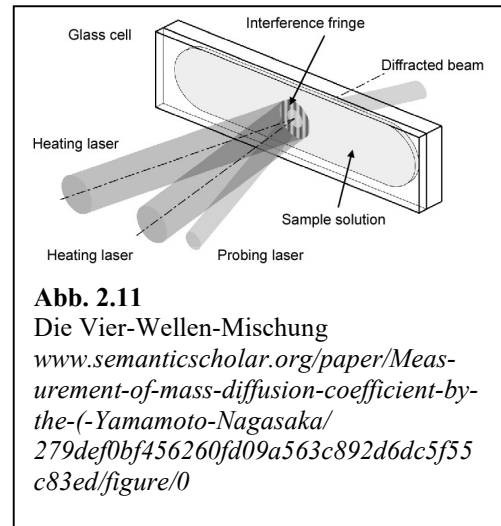


Abb. 2.11
Die Vier-Wellen-Mischung
www.semanticscholar.org/paper/Measurement-of-mass-diffusion-coefficient-by-the-Yamamoto-Nagasaka/279def0bf456260fd09a563c892d6dc5f55c83ed/figure/0

Noch bedeutsamer aus praktischer Sicht ist die Dynamische Lichtstreuung (dynamic light scattering, DLS). In der Dynamischen Lichtstreuung macht man sich die spontanen Fluktuationen der Konzentration zunutze. Diese streuen (sofern sie eine Fluktuation des Brechungsindex hervorrufen) das Licht. Allerdings interferieren die allermeisten die in dieser Weise erzeugten optischen Sekundärwellen in irgendeiner Weise wechselseitig zu Null. Wenn man mit einem kohärenten Laser einstrahlt und unter einem bestimmten Winkel detektiert, interferieren nur diejenigen Sekundärwellen nicht zu Null, die von einer ebenen Welle von Konzentrationsfluktuationen erzeugt wurden, deren Wellenvektor gerade der Differenz $k_{out} - k_{in}$ entspricht. k_{in} und k_{out} sind hier die Wellenvektoren des Lichts. Alle anderen Fluktuationen werden nicht sichtbar. Das Messverfahren „projiziert“ diese Fluktuationen heraus.

Nun gibt es in der DLS keinen Zeitpunkt $t = 0$, zu dem ein Experimentator das Gitter präpariert hätte. Ohne Beweis berichten wir, dass die Funktion $\exp(-Dq^2t)$ sich im Falle der DLS in der „Autokorrelationsfunktion“ (ACF⁷⁰) des gestreuten Lichts wiederfindet. Abb. 2.12 skizziert das Vorgehen. Man fokussiert einen Laser-Strahl in eine flüssige Probe hinein und registriert die gestreute Licht-Intensität. Man kann den Streuwinkel variieren, aber oft lässt man den Winkel fest (z.B. bei 90°). Die Zeitabhängigkeit gestreuten Intensität $I(t)$ wird on-line von einem Hardware-Korrelator in die ACF umgerechnet. Die ACF heißt in diesem Kontext $g^{(2)}(t)$. Die hochgestellte (2) zeigt an, dass es sich um eine Intensitäts-Autokorrelation handelt, zu unterscheiden von der Feld-Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}$. Die Funktion $g^{(2)}(t)$ ist definiert als

Glg. 2.4.30

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t+\tau)I(t) \rangle}{\langle I^2 \rangle}$$

$$= 1 + \frac{\langle (I(t+\tau) - \langle I \rangle)(I(t) - \langle I \rangle) \rangle}{\langle I^2 \rangle}$$

⁷⁰ Diese ACF ist eine Autokorrelationsfunktion in der Zeit.

Gewinkelte Klammern bezeichnen Zeit-Mittelwerte. Die Umrechnung von der ersten Form in die zweite Form ist nicht-trivial.

Die Berechnung der ACF wird in Abb. 2.13 illustriert. Man verschiebt die Kurven $I(t) - \langle I \rangle$ gegeneinander und bildet die Mittelwerte der Produkte. Wenn man nur um kleine Zeiten verschoben hat, sind die Produkte überwiegend positiv. Bei größeren Verschiebungen sind die Kurven unkorreliert. Die Produkte sind deshalb in etwa ebenso oft positiv wie negativ und der Mittelwert ergibt null. Bei der ACF handelt es sich um die bedingte Wahrscheinlichkeit, dass eine Probe, welche zum Zeitpunkt t stark streute, zum Zeitpunkt $t + \tau$ immer noch stark streut. Je schneller die Probe in ihrer Struktur fluktuiert, desto schneller zerfällt die ACF.

Falls die Streuzentren kleine Teilchen sind (Polymerketten, kolloidale Kugeln, ...), falls die Teilchen nicht miteinander wechselwirken, falls sie der Brown'schen Bewegung unterliegen, und falls es keine Mehrfach-Streuung gibt, folgt die ACF der Gleichung

Glg. 2.4.31

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \left(\exp(-q^2 D \tau) \right)^2 = \exp(-2q^2 D \tau)$$

D ist der Diffusionskoeffizient. q ist der Streuvektor (verwandt mit dem Streuwinkel, siehe Wikipedia). Das Quadrat, resultiert, weil die Intensität autokorreliert wird, nicht das gestreute elektrische Feld. Wie Glg. 2.4.31 zeigt, kann man mit der Dynamischen Lichtstreuung relativ einfach Diffusivitäten bestimmen.

Den Diffusionskoeffizienten rechnet man oft mit der Stokes-Einstein-Relation in einen hydrodynamischen Radius r_h um. Gemäß der Stokes-Einstein-Relation (Abschnitt 2.4.4) unterliegt die Diffusivität der Gleichung $D = k_B T / (6\pi\eta r_h)$. Der „hydrodynamische Radius“ r_h ist derjenige effektive (oder auch nur apparente) Radius, der sich aus der Anwendung der Stokes-Einstein-Gleichung auf die Diffusivität ergibt. Auch Stäbchen haben einen hydrodynamischen Radius in diesem Sinne. Folgend diesem Verfahren, wird die DLS vielfach benutzt, um Teilchengrößen und deren Verteilungen zu bestimmen.

Merke

- Die DLS ist ein relativ einfaches Verfahren zur Bestimmung der Größe von kolloidalen Partikeln.
- Die DLS basiert auf einer Analyse der Intensitäts-Autokorrelationsfunktion. In den einfachen Fällen zerfällt diese wie $\exp(-2q^2 D t)$.
- Man rechnet von D mit Hilfe der Stokes-Einstein-Relation auf die Partikelgröße um.

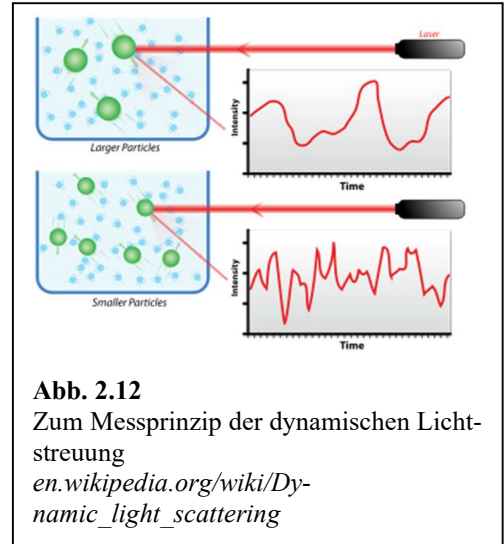


Abb. 2.12
Zum Messprinzip der dynamischen Lichtstreuung
en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering

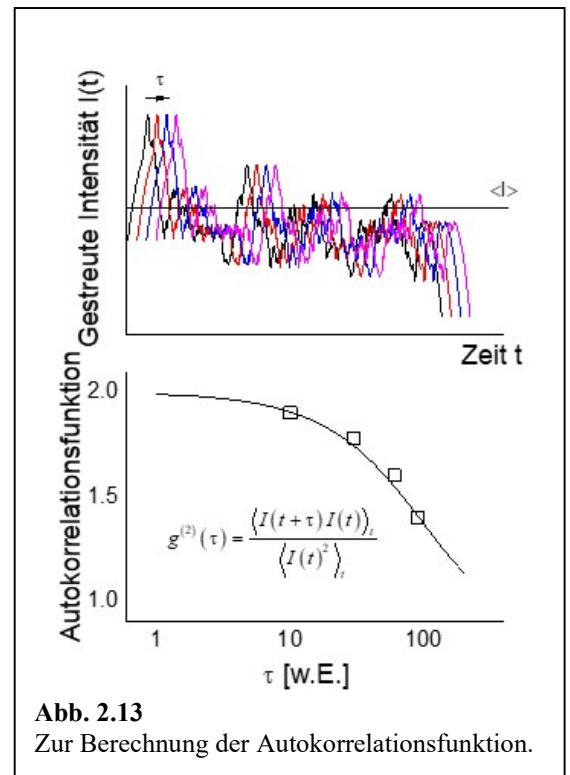


Abb. 2.13
Zur Berechnung der Autokorrelationsfunktion.

