

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

Stand 19.03.2022

**Inhalt**

1	Reaktionskinetik	2
1.1	Allgemeines	2
1.2	Molekulare Mechanismen, der Übergangszustand	3
1.3	Makroskopische Reaktionskinetik in homogenen Medien	6
1.4	Experimentelle Verfahren zur Untersuchung einer makroskopischen Kinetik	8
1.5	Die Geschwindigkeit von Reaktionen	9
1.5.1	Eine kurze Erinnerung an das chemische Gleichgewicht	9
1.5.2	Reaktionen erster Ordnung	11
1.5.3	Reaktionen zweiter Ordnung	17
1.6	Beispiele für Reaktionen erster und zweiter Ordnung	18
1.7	Temperaturabhängigkeit der kinetischen Koeffizienten	19
1.8	Exkurs: Triebkraft und Mobilität	22
1.9	Reaktionen nahe am Gleichgewicht	23
1.10	Konsekutive Reaktionen, Quasi-Stationarität der Zwischenprodukte	24
1.11	Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus	26
1.12	Kettenreaktionen	29
1.12.1	Allgemeines, Rice-Hertzfeld-Mechanismus	29
1.12.2	Explosionen	30
1.13	Katalyse	31
1.13.1	Homogene Katalyse	31
1.13.2	Heterogene Katalyse	32
1.13.3	Katalysatoren in der Synthese von Polyolefinen	33
1.13.4	Das Ozon-Loch	34
1.13.5	Biokatalysatoren, Enzyme	35
1.14	Photochemie	38
1.15	Bildung von zeitlichen (und raumzeitlichen) Strukturen in chemischen Reaktionen	40
2	Kinetische Gastheorie	43
2.1	Allgemeines	43
2.2	Herleitung des Drucks aus dem Gleichverteilungssatz	43
2.3	Die Maxwell-Verteilung	45
2.4	Die Trajektorien als Irrflüge	48
2.5	Stoßzahlen	53
3	Diffusiver Transport	56
3.1	Allgemeines	56
3.2	Die Fick'schen Gesetze, die Gauß-Funktion als spezielle Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes	56
3.3	Der Zusammenhang zwischen den Irrflugparametern ( $\lambda$ und $\tau$ ) und der Diffusivität	59
3.4	Wärmeleitfähigkeit und Viskosität	60
3.5	Das Stokes-Einstein-Gesetz	62
3.6	Weitere Lösungen des 2. Fick'schen Gesetzes	63
3.7	Exkurs: Vier-Wellen-Mischung und Dynamische Lichtstreuung	66
3.8	Diffusion in Gegenwart von Wechselwirkungen	68
4	Thermodynamik abseits des Gleichgewichts	70

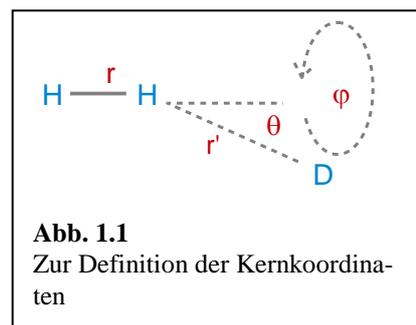
4.1	Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik	70
4.2	Relaxationen nahe am Gleichgewicht	70
4.3	Lokales Gleichgewicht, verallgemeinerte Kräfte und Flüsse	71
4.4	Dissipative Strukturbildung	72
4.5	Zeitpfeile	74
5	Dielektrische Spektroskopie	76
5.1	Allgemeines	76
5.2	Polarisation und Dielektrizitätskonstante	77
6	Anhänge:	84
6.1	Beweis des Gleichverteilungssatzes	84
6.2	Für hinreichen lange Irrflüge ist $\Delta x$ Gauß-verteilt	86
6.3	Beweis der Stokes-Einstein-Relation	88
6.4	Hintergrund: Partielle Differentialgleichungen	89

## 1 Reaktionskinetik

### 1.1 Allgemeines

Eine Vorbemerkung: Wir zäumen in diesem Skript das Feld der Thermodynamik abseits des Gleichgewichts von hinten auf.<sup>1</sup> Von der inhaltlichen Logik her könnte man mit Kapitel 4 beginnen (die allgemeinen Sachverhalte), dann zur kinetischen Gastheorie (Kapitel 2) und zum Transport (Kapitel 3) voranschreiten 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 besonders wichtigen Sachverhalte sich am Anfang einer Vorlesung finden. Wir machen den betreffenden Kompromiss.

Die Kinetik der chemischen Reaktionen kann man auf verschiedenen Ebenen betrachten. Auf der Ebene der Moleküle untersucht man, welche Reaktionspfade von der Ausgangs-Situation zur Ziel-Situation führen (Abschnitt 1.2). Auf der nächst-höheren Ebene untersucht man den Zeitverlauf von Konzentrationen und beschränkt sich dabei auf räumlich homogene Medien (Abschnitt 1.3). 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.<sup>2</sup> 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 Reinheit<sup>3</sup> und bei guter Ressourcen-Effizienz entsteht. Man spricht auch von einem „Prozess“. Hier kommt



<sup>1</sup> Es ist von einer „Thermodynamik abseits des Gleichgewichts“ die Rede statt von einer „Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik“, weil der Terminus „Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik“ eine spezielle Bedeutung hat, die wir in diesem Skript nur hier streifen (Abb. 4.1). Ein gutes – wenn auch nicht ganz neues – Buch ist von Kammer und Schwabe und heißt „Thermodynamik irreversibler Prozesse“ (VCH 1985). Eine neuere Quelle (Kjelstrup et al.) hat den Titel „Non-Equilibrium Thermodynamics for Engineers.“

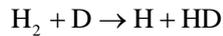
<sup>2</sup> In einem gerührten Reaktor spielt neben der Diffusion auch der konvektive Transport (und damit die Hydrodynamik) eine Rolle.

<sup>3</sup> Die Aufreinigung ist oft teurer als die Reaktion selbst. Ein reines Produkt wird übrigens nicht immer angestrebt. In einer Raffinerie begnügt man sich mit einem Stoffgemisch.

der Maschinenbau ins Spiel.<sup>4</sup> Das Feld führt den Namen „reaction engineering“. Berühmtheit hat die Geschicklichkeit von Carl Bosch erlangt, der seinerzeit Hochdruck-Kammern für den Haber-Bosch-Prozess entwickelte, deren Wände nicht der Wasserstoff-Versprödung unterlagen.

## 1.2 Molekulare Mechanismen, der Übergangszustand

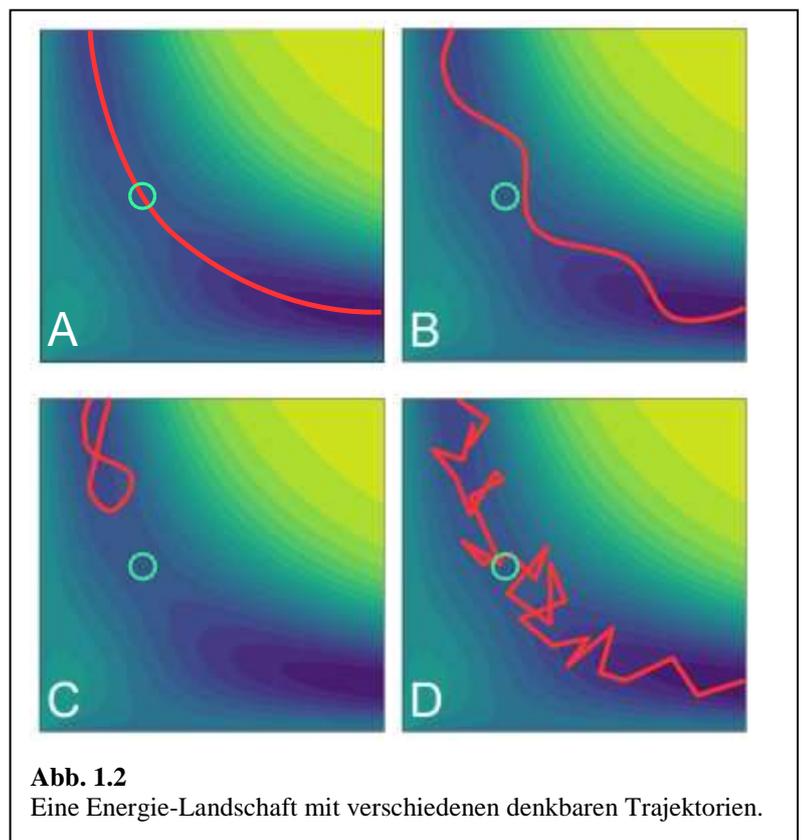
Betrachte eine der denkbar einfachsten Reaktionen, nämlich



Glg. 1.1

„D“ steht für Deuterium. Um den Ablauf dieser Reaktion zu beschreiben, benötigt man vier geometrische Variablen (Abb. 1.1). Dies sind die beiden Abstände  $r$  und  $r'$ , der Polarwinkel  $\theta$  und der Azimutalwinkel  $\varphi$ .  $\varphi$  kann aus Symmetriegründen entfallen. Aus Gründen der einfacheren Darstellung fixieren wir (unrealistischer Weise) auch den Polarwinkel  $\theta$  auf null. Das tun wir, damit wir die Energielandschaft (dann eine Funktion von nur zwei unabhängigen Variablen) als Contour-Plot darstellen können (Abb. 1.2). Oben links

Abb. 1.2 ist der Ausgangszustand eingezeichnet, unten rechts der Endzustand.<sup>5</sup> Mit einem gelben Kreis bezeichnet ist der „Übergangszustand“ mit der Energie  $\varepsilon^\ddagger$ . (Der Doppeldolch  $\ddagger$  bezeichnet den Übergangszustand.) Die Energie dieses Übergangszustandes muss mindestens aufgebracht werden, damit die Reaktion stattfinden kann. Die Trajektorie in A verläuft stets entlang der Talsohle und führt genau durch den Übergangszustand. Die Trajektorie kann auch um die Talsohle herum oszillieren und seitlich am Übergangszustand vorbeiführen (Abb. 1.2B). An dieser Stelle wird eine weitere wichtige Eigenschaft der Energielandschaft (neben der Höhe des Übergangszustandes) deutlich: Je breiter das Tal in der Umgebung des Übergangszustandes, desto mehr Trajektorien mit einer Energie von etwas größer als  $\varepsilon^\ddagger$  finden den Zielzustand. Abb. 1.2B zeigt einen Fall, in dem die Energie nicht



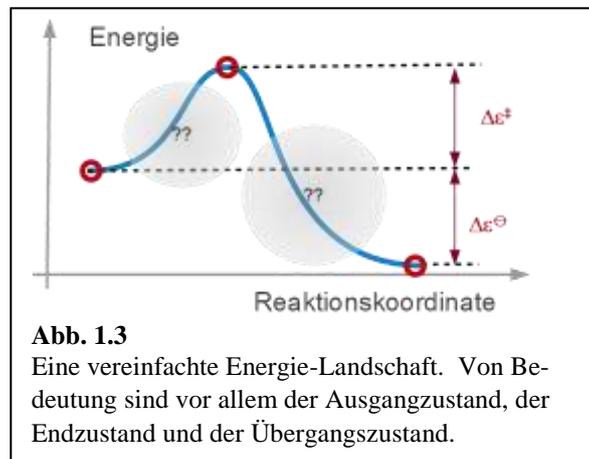
<sup>4</sup> Weiterhin kommen natürlich vielerlei ökonomische und ökologische Aspekte ins Spiel. Ein mit gutem Grund vielfach genanntes Schlagwort ist die „Nachhaltigkeit“. An „Verbundstandorten“ kann die chemische Industrie besonders nachhaltig arbeiten. Es kommt auch Software ins Spiel. Wenn Sie heute einen Reaktor auslegen (oder auch nur eine Rohrleitung für ein öffentliches 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 die Koeffizienten, die hinterlegt sind?“ Dies ist offensichtlich ein aktives und interessantes Feld.

<sup>5</sup> 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. 1.2 noch dunkler gezeichnet als der Ausgangszustand links oben. Die Dissoziations-Energie von HD ist messbar größer als die Dissoziations-Energie von  $\text{H}_2$ . Dies ist einer der bekanntesten und wichtigsten „Isotopen-Effekte“.

zum Erreichen des Übergangszustandes ausreicht oder der Übergang einem anderen Grund nicht gefunden wird. Dann kehrt das Molekülpaar zum Ausgangspunkt zurück (Abb. 1.2C).

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

Diese Darstellung ist natürlich erheblich vereinfacht, aber sie macht – zutreffend – die besondere Rolle des Übergangszustands transparent. Die „Energiewegkarte“ wird oft als eindimensionale Landschaft bezeichnet (Abb. 1.3). Das ist legitim, weil es nur auf den Ausgangs-, den End- und den Übergangszustand ankommt. In Abb. 1.3 sind nur Differenzen von Energien eingezeichnet. An dieser Stelle wird man später Differenzen von Entropien mit aufnehmen müssen.



**Abb. 1.3**  
Eine vereinfachte Energie-Landschaft. Von Bedeutung sind vor allem der Ausgangszustand, der Endzustand und der Übergangszustand.

Die oben betrachtete Reaktion hat nur einen Schritt. Die meisten chemisch bedeutsamen Reaktionen haben mehrere Schritte. Einer von ihnen ist der langsamste Schritt und ist deshalb der „Geschwindigkeitsbestimmende Schritt“. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion hängt dann vor allem von dessen Übergangszustand ab.

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 Reaktionen 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 optischer Anregung ist unimolekular. ( $\text{NH}_3^* \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$ ).

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 ( $\text{CH}_3\text{NC}$ ) zu Methylcyanid ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Genaugenommen sollte man schreiben



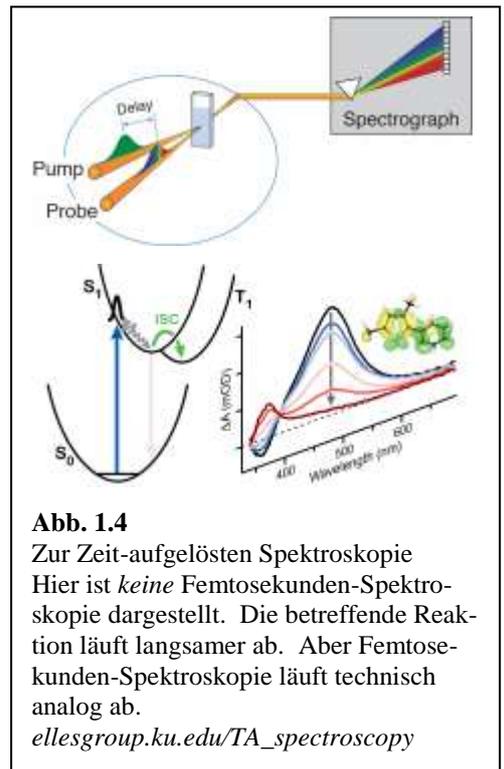
Man lässt aber den Stoßpartner weg oder schreibt allenfalls



Diese „unimolekulare“ Reaktion ist „stoßaktiviert“.

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. 1.4 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. 1.4 unten zeigt, wie die Absorption ausgehend vom Singulett-Zustand („S<sub>1</sub>“) im Laufe der



**Abb. 1.4**

Zur Zeit-aufgelösten Spektroskopie Hier ist *keine* Femtosekunden-Spektroskopie dargestellt. Die betreffende Reaktion läuft langsamer ab. Aber Femtosekunden-Spektroskopie läuft technisch analog ab. [ellesgroup.ku.edu/TA\\_spectroscopy](http://ellesgroup.ku.edu/TA_spectroscopy)

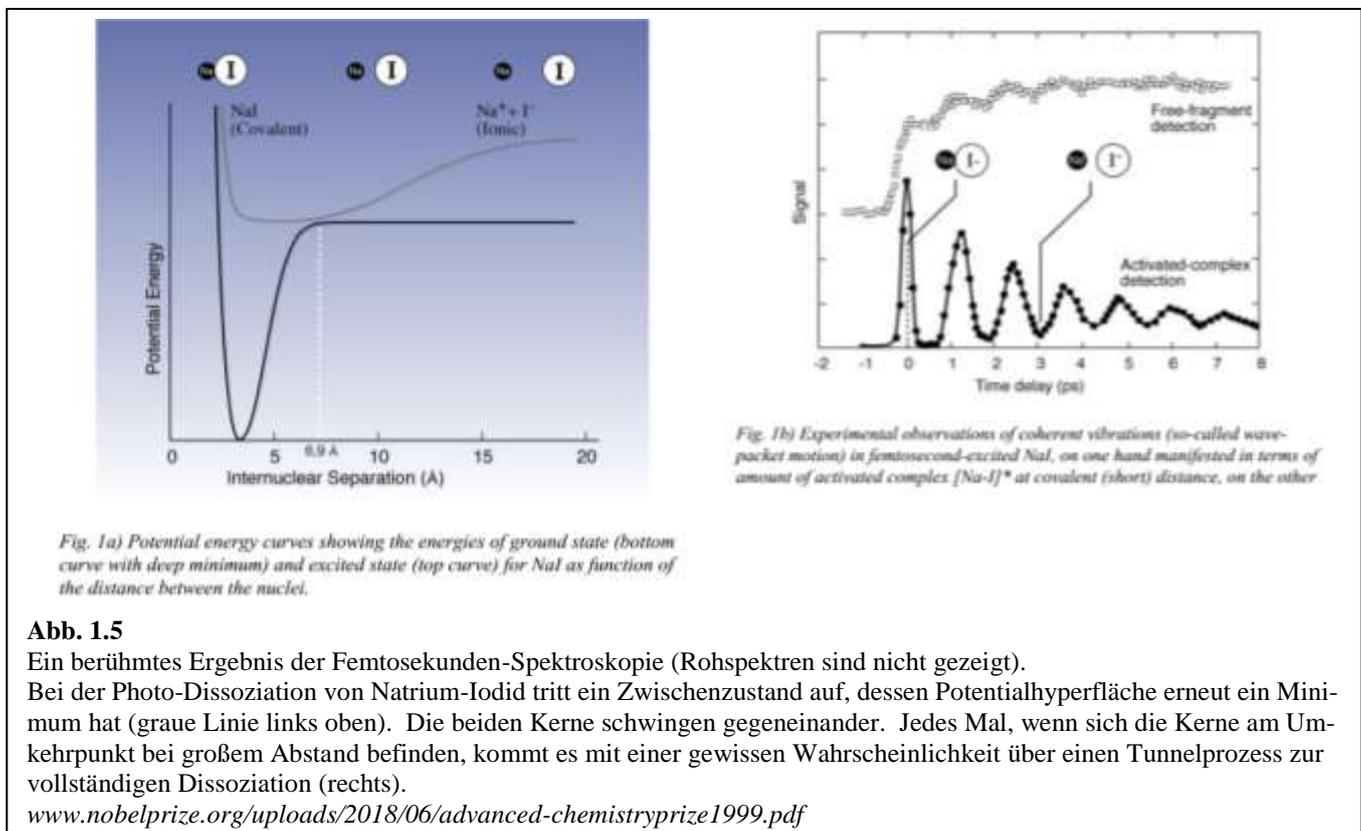


Fig. 1a) Potential energy curves showing the energies of ground state (bottom curve with deep minimum) and excited state (top curve) for NaI as function of the distance between the nuclei.

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. 1.5**

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](http://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-chemistryprize1999.pdf)

Zeit abnimmt in dem Maße, in dem der Triplett-Zustand bevölkert wird und der Singulett-Zustand parallel dazu entvölkert wird.<sup>6</sup>

Abb. 1.5 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 1.13.2). 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

- 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.
- Eine Möglichkeit, Reaktionen auf molekularer Ebene zu verfolgen, bietet die zeitaufgelöste Spektroskopie.

### 1.3 Makroskopische Reaktionskinetik in homogenen Medien

Auf der makroskopischen Ebene meint „Reaktionskinetik“ nicht etwa den mikroskopischen Ablauf von Reaktionen. Der Begriff meint hier eine zeitliche Entwicklung von Konzentrationen. Man geht aus von (räumlich homogenen) Ausgangskonzentrationen und stellt eine *gewöhnliche Differentialgleichung* auf (eine ordinary differential equation, ODE, oft auch ein System mehrerer solcher Gleichungen), 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. 1.4

Die zu dieser Reaktion gehörige Differentialgleichung wurde empirisch gefunden als<sup>7</sup>

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

Glg. 1.5

---

<sup>6</sup> Der Singulett-Triplett-Übergang zählt hier als eine chemische Reaktion.

<sup>7</sup> Dieses kinetische Gesetz kann man nicht aus der Brutto-Gleichung ablesen. Die Konzentration von  $\text{N}_2\text{O}_5$  könnte auf der rechten Seite durchaus auch quadratisch vorkommen.

Eckige Klammern stehen für Konzentrationen.  $k$  ist die *Geschwindigkeitskonstante* (auch: „kinetische Konstante“ oder „kinetischer Koeffizient“<sup>8</sup>).  $k$  hängt meist von der Temperatur und vom Druck ab. In Glg. 1.5 ist die Rate proportional zur Konzentration. Man sagt, diese Reaktion sei „von erster Ordnung“. Siehe dazu den Abschnitt 1.5.<sup>9</sup>

Die in Glg. 1.5 angegebene Differentialgleichung ist *linear*, denn  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  kommt in erster Potenz vor. Lineare ODEs kann man immer analytisch lösen.<sup>10</sup> Wir schreiben im Folgenden statt Glg. 1.5 allgemeiner<sup>11</sup>

Glg. 1.6

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

Die Lösung von Glg. 1.6 ist

Glg. 1.7

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

$[A]_0$  ist die Ausgangskonzentration (technisch gesprochen: die Anfangsbedingung, welche für die Lösung einer ODE stets benötigt wird).

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 1.5.2). 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) aus dem Experiment. Die Parameter hängen gewöhnlich von der Temperatur ab. ODEs wie Glg. 1.6 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 betreffende 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 (ordinary differential equations, ODEs, initial value problem, IVP).

---

<sup>8</sup> Man kann der Meinung sein, dass „Koeffizient“ ein besserer Terminus ist als „Konstante“, weil der Koeffizient von vielen Parameter abhängt und in der Praxis oft *nicht* konstant ist.

<sup>9</sup> In Abschnitt 1.11 wird eine Reaktion diskutiert, bei der die Reaktions-Ordnung vom Druck abhängt.

<sup>10</sup> Nichtlineare ODEs kann man bisweilen ebenfalls analytisch lösen. Ein Beispiel ist die Glg. 1.27. Man kann sie aber nicht durchweg immer analytisch lösen. Bisweilen sind die (numerisch oder analytisch erhaltenen) Lösungen ganz erfrischend kompliziert. Siehe dazu auch Abschnitt 1.15.

<sup>11</sup> Es sei kurz an das Standard-Beispiel für eine Differentialgleichung mit der Form von Glg. 1.6 aus der Physik erinnert.

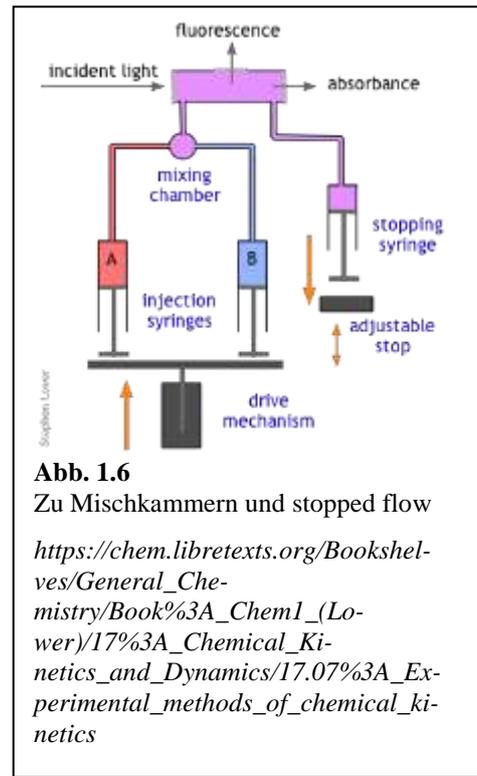
Sei gegeben ein mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäß, an dessen Boden sich ein Ausfluss befindet. Die Flussrate durch den Ausfluss sei proportional zum hydrostatischen Druck und damit zur Füllhöhe. Deshalb sinkt die Füllhöhe gemäß einer Exponentialfunktion. Wenn diese Differentialgleichung auf eine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

- Die ODEs unterscheiden sich in ihrer Struktur (erster Ordnung, zweiter Ordnung,...) und in ihren kinetischen Koeffizienten.

#### 1.4 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 z.B. Zucker).



Für die quantitative Bestimmungen einer Reaktionskinetik stellt sich oft das Problem, die Reaktion möglichst schnell zu starten. Dazu gibt spezielle Mischkammern. In Abb. 1.6 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. Photo-induzierte Reaktionen kann man direkt mit einem Lichtblitz starten.

Wir werden unten aus einem differentiellen Geschwindigkeitsgesetz 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 bieten sich zwei Verfahren an:

- 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 nicht zu Buche schlägt. Die kleine Konzentration variiert man und findet so die partielle Reaktionsordnung bezogen auf diese eine Spezies.

## 1.5 Die Geschwindigkeit von Reaktionen

Sei gegeben die Reaktion<sup>12</sup>



Glg. 1.8

Den Fortschritt dieser Reaktion könnte man sowohl anhand der Stoffmenge von  $\text{N}_2\text{O}_5$  als auch anhand der Stoffmengen von  $\text{NO}_2$  oder  $\text{O}_2$  quantifizieren. Diese verschiedenen Beschreibungen sind aber zueinander äquivalent, denn es gilt die *Stöchiometrie*. Man definiert die *Reaktionslaufzahl*  $\xi$  über die Relation

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

Glg. 1.9

$\nu_j$  ist der stöchiometrischen Koeffizient (als negativ definiert für die Edukte). Man überzeugt sich schnell davon, dass die Definition aus Glg. 1.9 eindeutig ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als

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

Glg. 1.10

Bei dieser Definition ist konstantes Volumen angenommen. Die Einheit von  $v$  ist mol/(L s).

### 1.5.1 Eine kurze Erinnerung an das chemische Gleichgewicht

Bevor wir zur Kinetik kommen, sei daran erinnert, dass die Gleichgewichts-Thermodynamik einen Aussage über den Endzustand macht. Dies betrifft die sogenannten „Gleichgewichts-Reaktionen“. Im chemischen Gleichgewicht ist das chemische Potential von Produkten und Edukten gleich groß. Wenn man in Glg. 1.8 Produkte und Edukte als ideale Gase betrachtet (wenn man die Fugazitätskoeffizienten zu 1 setzt) ergibt sich für die Reaktion  $2 \text{N}_2\text{O}_5(g) \rightarrow 4 \text{NO}_2(g) + \text{O}_2(g)$  die Gleichung

$$2\mu(\text{N}_2\text{O}_5, g) = 4\mu(\text{NO}_2, g) + \mu(\text{O}_2, g)$$

Glg. 1.11

Grundsätzlich ist das chemische Potential definiert als  $\partial G/\partial n_j$ , zu unterscheiden von  $G/n_j$ . Für reine Substanzen ist aber  $\partial G/\partial n_j = G/n_j$ . Für ein ideales Gas (keine Wechselwirkungen) können wir das chemische Potential in der Mischung durch das chemische Potential des reinen Stoffes ersetzen. Wir vernachlässigen die Fugazitätskoeffizienten und schreiben

---

<sup>12</sup> Eine Bemerkung zum Kontext: Distickstoffpentoxid ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) wurde früher technisch als Zwischenprodukt bei der Nitrierung (dem Einführen einer Nitrogruppe) verwendet. In den Autoabgasen ist es kaum enthalten.  $\text{N}_2\text{O}_5$  entsteht in der Hochatmosphäre aus  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$ .  $\text{NO}_3$  wiederum wird unter Einfluss von Licht aus  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  (Ozon) gebildet.  $\text{N}_2\text{O}_5$  ist eine der „Reservoir-Spezies“ (Abschnitt 1.13.4).

Glg. 1.12

$$2 \left( \mu^\ominus(\text{N}_2\text{O}_5, g) + RT \ln \frac{p(\text{N}_2\text{O}_5)}{p^\ominus} \right) = 4 \left( \mu^\ominus(\text{NO}_2, g) + RT \ln \frac{p(\text{NO}_2)}{p^\ominus} \right) + \left( \mu^\ominus(\text{O}_2, g) + RT \ln \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right)$$

Umstellen ergibt

Glg. 1.13

$$RT \left( 2 \ln \frac{p(\text{N}_2\text{O}_5)}{p^\ominus} - 4 \ln \frac{p(\text{NO}_2)}{p^\ominus} - \ln \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right) = - \left( 2\mu^\ominus(\text{N}_2\text{O}_5, g) - 4\mu^\ominus(\text{NO}_2, g) - \mu^\ominus(\text{O}_2, g) \right)$$

$\mu^\ominus$  auf der rechten Seite ist gleich der Freien Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f G^\ominus$ . Die rechte Seite von Glg. 1.13 bezeichnen wir als  $\Delta G^\ominus$  und schreiben

Glg. 1.14

$$\Delta G^\ominus = \sum_J \nu_J \mu^\ominus(J) = \sum_J \nu_J \Delta_f G^\ominus(J)$$

Die linke Seite rechnen wir um in eine Gleichgewichtskonstante  $K_p$ :

Glg. 1.15

$$K_p = \frac{\left( \frac{p(\text{NO}_2)}{p^\ominus} \right)^4 \left( \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right)}{\left( \frac{p(\text{N}_2\text{O}_5)}{p^\ominus} \right)^2}$$

Aus Glg. 1.13 wird damit die Relation

Glg. 1.16

$$K_p = \exp \left( - \frac{\Delta G^\ominus}{RT} \right)$$

Beachten Sie: In Glg. 1.15 steht der Standard-Druck  $p^\ominus$  im Nenner, nicht der aktuelle Druck  $p$ . Wenn man sich für den Molenbruch  $x = p_j/p$  mit  $p_j$  dem betreffenden Partialdruck interessiert, muss man auf den aktuellen Druck normieren. Die betreffende Gleichgewichtskonstante  $K_x$  ist definiert als

Glg. 1.17

$$K_x = \frac{(x(\text{NO}_2))^4 (x(\text{O}_2))}{(x(\text{N}_2\text{O}_5))^2} = \frac{\left( \frac{p(\text{NO}_2)}{p} \right)^4 \left( \frac{p(\text{O}_2)}{p} \right)}{\left( \frac{p(\text{N}_2\text{O}_5)}{p} \right)^2}$$

Vergleich mit Glg. 1.15 zeigt, dass  $K_x$  und  $K_p$  wie folgt zusammen hängen:

Glg. 1.18

$$K_x = K_p \left( \frac{p^\ominus}{p} \right)^{\Delta \nu}$$

Bei steigendem Druck verschiebt sich Gleichgewichtskonstante bezogen auf  $x$  also hin zu  $N_2O_5$ . Kann man dies anschaulich verstehen?

