

# **Physikalische Chemie II**

## **Kinetik und Struktur**

### **Kapitel 1**

#### **Transportprozesse**

# Mittelwerte und Verteilungsfunktion

Die Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  geht aus einer gewichteten Summation hervor, wobei die Anzahl  $N_i$  der Einzelgeschwindigkeit  $v_i$  eingeht:

$$\langle v \rangle = (N_1 v_1 + N_2 v_2 + N_3 v_3 + \dots) / N$$

Relevant ist nur die auf die Gesamtzahl von Teilchen  $N$  bezogene relative Häufigkeit  $N_i/N$ , die eine Wahrscheinlichkeit  $P_i$  darstellt.

$$\langle v \rangle = \sum_i N_i/N v_i = \sum_i P_i v_i$$

Die Verteilungsfunktion  $f(v)$  anstelle der Einzelwahrscheinlichkeiten ( $P=f(v)dv$ ) beschreibt die Gegebenheiten bei infinitesimal kleinen Geschwindigkeitsintervallen  $dv$ :

$$\langle v \rangle = \int f(v) v dv$$

# Herleitung der Maxwell-Verteilung

Da bei freien Gasteilchen die Bewegung in einer Dimension  $x$  unabhängig ist von Bewegungen in den anderen Dimensionen  $y$  und  $z$ , lässt sich die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen mit der Geschwindigkeit  $v$  angetroffen wird, als Produkt aller Geschwindigkeitskomponenten und infinitesimalen Geschwindigkeitsintervallen darstellen.

$$F(v) dv = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

# Herleitung der Maxwell-Verteilung

Nur die Gesamtgeschwindigkeit  $v^2$  ist relevant. Für die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion  $F(v^2)$  gilt, dass

$v^2$  in folgende Weise als Summe errechnet wird:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rightarrow F(v^2) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

und die Wahrscheinlichkeitsverteilungen in den drei Dimensionen nicht voneinander abhängen

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

Nur Exponentialfunktionen erfüllen diese Gleichung

$$f(v_x) = a e^{\pm b v_x^2}$$

Zu bestimmen bleiben die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und das Vorzeichen für den Exponenten.

# Herleitung der Maxwell-Verteilung

Jedes Teilchen muss irgendeine Geschwindigkeit zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  haben:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1 \quad \rightarrow \quad f(v_x) = (b/\pi)^{1/2} e^{-b \cdot v_x^2}$$

Die Größe  $b$  bestimmen wir über den Mittelwert von  $v_x^2$  :

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = (b/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-b \cdot v_x^2} dv_x = 1/2b$$

$$1/2 m \langle v_x^2 \rangle = 1/3 E_{\text{kin}} = 1/2 kT \quad (\text{Gleichverteilungsgesetz})$$

$$\rightarrow b = m/2kT$$

# Maxwell-Boltzmann-Verteilung

## Geschwindigkeitsverteilung in einer Dimension

$$f(\mathbf{v}_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

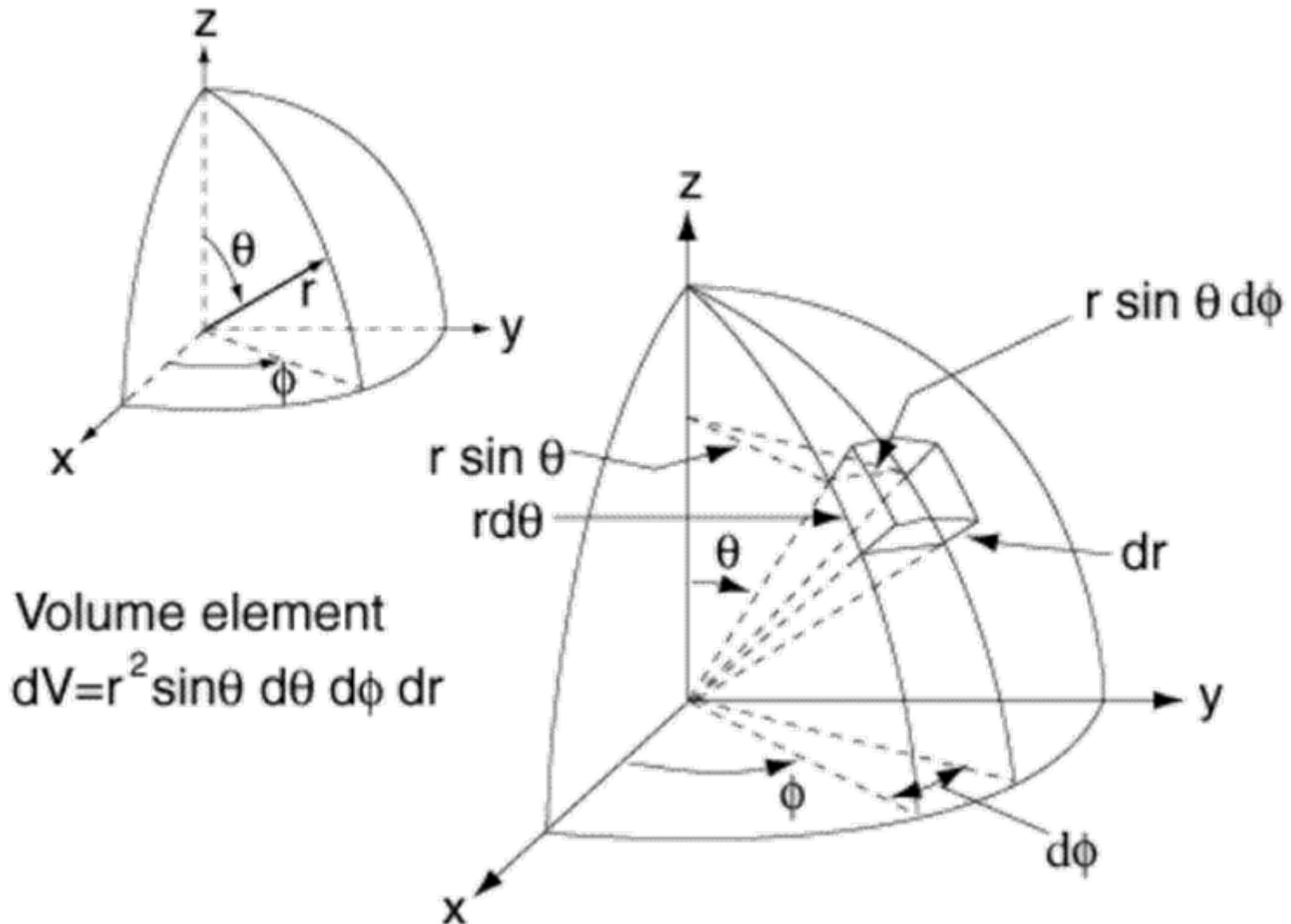
Für den dreidimensionalen Fall gibt  $F(v)dv$  die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen im Geschwindigkeitsintervall  $[v, v+dv]$  anzutreffen:

$$F(v)dv = f(v_x)f(v_y)f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad dv_x dv_y dv_z \rightarrow 4\pi v^2 dv$$

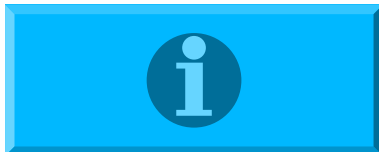
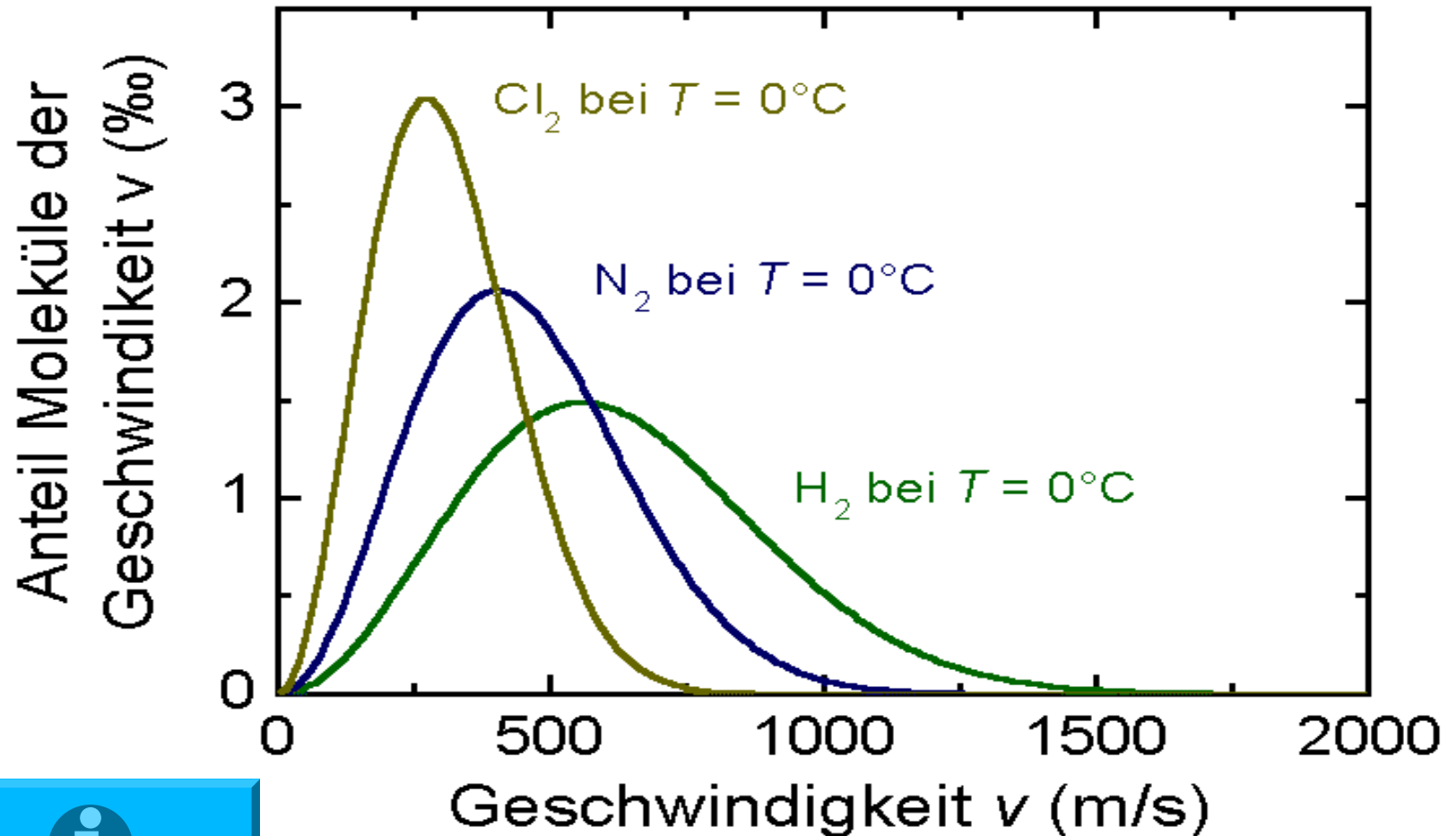
## Geschwindigkeitsverteilung in drei Dimensionen

