

1. Aufbau der Materie aus Atomen und Molekülen

Atome

Die erste Einteilung erfolgte 1805 von Dalton; er gab 109 Elemente (Atomsorten) an.

subatomare Teilchen:

Teilchen	Symbol	Ladung/ $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Masse/g
Elektron	e^-	-1	$9.109 \cdot 10^{-28}$
Proton	p^+	+1	$1.673 \cdot 10^{-24}$
Neutron	n	0	$1.675 \cdot 10^{-24}$

Die Masse eines Protons m_p ist also ungefähr 1836 mal die Masse des Elektrons m_e ; die Massen des Protons und Neutrons sind ungefähr gleich.

Der *Kern* des Atoms besteht aus *Neutronen* und *Protonen*.

In einem **neutralen Atom** ist die Anzahl der Protonen N_p gleich der Anzahl der Elektronen N_e . Es gilt das **Coulomb-Gesetz**:

$$\bullet \xrightarrow{\quad r \quad} \bullet$$

$Q_1 \qquad \qquad \qquad Q_2$

Potentielle Energie: $E(r) = V(r) = \frac{Q_1 \cdot Q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$

mit $\epsilon_0 = \text{elektrische Feldkonstante} = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$

Kern $\varnothing \approx 10^{-14} \text{ m}$, Atom $\varnothing \approx 10^{-10} \text{ m}$

Die Zahl der Protonen im Kern ist gegeben durch die **Ordnungszahl** Z des Elements.

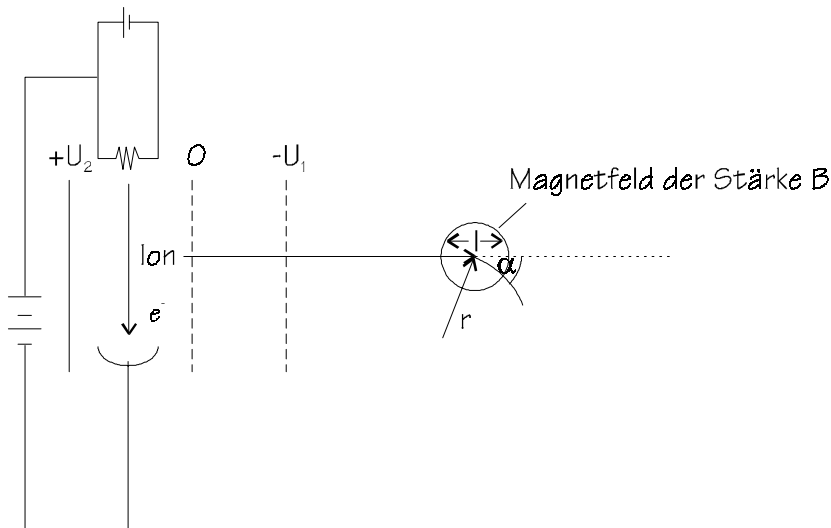
Masse der Atome:

- Vor.: Probe besteht aus *einer* Atomsorte
- Anm.: Man kennt die *Anzahl* (N) der Atome in der Probe
- Wiegen und Gesamtmasse bestimmen

Massenspektrometer

Bestimmung vom Verhältnis $\frac{\text{Ladung eines Teilchens}}{\text{Masse des Teilchens}} = \frac{n \cdot e}{m}$

Ionen: $N_p \neq N_e$, also nicht neutral.



Für $l \ll r \Rightarrow \alpha = \frac{l}{r}$

mit $r = \frac{m \cdot v}{e \cdot B} \Rightarrow \alpha = \frac{l \cdot e \cdot B}{m \cdot v}$

$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} \cdot v^2 = e \cdot \Delta U \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot \Delta U}{m}} \Rightarrow \alpha = \frac{l \cdot B}{\sqrt{2 \Delta U}} \cdot \sqrt{\frac{e}{m}}$

Bestimmung von $\frac{e}{m}$ aus α , falls $l, B, \Delta U$ bekannt.

Flugzeitmassenspektrometer

$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} \cdot v^2 = e \cdot \Delta U \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot \Delta U}{m}} = \frac{\Delta d}{\Delta t}$

$\Delta t = \Delta d \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot e \cdot \Delta U}}$

Isotope: Man findet zur *gleichen Ordnungszahl Z unterschiedliche Atommassen.*

$$N_p = Z = \text{const}$$

Isotopieeffekt: Die Massenzahl A ist die Summe der **Nukleonen** im Kern ($N_p + N_n$)

$$m_p \approx m_n \approx m_{\text{H-Atom}}$$

Isotop der Massenzahl A ist ca. A mal schwerer als das H-Atom

$$\text{Ne: } A = 20, 21, 22$$

$$Z = 10 \quad {}_{10}^{20}\text{Ne} \quad {}_{10}^{21}\text{Ne} \quad {}_{10}^{22}\text{Ne}$$

$$n = 10, 11, 12$$

Isotopenhäufigkeit:

1. nicht alle Elemente haben unterschiedliche Isotope
2. Isotopenhäufigkeit ist sehr unterschiedlich
3. Bestimmung durch Massenspektrometer

$$\text{Häufigkeit eines Isotops } X_i = \frac{\text{Zahl der Atome von } X_i}{\text{Gesamtzahl der Atome } X \text{ in reiner Probe}}$$

Beispiele der natürlichen Isotopenhäufigkeit:

$$\text{z. B. } 91\% \text{ } {}^{20}\text{Ne}, 0.7\% \text{ } {}^{235}\text{U}$$

Atommassen sind sehr klein ($\approx 10^{-24} - 10^{-22} \text{ g}$)

Definition einer Einheit der Atommasse: $\frac{1}{12} \cdot m({}^{12}\text{C}) = \text{amu} = 1.6605 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

Mittlere Atommasse durch Mittelung über Isotope

$$\text{Wichtung } \sum_i w(x_i) \cdot (\text{Atommasse des Isotops } x_i); \quad \sum_i w(x_i) = 1$$

Stoffmenge: 1 mol

1 mol ist die Zahl der Atome von 12 g ${}^{12}\text{C}$

$$m({}^{12}\text{C}) \equiv 12 \text{ amu} = 12 \cdot 1.6605 \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad (\text{amu} = \text{atomic mass unit})$$

Verallgemeinerung: 1 mol $\equiv 6.022 \cdot 10^{23}$ Objekte

Molmasse:

Masse, die durch 1 mol Objekte gegeben ist.

$$1 \text{ mol } {}^{12}\text{C} = 12 \text{ g (Def.)} \Rightarrow M = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

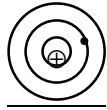
$$1 \text{ mol Mg} = 24.31 \text{ g} \Rightarrow M = 24.31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Stoffmenge } n = \frac{m}{M} \left[\frac{\text{g}}{\frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right] = [\text{mol}]$$

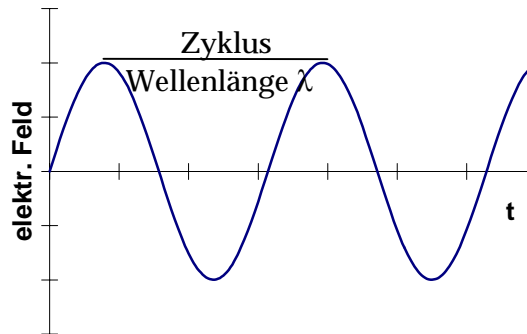
$$\text{entsprechende Teilchenanzahl } N = n \cdot N_A$$

relative Molmasse: $\frac{\text{Molmasse des Stoffes}}{\frac{1}{12} \text{ Molmasse von } {}^{12}\text{C}}$

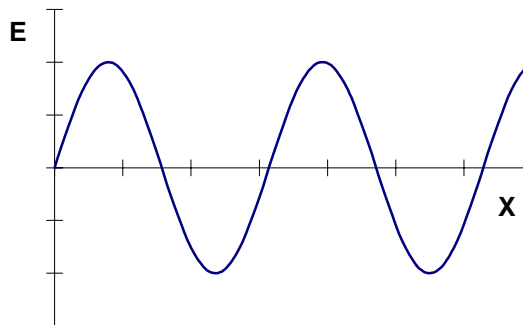
1.2 Elektronenhülle



Licht ist *elektromagnetische Strahlung*.



$$\frac{\text{Anzahl der Zyklen}}{\text{Zeiteinheit}} = \text{Frequenz [Hz]}$$



Feldverlauf zu einem festen Zeitpunkt t:

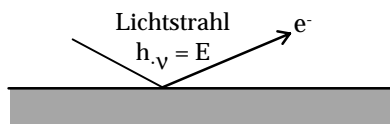
$$\text{Wellenlänge } \lambda = \frac{c}{\nu}; \nu = \text{Frequenz}$$

$$c = \text{Lichtgeschwindigkeit}$$

$$\text{Energie des Photons: } E = h \cdot \nu$$

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

photoelektrischer Effekt:



$$E_{kin}(\text{Elektron}) = h \cdot \nu - \Phi$$

Φ ist die „Austrittsarbeit“ = Energie

Emissionsspektrum H-Atom:

$$\nu = R \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (\text{Rydbergformel oder Serienformel})$$

$$R = 3.29 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

Unterschiedliche Formen der Rydbergkonstanter:

$$R_H = \frac{\mu \cdot Z^2 \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0 \cdot c \cdot h^3} = 1.09677118 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$R_\infty = \frac{m_e \cdot e^4 \cdot Z^2}{8 \cdot \epsilon_0 \cdot c \cdot h^3} = 1.097373177 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$R_H = c \cdot R_H = 3.288037278 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

$$R_\infty = c \cdot R_\infty = 3.289842021 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$$

Zwei wichtige Übergänge sind:

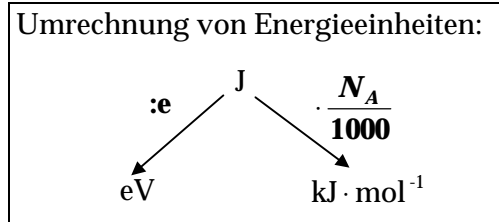
$$n_f = 3 \Rightarrow \text{Paschen-Serie (IR)}$$

$$n_f = 2 \Rightarrow \text{Balmer-Serie (VIS)}$$

$$n_f = 1 \Rightarrow \text{Lyman-Serie (UV)}$$

Niels Bohr:

$$\begin{aligned} \Delta E = h \cdot \nu &= h \cdot R \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (n_i > n_f) \\ &= h \cdot \frac{R}{n_f^2} - h \cdot \frac{R}{n_i^2} [\text{J}] \end{aligned}$$



Schluß von Bohr:

H-Atom hat (*gequantelte*) **Energienstufen**.