Im Tabellenteil des Lehrbuchs von Atkins finden wir für die Standard-Bildungs-Enthalpien der Reaktanden aus Glg. 1.4 die Werte

	$\Delta_f H$ [kJ/mol]	$\Delta_f G$ [kJ/mol]
$N_2O_5(g)$	11.3	115.1
$NO_2(g)$	33.18	51.31

Warum sind in dieser Tabelle die Werte für  $O_2$  nicht aufgeführt?

Übungsaufgabe: Berechnen Sie die Standard-Bildungs-Entropien und teilen Sie durch  $R/2$  (mit  $R$  der Gaskonstante). Kann man den Unterschied verstehen?

Einsetzen dieser Werte in Glg. 1.15 führt zu

Glg. 1.19

$$K_p = \frac{p(NO_2)^4 p(O_2)}{p(N_2O_5)^2 (p^\ominus)^3} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{(4 \times 51.31 - 2 \times 115.1) \text{ kJ/mol}}{RT}\right) = 2.9 \times 10^4$$

Wie Glg. 1.19 zeigt, liegt das Gleichgewicht für die Reaktion aus Glg. 1.8 bei Atmosphärendruck weit rechts.  $N_2O_5$  zerfällt spontan. Das Gleichgewicht liegt konkret so weit rechts, dass die Reaktion für alle praktischen Zwecke als irreversibel gelten kann. (Deshalb wurde sie ja als Beispiel gewählt.)

Dass  $N_2O_5$  gemäß einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung zerfällt, hat übrigens keine einfache Erklärung. Wir nehmen es hin. Dies ist bei radioaktiven Zerfällen anders. Der radioaktive Zerfall wird durch einen Tunnelprozess ausgelöst. Die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall ist strikt unabhängig von den Verhältnissen in der Umgebung des Kerns. (Siehe dazu auch Fußnote 19.) Im Gegensatz dazu sind die meisten Zerfälle von Molekülen thermisch aktiviert. Bei thermischer Aktivierung sind Stöße mit anderen Molekülen involviert. Dann kann es schnell dazu kommen, dass diese anderen Moleküle in die Reaktion eingreifen und eine Korrektur des Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung nötig machen.

### 1.5.2 Reaktionen erster Ordnung

Betrachte die Reaktion

Glg. 1.20

$A \rightarrow \text{Produkte}$

Die Reaktionsgeschwindigkeit soll der folgenden Gleichung gehorchen

Glg. 1.21

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

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 der 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. 1.21 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

Glg. 1.22

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

Sei die Konstante  $\alpha$  zunächst unbestimmt. Es handelt sich um einen sogenannten „Ansatz“. Differenzieren und Einsetzen in Glg. 1.21 zeigt, dass die Funktion aus Glg. 1.22 genau dann Lösung von Glg. 1.21 ist, wenn der Parameter  $\alpha$  gleich dem kinetischen Koeffizienten  $k$  ist.

Etwas aufwändiger als Raten ist die formale Integration. Oft wählt man als Verfahren die Trennung der Variablen und führt Glg. 1.21 über in

Glg. 1.23

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

Integration auf beiden Seiten führt zu

Glg. 1.24

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

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k(t - t_0)$$

Beachten Sie die leichte Komplikation in der Schreibweise. In Glg. 1.23 sind  $[A]$  und  $t$  Integranden, in Glg. 1.24 dagegen Integrationsgrenzen. Der Integrand erhielt in Glg. 1.24 deshalb eine Tilde ( $\tilde{\phantom{A}}$ ). 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  $t_0 = 0$  (den Ursprung der Zeitachse also auf den Beginn der Reaktion legt). Wir stellen Glg. 1.24 noch um:

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

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

Im zweiten Schritt haben wir die Funktion aus Glg. 1.22 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  $\Delta t$ . 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] <sub>0</sub>	10	10	
2 Delta t	0.001	9.99	
3 k	1	9.96001	

A	B	C	D
1 [A] <sub>0</sub>	10	10	
2 Delta t	0.001	9.99	
3 k	1	9.96001	
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	

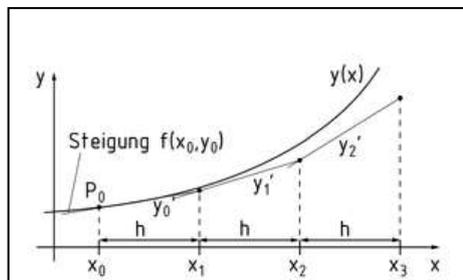
Die Zelle C1 enthält die Anfangskonzentration. Die Zelle C2 enthält (oben als Formel angegeben) den zentralen Rechenschritt. Dieser ist

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

In Zelle C2 wird die Konzentration  $[A]_1$  (zum Zeitpunkt  $t = 1 \text{ ms}$ ) aus  $[A]_0$ ,  $k$  und  $\Delta t$  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. 1.7) ganz sicher nicht Stand der Technik. Es gibt effizientere und genauere Algorithmen. Aber das soll uns hier nicht kümmern.<sup>13</sup>



**Abb. 1.7**  
Zum Euler-Verfahren  
[glossar.item24.com/glossarindex/artikel/item/euler-verfahren.html](http://glossar.item24.com/glossarindex/artikel/item/euler-verfahren.html)

<sup>13</sup> Effiziente Algorithmen sind für ODEs zwar immer der Weg der Tugend, aber man kann auch das Euler-Verfahren anwenden und die Schrittweite hinreichend klein wählen (sehr klein wählen). Dies ist zwar numerisch ineffizient, aber jeder PC steckt das weg („Nicht nachdenken – einfach rechnen“). Das war 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 (Wetter, Plasmaphysik, ...).

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 = []

#
Speicherplatz für Konzentrationen und Zeiten
Konzentration = 1 #Anfangsbedingung
tmax = 1 # Zeitdauer der Simulation: 1 Sek
dt = 0.001 # Zeitschritt
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.ylabel('Konzentration [mol/L]')
plt.xlabel('Zeit [s]')
plt.show()