$$\mathbf{F}(\mathbf{v}) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

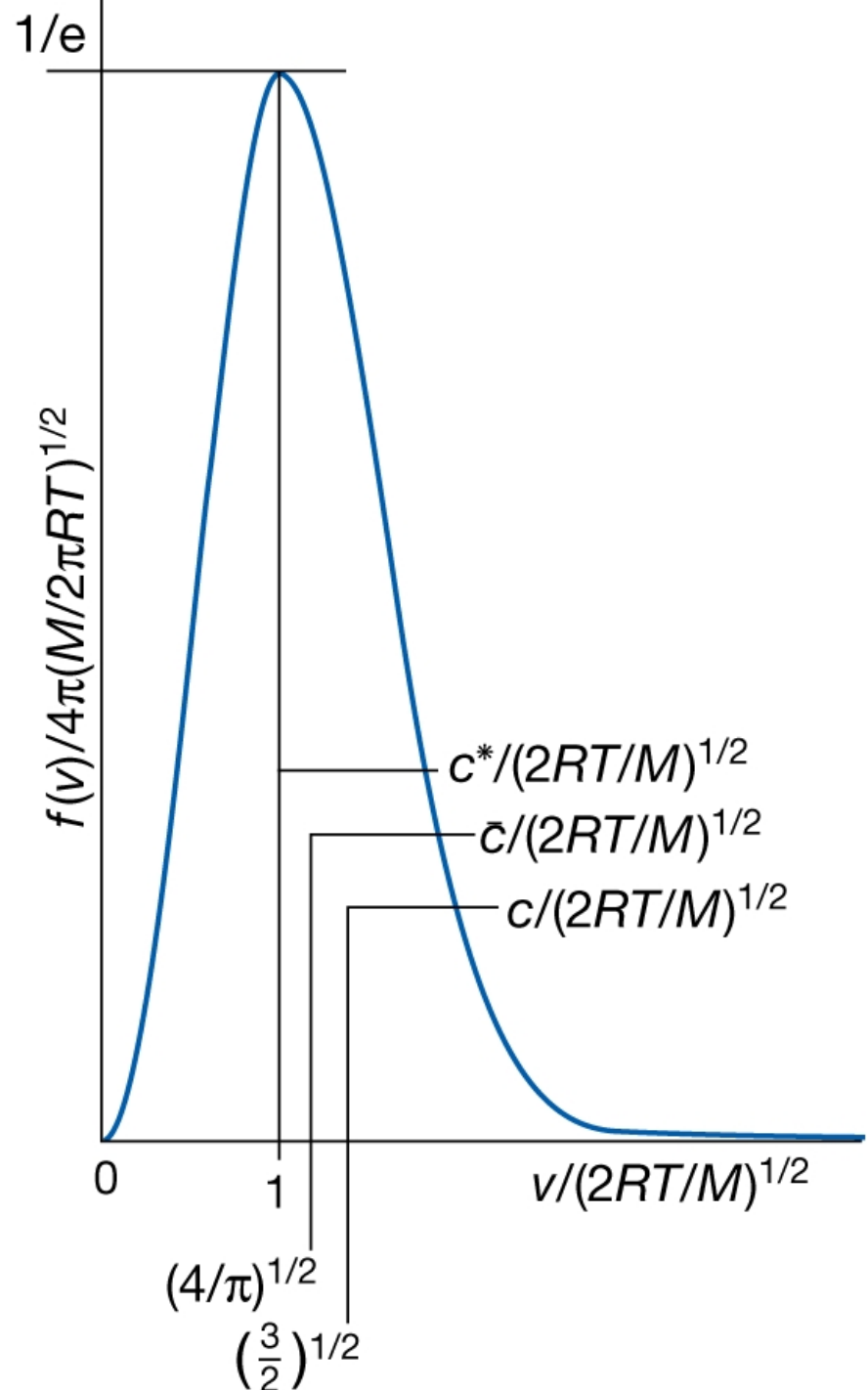
# Sphärische Koordinaten



# Darstellung der Maxwell-Verteilungsfunktion



# Reduzierte Darstellung à la Atkins



# Geschwindigkeiten

wahrscheinlichste Geschwindigkeit  
Maximum von  $F(v)$ :

$$v_m = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$$

mittlere Geschwindigkeit:

$$\langle v \rangle = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

quadratisch gemittelte Geschwindigkeit:

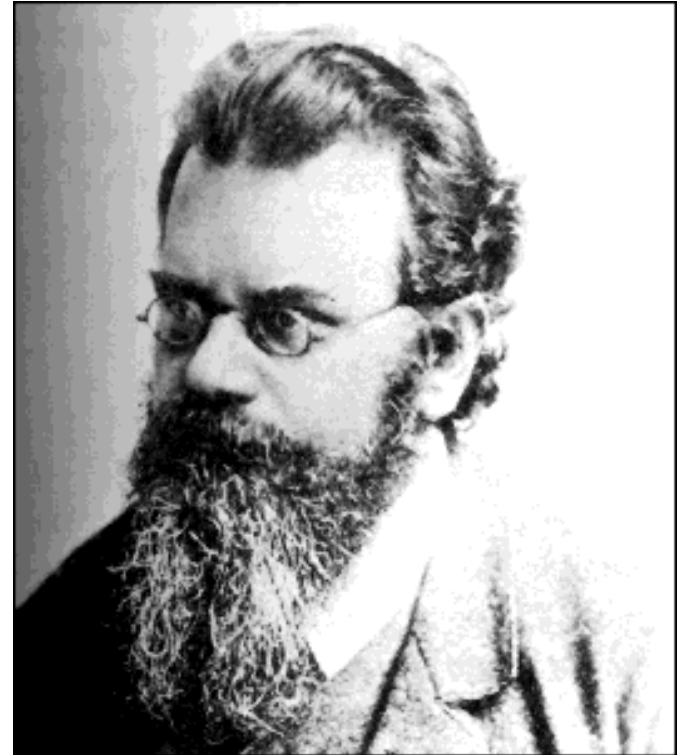
$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$$

Geschwindigkeiten (25°C) /ms <sup>-1</sup>			
Teilchenart	$v_m$	$\langle v \rangle$	$\langle v^2 \rangle^{1/2}$
He	1113	1256	1363
N <sub>2</sub>	421	475	516
CO <sub>2</sub>	336	379	411
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	252	284	308



## **James Clerk Maxwell**

\* 13. Juni 1831, Edinburg (Schottland)  
+ 5. Nov. 1879, Cambridge (England)  
Maxwellgleichungen



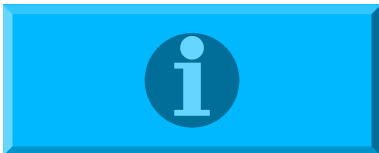
## **Ludwig Boltzmann**

\* 20. Feb. 1844, Wien (Österreich)  
+ 5. Okt. 1906, Duino (heute Italien)  
Statistische Thermodynamik

# Energieverteilung der Teilchen

In Maxwell-Verteilung die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Energie ( $E = \frac{1}{2}mv^2$ ;  $dE = mvdv = (2E/m)^{1/2}dv$ ) einsetzen liefert die Verteilung der Teilchenenergie

$$G(E)dE = 2\pi(\pi kT)^{-3/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$



# Energieverteilung Boltzmann

Anteil von Teilchen mit Energie E unter einer Gesamtheit von Teilchen

$$N(E)/N = e^{-E/kT} / \sum_E e^{-E/kT}$$

Bei Mitberücksichtigung von g verschiedenen Zuständen gleicher Energie, der Entartung