Die Energie E_n auf der n -ten Schale ist:

$$E_n = -h \cdot \frac{R}{n^2}$$

Für $n \rightarrow \infty \Rightarrow E_n \rightarrow 0$ (= Energienullpunkt)

$$1 \text{ eV} = 96.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 8066 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} [\text{cm}^{-1}]$$

Entwicklung des Bohrschen Atommodells

Der Bohrsche Radius $a_0 = 53 \text{ pm}$ für $n = 1$

Wenn man auf immer höhere Schalen geht ($n \rightarrow \infty$), wird das Elektron entfernt \rightarrow Ionisation.

Quantenmechanik (Schrödinger, Heisenberg)

Ein wichtiger Bestandteil dieser Theorie ist, daß das Elektron *Teilchen*- wie auch *Welleneigenschaft* besitzt.

De Broglie ging 1924 noch weiter, indem er die *Wellenlänge* (Welleneigenschaft) mit dem *Impuls* (Teilcheneigenschaft) quantitativ in Zusammenhang setzte:

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

Heisenbergsche Unschärferelation:

Sie besagt, daß *Ort* und *Impuls* eines Teilchens *gleichzeitig nicht beliebig genau* bestimmt werden können:

$$\delta x \cdot \delta(m \cdot v) \geq \frac{h}{4\pi}$$

Coulomb: $E_{\text{pot}} = V(r) = \int_r^{\infty} -F \, dr = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$

1. Wellenfunktionen: Ψ_{n,l,m_l} dienen zur Beschreibung des gebundenen Elektrons
2. Ψ_{n,l,m_l}^2 gibt die Dichteverteilung = Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens (e^-) wieder.
3. Energiewerte E_{n,m,m_l} ; die Energien gebundener Elektronen sind gequantelt. Besonderheit beim H-Atom: $E = E(n)$

Name	Symbol	Werte	Bedeutung
Hauptquantenzahl	n	1, 2,...	gibt Elektronenschale an, bestimmt hauptsächlich die Energie
Nebenquantenzahl (Bahndrehimpuls~)	l	0, 1, 2, ..., (n-1)	gibt Unterschale an, Symmetrie der Ladungsverteilung, s-, p-, d-, f-, ... Orbitale
magnet. Quantenzahl	m_l	-l, -(l-1), ..., +l	gibt unterschiedliche Orientierungen gleicher nl-Orbitale an
Spin (Eigendrehimpuls~)	m_s	$\pm \frac{1}{2}$	gibt Spinzustand an

Wellenfunktion Ψ_{n,l,m_l} beschreibt Orbitale (Form und Anwesenheit von Elektronen)

Energien:

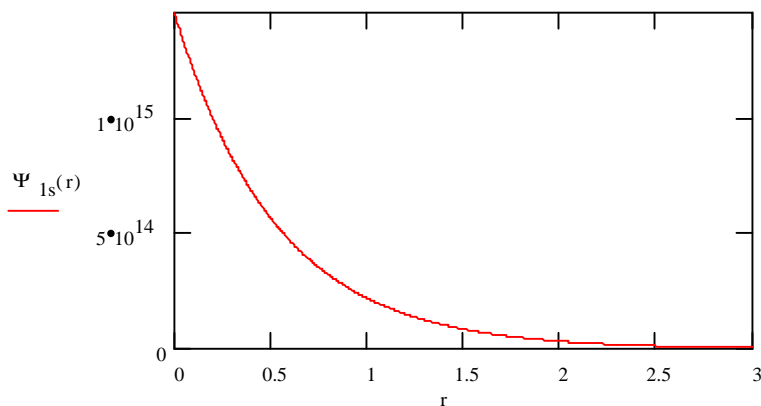
$$E_n = 1(\text{H-Atom}) = -h \cdot \frac{R}{n_i^2} = -h \cdot R$$

→ energetisch niedrigster Zustand = Energie des Grundzustands

$n = 1 \Rightarrow l = 0 \Rightarrow$ nur ein Wert für l \Rightarrow s-Orbital

Grundzustand: 1s-Orbital

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot a_0^3}} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$



$$\Psi_{n,l} = f(x, y, z) \cdot e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Wenn man die Gesamtenergie eines Teilchens wie folgt definiert $E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = V + T$,

dann besagt das Virialtheorem: Wenn $V = a \cdot r^b \Rightarrow 2T = b \cdot V$. Für das H-Atom gilt:

$-V = 2 \cdot T$. V ist über die Coulomb-Energie $\sim r^{-1}$.

Aufenthaltswahrscheinlichkeit:

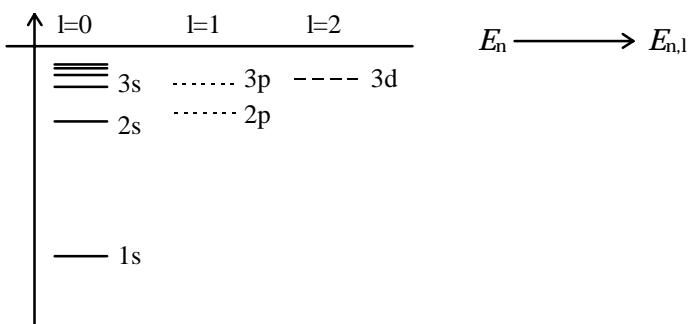
Die Wahrscheinlichkeit, ein e^- am Ort (x,y,z) zu finden ist gegeben durch Ψ^2 :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, y, z) dx dy dz = 1$$

$$\Psi_{1s}^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi \cdot a_0^3}} \right)^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

n (Schale)	l (Unterschale)	Name des Orbitaltyps	2 l+1 Orbitale	Energie /h·R
1	0	1s	1	-1
2	0	2s	1	$-\frac{1}{4}$
	1	2p	3	
3	0	3s	1	$-\frac{1}{9}$
	1	3p	3	
	2	3d	5	
4	0	4s	1	$-\frac{1}{16}$
	1	4p	3	
	2	4d	5	
	3	4f	7	
...
∞	0

Mehrelektronenatom



Aufbauprinzip des PSE:

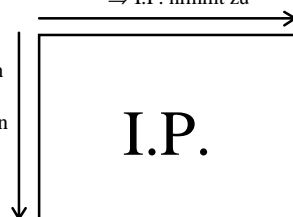
- Zunächst werden die *energetisch tiefsten* Orbitale mit Elektronen gefüllt ($N_p = N_e$ neutrales Atom)
- Pauli-Prinzip:** Maximal nur *2 Elektronen pro Orbital*. Diese Elektronen müssen *unterschiedlichen Spin* haben.
- Hundsche Regel:** Bei energetisch gleichen Orbitalen (z.B. 2p, 3d) zunächst *Halbauffüllung* der Unterschale mit gleichem Spin.

Eigenschaften der Atome:

- Ionisierungsenergie** (I.P.) = Energie, um das *am wenigsten stark gebundene* Elektron zu entfernen. 1. I.P., 2. I.P. \Rightarrow ein zweites Elektron wird entfernt
- Elektronenaffinität** (E.A.) = Energie, die man gewinnt oder aufbringen muß, um ein *zusätzliches Elektron* an ein Atom zu bringen.

Kerne besitzen mehr Ladung, Atome werden kleiner, äußeres Elektron fester gebunden
 \Rightarrow I.P. nimmt zu

Elektronen in Schalen weiter außen, sind weniger fest gebunden
 \Rightarrow I.P. nimmt ab



2. I.P.: Trend um 1 Element nach rechts verschoben

Elektronenaffinität:

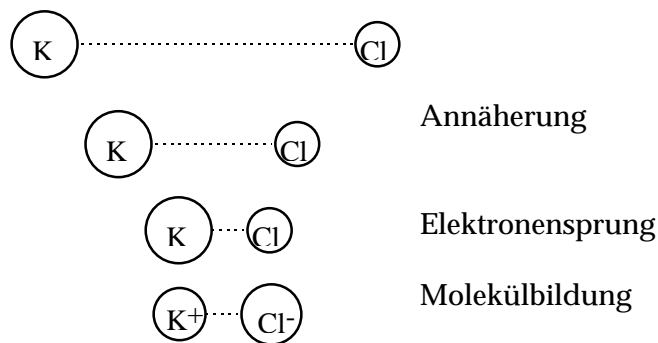
Atome sind kompakter, zusätzliches Elektron kommt in die Nähe des Kerns, d.h. stärkere Anziehung
 ⇒ E.A. nimmt zu



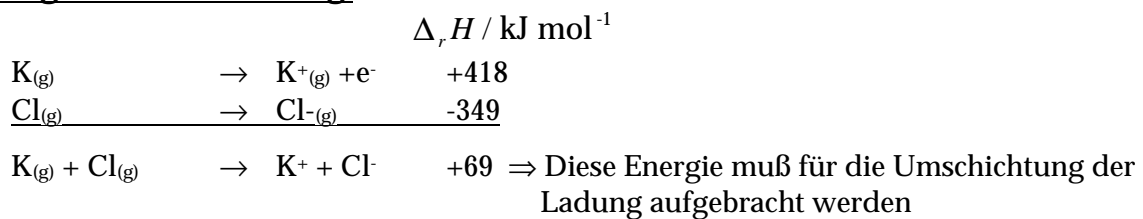
2. Moleküle

Moleküle sind (aneinander) gebundene Atome oder Atomgruppen.