2.4.8 Diffusion in Gegenwart von Wechselwirkungen

Bei der Modellierung der Diffusion über Irrflüge wurde stets implizit die Wechselwirkungsfreiheit angenommen. Diese Annahme ist nur bei hoher Verdünnung gültig. Für konzentrierte Stoffe muss man schreiben

Glg. 2.4.32

$$J = -K \frac{c}{RT} D_{SE} \nabla \mu$$

μ ist das chemische Potential. Getrieben wird die Diffusion also nicht von einem Konzentrations-Gradienten, sondern von einem Gradienten des chemischen Potentials. Das chemische Potential berücksichtigt (über den Aktivitätskoeffizienten) die Wechselwirkungen zwischen Molekülen. Für repulsiv wechselwirkende Moleküle werden sich Konzentrationsgradienten schneller ausgleichen als für nicht wechselwirkende Moleküle. Für attraktive Wechselwirkungen kann die Diffusion sogar *entgegen* dem Konzentrationsgradienten erfolgen. Dies tritt bei der spinodalen Entmischung ein. Die spinodale Entmischung endet in einer Phase-separation. Der Parameter K in Glg. 2.4.32 ist der „Sedimentations-Koeffizient“. Er berücksichtigt hydrodynamische Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen fließen in den Aktivitätskoeffizienten nicht mit ein.

Betrachte eine nahezu ideale Lösung. Sei K gleich 1. Dann vereinfacht sich Glg. 2.4.32 wie folgt

Glg. 2.4.33

$$J = -K \frac{c}{RT} D_{SE} \nabla \left(\mu^\ominus + RT \ln \gamma \frac{c}{c^\ominus} \right) \approx -\frac{c}{RT} D_{SE} \nabla \left(\mu^\ominus + RT \ln c - \ln c^\ominus \right) = -D_{SE} \nabla c$$

Man findet also das 1. Fick'sche Gesetz. So muss es sein.

Für konzentrierte Systeme unterscheidet man zwischen einem „kooperativen Diffusionskoeffizienten“ D_{coop} und einem „Selbst-Diffusionskoeffizienten“, D_{self} . Der Parameter D_{coop} bestimmt den Stofftransport gemäß dem 1. Fick'schen Gesetz. Man schreibt $J = -D_{coop} \nabla c$ mit J dem Fluss und c der Konzentration. Der Parameter D_{self} beschreibt die Brown'sche Bewegung gemäß $\langle (r - r_0) \rangle^2 = 6D_{self}t$ mit $\langle (r - r_0) \rangle^2$ dem mittleren Verschiebungsquadrat. Bei hoher Verdünnung gilt $D_{coop} \approx D_{self} \approx D_{SE}$. Abseits der hohen Verdünnung sind die quantitativen Details der Diffusion kompliziert.

Auch die Multikomponenten-Diffusion ist ganz außerordentlich kompliziert, weil es Kopplungen gibt. Man stellt eine Matrix auf, die alle Flüsse mit allen Konzentrations-Gradienten verbindet:

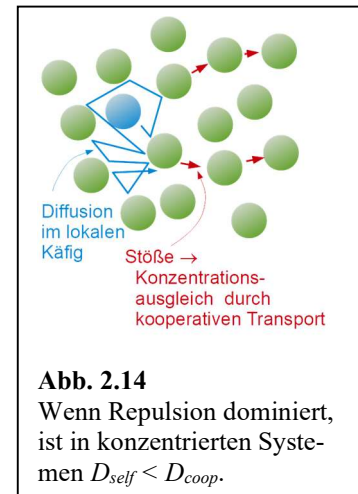
$$\begin{pmatrix} J_1 \\ \dots \\ J_N \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & \dots & \dots \\ \dots & D_{ij} & \dots \\ \dots & \dots & D_{NN} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \nabla c_1 \\ \dots \\ \nabla c_N \end{pmatrix}$$

Aufgrund der oben genannten Komplikationen hängen nun alle Einträge in der Matrix ihrerseits wieder von den Konzentrationen ab. Eine Randbemerkung: In binären Mischungen ist immer $D_{12} = D_{21}$. Dabei wird die Diffusion relativ zur gemeinsamen Schwerpunktbewegung gemessen.

Weitere Komplikationen ergeben sich, wenn das umgebende Medium viskoelastisch ist oder wenn es strukturiert ist (wie das Innere einer biologischen Zelle). Diffusiver Transport unter diesen Bedingungen ist sehr wichtig. Er ist aber gleichzeitig so komplex, dass man oft die Kontinuums-Gleichungen hinter sich lässt und seine Hoffnung auf Molekulardynamik-Simulationen setzt. Dasselbe gilt auch für Polymere und metallische Werkstoffe.

Merke

- Die Diffusion bei hoher Konzentration, in Multikomponenten-Systemen und in komplexen Umgebungen kann sehr kompliziert sein.
- Der kooperative Diffusionskoeffizient (definiert über den Fluss gemäß 1. Fick'schen Gesetz) ist bei Vorliegen von Wechselwirkungen ungleich dem Selbst-Diffusionskoeffizient (definiert über das mittlere Verschiebungsquadrat). Nur bei hoher Verdünnung sind beide gleich der Stokes-Einstein-Diffusivität.

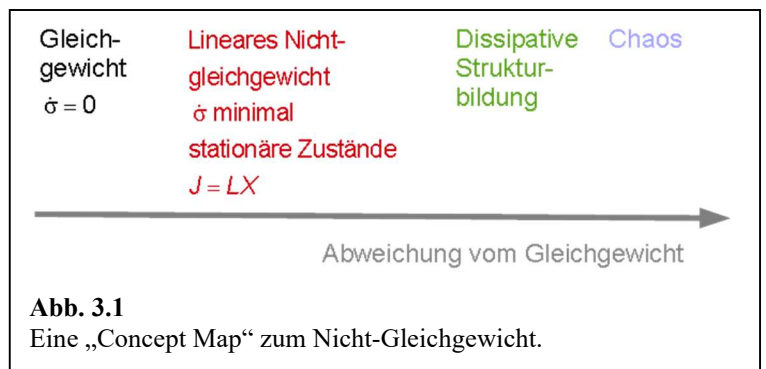


3 Thermodynamik abseits des Gleichgewichts

3.1 Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik

Wenn ein thermodynamisches Gleichgewicht besteht, vereinfacht dies alle Vorhersagen über die Eigenschaften der Materie enorm. Ein großer Teil der sogenannten Thermo“dynamik“ beruht auf dem thermodynamischen Gleichgewicht.⁷¹ Im Licht dieser Situation mag man fragen, was denn der Inhalt einer Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik sein sollte. Auf diese Frage gibt es mehrere Antworten:

- Es kann nahe des Gleichgewichts ein *lokales* Gleichgewicht geben. Damit ist gemeint, dass allen Flüssen, die von Gradienten in Parametern verursacht sind, thermischen Bewegungen überlagert sind und dass auf lokaler Ebene die Netto-Flüsse klein gegen die thermischen Bewegungen sind. Dieses lokale Gleichgewicht führt zu diffusivem Transport (Transport über *Irrflüge*). In diesem („linearen“) Bereich sind stets die „Flüsse“ proportional zu korrespondierenden „Kräften“.
- Man kann fordern, dass das Gleichgewicht schwach gestört ist und dass das System über *Relaxationen* zum Gleichgewicht zurückfindet. Relaxationen sind in diesem Kontext eng verwandt mit Irrflügen. Die betreffenden Variablen fluktuieren und der Fluktuation ist eine langsame Drift in Richtung des Gleichgewichts überlagert (Abb. 1.21). Diese Situation führt uns zu *Theorie der linearen Antwort*.
- Eine dritte Antwort betrifft Situationen mit stärker gestörtem Gleichgewicht. In diesen Situationen (außerhalb des linearen Bereichs) kommt es oft zu der sogenannten *dissipativen Strukturbildung*. Das bekannteste Beispiel ist Thermokonvektion nach Rayleigh und Bénard. Wichtige dissipative Strukturbildungsprozesse dieser Art findet man auch bei der Embryogenese (bei der Bildung eines strukturierten Embryos aus einem runden Ei). Es gibt aber eine Vielfalt von Strukturbildungsmechanismen, die sich nicht einfach in die Thermodynamik einordnen lassen. Rissbildung in trockener Erde ist ein Beispiel. Diese Beobachtung bestätigt die Eingangsbemerkung, dass das thermodynamische Gleichgewicht die zentrale Rolle in der Thermodynamik spielt. Sobald das Gleichgewicht (global *und* lokal) verloren geht, tut man sich schwer, andere universelle Prinzipien zu formulieren. Man kommt dann nicht umhin, die konkrete Dynamik der Prozesse für jeden Prozess separat zu betrachten. So geschieht es z.B. in der Hydrodynamik oder der Bruchmechanik. Hier gibt es Strukturbildungsprozesse (Turbulenz, Riss-Muster), die von großer praktischer Bedeutung sind, die aber nicht thermodynamisch beschrieben werden.