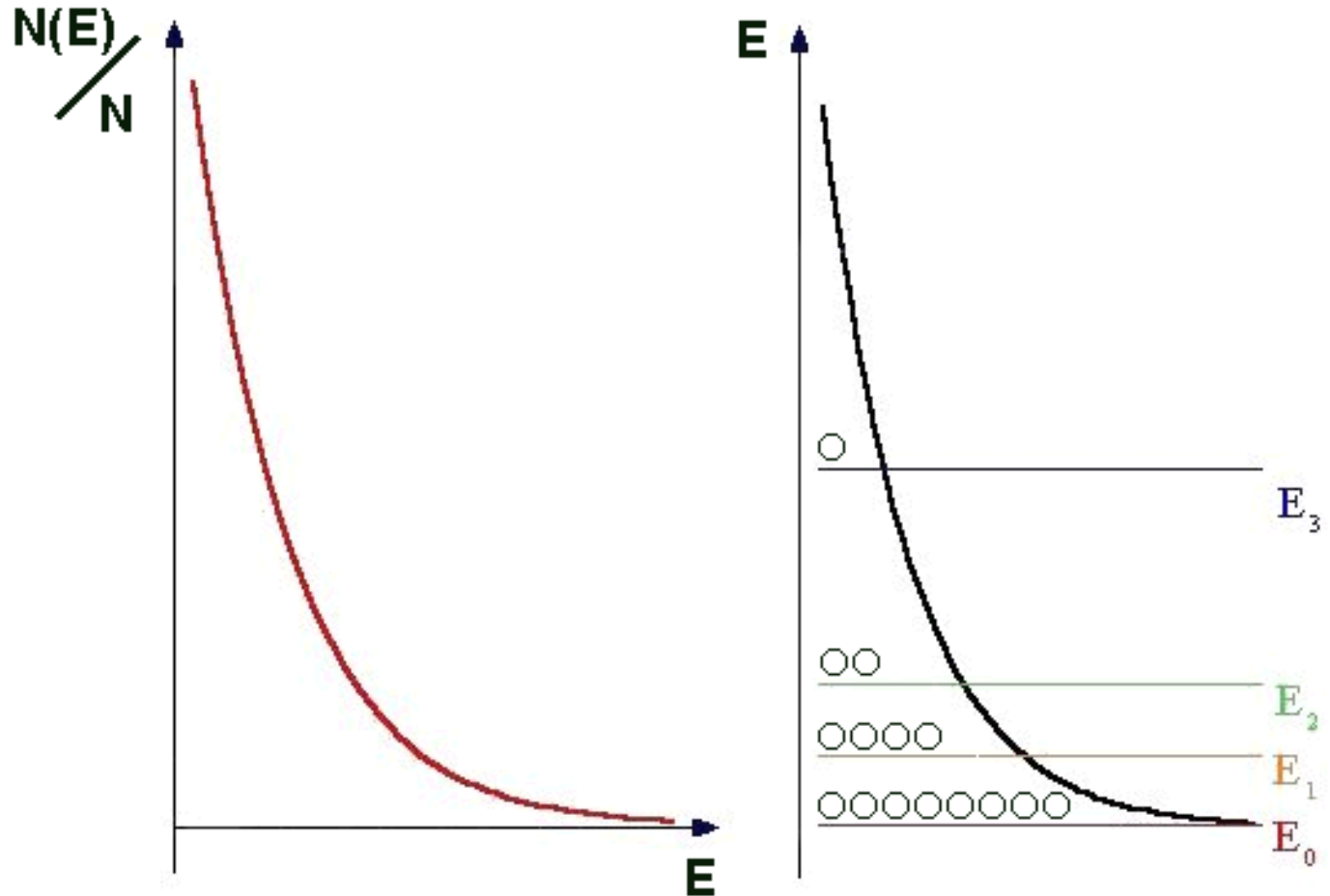
$$N(E) \sim g(E) e^{-E/kT}$$

# Wahrscheinlichkeit $P(E)dE$ ein Teilchen bei der Energie $E$ zu finden

$$P(E)dE = \frac{N(E)}{N}$$

$$\sim g(E) e^{-E/kT} dE$$

$g(E)$ : Entartung

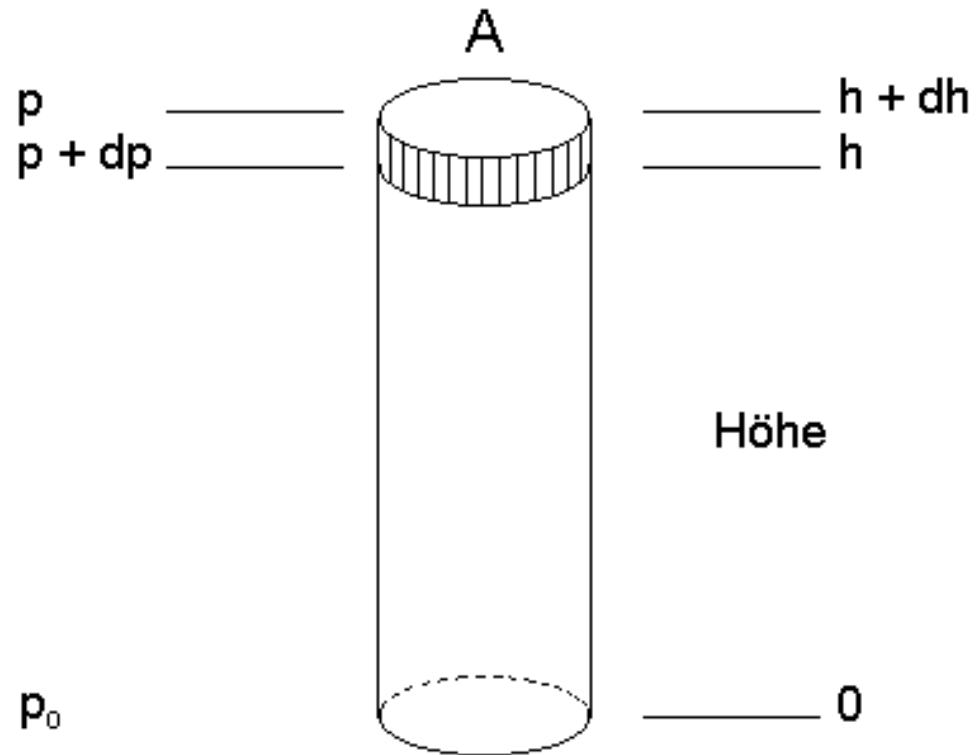
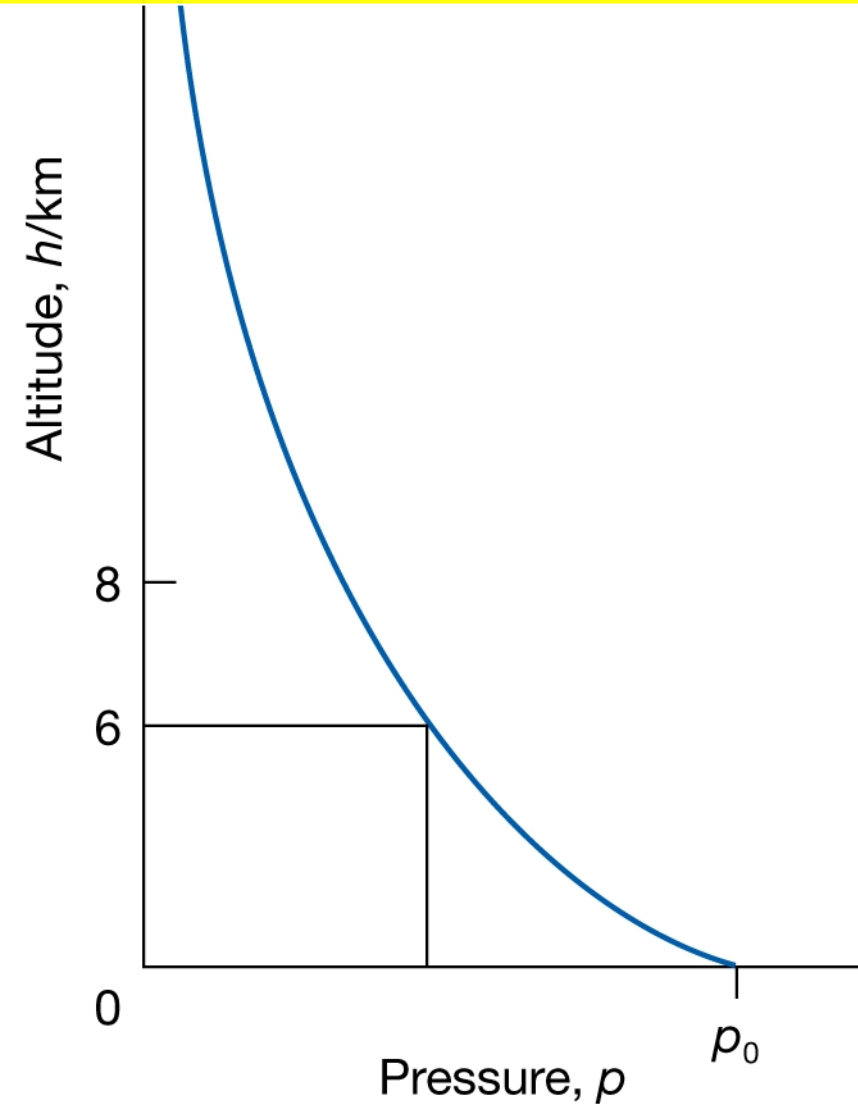


# Barometrische Höhenformel (pot. Energie = mgh)

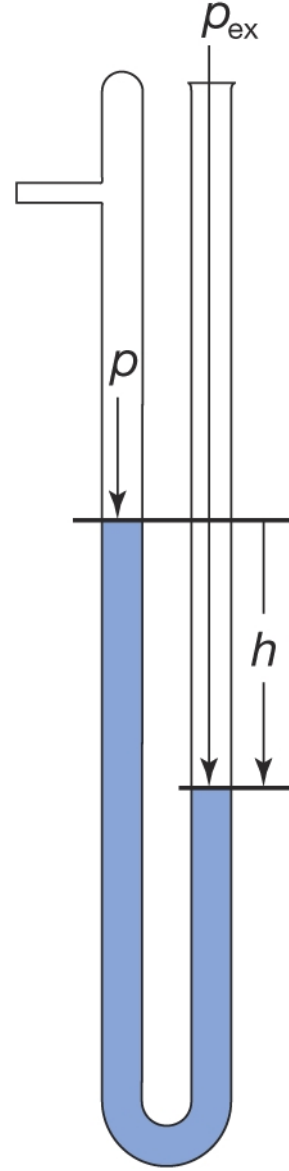
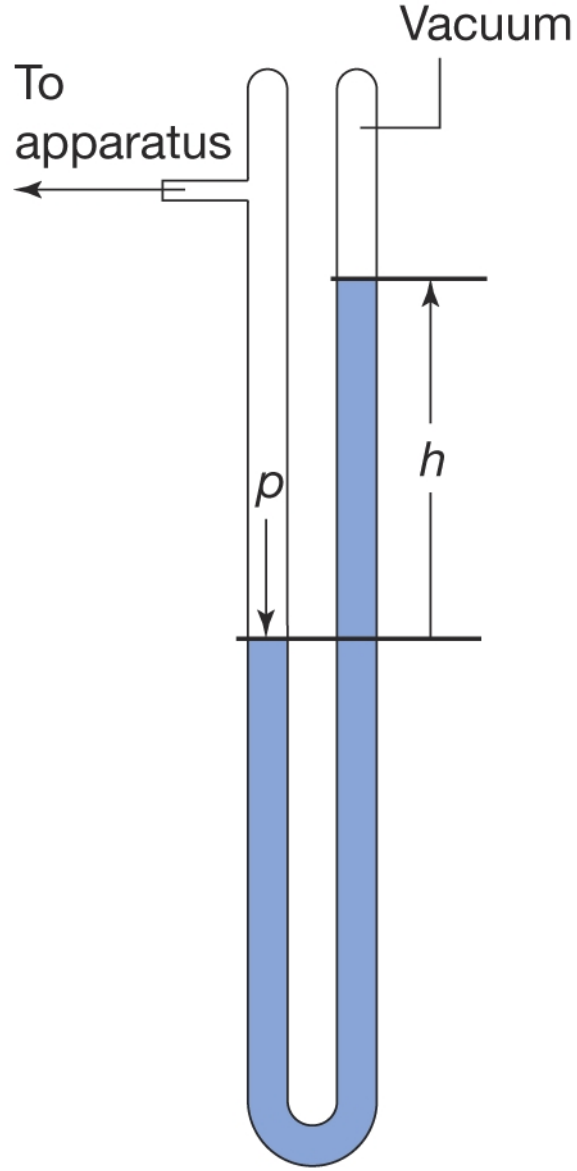
$$p(h) \propto p_0 \cdot e^{-mgh/kT}$$

Abhängigkeit der Teilchendichte  $\tilde{N}$  und des Druckes von der Höhe  $h$

$$\tilde{N}(h) \propto \tilde{N}_0 \cdot e^{-mgh/kT}$$



# Anwendung: Druckmessung



(a)

(b)

$$\begin{aligned} p &= F/A = mg/A \\ &= mgh/V = \rho gh \\ &\text{(760 mm Hg,} \\ &\text{~ 10 m H}_2\text{O)} \end{aligned}$$

# Stöße

Bestimmung der

„Stoßzahl“  $z$ , also der Zahl von Stößen  
pro Zeiteinheit,

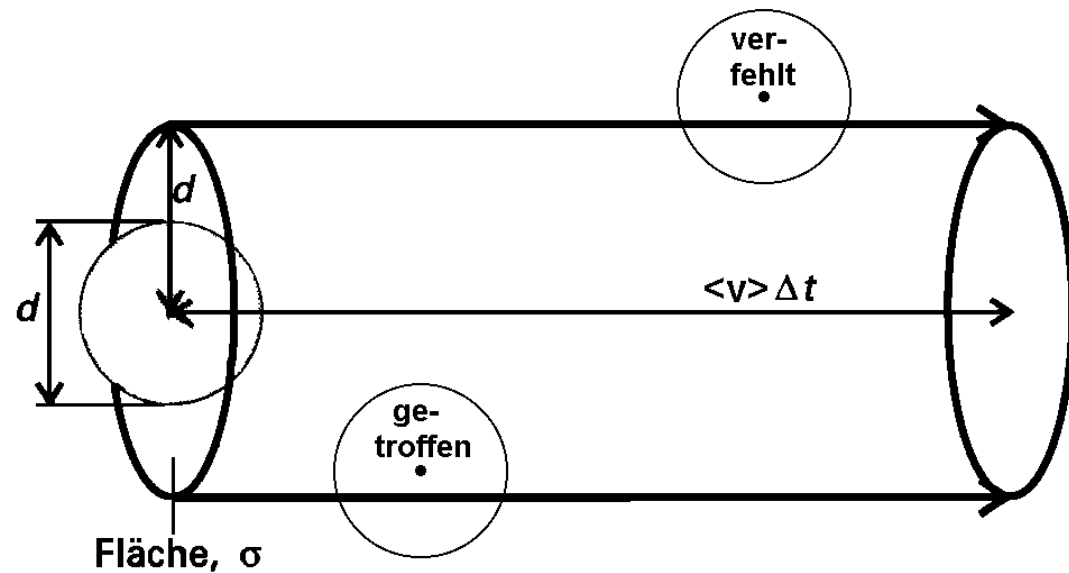
mittleren freien Weglänge  $\lambda$

auf der Grundlage von

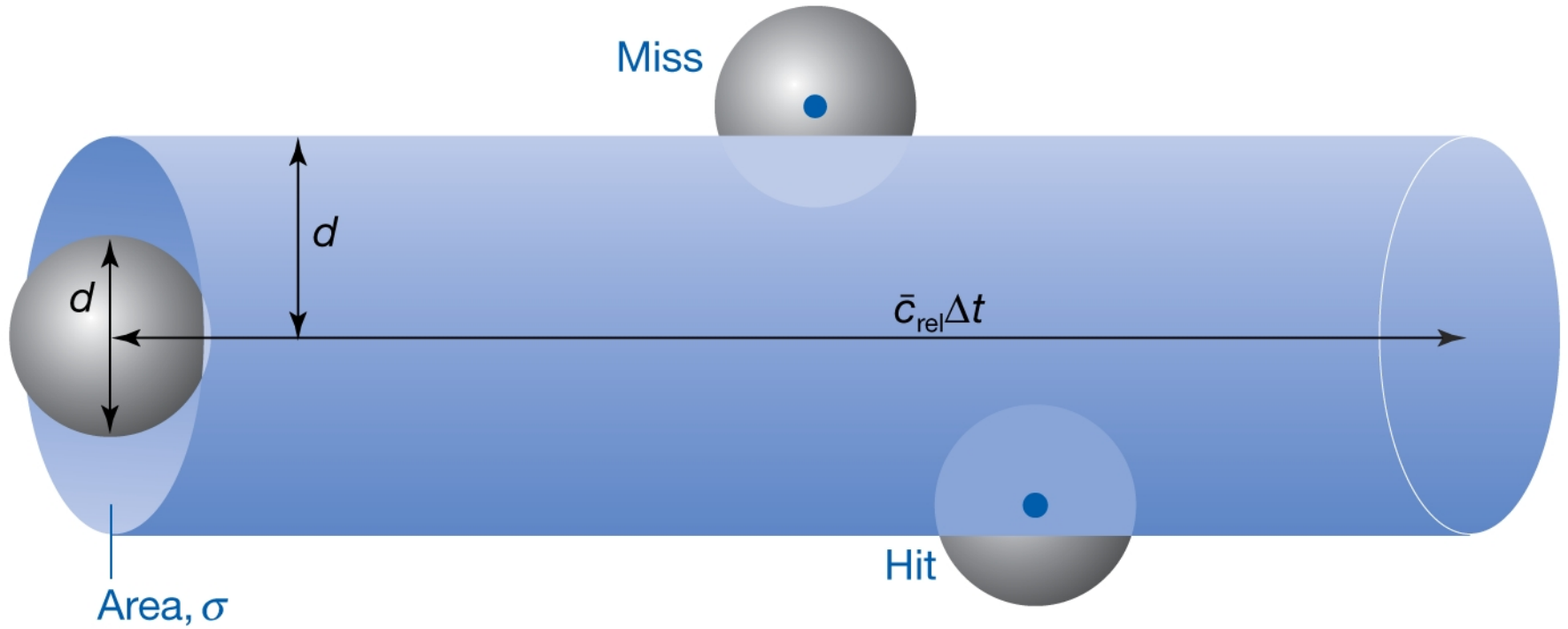
Teilchendurchmesser  $d$   
und Stoßquerschnitt  $\sigma$

mittlerer relativer Teilchengeschwindigkeit  $\langle v_{\text{rel}} \rangle$

reduzierter Masse  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$



# Stöße



# Stöße

Ein Teilchen:

$$z = \sqrt{2} \cdot \sigma \langle v \rangle \cdot \frac{p}{kT}$$

Stoßzahl

mittlere freie Weglänge

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z} = \frac{kT}{\sqrt{2} \sigma p}$$