2.1 Ionische Bindung:



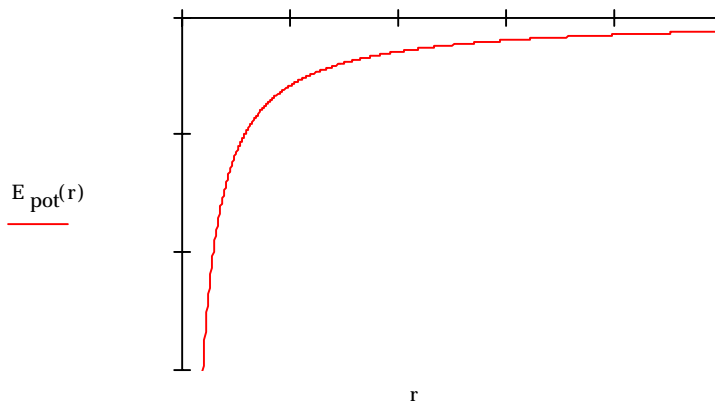
Energetische Betrachtung:



Aber nach Ladungsumschichtung besitzt das System potentielle Energie wegen Coulomb-Wechselwirkungen, z.B. $r = 1,9 \text{ nm} \Rightarrow E_{\text{pot}} = V = E_{\text{coul}} = -73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Für Ladungsumschichtung benötigt:	+69 kJ·mol ⁻¹
bei $r = 1,9 \text{ nm}$ durch Coulomb-WW gewonnen:	-73 kJ·mol ⁻¹
	-4 kJ·mol ⁻¹

$$E_{\text{pot}}(r) := \frac{-1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r}$$



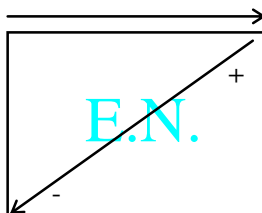
Konzept: Potentialkurve

Potentialkurven dienen Beschreibung der chemischen Wechselwirkung.

Konzept der Elektronegativität (Pauling):

I.P.	E.A.	Bildung	EN (χ)
niedrig	niedrig	Kationen (+)	klein
hoch	hoch	Anionen (-)	hoch

$\frac{\text{I.P.} - \text{E.A.}}{2}$ ist das Maß für χ .



Durch Ladungsverschiebung haben Ionenmoleküle ein elektrisches Dipolmoment.

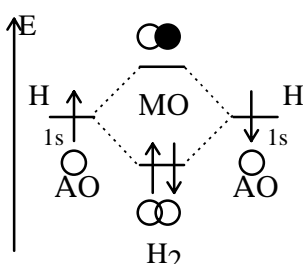
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 -Q & \xrightarrow{\vec{\mu}_{\text{el}}} & +Q \\
 \longleftarrow & & \longrightarrow
 \end{array} \\
 \vec{\mu}_{\text{el}} = \text{elektr. Dipolmoment} \\
 |\vec{\mu}_{\text{el}}| = \mu_{\text{el}} = q \cdot r_e
 \end{array}$$

Idealer Dipol liegt bei völlig getrennten Ladungen vor, das bedeutet eine *völlig ionische Bindung*.

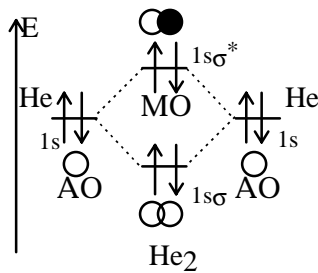
Oft ist die Bindung teils *kovalent*, teils *ionisch*. Der **relative Ionenbindungsanteil** (für einfach

geladenen Ionenpaare) ist gegeben durch $\frac{|\mu_{\text{el}}(\text{gemessen})|}{|\mu_{\text{el}}(\text{völlig ionisch})|} = \frac{\mu_{\text{el}}}{e \cdot r_e} = \frac{q \cdot r_e}{e \cdot r_e} = \frac{q}{e}$.

2.2 Kovalente Bindungen



LCAO = linear combination of atomic orbitals



Da sowohl die *bindenden* ($1s\sigma$) als auch die *antibindenden* ($1s\sigma^*$) Molekülorbitale voll besetzt sind, resultiert *keine Bindung*, d.h. es gibt kein He_2 -Molekül.

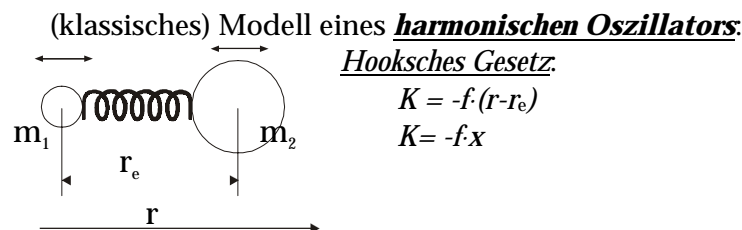
Es existieren folgende **Energiearten** in Molekülen:

1. *Bindungsenergie*, D_e , rührt von der Elektronenverteilung her
2. *elektronische Anregungsenergien*, d.h. Elektronen in höheren MOs
3. *Schwingungsenergien*
4. *Rotationsenergie*, d.h. das Kerngerüst rotiert

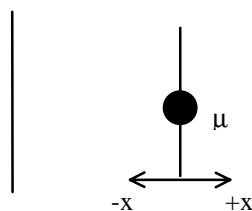
⇒ Alle diese Energien sind *gequantelt*.

Hierarchie der Energien: $\Delta E_{\text{el}} > \Delta E_{\text{schw}} > \Delta E_{\text{rot}}$

zu 3. Schwingungsenergie:



Äquivalentes Bild:



Molekülkerne schwingen mit charakteristischer Frequenz

(Grundfrequenz): $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{f}{\mu}}$

⇒ klassische Mechanik

Nach Quantenmechanik: Gequantelte Energien

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot h \cdot \nu_0 \quad v = \text{Schwingsungsquantenzahl}$$

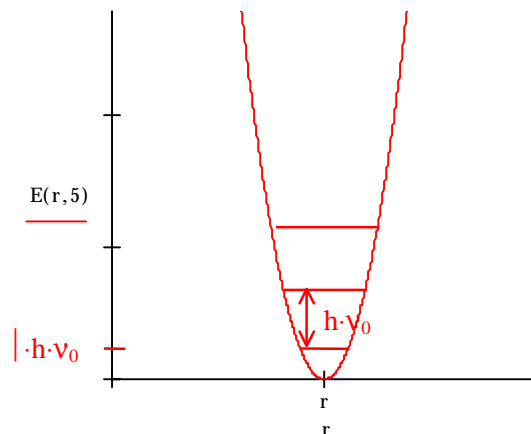
$$\Delta E_{v+1,v} = \left[\left(v + 1 + \frac{1}{2}\right) - \left(v + \frac{1}{2}\right)\right] \cdot h \cdot \nu_0$$

$$= h \cdot \nu_0 = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{f}{\mu}} = \hbar \cdot \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

$$E_{\text{pot}} = V(x) = \int -K dx = \frac{1}{2} f x^2 = \frac{1}{2} f \cdot (r - r_e)^2$$

$$\frac{d E_{\text{pot}}(x)}{d x} = -K \quad (\text{wirkt in Richtung des Potentialgefälles})$$

$$E(r, r_e) := \frac{1}{2} \cdot 0.0734 \cdot (r - r_e)^2$$



In einem Harmonischen Oszillator existieren äquidistante Energieniveaus (nicht ganz realistisch)

$$E_{v=0} = \frac{1}{2} \cdot h \cdot \nu_0 \neq 0 \quad (\text{Nullpunktenergie})$$

Bei molekularen Energien spielt die **reduzierte Masse** eine wichtige Rolle. Sie ist definiert

als: $\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}$, wobei m_A, m_B die einzelnen (Punkt-) Massen der zwei Teilchen sind.

Übergang vom Mikroskopischen zum Makroskopischen

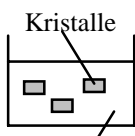
3. Makroskopische Erscheinungsformen der Materie

3.1 Homogene und heterogene Systeme



Ein **System** ist ein *abgegrenzter* oder *abgrenzbarer Bereich der Materie*.

Die Eigenschaften eines **homogenen Systems** sind unabhängig vom Ort, d.h. Abtasten in Probepartikeln (genügend groß) zeigt überall *gleiche Eigenschaften*. Ein homogenes System bildet *eine Phase*.



Lösung

Ein **heterogenes System** besteht aus *zwei oder mehr Phasen*. Die Phasen *grenzen sich örtlich ab*. Man findet *sprunghafte Änderungen von Eigenschaften* an den Phasengrenzen.