# Lösung mit einem importieren ODE-Solver
tmax = 1 # Zeitdauer der Simulation: 1 Sek
dt = 0.001 # Zeitschritt
k = 3 # Kinetischer Koeffizient
from scipy.integrate import solve_ivp
Stuetzstellen = np.arange(0,tmax,dt)
Konz_ini = 1
def exp_decay(t, x): return - k * x # Die Differentialgleichung
### Und hier der zentrale Schritt
sol = solve_ivp(exp_decay, [0, tmax], [Konz_ini], t_eval=Stuetzstellen)
### Ende der Rechnung
plt.plot(Stuetzstellen,sol.y[0])
plt.ylabel('Konzentration [mol/L]')
plt.xlabel('Zeit [s]')
plt.show()
```

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

Darüber, wie man gewöhnliche Differenzialgleichungen 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 notgedrungen Gedanken machen musste. Das alles brauchen Sie heute nicht mehr tun.

Sie müssen

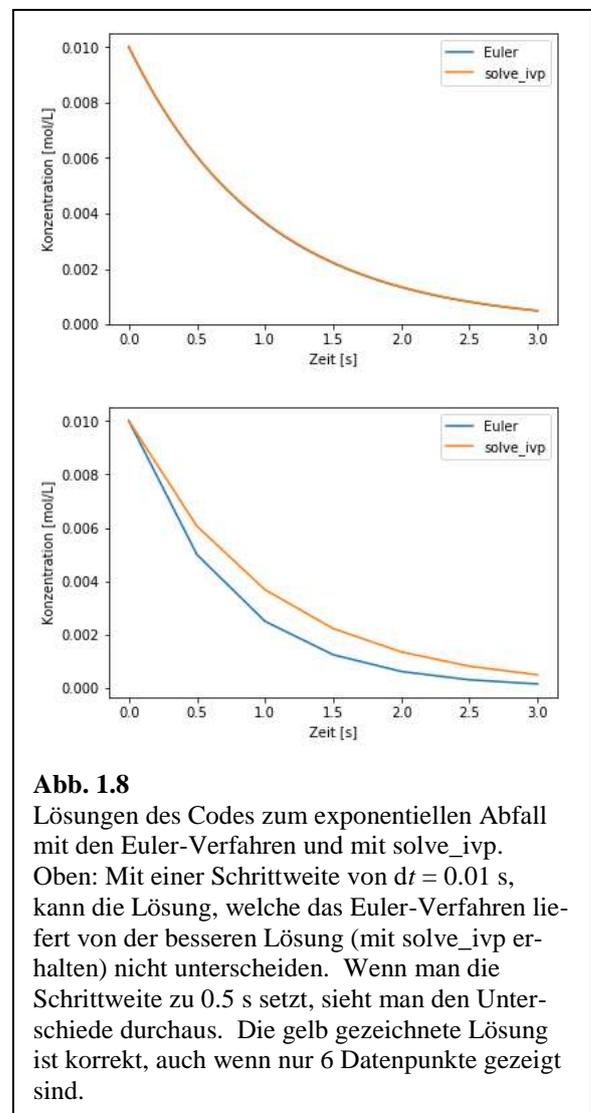
- die Bibliothek importieren
- die Funktion solve\_ivp aufrufen
- (!) verstehen, welche Eingaben diese Funktion braucht und welche der verschiedenen Ausgaben für Sie von Interesse sind.

Einige weitere Bemerkungen zu numerischen Rechnungen:

- Für die numerische Rechnung braucht man stets konkrete Zahlen (hier:  $[A]_0 = 10 \text{ mM}$  und  $k = 1 \text{ s}^{-1}$ ).
- 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.<sup>14</sup> Eine numerische Lösung ist oft, aber nicht strikt immer möglich. Die kinetischen Gleichungen aus der Chemie können in diesem Zusammenhang als gutmütig gelten.<sup>15</sup> 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, der 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 Einzelheiten der Rechnungen haben Andere für Sie abgearbeitet.

Eine Randbemerkung zum Grundsätzlichen. In Glg. 1.21 tritt eine 1. Zeitableitung auf. Man sagt, Glg. 1.21 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 4.5). Viele andere Gleichungen in der Physik (unter ihnen die Schwingungsgleichung  $m\ddot{x} = -kx$ ) sind von 2. Ordnung in der Zeit. Die letzteren Gleichungen sind Zeit-Umkehr-invariant, so wie die mikroskopischen Gesetze der Physik. Glg. 1.21 ist im Unterschied zu diesen Gesetzen nicht Zeit-Umkehr-invariant (auch „Zeit-gerichtet“) und man muss sich fragen, wie Zeit-Umkehr-invariante mikroskopische Gesetze zu einer Zeit-gerichteten makroskopischen Gleichung führen können. Diese Komplikation klingt in Fußnote 19 an, wo der Grund für den radioaktiven Zerfall und Fluo-



**Abb. 1.8**

Lösungen des Codes zum exponentiellen Abfall mit den Euler-Verfahren und mit solve\_ivp. Oben: Mit einer Schrittweite von  $dt = 0.01 \text{ s}$ , kann die Lösung, welche das Euler-Verfahren liefert von der besseren Lösung (mit solve\_ivp erhalten) nicht unterscheiden. Wenn man die Schrittweite zu  $0.5 \text{ s}$  setzt, sieht man den Unterschieden durchaus. Die gelb gezeichnete Lösung ist korrekt, auch wenn nur 6 Datenpunkte gezeigt sind.

<sup>14</sup> Es könnte eine Lösung gegen unendlich streben oder es könnten die numerischen Fehler groß werden.

<sup>15</sup> „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.

reszenz 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. 1.21 beschreibt einen exponentiellen Zerfall. Das exponentielle Wachstum ist aus mathematischer Sicht etwa so einfach wie der Zerfall. Auch die Gleichung

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

Glg. 1.26

beschreibt grundsätzlich eine Kinetik erster Ordnung.<sup>16</sup> Beachten Sie das positive Vorzeichen. Glg. 1.26 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. 1.26 ist von der Form  $\exp(+kt)$ . Sie strebt nicht nur irgendwann gegen  $\infty$  (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.<sup>17</sup> Glg. 1.26 spielt in der Chemie eine geringere Rolle als Glg. 1.21. Die Glg. 1.26 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. 1.26. (Man verwendet statt dessen partielle Differentialgleichungen, s. Abschnitt 1.3.)

Öfter als von dem kinetischen Koeffizienten  $k$  spricht man von der Halbwertszeit  $\tau_{1/2} = k^{-1} \ln(2)$  und von der charakteristischen Zeit  $\tau = k^{-1}$ .  $\tau$  heißt auch „1/e-Zeit“. Nach der Zeit  $\tau$  ist die Konzentration auf den 1/e-ten Teil (statt auf die Hälfte) der Anfangskonzentration abgefallen. Achtung:  $\tau \neq \tau_{1/2}$ . Es gilt  $\tau_{1/2} = \ln(2) \tau$ .<sup>18</sup> 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  $\tau$  (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) und nachfolgende Probe auf Korrektheit
  - Formale Integration, z.B. über die Trennung der Variablen
  - Numerische Lösung (mit den Euler-Verfahren oder besseren Algorithmen).

---

<sup>16</sup> Es gibt in der Reaktionskinetik ein Vorverständnis dahingehend, dass die kinetischen Koeffizienten stets positiv sind.

<sup>17</sup> 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.

<sup>18</sup> Ist  $\ln(2)$  größer oder kleiner als 1?

### 1.5.3 Reaktionen zweiter Ordnung

Betrachte die Gleichung

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad \text{Glg. 1.27}$$

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

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt \quad \text{Glg. 1.28}$$

Integration führt zu

$$-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} = -k(t - t_0) \quad \text{Glg. 1.29}$$

Sei  $t_0 = 0$ . Umformen führt dann zu

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

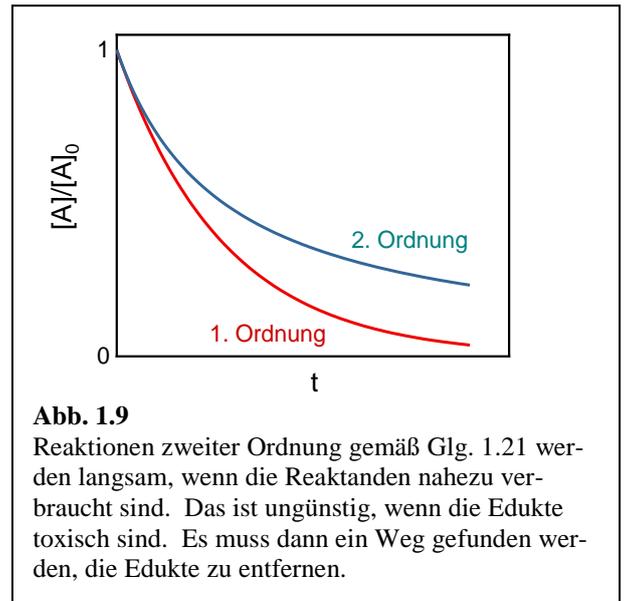
$$[A] = \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}} = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$$

Glg. 1.30

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. 1.9).

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  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$ . (Warum läuft diese Reaktion spontan ab?) Das kinetische Gesetz ist von zweiter Ordnung (Gesamtordnung zwei denn  $d[\text{H}_2]/dt = -k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ ) 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  $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$  auslösen (eigentlich: beschleunigen; die Reaktion finden Stoß-induziert auch ohne Licht statt). Man geht deshalb heute davon aus, dass zunächst  $\text{I}_2$  zerfällt und sich das Zwischenprodukt  $\text{I}\cdots\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$  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 1.12.1) und Reaktionen, für die man eine Reaktionsordnung nicht definieren kann. Das



**Abb. 1.9**  
Reaktionen zweiter Ordnung gemäß Glg. 1.21 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.

bekannteste Beispiel für den letzteren Fall ist die Reaktion  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$ . Die kinetische Gleichung lautet  $d/dt([\text{HBr}]) = k_a [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}/(k_b + k_c[\text{HBr}]/[\text{Br}_2])$ .

### 1.6 Beispiele für Reaktionen erster und zweiter Ordnung

Um die Bemerkungen oben mit etwas Leben zu erfüllen, sind in Tabelle 1.1 die Geschwindigkeitskoeffizienten 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.<sup>19</sup> Hier die Strukturformeln:



Für das kinetische Gesetz schreibt man

Glg. 1.31

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

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

Reaktion	$k_1[\text{s}^{-1}]$	$k_2[\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	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*

<sup>19</sup> 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 Reaktion  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$  ist *nicht* bimolekular (siehe das Ende von Abschnitt 1.5.3)
- 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 1.9) ist  $\tau = 37 \mu\text{s}$ . Die Autoprotolyse von Wasser ist eine der schnellsten Reaktionen überhaupt. Der Zusammenhang zwischen  $\tau$  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.

### 1.7 Temperaturabhängigkeit der kinetischen Koeffizienten

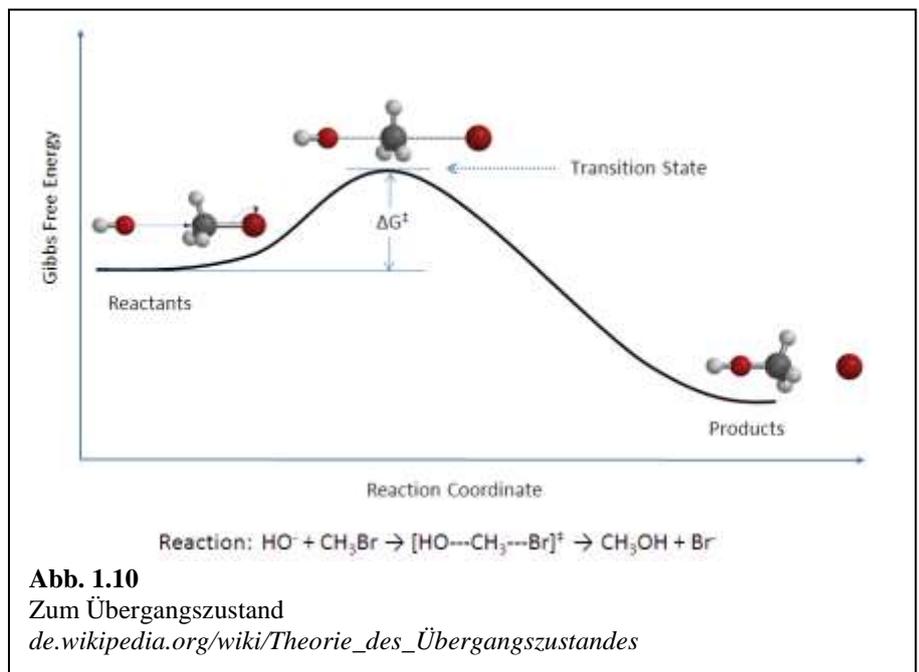
Die Temperaturabhängigkeit von kinetischen Koeffizienten folgt oft dem Arrhenius-Gesetz:

Glg. 1.32

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

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

Das Arrhenius-Gesetz findet seine Begründung im *Übergangszustand* (veraltet: „aktivierter Komplex“, Abb. 1.10). Dieser Übergangszustand steht näherungsweise in einem Gleichgewicht mit den Edukten und wird deshalb gemäß der Boltzmann-Verteilung bevölkert. Die Produkt-Bildungsrate ihrerseits ist proportional zur Besetzungszahl der Übergangszustands. So kommt die Exponentialfunktion zustande.



**Abb. 1.10**  
Zum Übergangszustand  
[de.wikipedia.org/wiki/Theorie\\_des\\_Übergangszustandes](http://de.wikipedia.org/wiki/Theorie_des_Übergangszustandes)

Man schreibt das Arrhenius-Gesetz bisweilen auch etwas genauer als

Glg. 1.33

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

Der Stern (eigentlich der Doppeldolch,  $\ddagger$ , der aber im hier verwendeten Formeleditor nicht zur Verfügung steht) bezeichnet den Übergangszustand. Wegen  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$  kann man umformen zu

Glg. 1.34

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

Der erste Exponential-Term enthält keine Temperaturabhängigkeit.<sup>20</sup> Es gibt eine anschauliche Erklärung für diesen Term. Wenn der Übergangszustand sehr speziell ist, ist  $\Delta S^\ddagger$  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.

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. 1.35

$D_{AB} = D_A + D_B$  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. 1.36

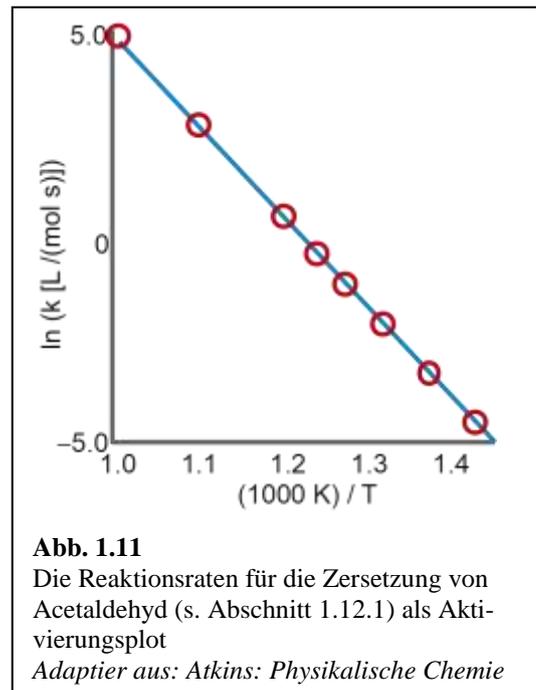
$Z_{AB}$  ist die Stoßzahl,  $n/V$  sind die Anzahldichten und  $\mu_{AB} = m_A m_B / (m_A + m_B)$  ist die reduzierte Masse. Die zweite Relation in Glg. 1.36 wird in Abschnitt 2.5 bewiesen.<sup>21</sup>

- 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. 1.37

$\kappa$  (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  $\tau^{-1}$ .  $\tau$  ist in etwa der Quotient aus der Ausdehnung des Übergangszustands und der Geschwindigkeit  $v_E$ , mit der die Moleküle ihn durchlaufen.



<sup>20</sup> Dies gilt, solange  $\Delta S^\ddagger$  nicht von der Temperatur abhängt.

<sup>21</sup> Glg. 1.36 suggeriert, dass der Vorfaktor im Arrhenius-Gesetz wie  $T^{1/2}$  skaliert. Dies wird experimentell nicht gut bestätigt. Die Gründe findet man aufgearbeitet in 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>

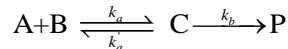
Sei die Ausdehnung entlang der Reaktionskoordinate  $\Delta x$  genannt. Man vermutet nun, dass  $\Delta x$  in etwa der DeBroglie-Wellenlänge des betreffenden Zustands entspricht. Man schreibt  $\Delta x \approx \lambda = h/p$ .  $h$  ist das Planck'sche Wirkungsquantum;  $p$  ist ein Impuls. Wir schreiben  $p \approx mv_E$ . 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  $1/2 k_B T$ .<sup>22</sup> Dies führt zu  $1/\tau = k_B T/h$  und Glg. 1.37.

Die Annahme  $\Delta x \approx \lambda$  kann hier nur etwas vage begründet werden.  $\lambda$  ist nicht viel kleiner als  $\Delta x$ , weil eine kleinere Wellenlänge eine höhere Frequenz und damit höhere Energie implizieren würde.<sup>23</sup> Die beiden Moleküle haben gerade eben ausreichende Energie, um die Potential-Barriere zu überschreiten.  $\lambda$  ist andererseits auch nicht viel größer als  $\Delta x$ , weil dann die Wellenfunktion über einen weiten Bereich delokalisiert wäre, der in der Mitte die Barriere enthielte. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Barriere wäre dann klein.

Ausgehend von Glg. 1.32 trägt man gerne  $\ln(k)$  gegen  $1/T$  auf (oft auch gegen  $1000 K/T$ , ein „Arrhenius-Plot“ oder „Aktivierungs-Plot“). 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. 1.11 gezeigt.

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

Glg. 1.38



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. 1.32 wird eine Temperaturabhängigkeit beschrieben. Es gibt eine analoge Abhängigkeit vom Druck, beschrieben durch

Glg. 1.39

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

$V_{act}$  ist das „Aktivierungs-Volumen“.<sup>24</sup>

<sup>22</sup> Dies ist eine Konsequenz des Gleichverteilungssatzes.

<sup>23</sup> Folgend  $E = h\nu$ , wie von Planck postuliert.

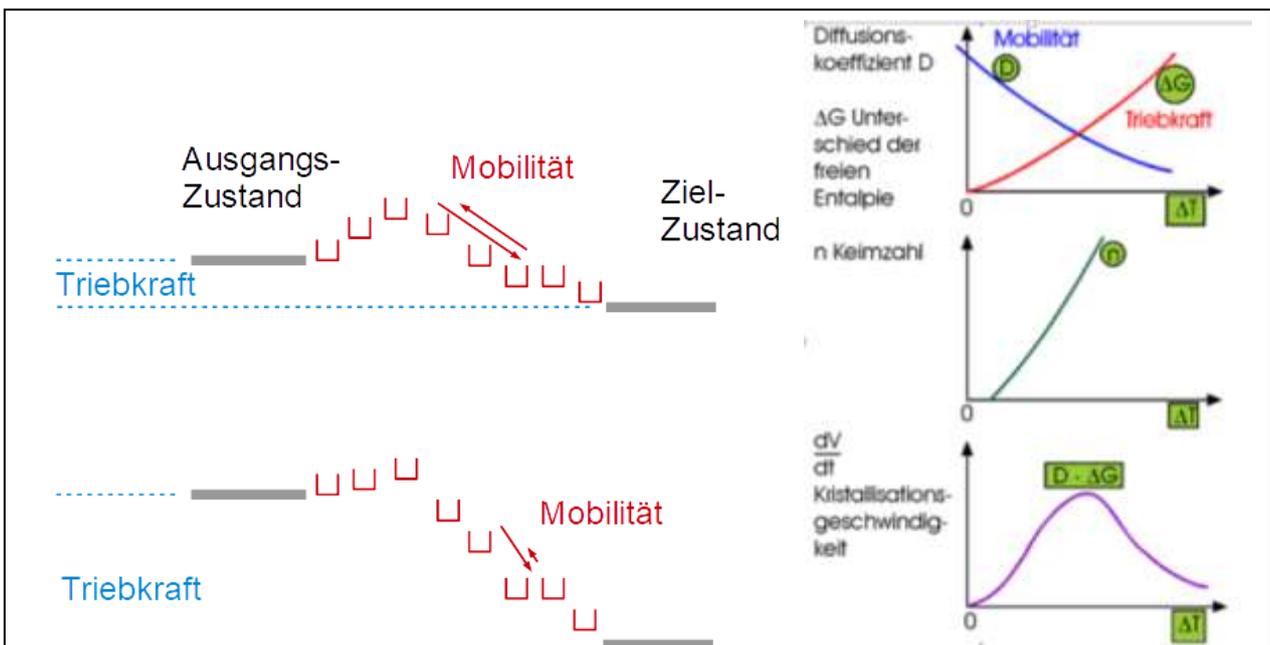
<sup>24</sup> Mit Reaktionen bei hohem Druck versucht man oft, ein Reaktions-Gleichgewicht hin zu den kleinen Volumina zu verschieben. Es kommt hier das Prinzip vom kleinsten Zwang zur Wirkung. Das klassische Beispiel ist die Ammoniak-Synthese. Auch andere Reaktionen mit Gasen als Edukten und kondensierter Materie als Produkten werden bei hohem Druck gefahren. Auch Polymerisationen in kondensierter Materie finden bisweilen unter Hochdruck statt, weil die Polymerisation eine Netto-Schrumpfung mit sich bringt.

### 1.8 Exkurs: Triebkraft und Mobilität

Wir gehen hier auf einen Rand-Aspekt von thermisch aktivierten Prozessen ein, der vor allem für die Kristallisation von Bedeutung ist. Auch für die Kristallisation gibt es eine Barriere, dort „Nukleations-Barriere“ genannt.

Wenn man in einer unterkühlten Schmelze die Temperatur senkt, sinkt die Höhe der Barriere und deshalb nimmt die Geschwindigkeit der Kristallisation zunächst zu. Bei weiter steigender Unterkühlung nimmt sie aber wieder ab. Abb. 1.12 soll den Hintergrund verdeutlichen. In der mikroskopischen Welt sind viele Trajektorien (von irgendwelchen „Systemen“ in irgendwelchen „Energie-Landschaften“) Irrflüge in dem Sinn, dass der Netto-Bewegung eine ungerichtete, zufallsgesteuerte Bewegung überlagert ist. Wenn es sich um eine Bewegung im Ortsraum handelt, nennt man die Nettobewegung oft „Drift“. Der mittlere Betrag der instantanen Geschwindigkeit ist dann wesentlich größer als der Betrag der Driftgeschwindigkeit.

Betrachte einen eindimensionalen Pfad wie in Abb. 1.12 unten links. Die Nettogeschwindigkeit des mit Pfeilen angedeuteten Teilschritts ist die *Differenz* zwischen der Vorwärts- und der Rückwärtsgeschwindigkeit. Wenn die Triebkraft eines Übergangs steigt, steigt auch der Gradient der Energie-Landschaft. Man nimmt nun an, dass der energetische Abstand zwischen zwei benachbarten Zwischenzuständen so klein ist, dass in Bezug auf die relativen Besetzungszahlen das Boltzmann-Gesetz gilt. Dann ist der Quotient der Raten  $k_{\leftarrow}/k_{\rightarrow}$  in etwa gleich dem Besetzungsverhältnis. (Diese Aussage gilt in anderem Kontext als die „kinetische Formulierung des Massenwirkungsgesetzes“.) Es ist dann  $k_{\leftarrow}/k_{\rightarrow} \approx \exp(-\Delta\varepsilon/k_B T)$  mit  $\Delta\varepsilon$  der Energiedifferenz der beiden benachbarten Zustände. (Hier wird angenommen, dass die Teilschritte nahezu im Gleichgewicht sind, auch wenn die Gesamt-Reaktion es nicht ist.) Beim Abkühlen wird also das *Verhältnis* zwischen Vorwärts- und Rückwärts-Geschwindigkeit größer. Der Rückwärts-Schritt mag sogar



**Abb. 1.12**

Bei tiefen Temperaturen können Prozesse (chemische oder physikalische Prozesse) langsam werden, auch dann, wenn die Triebkraft bei sinkender Temperatur steigt. Das Bild rechts befasst sich mit der Geschwindigkeit der Kristallisation (eines physikalischen Prozesses).

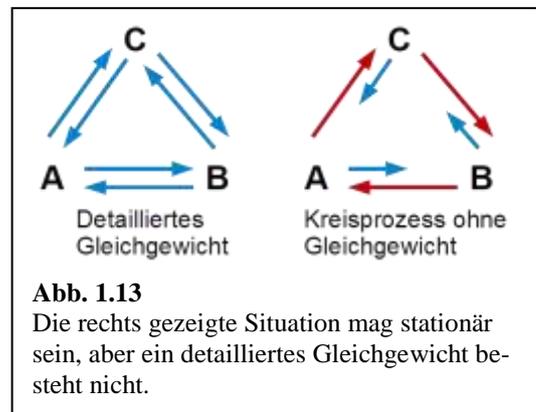
ganz weitgehend unterdrückt sein. Gleichwohl kann die Differenz beider Geschwindigkeiten sinken, nämlich dann, wenn das ganze System so träge wird, dass auch der Vorwärtsschritt (wegen der mangelnden Mobilität) langsam wird. Dies erklärt den in Abb. 1.12 rechts dargestellten Sachverhalt.

Es gibt hier einen Zusammenhang mit der Arrhenius-Gleichung ( $k_{tot} = k_0 \exp(-E_A/(RT))$ ). Beim Abkühlen mag sich die Energie-Landschaft so ändern, dass die Aktivierungsenergie sinkt. So ist es in Abb. 1.12 gezeichnet. Der Exponentialterm wird dann größer. Wenn aber gleichzeitig der Vorfaktor  $k_0$  sinkt, mag  $k_{tot}$  ebenfalls sinken. Dann wird die Reaktion langsamer, nicht schneller.

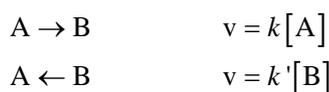
Stichwort Arrhenius-Gesetz: Eine Reaktion wird natürlich auch dann bei tiefen Temperaturen langsamer, wenn zwar die Triebkraft (gegeben als  $\Delta G^\ominus/RT$ ) steigt, gleichzeitig aber auch der Quotient  $\Delta H^\ddagger/RT$ . Deshalb muss der Haber-Bosch Prozess bei hohen Temperaturen ablaufen.

### 1.9 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. 1.13. Wenn ein Gleichgewicht zwischen drei (oder mehr) Zuständen besteht, dann sind die Raten der Übergänge zwischen den Zuständen *einzel*n in beiden Richtungen gleich groß (links in Abb. 1.13). Wenn es einen gerichteten Kreislauf zwischen den drei Zuständen gibt (rechts in Abb. 1.13), kann man stets in der einen oder anderen Weise diesem Kreislauf Energie entziehen. Wenn dies ein Gleichgewichtssituation wäre, hätte man ein perpetuum mobile zweiter Art erzeugt. Solche Kreisläufe gibt es oft. Ein Beispiel ist der Zitrat-Zyklus im Energie-Stoffwechsel. (Beim Zitrat-Zyklus werden von außen Produkte zugeführt und Edukte nach außen abgeführt. Dafür müsste man in Abb. 1.13 zusätzliche Pfeile einführen.) Sie können eine stationäre Situation herbeiführen, nicht jedoch ein Gleichgewicht.



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



Glg. 1.40

$k$  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

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

Glg. 1.41

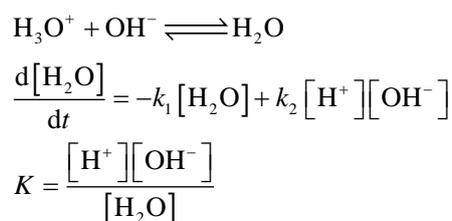
Die Lösung dieser ODE ist

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

Der Beweis durch Probe sei eine Übungsaufgabe.

Man merkt sich, dass im Exponenten der Term  $-(k+k')t$  steht. Man schreibt auch  $1/\tau = k+k'$  mit  $\tau$  der Zeitkonstante. Glg. 1.42 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



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  $\tau$  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 immer das Gleichgewicht sehr schnell. Auch deshalb hat der pH-Wert eine so große Bedeutung. Der pH-Wert ist eng verknüpft mit dem chemischen Potential von  $\text{H}^+$ . Es gilt  $\mu = \mu^\ominus + RT \ln [\text{H}^+] = \mu^\ominus + RT \ln(10) \log_{10}[\text{H}^+] = \mu^\ominus - RT 2.303 \cdot \text{pH}$ . 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 Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik zum Tragen. Wenn ein Gleichgewicht (in irgendeiner Weise) leicht gestört ist, erfolgt die Rückkehr zum Gleichgewicht gemäß einer zerfallenden Exponentialfunktion. Man spricht oft von einer „Relaxation“. Die Begründung findet sich in Abschnitt 4.2.

### 1.10 Konsekutive Reaktionen, Quasi-Stationarität der Zwischenprodukte

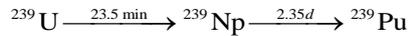