Zahl aller Stöße

im Einkomponenten-System A

$$Z_{AA} = \sigma \sqrt{\frac{4 kT}{\pi m}} \left( \frac{N}{V} \right)^2$$

in System mit zwei Teilchen A, B  
in Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$

$$Z_{AA} = \sigma \sqrt{\frac{8 kT}{\pi \mu}} N_A^2 c_1 c_2$$

mit der Wand

$$Z_w = \frac{N}{V} \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} \cdot \langle v \rangle \cdot \frac{N}{V} = \frac{1}{4} \cdot \langle v \rangle \cdot \frac{p}{kT} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

# Typische Stoßquerschnitte

Stoßquerschnitte	
Molekül	$\sigma / \text{nm}^2$
He	0,21
N <sub>2</sub>	0,43
CO <sub>2</sub>	0,52
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,88



An der Luft bei Atmosphärendruck und  $T = 300 \text{ K}$

- beträgt die mittlere freie Weglänge ca. 70 nm
- beträgt die Stoßzahl eines Teilchens ca.  $5 \cdot 10^9/\text{s}$
- erfährt eine Oberfläche etwa  $3 \cdot 10^{23}$  Stöße pro Sekunde und  $\text{cm}^2$

## Anwendungen

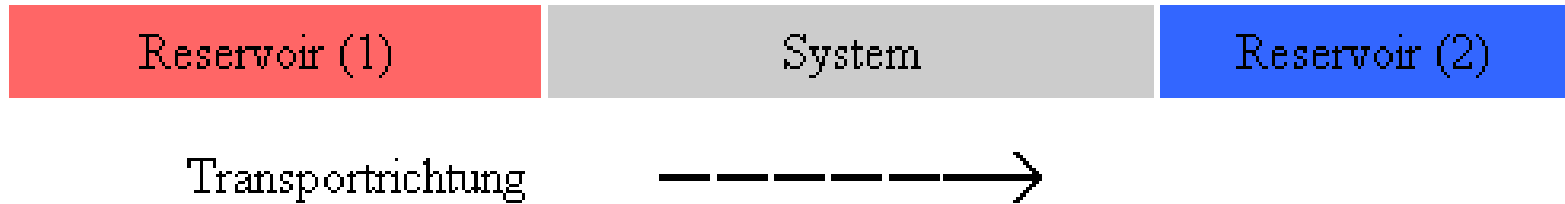
Pumpen, Katalyse

# Transportprozesse



- Der Fluss von Materie, Energie, Impuls
- Wärmeleitfähigkeit
- Viskosität
- Elektrische Leitfähigkeit - das Ohmsche Gesetz
- Elektrolyte - Ionentransport
- Diffusion (das 1. und 2. Ficksche Gesetz)
- Konvektion

# Der Fluss von Materie, Energie, Impuls



Eine charakteristische Größe für den Transport eines "Transportgutes"  $G$  ist der Fluss  $\mathbf{J}_G$ . Wir verstehen darunter die Menge des Gutes  $G$ , die pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit transportiert wird.

$$\mathbf{J}_G = \text{Gut} / \text{Fläche} \cdot \text{Zeit}$$

Je nach Art des Transports sprechen wir von Teilchen-, Masse-, Energie- oder Ladungsfluss.

# Teilchenfluss

Wir betrachten zunächst ein Gas bei der Temperatur  $T$  und einem Druck  $p$ , das über ein sehr kleines Loch der Fläche  $A$  ins Vakuum entweichen kann, d.h. es findet ein Fluss von  $N$  Teilchen (das ist das Transportgut  $G$ ) statt. Der Fluss ist Transportgut pro Fläche und pro Zeit:  $J_N = N/A\Delta t$ .

Der Teilchenfluss

$$J_N = (N/V) \cdot (\Delta x / \Delta t)$$

ist unter Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung  $f(v_x)$  nach Maxwell/Boltzmann (die nachfolgenden Seiten bringen eine Wdh. der Geschwindigkeitsverteilung)

$$J_N = \int_0^\infty (N/V) v_x f(v_x) dv_x = (N/V) \cdot \sqrt{(kT/2\pi m)} = \frac{1}{4} \cdot \langle v \rangle \cdot N/V$$

$$J_N = p / \sqrt{(2\pi m k T)}$$

Die Abhängigkeit von Fluss und Molekülmasse ermöglicht die Trennung von Isotopen oder die Dampfdruckbestimmung nach Knudsen.

# Wärmeleitfähigkeit

Der Wärme oder Energiefluss ist abhängig vom Temperaturgradienten und dem Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten  $\kappa$

$$\mathbf{J}_{\text{Energie}} = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

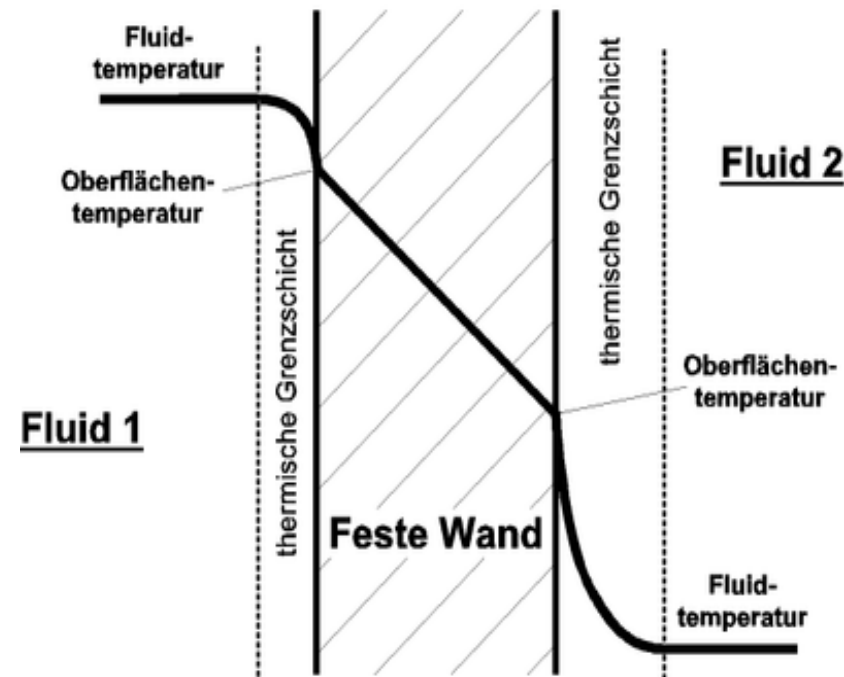
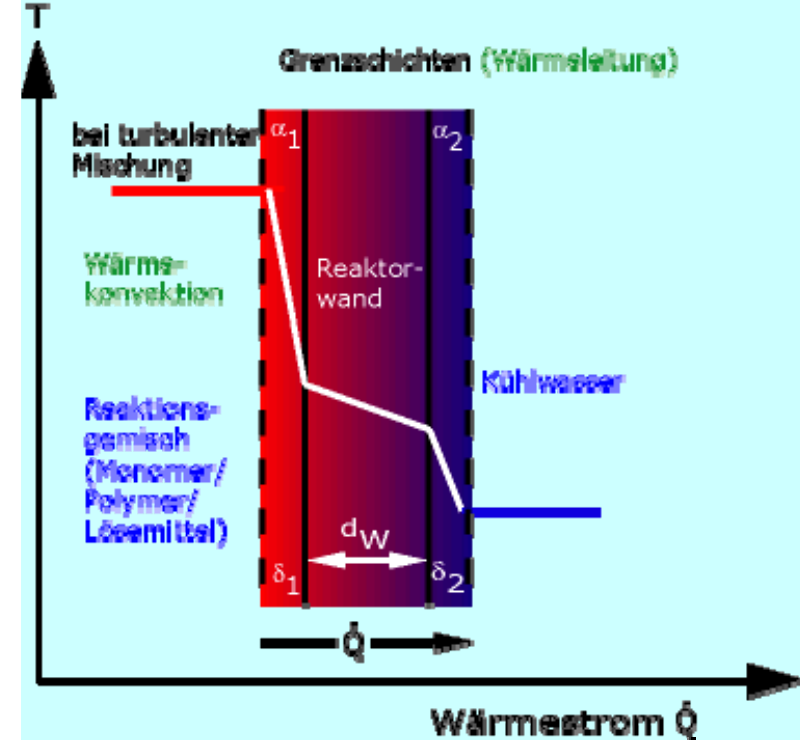
Theoretische Ermittlung von  $\kappa$  führt auf

einfacher Ansatz	komplexere Rechnung	Dimension
$\frac{1}{3} C_{V,m} \lambda \langle v \rangle n/V =$ $\frac{2}{3} C_{V,m} \sqrt{(kT/\pi m)} / (N_A \pi d^2)$	$(25\pi/64) C_{V,m} \lambda \langle v \rangle n/V =$ $(25\pi/32) C_{V,m} \cdot \sqrt{(kT/\pi m)} / (N_A \pi d^2)$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$

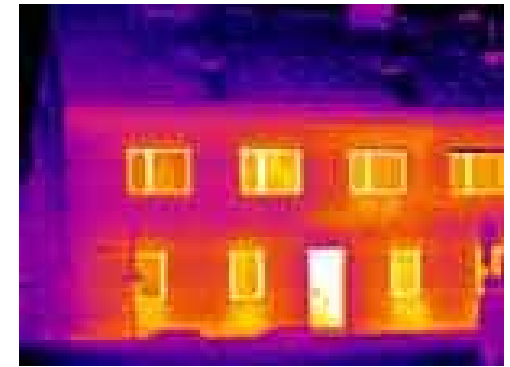
$\kappa$  ist druckunabhängig. Wenn die Abmessungen des Systems im Experiment kleiner als die mittlere freie Weglänge ausfallen, wird  $\kappa$  proportional zur Zahl der Energieträger, also  $\kappa \sim n \sim p$ . Dies ermöglicht die Messung von Drücken mit Wärmeleitfähigkeitsmanometern (  $0,1 \text{ Pa} < p < 1000 \text{ Pa}$  ).

# Anwendung Reaktor Fenster

Der **Wärmedurchgangskoeffizient  $U$**  (auch **Wärmedämmwert, U-Wert**, früher **k-Wert**) ist ein Maß für den Wärmestromdurchgang durch eine ein- oder mehrlagige Materialschicht, wenn auf beiden Seiten verschiedene Temperaturen anliegen. Er gibt die Energiemenge (in Joule=Wattsekunden) an, die in einer Sekunde durch eine Fläche von  $1 \text{ m}^2$  fließt, wenn sich die beidseitig anliegenden Lufttemperaturen um  $1 \text{ K}$  unterscheiden.



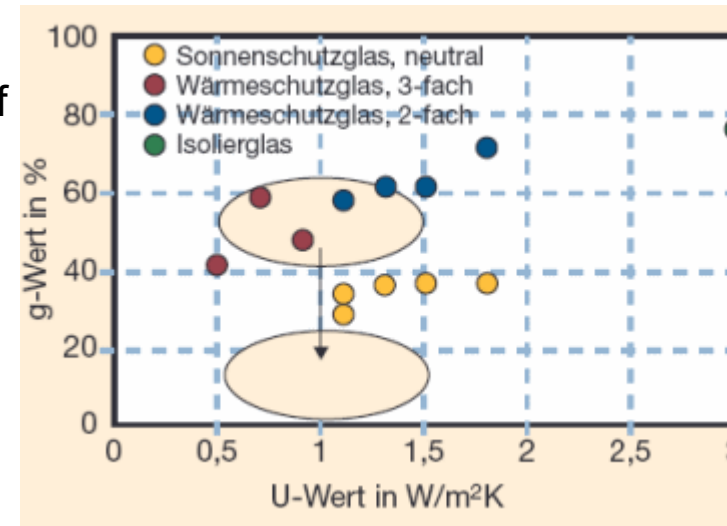
# Isolierglas



Der Wärmeschutz bei Isolierglas wird hauptsächlich durch eine Vergrößerung des Scheibenzwischenraumes bzw. der Beschichtung des Glases erreicht. Der Wärmedurchfluss durch Isolierglas erfolgt auf drei Arten:

- Wärmestrahlung zwischen den Scheiben
- Wärmeleitung des Gases im Scheibenzwischenraum
- Konvektion der Luft oder des Gases

Bei Normalisolierglas entfallen ca. 2/3 des Wärmeflusses auf die Wärmestrahlung und 1/3 auf die Wärmeleitung und Konvektion. Bei beschichteten Wärmefunktionsgläsern wird die Wärmestrahlung fast vollständig unterdrückt. Im sichtbaren Strahlungsbereich (Sonnenstrahlen) sind die Wärmefunktionsschichten sehr transparent, während sie im langwelligen Strahlungsbereich (Wärmestrahlung) hoch reflektierend sind. Dadurch kann die Sonnenenergie relativ ungehindert in den Innenraum gelangen, wo die raumbegrenzenden Flächen diese Energie aufnehmen und sie als Wärmestrahlen wieder abgeben. Die Wärmefunktionsschicht, eine hauchdünne Edelmetallbeschichtung, verhindert jedoch den Austritt der langwelligen Wärmestrahlen.