Begriff: Gleichgewicht

Ein System ist im *Gleichgewicht*, wenn sich dessen *Zustand* bei *gleichbleibenden äußeren Bedingungen* makroskopisch nicht ändert. Man unterscheidet zusätzlich zwischen

- stationärem Gleichgewicht
- dynamischem Gleichgewicht.

3.2 Reine Stoffe und Mischungen

Ein **reiner Stoff** besteht aus *gleichen* Atomen (z.B. Cu) oder gleichen Molekülen (z.B. H₂O) oder aus mehreren Gruppen in festem Zahlenverhältnis (z.B. stöchiometrische Verbindung wie CuSO₄ · 5 H₂O).

Mischungen: Eine Phase (homogener Bereich), in dem mehrere Stoffe (Komponenten) in variablen Mengenverhältnissen vorliegen, nennt man eine *Mischung*.

Zusammensetzung:

$$\text{Massenbruch: } w_i = \frac{m_i}{\sum_k m_k}$$

$$\text{Molenbruch: } x_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k}$$

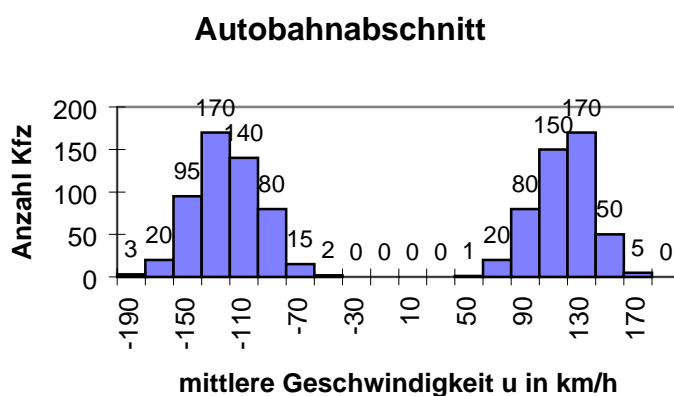
3.3 Aggregatzustände

Reine Stoffe und Mischungen können in *verschiedenen Typen von Phasen* angetroffen werden:

fluide Phasen	{	gasförmig	(g)	} kondensierte Phase (cd)
		flüssig	(l)	
		fest	(s)	
	→ kristallin		(cr)	
	→ glasartig		(vit)	
→ amorph		(am)		
→ flüssig kristallin		(lc)		

4. Verteilungen

4.1 Statistische Verteilung einer physikalischen Größe



Beobachtungen:

- nach hinten (neg. Geschwindigkeit) fährt man schneller
- Falls lange genug gemessen würde, dann wäre die Verteilung im Gleichgewicht, d.h. es führen genauso viele Kfz nach rechts wie nach links

a) Bedeutung der Ordinate: besser wäre der prozentuale Anteil der Kfz in Δu

$$\frac{\Delta N(u \dots u + \Delta u)}{N \cdot \Delta u} = \frac{\Delta N(u)}{N \cdot \Delta u}$$

Anzahl der Kfz im Geschwindigkeitsintervall Δu
 Bruchteil der Kfz im Geschwindigkeitsintervall Δu
 Gesamtzahl der gezählten Kfz
 Geschwindigkeitsintervall

Für beliebige Geschwindigkeitsintervalle: $du \Rightarrow \frac{dN(u)}{N \cdot du} = f(u)$.

$f(u)$ ist **Verteilungsfunktion** für die Geschwindigkeit der Kfz (Moleküle).

$\frac{dN(u)}{N} = f(u) \cdot du \Rightarrow$ **Wahrscheinlichkeit**, daß ein Kfz (Molekül) die Geschwindigkeit zwischen u und $u+du$ hat. Häufige Schreibweise: $0 \leq P(u) \leq 1$.

Erhaltungssatz: $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dN(u)}{N} = \int_{-\infty}^{\infty} f(u) du = 1$ wird zur Normierung der Funktion $f(u)$ benutzt.

Wahrscheinlichkeit, daß ein Kfz (Molekül) eine Geschwindigkeit zwischen $-\infty$ und $+\infty$ besitzt ist gleich 1.

4.2 Mittelwert einer Größe

z.B. mittlere Geschwindigkeit der Kfz

$$\text{Mittelwertbildung: } \langle u \rangle = \bar{u} = \frac{\sum_i \Delta N(u_i) \cdot u_i}{\sum_i \Delta N(u_i)}$$

Für beliebig kleine Geschwindigkeitsintervalle du gilt:

$$\langle u \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dN(u) \cdot u}{\int_{-\infty}^{\infty} dN(u)} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dN(u) \cdot u}{N} = \int_{-\infty}^{\infty} u \cdot f(u) du$$

Eine wichtige Verteilungsfunktion ist das „**Boltzmannsche Energieverteilungsgesetz**“:

$$\frac{\text{Anzahl der Teilchen mit Energie } E}{\text{Anzahl der Teilchen mit Energie } E_0} = \frac{N(E)}{N(E_0)} = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{e^{-\frac{E_0}{kT}}} = e^{\frac{-(E-E_0)}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

mit: T = Temperatur und k = Boltzmannkonstante $\frac{R}{N_A} = 1.380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

ΔE = Energieunterschied zwischen E und $E_0 \Rightarrow$ gilt nur für thermisches Gleichgewicht!

Boltzmannscher e-Satz:

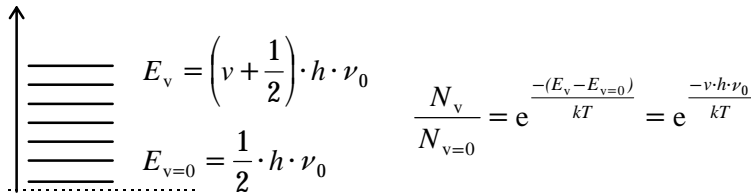
Die **Boltzmann-Verteilung** gibt die *Wahrscheinlichkeit* p an, mit der sich ein Molekül in einem Zustand mit der Energie E befindet:

$$p = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{q} \quad \text{mit } q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad E_i \text{ sind dabei die Energien der Zustände des Systems.}$$

Das *Verhältnis* der Wahrscheinlichkeiten p' und p bei der Temperatur T , das System in Zuständen der Energie E' bzw. E zu finden ist:

$$\frac{p'}{p} = e^{-\frac{(E'-E)}{kT}}.$$

Anwendung auf Energie des harmonischen Oszillators:



5. Kinetische Gastheorie

5.1 Postulate für ein ideales Gas:

- I. Das zu betrachtende Gas besteht aus einer sehr großen Zahl von *kugelförmigen* Teilchen, deren Durchmesser (d) klein gegen den mittleren Teilchenabstand (\bar{a}) sind.
- II. Teilchen bewegen sich *völlig regellos* durch den Raum.
- III. Bei Zusammenstößen der Teilchen sind *Energieerhaltungssätze* der klassischen Mechanik erfüllt, d.h. besonders Impuls- und Energieerhaltung.

5.2 Abschätzung von $\langle a \rangle$

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ist die **Zustandsgleichung eines idealen Gases**.

Für $n = 1$ (also ein Mol): $p \cdot V_m = R \cdot T$ mit $V_m = \text{Molvolumen} \left[\frac{\text{Volumen}}{\text{mol}} \right]$

$$V_m = \frac{R \cdot T}{p} \quad \text{und} \quad \frac{V_m}{N_A} = \bar{a}^3 \left[\frac{\text{Volumen}}{\text{Teilchen}} \right]$$

$$\bar{a}^3 = \frac{R \cdot T}{p \cdot N_A} \quad \text{wegen} \quad \frac{R}{N_A} =: k = 1.381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

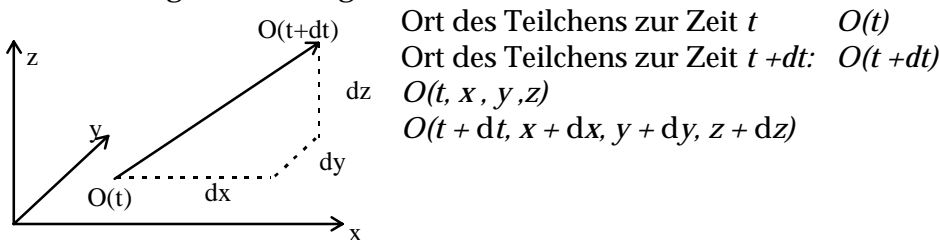
$$\Rightarrow \bar{a}^3 = k \cdot \frac{T}{p} \quad T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \hat{=} 298.15 \text{ K}$$

$\frac{p}{\text{bar}}$	$\frac{\bar{a}^3}{\text{m}^3}$	$\frac{\bar{a}}{\text{nm}}$	$\frac{\bar{a}}{d = 0.2 \text{ nm}}$
0.1	$4.12 \cdot 10^{-25}$	7.4	37
1	$4.12 \cdot 10^{-26}$	3.5	17.5
10	$4.12 \cdot 10^{-27}$	1.6	8

Das I. Postulat ist recht gut für $p \leq 1$ bar erfüllt (für viele Gase, die *keine Wechselwirkung* zeigen).

5.3 Geschwindigkeiten der Teilchen

Geschwindigkeit ist eine gerichtete Größe, d.h. ein Vektor \vec{u} .