3.2 Lokales Gleichgewicht, verallgemeinerte Kräfte und Flüsse

Mit lokalem Gleichgewicht ist – etwas verkürzt – gemeint, dass es zwar Gradienten in Temperatur, Konzentration, elektrischem Potential usw. gibt, dass aber die von diesen Gradienten erzeugten Flüsse auf

⁷¹ Es wurde vorgeschlagen, statt *Thermodynamik* das Wort *Thermostatik* zu verwenden. Die Thermodynamik beschreibt – erstens – stationäre Situationen und sie sagt – zweitens – voraus, welche dynamischen Prozesse *nicht* spontan ablaufen, nämlich alle Prozesse mit $\Delta G > 0$. Ob die spontanen Prozesse auch wirklich ablaufen oder ob sie unbeobachtbar langsam ablaufen, wird von der Kinetik beantwortet.

einer Driftbewegung beruhen, die der Brown'schen Bewegung überlagert ist. Wenn es ein lokales Gleichgewicht gibt, besteht immer eine Korrespondenz zwischen sogenannten „Kräften“ und den korrespondierende „Flüssen“. Tabelle 3.1 nennt solche Paare.

	Kraft	Strom	Phänomenologischer Koeffizient	Kommentar
Wärmeleitung	$\Delta(1/T)$	\dot{Q}	Wärmeleitfähigkeit κ	\dot{Q} : Wärmestrom
Diffusion	$\Delta\mu_K/T$	J_K	Diffusivität D	K : Index für die Komponente (die Spezies)
Chemische Reaktionen	$\Delta_r G/T$	$\dot{\xi}$		ξ : Reaktionslaufzahl
Elektrizität	U/T	I	Leitfähigkeit κ	U : Spannung, I : Strom
Tabelle 3.1 Paare von Kräften und Strömen Die Variablen sind so gewählt, dass das Produkt aus Kraft und Fluss eine Zunahme der Entropie ergibt.				

Wenn Kräfte und Flüsse proportional zueinander sind, kommt man schnell zu relativ einfachen partiellen Differentialgleichungen, die das makroskopische Geschehen beschreiben.

Es sei am Rande noch ein weiteres wichtiges Resultat der linearen Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik erwähnt. Bisweilen gibt es gekoppelte Kräfte und Flüsse. Beispielsweise kann ein Temperatur-Gradient einen Materialfluss erzeugen. Dieser Prozess führt den Namen Thermophorese.⁷² Der betreffende Koeffizient ist der Soret-Koeffizient. Wenn eine solche Kopplung vorliegt, besteht sie stets auch in der anderen Richtung und zwar in der gleichen Größe. Für das hier gewählte Beispiel erzeugt dann ein Konzentrationsgradient auch einen Wärmefluss und dieser Wärmefluss errechnet sich aus demselben „Soret-Koeffizienten“, der auch die Thermophorese beschreibt. Die allgemeine Formulierung dieses Sachverhalts führt den Namen „Onsager-Relationen“.

3.3 Dissipative Strukturbildung

Etwas außerhalb vom linearen Bereich kommt es zur Strukturbildung. Der bekannteste Mechanismus der dissipativen Strukturbildung ist die thermische Konvektion nach Rayleigh und Bénard (Abb. 3.2). Sei gegeben eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten, von denen die untere heißer ist als die obere. Bei kleinen Temperatur-Unterschieden kommt es lediglich zur Wärmeleitung, ohne dass das Material fließen würde. Oberhalb einer bestimmten Temperatur-Differenz kommt es zu einer Instabilität. Wenn durch eine Fluktuation ein bestimmtes Volumen-Element um eine kleine Strecke nach oben bewegt wird, befindet es sich in einer kälteren Umgebung. Zunächst wird es sich dann abkühlen. Gleichzeitig ist aber seine Dichte geringer als die Dichte der Umgebung, was eine Auftriebskraft zur Folge hat. Das Volumenelement steigt weiter nach oben und der Auftrieb wird noch stärker. Wegen der Volumenerhaltung muss an anderen Stellen eine Strömung in umgekehrter Richtung erfolgen, die gemäß dem gleichen Mechanismus selbst-verstärkend ist.

Die genaue Form der Konvektionsströmung ist bei homogener Temperatur der unteren Platte zufallsbestimmt. Die Strukturbildung beinhaltet dann einen spontanen Symmetrie-Bruch. Die Größe der Konvek-

⁷² Der Effekt ist nicht nur von akademischem Interesse. Er beschreibt eine Temperatur-getriebene Trennung von verschiedenen chemischen Spezies und hat wahrscheinlich eine Rolle in der frühen Evolution (der präbiotischen Chemie) gespielt. Thermophorese kann auch für die Stofftrennung benutzt werden (in einer Variante der „field-flow-fractionation“).

onsrollen hängt von der Temperatur-Differenz ab. Je größer diese Differenz, desto kleinräumiger die Konvektionsrollen. Im Grenzfall schneller Konvektion zerfällt das Muster von Rollen und die Bewegung wird chaotisch.

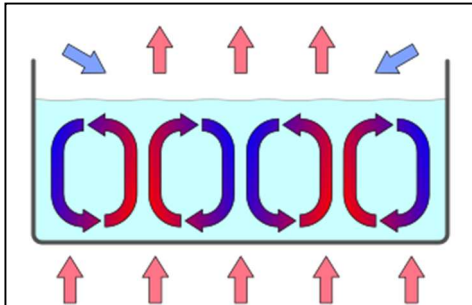


Abb. 3.2

Bei der Rayleigh-Bénard-Konvektion steigen heißere Bereiche mit geringer Dichte auf. Die kälteren Bereiche sinken ab. Es bilden sich Konvektionsrollen.

https://en.wikipedia.org/wiki/Rayleigh-Bénard_convection

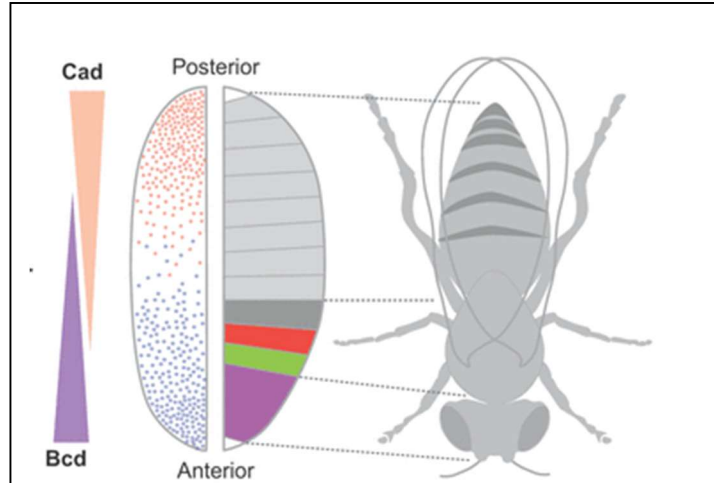


Abb. 3.3

Die Strukturierung in der Embryogenese wird von *Morphogenen* gesteuert (hier Cad und Bcd). Diese reichern sich im Rahmen eines Reaktions-Diffusions-Mechanismus mit positiver Rückkopplung spontan an entgegengesetzten Enden des Embryos an. Sollte die Reaktion stoppen, wird die Diffusion diesen Konzentrations-Unterschied schnell zunichtemacht.

<https://dev.biologists.org/content/142/23/3996>

Abb. 3.3 behandelt einen anderen wichtigen Strukturbildungsmechanismus, der während der Embryogenese auftritt. Er wird durch Reaktions-Diffusions-Gleichungen beschrieben, wobei einige der Reaktionen selbstverstärkend sind und weiterhin Inhibitoren vorliegen. In diesem Szenario wird an einer bestimmten Stelle im Ei (der Ort ist zufallsbestimmt) eine bestimmte Substanz (ein „Morphogen“) in einer höheren Konzentration erzeugt als im Rest des Eis. An anderen Stellen wird der Inhibitor für diese Reaktion verstärkt erzeugt. Weil die Reaktion autokatalytisch ist, steigt die Konzentration des Morphogens an der Stelle mit erhöhter Konzentration weiter an und es bildet sich ein stationärer Konzentrationsgradient aus. Der sich bildende Organismus benutzt diese Konzentrationsverteilung als „Landkarte“. Kopf, Arme und Beine werden an den Stellen gebildet, an denen die Konzentration des Morphogens bestimmte Werte hat.