# Diffusion

Der Materiefluss  $J_{\text{Materie}}$  ist proportional zum Gradienten der Konzentration

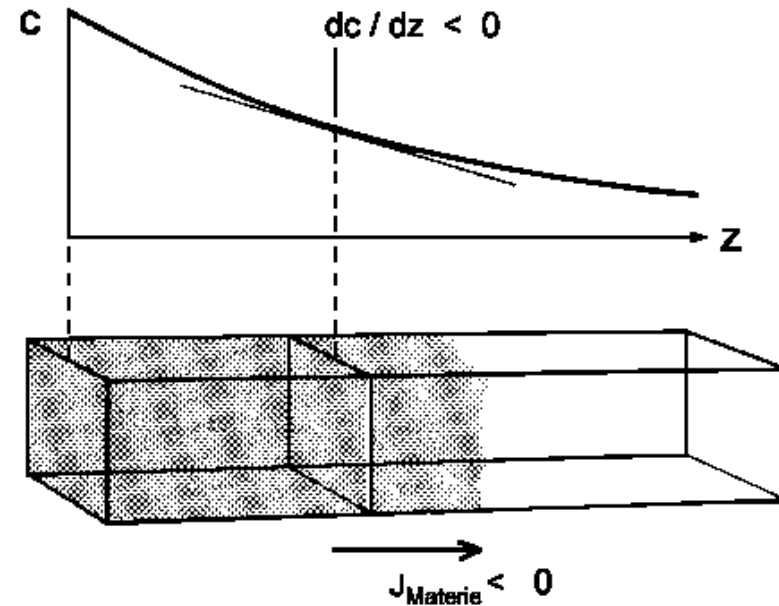
$$J_{\text{Materie}} \sim \frac{dc}{dz}$$

Um positive Flüsse zu erhalten, wird  $-D$  als Proportionalitätskonstante gewählt. Wir erhalten das 1. Ficksche Gesetz:

$$J_{\text{Materie}} = -D \frac{dc}{dz}$$

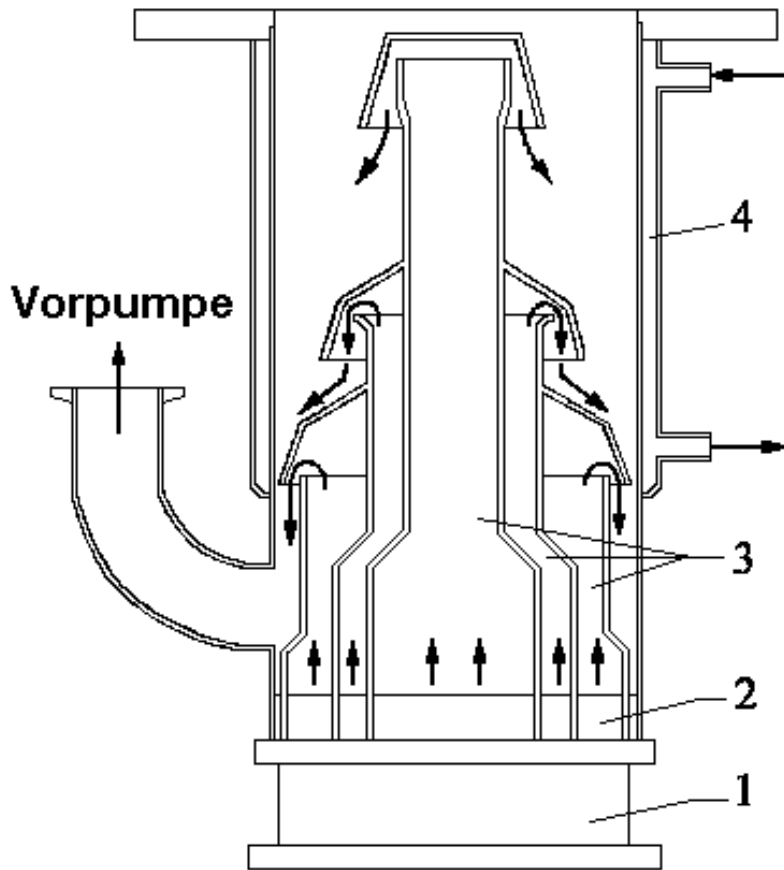
$D$  ist der Diffusionskoeffizient. Ursache der Diffusion ist die Brownsche Bewegung.

Modellrechnungen auf Basis der kinetischen Gastheorie liefern  $D$ , wenn  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge bezeichnet:



	einfache Rechnung	komplexere Rechnung	Dimension
<b>D</b>	$\frac{1}{2} \langle v \rangle \lambda$	$\frac{3\pi}{16} \langle v \rangle \lambda$	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$

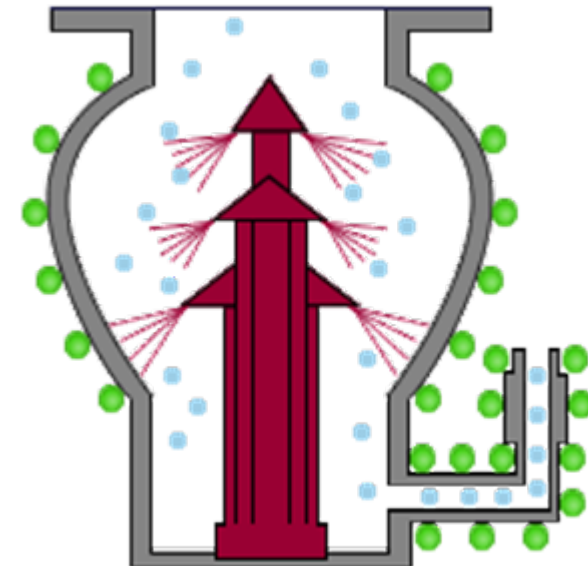
# Vakuumpumpe



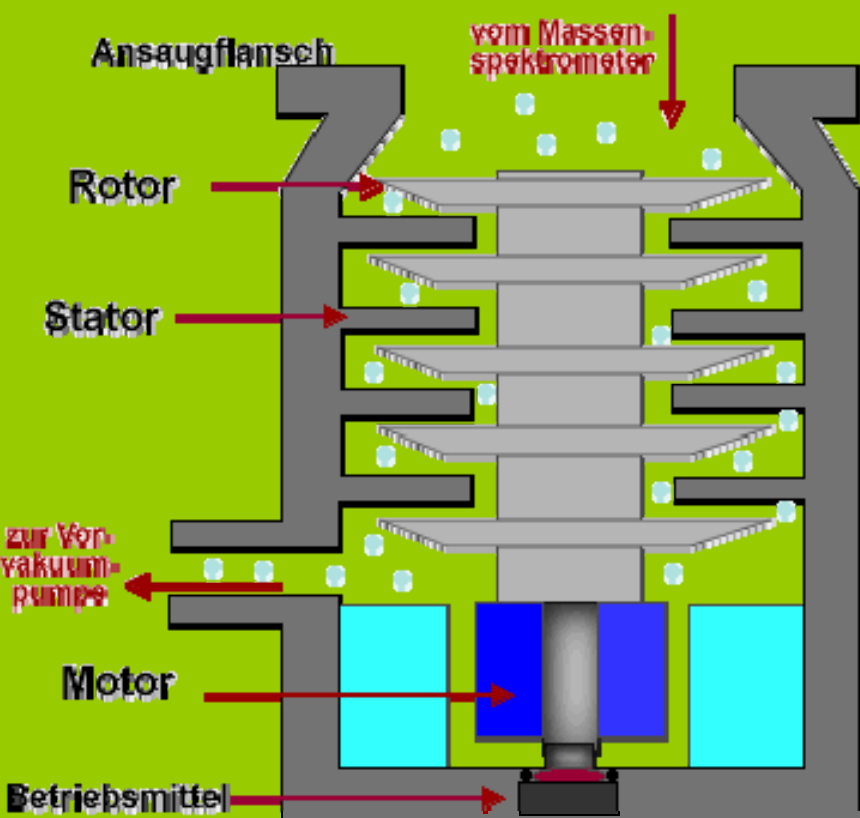
# Diffusionspumpe

Der Dampf einer siedenden Flüssigkeit strömt nach oben und wird durch Kappen geeigneter Form umgelenkt. Hier diffundiert Gas aus der zu evakuierenden Apparatur in den Dampf hinein und wird mit nach unten geführt.

- 1 Heizkörper
- 2 Siedegefäß
- 3 Steigrohre
- 4 Kühlmantel



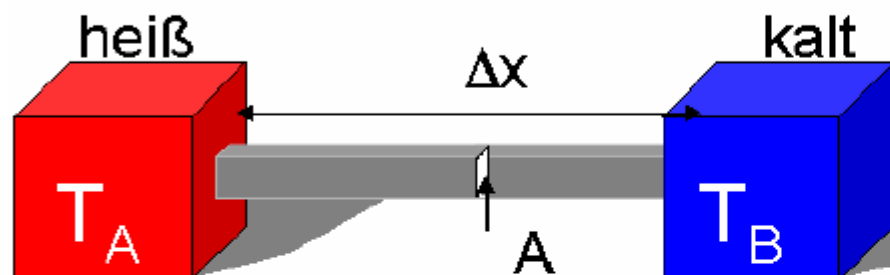
# Turbomolekularpumpe



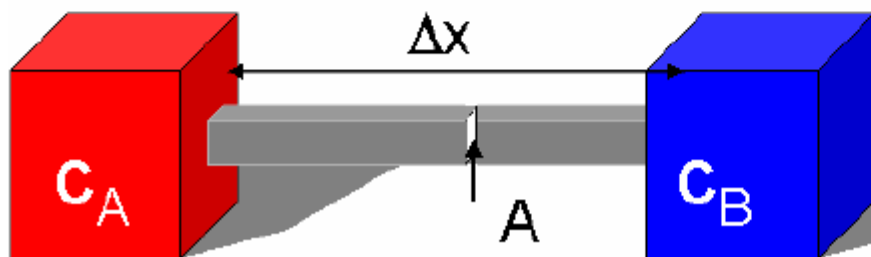
# Anwendungen Diffusion

- Diffusionspumpe
- Verpackungen
- Turbinen
- Polymere
- Analyse von Flüssigkeiten: Graham, Th., (Phil. Trans. 1861, 183; Philos. Mag. 23, 204, 290, 368, (1862); Ann. 121, 1–77 (1862)
- In der Stahlerzeugung spielt die Diffusion eine sehr wichtige Rolle beim Zusammenwachsen der Pulverbestandteile beim Sintern. Stahl kann man durch Eindiffundieren von Kohlenstoff und/oder Stickstoff randschichthärten.
- Dotanden werden in Diffusionsöfen bei Temperaturen um 1000 °C in das Halbleitermaterial eingebracht, um dort gezielt die elektrische Leitfähigkeit oder mechanische Eigenschaften für Bauelemente der Mikrosystemtechnik zu beeinflussen.
- Die Diffusion spielt in der Technischen Chemie eine zentrale Rolle. Typische Anwendungen sind Reaktor- und Katalysatordesign.
- Bei der Baukonstruktion muss zum Feuchteschutz die Wasserdampfdiffusion berücksichtigt werden, um unzulässig große Tauwasserkondensation zu vermeiden. Dazu werden Dampfsperren und Dampfbremsen eingesetzt.
- In der Mikrobiologie wird Diffusion beim Agardiffusionstest genutzt.