Ort des Teilchens zur Zeit t $O(t)$

Ort des Teilchens zur Zeit $t + dt$: $O(t + dt)$

$O(t, x, y, z)$

$O(t + dt, x + dx, y + dy, z + dz)$

Geschwindigkeitskomponenten:

$$u_x \equiv \frac{dx}{dt}; u_y \equiv \frac{dy}{dt}; u_z \equiv \frac{dz}{dt}$$

Für Werte jeweils zwischen $-\infty$ und ∞ :

$$\Rightarrow u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \quad (\text{alles positive Größen})$$

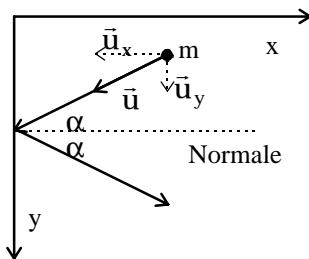
Für eine völlig regellose Bewegung gilt: Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat ist für alle Richtungen gleich: $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$.

Also folgt $\langle u^2 \rangle = 3 \cdot \langle u_x^2 \rangle$ oder $3 \cdot \langle u_y^2 \rangle$ oder $3 \cdot \langle u_z^2 \rangle$

5.4 Druck eines Gases

Druck wird ausgeübt durch *Stöße* der Teilchen auf eine Fläche pro Zeit. Dabei wird ein *Impuls* übertragen.

Impulsübertragung:



Impuls := $m \cdot \vec{u}$

Annahme: elastischer Stoß, d.h. keine *Energieübertragung* auf die Wand, aber *Richtungsänderung*.

Vorher: u_x

Nachher: $-u_x$ $\Delta(\text{Impuls in x-Richtung}) = 2 \cdot m \cdot u_x$

Gesamtimpulsübertragung auf die Wandfläche = Impulsübertragung eines Teilchens \cdot (Zahl der Stöße pro Wandfläche und pro Zeit = Z_W)

$$Z_W = \frac{N}{V} \cdot u_x \cdot \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

$$\text{Gesamtimpulsübertragung auf Fläche pro Zeit} = \frac{1}{2} \cdot \frac{N}{V} \cdot u_x \cdot 2 \cdot m \cdot u_x = \boxed{\frac{N}{V} \cdot m \cdot u_x^2}$$

Für mittleres Geschwindigkeitsquadrat gilt: $\overline{u_x^2} = \frac{1}{3} u^2$

$$\frac{\text{Gesamtimpuls}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}} = \frac{1}{3} \cdot m \cdot \frac{N}{V} \cdot \overline{u^2} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \text{Druck} = p$$

Kinetische Energie eines Teilchens der Masse m und Geschwindigkeit \vec{u} :

$$\overline{\varepsilon_{\text{kin}}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{u_x^2} \Rightarrow p = \frac{2}{3} \cdot \overline{\varepsilon_{\text{kin}}} \cdot \frac{N}{V} \quad \textcircled{1}$$

5.5 Kinetische Energie eines Teilchens

Ideales Gasgesetz:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = n \cdot N_A \cdot k \cdot T$$

$$\Leftrightarrow p \cdot V = N \cdot k \cdot T$$

$$\Leftrightarrow p = \frac{N}{V} \cdot k \cdot T \quad \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1} \text{ gleich } \textcircled{2} \text{ setzen} \Rightarrow \frac{2}{3} \cdot \overline{\varepsilon_{\text{kin}}} = k \cdot T \Leftrightarrow \overline{\varepsilon_{\text{kin}}} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$$

Es gibt drei voneinander unabhängige, gleichberechtigte Raumrichtungen, also *drei unabhängige Freiheitsgrade*.

$$\overline{\varepsilon_x} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{u_x^2} \quad ; \overline{\varepsilon_y} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{u_y^2} \quad ; \overline{\varepsilon_z} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{u_z^2}$$

oder:

$$\bar{\varepsilon}_x = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T \quad ; \quad \bar{\varepsilon}_y = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T \quad ; \quad \bar{\varepsilon}_z = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T$$

$$\Rightarrow \bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \overline{u^2}$$

Gesamte kinetische Energie von einem Mol Teilchen: $E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T = \frac{1}{2} \cdot R \cdot T$ für jede Richtung

5.6 Eindimensionale Geschwindigkeitsverteilung

Ausgehend vom Boltzmannschen e- Satz:

$$A \cdot e^{-\frac{\varepsilon_x(u_x)}{k \cdot T}} = f(u_x) = \frac{dN}{N du_x}$$

mit: $\bar{\varepsilon}_x = \frac{m \overline{u_x^2}}{2} \Rightarrow \frac{dN}{N du_x} = f(u_x) = A \cdot e^{-\frac{m u_x^2}{2 \cdot k \cdot T}} \quad ; \quad A = \sqrt{\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T}}$

5.7 Mittlere Geschwindigkeit (1-dim.)

$$\langle u \rangle = \overline{u_x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} u_x \cdot f(u_x) du_x}{\int_{-\infty}^{\infty} f(u_x) du_x} = \frac{0}{1} = 0$$

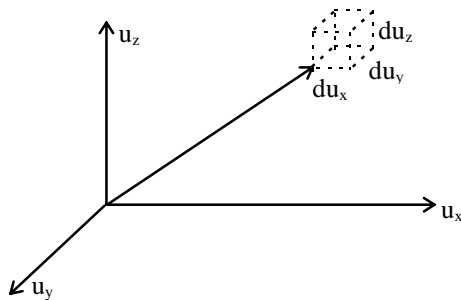
5.8 Dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung

Gesucht ist der Bruchteil der Teilchen, die *gleichzeitig* Geschwindigkeiten zwischen u_x und $u_x + du_x$, und u_y und $u_y + du_y$, und u_z und $u_z + du_z$ haben.

Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen diese Geschwindigkeitskomponenten hat:

$$\left(\frac{dN}{N} \right)_{x,y,z} = \left(\frac{dN}{N} \right)_x \cdot \left(\frac{dN}{N} \right)_y \cdot \left(\frac{dN}{N} \right)_z = f(u_x) du_x \cdot f(u_y) du_y \cdot f(u_z) du_z$$

$$\frac{dN}{N} = A^3 \cdot e^{-\frac{(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2) \cdot m}{2 \cdot k \cdot T}} \cdot \underbrace{du_x \cdot du_y \cdot du_z}_{dV = d\tau}$$



dV_{u_x, u_y, u_z} ersetzen durch $dV_{\text{Kugelschale}}$:

$4\pi u^2 du = dV$ (Volumenelement als Kugelschale)

Die Kugelschale enthält alle Teilchen mit der Geschwindigkeit zwischen u und $u+du$, unabhängig davon, in welche Richtung die Teilchen fliegen.

$$\left(\frac{dN}{N} \right)_u = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mu^2}{2kT}} \cdot 4\pi u^2 du$$

Dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung nach Maxwell und Boltzmann:

$$f(u) = \frac{1}{N} \left(\frac{dN}{du} \right) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot u^2 \cdot e^{-\frac{mu^2}{2kT}}$$

5.9 Mittelwerte

(a) häufigste Geschwindigkeit $\frac{df(u)}{du} = 0 \Rightarrow u_h = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

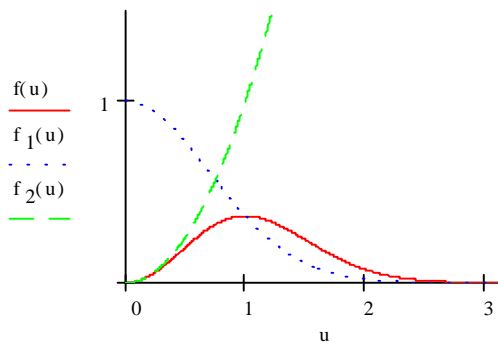
(b) Mittlere Geschwindigkeit $\langle u \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1.128 \cdot u_h$

(c) Mittleres Geschw. Quadrat $\langle u^2 \rangle = \frac{3 \cdot kT}{m} = 1.225 \cdot u_h^2 = 1.085 \cdot \langle u \rangle^2$

$$f_1(u) := e^{-u^2} \quad f_2(u) := u^2$$

$$f(u) := f_1(u) \cdot f_2(u)$$

Diese Funktionen sollen den Zusammenhang zwischen den Teilfunktionen verdeutlichen.