Die Bildung von Strukturen abseits des Gleichgewichts ist paradigmatisch für das Entstehen des Lebens. Schrödinger formulierte das 1944 so: "It is by avoiding the rapid decay into the inert state of 'equilibrium' that an organism appears so enigmatic. What an organism feeds upon is negative entropy."⁷³ Allerdings sind nicht alle Strukturen das Ergebnis von dissipativer Struktur-Bildung im oben genannten Sinne. Auch die "Selbstorganisation", also die spontane Bildung von geordneten Aggregaten, die im thermodynamischen Gleichgewicht stabil sind, spielt eine Rolle.

⁷³ Schrödinger, E., *What is Life*. Cambridge University Press: 1944.

Präziser wäre: „Life feeds on free energy“. Auch Schrödinger hat sich in dieser Hinsicht später korrigiert.

3.4 Zeitpfeile

Die mikroskopischen dynamischen Gleichungen der klassischen Mechanik, der Elektrodynamik, der Quantenmechanik und der Gravitation (der Allgemeinen Relativitäts-Theorie) sind alle Zeit-Umkehr-invariant.⁷⁴ Ein „Zeitpfeil“ ist ein Mechanismus, der einen Unterschied zwischen Vergangenheit und Zukunft hervorruft. Viele (aber nicht alle) der unten berichteten Zeitpfeile begründen sich in einem speziellen Anfangszustand des Universums (statt den dynamischen Gesetzen). Es folgt eine Liste:

- Der Strahlungszeitpfeil, eng verwandt mit dem Kausalitäts-Zeitpfeil
Es stürzen nie konzentrische elektromagnetische Wellen auf eine Antenne ein und verschwinden dort, obwohl diese Lösung mit den Gleichungen der Elektrodynamik genauso verträglich sind wie die Ausbreitung von Radiowellen. „Quellen“ für elektromagnetisch Wellen und andere kausal bedingte Vorgänge liegen stets in der Vergangenheit.
Dieser Zeitpfeil wird oft als Konsequenz eines speziellen Anfangszustands aufgefasst. Die konzentrisch einfallenden Wellen sind dem Universum am Anfang nicht mitgegeben worden.
- Der quantenmechanische Zeitpfeil
Bei „Messungen“ kommt es zur Dekohärenz. (Das Auftreten von Dekohärenz *definiert* die Messung.) Dekohärenz meint (etwas verkürzt), dass Phasenbeziehungen ihre praktische Bedeutung verlieren. Dekohärenz macht aus der Quantenmechanik die klassische Mechanik. Dem klassischen Beobachter erscheinen die Messergebnisse als zufällig.
- Der thermodynamische Zeitpfeil: Die Entropie nimmt zu.
Der quantenmechanische und der thermodynamische Zeitpfeil haben einen Zusammenhang mit einem „Relevanz-Konzept“. Der Beobachter entscheidet sich, einen Teil der Wirklichkeit (z.B. Quantenkorrelationen oder bestimmte mikroskopische Gegebenheiten) für irrelevant zu halten und formuliert seine Beobachtungen für den Rest der Wirklichkeit (im Fall der Thermodynamik: für die „makroskopischen“ Variablen).
- Der kosmologische Zeitpfeil
Der kosmologische Zeitpfeil meint auch (aber nicht nur) die Ausdehnung des Universums und insbesondere den dunklen Nachthimmel.⁷⁵ Der dunkle Nachthimmel fungiert für die Biosphäre als das Kälte-Reservoir, welches in Zusammenspiel mit der Sonne (dem Wärme-Reservoir) die lokale Strukturbildung auf der Erde ermöglicht. Die Aktivität in der Biosphäre darf man an als einen Prozess ähnlich dem Carnot-Prozess verstehen, während dessen aus Wärmeunterschieden Arbeit (hier: große Moleküle mit geringer Entropie⁷⁶) erzeugt wird. Der dunkle Nachthimmel ist wahrscheinlich *nicht* der Masterzeitpfeil, welcher die anderen Zeitpfeile begründen würde. Sollte sich das Universum eines Tages kontrahieren, so wird dies vermutlich nicht einfach die Rolle von Vergangenheit und Zukunft tauschen. Der „kosmologische“ Zeitpfeil schließt einen Zoo von anderen kosmologischen Sachverhalten (genauer: kosmologischen Fragestellungen) mit ein, deren Diskussion im Fluss ist. Das schließt die „Quantenkosmologie“ mit ein.

⁷⁴ Es gibt mit der „CP-Verletzung“ (siehe Wikipedia) auch in der mikroskopischen Physik einen – eher randständigen – Sachverhalt, der nicht Zeit-Umkehr-invariant ist. Gemäß herrschender Meinung sind die übrigen „Zeitpfeile“ nicht in der CP-Verletzung begründet. Die CP-Verletzung zählt normalerweise nicht als Zeitpfeil (obwohl sie rein formal ein solcher ist).

⁷⁵ Der „dunkle Nachthimmel“ ist der Mikrowellenhintergrund. Wenn wir an den Himmel schauen, schauen wir in die Vergangenheit. Irgendwann treffen wir auf den Zeitpunkt, zu dem das Gas, aus dem das Universum zu diesem Zeitpunkt bestand, ionisiert war. Es war ein Plasma (nicht transparent) und leuchtete mit einer Strahlungstemperatur von etwa 3000 K. Weil dieses Plasma sich aber schnell von uns entfernt, ist die Strahlung um einen Faktor 1000 rotverschoben. Die Strahlungstemperatur ist nicht 3000 K, sondern 3 K (genauer: 2.725 K).

⁷⁶ Die Biosynthese ist kein Carnot-Prozess im engeren Sinn. Wenn aus vielen kleinen Molekülen wenige große Moleküle werden, sinkt lokal die Entropie. Gleichzeitig werden aus wenigen optischen Photonen (die von der Sonne zu uns kommen) viele thermische Photonen (abgestrahlt in den kalten Himmel). Die Photonen lassen die Gesamt-Entropie steigen.

– Der psychologische Zeitpfeil

Der subjektiv empfundene Unterschied zwischen Vergangenheit und Zukunft wurde nicht hinterfragt, bevor man die Zeit-Umkehr-invarianten mikroskopischen Gesetze kannte. Aus heutiger Sicht ist der psychologische Zeitpfeil verwandt mit dem Kausalitäts-Zeitpfeil, wobei es da ein Meinungsspektrum gibt. Das letztere hängt mit der Frage zusammenhängt, was genau „Bewusstsein“ sei.

– Die Evolution

Das spontane Entstehen von lokaler Negentropie und Komplexität mag auf den ersten Blick als ein Geschehen im Widerspruch zum thermodynamischen Zeitpfeil erscheinen. Zunächst handelt es sich, weil es ein lokales Geschehen ist, nicht um einen Widerspruch. Weiterhin gibt es Bedingungen, die solche Vorgänge in systematischer Weise nach sich ziehen. Solche Bedingungen bestehen auf der Erde. Es trägt die „dissipative Strukturbildung“ bei.

Das Wechselspiel zwischen den Zeitpfeilen und ihren Ursachen sind eine durchaus diffizile Sache. Die „Physik der Zeitrichtung“ ist ein weites Feld.⁷⁷

⁷⁷ Zeh, H. D.: *The physical basis of the direction of time*. Springer: 1989.

3.5 Relaxationen am Beispiel der Dielektrischen Spektroskopie

3.5.1 Relaxation von Vorzugs-Orientierungen

Es wurde am Ende von Abschnitt 1.8 behauptet, dass nahe am Gleichgewicht die Entwicklung der Konzentrationsverhältnisse hin zum Gleichgewicht gemäß $\exp(-t/\tau)$ erfolgt. Diese Kinetik wurde als eine „Relaxation“ bezeichnet. Im Umfeld von Glg. 2.4.27 ist ein zweites solches Beispiel aufgetreten. In diesem Fall war der Anfangszustand eine wellenförmige Konzentrationsverteilung, welche über Diffusion exponentiell zerfällt. Die Zeitkonstante τ ist gegeben als $(Dq^2)^{-1}$. In Abb. 1.21 wurde für diese Relaxationen ein ganz allgemeingültiger Grund genannt. Die Relaxationen sind in einem Irrflug begründet. Wir kommen nun zu einem dritten Beispiel für eine Relaxation, nämlich der Orientierungsrelaxation. Experimentell vermessen werden kann diese Relaxationen mit der Dielektrischen Spektroskopie.