# Vergleich: Wärmestrom und Diffusionsstrom

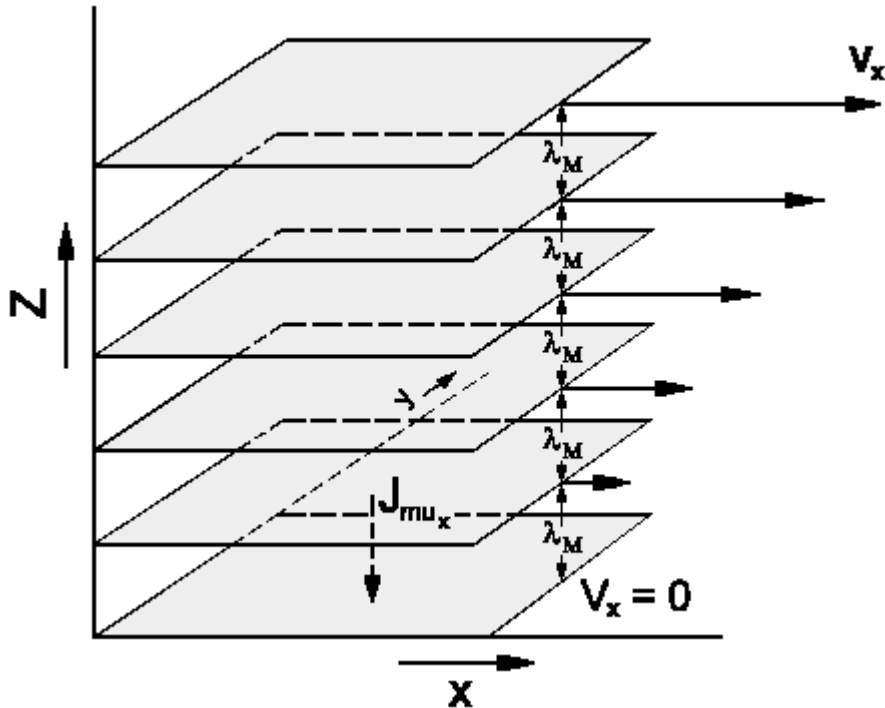


Wärmestrom =  
Energietransport durch  
Temperaturgradient,  
der Temperatur-  
unterschiede ausgleicht



Diffusionsstrom =  
Teilchentransport durch  
Konzentrationsgradient,  
der Konzentrations-  
unterschiede ausgleicht.

# Viskosität



Viskosität / Zähigkeit einer Flüssigkeit beschreibt die innere Reibung in einer Flüssigkeit. Solche Kräfte koppeln Bewegungen an verschiedenen Orten der Flüssigkeit aneinander.

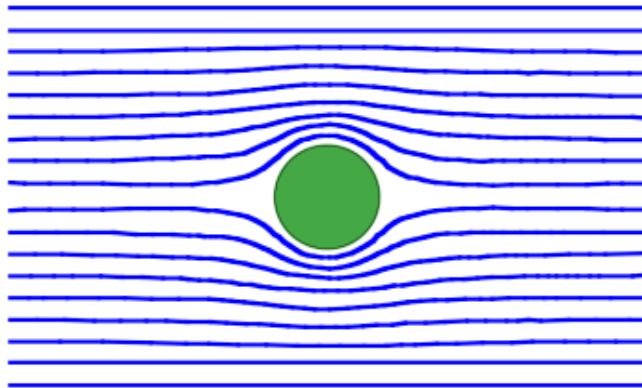
Einfachster Modellfall ist die laminare Strömung, bei der man von einem Stapel von Flüssigkeitsschichten einer gewissen Höhe  $z$  ausgeht, in der für jede Schichthöhe eine gewisse Durchschnittsgeschwindigkeit  $v_x(z)$  anzutreffen ist.

Ungerichtete thermische Bewegungen zwischen den Schichten führen zur Beschleunigung langsamerer und Abbremsung schnellerer Schichten. Dies kann als ein Fluss  $J_{\text{Impuls}}$  von Impuls von schnellen zu langsamen Schichten aufgefasst werden. Er ist proportional dem Geschwindigkeitsgradienten  $dv_x/dz$ .

# Laminare und turbulente Strömung

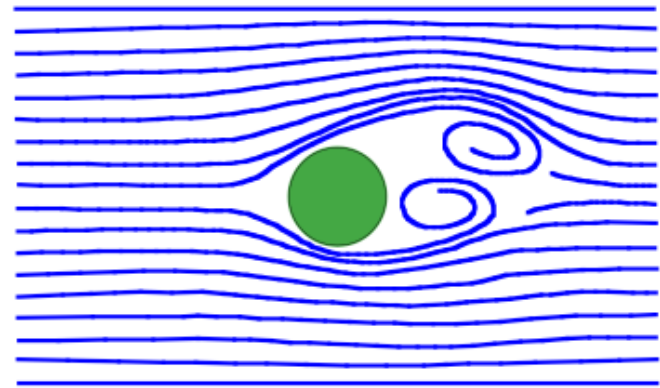
Strömung um eine Kugel

laminare Strömung



$$v < v_K$$

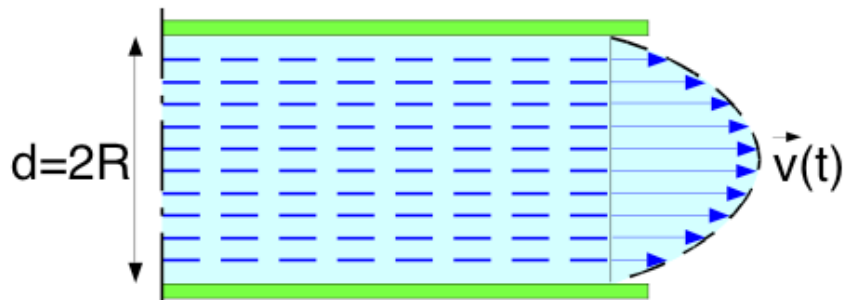
turbulente Strömung



$$v > v_K$$

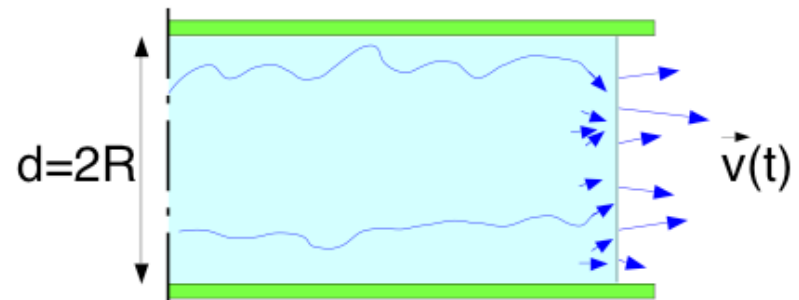
Strömung in einem runden Rohr

laminare Strömung



$$\bar{v} < v_K$$

turbulente Strömung



$$\bar{v} > v_K$$



## Die Proportionalitätskonstante entspricht dem Viskositätskoeffizienten $\eta$

$$J_{\text{Impuls}} = -\eta \frac{dv_x}{dz}$$

	einfache Rechnung	komplexere Rechnung	Dimension
$\eta$	$\frac{1}{3} m \langle v \rangle \lambda \cdot (N/V) = \frac{2}{3} (kT/\pi m)^{1/2} (m/\pi d^2)$	$\frac{5\pi}{32} m \langle v \rangle \cdot (N/V) = \frac{5\pi}{16} (kT/\pi m)^{1/2} (m/\pi d^2)$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Weil  $(N/V) \sim p$  ist, aber andererseits  $\lambda \sim 1/p$  ist die Viskosität (wie die Wärmeleitfähigkeit) druckunabhängig (für Gefäße mit Abmessungen größer als die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ ).

Der Quotient von Wärmeleitfähigkeit und Viskosität (Molmasse  $M$ ) lautet:

$$\kappa/\eta = \frac{5}{2} C_{v,m}/M$$

Temperaturabhängigkeit der Viskosität

- ist bei Gasen durch  $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$  vorgegeben, steigt  $\eta$  mit steigender Temperatur
- bei Flüssigkeiten dagegen fällt  $\eta$  mit steigender Temperatur

# Laminare und turbulente Strömung

Eine Strömung, deren Verhalten durch die innere Reibung bestimmt wird, heißt laminare Strömung im Gegensatz zur turbulenten Strömung.

Die Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta}$$

ist eine Größe, die vorhersagen lässt, welche Strömungsart bei der Dichte  $\rho$ , der Transportgeschwindigkeit  $v$  und der Viskosität  $\eta$  in einem System vorliegt. Dessen Abmessungen (z.B. Rohrdurchmesser) gehen mit der so genannten charakteristischen Länge ein.

Re < 1000 : laminare Strömung

Re > 2000 : turbulente Strömung

# Elektrische Leitfähigkeit – Ohmsches Gesetz

Der Fluß einer Ladung  $Q$  wird als elektrische Stromdichte  $j$  bezeichnet und ist proportional zum Gradienten des elektrischen Potentials  $\Phi$

$$J_Q = j = -\sigma \frac{d\phi}{dz}$$

Proportionalitätskonstante  $\sigma$  ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit in  $S \cdot m^{-1}$  (1 Siemens =  $1 A/V$ ). Da die elektrische Feldstärke  $E = \frac{d\phi}{dz}$  ist, folgt

$$j = \sigma E$$

das ist das in den Schreibweisen  $I = U/R$  oder  $R = U/I$  bekanntere Ohmsche Gesetz. Drude und Lorentz beschrieben die Leitfähigkeit  $\sigma$  als Bewegung freier Elektronen im Metallen.

$$\sigma = n_e e^2 \lambda / (2m \langle v_e \rangle)$$

Hier ist  $n_e$  die Dichte der Elektronen,  $\lambda$  die mittlerer freie Weglänge und  $\langle v_e \rangle$  die mittlere thermische Geschwindigkeit.

Die **Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  von Metallen** ist nach der „Elektronengastheorie“

$$\kappa = \frac{6}{\pi} n_e k^2 T \lambda / m \langle v_e \rangle$$

Ableitbar ist damit das Verhältnis Wärmeleitfähigkeit zu elektrischer Leitfähigkeit

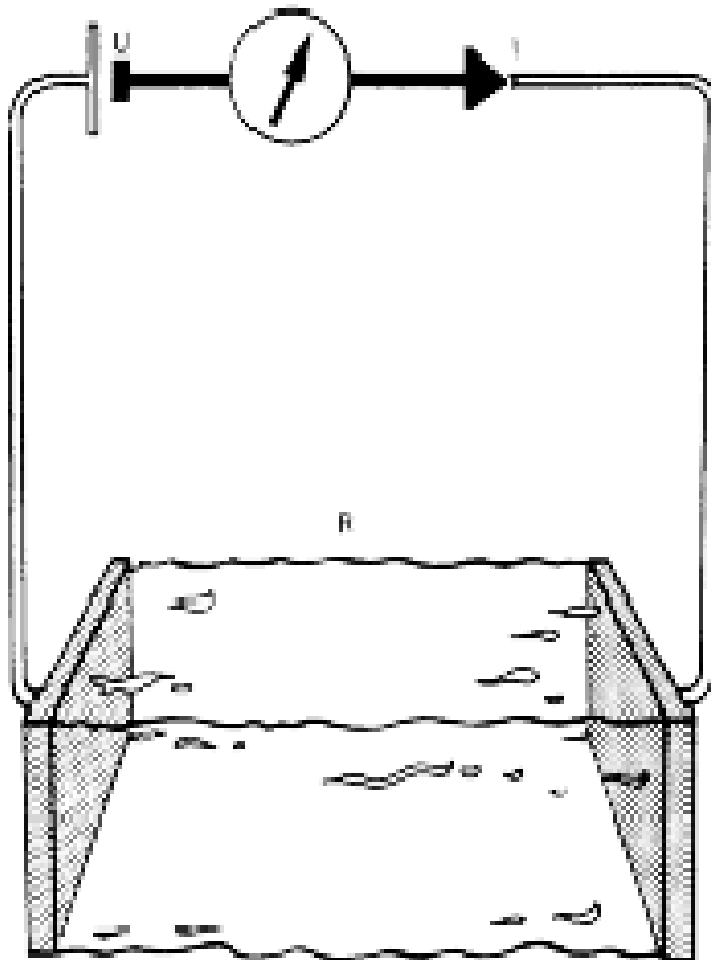
$$\kappa / \sigma = \frac{\pi^2}{3} (k/e)^2 T \quad \rightarrow \quad \kappa / \sigma = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{K}^{-2} \cdot T$$

Die Tabelle zeigt eine gute Annäherung zwischen dem theoretisch erwarteten und bei diversen Metallen gemessenen Werten.

Temperatur in K	Elektrische Leitfähigkeit $\sigma \cdot 10^{-5}$ in $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$				Konstante $\kappa / \sigma T \cdot 10^8$ in $\text{V}^2 / \text{K}^2$			
	80	273	373	573	80	273	373	573
Silber	32,50	6,70	4,76	2,97	1,77	2,28	2,36	2,41
Kupfer	43,60	6,45	4,50	2,79	1,56	2,24	2,35	2,37
Gold	20,60	4,90	3,51	2,20	2,03	2,35	2,36	2,42
Aluminium	28,80	4,15	2,86	1,80	1,11	2,03	2,11	2,13
Zink	9,90	2,08	1,47	0,89	1,70	1,90	1,92	1,96
Nickel	9,30	1,65	0,99	0,452	1,68	1,95	2,28	2,43
Platin	4,95	1,02	0,733	0,476	2,00	2,55	2,60	2,75
Blei	2,02	0,532	0,375	0,224	2,33	2,31	2,40	2,62

# Elektrolyte - Ionentransport

Beim Transport von Ionen in einer Lösung unter Einfluss eines elektrischen Feldes bewegen sich die Kationen in Richtung der negativ geladenen Elektrode und die Anionen in Richtung der positiv geladenen Elektrode.