Verweis auf Elektronen:

Dichteverteilungsfunktion für Elektronen:

$$f(x, y, z) \equiv \Psi^2(x, y, z)$$

Wahrscheinlichkeitsfunktion, ein Elektron im Volumen dV anzutreffen:

$$\Psi^2(x, y, z) dx dy dz = \Psi^2(x, y, z) dV$$

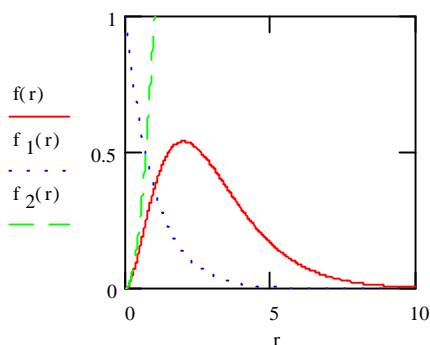
Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Abstand $|\vec{r}| = r$ vom Kern zu finden:

$$\Psi^2(r) dV = \Psi^2(r) \cdot 4\pi r^2 dr$$

Beispiel: H- Atom: $\Psi_{1s} = \text{const} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}} \Rightarrow \Psi_{1s}^2 dV = \text{const}' \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} dr$

$$f_1(r) := e^{-r} \quad f_2(r) := r^2$$

$$f(r) := f_1(r) \cdot f_2(r)$$



Geschwindigkeitsverteilung von Gasmolekülen der Masse m bei Temperatur T

$$i := 0..2 \quad m_i := \quad T := 300 \text{ K} \quad u_{\max} := 1300$$

$28 \cdot u$	Stickstoff
$20 \cdot u$	Neon
$16 \cdot u$	Sauerstoff

mittlere Geschwindigkeit:

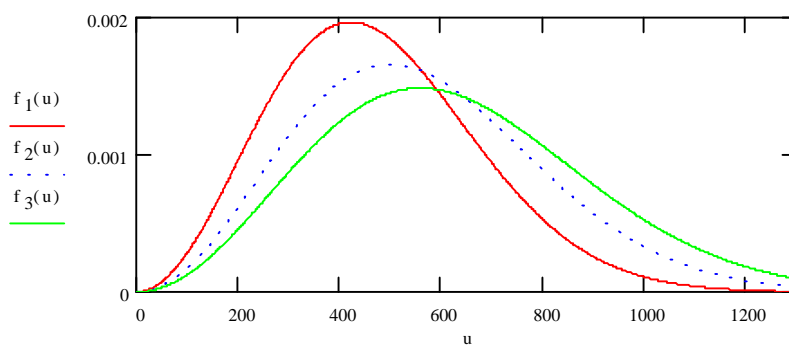
$$u_{\text{mitt}1} := \sqrt{\frac{8 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot m_1}} \quad u_{\text{mitt}} = \begin{bmatrix} 476.288 \\ 563.552 \\ 630.07 \end{bmatrix} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad f_1(u) := 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m_0}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(u \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2 \cdot e^{-\frac{m_0 \cdot \left(u \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2}{2 \cdot k \cdot T}} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

mittleres Geschw. Quadrat:

$$u_{\text{mitt}2_i} := \sqrt{\frac{3 \cdot k \cdot T}{m_i}} \quad u_{\text{mitt}2} = \begin{bmatrix} 516.964 \\ 611.68 \\ 683.88 \end{bmatrix} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad f_2(u) := 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m_1}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(u \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2 \cdot e^{-\frac{m_1 \cdot \left(u \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2}{2 \cdot k \cdot T}} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

häufigste Geschwindigkeit:

$$u_{h_i} := \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T}{m_i}} \quad u_h = \begin{bmatrix} 422.1 \\ 499.435 \\ 558.385 \end{bmatrix} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad f_3(u) := 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m_2}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(u \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2 \cdot e^{-\frac{m_2 \cdot \left(u \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}} \right)^2}{2 \cdot k \cdot T}} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}}$$



(Stickstoff)

500 K
750 K
1300 K

mittlere Geschwindigkeit:

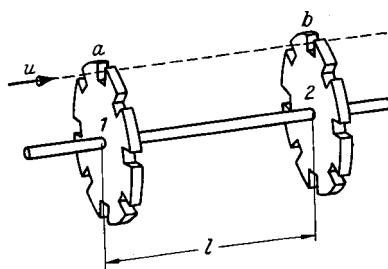
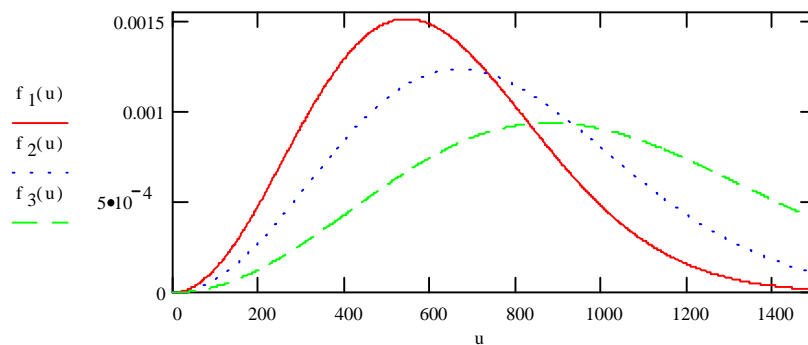
$$u_{\text{mitt}_1} := \sqrt{\frac{8 k \cdot T_1}{\pi m}} \quad u_{\text{mitt}} = \begin{bmatrix} 614.886 \\ 753.078 \\ 991.473 \end{bmatrix} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad f_1(u) := 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{u \cdot \frac{m}{s}}{s} \right)^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot \left(\frac{u \cdot \frac{m}{s}}{s} \right)^2}{2 \cdot k \cdot T_0}} \cdot \frac{m}{s}$$

mittleres Geschw. Quadrat:

$$u_{\text{mitt}_2} := \sqrt{\frac{3 k \cdot T_1}{m}} \quad u_{\text{mitt}2} = \begin{bmatrix} 667.398 \\ 817.392 \\ 1076.147 \end{bmatrix} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad f_2(u) := 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{u \cdot \frac{m}{s}}{s} \right)^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot \left(\frac{u \cdot \frac{m}{s}}{s} \right)^2}{2 \cdot k \cdot T_1}} \cdot \frac{m}{s}$$

häufigste Geschwindigkeit:

$$u_{h_1} := \sqrt{\frac{2 k \cdot T_1}{m}} \quad u_h = \begin{bmatrix} 544.928 \\ 667.398 \\ 878.67 \end{bmatrix} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad f_3(u) := 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{m}{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T_2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{u \cdot \frac{m}{s}}{s} \right)^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot \left(\frac{u \cdot \frac{m}{s}}{s} \right)^2}{2 \cdot k \cdot T_2}} \cdot \frac{m}{s}$$



Möglichkeit zur Bestimmung der Geschwindigkeit eines Teilchens:

Ein (Strom von) Teilchen wird durch eine Lücke der Scheibe a geschossen. Bei ruhenden Rädern würde dieses durch die Lücken der Scheibe b weiterfliegen können. Rotieren die Räder allerdings mit einer Winkelgeschwindigkeit ω , so kann es auch sein, daß die Teilchen auf einen Zahn des Rades treffen. Denn in der Zeit $\Delta t = l / u$ hat sich

Rad b um $\omega \cdot \Delta t$ weitergedreht. Wenn nun $\omega \cdot \Delta t$ gleich dem Winkel α zwischen zwei Zahnlücken ist, so können sie auch Scheibe b durchfliegen. Dort hinter werden sie mit geeigneten Meßgeräten nachgewiesen. Es gelten also folgende mathematische Zusammenhänge:

$$\alpha = \omega \cdot \Delta t \quad \text{oder} \quad \Delta t = \frac{\alpha}{\omega}$$

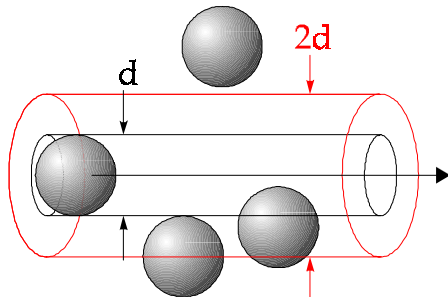
$$\Rightarrow \frac{l}{u} = \frac{\alpha}{\omega} \Leftrightarrow u = \frac{\omega \cdot l}{\alpha}$$

Die Geschwindigkeit u läßt sich aus meßbaren Größen berechnen.

5.10 Molekülstöße und mittlere freie Weglänge

Voraussetzungen:

- es handelt sich um ein *ideales Gas*
- es ist nur *eine Sorte* Teilchen vorhanden
- zunächst wird angenommen, daß sich *nur ein Teilchen bewegt*, während die anderen stillstehen



Die Zahl der *Stöße*, die ein Teilchen *pro Zeiteinheit* erleidet, wird als **Stoßfrequenz** bezeichnet (Z_1).

Ein streifender Stoß ergibt sich für $\Phi = 2d$, ein „richtiger“ Stoß für $\Phi \leq 2d$.

Der **Stoßquerschnitt** ist die Fläche, auf die der Stoß erfolgt: $2 \cdot \pi \cdot d^2 = \sigma$. Ein bewegtes Teilchen hat daher den Stoßquerschnitt $\sigma = \pi \cdot d^2$.

Wie hoch ist nun die Anzahl der Stöße pro Zeiteinheit?

$$Z_1 = \frac{\Delta V}{\Delta t} \cdot \frac{N}{V} = \sigma \cdot \bar{u} \cdot \frac{N}{V} = d^2 \cdot \pi \cdot \bar{u} \cdot \frac{N}{V} \quad \left[\frac{1}{s} \right]$$

$\bar{u}_{\text{rel}} = \sqrt{2} \cdot \bar{u}$ für identische Teilchen, denn:

$$\bar{u}_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{8 \cdot kT}{\pi \cdot \mu}} \quad \text{mit } \mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}; \quad \text{falls } m_A = m_B \Rightarrow \mu = \frac{m_A}{2}$$

$Z_1 = \sqrt{2} \cdot d^2 \cdot \bar{u} \cdot \pi \cdot \frac{N}{V}$ ist die Zahl der Stöße, die ein Teilchen pro Zeiteinheit erfährt.