Betrachte eine Folge von Reaktionen gemäß:

Glg. 1.44



Ein Beispiel wäre der  $\beta$ -Zerfall von  $^{239}\text{U}$  zu  $^{239}\text{Np}$  und der nachfolgende Zerfalls des Tochterkerns zu  $^{239}\text{Pu}$ :

Glg. 1.45



Über den Pfeilen sind übrigens nicht die kinetischen Koeffizienten  $k$  sondern die Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  eingetragen (Abschnitt 1.5.2). Die kinetischen Gleichungen sind:

Glg. 1.46

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_a [A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_a [A] - k_b [B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_b [B] \end{aligned}$$

Wie immer in der Radioaktivität, ist die Kinetik von erster Ordnung in den Ausgangskonzentrationen. Glg. 1.46 wird gelöst durch

Glg. 1.47

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

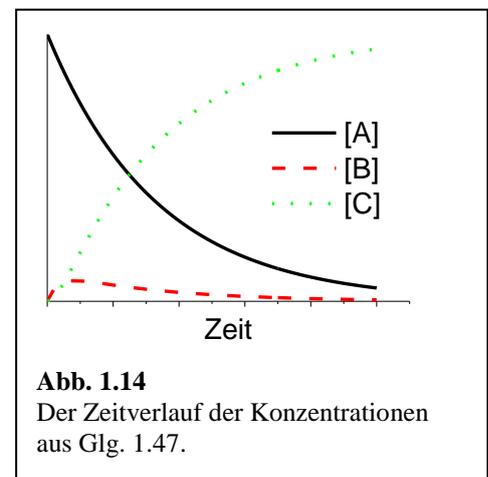
Der Beweis durch Probe sei eine Übungsaufgabe.

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 „Geschwindigkeits-bestimmende Schritt“. (In dem Beispiel oben ist übrigens der *zweite* Schritt Geschwindigkeits-bestimmend.) Achtung: Nur bei verketteten Reaktionen ist die langsamere Reaktionen Geschwindigkeits-bestimmend. Bei parallel verlaufenden Reaktionen ist es der schnellere Reaktionsweg.

Aus  $k_b \gg k_a$  in Glg. 1.47 folgt  $\exp(-k_b t) \ll \exp(-k_a t)$  und man kann schreiben

Glg. 1.48

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



**Abb. 1.14**  
Der Zeitverlauf der Konzentrationen aus Glg. 1.47.

Das Zwischenprodukt tritt also in dem approximativen 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. Damit kann man diese Überlegungen auch auf komplexere Reaktionen zur Anwendung bringen. Wenn ein Zwischenprodukt eine kleine Konzentration hat, dann ist – so die Annahme – 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. 1.49

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

Die Zeitableitung von [C] errechnet sich gemäß

Glg. 1.50

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

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

Das Ergebnis ist dasselbe wie vormals (Glg. 1.48), wurde aber auf einem leicht anderen Weg errechnet.

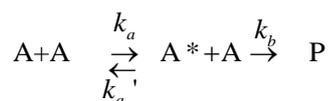
### 1.11 Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus

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 ( $d[P]/dt = k [A]^2$ ).

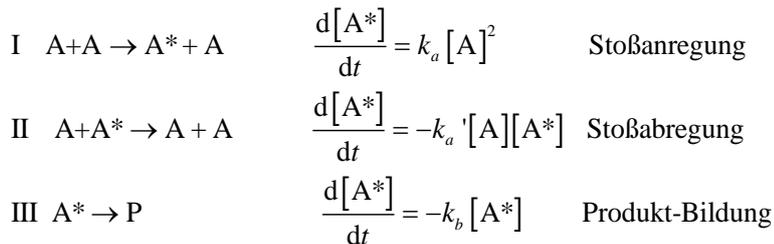
Man zerlegt die Reaktion gemäß

Glg. 1.51



Die Ratengleichungen sind

Glg. 1.52



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 Geschwindigkeitsbestimmend. 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. 1.53

$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0 \approx k_a [A]^2 - k_a' [A][A^*] - k_b [A^*]$$

$$\Rightarrow [A^*] \approx \frac{k_a [A]^2}{k_b + k_a' [A]}$$

Mit der Teil-Gleichung III aus Glg. 1.52 ergibt sich:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [A^*] = \frac{k_b k_a [A]^2}{k_b + k_a' [A]} := k [A]$$

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

Glg. 1.54

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

Glg. 1.55

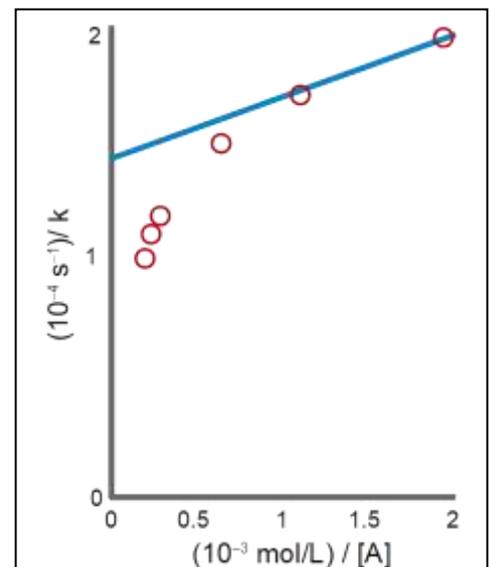
$$\frac{d[P]}{dt} \approx \frac{k_b k_a}{k_a'} [A]$$

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. 1.56

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

Um die Verhältnisse im gesamten Druckbereich übersichtlich darzustellen, wählt man gerne eine linearisierte Auftragung. Dazu stellt man Glg. 1.54 um gemäß



**Abb. 1.15**

Die Druckabhängigkeit der unimolekularen Isomerisierung von trans-CHD=CHD zeigt deutliche Abweichungen von der durch Glg. 1.57 aufgrund des Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus vorhergesagten Gerade. Adaptiert aus Aktins: Physikalische Chemie

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

und trägt  $1/k$  gegen  $1/[A]$  auf. Eine solche Darstellung ist in Abb. 1.15 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 Arguments 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](http://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. Das unterscheidet sie von Molekulardynamik-Simulationen, die man für jede Reaktion neu durchführen müsste.

## 1.12 Kettenreaktionen

### 1.12.1 Allgemeines, Rice-Hertzfeld-Mechanismus

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

Glg. 1.58

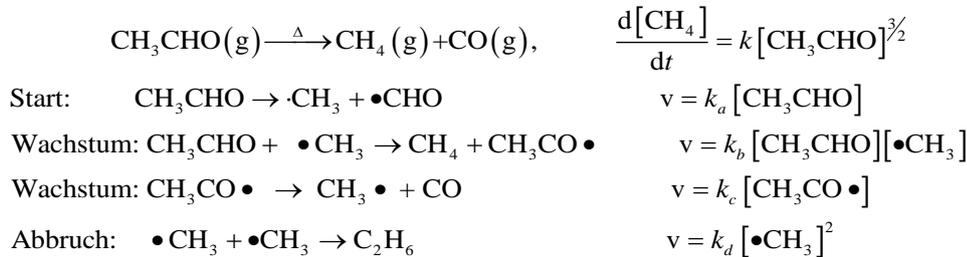
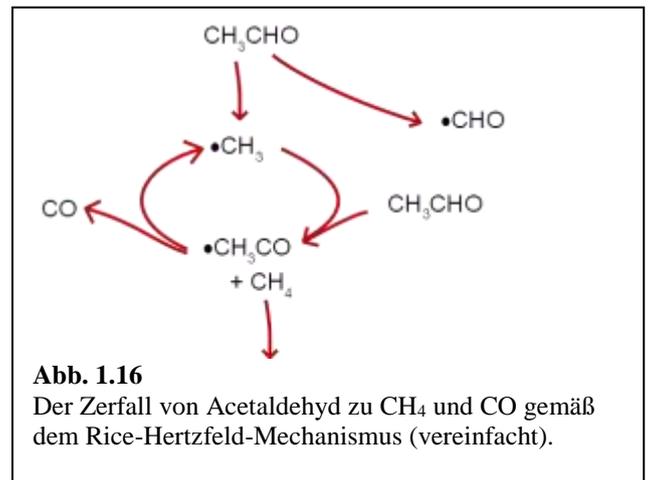


Abb. 1.17 stellt diese Reaktionsfolge diagrammatisch dar. Das „Kettenwachstum“ darf man sich als einen im Kreis laufenden Prozess vorstellen. Solche im Kreis laufenden Prozesse findet man auch oft bei der Katalyse. Bei katalytischen Prozessen verbleibt jedoch der Katalysator im Kreis. Bei Kettenreaktionen werden die Kettenträger stets neu gebildet und abgebaut. Die Anzahl der Kettenträger kann auch im Rahmen einer „Kettenverzweigung“ exponentiell zunehmen (siehe Glg. 1.60). Die Bezeichnung „Kettenwachstum“ ist von Polymerisationsreaktionen entlehnt, soweit diese als Kettenreaktion (zu unterscheiden von der „Stufenreaktion“) ablaufen. Bei diesen Reaktionen wird mit jedem Durchgang durch den Kreis der Polymerstrang um ein Segment verlängert.



Glg. 1.58 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 1.10):

Glg. 1.59

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

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

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

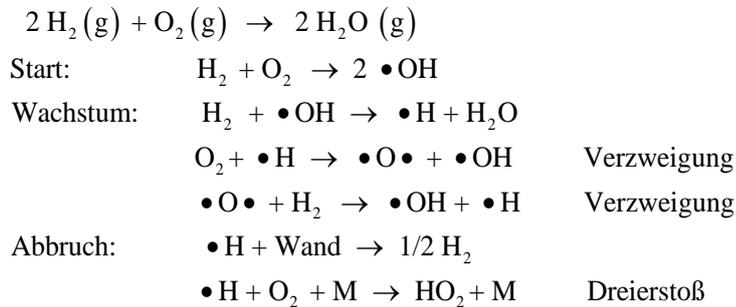
$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_b [\text{CH}_3\text{CHO}][\cdot\text{CH}_3] = k_b \left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Wie man aus Glg. 1.58 ersieht, führt die Abbruch-Reaktion zu einem Nebenprodukt ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Es gibt weitere Nebenprodukte (Aceton, Propanol), weil die Liste der Reaktionen oben nicht ganz vollständig ist.

### 1.12.2 Explosionen

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

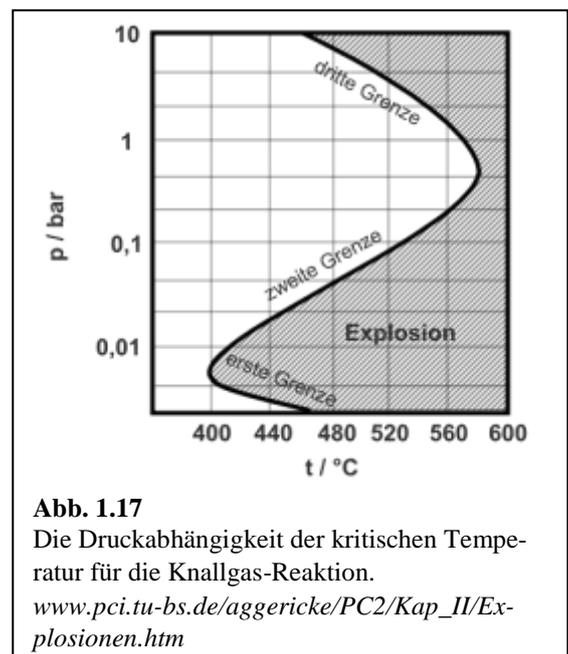
Glg. 1.60



Achtung:  $\text{O}_2$  wurde nicht als Di-Radikal gezeichnet (was es natürlich grundsätzlich ist), weil  $\text{O}_2$  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  $440^\circ\text{C}$  den Druck erhöht, kommt es unterhalb von einem Druck von 1 mbar nicht zur Explosion (Abb. 1.17). Dies liegt daran, dass die mittlere freie Weglänge (Abschnitt 2.4) 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. Man durchschreitet mit steigendem Druck eine „zweite Grenze“, oberhalb 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.<sup>25</sup>



**Abb. 1.17**

Die Druckabhängigkeit der kritischen Temperatur für die Knallgas-Reaktion.

[www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap\\_II/Explosionen.htm](http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_II/Explosionen.htm)

<sup>25</sup> Das geht besonders gut mit fluorierten Chor-Kohlenwasserstoffen, verwendet in den Halon-Löschern. Man muss hier zwischen zwei Übeln wählen: Einer Schädigung der Ozonschicht und einem schlecht bekämpften Brand.

### 1.13 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 in der Regel 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<sub>2</sub>, 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 (s. dazu auch Abschnitt 1.13.5)
- 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.

#### 1.13.1 Homogene Katalyse

Bei der homogenen Katalyse befindet sich der Katalysator (oft ein Molekül) in derselben Phase wie Edukte und Produkte. Homogene Katalysatoren verbleiben entweder im Produkt oder müssen abgetrennt werden. Weil es sich um einzelne Moleküle (zu unterscheiden von Oberflächen) handelt, 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.

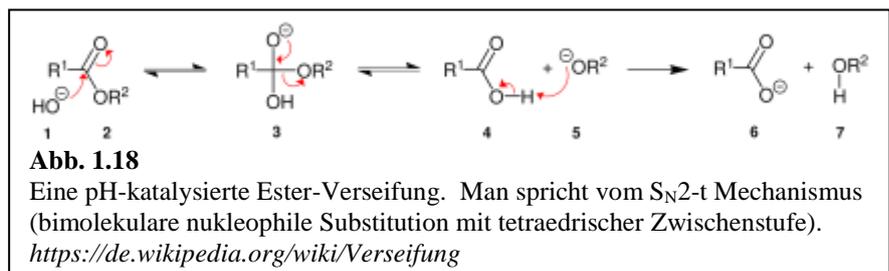
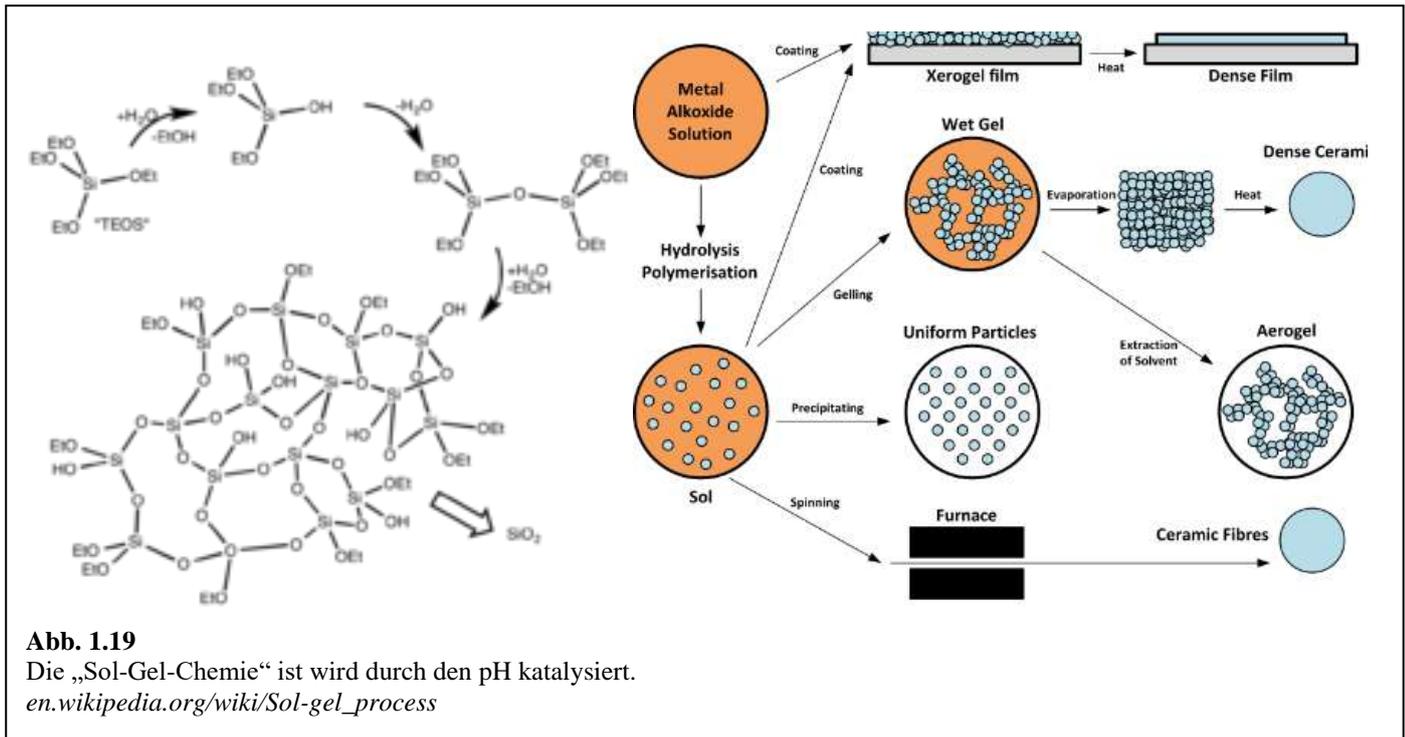


Abb. 1.18 beschreibt die Ester-Verseifung (siehe auch Abschnitt 1.5.2). Dies ist einer der Fälle, in denen es klare Hypothesen zu den molekularen Mechanismen auch in einem Lösungsmittel gibt. Man spricht vom S<sub>N</sub>2-t Mechanismus.



Säure- bzw. Base-katalysiert ist auch der Zerfall der Si-O-C Bindung (Abb. 1.19). 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 rekondensieren 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 (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ...). Bisweilen werden die Materialien bei hohen Temperaturen nachverdichtet (calciniert). Bei hohen Temperaturen verlassen die organischen Reste das Material und das Oxid versintert.

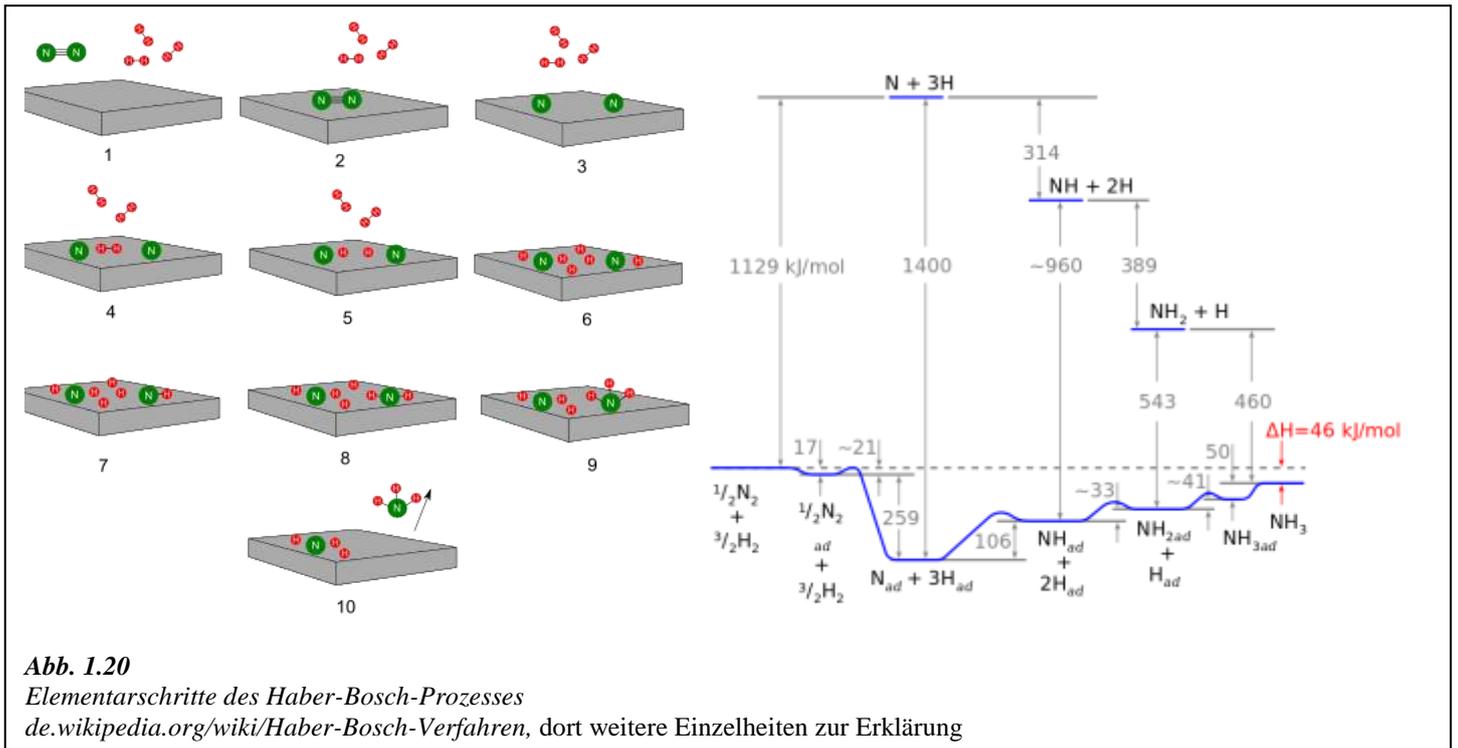
Ein drittes Beispiel für eine Säure-katalysierte Reaktion ist die „chemical amplification“ in den Photo-lacken der Halbleiter-Industrie (Abschnitt 1.14).

### 1.13.2 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 1.13.3 besprochen werden. Heterogen katalysiert ist auch die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> 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. 1.20).

Für Modell-Systeme im Ultrahoch-Vakuum hat man ein molekulares Verständnis der heterogener 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“.

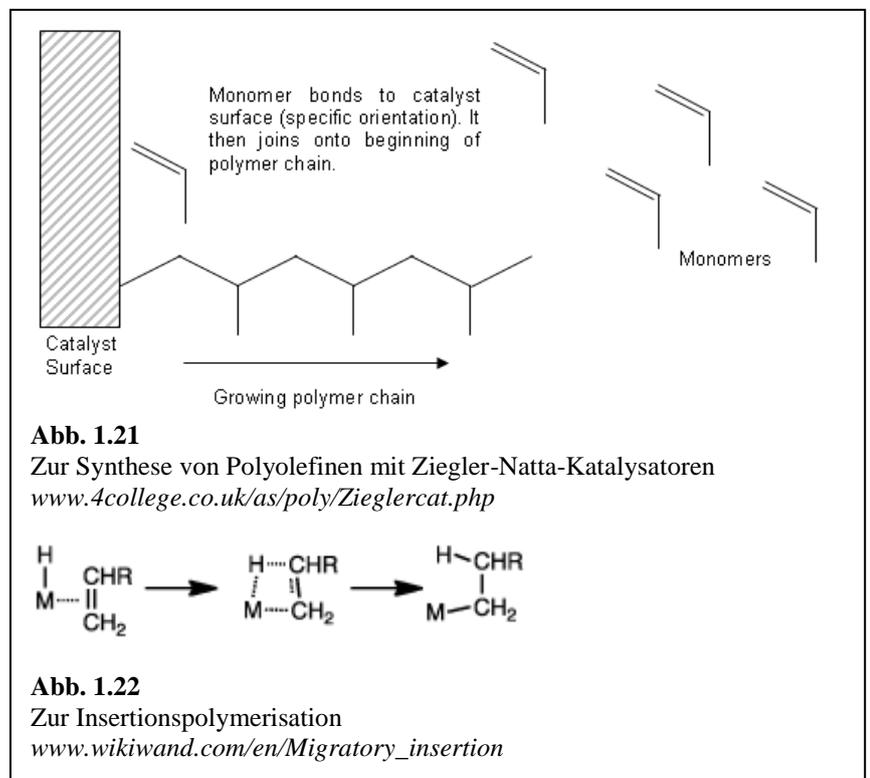


### 1.13.3 Katalysatoren in der Synthese von Polyolefinen

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. Bekannteste Vertreter sind Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP). Etwas mehr als die Hälfte der weltweit hergestellten Polymere (350 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.

Etwa 90 % der Polyolefin-Synthesen laufen heterogen mit sogenannten Ziegler-Natta-Katalysatoren (Abb. 1.21) ab.<sup>26</sup> Der Mechanismus führt den Namen „koordinative Insertionspolymerisation“ (Abb. 1.22).

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)



<sup>26</sup> 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 Taktizität der erzeugten Polymerketten. Die CH<sub>3</sub>-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.

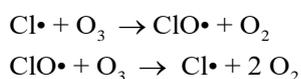
Bei den Ziegler-Natta-Katalysatoren hat man es – wie bei allen heterogenen Katalysatoren – mit einer Vielzahl von verschiedenen Reaktionszentren mit verschiedener Wirkung zu tun. In dieser Beziehung sind homogene Katalysatoren günstiger. Die letzteren sind „single-site“-Katalysatoren. Man hat sich lange mit den Alternativen zu den Ziegler-Natta-Katalysatoren

schwer getan. In den 80-er Jahren kam mit den Metallocen-Katalysatoren der Durchbruch. 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. Derzeit erfolgt bei einigen Prozent der Gesamtmenge an Polyolefinen die Katalyse über Metallocen-Katalysatoren.

Auch für die langsame Abbaubarkeit von Polyethylen (auf den Weltmeeren) gibt es eine Lösung – zumindest grundsätzlich. Es muss von Zeit zu Zeit eine Doppelbindung in die Hauptkette eingefügt werden. Diese ist instabil gegenüber Photooxidation.

#### 1.13.4 Das Ozon-Loch

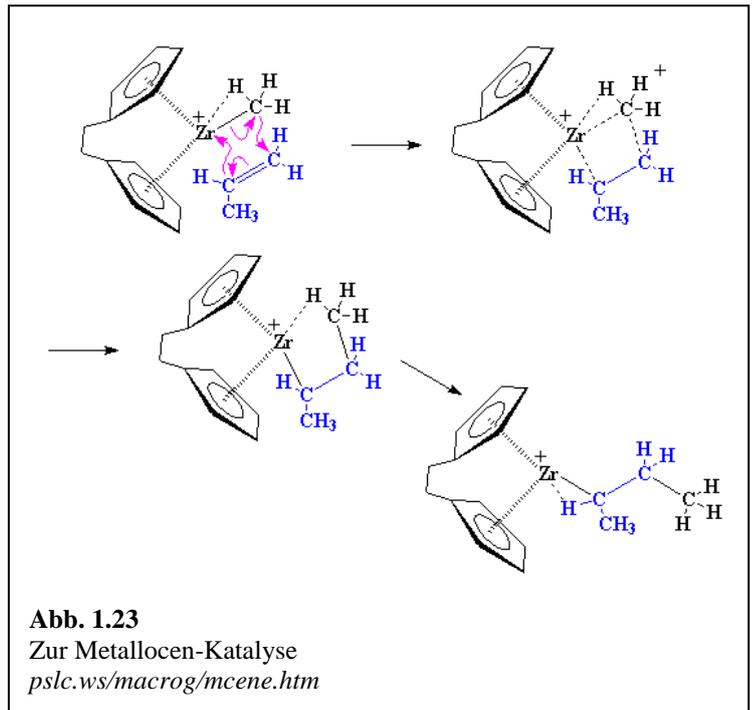
Der Chlor-katalysierte Abbau von Ozon in der Hochatmosphäre ist ein instruktives Beispiel für das Wechselspiel zwischen Katalyse, Transport, Adsorption und Photochemie. Am Anfang der Forschung stand die Beobachtung von Molina und Rowland aus dem Jahr 1974, dass atomares Chlor den Abbau von O<sub>3</sub> katalysiert gemäß



Glg. 1.61

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.

Der oben beschriebene Mechanismus per se führt aber *nicht* zum Abbau der Ozon-Schicht, zumindest nicht in dem Ausmaß, welches später beobachtet wurde. Frühe Warnungen (auch durch den späteren US-Vizepräsidenten, Al Gore), die auf Glg. 1.61 basierten, erwiesen sich – zunächst – als unbegründet. Es gibt





- 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. Dies 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. 1.63



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

Glg. 1.64

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

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

Glg. 1.65

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

Bei Sättigung liegt fast kein freies Enzym mehr vor. Einsetzen in Glg. 1.64 führt zu

Glg. 1.66

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

Wir lösen auf nach  $[ES]$ :

Glg. 1.67

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

Die Produkt-Bildungsrate ergibt sich als

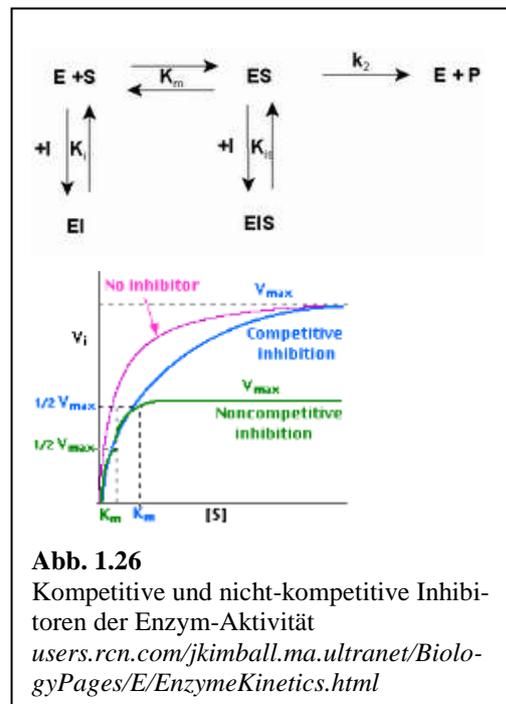
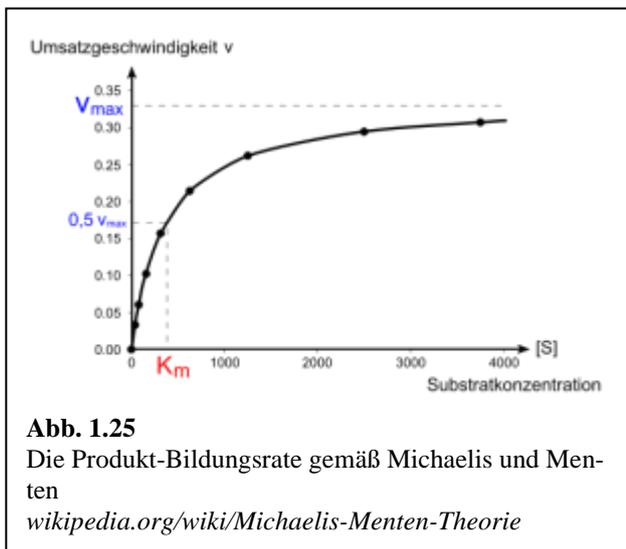
Glg. 1.68

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

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

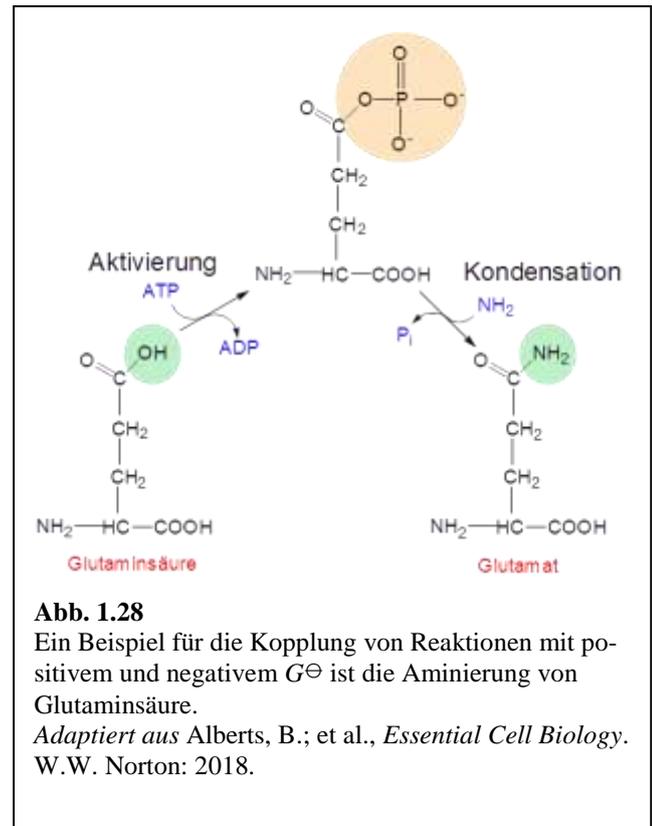
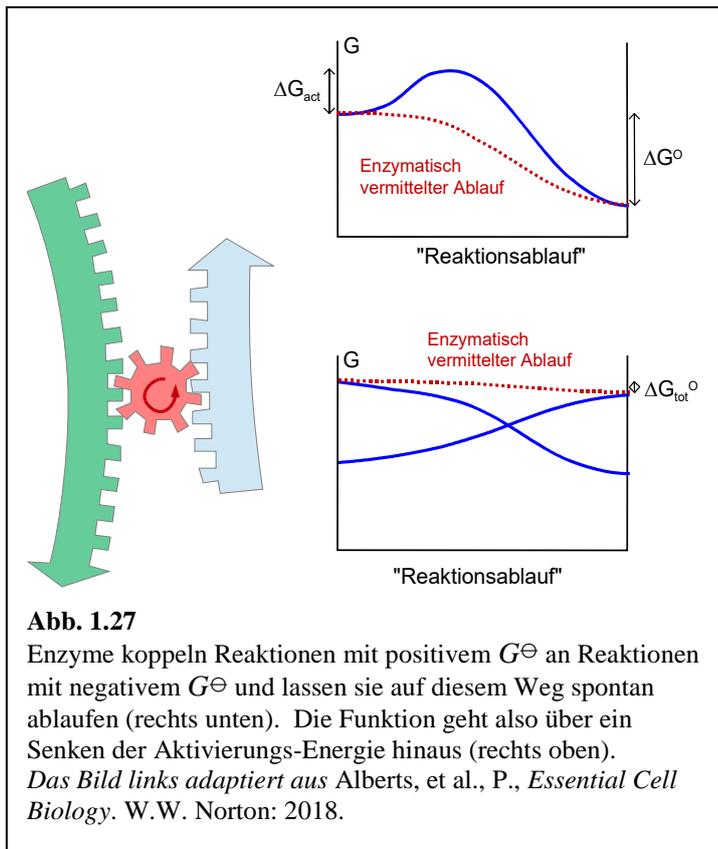
Diese Relation ist in Abb. 1.25 wiedergegeben. Die Produktbildungsrate geht in die Sättigung, wenn die Substrat-Konzentration deutlich über der Michaelis-Konstanten liegt. Bei  $[S] = K_M$  entspricht der Umsatz gerade der Hälfte des maximalen Umsatzes.

Viele Pharmazeutika sind Inhibitoren für Enzyme. Man unterscheidet zwischen kompetitiven („EI“ in Abb. 1.26 und nicht kompetitiven Inhibitoren („EIS“ in Abb. 1.26).



Die Funktion von Enzymen geht über die Senkung einer Aktivierungsenergie weit hinaus. Enzyme haben oft mehrere *Epitope*. Dort anbindende Gruppen beeinflussen die Enzymaktivität anderen Epitopen.<sup>28</sup> Die Enzym-Aktivität kann so von anderen Molekülen geregelt werden. Es entsteht *Komplexität*. Weiterhin können Enzyme Reaktionen mit positivem  $\Delta G^\ominus$  an Reaktionen mit negativem  $\Delta G^\ominus$  koppeln, so dass die ersteren spontan ablaufen. (Abb. 1.27 und Abb. 1.28).

<sup>28</sup> Achtung: Dieses Argument findet *nicht* Anwendung auf die kompetitiven und nicht-kompetitiven Inhibitoren aus Abb. 1.26. In diesem Fall erfolgt die Bindung an ein und dasselbe Epitop.



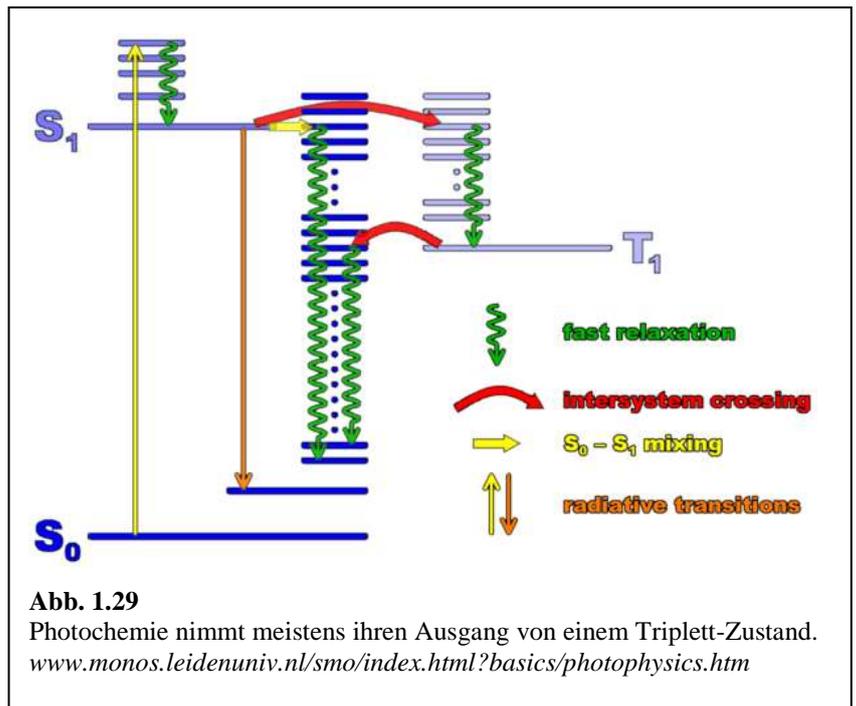
### 1.14 Photochemie

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 Einfluss auf Gleichgewichte und 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.<sup>29</sup>
- Mikrowellen sorgen vor allem für eine schnelle und homogene Erwärmung. Ein direkter Effekt (ohne den Umweg über die Wärme) 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.

<sup>29</sup> Man hat intensiv nach einer Reaktion gesucht, bei der ein Magnetfeld eine bevorzugte Chiralität (rechts- oder linkshändig) in einem Produkt aus Molekülen ohne Spiegelsymmetrie hervorrufen würde. Diese Suche ist erfolglos geblieben.

- 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 der Schwingung verstimmt. Zum zweiten verteilt sich die Schwingungsenergie sehr schnell auf alle Bewegungsfreiheitsgrade des Moleküls. Sie wird thermalisiert (s. Abschnitt 1.11). Damit geht die Selektivität verloren.



**Abb. 1.29**

Photochemie nimmt meistens ihren Ausgang von einem Triplett-Zustand.  
[www.monos.leidenuniv.nl/smo/index.html?basics/photophysics.htm](http://www.monos.leidenuniv.nl/smo/index.html?basics/photophysics.htm)

„Photochemie“ meint im Folgenden chemische Prozesse, die von UV-vis Strahlung ausgelöst werden. Diese 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
- Energie-Gewinnung (Photosynthese)
- Signal-Transduktion (Sehprozess)
- Erzeugung kleiner Strukturen (Photolithographie)

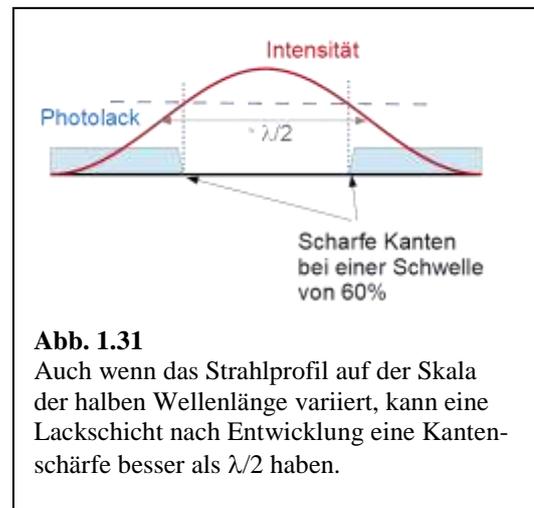
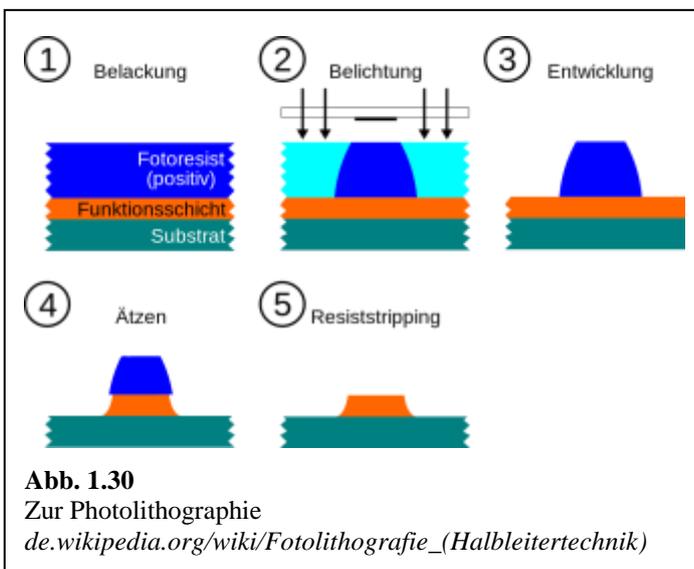
Hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass die Photochemie fast immer als Zwischenstufe einen Triplett-Zustand hat (Abb. 1.29). Dieser ist aufgrund der Auswahlregel  $\Delta S = 0$  langlebig. Neben der Phosphoreszenz sind eben auch chemische Reaktionen möglich.

Der primäre optische Übergang in Abb. 1.29 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. 1.30 wiedergegeben. Die dominierende Anwendung der Photolithographie ist die Halbleiter-Technik. In diesem Kontext ist es erstaunlich, dass die minimale Strukturbreite der aktuellen Chips bei etwa 14 nm liegt, obwohl die Wellenlänge des Lichts- und die Auflösung optischer Mikroskope und optischer Projektionsapparate bei

etwa einer halben Wellenlänge liegt.<sup>30</sup> Eine erste Antwort der Industrie auf diese Herausforderung sind kurze Wellenlängen. Vielfach verwendet wird der ArF-Laser ( $\lambda = 197\text{nm}$ ). Auch der F<sub>2</sub>-Laser ( $\lambda = 157\text{nm}$ ) kommt zum Einsatz. Beachten Sie: Diese Wellenlängen liegen im fernen UV: Dort tut man sich ausgesprochen schwer, transparente Materialien für Linsen zu finden. Eine zweite Antwort ist, dass man das Beugungslimit unterlaufen kann, wenn man eine Kontaktbelichtung durchführt. Dann liegt der Photolack im sogenannten Nahfeld, wo die Beugungsgrenze nicht gilt. Ein weiterer Mechanismus ist die Mehrfach-Belichtung im Zusammenspiel mit einem Schwellenverhalten der Farbstoffe (Abb. 1.31). Wenn ein photoresist bei einer ganz bestimmten Dosis durchentwickelt wird, bei einer etwas kleineren Dosis aber nicht, kann die Schärfe der Kante unterhalb der Wellenlänge liegen. Mit Mehrfachbelichtung kann man dann Stege erzeugen, deren Breite 2 – 3 Kantenunschärfen entspricht. Diese Stege sind dann immer noch wesentlich schmäler als  $\lambda/2$ .

Weil die Beleuchtungsapparate teuer sind (die Kleinheit der Strukturen erfordert hohe Präzision) und weil ein hoher Durchsatz benötigt wird, kommt ein katalytischer Prozess zum Einsatz.<sup>31</sup> (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 im Entwickler löslich 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. Ansonsten würde die quantitative Kontrolle des Prozesses (wichtig im Kontext des Schwellenverhaltens, Abb. 1.31) verloren gehen.



### 1.15 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  $\varepsilon_1$ , wird aber gleichzeitig dezimiert proportional zu einer Konstante  $\gamma_1$  und der Anzahldichte der Räuber.

<sup>30</sup> Diese Aussage ist der Stand von etwa 2018. Derzeit setzen sich neue Belichtungsmaschinen durch, die bei einer Wellenlänge von 13 nm arbeiten. Man spricht von EUV-Lithographie („EUV“ für extreme ultraviolett). Die Strukturbreiten liegen nun bei wenigen Nanometern.

<sup>31</sup> Auch die klassische Photographie auf Silber-Halogenid-Basis nutzt einen Verstärkungsprozess.

Die Räuber werden in Abwesenheit der Beute (also ohne Nahrung) mit der Rate  $\epsilon_2$  dezimiert, vermehren sich aber proportional zur Anzahldichte der Beute und einem Koeffizienten  $\gamma_2$ . Die Lotka-Volterra-Gleichung lautet

Glg. 1.69

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

Das Produkt aus  $N_1$  und  $N_2$  bildet den nichtlinearen Term.

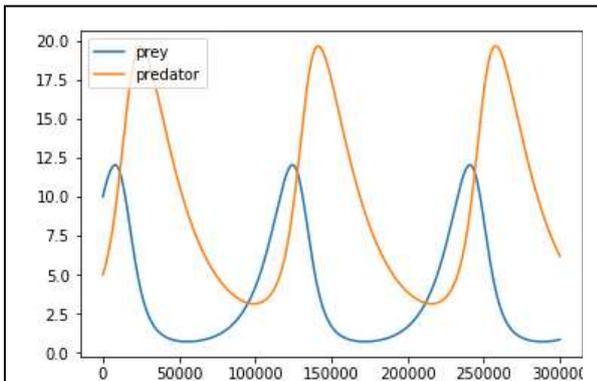
Hier ist der Code, welcher diese Gleichung (mit dem Euler-Verfahren) numerisch löst.