Betrachte einen Dipol μ als einen Vektor konstanter Länge aber regellos wechselnder Orientierung.⁷⁸ Der Endpunkt dieses Vektors wird einen Irrflug auf der Oberfläche einer Einheitskugel vollführen (Abb. 3.5). Es gibt eine „Rotations-Diffusionskonstante“ D_{rot} , die aber im Unterschied zur Translations-Diffusionskonstante die Einheit 1/s hat (statt m^2/s). Man könnte ihr auch die Einheit rad^2/s geben, denn es ändert sich bei der Rotationsdiffusion ein Winkel. „rad“ ist dimensionslos und man wählt deshalb die Einheit 1/s.

Wähle nun willkürlich eine z -Achse und definiere θ als den Winkel zwischen dem Dipol und dieser z -Achse. Für isotrope Orientierungsverteilungen gilt $\langle \cos \theta \rangle_{ens} = 0$. Das Subskript „ens“ steht für das Ensemble-Mittel (auch: „Schar-Mittel“, zu unterscheiden von einem Zeit-Mittel). Im Gleichgewicht wird die Orientierung isotrop verteilt sein, denn dann ist die Entropie maximal. Schalte nun ein elektrisches Feld parallel zur z -Achse ein. In diesem Feld werden mehr Dipole zum negativen Pol zeigen als zum positiven Pol, weil diese Orientierung die Energie senkt. Dann wird gelten $\langle \cos \theta \rangle_{ens} \neq 0$. Es wird sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen. In diesem Gleichgewicht wird die Freie Energie $A = U - TS$ minimal sein.

Nun schalte zum Zeitpunkt $t = 0$ dieses externe Feld ab. Es wird dann die Größe $\langle \cos \theta \rangle_{ens}$ exponentiell zu Null zerfallen:

$$\langle \cos \theta \rangle_{ens}(t) = \langle \cos \theta \rangle_{ens,0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Die Zeitkonstante τ ist gegeben als D_{rot}^{-1} . Für kolloidale Kugeln mit einem wohldefinierten Radius r , welcher größer ist als der Durchmesser der umgebenden Moleküle, gilt (ohne Beweis)

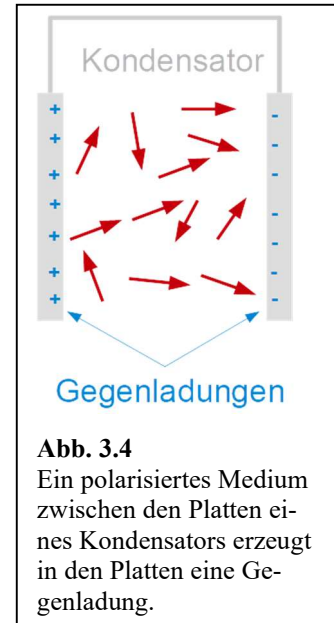


Abb. 3.4
Ein polarisiertes Medium zwischen den Platten eines Kondensators erzeugt in den Platten eine Gegenladung.

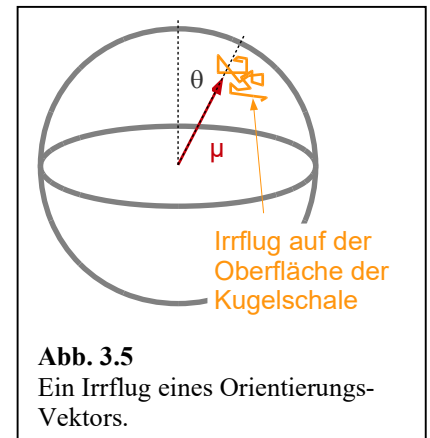


Abb. 3.5
Ein Irrflug eines Orientierungsvektors.

Glg. 3.5.1

⁷⁸ Gemäß Konvention zeigt der Pfeil eines Dipols zur positiven Ladung.

$$D_{rot} = \frac{k_B T}{8\pi\eta r^3}$$

Diese Formel ist das Analogon zur Stokes-Einstein-Diffusivität (Glg. 2.4.20).

Kasten 3.1

Die dielektrische Funktion unter Einschluss der Atom-Polarisation und der elektronischen Polarisation.

Das Konzept der dielektrischen Suszeptibilität findet auch bei sehr hohen Frequenzen Anwendung (bis zu $\omega > 10^{15}$ Hz, Abb. 3.6). Dann befindet man sich im Bereich der Optik. Man misst ϵ nicht mehr mit einem Kondensator, sondern man nutzt den Zusammenhang zwischen ϵ und dem Brechungsindex n . Es gilt $\epsilon = n^2$. Der Brechungsindex ist hier eine komplexe Größe, die auch die Absorption erfasst. Im optischen Spektralbereich hat man es mit der *Atom-Polarisation* (Infrarot) und der *elektronischen Polarisation* (UV-vis) zu tun. In diesem Frequenzbereich beobachtet man Resonanzen (statt Relaxationen), weil bei so hohen Frequenzen die Massenträgheit der Atome und der Elektronen eine Rolle spielt. Die Resonanzfrequenzen sind Eigenschaften der Moleküle. Sie sind nicht Temperatur-abhängig.

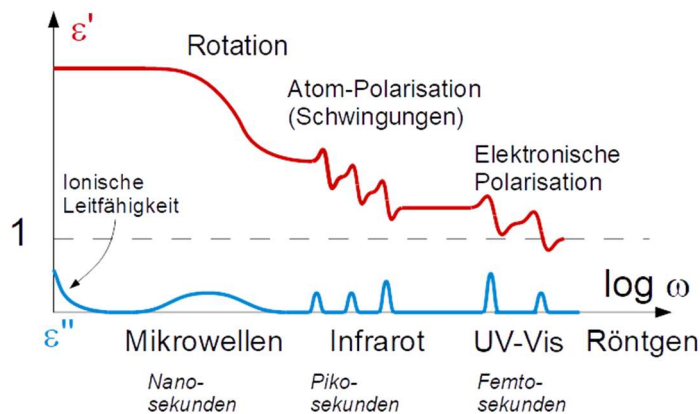


Abb. 3.6

Ein Überblick über die Feld-induzierte Polarisation als Funktion der Frequenz.

Die Frequenzskala überstreicht in diesem Diagramm viele Dekaden. Die Breite der Resonanzen ist nicht maßstäblich gezeichnet. Eine Absorptionslinie im Infraroten wäre auf dieser Skala ein vertikaler Strich (in der Darstellung von ϵ'' gegen ω).

Die Abbildung rechts illustriert den Unterschied zwischen einer Resonanz und einer Relaxation.

3.5.2 Polarisation und Dielektrizitätskonstante

Wie könnte man $\langle \cos \theta \rangle_{ens}$ messen? Dies ist relativ einfach mit einem Kondensator möglich. Ausgerichtete Dipole erzeugen eine „Polarisation“ definiert als

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum \vec{\mu} = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle = \frac{N}{V} |\vec{\mu}| \langle \cos \theta \rangle_{ens}$$

N ist die Anzahl der Partikel, V ist das Volumen, N/V ist die Anzahldichte. Nachdem der Dipol die Einheit Cm hat, hat die Polarisation die Einheit C/m². In Abwesenheit eines elektrischen Feldes ist die Polarisation null. In Gegenwart eines Feldes \vec{E} schreibt man

Glg. 3.5.4

$$\vec{P} = \chi_{or} \epsilon_0 \vec{E}$$

Die Vakuumpermeabilität ϵ_0 sorgt an dieser Stelle dafür, dass die Einheiten auf den beiden Seiten der Gleichung übereinstimmen. χ_{or} (eine dimensionslose Zahl) ist die *Suszeptibilität* der Orientierungspolarisation.⁷⁹ Sie ist über Glg. 3.5.4 definiert.⁸⁰

Wenn das Medium sich zwischen den beiden Platten eines Kondensators befindet, erzeugen die Dipole in den Platten eine Gegenladung Q von der Größe

Glg. 3.5.5

$$Q = \sigma A = PA\sigma$$

σ ist die Flächenladungsdichte, A ist die Fläche. σ entspricht gerade der Polarisation. Überzeugen Sie sich, dass die Einheiten korrekt sind. Die Ladung kompensiert die Polarisation. Wenn also die Größe $\langle \cos \theta \rangle_{ens}$ gemäß einem Exponentialgesetz zerfällt, tut dies auch die Ladung auf der Elektrode (vorausgesetzt, das Molekül trägt einen elektrischen Dipol, vorausgesetzt $|\vec{\mu}| > 0$).