Mittlere freie Weglänge:

$$l = \frac{\text{mittlerer Weg pro Zeit}}{\text{mittlere Zahl der Stöße}} = \frac{\bar{u}}{Z_1} = \frac{\text{Weg} \cdot \text{Zeit}}{\text{Zeit}} = \frac{\bar{u}}{\sqrt{2} \cdot d^2 \cdot \pi \cdot \bar{u} \cdot \frac{N}{V}} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot d^2 \cdot \pi \cdot \frac{N}{V}}$$

$$\stackrel{\text{id. Gasg.}}{=} \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot d^2 \cdot \pi \cdot p}$$

$$\text{Für } T = \text{const} \Rightarrow l \sim \frac{1}{p}$$

$$\text{Für } p = \text{const} \Rightarrow l \sim T$$

Es ergibt sich nun die Gesamtzahl aller Zusammenstöße pro Zeit und Volumen (Z_{11}) zu:

$$Z_{11} = \frac{1}{2} \cdot Z_1 \cdot \frac{N}{V} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \bar{u} \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

5.11 Energie im Molekül bei Gleichverteilung

Translation:

$$\bar{\varepsilon}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad 3 \text{ Freiheitsgrade}$$

$$\frac{1}{2} \cdot k \cdot T \quad 1 \text{ Freiheitsgrad}$$

Rotation:

- lineares Molekül hat 2 Freiheitsgrade mit je $\frac{1}{2} \cdot k \cdot T$
- nicht-lineares Molekül hat 3 Freiheitsgrade mit je $\frac{1}{2} \cdot k \cdot T$

Schwingung:

- lineare Moleküle haben $3N - 3 - 2 = 3N - 5$ Freiheitsgrade
- nicht-lineare Moleküle haben $3N - 3 - 3 = 3N - 6$ Freiheitsgrade
($3N - \text{FG(Trans)} - \text{FG(Rot)}$)

Bei Schwingungen berücksichtigen: $E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$

\Rightarrow pro Schwingungsfreiheitsgrad 2 mal $\frac{1}{2} \cdot k \cdot T$ berücksichtigen

6. Gase**6.1 Zustandsgleichung eines idealen Gases**

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

R. Boyle (1660):

$$V \sim \frac{1}{p}$$

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

$$\Leftrightarrow p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

Diese Beziehungen gelten nur für konstante n und konstantes T , d.h. für **isotherme** Zustandsänderung eines **stofflich geschlossenen** Systems.

Charles (1787), Gay-Lussac (1802):

$$V \sim T$$

$$\Leftrightarrow \frac{V_1}{p_1} = \frac{V_2}{p_2}$$

Dies gilt nur, wenn n und p konstant sind, d.h. für **isobare** Zustandsänderung eines stofflich geschlossenen Systems.

Avogadro:

$V \sim n$ (Gilt für T und p konstant, also für isobare und isotherme Zustandsänderung)

V ist eine **extensive** Größe, d.h. sie hängt von der Stoffmenge ab. Weiteres Beispiel: m . Eine **intensive** Größe hingegen ist unabhängig von der Stoffmenge, z.B. T, ρ, p .

$$V \sim n, T, \frac{1}{p} \Rightarrow p \cdot V \sim n \cdot T$$

$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ ist die **Zustandsform des idealen Gases**.

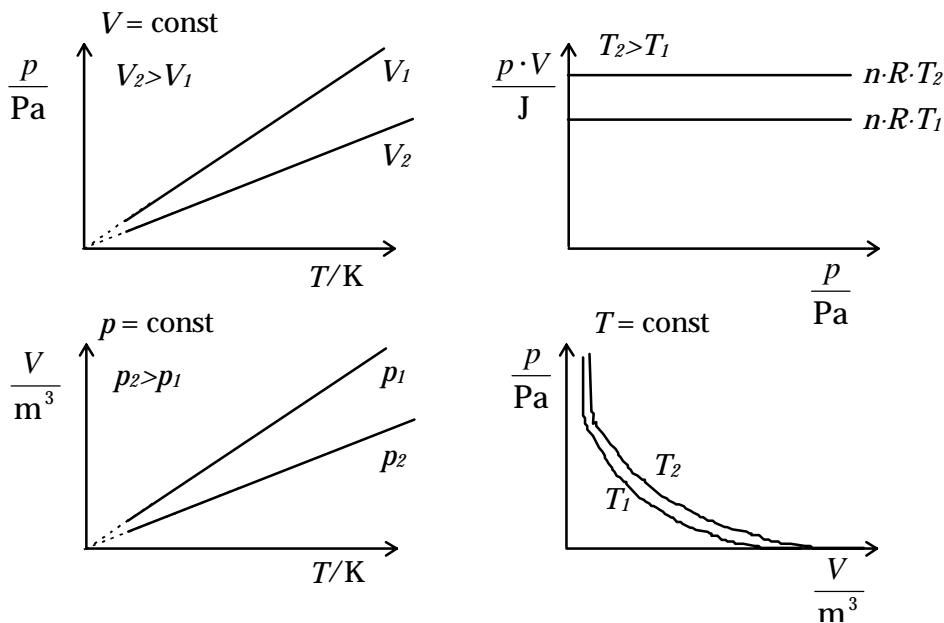
$$[p] = \text{Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}$$

$$[p \cdot V] = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{m}^3 = \text{Nm} = \text{J} = [\text{Energie}]$$

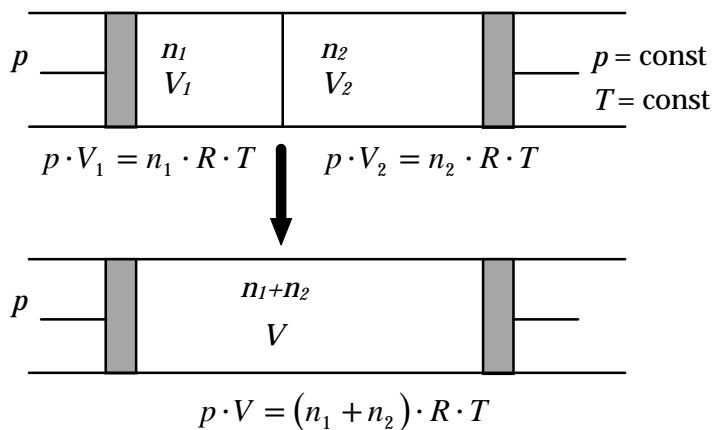
\Rightarrow Einheit von R so, daß $[n \cdot R \cdot T] = [\text{Energie}]$

$$R \text{ (Gaskonstante)} = 8.3144 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Auftragungen der Zustandsgleichung für $n = \text{const}$ (z.B. $n = 1$), d.h. stofflich geschl. System:



6.2 Ideale Gasmischungen



Für ideale Gasmischungen gilt:
 $V = V_1 + V_2 \quad (p, T = \text{const})$

Molenbrüche der Komponenten:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\text{allgemein: } x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad \text{mit } 0 \leq x_i \leq 1$$

Molenbrüche sind Stoffmengenanteile.

Partialdruck ist definiert durch

$$p_i = x_i \cdot p$$

$$p = \sum_i p_i$$

Für eine binäre Mischung gilt also: $p = p_1 + p_2$.

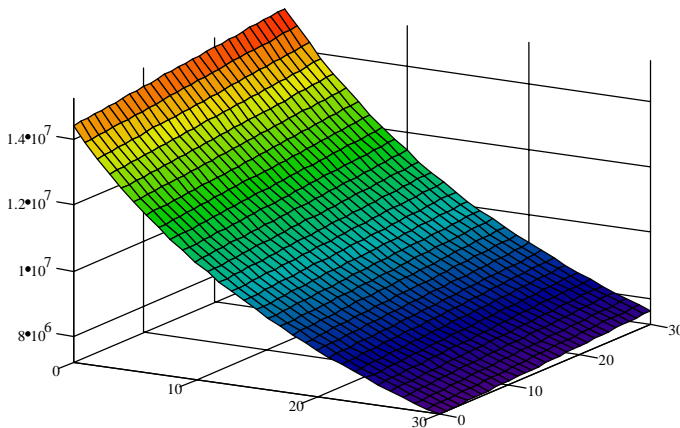
Aus dem idealen Gasgesetz ergibt sich:

$$(p_1 + p_2) \cdot V = (n_1 + n_2) \cdot R \cdot T$$

$$\Leftrightarrow p_1 \cdot V = n_1 \cdot R \cdot T \quad \text{und} \quad p_2 \cdot V = n_2 \cdot R \cdot T$$

Bei einer *idealen Gasmischung* gilt die Zustandsgleichung des idealen Gases für *jede einzelne Komponente*, wenn man *als* den Druck den *Partialdruck* der Komponente einsetzt.

6.3 Zustandsfläche idealer Gase



$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Vorbereitung:

$$\text{Molvolumen } V_m \equiv \frac{V}{n} = f(p, T)$$

$$\text{Konzentration } c = \frac{n}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$$

V_m und c sind *intensive* Größen.

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \equiv \alpha_p \quad \text{isobarer thermischer Ausdehnungskoeffizient}$$

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \equiv \kappa_T \quad \text{isotherme Kompressibilität}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \equiv \beta_V \quad \text{isochorer Spannungskoeffizient}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{T}; \quad \kappa_T = \frac{1}{p}; \quad \beta_V = \frac{p}{T} \Rightarrow \frac{\alpha_p}{\kappa_T} = \beta_V$$

Totales Differential, Zustandsgröße, Wegunabhängigkeit

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}; \quad V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \Rightarrow V_m = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{V}{n} \quad \text{d. h., } V_m = f(p, T)$$

V_m ist eine Zustandsgröße, kann also *eindeutig* durch eine Gleichung beschrieben werden. V_m hängt *nicht* vom Weg ab, ob zuerst T oder dann p geändert wurde.

Differentielle Änderungen dV_m , dT , dp

$$V_m = \frac{R \cdot T}{p} = \frac{V}{n} = f(p, T)$$

V_m ist eine Zustandsgröße, d.h. sie ist *eindeutig definiert* und *wegunabhängig*.