```
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
#
Sterberrate der Räuber, wenn ohne Beute
gam2 = 0.1
#
Vermehrungesrate 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(prey_Over_Time, label = 'prey')
plt.plot(predator_Over_Time, label = 'predator');
plt.legend(); plt.show();
```

Abb. 1.32 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 Hasen-Population 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. 1.33).



**Abb. 1.32**  
Lösung der Lottka-Volterra-Gleichung zu den Parametern wie im Code angegeben.



**Abb. 1.33**  
Belousov-Zhabotinsky-Reaktion in einer dünnen Schicht, eine Wellenfront ist gelb markiert.  
[de.wikipedia.org/wiki/Belousov-Zhabotinsky-Reaktion](https://de.wikipedia.org/wiki/Belousov-Zhabotinsky-Reaktion)

## 2 Kinetische Gastheorie

### 2.1 Allgemeines

Kinetik ist in diesem Skript nicht nur Reaktionskinetik, sondern auch die Kinetik von anderen Prozessen, z.B. des diffusiven Transports, Abschnitt 3, oder der Orientierungsrelaxation, Abschnitt 5. Transportkinetik ist Teil der Reaktionskinetik, wenn die letztere Transport-limitiert ist. Konkret war z.B. in Glg. 1.36 von Stoßzahlen die Rede, die man aus der Dynamik der Gase herleiten könne. Darauf kommen wir nun zurück. Die Stoßzahlen als Eingangsgrößen in der Reaktionskinetik sind aber nicht der einzige Grund, die kinetische Gastheorie in einer gewissen Tiefe zu behandeln. Weitere Themen sind

- die kinetische Gastheorie als Stütze der Atomhypothese
- der Umgang mit einer Geschwindigkeits-Verteilung oder allgemeiner: der Umgang mit verteilten Größen und gewichteten Mittelwerten
- der Irrflug oder allgemeiner: Zufallsprozesse.

Die kinetische Gastheorie ist eine klassische Theorie, die auf der Atomhypothese aufbaut, die aber dabei die Quantenmechanik *nicht* mit einschließt. Ihr Erfolg galt seinerzeit als eine Stütze für die Atomhypothese, die am Ende des 19. Jahrhunderts noch vielfach angezweifelt wurde. Im Rahmen der kinetischen Gastheorie bewegen sich die Moleküle die weitaus überwiegende Zeit wechselwirkungsfrei und geradlinig durch den Raum. Diese Bewegung wird durch Stöße unterbrochen. Die Theorie der Stoßvorgänge ist durchaus kompliziert, aber man kann für die Zwecke der kinetischen Gastheorie die Ergebnisse dieser Theorie in einen einzigen Parameter kondensieren, den sogenannten „Stoßquerschnitt“  $\sigma$ . Der erste Teil der Theorie – die Vorhersage des Druck aus Dichte und Temperatur – kommt sogar ohne eine Aussage über den Stoßquerschnitt aus. Die Partikel müssen lediglich so häufig stoßen, dass sie das thermodynamische Gleichgewicht erreichen.

### 2.2 Herleitung des Drucks aus dem Gleichverteilungssatz

Weil das ideale Gas keine Wechselwirkungen kennt, gibt es nur eine kinetische Energie (keine potentielle Energie). Wir beschränken uns für den Moment auf die Translation (keine Rotation, keine Schwingungen). Wir führen den *Gleichverteilungssatz* ins Feld (bewiesen im Anhang in Abschnitt 6). Im Gleichgewicht ist die mittlere thermische Energie eines Moleküls  $\langle \varepsilon \rangle$  gegeben als

$$\langle \varepsilon \rangle = f \frac{k_B T}{2} \quad \text{Glg. 2.2.1}$$

$f$  ist hier die Anzahl der Freiheitsgrade. Ein Freiheitsgrad im Sinne des Gleichverteilungssatz ist ein quadratischer Term in der Energie-Funktion. Oft hat die Energie-Funktion nur solche quadratischen Terme. Wenn man nur die Translation berücksichtigt, ist die Energie-Funktion gegeben als

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_{kin} \rangle &= \left\langle \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{2} \frac{p_x^2}{m} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} \frac{p_y^2}{m} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} \frac{p_z^2}{m} \right\rangle \end{aligned} \quad \text{Glg. 2.2.2}$$

Es gibt also 3 Freiheitsgrade und die mittlere (kinetische) Energie ist gegeben als

Glg. 2.2.3

$$\langle \varepsilon_{kin} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Man betrachte: Die mittlere kinetische Energie ist unabhängig von der Masse des Moleküls. Die Größe  $\langle v^2 \rangle$  hängt aber von der Masse ab.  $\langle \varepsilon_{kin} \rangle$  ist universell,  $\langle v^2 \rangle$  ist es nicht.

Wir berechnen im Folgenden aus dem Gleichverteilungssatz und einigen recht elementaren Annahmen den Druck des idealen Gases. Wir müssen im Folgenden zunächst alle Partikel mit einem bestimmten festen  $v_x$  separat betrachten. Später mitteln wir über  $v_x$ . Immer, wenn ein Teilchen die Wand stößt, wird es reflektiert. (Genau genommen ist dies eine Annahme. Es könnte komplizierter sein.) Bei der Reflektion kommt es zu einem Impulsübertrag an die Wand von  $2p_x = 2mv_x$  (wobei  $x$  die Raumkoordinate senkrecht zur Wand ist). Die Kraft auf die Wand ist gleich dem mittleren Impulsübertrag pro Zeitintervall  $dt$ . Sei die Anzahldichte  $N/V$ . Während der Zeit  $dt$  schlagen alle diejenigen Teilchen auf die Wand auf, die sich zu Beginn des Zeit-Intervalls in einem Abstand von höchstens  $v_x dt$  von der Wand befanden, und die sich auf die Wand zubewegen. Die letztere Bedingung zieht einen Faktor  $1/2$  nach sich. Es gilt

Glg. 2.2.4

$$\frac{dN_{coll}(v_x)}{dt} = \frac{1}{2} A v_x \frac{N}{V}$$

$A$  ist die Fläche. Die Kraft auf die Fläche ist gegeben als

Glg. 2.2.5

$$F(v_x) = 2mv_x \frac{dN_{coll}(v_x)}{dt} = 2 \frac{1}{2} A m v_x^2 \frac{N}{V}$$

Erst jetzt mitteln wir über alle Geschwindigkeiten. Erst jetzt zu mitteln, ist wichtig, weil über  $v_x^2$  gemittelt wird, nicht über  $v_x$ .<sup>32</sup> Es gilt

Glg. 2.2.6

$$F_{tot} = A m \langle v_x^2 \rangle \frac{N}{V}$$

Weil die kinetische Energie sich isotrop auf alle drei Raumrichtungen verteilt, gilt

Glg. 2.2.7

$$\langle m v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle m v_x^2 \rangle + \langle m v_y^2 \rangle + \langle m v_z^2 \rangle) = \frac{2}{3} \langle \varepsilon_{kin} \rangle = k_B T$$

---

<sup>32</sup> Bedenken Sie: Es ist im Allgemeinen  $\langle v_x^2 \rangle$  größer als  $\langle v_x \rangle^2$ . Man mittelt über alle Teilchen. Die schnellen Teilchen stoßen häufiger mit der Wand und sie stoßen gleichzeitig auch heftiger mit der Wand. Deshalb läuft die Mittelung über alle Teilchen auf eine Mittelung über  $v_x^2$  hinaus ( $p \propto \langle v_x^2 \rangle$  nicht  $\langle v_x \rangle^2$ ).

Für den Mittelwert von  $v^2$  sagt der Gleichverteilungssatz voraus, dass

Glg. 2.2.8

$$\langle v^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{m}$$

Der Druck  $p$  ist<sup>33</sup>

Glg. 2.2.9

$$p = \frac{F_{tot}}{A} = k_B T \frac{N}{V}$$

Mit  $N = nN_A$  ( $N_A$  die Avogadro-Konstanten und  $n$  die Stoffmenge) und  $R = N_A k_B$  ( $R$  die Gaskonstante) folgt das ideale Gasgesetz.

Dass die kinetische Gastheorie das ideale Gasgesetz reproduziert, ist ihr wichtigster Erfolg. Es werden weiterhin die Stoßzahl mit der Wand, die Zahl der Stöße zwischen Gas-Molekülen, die Diffusivität, die Wärmleitfähigkeit und die Viskosität vorhergesagt.

Für die Berechnung der Stoßzahl (benötigt in Glg. 1.36) wird man sich *nicht* – so wie bei der Berechnung des Drucks – bei der Berechnung von Mittelwerten auf (nur) den Gleichverteilungssatz zurückziehen können. Man muss zunächst die Geschwindigkeitsverteilung kennen und dann die korrekt gewichtete mittlere Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  errechnen. (Nur für  $\langle v^2 \rangle$  erlaubt uns der Verteilungssatz, diese Mühen zu umgehen, nicht für  $\langle v \rangle$ .) Zu dieser Geschwindigkeitsverteilung kommen wir jetzt.

### 2.3 Die Maxwell-Verteilung

Wenn ein Molekül verschiedene Energie-Zustände  $\varepsilon_i$  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.

Oft sind die Zustände so zahlreich und liegen so dicht, dass man von der Summe zum Integral übergeht. Dabei muss man berücksichtigen, dass die Anzahldichte der Zustände pro Energie-Intervall variieren kann. Wir nennen diese Anzahldichte der Zustände  $g(\varepsilon)$ . Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Intervall  $[\varepsilon, \varepsilon+d\varepsilon]$  vorzufinden, ist dann  $p(\varepsilon)d\varepsilon$ .  $p(\varepsilon)$  ist die Wahrscheinlichkeitsdichte (zu unterscheiden von der Wahrscheinlichkeit  $p(\varepsilon)d\varepsilon$ ) Es gilt

<sup>33</sup>  $p$  ist hier der Druck, nicht etwa der Impuls. Weiter unten steht  $p$  auch für die Wahrscheinlichkeit (probability). Achten Sie auf den Kontext und die Indizes.

Glg. 2.3.2

$$p(\varepsilon) = \frac{1}{Z} g(\varepsilon) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) = \frac{g(\varepsilon) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)}{\int_0^\infty g(\varepsilon) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon}$$

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

Glg. 2.3.3

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

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

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

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

Glg. 2.3.4

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

Weil Isotropie vorliegt, sind die drei Faktoren gleich groß und durch Glg. 2.3.3 gegeben. Es gilt

Glg. 2.3.5

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

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*:

Glg. 2.3.6

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

Die Maxwell-Verteilung steigt bei kleinen Geschwindigkeit zunächst an, weil die Anzahldichte der Vektoren  $(v_x, v_y, v_z)$  mit  $v$  ansteigt (Abb. 2.1). Sie durchläuft dann ein Maximum und fällt später aufgrund des Boltzmann-Faktors wieder ab. Je höher die Temperatur, desto höher die Geschwindigkeit am Maximum.

Weiter oben hatten wir die Größe  $\langle v^2 \rangle$  ohne die Maxwell-Verteilung aus dem Gleichverteilungssatz ableiten können. Es war  $\langle v^2 \rangle = 3k_B T/m$ . Für die Größe  $\langle v \rangle$  gibt es keine solchen einfachen Argumente. Es bleibt nichts übrig als die Integration über die Maxwell-Verteilung gemäß

Glg. 2.3.7

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

Für  $p(v)$  ist die Maxwell-Verteilung (Glg. 2.3.6) einzusetzen. Die Integration liefert<sup>34</sup>

Glg. 2.3.8

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

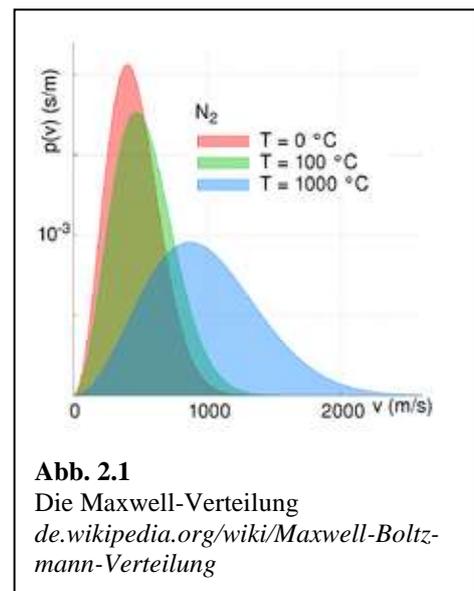
Die Dimension ist die gleiche wie bei  $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ , aber der Zahlenfaktor ist ein anderer. Der Parameter  $\langle v \rangle$  wird später für die Berechnung der Stoßzahlen eine Rolle spielen. Beachten Sie: Wie bei allen nicht-trivialen Verteilungen ist  $\langle v^2 \rangle$  größer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

Glg. 2.3.9

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

Dieses 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.<sup>35</sup>

Eine Randbemerkung: Wenn die Masse gegen null strebt, strebt der Exponential-Term gegen eins und man kann die Normierungskonstante nicht mehr ausrechnen, weil das Integral über  $v$  in den Grenzen 0 und  $\infty$  nicht konvergiert. Das darf nicht sein. Die Masse darf also nicht zu Null werden. Das darf man als eine Stütze der Atomhypothese betrachten. Ein ähnliches Argument stand – in Form der Quantelung der Energie – Pate bei der Entdeckung der Quantenmechanik (genauer: der Interpretation der Schwarzkörperstrahlung als der Energiedichte eines Photonengases, wobei die Photonen endliche Energie haben).

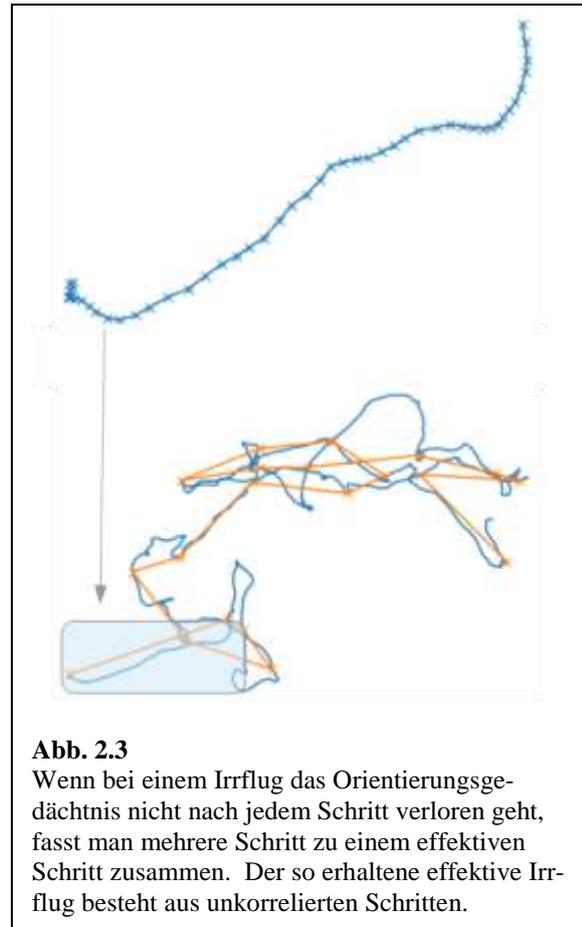
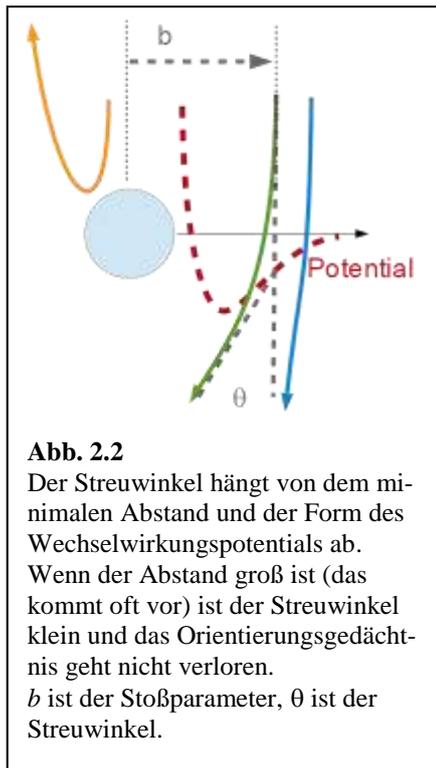


<sup>34</sup> Solche bestimmen Integrale berechnet man am einfachsten mit Mathematica oder Matlab.

<sup>35</sup> Die Varianz einer Verteilung (in Glg. 2.3.9 die Größe auf der linken Seite) ist das Quadrat der Standardabweichung

## 2.4 Die Trajektorien als Irrflüge

Wir nähern uns nun den *kinetischen* Aspekten der kinetischen Gastheorie. Es reicht nun nicht mehr aus, dass die Moleküle „oft genug“ stoßen, um ein thermodynamisches Gleichgewicht herbeizuführen. Wir brauchen eine Aussage darüber, wie oft sie denn nun genau stoßen. Man möchte befürchten, es stehe ein längerer Exkurs über die Streutheorie bevor, aber man kann – für diese Zwecke – die Konsequenzen dieser Theorie alle aus einem einzigen Parameter ablesen, dem Streuquerschnitt  $\sigma$ .<sup>36</sup> Aus  $\sigma$  wird man eine „mittlere freie Weglänge“  $\lambda$  und eine „Stoßzeit“  $\tau$  ableiten, die letztere die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen.



Es stellt sich insofern ein Problem, als es für weiche Potentialverläufe recht viele Begegnungen geben wird, bei denen sich die Bewegungsrichtungen nur marginal ändern (rechts in Abb. 2.2). Die Frage ist dann: „Sollen diese Begegnungen allesamt als „Stöße“ zählen? Nach solchen marginalen Stößen haben die Partikel ihre vormalige Geschwindigkeit nicht vollständig vergessen. Wenn man einen „Irrflug“ aus Schritten *mit* Orientierungsgedächtnis zusammensetzen würde, wäre dies kein Irrflug (gemäß Definition des Irrflugs). Abb. 2.3 illustriert das Problem und dessen Lösung. Man definiert eine „effektive Schrittweite“ in der Weise, dass das Orientierungsgedächtnis über diese Distanz hinweg gerade eben gelöscht ist. Die mittlere Distanz zwischen diesen effektiven Stößen ist die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ .<sup>37</sup> Diese errechnet

<sup>36</sup> Eine Ausnahme ist in Fußnote 53 genannt

<sup>37</sup> Es sei die mathematische Fassung dieses Arguments kurz angedeutet. Man definiert eine Länge auf der Trajektorie, über die hinweg die Orientierungs-Autokorrelationsfunktion auf null abfällt. Die mittlere freie Weglänge wird dann zu

sich aus dem *Stoßquerschnitt*  $\sigma$  (genauer:  $\sigma_{AA}$  oder auch  $\sigma_{AB}$ , falls es sich um zwei Moleküle A und B handeln sollte). Der Stoßquerschnitt hat die Dimension  $\text{m}^2$ . Er entspricht in etwa der Größe des Schattenwurfs des betreffenden Moleküls.

Wir gehen kurz auf den Zusammenhang zwischen Streuwinkeln und Stoßquerschnitt ein. Wie in Abb. 2.2 illustriert, hängt der Streuwinkel  $\theta$  davon ab, in welcher Entfernung sich die Stoßpartner begegnen. Diese Entfernung wird durch den „Stoßparameter“  $b$  parametrisiert. In der Streutheorie ermittelt man eine Funktion  $\theta(b)$  mit  $\theta$  dem Streuwinkel. Die Funktion  $\theta(b)$  hängt vom Potential und von der Relativgeschwindigkeit ab. Ausgehend von der Funktion  $\theta(b)$  definiert man einen Streuquerschnitt  $\sigma$  als

Glg. 2.4.1

$$\sigma = \int_0^\pi 2\pi b \left( \frac{d\theta}{db} \right)^{-1} d\theta = \int_0^\pi 2\pi b \frac{db}{d\theta} d\theta$$

Man überzeugt sich schnell, dass  $\sigma$  die Dimension einer Fläche hat. Tabelle 2.1 zeigt Zahlenwerte für einige wichtige Moleküle. (Für alle Moleküle außer Ar und He ergeben sich diese Werte aus einer Mittelung über alle denkbaren relativen Orientierungen während des Stoßes.)

Der Stoßquerschnitt hängt nur schwach von der Temperatur ab – aber diese Abhängigkeit besteht. Der Grund ist in Abb. 2.4 illustriert. Mit steigender Temperatur sinkt der Stoßquerschnitt (ein wenig.)

Nehme nun an, dass die gestoßenen Moleküle alle ruhen. Dann würde eine rein geometrische Überlegung ergeben (Abb. 2.5), dass die mittlere freie Weglänge gegeben wäre als  $(N/V\sigma)^{-1}$ . Es gilt aber stattdessen

Glg. 2.4.2

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

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:

Glg. 2.4.3

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

Der Mischterm verschwindet, weil die beiden Geschwindigkeiten unkorreliert sind. Der Faktor 2 entsteht, weil (genauer: wenn) A und B gleiche Teilchen sind und deshalb die Mittelwerte der Geschwindigkeits-

$\lambda = \left\langle \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{v}(\vec{s}') \cdot \mathbf{v}(\vec{s}' + \vec{s}) d\vec{s}' \right\rangle$ . Die Mittelung erfolgt über die ganze Trajektorie. Der Integrand ist der Abstand zwischen zwei Punkten auf der Trajektorie. Der Punkt bezeichnet das Skalarprodukt zwischen den Geschwindigkeitsvektoren an den beiden Stellen.

Quadrate gleich groß sind. Diese Rechnung bezog sich auf das gemittelte *Quadrat* der Geschwindigkeiten.  $\langle v_{rel} \rangle$  und  $\langle v_{rel}^2 \rangle$  sind wie folgt verknüpft:

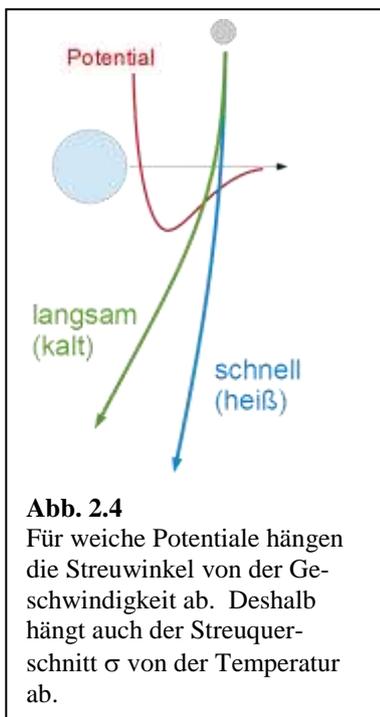
Glg. 2.4.4

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

Siehe dazu die Glg. 2.2.8 und Glg. 2.3.8. Die numerischen Vorfaktoren aus den Einzelgeschwindigkeiten übertragen sich auf die Relativ-Geschwindigkeiten und es folgt

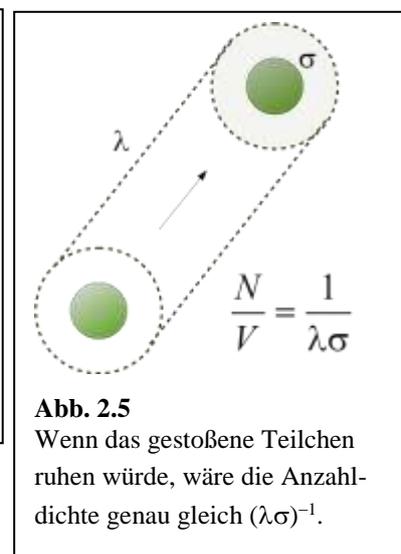
Glg. 2.4.5

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



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

**Tabelle 2.1**  
Zahlenwerte für einige Stoßquerschnitte



Eine kleine Warnung: Wer den Eindruck hat, dass oben etwas „mit den Händen gewedelt“ worden sei, ist nicht allein. Es gibt eine Verteilung von freien Weglängen. Gase sind oft Gasgemische, und dann trägt die Annahme  $\langle v_A^2 \rangle \approx \langle v_B^2 \rangle$  in Glg. 2.4.3 nicht mehr. Erschwerend kommt hinzu, dass die mittlere freie Weglänge im Experiment nicht direkt gemessen wird. Gemessen werden die Streuquerschnitte, die Diffusionskonstanten und die Reaktionsraten, letztere proportional zur Anzahl der Stöße. Das hat zur Konsequenz, dass man in der Literatur ein etwas unerquickliches Gemisch von Gleichungen vorfindet, die nicht konsistent miteinander sind. Nicht zuletzt die Lehrbücher von Atkins und Wedler stimmen nicht überein bei der Frage, wie die Diffusivität mit der mittleren freien Weglänge zusammenhängen sollte. In manchen Texten, die präzise Behandlung im Blick haben, wird die mittlere freie Weglänge nur am Rand erwähnt. Die betreffenden Gleichungen gehen vom Streuquerschnitt aus (oder auch vom „collision diameter“, i.W. äquivalent dazu siehe Glg. 3.3.1). So könnte man es auch in diesem Skript tun. Wir formulieren aber die kinetische Gastheorie *mit* der mittleren freien Weglänge – und müssen an manchen Stellen eine Warnung bezüglich gewisser Lücken in der rigorosen Korrektheit aussprechen.

Die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen (die mittlere Stoßzeit)  $\tau$  ist gegeben als

Glg. 2.4.6

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

Eine Bemerkung zur Terminologie: Man spricht von  $\lambda$ , nicht von  $\langle \lambda \rangle$ , obwohl auch die letztere Bezeichnung Sinn machen würde. Das hat insofern einen guten Grund, als  $\lambda$  in den Gleichungen zum Transport in Gasen ganz enorm oft vorkommt und man nicht alle diese Gleichungen mit den gewinkelten Klammern belasten will. Es ist insofern etwas irreführend, als bei der Behandlung der Diffusion die Größe  $\lambda^2$  auftaucht. Diese Größe ist aber nicht gleich  $\langle \lambda \rangle^2$ , es handelt sich um die Größe  $\langle \lambda^2 \rangle$ . Wie schon oben gesagt: die vertiefende Behandlung wäre ohnehin noch komplizierter (siehe z.B. Glg. 3.3.1).

Wir geben an dieser Stelle das mittlere Verschiebungsquadrat an. Nach  $N$  Schritten ist der Mittelwert des Quadrats des zurückgelegten Wegs gegeben als

Glg. 2.4.7

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

Diese Formel kann man wie folgt einsehen:

Glg. 2.4.8

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

Es wurde benutzt, dass die Schritte unkorreliert sind und dass der Mittelwert von  $r_i r_j$  deshalb verschwindet. Achtung: Es wurde weiterhin angenommen, dass die Schritte alle gleich lang sind. Wenn die Schritte nicht alle gleich lang sind, darf man  $\langle r^2 \rangle$  nicht durch  $\lambda^2$  ersetzen: (Der Mittelwert der Quadrate ist ungleich dem Quadrat des Mittelwerts.) Im letzten Schritt wurde  $N$  durch  $t/\tau$  ersetzt. Das Verschiebungsquadrat skaliert also wie die Zeit. (Beachten sie: das *Quadrat* skaliert wie die Zeit, nicht etwa der zurückgelegte Weg.)

Nachdem der Irrflug ein Zufalls-bestimmter Prozess ist, ist die Verschiebung  $(r_N - r_0)$  eine verteilte Größe. In Abschnitt 6.2 wird gezeigt, dass die Verschiebung Gauß-verteilt ist.

Einige weitere Bemerkungen:

- Für Luft unter Standard-Bedingungen („SATP“:  $p = 1$  bar,  $T = 298$  K) ist die mittlere freie Weglänge gleich 68 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 komplexeres Molekül eine Anregung einer bestimmten Molekülschwingung, die in dem vorherigen Stoß erfolgt ist, weitgehend „thermalisieren“, bevor es zum nächsten Stoß kommt. Die betreffende Energie wird sich in etwa gleichmäßig auf die verschiedenen Schwingungsmoden verteilen. Sie dazu auch Bemerkungen im Umfeld von Abb. 1.15.
- Wenn man den Druck senkt, erreicht  $\lambda$  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  $\lambda$  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. Auch die Photonen tragen zum Druck bei. Auch für die Photonen herrscht lokal (auf der Skala von Kilometern) ein Gleichgewicht. Die „kalorische Zustandsgleichung“ des Photonengases ist  $pV = U/3$ , mit  $U$  der Energie.<sup>38</sup> Für schwere und heiße Sterne (nur für diese) ist der Strahlungsdruck größer als der Druck, der durch die Materie ausgeübt wird.<sup>39</sup> Die Thermodynamik des Photonengases ist recht instruktiv hier beschrieben: [www.cpp.edu/~hsleff/PhotonGasAJP.pdf](http://www.cpp.edu/~hsleff/PhotonGasAJP.pdf). Beim Photonengas ist die Teilchenzahl nicht erhalten.
- Der hier beschriebene Mechanismus zur Erzeugung eines Irrflugs ist zu unterscheiden von anderen Elementar-Mechanismen des Transports, die ebenfalls zu Irrflügen führen (u.U. nach einer wie in Abb. 2.3 skizzierten Zusammenfassung von Elementar-Schritten zu effektiven Schritten). Der hopping-Transport ist ein Beispiel. Beim hopping-Transport befinden sich die Partikel meistens in Potential-Senken. Von Zeit zu Zeit überwinden sie die Potentialbarrieren zwischen benachbarten Senken. Weil hopping-Transport thermisch aktiviert ist, sinkt die Viskosität mit steigender Temperatur.<sup>40</sup> Bei Gasen ist es umgekehrt (Glg. 3.4.6).

Eine ähnliche Situation findet man bei Metallen vor. Hier sinkt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, weil die Stöße mit dem thermisch bewegten Ionengitter häufiger werden. Im Unterschied dazu steigt die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern mit steigender Temperatur, weil sich mehr Elektronen im Leitungsband befinden. Achtung: In Halbleitern liegt *keine* hopping-Leitfähigkeit vor. Man muss das Bänder-Modell bemühen, weil die Ladungsträger delokalisiert sind. Organische Leiter (Antistatik-Beschichtungen, Photoleiter im Xerographie-Prozess) erzielen die Leitfähigkeit durch hopping.

Ob der Transport in Flüssigkeiten eher ein hopping-Transport ist oder eher ein Transport wie in Gasen ist (i.W. freier Flug, unterbrochen von Stößen, kurzes  $\lambda$ , englisch: „hard-sphere kinetic theory“), ist eine diffizile Frage.

- 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, obwohl sie viele Stöße erfahren. Es gibt eine Impuls-Relaxations-Zeit,<sup>41</sup> oberhalb derer die Bewegung zu einem Irrflug

---

<sup>38</sup> Die kalorische Zustandsgleichung des einatomigen idealen Gases ist  $U = 3/2 nRT$  mit  $n$  der Stoffmenge, letztere konstant (beim Photonengas nicht konstant).

<sup>39</sup> Auch gewöhnliche Gase koexistieren aufgrund der Wärmestrahlung stets mit einem Photonengas. Der Druck des Photonengases ist aber bei Raumtemperatur um etwa 10 Dekaden kleiner als der Druck des Partikelgases. Deshalb wird er ignoriert.

Genauer: Der Druck des Photonengases beträgt  $p = 1/3 b T^4$  mit  $b = 8\pi^5 k_B^4 / (15h^3 c^3) = 7.56 \times 10^{-16} \text{ J}/(\text{K}^4 \text{m}^3)$  einer Konstanten, die man nur im Kontext der Quantenmechanik verstehen kann.  $b$  ist verwandt mit der Stefan-Boltzmann-Konstanten (aber nicht strikt identisch mit ihr).

<sup>40</sup> Die Diffusivität folgt dann einem Arrhenius-Gesetz. Konkret ist die Temperatur-Abhängigkeit der Diffusivität oft komplizierter, aber die Diffusivität steigt mit steigender Temperatur.