Die Platten des Kondensators können nun gleichzeitig dazu dienen, ein elektrisches Feld anzulegen und so eine Polarisation zu erzeugen. Wir holen etwas aus. In Abwesenheit des Mediums ist die Ladung auf den Platten (sei sie Q_0 genannt) gegeben als

Glg. 3.5.6

$$Q_0 = C_0 U = \frac{\epsilon_0 A}{d} U$$

$C_0 = \epsilon_0 A/d$ ist die Kapazität des leeren Kondensators. d ist der Abstand zwischen den Platten. Nach Befüllen des Kondensators mit dem Medium ist die Gesamtladung gegeben als

Glg. 3.5.7

$$Q = Q_0 + A\sigma = \frac{\epsilon_0 A}{d} U + A\chi\epsilon_0 E = \frac{\epsilon_0 A}{d} U + A\chi\epsilon_0 \frac{U}{d} = (1 + \chi_{or}) \frac{\epsilon_0 A}{d} U$$

Achtung: Wir ignorieren hier der Einfachheit halber die Atom-Polarisation und die Elektronen-Polarisation. Das ist nicht strikt realistisch.

Man fasst die beiden Terme rechts in Glg. 3.5.7 zusammen und schreibt

Glg. 3.5.8

$$Q = (1 + \chi_{or}) \frac{\epsilon_0 A}{d} U = \epsilon \frac{\epsilon_0 A}{d} U$$

⁷⁹ Es gibt neben der Orientierungspolarisation auch eine „Atom-Polarisation“ und eine „Elektronen-Polarisation“. Diese werden durch Bewegungen von Atomen und Elektronen relativ zum Molekül-Schwerpunkt hervorgerufen, nicht durch eine Rotation des ganzen Moleküls. Genau genommen ist $\chi_{tot} = \chi_{or} + \chi_{atom} + \chi_{elek}$. Eine analoge Formel gilt für ϵ . Siehe dazu Kasten 3.1. Wir lassen χ_{atom} und χ_{elek} im Folgenden weg.

⁸⁰ Für nicht allzu große elektrische Felder ist die Polarisation proportional zum Feld. In diesem Bereich gilt Glg. 3.5.4. Bei sehr hohen Feldern kommt es zu Sättigung.

$\epsilon = 1 + \chi_{or}$ ist die Dielektrizitätskonstante. Für Wasser ist der Zahlenwert $\epsilon = 78$. Dies ist im Vergleich zu anderen Medien ein recht hoher Wert. Wasser hat eine hohe Dipoldichte. Das Dipolmoment des Wassers per se ist mit $\mu = 1.85$ Debye⁸¹ nicht besonders hoch. Wasser ist aber ein kleines Molekül. Deshalb ist die Dipoldichte groß.

Wie groß ist denn konkret die induzierte Polarisation? Dazu müssen wir einen kleinen Exkurs machen. Wenn das Medium ein Gas ohne Wechselwirkung zwischen den Dipolen ist, gilt

Glg. 3.5.9

$$\vec{P} = \chi_{or} \epsilon_0 \vec{E} = \frac{N}{V} \alpha_{or} \vec{E} = \frac{\rho}{M} N_A \alpha_{or} \vec{E}$$

N/V ist die Anzahldichte, α_{or} ist die Orientierungs-Polarisierbarkeit des betreffenden Moleküls (eine molekulare Größe). Im zweiten Schritt wurde von der Anzahldichte N/V umgerechnet auf die Massendichte ρ . M ist das Molekulargewicht.

Glg. 3.5.9 verknüpft eine makroskopische Größe (χ_{or}) mit einer molekularen Größe (α_{or}). Dieser Zusammenhang ist aber in Flüssigkeiten und Festkörpern (in „kondensierter Materie“) leider komplizierter. Es gilt (approximativ) die Clausius-Mosotti-Gleichung:

Glg. 3.5.10

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \approx \frac{N}{V} \frac{\alpha_{or}}{3\epsilon_0} = \frac{\rho}{M} N_A \frac{\alpha_{or}}{3\epsilon_0}$$

In Gasen ist $\chi_{or} \ll 1$ und $\epsilon \approx 1$. Es folgt $\epsilon + 2 \approx 3$ und der Nenner auf der linken Seite kürzt sich gegen die 3 auf der rechten Seite. Glg.

3.5.10 reduziert sich dann auf Glg. 3.5.9. Wenn aber ϵ viel größer ist

als 1 (wie das z.B. in Wasser der Fall ist), darf man nicht in dieser Weise nähern. Die Korrektur entsteht, weil sich der Test-Dipol im *lokalen* elektrischen Feld ausrichtet. Das lokale elektrische Feld ist eine Überlagerung des externen Feldes mit den Feldern, welche von den ebenfalls orientierten-Nachdipolen ausgehen. Man spricht von „Effekten des lokalen Feldes“ (Abb. 3.7). Wird das sekundäre Feld das lokale Feld eher stärken oder eher schwächen? Diese Frage ist nicht schnell beantwortet. Im Rahmen der Annahmen, die der Clausius-Mosotti-Relation zugrunde liegen, wird das lokale Feld durch die Nachbardipole verstärkt.

Die makroskopische Suszeptibilität χ_{or} hängt also (in einer leider nicht immer trivialen Weise) mit der molekularen Orientierungs-Polarisierbarkeit α_{or} zusammen. Für diese geben wir (ohne Beweis) die Debye-Relation an:

Glg. 3.5.11

$$\alpha_{or} = \frac{|\bar{\mu}|^2}{3k_B T}$$

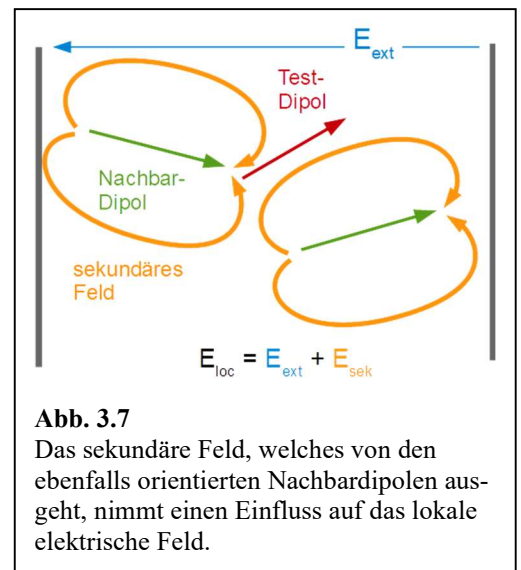


Abb. 3.7

Das sekundäre Feld, welches von den ebenfalls orientierten Nachbardiipolen ausgeht, nimmt einen Einfluss auf das lokale elektrische Feld.

⁸¹ 1 Debye = 1 D entspricht $3.34 \cdot 10^{-30}$ Cm.

Die Debye-Relation ergibt sich aus dem Wechselspiel zwischen Energie und Entropie. Eine Ausrichtung der Dipole senkt die Energie, sie senkt aber auch die Entropie. Bei einer Polarisierung gemäß Glg. 3.5.11 wird die Freie Energie im elektrischen Feld ($A = U - TS$) minimal.

Nun betrachte ein Experiment, in dem zum Zeitpunkt $t = 0$ ein elektrisches Feld abgeschaltet wird. Gemäß den allgemeinen Argumenten aus Abb. 1.21 zerfällt dann $\langle \cos \theta \rangle_{ens}$ exponentiell. Es sinkt dann auch die Ladung auf den Kondensatorplatten exponentiell:

$$Q(t) = Q_{ini} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

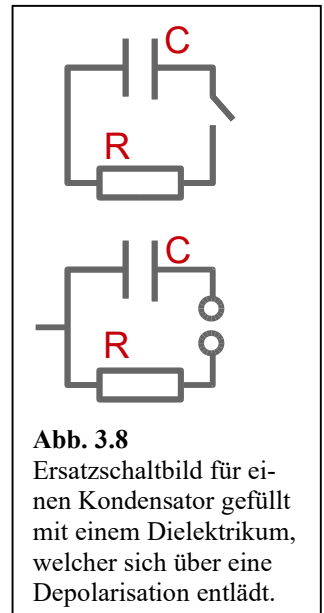
Glg. 3.5.12

Man kann die Zeitkonstante der Reorientierung $\tau = D_{rot}^{-1}$ also aus der Ladung auf dem Kondensator (oder auch aus dem Strom $I = dQ/dt$) ablesen.

Glg. 3.5.12 kann man auch anhand des in Abb. 3.6 oben gezeigten *Ersatzschaltbildes* verstehen.⁸² Achtung: Der Widerstand könnte grundsätzlich ein externer Widerstand sein, er ist es hier aber nicht. Der Strom durch diesen Widerstand entsteht einzig und allein durch das Absinken der Polarisierung. Man spricht auch von einem „Polarisationsstrom“. Sei der Kondensator zum Zeitpunkt $t < 0$ aufgeladen mit der Ladung Q . Sei die Spannung U gegeben als $U = Q/C$. Es werde der Schalter geschlossen zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Ladung auf dem Kondensator unterliegt der folgenden gewöhnlichen Differentialgleichung:

$$U = RI = -R \frac{dQ}{dt} = -RC \frac{dU}{dt}$$

Glg. 3.5.13



Wir stellen um:

$$\dot{U} = -\frac{1}{RC}U$$

Glg. 3.5.14

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$U(t) = U_{ini} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = U_{ini} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right)$$

Glg. 3.5.15

Die Probe zeigt, dass die Zeitkonstante τ gegeben ist als $\tau = RC$. Man spricht auch von der „RC-Zeit“.