Für die Bestimmung der Leitfähigkeit  $\sigma$  wird eine Messzelle eingesetzt, deren Geometrie die Zellkonstante  $C_Z$  widerspiegelt. Der gemessene Widerstand  $R$  der mit der untersuchten Lösung gefüllten erlaubt die Berechnung der Leitfähigkeit  $\sigma = C_Z/R$ .

Kennzeichnend für Elektrolyte ist die auf die Konzentration an Ionen bezogene molare Leitfähigkeit

$$\Lambda_m = \sigma/c$$

# Solvatisierung von Ionen

Lösen entspricht dem Trennen von Ionen in einem Lösungsmittel.  
Dessen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  spielt dabei eine entscheidende Rolle.

Vergleichsrechnung:

Ein Ionenpaar  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$  soll einmal im Vakuum, ohne Dielektrikum, und einmal in Wasser (einem Dielektrikum mit  $\epsilon = 78,5$ ) von einem Abstand 0,2 nm ausgehend in unendliche Entfernung voneinander gebracht werden.

Vakuum

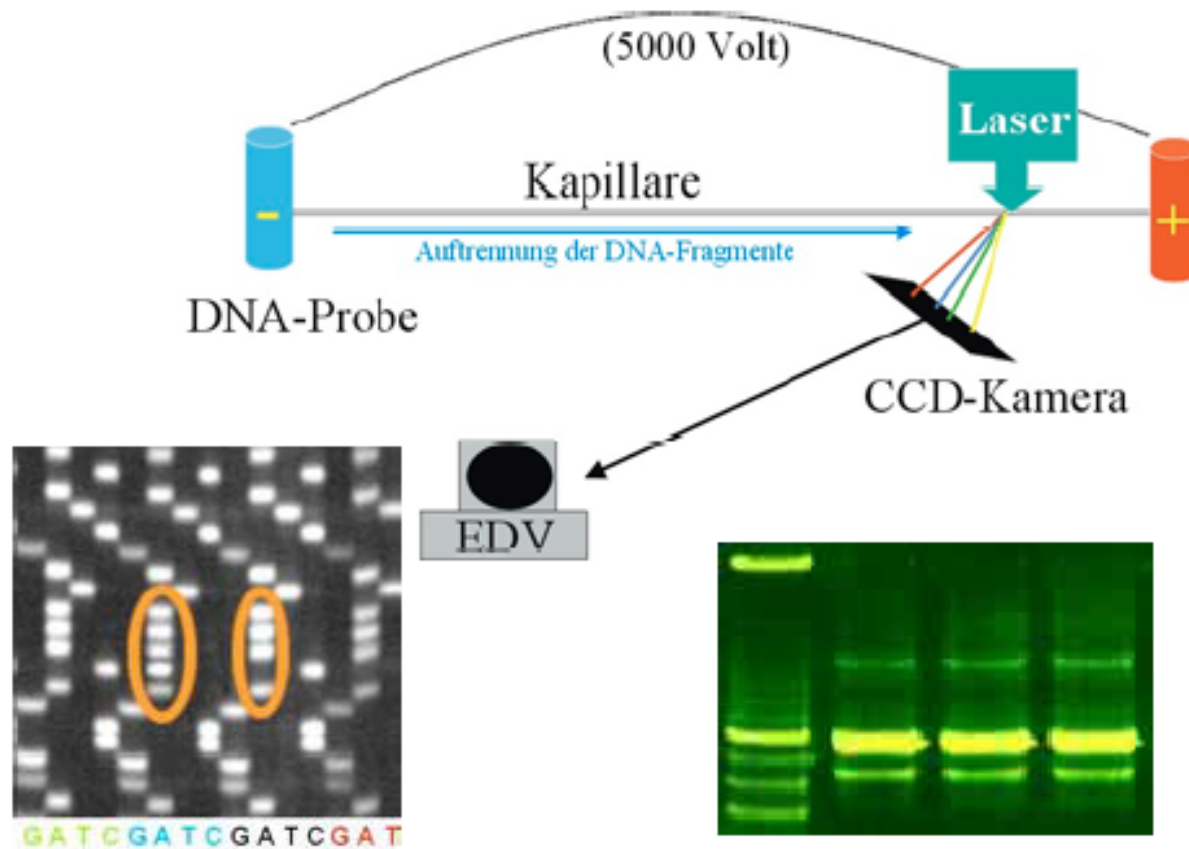
$$\begin{aligned}\Delta E &= \int_{0,2\text{nm}}^{\infty} F dr = \int_{0,2\text{nm}}^{\infty} \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr \\ &= 1,15 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 7,19 \text{ eV}\end{aligned}$$

Wasser

$$\begin{aligned}\Delta E &= \int_{0,2\text{nm}}^{\infty} F dr = \int_{0,2\text{nm}}^{\infty} \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} dr \\ &= 1,47 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 0,0915 \text{ eV}\end{aligned}$$

# Elektrophorese

Unterschiedliche Beweglichkeit von Teilchen: Trennung Elektrophorese



Proteine wandern unterschiedlich schnell auf Trägermaterial



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

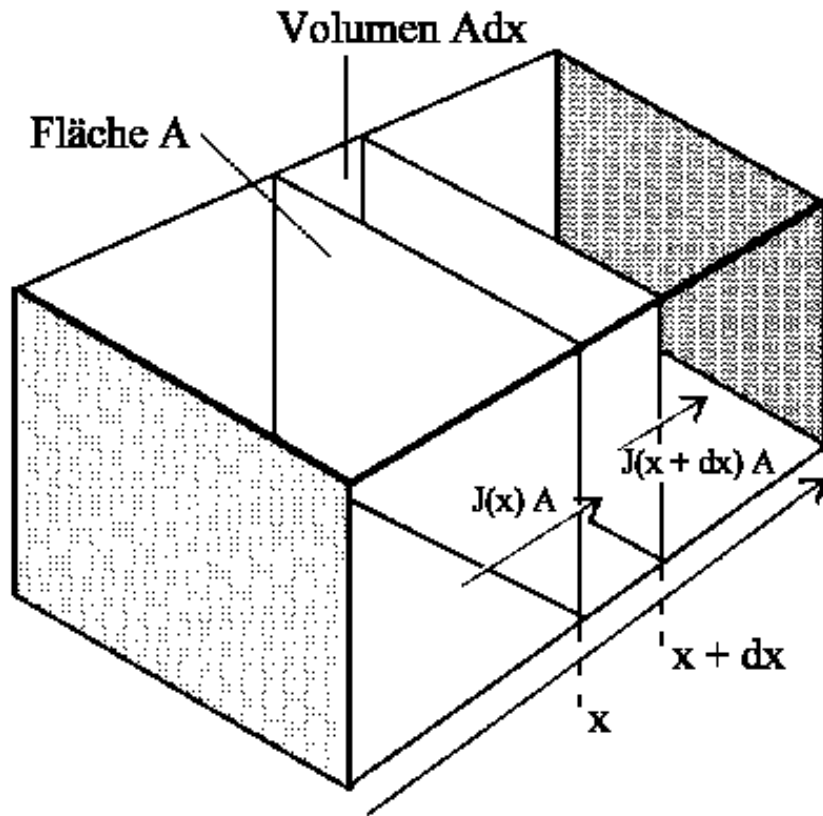
**Adolf Eugen Fick** (deutscher Physiologe)

\* 3. September 1829 in Kassel

† 21. August 1901 in Blankenberge, Flandern



# Diffusion – Das 2. Ficksche Gesetz



Zeitliche Änderung der Konzentration  $\partial c/\partial t$   
(im Teilvolumen  $Adx$ )

- Zustrom pro Zeit  $dt$ :  $N/dt = A \cdot J(x)$
- Abfluss pro Zeit  $dt$ :  $N'/dt = A \cdot J(x+dx)$

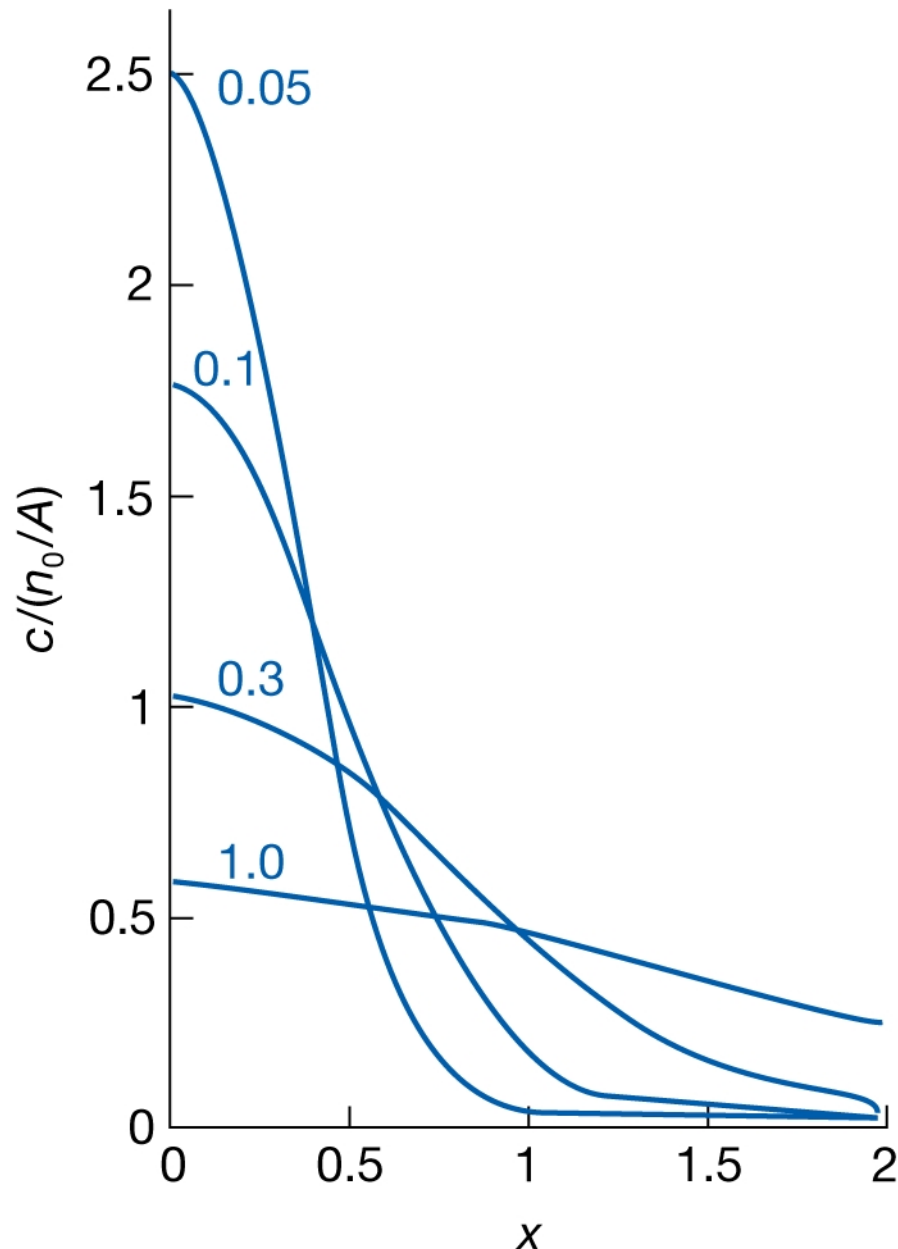
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{N-N'}{Vdt} = \frac{N-N'}{Adxdt} = \frac{J(x)-J(x+dx)}{dx}$$
$$\rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x},$$

zusammen mit 1. Ficksches Gesetz:  $J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$  folgt das