<sup>41</sup> Die Impuls-Relaxationszeit ist  $\tau_{MR} = m/\xi = m/(6\pi\eta r)$  mit  $m$  der Masse,  $\xi$  dem Reibungskoeffizienten,  $\eta$  der Viskosität und  $r$  dem Radius. Die zweite Relation wendet die Stokes-Gleichung an. Das Subskript MR steht für „momentum relaxation“.

wird im Sinne von Abb. 2.3. Man könnte eine effektive Schrittweite und eine effektive Zeit pro Schritt errechnen, aber das ist unüblich.

### Kasten 2.1

*Im Zentrum der Sonne gilt das ideale Gasgesetz*

Im Zentrum Sonne sind die Atome vollständig ionisiert. Die Kernradien  $r_{Kern}$  betragen etwa 5 fm (5 Femtometer,  $5 \times 10^{-15}$  m). Der mittlere Abstand zwischen den Kernen beträgt zwar nur 100 fm, aber dieser Abstand ist größer als der Kernradius. Es gilt das ideale Gasgesetz und man könnte versucht sein, die mittlere freie Weglänge als den Abstand zwischen den Kernen abzuschätzen und zu folgern  $\lambda \gg r_{Kern}$ .

Diese Darstellung lädt zu Missverständnissen ein insofern, als der Kernradius für dieses Argument nur dann von Bedeutung wäre, wenn die Wechselwirkungen zwischen Partikeln durch die Kernkräfte vermittelt wären. Dann würde man den totalen Streuquerschnitt als  $\sigma = \pi(2r_{Kern})^2$  abschätzen. Mit  $\lambda \approx 2^{-1/2}(N/V\rho)^{-1}$  wäre dann  $\lambda$  größer als  $r_{Kern}$ . Es dominieren aber die elektrostatischen Wechselwirkungen gemäß 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](https://en.wikipedia.org/wiki/Yukawa_potential), und setzen Sie  $\alpha = 0$ .) Die Vorstellung eines geradlinigen, freien Flugs unterbrochen von Stößen führt in die Irre. Das Medium ist ein Plasma und unterliegt den Gesetzen der Plasmaphysik. Die Partikelbewegung ist auch über große Distanzen hinweg korreliert. Es gibt ein Vielzahl von verschiedenen Formen von „Plasmawellen“.

Eine Randbemerkung: In der Sonne besteht ein „heißes dichtes Plasma“. Dort sind die Verhältnisse anders als in den Lichtbögen, die man von der Erde kennt. Dieser Zustand wird im Kontext der Kernfusion intensiv beforscht.

Wenn also die kinetische Gastheorie nicht greift (will sagen: wenn man einen Stoßquerschnitt nicht sinnvoll definieren kann, weil es keine diskreten Stöße gibt), warum gilt dann gleichwohl das ideale Gasgesetz? Dazu muss man etwas ausholen. 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 
$$pV = Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_i \left\langle \tilde{x}_i \frac{\partial V_{int}}{\partial \tilde{x}_i} \right\rangle.$$

Der zweite Term rechts ist das innere Virial, auch bekannt aus der „Virialentwicklung.“ In Zentrum der Sonne ist also das innere Virial kleiner als der Term  $Nk_B T$ . Der Term  $Nk_B T$  ist groß, weil die Temperatur hoch ist (15 Mio K). Dieses Argument ist unabhängig von den diskreten Stößen.

Bei der Abschätzung des inneren Virials gibt es eine Feinheit. Man fragt sich, ob das ideale Gasgesetz deshalb gilt, weil die Wechselwirkungsenergie gegenüber der kinetische Energie vernachlässigbar ist. So ist es ja auch bei normalen Gasen. So ist es auch bei der Sonne, aber man muss sich mit Bedacht aus dem Gleichverteilungssatz herauschleichen. Wenn man den Gleichverteilungssatz auf gewöhnliche Festkörper anwendet, ist die Wechselwirkungsenergie vergleichbar mit der kinetischen Energie. Beide sind in von der Größenordnung  $k_B T$  pro Molekül. Für eine präzisere Aussage müsste man die zugehörigen Freiheitsgrade abschätzen (meist „f“ genannt). Die konkreten Zahlenwerte führen aber niemals dazu, dass fast keine Energie in den Wechselwirkungen enthalten sei (also die gesamte Energie kinetische Energie sei). Dies wird ja auch durch den Namen des Theorems („Gleichverteilungssatz“) ausgedrückt.

Und warum sollte das in der Sonne nicht gelten? Das gilt in der Sonne nicht, weil der Gleichverteilungssatz parabolische Potentiale voraussetzt. Ein Freiheitsgrad ist ein „quadratischer Beitrag zur Energiefunktion“. Parabelpotentiale liegen den Schwingungen und den Phononen zugrunde. Das Coulomb-Potential ist aber nicht parabolisch und deshalb gilt auch der Gleichverteilungssatz nicht. (Die Wechselwirkungen zwischen harten Kugeln unterliegen ebenfalls nicht einem Parabelpotential.) Die in den Wechselwirkungen enthaltene Energie ist kleiner als vom Gleichverteilungssatz vorhergesagt. Deshalb ist auch der zweite Term im Virialsatz klein ... und es gilt in guter Näherung das ideale Gasgesetz.

Eine letzte Randbemerkung: Diese Überlegungen gelten, solange das Material weder relativistisch ist, noch quantenmechanisch entartet ist. Beides ist in der Sonne (aber nicht in allen anderen Himmelskörpern) der Fall.

## 2.5 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

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

Glg. 2.5.1

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

Glg. 2.5.2

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

$Z_W$  ist wichtig für alle Reaktionen an Wänden und für die Effusion.<sup>42</sup> 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 aufprallenden Atome und Moleküle allesamt nicht haften oder wenn nur wenige Moleküle aufprallen. Der Wahrscheinlichkeit des Anhaftens 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 ( $\approx 1000$  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 einen Druck in der Vakuum-Kammer von unter  $10^{-10}$  mbar an.

In Glg. 2.5.2 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.<sup>43</sup> 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 eine Reihe von Komplikationen auf.<sup>44</sup> In den Poren der Membran stoßen beide Spezies häufiger mit der Wand, als mit anderen Molekülen.<sup>45</sup> 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 die Größe  $\lambda$  ist ihrerseits invers proportional zur Anzahldichte. Für gleichartige Moleküle ergibt sich

Glg. 2.5.3

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

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

Die Stoßzahl zwischen Molekülen ist also quadratisch in der Dichte. Nachdem die Stoßzahl mit der Wand proportional zur Dichte ist, kann man die relativen Wahrscheinlichkeiten von Reaktionen mit der

<sup>42</sup> Die „Effusion“ ist das diffusive Ausströmen eines Gases aus einem kleinen Loch in einem Behälter in ein Vakuum hinein.

<sup>43</sup> [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)

<sup>44</sup> In binären Gasgemischen haben müssen beide Spezies relativ zur gemeinsamen Schwerpunktsbewegung denselben Diffusionskoeffizienten haben. Man sagt „ $D_{12} = D_{21}$ “. Wenn es anders wäre, würde der Mischprozess von zwei Gasen in einem Behälter zu einem Gradienten in der mittleren Dichte führen. Es würde das eine Gas schneller nach rechts strömen, als das andere nach links strömt.

<sup>45</sup> Diese Situation führt bisweilen den Namen „Knudsen-Diffusion“.

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 1.12.2).

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

$$z_{AB} = \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \cdot \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad \text{Glg. 2.5.4}$$

$\mu$  ist die reduzierte Masse, gegeben als

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{oder auch} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad \text{Glg. 2.5.5}$$

Dass an dieser Stelle die reduzierte Masse eingeht, begründet sich aus der Relativ-Geschwindigkeit. Gehe aus von Glg. 2.4.3, aber betrachte zwei verschiedene Partikel.

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \langle v_A^2 \rangle + \langle v_B^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_A} + \frac{3k_B T}{m_B} = \frac{3k_B T}{\mu} \quad \text{Glg. 2.5.6}$$

Für eine Prüfung auf die Konsistenz von Glg. 2.5.4 und Glg. 2.5.3 setzen wir  $N_A = N_B$  (symmetrische binäre Mischung). Wir stellen uns blind gegenüber der Teilchen-Spezies und berechnen ausgehend von Glg. 2.5.4 die Gesamt-Anzahl aller Stöße:

$$\begin{aligned} z_{tot} &= z_{AA} + z_{BB} + z_{AB} = 2z_{AB} = 2 \left( \frac{1}{2} \frac{N_{tot}}{V} \right) \left( \frac{1}{2} \frac{N_{tot}}{V} \right) \cdot \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi}} \sqrt{\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_A}} \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{N_{tot}}{V} \right)^2 \cdot \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \sqrt{2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{N_{tot}}{V} \right)^2 \langle v \rangle \sigma \end{aligned} \quad \text{Glg. 2.5.7}$$

Dies entspricht dem Wert von  $z_{AA}$  in Glg. 2.5.3

### 3 Diffusiver Transport

#### 3.1 Allgemeines

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 kleiner als  $\lambda$ ) 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. Wenn die Peclet-Zahl groß ist, ist dem konvektiven Transport eine relativ unbedeutende, erratische Brown'sche Bewegung überlagert. Falls im Gegenteil gilt  $Pe \ll 1$ , ist dem Irrflug eine kleine Drift 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 Kraft auf das Partikel 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. Rühren und Pumpen sind eingeschlossen.

#### 3.2 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 sagt vorher, dass die Netto-Flussdichte  $J$  proportional zum Konzentrationsgradienten  $\nabla c$  ist. Die Proportionalitätskonstante ist die Diffusionskonstante  $D$  (auch: „Diffusivität“). Wenn die Konzentration in Einheiten von  $\text{mol}/\text{m}^3$  angegeben wird, hat die Flussdichte die Einheit von  $\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$ .<sup>46</sup> Die Flussdichte ist die Netto-Stoffmenge, die pro Einheitszeit durch eine Einheitsfläche hindurchtritt. Als Gleichung niedergeschrieben lautet das 1. Fick'sche Gesetz

---

<sup>46</sup> 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.

Glg. 3.2.1

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} c$$

Die Konzentrationsverteilung ist nun ihrerseits mit der Flussdichte verbunden, weil die Menge erhalten ist (genauer: *wenn* die Menge erhalten ist, will sagen, wenn es keine chemischen Reaktionen gibt). Es gilt:

Glg. 3.2.2

$$\frac{dc}{dt} = - \left( \frac{dJ_x}{dx} + \frac{dJ_y}{dy} + \frac{dJ_z}{dz} \right) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$$

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

Glg. 3.2.3

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= J_x \left( x - \frac{L}{2} \right) - J_x \left( x + \frac{L}{2} \right) \\ &\approx \left[ J_x(x) - \frac{L}{2} \frac{dJ_x}{dx} \right] - \left[ J_x(x) + \frac{L}{2} \frac{dJ_x}{dx} \right] = -\frac{dJ_x}{dx} L \end{aligned}$$

Im zweiten Schritt wurde eine Taylor-Entwicklung benutzt. Teilen durch  $L$  (mit  $dc/dt = 1/L dn/dt$ ) und der Übergang auf 3D führt zu Glg. 3.2.2.

Wenn man Glg. 3.2.2 in Glg. 3.2.1 einsetzt, kommt man zum 2. *Fick'schen Gesetz*:<sup>47</sup>

Glg. 3.2.4

$$\frac{dc}{dt} = D \left( \frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dy^2} + \frac{d^2c}{dz^2} \right) = D \nabla^2 c$$

Es handelt sich um eine lineare partielle Differentialgleichung (partial differential equation, PDE) in der Konzentration  $c$ . Auf partielle Differentialgleichung im Allgemeinen geht Abschnitt 6.4 ein. Wir bleiben hier beim 2. Fick'schen Gesetz. Die Lösung einer PDE erfordert grundsätzlich stets Rand-Bedingungen und Anfangs-Bedingungen. Wir suchen eine analytische Lösung. Dann kann der Rand im Unendlichen liegen und die Randbedingung kann entfallen. Die Anfangsbedingung sei ein  $\delta$ -Funktion<sup>48</sup> bei  $x = 0$ :

Glg. 3.2.5

$$c(x, t = 0) = \delta(x)$$

Die Lösung zu diesem Anfangswert-Problem ist

Glg. 3.2.6

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

<sup>47</sup> Der „Nabla-Quadrat-Operator“  $\nabla^2$  wird auch manchmal als „Laplace-Operator“ bezeichnet und erhält dann den Buchstaben  $\Delta$ .

<sup>48</sup> Zur Erinnerung:  $\delta(x) = \infty$  für  $x = 0$  und  $\delta(x) = 0$  sonst. Weiterhin ergibt das Integral über eine  $\delta$ -Funktion per Definition eine 1. Man darf sich die  $\delta$ -Funktion als den Grenzfall einer sehr scharfen, auf 1 normierten Gauß-Funktion vorstellen.

Dass diese Funktion das 2. Fick'sche Gesetz löst, zeigt man am besten mit der Probe.<sup>49</sup> Die Probe ist etwas umständlich, sie sei eine Übungsaufgabe. Wir errechnen das mittlere Verschiebungsquadrat  $\langle x^2 \rangle$  als

Glg. 3.2.7

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \frac{\int x^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx}{\int \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx} \\ &= \sigma^2 = 2Dt \end{aligned}$$

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

$$\langle (r - r_0)^2 \rangle = 6Dt \quad \text{Glg. 3.2.8}$$

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

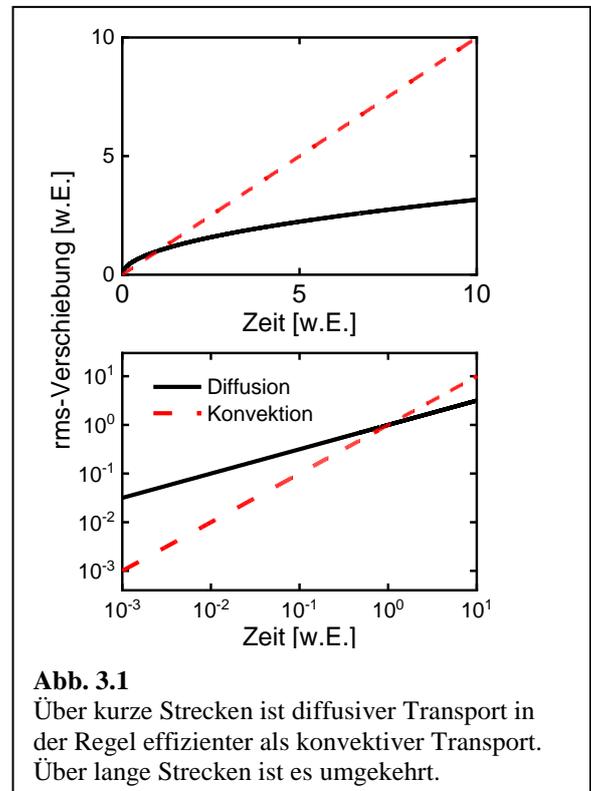
$$\begin{aligned} \sqrt{\langle (r - r_0)^2 \rangle} &= \\ \sqrt{\langle (x - x_0)^2 \rangle + \langle (y - y_0)^2 \rangle + \langle (z - z_0)^2 \rangle} & \\ = \sqrt{6D} \sqrt{t} & \end{aligned} \quad \text{Glg. 3.2.9}$$

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 prä-synaptischen 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 in etwa  $\tau \approx 0.5 \cdot 10^{-4}$  s. Für diese Rechnung wurde Glg. 3.2.9 umgeschrieben zu  $\tau \approx \sigma^2/(2D)$  mit  $\sigma$  in diesem Fall der Spaltbreite. Es wurde die Diffusivität zu  $D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  abgeschätzt. Betrachte ein Hormon, welches dieselbe Diffusivität habe, aber durch den ganzen Körper transportiert werden muss ( $\sigma \approx 1 \text{ m}$ ). Die diffusive Zeitskala wird dann zu  $0.5 \cdot 10^{10}$  s. Weil die Natur solange nicht warten kann, pumpt sie das Blut um.

### Merke

- Gemäß dem 1. Fick'schen Gesetz ist die diffusive Massenflussdichte proportional zum Konzentrationsgradienten. Es gilt  $J = -D\nabla c$ .



**Abb. 3.1**

Über kurze Strecken ist diffusiver Transport in der Regel effizienter als konvektiver Transport. Über lange Strecken ist es umgekehrt.

<sup>49</sup> Dies ist eine allgemeine Weisheit: Man darf die Lösungen von PDEs raten und sich mit einer Probe vergewissern, dass man richtig geraten hat.

- Das 2. Fick'sche Gesetz besagt, dass  $dc/dt = D\nabla^2c$ . Es handelt sich um eine partielle Differentialgleichung.
- Die Lösung zum 2. Fick'sche Gesetz mit einer  $\delta$ -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.

### 3.3 Der Zusammenhang zwischen den Irrflugparametern ( $\lambda$ und $\tau$ ) und der Diffusivität

Es war in Abschnitt 2.4 gezeigt worden, dass das mittlere Verschiebungsquadrat von Irrflügen gegeben ist als  $N\lambda^2$ . Im Anhang (Abschnitt 6.2) wird gezeigt, dass für Irrflüge die Gesamt-Verschiebung  $\Delta x$  ebenfalls Gauß-verteilt ist. Genauso ist es mit den Molekülen, die dem 2. Fick'schen Gesetz unterliegen. Diese Übereinstimmung hat einen tieferen Grund. Diffusion wird durch Irrflüge getrieben.

Aus dem Vergleich von Glg. 3.2.7 mit Glg. 2.4.8 könnte man geneigt sein, zu schließen, dass die Diffusivität gegeben sei als  $\lambda^2/(2\tau)$ . Bei der Herleitung von Glg. 2.4.8 wurde aber angenommen, dass alle Schritte des Irrflugs gleich groß sind. Die Einzelheiten sind kompliziert.<sup>50</sup> Wir berichten die Chapman-Enskoog-Gleichung<sup>51</sup>

Glg. 3.3.1

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

Wikipedia folgend, ist  $\Omega$  das „temperature-dependent collision integral (the values are tabulated<sup>52</sup> but usually of order 1) (dimensionless)“.<sup>53</sup> Die Größen  $T$ ,  $p$  und  $M$  werden in Einheiten von K, atm und g/mol angegeben. Achtung:  $\sigma_{12}$  hat hier die Dimension einer Länge (in Å).  $\sigma_{12}$  ist der „collision diameter“. Der Streuquerschnitt ist  $\sigma = \pi\sigma_{12}^2$ . Der Vorfaktor in Glg. 3.3.1 wurde empirisch ermittelt.<sup>54</sup> Mit diesem Faktor ergibt sich eine Übereinstimmung mit dem Experiment bis auf 8%.

Alle Komplikationen anerkannt, folgen wir Wedler und schreiben (beachten Sie das  $\approx$ )

Glg. 3.3.2

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

mit  $\langle v \rangle$  aus Glg. 2.3.8 und  $\lambda$  aus Glg. 2.4.2. Wenn man von dem „collision integral“ absieht, hat auch die Chapman-Enskoog Gleichung in etwa diese Struktur. Den Zusammenhang zwischen Glg. 3.3.1 einerseits und den Parametern  $\lambda$  und  $\langle v \rangle$  andererseits zeigt Fußnote 55.

<sup>50</sup> Wedler [*Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; Wiley-VCH, 1997] schreibt  $D = \lambda^2/(2\tau)$ . Atkins schreibt  $D = 2/3 \lambda^2/(2\tau)$ , verweist aber bezüglich des Faktors 2/3 auf die Literatur.

<sup>51</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Mass\\_diffusivity](https://en.wikipedia.org/wiki/Mass_diffusivity)

<sup>52</sup> Grathwohl, P. (1998). *Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption / desorption and dissolution kinetics*. Kluwer Academic

<sup>53</sup> Dieses „collision integral“ hängt für attraktive Potentiale *auch* von der Tiefe des Potentialminimums ab. In Abschnitt 2.4 wurde behauptet, dass für die Zwecke der kinetischen Gastheorie alle Ergebnisse der Streutheorie in den Stoßquerschnitt  $\sigma$  kondensieren werden können. Das ist nicht mehr strikt korrekt, wenn man das collision integral in die Analyse mit einbezieht.

<sup>54</sup> Achtung: Der Vorfaktor enthält Einheiten.

<sup>55</sup> Dazu formt man um gemäß

### Merke

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

### 3.4 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  $\kappa$  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  $\text{m}^2/\text{s}$  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  $\text{mol}/\text{m}^3$ ). (Man könnte die Wärmekapazität auch auf das Gewicht beziehend und statt der Stoffdichte die Massendichte  $\rho$  verwenden.) Der betreffende Parameter (die „Wärmediffusivität“) führt oft den Namen  $\lambda$ . Wir wählen  $\lambda_T$ , um Verwechslung mit der mittleren freien Weglänge zu vermeiden. Es gilt die Relation

Glg. 3.4.1

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

Die Wärmediffusivität  $\lambda_T$  ergibt sich als

Glg. 3.4.2

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

In Gasen ist  $\lambda_T$  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 Wärmenergie sind es aber nicht.

Das 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 alle in die gleiche Richtung zeigen. Ansonsten unterliegt nicht der Impuls, sondern die „Vortizität“ (gegeben als  $\nabla \times v$  mit  $\nabla$  dem Gradienten-Vektor und  $\times$  dem Kreuzprodukt) dem diffusiven Transport. Wir bleiben bei einer Strömung in nur eine Richtung mit einem Gradienten senkrecht zur Richtung der Strömung und einer Wand parallel zur Strömung. Die Tangentialspannung auf die Wand  $\sigma$  ist gegeben als

---

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

Glg. 3.4.3

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

$\eta$  ist hier die Viskosität. (Sie heißt auch „dynamische Viskosität“, zu unterscheiden von der „kinematischen Viskosität“, die in Glg. 3.4.5 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. 3.4.4

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

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

Glg. 3.4.5

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

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

Glg. 3.4.6

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

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

Glg. 3.4.7

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

Für Gase ist der Wert von  $\nu$  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 aus Glg. 3.4.6 Druck-unabhängig wegen  $\lambda \propto (N/V)^{-1}$ .

### Merke

- Auch Wärme und Impuls werden in Gasen diffusiv transportiert.
- Die thermische Wärmediffusivität  $\lambda_T$  und die kinematische Viskosität  $\nu$  haben in Gasen in etwa dieselben Werte wie die Partikel-Diffusivität.
- In Flüssigkeiten sind  $\lambda_T$  und  $\nu$  etwa 1000 mal größer als  $D$ , weil Stöße den Impuls und die Wärmeenergie effizient weiterleiten, die Partikel sich aber in transienten lokalen Käfigen befinden.

### 3.5 Das Stokes-Einstein-Gesetz

Wir hatten für Gase in Glg. 2.4.2 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. 3.3.2 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 6.3).

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

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad \text{Glg. 3.5.1}$$

Der Index *SE* bezeichnet die Diffusion nach Stokes-Einstein. Der Term  $6\pi\eta r$  im Nenner heißt auch Reibungskoeffizient, meist mit  $\xi$  bezeichnet. Der Reibungskoeffizient ist der Quotient aus Reibungskraft und Geschwindigkeit. Man kann ihn mit Sedimentations-Experimenten messen. Verwechseln Sie nicht diesen Reibungskoeffizienten mit der Größe  $\mu = F_{\parallel}/F_{\perp}$  aus Tribologie.  $\mu$  ist dimensionslos. Stokes hat den Reibungskoeffizienten für Kugeln errechnet als

$$\xi = \frac{F_{fric}}{v} = 6\pi\eta r \quad \text{Glg. 3.5.2}$$

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

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{\xi} \quad \text{Glg. 3.5.3}$$

Kombination von Glg. 3.5.2 mit Glg. 3.5.3 führt zum Stokes-Einstein-Gesetz (Glg. 3.5.1).

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

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_h} \quad \text{Glg. 3.5.4}$$

Dabei fasst man 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.<sup>56</sup> Je größer ein Molekül oder ein Körper, desto langsamer

---

<sup>56</sup> Deshalb verwendet man als Elektrolyten in Batterien vorzugsweise Flüssigkeiten mit geringer Viskosität.

dessen Diffusion. Deshalb sind die Botenstoffe in der Biologie (Hormone, Neurotransmitter, second messengers) oft kleine Moleküle und nicht Proteine. (Dafür gibt es noch weitere Gründe.)

Weil die meisten kleinen Moleküle ungefähr ein Nanometer groß sind und weil die Viskositäten der meisten einfachen Flüssigkeiten im 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.

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. 3.5.5

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

Die Größe auf der linken Seite ist das Integral über die Autokorrelationsfunktion der Zufallskraft. Beachten Sie: Die Funktion  $R(t)$  selbst ist nicht bekannt. Sie ist ja Zufalls-bestimmt. Die Autokorrelationsfunktion ist aber sehr wohl bekannt. Zur Autokorrelationsfunktion (ACF) siehe auch die Abb. 3.6. Der mathematische Beweis des Fluktuations-Dissipations-Theorems findet sich z.B. in Wikipedia. Der Sachverhalt ist auch ohne Mathematik plausibel. Die Dämpfung der 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 ein 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“. Eine andere Konsequenz ist, dass schwarze Objekte Strahlung nicht nur gut absorbieren, sondern auch effizient emittieren. Diese Eigenschaft ist wichtig für das Spektrum des „schwarzen Körpers“.

### Merke

- Für kolloidale Kugeln sagt das Stokes-Einstein-Gesetz die Diffusivität in Flüssigkeiten vorher als  $D = k_B T / (6\pi\eta r)$ .
- Für Moleküle schreibt man  $D = k_B T / (6\pi\eta r_h)$  mit  $r_h$  dem hydrodynamische Radius. Dieser ist über die Stokes-Einstein-Relation definiert:  $r_h := k_B T / (6\pi\eta D)$ .

### 3.6 Weitere Lösungen des 2. Fick'schen Gesetzes

In Abschnitt 3.2 war die Gauß-Funktion als Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes zu  $c(x,t=0) = \delta(x)$  eingeführt worden. Wir betrachten jetzt noch weitere Lösungen.

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

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

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

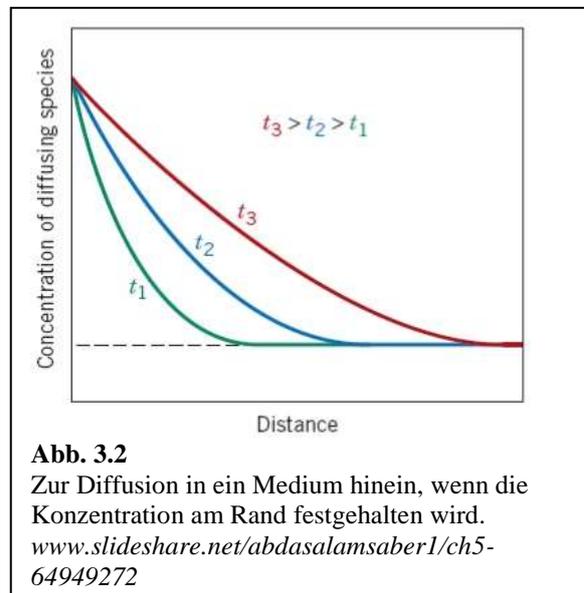
Betrachte erneut einen unendlichen eindimensionalen Raum, aber sei die Anfangsbedingung von der Form

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

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

$$c(x, t) = c_{avg} + \Delta c \cos(qx) \exp(-Dq^2 t) \quad \text{Glg. 3.6.3}$$