Man könne die Zeitkonstante τ so wie in Abb. 3.6 oben skizziert messen (Schalter schließen und den Strom als Funktion der Zeit messen). Meist bestimmt man τ aber aus einer Messung der Frequenz-Abhängigkeit der Kapazität des Kondensators (und damit der Messung einer Frequenz-abhängigen Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\omega)$). Dieses Vorgehen hat messtechnische Vorteile. Betrachte dazu das Ersatzschaltbild in Abb. 3.6 unten. Nochmals: Der Widerstand ist aus physikalischer Sicht ein Teil des Kondensators. Er erfasst die

⁸² Ein Ersatzschaltbild bildet eine bestimmte physikalische Situation mit einer Anordnung von *diskreten* Elementen ab. Im Englischen spricht man von einem „lumped element circuit“.

Entladung durch Depolarisation. Für die Gesamt-Impedanz zwischen den beiden Enden dieses Schaltkreises gilt die Formel

Glg. 3.5.16

$$Z_{tot}(\omega) = \frac{1}{i\omega C} + R$$

Die beiden Terme auf der rechten Seite sind die Teil-Impedanzen des Kondensators und des Widerstands. Wir benutzen $\tau = RC$ und formen um:

Glg. 3.5.17

$$Z_{tot}(\omega) = \frac{1 + \frac{R}{i\omega C}}{i\omega C} = \frac{1 + i\omega\tau}{i\omega C}$$

Für sehr kleine Frequenzen ergibt sich die bekannte Impedanz des Kondensators mit fester Kapazität. Das Hochfrequenzverhalten parametrisiert man mit einer Frequenz-abhängigen komplexen Dielektrizitätskonstante $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$.⁸³

Glg. 3.5.18

$$Z_{tot}(\omega) = \frac{1}{i\omega\tilde{\epsilon}(\omega)C_0} = \frac{1}{i\omega(\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega))\frac{\epsilon_0 A}{d}}$$

Für $\tilde{\epsilon}(\omega)$ ergibt sich

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \tilde{\epsilon}_{\omega=0} \frac{1}{1 + i\omega\tau}$$

Um Realteil und Imaginärteil zu trennen, erweitern wir mit $1 - i\omega\tau$:

Glg. 3.5.19

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon}(\omega) &= \epsilon_{\omega=0} \frac{(1 - i\omega\tau)}{(1 + i\omega\tau)(1 - i\omega\tau)} \\ &= \frac{\epsilon_{\omega=0}}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\epsilon_{\omega=0}i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned}$$

Der Verlauf dieser beiden Funktion (Real- und Imaginärteil) ist in Abb. 3.9 gezeigt. Der log-log-Plot oben zeigt, dass ϵ' und ϵ'' bei kleinen Frequenzen wie ω^0 und ω^1 skalieren. Bei großen Frequenzen sind die Exponenten -1 und -2 . Der log-lin-Plot unten zeigt das charakteristische breite Maximum in ϵ'' bei der inversen Relaxationszeit. Oft wird von experimentell bestimmten Spektren dieser Art nur $\epsilon''(\omega)$ gezeigt. Man diskutiert und interpretiert die Lage und die Höhe des Maximums (oder der Maxima).

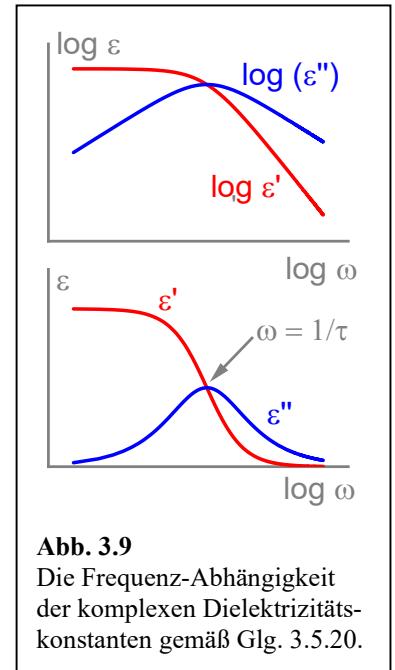


Abb. 3.9
Die Frequenz-Abhängigkeit der komplexen Dielektrizitätskonstanten gemäß Glg. 3.5.20.

Glg. 3.5.20

⁸³ Der Imaginärteil hat hier ein negatives Vorzeichen erhalten, damit ϵ'' später positiv ist, siehe Glg. 3.5.20

Abb. 3.10 zeigt dielektrische Spektren, welche an dem Polymer Polyethylenterephthalat (PET, das Material für Trinkflaschen) erhalten wurden. Die verschiedenen Kurven entsprechen verschiedenen Temperaturen. PET enthält elektrische Dipole, deren Rotation man gut studieren kann. Zunächst kann man für die Re-

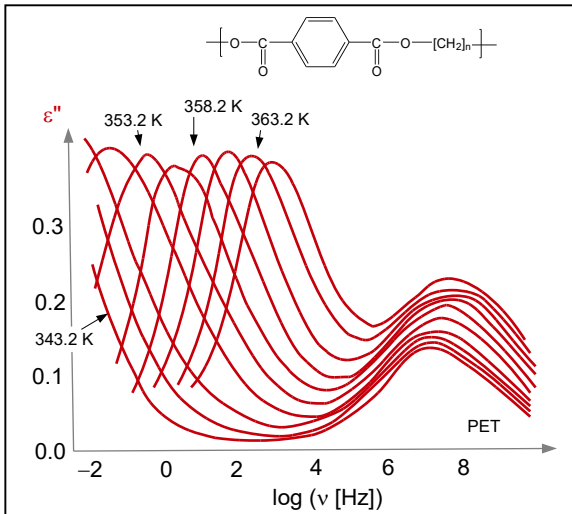


Abb. 3.10

Dielektrische Spektren mit zwei separaten Relaxation. Die niederfrequente Relaxation (die „ α -Relaxation“) ist in ihrer Rate stark Temperatur-abhängig. Sie wird am Glaspunkt unendlich langsam. Die niederfrequente Relaxation wird hoch-kooperativen Prozessen zugeordnet. Diese treiben den Glasübergang. Die höherfrequente Relaxation (die „ β -Relaxation“) ist einer eher lokalen Bewegung zugeordnet. Sie stirbt am Glaspunkt nicht aus.

Adaptiert aus
Schönhals, A.; Kremer, F. (Edts.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer: 2003.

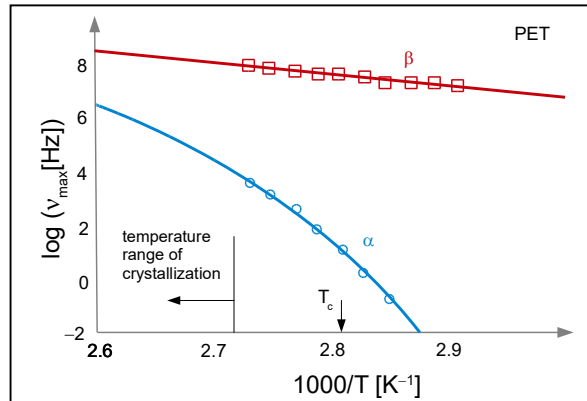


Abb. 3.11

Die Raten zu den Relaxationen aus Abb. 3.10 aufgetragen gegen die inverse Temperatur (ein „Aktivierungs-Diagramm“). Der β -Prozess folgt einem Arrhenius-Gesetz. Für den α -Prozess steigt die apparente Aktivierungsenergie mit sinkender Temperatur.

Adaptiert aus
Schönhals, A.; Kremer, F. (Edts.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer: 2003.

laxationsrate der Dipole in PET nicht Glg. 3.5.2 zur Anwendung bringen. Die Dipole sind keine Kugeln, die frei rotieren könnten. Trotzdem können sie mit einem elektrischen Feld aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt werden. Wenn das Feld abgeschaltet wird, relaxieren sie zurück zum Gleichgewicht. Die Zeitkonstante ist aus theoretischer Sicht aber nicht einfach vorherzusagen. Die Relaxationsraten (die inversen Zeiten) sinken mit sinkender Temperatur (will sagen, die Kurven verschieben sich nach links). So erwartet man es für thermisch aktivierte Prozesse (siehe auch Fußnote 43).