## 2. Ficksche Gesetz

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

# Diffusion – Das 2. Ficksche Gesetz



Die Lösungen der Diffusionsgleichung hängen von den Randbedingungen ab. Links ist eine Lösung gezeigt für eine sehr dünne Schicht  $dx$  von Teilchen zur Zeit  $t=0$ :

$$c(x,t) = \alpha t^{-1/2} e^{-x^2/4Dt}$$

Konstante  $\alpha$  entspricht Stärke der Quelle.  $\alpha$  ergibt sich über Teilchenerhaltung (s. Skript) zu

$$c(x,t) = N_0 / 2A\sqrt{(\pi Dt)} \cdot e^{-x^2/4Dt}$$

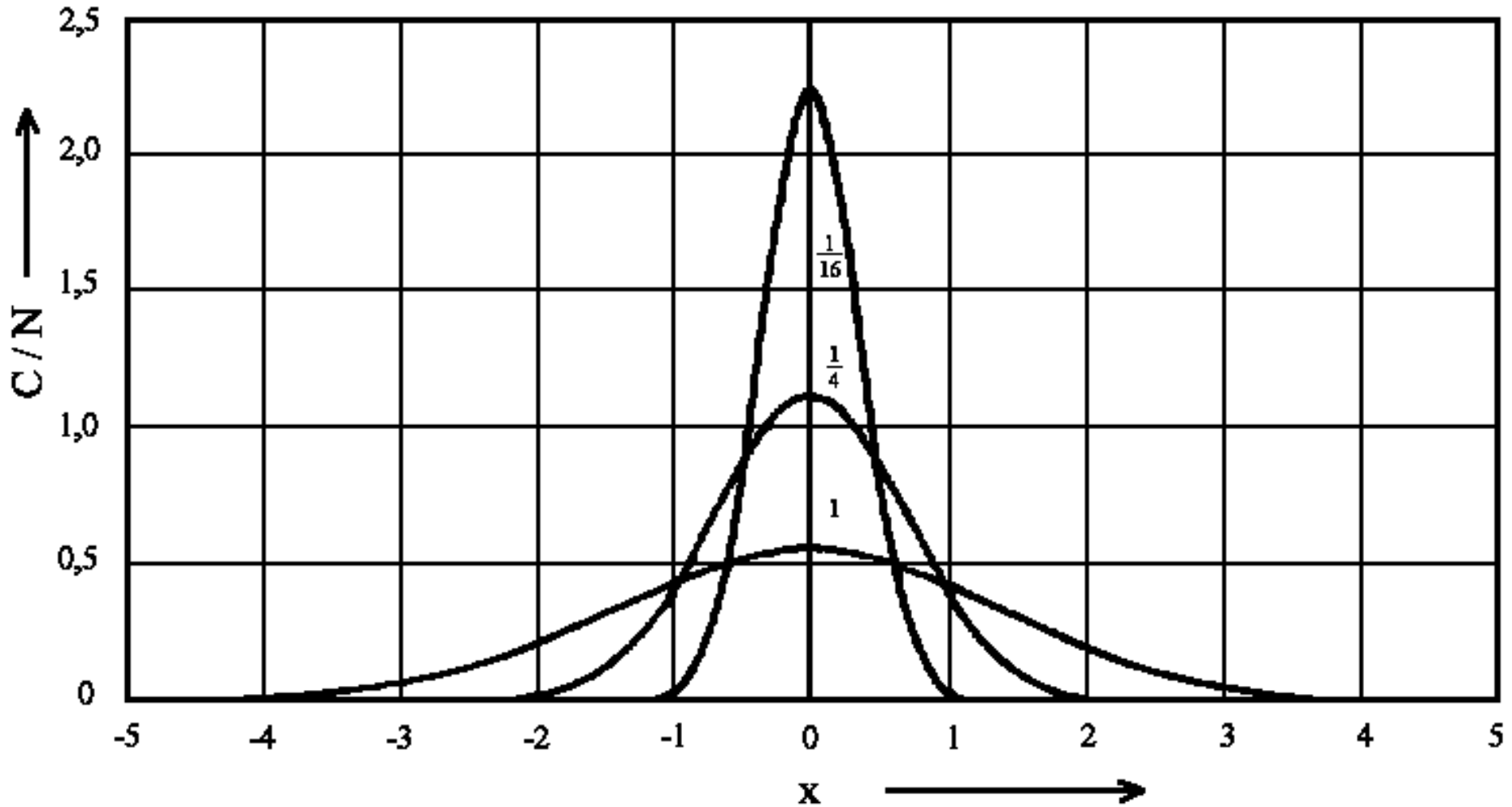
# Lösungen der Diffusionsgleichung für

eine sehr dünne Schicht dx

$$c(x,t) = \frac{N_0}{A\sqrt{4\pi Dt}} \cdot e^{-x^2/4Dt}$$

alle in einem Punkt / radiale Ausbreitung

$$c(r,t) = \frac{N_0}{(4\pi Dt)^{3/2}} \cdot e^{-r^2/4Dt}$$



## Betrachtung auf molekularer Ebene

$P(x)dx$  sei die Wahrscheinlichkeit für das Erreichen des Ortes  $x+dx$  durch diffundierende Teilchen

$$P(x)dx = \frac{c(x)Adx}{N_0} = \frac{1}{(\pi 4Dt)^{1/2}} \cdot \exp(-x^2/4Dt) dx$$

$\langle x^2 \rangle$  bezeichnet das mittlere Abstandsquadrat von Teilchen nach der Zeit  $t$ .

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x) dx$$

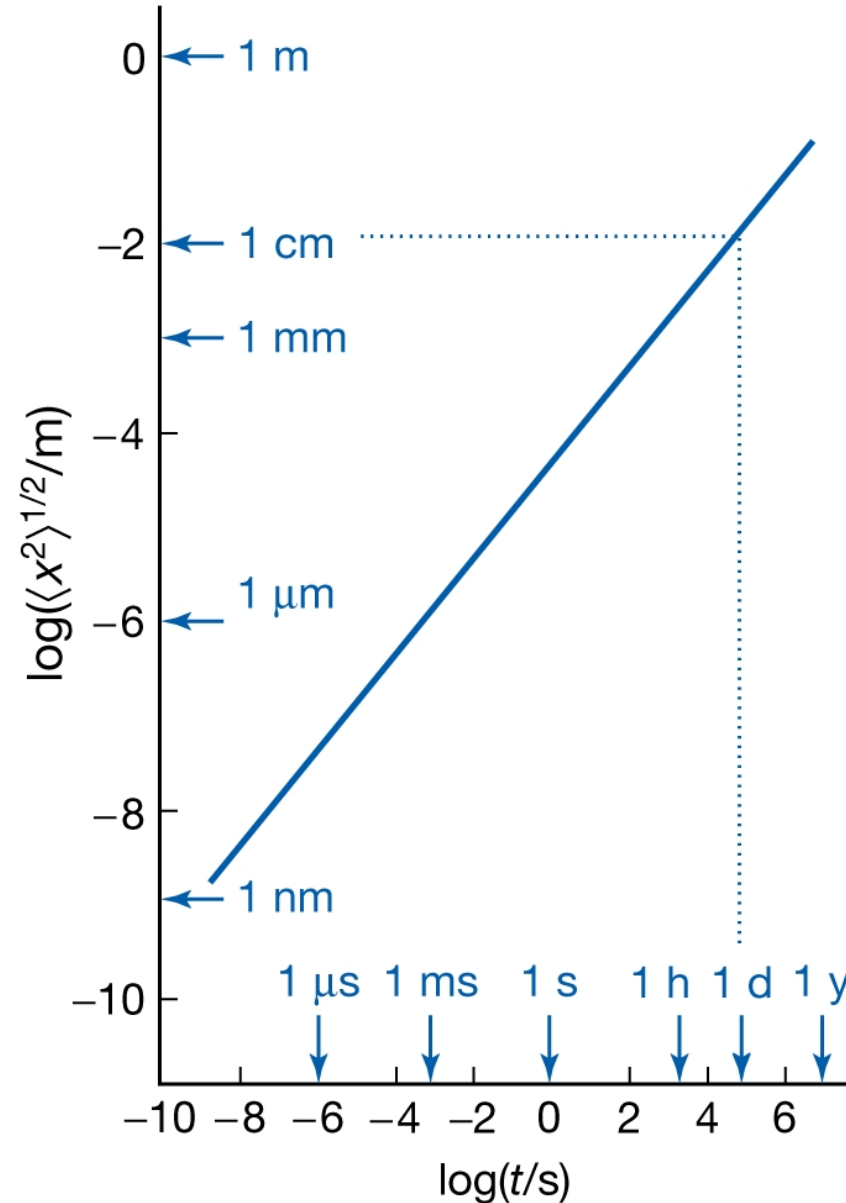
Lösen des Integrals:  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$

3D Punktquelle,  $r^2=x^2+y^2+z^2$ :  $\langle r^2 \rangle = 6Dt$

Beispiel für Diffusionskoeffizient

Helium in Turmalin:  $D = 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

## Simulation Diffusion



# Diffusion à la Einstein

Wir nehmen an, dass unser Teilchen in einer „Zustandslebensdauer“  $\tau$  einen Sprung der Länge  $s$  ausführen kann. Es legt daher in der Zeit  $t$  eine Entfernung  $t \cdot s/\tau$  zurück. Eine statistische Analyse liefert für die Wahrscheinlichkeit, dieses Teilchen nach der Zeit  $t$  in einer Entfernung  $x$  vom ursprünglichen Ort anzutreffen:

$$P = \sqrt{\frac{\tau}{2\pi t s^2}} \cdot e^{-x^2 \tau / 2 t s^2}$$

Die Einstein-Smoluchowski-Gleichung verbindet den Diffusionskoeffizienten  $D$  mit Schrittweite  $s$  und Zustandslebensdauer  $\tau$

$$D = s^2 / 2 \tau$$

Wir können

- $s/\tau$  als mittlere Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  interpretieren
- $s$  als mittlere freie Weglänge

So wird aus der Einstein-Smoluchowski-Gleichung der Ausdruck,

$$D = \langle v \rangle s / 2 \equiv 1/2 \langle v \rangle \lambda$$

der aus der Diffusionsgleichung hervorging.

Die Diffusion in idealen Gasen ist also nur eine ungeordnete Bewegung mit der mittleren freien Weglänge als mittlerer Schrittweite.

# Konvektion

Der Transport von Teilchen durch eine *strömende* Flüssigkeit wird als *Konvektion* bezeichnet. Wenn wir die Diffusion vernachlässigen, dann ist der Teilchenfluss für einer Strömung der Geschwindigkeit  $v$ .

$$J_N = cV_{\text{olumen}}/A\Delta t = cAv\Delta t/A\Delta t = c v$$

Diesen Fluss nennen wir **Konvektionsfluss**.

Mit den gleichen Argumenten wie zuvor erhalten wir für die Konzentrationsänderung in einem Quader mit der Länge  $dx$  und dem Querschnitt  $A$

$$dc/dt = \{J(x) - J(x+dx)\}/dx = \{c - [c + (\partial c/\partial x)dx]\}v/dx = -v \partial c/\partial x$$

Die Gesamtänderung der Konzentration unter Berücksichtigung von Diffusion und Konvektion beschreibt die verallgemeinerte Diffusionsgleichung

$$\partial c/\partial t = D \cdot \partial^2 c/\partial x^2 - v \partial c/\partial x$$

# Beispiele für Konvektion

Erdatmosphäre,	
Ozeane, Meere, Seen	- freie Konvektion mit Zweiphasensystem Luft/Wasser
Golfstrom	- horizontaler Wärmetransport (auch Advektion)
Innere der Erde	- Mantelkonvektion
Granulation der Sonnenoberfläche	
Warmwasserheizung	- luftseitig freie, wasserseitig erzwungene Konvektion
Schornstein	- Kamineffekt Haartrocknung
Solarturm, Aufwindkraftwerk	- Gewinnung elektrischer Energie aus freier Konvektionsströmung
Segelflug	- Flugenergie aus Aufwind, so genannte Thermik
Fön	- erzwungene Konvektion mit Verdunstung
Wäschetrocknung (Leine)	- wie Fön, jedoch freie Konvektion
chemischer Reaktor	- freie oder erzwungene Konvektion (mit Rührer)

Unterschiedliche Kühlungstechniken am Beispiel von Prozessoren:

<i>Intel 8086 bis 80486/40:</i>	horizontal ausgerichtete glatte Oberfläche, freie Konvektion
<i>Intel 80486/66:</i>	Kühlkörper mit vertikal durchströmter Oberfläche, freie Konvektion
<i>ab Intel Pentium:</i>	mit zusätzlichem Ventilator, erzwungene Konvektion
div. neuere Prozessoren:	Wassergekühlt statt luftgekühlt, wegen erhöhter Wärmekapazität von Wasser begünstigter Wärmeübergang, erzwungene Konvektion

# **Physikalische Chemie II**

## **Kinetik und Struktur**

**ENDE**

**Kapitel 1**

**Transportprozesse**