Der Beweis erfolgt erneut durch Probe. Diese Lösung spielt in der Vier-Wellen-Mischung und in der Dynamischen Lichtstreuung die zentrale Rolle (Abschnitt 3.7). Diese Lösung ist insofern etwas speziell, als die Gestalt der Funktion  $c(x, t) - c_{avg}$  sich in diesem Fall zeitlich nicht verändert.  $c(x, t) - c_{avg}$  „faktoriert“ in einen Raumanteil und einen Zeit-Anteil.<sup>57</sup> Der Zeitanteil folgt einem Exponentialgesetz. Eine Faktorisierung der Lösung einer PDE in einen Raum-Anteil und einen Zeitanteil (letzterer eine Exponentialfunktion) spielt in der Akustik und in der Quantenmechanik die alles überragende Rolle. In diesen beiden Fällen ist der



Zeit-Anteil von der Form  $\exp(i\omega t)$  mit  $\omega$  einer Schwingungsfrequenz. Die zugehörigen Raum-Anteile heißen in der Akustik die „Schwingungsmoden“; in der Quantenmechanik heißen sie „Orbitale“. Oben waren mit Wahl der Anfangsbedingung als einer Welle eine geschickte Wahl getroffen worden. Für *diese* Wahl der Anfangsbedingungen 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 welche die zugehörigen Lösungen in einen Raum-Anteil und einen Zeit-Anteil faktorisieren. In der Sprache der Quantenmechanik: Die Orbitale zu finden, ist *das* zentrale Problem der Quantenchemie.

Als nächstes betrachten wir ein *Randwert-Problem*. Sei der Raum halbumendlich, sei die Konzentration zum Zeitpunkt  $t = 0$  überall gleich einem Wert  $c_{bulk}$ , und sei die Konzentration bei  $x = 0$  („an der

<sup>57</sup> Aus mathematischer Sicht könnte  $c_{avg}$  durchaus auch null sein.  $c_{avg} > \Delta c$  wurde gefordert, damit die Konzentration überall positiv ist.

Wand“) für alle Zeitpunkte  $t > 0$  gegeben als  $c_{surf} \neq c_{bulk}$ . Das Material wird dann von der Wand in das betreffende halbumendliche Medium hinein-diffundieren (oder auch hinaus-diffundieren, falls es sich um einen Trocknungs-Prozess handelt). Die mathematische Behandlung ergibt

Glg. 3.6.4

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

Die Errorfunktion (erf) ist das Integral über die Gauß-Funktion. Der Beweis von Glg. 3.6.4 kann erneut über die Probe erfolgen. Die Lösung aus Glg. 3.6.4 ist in Abb. 3.2 skizziert.

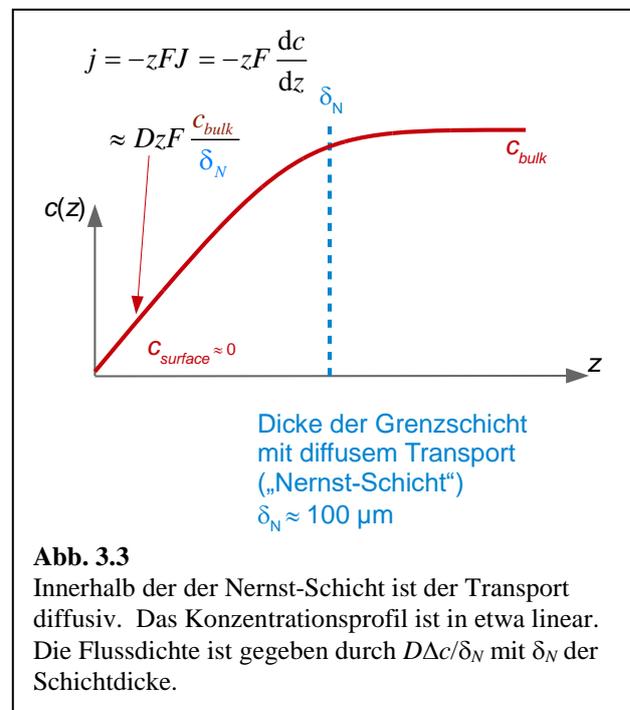
Eine Anwendungen dieses Problems ist die (Fick'sche) Sorption eines Lösungsmitteldampfes in einen dicken Polymerfilm hinein. Eine zweite Anwendung ist Diffusion von Produkten einer elektrochemischen Reaktion weg von der Elektrode.<sup>58</sup> Für beide Fälle darf man sich merken, dass die geflossene Menge wie  $t^{1/2}$  skaliert. Das kann man – wenn man Glg. 3.6.4 kennt – durch Integration von Glg. 3.6.4 herleiten. Man kann es sich aber auch ohne Kenntnis der Lösung aus „Skalen-Argumenten“ ableiten. Die zugrundeliegende Geometrie des Problem hat keine charakteristische Länge. Die einzige Länge des Problems ist die Größe  $(Dt)^{1/2}$ . Deshalb muss die Lösung von der der Größe  $x/(Dt)^{1/2}$  abhängen, so wie dies ja in Glg. 3.6.4 in der Tat der Fall ist. Das Integral über diese Funktion muss dann immer 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. 3.6.5

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

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

Wir schließen mit einem weiteren Randwert-Problem, bei dem wir uns aber nur das Konzentrations-Profil nach langen Zeiten interessieren. Sei gegeben ein Intervall der Breite  $L$  mit zwei verschiedenen Konzentrationen an den beiden Rändern (Abb. 3.3). Sei die Konzentrationsdifferenz  $\Delta c$ . Nach einiger Zeit wird dieses System einen stationären Zustand einnehmen ( $dc/dt = 0$ ). Das Konzentrationsprofil wird eine lineare Rampe sein. Die Flussdichte wird gemäß 1. Fick'schen Gesetz gegeben sein als  $J = -Ddc/dx = -D \Delta c/L$ . Eine solche Situation findet man an Grenzflächen vor, wenn das Bulk der Flüssigkeit gerührt wird.<sup>59</sup> Im Bulk besteht konvektiver



<sup>58</sup> Oder eine Diffusion von Edukten hin zur Elektrode.

<sup>59</sup> Genaugenommen gibt es einen kleinen Unterschied zwischen der ungerührten Grenzschicht (auch „laminare Grenzschicht“) und der Schicht, in welcher der Transport rein diffusiv erfolgt. Die letztere ist etwas dünner als die erstere.

Transport. Die Konzentration ist ungefähr räumlich konstant. An der Oberfläche gibt es aber die ungerührte Schicht (in der Elektrochemie: „Nernst-Schicht“). 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, die Flüssigkeit oberhalb eines sich auflösenden Kristalls, die Luft oberhalb eines trocknender Films, eine flüssig-flüssig-Grenzfläche) stets diese ungerührte Grenzschicht gibt. Die ungerührte Schicht begrenzt in der Regel die Geschwindigkeit des Massentransfers über die Grenzfläche hinweg. Rühren hilft an dieser Stelle nichts. Merken sie sich zweitens, dass man sich bei der Betrachtung von PDEs bisweilen nur für das Langzeit-Verhalten interessiert. Dieses ist bisweilen einfacher zu erhalten als die volle Lösung.

### Merke

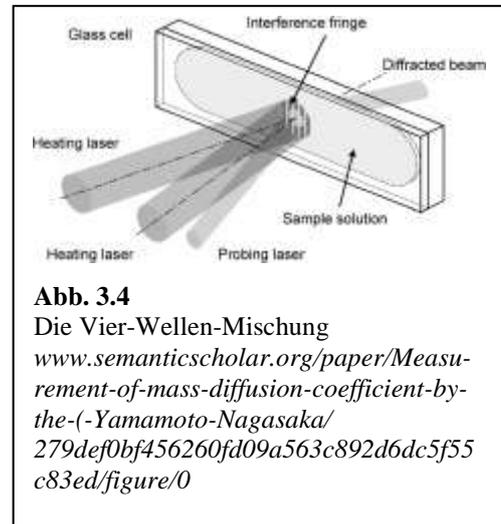
- Wenn die Anfangsbedingung zum 2. Fick’schen Gesetz eine ebene Welle ist, verändert sich die Gestalt der Lösung im Laufe der Zeit nicht. Die Lösung faktorisiert in einen Raum-Anteil und einen Zeit-Anteil. Diese Faktorisierung ist auch in der Quantenmechanik von großer Bedeutung (Stichworte: Schrödinger-Gleichung, 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.

### 3.7 Exkurs: Vier-Wellen-Mischung und Dynamische Lichtstreuung

Im Umfeld von Glg. 3.6.3 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.

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 Konzentrationsverteilung. 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 4.3) 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. 3.4 illustriert.

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 an eine Fluktuation des Brechungsindex gekoppelt sind) das Licht. Allerdings interferieren die allermeisten die in dieser Weise erzeugten optischen Sekundärwellen in irgendei-

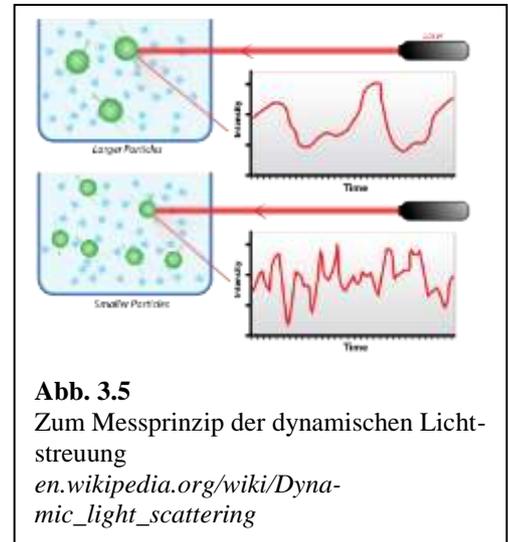


**Abb. 3.4**

Die Vier-Wellen-Mischung  
[www.semanticscholar.org/paper/Measurement-of-mass-diffusion-coefficient-by-the-\(-Yamamoto-Nagasaka/279def0bf456260fd09a563c892d6dc5f55c83ed/figure/0](http://www.semanticscholar.org/paper/Measurement-of-mass-diffusion-coefficient-by-the-(-Yamamoto-Nagasaka/279def0bf456260fd09a563c892d6dc5f55c83ed/figure/0)

ner 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  $k_{\text{out}} - k_{\text{in}}$  entspricht.  $k_{\text{in}}$  und  $k_{\text{out}}$  sind hier die Wellenvektoren des einfallenden und des gebeugten Strahls. Alle anderen Fluktuation 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 des gestreuten Lichts wiederfindet. Abb. 3.5 skizziert das Vorgehen. Man fokussiert einen Laserstrahl in eine flüssige Probe hinein<sup>60</sup> und registriert die gestreute Licht-Intensität. Man kann den Streuwinkel variieren, aber oft lässt man den Winkel fest (z.B. bei  $90^\circ$ ). Die Zeitabhängigkeit gestreuten Intensität  $I(t)$  wird on-line von einem Hardware-Korrektor umgerechnet in eine *Autokorrelationsfunktion* (ACF)<sup>61</sup>, genannt  $g^{(2)}(t)$ . Die hochgestellte (2) zeigt an, dass es sich um eine Intensitäts-Autokorrelation handelt, zu unterscheiden von der Feld-Autokorrelationsfunktion  $g^{(1)}$  (der ACF des elektrischen Feldes). Die Funktion  $g^{(2)}(t)$  ist definiert als



**Abb. 3.5**  
Zum Messprinzip der dynamischen Lichtstreuung  
[en.wikipedia.org/wiki/Dynamic\\_light\\_scattering](http://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_light_scattering)

Glg. 3.7.1

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

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

Gewinkelte Klammern bezeichnen den Zeit-Mittelwert. Die Umrechnung von der ersten Form in die zweite Form ist nicht-trivial. Wir lassen sie hier ohne Begründung stehen.

Die Berechnung der ACF wird in Abb. 3.6 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

<sup>60</sup> Der fokussierte Strahl kann immer noch als eine nahezu ebene Welle gelten. Man fokussiert, damit das untersuchte Volumen klein wird.

<sup>61</sup> Eine Autokorrelations-Funktion in der Zeit.

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

$D$  ist der Diffusionskoeffizient. Das Quadrat resultiert, weil die Intensität autokorreliert wird, nicht das gestreute elektrische Feld. Wie Glg. 3.7.2 zeigt, kann man mit der Dynamischen Lichtstreuung relativ einfach Diffusivitäten bestimmen.

Wenn die Probe Partikel enthält, rechnet man den Diffusionskoeffizienten oft mit der Stokes-Einstein-Relation in einen hydrodynamischen Radius  $r_h$  um. Gemäß der Stokes-Einstein-Relation (Abschnitt 3.5) 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 abzuschätzen.

#### Merke

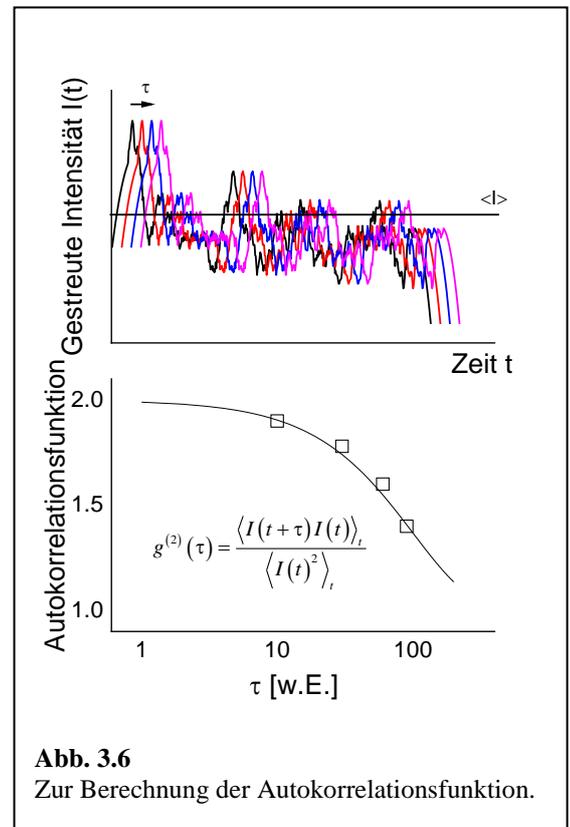
- Die DLS ist ein relativ einfaches Verfahren zur Bestimmung der Größe von kolloidalen Partikeln.
- Die DLS basiert auf einer Analyse der Intensitäts-Autokorrelationsfunktion. In den einfachen Fällen zerfällt diese wie  $\exp(-2Dq^2t)$ .
- Man rechnet von  $D$  mit Hilfe der Stokes-Einstein-Relation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

### 3.8 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

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

$\mu$  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 Phasenseparation. Der Parameter  $K$  in Glg. 3.8.1 ist der „Sedimentations-Koeffizient“. Er berücksichtigt hydrodynamische Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen fließen in den Aktivitätskoeffizienten nicht mit ein.



Betrachte eine nahezu ideale Lösung. Sei der Parameter  $K$  gleich 1. Dann vereinfacht sich Glg. 3.8.1 wie folgt

Glg. 3.8.2

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

Im zweiten Schritt wurde angenommen, dass der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  ungefähr 1 ist. Man findet dann 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  $J$  der Flussdichte 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:

Glg. 3.8.3

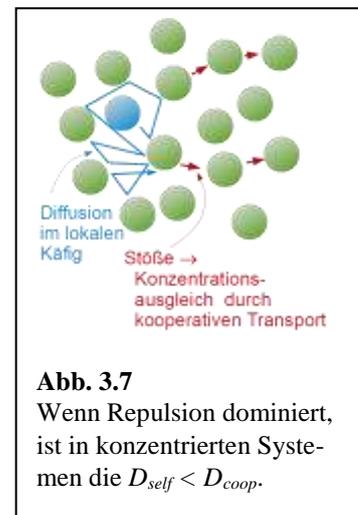
$$\begin{pmatrix} J_1 \\ \dots \\ J_N \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} D_{11} & \dots & \dots \\ \dots & D_{ij} & \dots \\ \dots & \dots & D_{NN} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \nabla c_1 \\ \dots \\ \nabla c_N \end{pmatrix}$$

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 Komplikation 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 kompliziert, 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 hohen Konzentrationen, in Multikomponenten-Systemen und in komplexen Umgebungen kann sehr kompliziert sein.
- Der kooperative Diffusionskoeffizient (definiert über die Flussdichte 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.

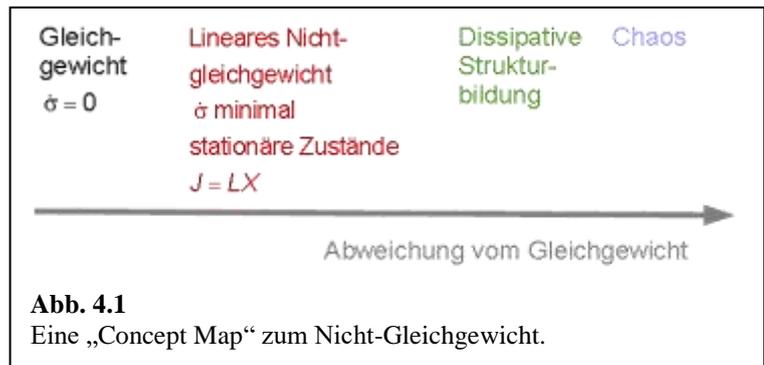


## 4 Thermodynamik abseits des Gleichgewichts

### 4.1 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.<sup>62</sup> Im Licht dieser Situation mag man fragen, was denn der Inhalt einer Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik sein solle. Auf diese Frage gibt es mehrere Antworten:

- Man kann nahe des Gleichgewichts ein *lokales* Gleichgewicht postulieren. Damit ist gemeint, dass allen Flüssen, die von Gradienten in irgendwelchen Parametern verursacht sind, thermischen Bewegungen überlagert sind und dass auf lokaler Ebene die Netto-Driftbewegung langsamer als die thermische Bewegung ist. 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 (so wie die Migration eines Ions in einer Flüssigkeit als eine langsame Drift der wesentlich schnelleren Brown’schen Bewegung überlagert ist). Diese Situation führt zur *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*.



### 4.2 Relaxationen nahe am Gleichgewicht

Wenn ein System sich nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht befindet, relaxieren die makroskopischen Parameter zu ihren Gleichgewichtswerten gemäß einer Exponentialfunktion. Das liegt daran, dass der zeitlichen Entwicklung ein schneller Irrflug überlagert ist.

Sei der makroskopische Parameter  $x$  genannt. Die Entropie in der Nähe des Gleichgewichts wird Taylor-entwickelt gemäß

$$S(x) \approx S_{max} - \alpha \left( x - \langle x \rangle_{eq} \right)^2$$

Glg. 4.2.1

$\alpha$  ist ein Koeffizient, dessen Wert nicht zu interessieren braucht. Die Anzahl der Mikrozustände  $\Omega(x)$  zu  $x$  ist gegeben als

<sup>62</sup> 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  $\Delta G > 0$ . Die Frage, ob die spontanen Prozesse auch wirklich ablaufen (oder ob sie unbeobachtbar langsam ablaufen), erfordert kinetische Betrachtungen.

$$\begin{aligned}\Omega(x) &= \exp \frac{S(x)}{k_B} = \exp \left( \frac{1}{k_B} \left( S_{max} - \alpha (x - \langle x \rangle_{eq})^2 \right) \right) \\ &= \Omega_{max} \exp \left( \frac{-\alpha (x - \langle x \rangle_{eq})^2}{k_B} \right)\end{aligned}$$

Wir nehmen an, dass  $dx/dt = k - k'$ , wobei  $k$  und  $k'$  Raten von Prozessen sind, die hin zum Gleichgewicht bzw. weg vom Gleichgewicht führen.  $k$  und  $k'$  sollen gemäß Annahme einzeln deutlich größer sein als die Differenz zwischen beiden ( $|k - k'| \ll |k|$ ).  $k$  und  $k'$  hängen ab von der Anzahl der zugänglichen Zielzustände  $\Omega(x \pm \Delta x)$ :

Glg. 4.2.3

$$\begin{aligned}k &= k_0 \Omega(x - \Delta x) \\ k' &= k_0 \Omega(x + \Delta x)\end{aligned}$$

$k_0$  ist eine Rate unabhängig von der Verfügbarkeit der Zielzustände. Eingesetzt ergibt sich

Glg. 4.2.4

$$\begin{aligned}\frac{d(x - \langle x \rangle_{eq})}{dt} &\propto k' - k \\ &= k_0 (\Omega(x + \Delta x) - \Omega(x - \Delta x)) \approx 2k_0 \Delta x \frac{d\Omega(x)}{dx} \\ &= 2k_0 \Delta x \Omega(x) \left( -\frac{2\alpha (x - \langle x \rangle_{eq})}{k_B} \right)\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde die Kettenregel angewandt. Wir benutzen  $\Omega(x) \approx \Omega_{max}$  und gelangen zu

Glg. 4.2.5

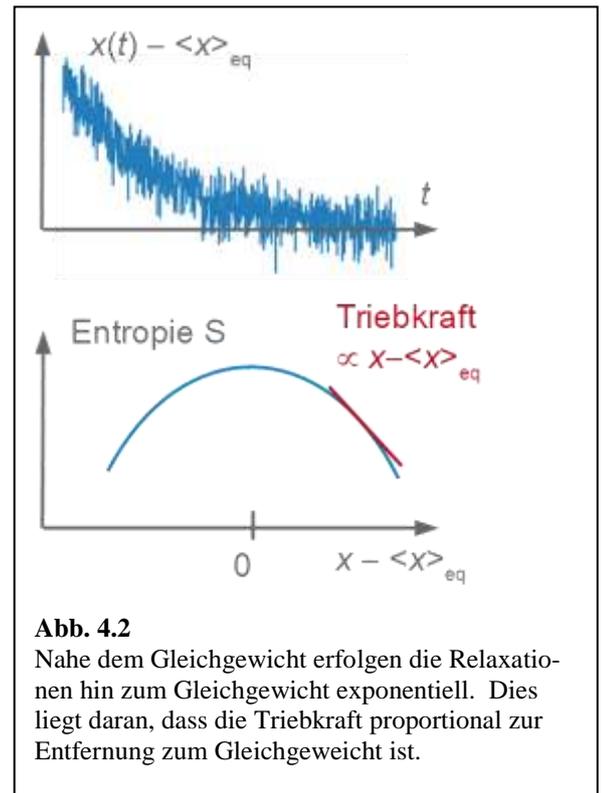
$$\frac{d(x - \langle x \rangle_{eq})}{dt} \propto -\frac{4k_0 \Delta x \alpha \Omega_{max}}{k_B} (x - \langle x \rangle_{eq})$$

Dies ist das gesuchte Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Abb. 4.2 illustriert die zeitliche Entwicklung von  $x(t)$ .

### 4.3 Lokales Gleichgewicht, verallgemeinerte Kräfte und Flüsse

Mit lokalem Gleichgewicht ist – etwas verkürzt – gemeint, dass es zwar Gradienten in Temperatur, Konzentration, elektrischem Potential, ... gibt, dass aber die von diesen Gradienten erzeugten Flüsse auf 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 4.1 nennt solche Paare.



**Abb. 4.2**

Nahe dem Gleichgewicht erfolgen die Relaxationen hin zum Gleichgewicht exponentiell. Dies liegt daran, dass die Triebkraft proportional zur Entfernung zum Gleichgewicht ist.

	Kraft	Strom	Phänomenologischer Koeffizient	Kommentar
Wärmeleitung	$\Delta(1/T)$	$\dot{Q}$	Wärmeleitfähigkeit $\kappa$	$\dot{Q}$ : Wärmestrom
Diffusion	$\Delta\mu_K/T$	$J_K$	Diffusivität $D$	$K$ : Index für die Komponente (die Spezies)
Chemische Reaktionen	$\Delta_r G/T$	$\dot{\xi}$		$\xi$ : Reaktionslaufzahl, definiert über $d\xi = \sum dn_K/\nu_K$ mit $n$ der Stoffmenge und $\nu_K$ dem stöchiometrischen Koeffizienten. <sup>63</sup>
Elektrizität	$U/T$	$I$	Leitfähigkeit $\kappa$	$U$ : Spannung, $I$ : Strom

**Tabelle 4.1**  
Paare von Kräften und Strömen  
Die Variablen sind so gewählt, dass das Produkt aus Kraft und Fluss eine Rate der Zunahme der Entropie ergibt.  
Ohne Beweis: Das System strebt zu einem stationären Zustand, in welchem diese Rate ( $\dot{\sigma}$  in Abb. 4.1) minimal wird.

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

Es sei am Rande noch ein weiteres 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.<sup>64</sup> 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 Koeffizienten, der auch die Thermophorese beschreibt. Die allgemeine Formulierung dieses Sachverhalts führt den Namen "Onsager-Relationen".

#### 4.4 Dissipative Strukturbildung

Etwas außerhalb des linearen Bereichs kommt es bisweilen zur Strukturbildung. Der bekannteste Mechanismus der dissipativen Strukturbildung ist die thermische Konvektion nach Rayleigh und Bénard (Abb. 4.3). 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 oft 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. Bevor wir in die Einzelheiten gehen, sei betont, dass ausnahmslos alle realen Prozesse (technische und natürliche) abseits des Gleichgewichts ablaufen.

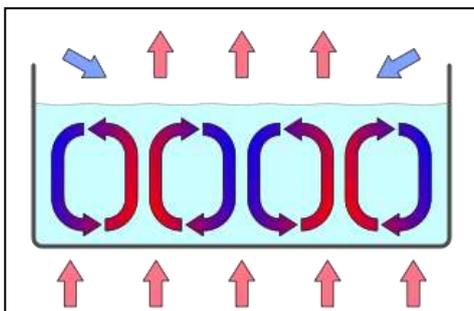
Zunächst zur Thermokonvektion: Sei gegeben eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten, von denen die untere heißer ist als die obere. Bei kleinen Temperatur-Unterschieden kommt es lediglich zur Wärmeleitung, ohne dass das Material fließen würde. Oberhalb einer bestimmten Temperatur-Differenz kommt es

<sup>63</sup>  $\Delta G_{ar} = dG/d\xi$  ist die freie Reaktions-Enthalpie (nicht zur verwechseln mit der Standard-Reaktions-Enthalpie  $\Delta G^\ominus$ )

<sup>64</sup> 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“).

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. Wenn die Temperaturdifferenz hoch genug ist, wird die Fluktuation sich verstärken. Wegen der Volumenerhaltung muss an anderen Stellen eine Strömung in umgekehrter Richtung erfolgen, die gemäß dem gleichen Mechanismus (nur mit umgekehrtem Vorzeichen) verstärkt wird.

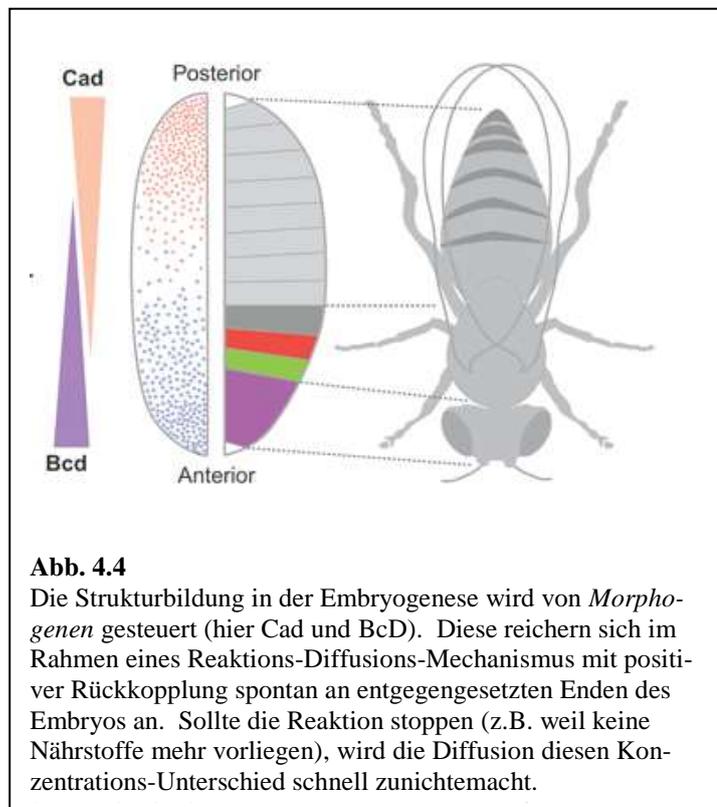
Die genaue Form der Konvektionsströmung ist bei homogener Temperatur der unteren Platte zufallsbestimmt. Die Strukturbildung beinhaltet dann einen spontanen Symmetrie-Bruch. Die Größe der Konvektionsrollen hängt von der Temperatur-Differenz ab. Je größer diese Differenz, desto kleinräumiger die Konvektionsrollen. Im Grenzfall schneller Konvektion zerfällt das Muster von Rollen und die Bewegung wird chaotisch.



**Abb. 4.3**

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

[https://en.wikipedia.org/wiki/Rayleigh-Bénard\\_convection](https://en.wikipedia.org/wiki/Rayleigh-Bénard_convection)



**Abb. 4.4**

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 (z.B. weil keine Nährstoffe mehr vorliegen), wird die Diffusion diesen Konzentrations-Unterschied schnell zunichtemacht.

Abb. 4.4 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 Reaktionen selbstverstärkend sind, 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."<sup>65</sup> 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.

#### 4.5 Zeitpfeile

Die mikroskopischen dynamischen Gleichungen der klassischen Mechanik, der Elektrodynamik, der Quantenmechanik und der Gravitation (der Allgemeinen Relativitäts-Theorie) sind alle Zeit-Umkehr-invariant.<sup>66</sup> 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:<sup>67</sup>

- Der Strahlungszeitpfeil, eng verwandt mit dem Kausalitäts-Zeitpfeil  
Es stürzen nie konzentrische elektromagnetische Wellen auf eine Glühwendel ein und verschwinden dort, obwohl diese Lösung mit den Gleichungen der Elektrodynamik genauso verträglich sind wie die Ausbreitung von Licht. „Quellen“ für Licht und die Ursachen von kausal bedingten Vorgängen 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<sup>68</sup>. Der dunkle Nachthimmel fungiert für die Biosphäre als das Kälte-Reservoir, welches in Zusammenspiel mit der Sonne (dem Wärme-Reservoir) die lokale Strukturbildung

<sup>65</sup> 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.

<sup>66</sup> 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).

<sup>67</sup> Zeh, H. D.: *The physical basis of the direction of time*. Springer: 1989.

<sup>68</sup> 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).

auf der Erde ermöglicht. Die stetige Strukturbildung in der Biosphäre darf man an als einen Prozess ähnlich dem Carnot-Prozess verstehen, währenddessen aus Wärmeunterschieden Arbeit (hier: Chemikalien mit geringer Entropie) erzeugt wird.<sup>69</sup> Der dunkle Nachthimmel ist *nicht* ein Masterzeitpfeil, welcher die anderen Zeitpfeile begründen würde. Er kann die Kausalität nicht erklären. Sollte sich das Universum eines Tages kontrahieren, so wird dies 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.

– 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 an dieser Stelle ein Meinungsspektrum gibt. Dies 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 (und vermutlich auch auf einigen Exoplaneten). Es trägt die „dissipative Strukturbildung“ bei. Evolution wird oft den Zusammenhang der Komplexitätstheorie gestellt.

Das Wechselspiel der verschiedenen Zeitpfeile und ihre verschiedenen Ursachen sind eine durchaus diffizile Sache. Die „Physik der Zeitrichtung“<sup>67</sup> ist ein weites Feld.

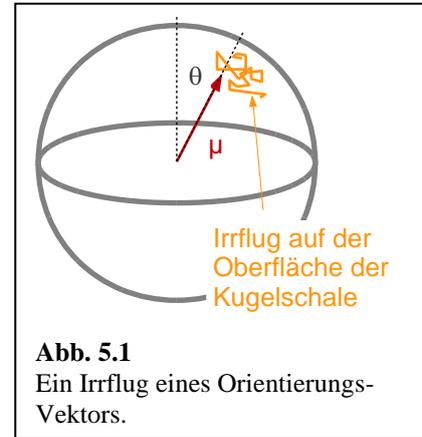
---

<sup>69</sup> Dieses Argument beruht auf einer Entropiezunahme dann, wenn wenige Photonen aus der Sonne einfallen und viele thermische Photonen von der Erde abgestrahlt werden. Die Wärme selbst ist nicht zwingend Teil des Mechanismus.

## 5 Dielektrische Spektroskopie

### 5.1 Allgemeines

Es wurde am Ende von Abschnitt 1.9 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. 3.6.3 ist ein zweites solches Beispiel aufgetreten. In diesem Fall war der Anfangszustand eine wellenförmige Konzentrationsverteilung, welche über Diffusion exponentiell zerfällt. Die Zeitkonstante  $\tau$  ist gegeben als  $(Dq^2)^{-1}$ . In Abschnitt 4.2 wurde für diese Relaxationen ein allgemeingültiger Grund genannt. Die Relaxationen sind in einem Irrflug begründet. Wir kommen nun zu einem dritten Beispiel für eine Relaxation, nämlich die Orientierungsrelaxation. Experimentell vermessen werden kann diese Relaxationen mit der Dielektrischen Spektroskopie. Die Dielektrischen Spektroskopie vermisst die *lokale* Beweglichkeit. Es gibt einen Zusammenhang mit der makroskopischen Verformbarkeit eines Materials (studiert mit der Rheologie), aber dieser Zusammenhang ist durchaus nicht trivial.



**Abb. 5.1**  
Ein Irrflug eines Orientierungsvektors.

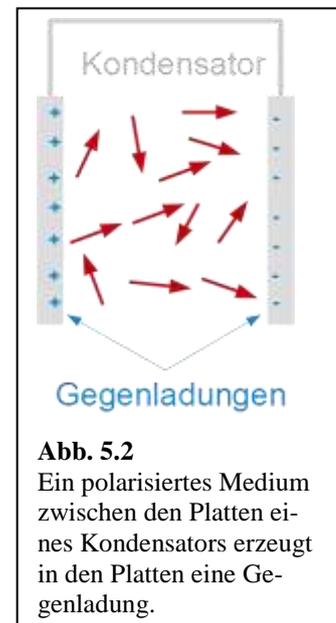
Betrachte einen Dipol  $\mu$  als einen Vektor konstanter Länge aber regellos wechselnder Orientierung.<sup>70</sup> Der Endpunkt dieses Vektors wird einen Irrflug auf der Oberfläche einer Einheitskugel vollführen (Abb. 5.1). Es gibt eine „Rotations-Diffusionskonstante“  $D_{rot}$ , die aber im Unterschied 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 den Polarwinkel  $\theta$  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:

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

Glg. 5.1.1



**Abb. 5.2**  
Ein polarisiertes Medium zwischen den Platten eines Kondensators erzeugt in den Platten eine Gegenladung.

<sup>70</sup> Gemäß Konvention zeigt der Pfeil eines Dipols zur positiven Ladung.

Die Zeitkonstante  $\tau$  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)

Glg. 5.1.2

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

Diese Formel ist das Analogon zur Stokes-Einstein-Diffusivität ( $D = k_B T / (6\pi\eta r)$ , Glg. 3.5.1).

## 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

Glg. 5.2.1

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

$N$  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/m<sup>2</sup>. In Abwesenheit eines elektrischen Feldes ist die Polarisation null. In Gegenwart eines Feldes  $\vec{E}$  schreibt man

Glg. 5.2.2

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

Die Vakuumpermeabilität  $\epsilon_0$  sorgt an dieser Stelle dafür, dass die Einheiten auf den beiden Seiten der Gleichung übereinstimmen.  $\chi_{or}$  (eine dimensionslose Zahl) ist die *Suszeptibilität* der Orientierungspolarisation.<sup>71</sup> Sie ist über Glg. 5.2.2 definiert.<sup>72</sup>

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

Glg. 5.2.3

$$Q = \sigma A = PA$$

$\sigma$  ist die Flächenladungsdichte,  $A$  ist die Fläche.  $\sigma$  entspricht gerade der Polarisation. Überzeugen Sie sich, dass die Einheiten korrekt sind. Die Ladung in den Elektroden kompensiert die Polarisation. Wenn also die Größe  $\langle \cos \theta \rangle_{ens}$  gemäß einem Exponentialgesetz zerfällt, tut dies auch die Ladung auf der Elektrode.

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

<sup>71</sup> 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  $\epsilon$ . Siehe dazu Kasten 5.1. Wir lassen die anderen beiden Beiträge im Folgenden außer Betracht.

<sup>72</sup> Für nicht allzu große elektrische Felder ist die Polarisation proportional zum elektrischen Feld. In diesem Bereich gilt Glg. 5.2.2. Bei sehr hohen Feldern kommt es zur Sättigung.