Abb. 3.10 zeigt zwei Relaxationen. Nun könnte man geneigt sein zu sagen: „Nun, es gibt ja in diesem Polymer auch zwei verschiedene Dipole. Diese beiden Dipole relaxieren unterschiedlich schnell.“. Das wäre aber ein Missverständnis. In kondensierter Materie verläuft die Reorientierung meistens kooperativ. Die beiden Dipole reorientieren gemeinsam. Dass man trotzdem zwei separate Relaxationen beobachtet (manchmal auch drei, selten mehr), ist nicht trivial. Es handelt sich um einen relativ tiefliegenden Sachverhalt aus der kondensierten Materie. Die schnelle Relaxation (genannt „ β -Relaxation“) ist ein lokaler Prozess. Die langsame Relaxation (genannt „ α -Relaxation“) hat eine größere Kooperativität als die β -Relaxation. Sie hängt stärker von der Temperatur ab, als die β -Relaxation (Abb. 3.11). Man sieht für den α -Prozess eine deutliche Abweichung vom Arrhenius-Gesetz. Die Kurve $\ln(\omega_{max})$ gegen $1/T$ ist gekrümmt. Man könnte

dies so interpretieren, dass die apparente Aktivierungs-Energie von der Temperatur abhängt. Es ist aber fraglich, ob der Begriff der Aktivierungs-Energie in diesem Kontext zielführend ist. Meisten spricht man von kooperativer Dynamik. In der Nähe der Glastemperatur „friert der α -Prozess ein“. Die Relaxation ist dann so langsam, dass man sie nicht mehr beobachten kann.

Merke

- Die Dielektrische Spektroskopie untersucht die lokale Reorientierungs-Dynamik. Es handelt sich um Relaxationen.
- Relaxationen in kondensierter Materie laufen oft kooperativ ab.

4 Anhänge:

4.1 Beweis der Stokes-Einstein-Relation

Wir beweisen die Stokes-Einstein-Relation aus dem Umstand, dass das Zusammenwirken von Sedimentation und Diffusion zur Boltzmann-Verteilung führen muss. Der Sedimentationsfluss J_{sed} ist

Glg. 4.1.1

$$J_{sed} = c v_{sed} = c \frac{F_{grav}}{\xi_{fric}} = c \frac{mg}{6\pi\eta r}$$

v_{sed} ist die Geschwindigkeit, F_{grav} ist die Gravitationskraft, m ist die Masse und $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ ist die Erdbeschleunigungskonstante. Die Konzentrationsverteilung $c(z)$ unterliegt dem Boltzmann-Gesetz

Glg. 4.1.2

$$c(z) = c_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

Der Diffusionsfluss ist

Glg. 4.1.3

$$J_{diff} = -D \frac{dc}{dz}$$

Wir setzen die Flüsse gleich und verwenden das Boltzmann-Gesetz für $c(z)$:

Glg. 4.1.4

$$|J_{sed}| = \frac{mg}{6\pi\eta r} c = |J_{diff}| = -D \frac{dc(z)}{dz} = -D \frac{d}{dz} \left(c_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \right) = D \frac{mg}{k_B T} c$$

Auflösen nach D führt zu $D = k_B T / (6\pi\eta r)$.

4.2 Hintergrund: Partielle Differentialgleichungen

Wenn f eine Funktion von mehreren Koordinaten ist, kann man sie auch nach mehreren Koordinaten ableiten. Dies führt uns zu den partiellen Differentialgleichungen. Wir nehmen im Folgenden an, dass die unabhängigen Koordinaten Raum und Zeit sind, und dass bei einer partiellen Ableitung stets die jeweils anderen Koordinaten konstant bleiben sollen. Ein Beispiel ist die Diffusions-Gleichung:

Glg. 4.2.1

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

$c(x,t)$ ist die Konzentration, D ist die Diffusionskonstante. In den einfachen Fällen ist D räumlich und zeitlich konstant. Aber es könnte auch anders sein. Ein weiteres Beispiel ist die Wellengleichung, hier formuliert für den Druck p

Glg. 4.2.2

$$\frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2}$$

In den einfachen Fällen ist erneut die Propagationsgeschwindigkeit c räumlich und zeitlich konstant. Ein letztes Beispiel ist die zeitabhängige Schrödingergleichung des Einzelteilchens

Glg. 4.2.3

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x,t)$$

$\psi(x,t)$ ist die Wellenfunktion, m ist die Masse und $V(x)$ ist das Potential. V ist in allen interessanten Fällen räumlich *nicht* konstant.

Für die Lösung von PDEs benötigt man neben den Anfangsbedingungen auch noch *Randbedingungen*. Die Lösung von PDEs kann erhebliche Probleme bereiten, insbesondere wenn sie nicht-linear sind und/oder wenn die Parameter (wie z.B. D in der Diffusionsgleichung) von Raum und Zeit abhängen. Es ist insbesondere nicht immer sichergestellt, dass eine Lösung existiert. Auch die Frage der Eindeutigkeit kann diffizil sein. Die Lösung von PDEs spielt eine zentrale Rolle im sogenannten Scientific Computing. Das schließt z.B. die Wettervorhersage ein. Die „PDE-Solver“ sind heutzutage recht leistungsfähig. Oft wird die Methode der Finiten Elemente angewandt, aber es gibt auch andere Verfahren. Die Leistungsfähigkeit von großen Computern wird unter anderem daran gemessen, wieviel Zeit sie zum Lösen bestimmter PDEs benötigen.

Abb. 4.1 zeigt eine Schwingungsmode einer Karosserie. Solche Schwingungen behält man bei der Konstruktion von Maschinen aller Art sorgfältig im Auge. Die Rechnung, die zu Abb. 4.1 geführt hat, ist sicherlich anspruchsvoll, aber solche Rechnungen werden vielfach durchgeführt.

Einige analytische Lösungen von partiellen Differentialgleichungen sollte man sich merken. So ist zum Beispiel die Lösung der Diffusionsgleichung zu $c(x, t = 0) = \delta(x)$ die Gauß-Funktion. Die Lösungen der Wellengleichung sind die ebenen Wellen. Eine große Rolle bei der Lösung der einfachen PDEs spielt der Ansatz. Man rät eine Lösung und führt die Probe mit diesem Ansatz aus. Wenn die Probe gelingt, ist der Ansatz die Lösung. Oft führt die Probe zu bestimmten Beziehungen zwischen freien Parametern im Ansatz. Ein Beispiel ist ein Ansatz für die Lösung der Wellengleichung von der Form

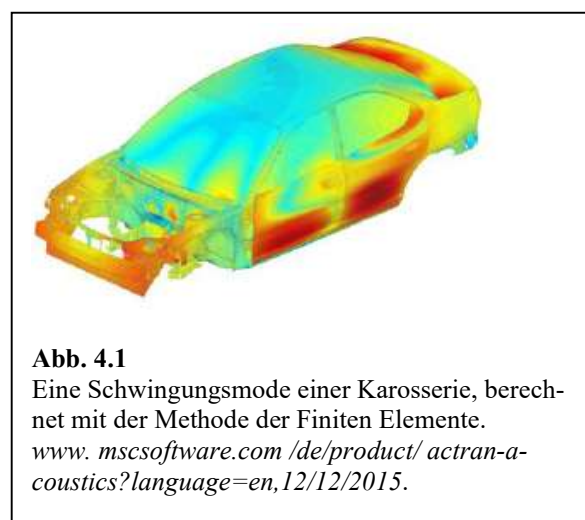


Abb. 4.1
Eine Schwingungsmode einer Karosserie, berechnet mit der Methode der Finiten Elemente.
www.mscsoftware.com/de/product/actran-acoustics?language=en,12/12/2015.

$$p(x,t) = p_0 \exp(\pm i(\omega t \pm kx))$$

Einsetzen in die Wellengleichung führt zu der Relation $k = \pm\omega/c$.

Es gibt wichtige nicht-lineare PDEs. Zu diesen gehören in der Regel die Reaktions-Diffusions-Gleichungen dann, wenn die Temperatur mit einbezogen wird (Verbrennungsprozesse in Flammen und Motoren). Wenn eine chemische Reaktion erstens thermisch aktiviert ist und zweitens exotherm ist, ist sie in der Regel selbst-beschleunigend. Die Reaktionsgeschwindigkeit enthält einen Term von der Form $\exp(-E_A/RT)$ mit E_A der Aktivierungsenergie. Dieser Faktor ist nicht-linear in der Temperatur T . Solche Gleichungen kann man meist nur numerisch lösen und auch die numerische Lösung ist alles andere als einfach. Es kann durchaus passieren, dass es zu einer scharfen Front zwischen dem brennenden Medium und dem unverbrannten Brennstoff kommt und dass die Kontinuumstheorie an dieser scharfen Front zusammenbricht.