Glg. 5.2.4

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

$C_0 = \epsilon_0 A/d$  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. 5.2.5

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

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. 5.2.5 zusammen und schreibt

Glg. 5.2.6

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

$\epsilon = 1 + \chi_{or}$  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  $\mu = 1.85$  Debye<sup>73</sup> 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. 5.2.7

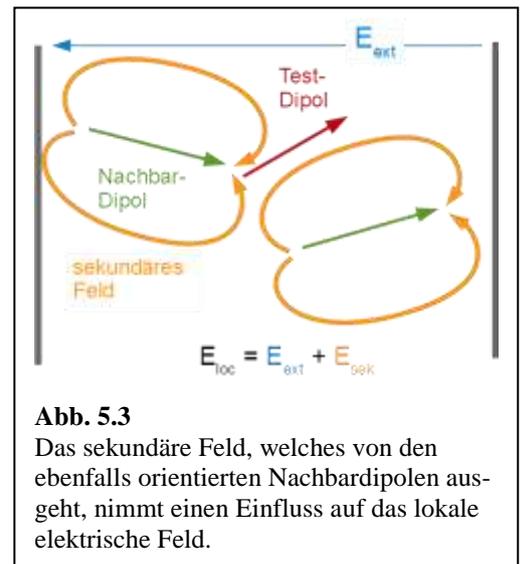
$$\vec{P} = \chi_{or} \epsilon_0 \vec{E} = \frac{N}{V} \alpha_{or} \vec{E} = \frac{\rho}{M} N_A \alpha_{or} \vec{E}$$

$N/V$  ist die Anzahldichte,  $\alpha_{or}$  ist die Orientierungs-Polarisierbarkeit des betreffenden Moleküls (eine molekulare Größe). Im zweiten Schritt wurde von der Anzahldichte  $N/V$  umgerechnet auf die Massendichte  $\rho$ .  $M$  ist das Molekulargewicht.

Glg. 5.2.7 verknüpft eine makroskopische Größe ( $\chi_{or}$ ) mit einer molekularen Größe ( $\alpha_{or}$ ). Dieser Zusammenhang ist aber in Flüssigkeiten und Festkörpern (in „kondensierter Materie“) leider komplizierter. Es gilt (approximativ) die Clausius-Mosotti-Gleichung:

Glg. 5.2.8

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \approx \frac{N}{V} \frac{\alpha_{or}}{3\epsilon_0} = \frac{\rho}{M} N_A \frac{\alpha_{or}}{3\epsilon_0}$$



<sup>73</sup> 1 Debye = 1 D entspricht  $3.34 \cdot 10^{-30}$  Cm. 1 Debye entspricht weiterhin  $0.208 e\text{\AA}$  mit  $e$  der Elementarladung.

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. 5.2.8 reduziert sich dann auf Glg. 5.2.7. Wenn aber  $\epsilon$  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. 5.3). 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  $\chi_{or}$  hängt also (in einer leider nicht immer trivialen Weise) mit der molekularen Orientierungs-Polarisierbarkeit  $\alpha_{or}$  zusammen. Für diese geben wir (ohne Beweis) die Debye-Relation an:

Glg. 5.2.9

$$\alpha_{or} = \frac{|\bar{\mu}|^2}{3k_B T}$$

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 Polarisation gemäß Glg. 5.2.9 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 Abschnitt 4.2 zerfällt dann  $\langle \cos \theta \rangle_{ens}$  exponentiell. Es sinkt dann auch die Ladung auf den Kondensatorplatten exponentiell:

$$Q(t) = Q_{ini} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

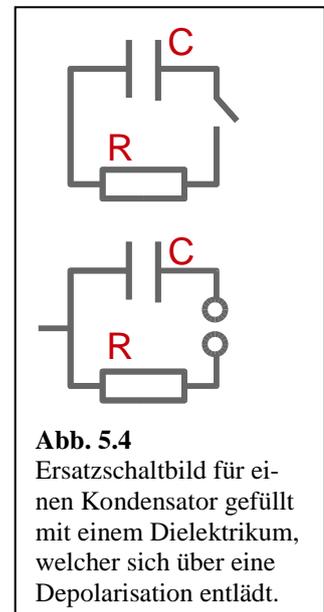
Glg. 5.2.10

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. 5.2.10 kann man auch anhand des in Abb. 5.8 oben gezeigten *Ersatzschaltbildes* verstehen.<sup>74</sup> 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 Polarisation. Man spricht auch von einem „Polarisationsstrom“. Sei der Kondensator zum Zeitpunkt  $t < 0$  aufgeladen mit der Ladung  $Q$ . Sei die Spannung  $U$  gegeben als  $U = CQ$ . Es werde der Schalter geschlossen zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Die Ladung auf dem Kondensator unterliegt der folgenden gewöhnlichen Differentialgleichung:

Glg. 5.2.11

$$U = RI = -R \frac{dQ}{dt} = -RC \frac{dU}{dt}$$



**Abb. 5.4**  
Ersatzschaltbild für einen Kondensator gefüllt mit einem Dielektrikum, welcher sich über eine Depolarisation entlädt.

<sup>74</sup> Ein Ersatzschaltbild bildet eine bestimmte physikalische Situation mit einer Anordnung von *diskreten* Elementen ab. Im Englischen spricht man von einem „lumped element circuit“.

Wir stellen um:

$$\dot{U} = -\frac{1}{RC}U$$

Glg. 5.2.12

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$U(t) = U_{ini} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = U_{ini} \exp\left(-\frac{t}{RC}\right)$$

Glg. 5.2.13

Die Probe zeigt, dass die Zeitkonstante  $\tau$  gegeben ist als  $\tau = RC$ . Man spricht auch von der „RC-Zeit“.

Man könne die Zeitkonstante  $\tau$  so wie in Abb. 5.8 oben skizziert messen (Schalter schließen und den Strom als Funktion der Zeit messen). Meist bestimmt man  $\tau$  aber aus einer Messung der Frequenzabhängigkeit der Kapazität des Kondensators (und damit der Messung einer frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon(\omega)$ ). Dieses Vorgehen hat messtechnische Vorteile. Betrachte dazu das Ersatzschaltbild in Abb. 5.8 unten. Nochmals: Der Widerstand ist aus physikalischer Sicht ein Teil des Kondensators. Er erfasst die Entladung durch Depolarisation. Für die Gesamt-Impedanz zwischen den beiden Enden dieses Schaltkreises gilt die Formel

$$Z_{tot}(\omega) = \frac{1}{i\omega C} + R$$

Glg. 5.2.14

Die beiden Terme auf der rechten Seite sind die Teil-Impedanzen des Kondensators und des Widerstands. Wir benutzen  $\tau = RC$  und formen um:

$$Z_{tot}(\omega) = \frac{1 + i\omega CR}{i\omega C} = \frac{1 + i\omega\tau}{i\omega C}$$

Glg. 5.2.15

Für sehr kleine Frequenzen ergibt sich die bekannte Impedanz des Kondensators mit fester Kapazität. Das Hochfrequenzverhalten parametrisiert man mit einer Frequenz-abhängigen komplexen Dielektrizitätskonstante  $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ :

$$Z_{tot}(\omega) = \frac{1}{i\omega\tilde{\epsilon}(\omega)C_0} = \frac{1}{i\omega(\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega))\frac{\epsilon_0 A}{d}}$$

Glg. 5.2.16

Für  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  ergibt sich

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \tilde{\epsilon}_{\omega=0} \frac{1}{1 + i\omega\tau}$$

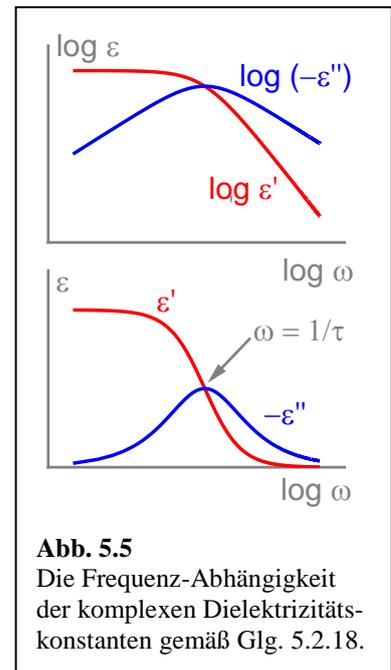
Glg. 5.2.17

Um Realteil und Imaginärteil zu trennen, erweitern wir mit  $1 - i\omega\tau$ :

Glg. 5.2.18

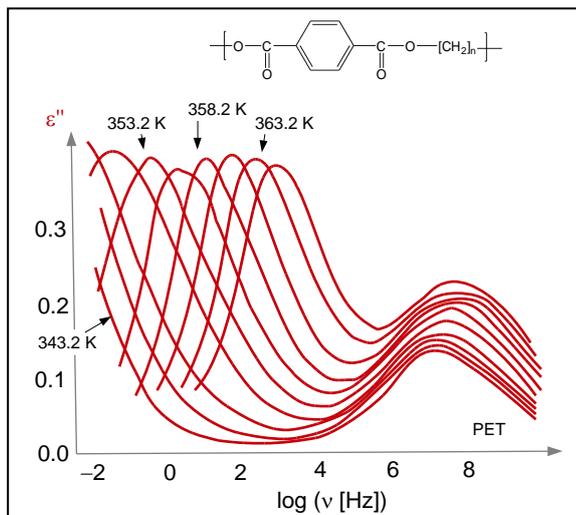
$$\begin{aligned}\tilde{\epsilon}(\omega) &= \epsilon_{\omega=0} \frac{(1 - i\omega\tau)}{(1 + i\omega\tau)(1 - i\omega\tau)} \\ &= \frac{\epsilon_{\omega=0}}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\epsilon_{\omega=0}\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\end{aligned}$$

Der Verlauf dieser beiden Funktion (Realteil und negativer Imaginärteil) ist in Abb. 5.5 gezeigt. Der log-log-Plot oben zeigt, dass  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  bei kleinen Frequenzen wie  $\omega^0$  und  $\omega^1$  skalieren. Bei großen Frequenzen sind die Exponenten  $-2$  und  $-1$ . Der log-lin-Plot unten zeigt das charakteristische breite Maximum in  $-\epsilon''$  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).



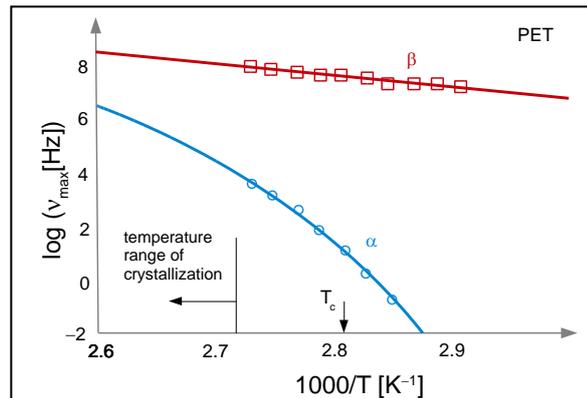
**Abb. 5.5**  
Die Frequenz-Abhängigkeit der komplexen Dielektrizitätskonstanten gemäß Glg. 5.2.18.

Abb. 5.6 zeigt dielektrische Spektren, welche an dem Polymer Polyethylenterephthalat (PET, das Material für Trinkflaschen) erhalten



**Abb. 5.6**  
Dielektrische Spektren mit zwei separaten Relaxation. Die niederfrequente Relaxation (die „ $\alpha$ -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 „ $\beta$ -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. 5.7**  
Die Raten zu den Relaxationen aus Abb. 5.6 aufgetragen gegen die inverse Temperatur (ein „Aktivierungs-Diagramm“). Der  $\beta$ -Prozess folgt einem Arrhenius-Gesetz. Für den  $\alpha$ -Prozess steigt die apparente Aktivierungsenergie mit sinkender Temperatur.

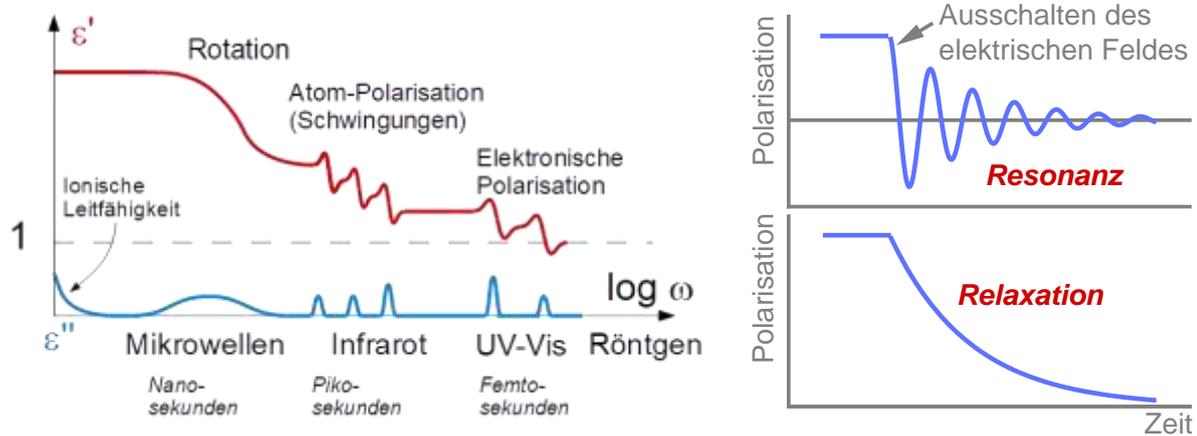
Adaptiert aus  
Schönhals, A.; Kremer, F. (Edts.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer: 2003.

wurden. Die verschiedenen Kurven entsprechen verschiedenen Temperaturen. PET enthält elektrische Dipole, deren Rotation man gut studieren kann. Zunächst kann man für die Relaxationsrate der Dipole in PET nicht Glg. 5.1.2 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 40).

**Kasten 5.1**

*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. 5.8). Dann befindet man sich im Bereich der Optik. Man misst  $\epsilon$  nicht mehr mit einem Kondensator, sondern man nutzt den Zusammenhang zwischen  $\epsilon$  und dem Brechungsindex  $n$ . Es gilt  $\epsilon = n^2$ . Der Brechungsindex hier eine komplexe Größe, die auch 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. 5.8**

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  $\epsilon''$  gegen  $\log(\omega)$ ).

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

Abb. 5.6 zeigt zwei Relationen. 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 „ $\beta$ -Relaxation“) ist ein lokaler Prozess. Die langsame Relaxation (genannt „ $\alpha$ -Relaxation“) hat eine größere Kooperativität als die  $\beta$ -Relaxation. Sie hängt stärker von der Temperatur ab, als die  $\beta$ -Relaxation (Abb. 5.7). Man sieht für den  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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.
- Die Relaxationen laufen in kondensierter Materie oft kooperativ ab.
- Im Gegensatz zur Rheologie studiert man mit Dielektrischer Spektroskopie die lokale Beweglichkeit.

## 6 Anhänge:

### 6.1 Beweis des Gleichverteilungssatzes

Die folgende Behandlung lehnt sich an [Schwabl, F., Statistische Mechanik, Springer 2006], Kapitel 2.6.4.1 an. Ein klassisches dynamisches System aus  $N$  Partikeln wird beschrieben durch  $N$  Ortskoordinaten,  $q_i$ , und  $N$  Impulse,  $p_i$ . Diese  $2N$  Koordinaten spannen den „Phasenraum“ auf. Das infinitesimale Phasenraum-Volumen führt den Namen  $d\Gamma$ . Es gibt eine Energie-Funktion – die Hamilton-Funktion – mit dem Namen  $H(q_i, p_i)$ . Gemäß Boltzmann ist die Wahrscheinlichkeit, das System bei den Koordinaten  $q_i, p_i$  vorzufinden, gegeben als  $\exp(-H(q_i, p_i))$ . Wir bezeichnen im Folgenden  $q_i$  und  $p_i$  beide als  $x_i$ . (Es gibt also  $2N$  Koordinaten  $x_i$ .) Es gilt die folgende Relation

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle_{th} = k_B T \delta_{ij} \quad \text{Glg. 6.1}$$

$\langle \dots \rangle_{th}$  bezeichnet den Boltzmann-gewichteten Mittelwert. Zum Beweis von Glg. 6.1 schreiben wir zunächst den Mittelwert aus:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle_{th} = \frac{\int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma}{\int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma} = \frac{1}{Z} \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma \quad \text{Glg. 6.2}$$

Im zweiten Schritt wurde der Nenner umbenannt zu  $Z$ .  $Z$  heißt auch „Zustands-Integral“. Wir benutzen nun die Kettenregel:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H(x_j)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{H(x_j)}{k_B T}\right) \left(-\frac{1}{k_B T}\right) \frac{\partial H(x_j)}{\partial x_j} \quad \text{Glg. 6.3}$$

Es folgt

$$\frac{\partial H}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) = (-k_B T) \frac{\partial}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad \text{Glg. 6.4}$$

Eingesetzt in Glg. 6.2 ergibt sich

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) (-k_B T) d\Gamma \quad \text{Glg. 6.5}$$

Wir nehmen nun an, dass die Funktion  $\exp(-H(q_i, p_i))$  im Unendlichen gegen null strebt. Das ist z.B. für Parabel-Potentiale der Fall. Dabei soll es keine Wände geben. Wenn  $\exp(-H(q_i, p_i))$  im Unendlichen zu null wird, können wir Glg. 6.5 partiell integrieren gemäß

Glg. 6.6

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \left[ \int x_i \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) (-k_B T) \right]_{\infty} - \frac{1}{Z} \int \left( \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) (-k_B T) d\Gamma$$

Mit den eckigen Klammern ist die Auswertung auf dem Rand des Integrationsvolumens (also im Unendlichen) gemeint. Dieser Term fällt gemäß Annahme weg. Es gilt nun  $\partial x_i / \partial x_j = \delta_{ij}$  mit  $\delta_{ij}$  dem Kronecker- $\delta$ .<sup>75</sup> Wir ziehen die konstanten Terme vor das Integral und erhalten

Glg. 6.7

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij} \frac{1}{Z} \int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma = k_B T \delta_{ij}$$

Im letzten Schritt haben wir ausgenutzt, dass das Integral rechts gerade das Zustands-Integral ist. Dies beweist Glg. 6.1.

Betrachte nun einen harmonischen Oszillator mit dem Potential

Glg. 6.8

$$V = \frac{1}{2} \kappa q^2$$

$\kappa$  ist die Federkonstante. Wir nehmen an, dass der Oszillator an ein thermisches Wärmebad angekoppelt ist. Er stößt dann häufig und die Wahrscheinlichkeiten für das Eintreten eines bestimmten Wertes von  $q$  unterliegt der Boltzmann-Verteilung. Trotzdem betrachten wir den einzelnen Oszillator.<sup>76</sup> Wir ersetzen in Glg. 6.1  $H$  durch  $V$ . Das dürfen wir tun, denn die Mathematik ist unabhängig davon, ob wir die Gesamt-Energie betrachten oder nur die potentielle Energie. Dann erhalten wir

Glg. 6.9

$$\left\langle q \frac{\partial V}{\partial q} \right\rangle = \langle \kappa q^2 \rangle = \langle 2V \rangle = k_B T$$

Die mittlere potentielle Energie des Oszillators ist also  $1/2 k_B T$ .

Wir betrachten die kinetische Energie eines Partikels in 1D gegeben als

Glg. 6.10

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m p_x^2$$

Wir ersetzen in Glg. 6.1  $H$  durch  $E_{kin}$  und gelangen zu

Glg. 6.11

$$\left\langle p_x \frac{\partial E_{kin,1D}}{\partial p_x} \right\rangle = \langle m p_x^2 \rangle = \langle 2E_{kin,1D} \rangle = k_B T$$

und

<sup>75</sup> Für das Kronecker- $\delta$  gilt  $\delta_{ij} = 1$  falls  $i = j$  und  $\delta_{ij} = 0$  sonst.

<sup>76</sup> Hier liegt eine kleine Inkonsistenz vor. Genau genommen müsste man die Stöße in die Behandlung mit einbeziehen.

Glg. 6.12

$$\langle E_{kin,1D} \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

Man kann schnell einsehen, dass in 3D gilt

Glg. 6.13

$$\langle E_{kin,3D} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Diese Argumente können wir für alle quadratischen Beiträge zur Hamilton-Funktion wiederholen. (Wir könnten Sie insbesondere für die Rotations-Energie wiederholen, gegeben als  $1/2 I \omega^2$  mit  $I$  dem Trägheitsmoment und  $\omega$  der Winkelgeschwindigkeit.) Die mittlere Energie, welche mit einem quadratischen Beiträgen verknüpft ist, ist  $1/2 k_B T$ . Wenn die Hamilton-Funktion nur quadratische Beiträge hat, nennt man die Anzahl dieser quadratischen Beiträge  $f$  und bezeichnet die Beiträge als „Freiheitsgrade“. Das  $CO_2$  Molekül hat 13 solche Freiheitsgrade: 3 für die Translation, 2 für die Rotation, 4 für die potentielle Energie in den 4 Schwingungsmoden und 4 für die kinetische Energie in den 4 Schwingungsmoden. Es gibt nur 2 Freiheitsgrade für die Rotation, weil die Rotation um die Molekülachse eine elektronische Anregung ist, die aus quantenmechanischen Gründen bei Raumtemperatur eingefroren ist. (Auch für die Schwingungen ist aufgrund der Quantisierung die Anwendbarkeit des Gleichverteilungssatzes fraglich.)

## 6.2 Für hinreichen lange Irrflüge ist $\Delta x$ Gauß-verteilt

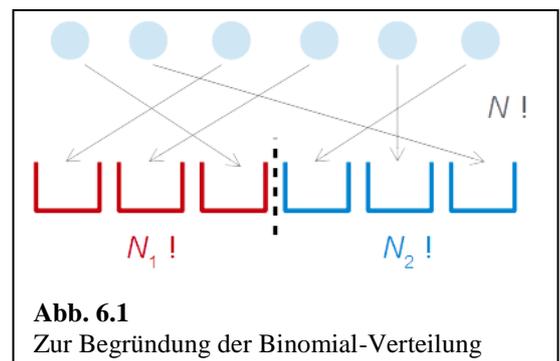
Die Verteilung der Gesamt-Verschiebungen  $\Delta x$ , die sich in vielen Irrflügen ergeben (Abschnitt 3.3), ist die *Binomial-Verteilung*. Seien  $N_1$  die Anzahl der Schritte nach rechts und  $N_2 = N - N_1$  die Anzahl der Schritte nach links. Die Anzahl der Pfade zu einem gegebenen  $N_1$  sei  $\Omega_1$ .  $\Omega_1$  ist gegeben als

Glg. 6.14

$$\Omega_1 = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

Das Ausrufezeichen bezeichnet die Fakultät ( $N! = N \cdot (N-1) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1$ )

Zur Begründung der *Binomial-Verteilung* ersetzt man die Wahl von Schritten (rechts oder links) durch der Auswahl von Kugeln, die man in die Behälter „1“ oder „2“ ablegt (Abb. 6.1). Man „zieht“ aus der Gesamtheit der Kugeln nacheinander einzelne Kugeln heraus und legt diese Kugeln gemäß der Reihenfolge, in der sie gezogen wurden, ab. Die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, nacheinander  $N$  Kugeln zu ziehen, ist  $N! = N(N-1)(N-2)\dots 1$ . Man nennt dies auch die Anzahl der „Permutationen“. Es gibt also  $N!$  Möglichkeiten,  $N$  Kugeln geordnet abzulegen. Dann sagen wir, dass die ersten  $N_1$  Kugeln dieser geordneten Menge in Zustand 1 sein sollen und die folgenden Kugeln in Zustand 2. Nun ist es für die Auswahl von  $N_1$  Kugeln aber bedeutungslos, in welcher Reihenfolge diese  $N_1$  Kugeln gezogen wurde. Die Unbedeutsamkeit der Reihenfolge ist Teil der Definition von „ $N_1$  Kugeln auswählen“. Wenn  $N_1$  Ku-



geln ausgewählt werden, ist gemeint, dass die Reihenfolge innerhalb der Sub-Ensembles keine Rolle spielen soll. Deshalb müssen wir bei der Berechnung von  $\Omega_1$  die Zahl  $N!$  durch  $N_1!$  und  $N_2!$  teilen. Dies führt zu Glg. 6.14.

Die Binomial-Verteilung hat ein scharfes Maximum bei  $N_1 \approx N/2$ . Wir interessieren uns deshalb besonders für Werte von  $N_1$  in der Nähe von  $N/2$  und schreiben

$$N_1 = \frac{N}{2} + s$$

Glg. 6.15

mit  $s = (N_2 - N_1)/2 \ll N$ . Die Gesamt-Verschiebung  $\Delta x$  ist gegeben als  $2s\lambda$  (mit  $\lambda$  der Schrittweite). Wir drücken  $\Omega_1$  als Funktion von  $s$  aus (wir benennen es um in  $\Omega_s$ ) und finden

$$\ln \Omega_s = \ln \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} = \ln \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} + s\right)! \left(\frac{N}{2} - s\right)!}$$

Glg. 6.16

Wir benutzen die Stirling Approximation

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad \ln n! = \frac{1}{2} \ln(2\pi n) + n(\ln n - 1)$$

Glg. 6.17

Der Term  $(2\pi n)^{1/2}$  wird oft weggelassen. Hier ist es günstig, ihn mitzunehmen. Wir definieren eine Funktion  $\tilde{\Omega}_s$  über die Relation

$$\Omega_s = \frac{\sqrt{2\pi N}}{\sqrt{2\pi N_1} \sqrt{2\pi N_2}} \tilde{\Omega}_s \approx \frac{\sqrt{2\pi N}}{\sqrt{2\pi N/2} \sqrt{2\pi N/2}} \tilde{\Omega}_s = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{N}} \tilde{\Omega}_s$$

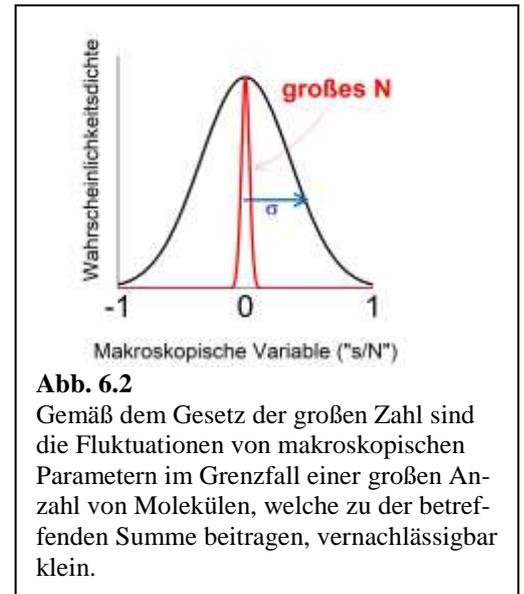
Glg. 6.18

Auf den Vorfaktor kommen wir später zurück. Zunächst formen wir  $\ln \tilde{\Omega}_s$  um gemäß

$$\begin{aligned} \ln \tilde{\Omega}_s &\approx N(\ln N - 1) - \left(\frac{N}{2} + s\right) \left(\ln\left(\frac{N}{2} + s\right) - 1\right) - \left(\frac{N}{2} - s\right) \left(\ln\left(\frac{N}{2} - s\right) - 1\right) \\ &= N \ln N - N - \left(\frac{N}{2} + s\right) \left[\ln\left(\frac{N}{2}\right) + \ln\left(1 + \frac{2s}{N}\right) - 1\right] - \left(\frac{N}{2} - s\right) \left[\ln\left(\frac{N}{2}\right) + \ln\left(1 - \frac{2s}{N}\right) - 1\right] \end{aligned}$$

Glg. 6.19

In Zeile 2 wurde ausmultipliziert und  $\ln(N/2 \pm s)$  geschrieben als  $\ln(N/2(1 \pm 2s/N)) = \ln(N/2) + \ln(1 \pm 2s/N)$ . Das geschah, weil man  $\ln(1 + \varepsilon)$  mit  $\varepsilon$  einer kleinen Zahl Taylor-entwickeln kann.<sup>77</sup> Wir sortieren um, benutzen  $\ln(1 + \varepsilon) \approx \varepsilon - \varepsilon^2/2$ , und gelangen zu der Relation



**Abb. 6.2**

Gemäß dem Gesetz der großen Zahl sind die Fluktuationen von makroskopischen Parametern im Grenzfall einer großen Anzahl von Molekülen, welche zu der betreffenden Summe beitragen, vernachlässigbar klein.

<sup>77</sup> Beachten Sie, dass der Logarithmus bis zur zweiten Ordnung entwickelt wird. Man benutzt auch oft  $\ln(1+\varepsilon) \approx \varepsilon$ , aber diese Näherung reicht hier nicht aus.

Glg. 6.20

$$\begin{aligned}
 \ln \tilde{\Omega}_s &\approx N \ln N - N \ln \left( \frac{N}{2} \right) - \left( \frac{N}{2} + s \right) \ln \left( 1 + \frac{2s}{N} \right) - \left( \frac{N}{2} - s \right) \ln \left( 1 - \frac{2s}{N} \right) \\
 &\approx N \ln(2) - \left( \frac{N}{2} + s \right) \left( \frac{2s}{N} - \frac{1}{2} \frac{4s^2}{N^2} \right) - \left( \frac{N}{2} - s \right) \left( \frac{-2s}{N} - \frac{1}{2} \frac{4s^2}{N^2} \right) \\
 &\approx N \ln(2) - \frac{N}{2} \left( \frac{2s}{N} + \frac{4s^2}{N^2} - \frac{1}{2} \frac{4s^2}{N^2} - \frac{4s^3}{N^3} - \frac{2s}{N} + \frac{4s^2}{N^2} - \frac{1}{2} \frac{4s^2}{N^2} - \frac{4s^3}{N^3} \right) \\
 &\approx N \ln(2) - \frac{2s^2}{N}
 \end{aligned}$$

Für die Anzahl der Mikrozustände finden wir

Glg. 6.21

$$\Omega_s \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{N}} 2^N \exp\left(-\frac{4s^2}{2N}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{N}} 2^N \exp\left(-\frac{s^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{mit } \sigma = \frac{\sqrt{N}}{2}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(s) = \Omega_s/\Omega_{tot}$  ist also eine Gauß-Verteilung. Die Breite der Gauß-Verteilung ist  $N^{1/2}/2$ . Die quadratisch gemittelte Gesamtverschiebung  $\langle \Delta x^2 \rangle^{1/2}$  ist

Glg. 6.22

$$\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} = \lambda \sqrt{\langle (N_1 - N_2)^2 \rangle} = \lambda \left( \frac{\int (2s)^2 \Omega_s ds}{\int \Omega_s ds} \right)^{1/2} = 2\sigma\lambda = \sqrt{N}\lambda$$

Übungsaufgabe: Prüfen Sie, dass das Integral über  $\Omega_s$  den Wert  $2^N$  annimmt. Benutzen Sie, dass das Integral über die Gauß-Funktion den Wert  $(2\pi)^{1/2}\sigma$  annimmt. (Damit das Integral korrekt heraus kommt, wurde weiter oben entgegen den Üblichkeiten in der Stirling Approximation der Faktor  $(2\pi n)^{1/2}$  nicht vernachlässigt.)

Die Rechnungen oben gelten alle nur für hinreichend lange Irrflüge (gelten im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$ ).

### 6.3 Beweis der Stokes-Einstein-Relation

Wir beweisen die Stokes-Einstein-Relation (Abschnitt 3.5) aus dem Umstand, dass das Zusammenwirken von Sedimentation und Diffusion zur Boltzmann-Verteilung für die Konzentration führen muss. Die Sedimentationsflussdichte  $J_{sed}$  ist

Glg. 6.3.1

$$J_{sed} = c v_{sed} = c \frac{F_{grav}}{\xi_{fric}} = c \frac{mg}{6\pi\eta r}$$

$v_{sed}$  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. 6.3.2

$$c(z) = c_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

Die Diffusionsflussdichte<sup>78</sup> ist

Glg. 6.3.3

$$J_{diff} = -D \frac{dc}{dz}$$

Wir setzen die Flussdichten gleich und verwenden das Boltzmann-Gesetz für  $c(z)$ :

Glg. 6.3.4

$$|J_{sed}| = \frac{mg}{6\pi\eta r} c = |J_{diff}| = -D \frac{dc(z)}{dz} = -D \frac{d}{dz} \left( c_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \right) = D \frac{mg}{k_B T} c$$

Auflösen nach  $D$  führt zu  $D = k_B T / (6\pi\eta r)$ .

#### 6.4 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. Ein Beispiel ist die Diffusions-Gleichung:

Glg. 6.4.1

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

$c(x,t)$  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. 6.4.2

$$\frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2}$$

In den einfachen Fällen ist erneut die Propagationsgeschwindigkeit  $c$  räumlich und zeitlich konstant. Ein letztes Beispiel ist die zeitabhängige Schrödingergleichung des Einzelteilchens

Glg. 6.4.3

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x,t)$$

$\psi(x,t)$  ist die Wellenfunktion,  $m$  ist die Masse und  $V(x)$  ist das Potential.  $V$  ist in den 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

<sup>78</sup> Manchmal auch: „Fluss“ statt Flussdichte.

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. 6.3 zeigt eine Schwingungsmode einer Karosserie. Solche Schwingungen behält man bei der Konstruktion von Maschinen aller Art sorgfältig im Auge. Die Rechnung, die zu Abb. 6.3 geführt hat, ist sicherlich anspruchsvoll, aber solche Rechnungen werden vielfach durchgeführt.

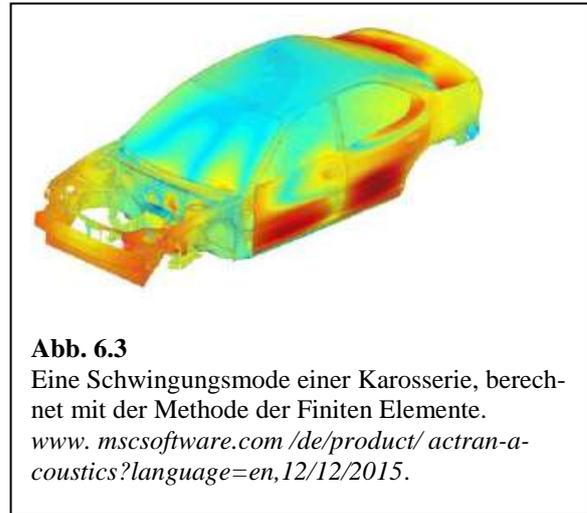
Einige analytische Lösungen von partiellen Differentialgleichungen sollte man sich merken. So ist zum Beispiel die Lösung der Diffusionsgleichung zu  $c(x, t = 0) = \delta(x)$  die Gauß-Funktion. Die Lösungen der Wellengleichung sind die ebenen Wellen. Eine große Rolle bei der Lösung der einfachen PDEs spielt der sogenannte „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

$$p(x, t) = p_0 \exp(\pm i(\omega t \pm kx))$$

Glg. 6.4.4

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 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.



**Abb. 6.3**  
Eine Schwingungsmode einer Karosserie, berechnet mit der Methode der Finiten Elemente.  
[www.mscsoftware.com/de/product/acran-acoustics?language=en,12/12/2015](http://www.mscsoftware.com/de/product/acran-acoustics?language=en,12/12/2015).