Wird p um dp und/oder T um dT geändert, dann ändert sich V_m um dV_m . Die Änderung von V ist wegunabhängig; dann ist es unwichtig, ob zuerst eine Änderung von T oder p durchgeführt wird.

Mathematisch gilt für eine differentielle Änderung einer Zustandsgröße das **totale**

Differential:

$$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp \quad (\text{a})$$

$$> 0 \quad < 0$$

$$= V_m \cdot \alpha_p \cdot dT - V_m \cdot \kappa_T \cdot dp$$

Für gleichzeitige Änderung von p und T bei $V_m = \text{const}$ ist $dV_m = 0$:

$$0 = V_m \cdot \alpha_p \cdot dT - V_m \cdot \kappa_T \cdot dp$$

$$\Leftrightarrow V_m \cdot \alpha_p \cdot dT = V_m \cdot \kappa_T \cdot dp$$

$$\Leftrightarrow \frac{\alpha_p}{\kappa_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \beta_V$$

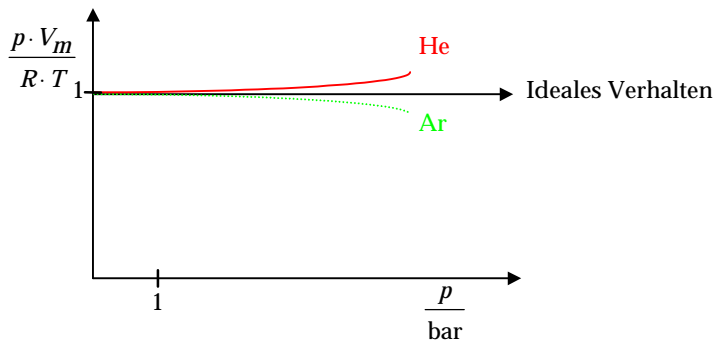
Allgemein gilt nach (a) für $dV_m=0$:

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T}$$

Es besteht also eine allgemeine Beziehung zwischen α_p , κ_T und β_V für homogene Stoffe (z.B. für Gase, Flüssigkeiten...)

6.4 Reale Gase, zweiter Virialkoeffizient



$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T + n \cdot B_m \cdot p$$

oder

$$p \cdot V_m = R \cdot T + B_m \cdot p \quad (\text{A})$$

$$\text{Kompressionsfaktor: } Z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = 1 + \frac{B_m}{R \cdot T} \cdot p$$

Gase mit $Z > 1$ haben (bei gegebenen p , T) ein größeres Molvolumen als nach dem idealen Gasgesetz berechnet, sie sind demnach schwieriger zu komprimieren als ideale Gase; bei $Z < 1$ ist es umgekehrt.

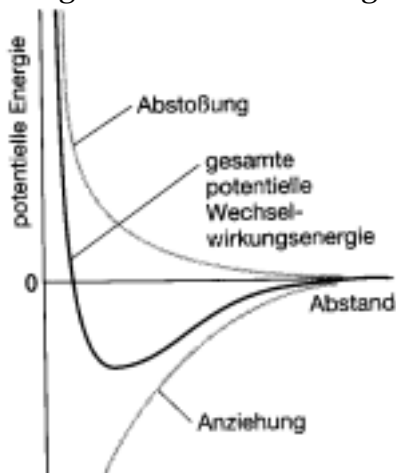
$$p \rightarrow 0: \lim_{p \rightarrow 0} Z = 1 \quad (\text{also exakt für beliebig kleine Drücke})$$

Aus (A) ergibt sich:

$$B_m = V_m - \frac{R \cdot T}{p}$$

Dies entspricht der Differenz zwischen idealem und realem Verhalten. V_m ist das real gemessene Molvolumen, der Rest ist das nach dem idealen Gasgesetz berechnete Molvolumen.

Energie der Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen in Abhängigkeit ihres Abstandes:



E' zwischen zwei Molekülen ist üblicherweise nicht sehr groß (etwa in der Größenordnung von $k \cdot T$ mit $T =$ Zimmertemperatur).

Wechselwirkungspotentiale:
Intermolekular
Intramolekular

Änderung von B_m (in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) bei Temperaturänderung:

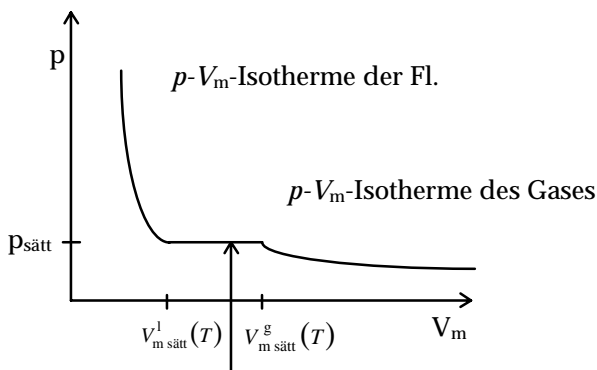
Gas	0°C	100°C
He	+12	+11
H ₂	+14	+16
N ₂	-10	+6
O ₂	-22	-14

B_m ist also stark *temperaturabhängig*. Die Temperatur, bei der B_m das Vorzeichen wechselt, heißt **Boyle-Temperatur**.

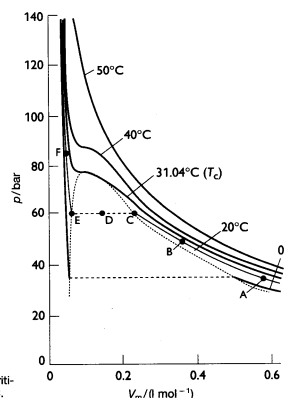
6.5 Dampf-flüssig-Gleichgewicht

Bei genügend niedrigen Temperaturen findet eine Verflüssigung / Kondensation aller Gase statt.

$p(V_m)$ -Diagramm



Entlang des horizontalen Stücks der Isotherme stehen Gas (Dampf) und Flüssigkeit untereinander im Gleichgewicht, d.h. es liegen zwei Phasen vor.

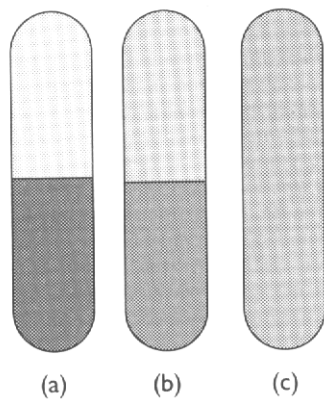


Experimentelle Isothermen des Kohlendioxids bei verschiedenen Temperaturen. Die kritische Isotherme liegt bei 31.04°C.

Der Kritische Punkt liegt vor bei:

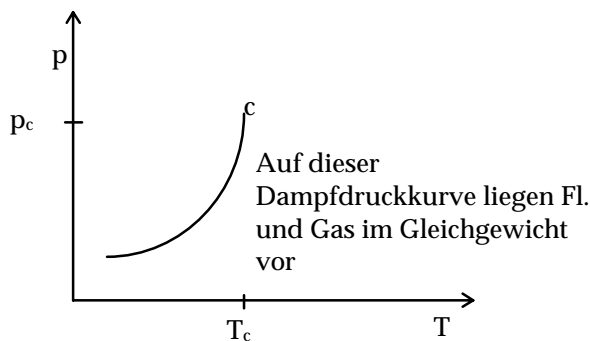
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow \kappa_{T_c} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \infty$$

$$\text{und } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) = 0$$



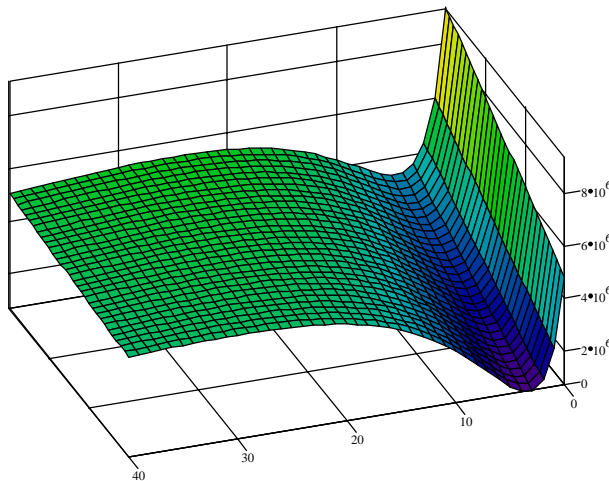
Wird eine Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäß erwärmt, so nimmt ihre Dichte ab, und die Dichte des Dampfes steigt. Schließlich werden bei der kritischen Temperatur die Dichten von Flüssigkeit und Gas gleich, und die Grenzfläche zwischen beiden Phasen verschwindet. Der Behälter für dieses Experiment muß recht stabil sein. So beträgt die kritische Temperatur von Wasser etwa 647 K, und es herrscht dabei ein Dampfdruck von rund 221 bar.

Ein Schnitt durch den Bereich, in dem Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht untereinander vorliegen, kann durch eine **Dampfdruckkurve** dargestellt werden:



Die Dampfdruckkurve endet am kritischen Punkt.

Zustandsfläche eines reinen Stoffes im Bereich von gasförmigem und flüssigem Zustand:



$T = \text{const} \Rightarrow$ Isotherme
= Schnitt in p - V_m -Ebene

$p = \text{const} \Rightarrow$ Isobare
= Schnitt in T - V_m -Ebene

$V_m = \text{const} \Rightarrow$ Isochore (= Dampfdr.)
= Schnitt in p - T -Ebene

6.6 Van-der-Waals Zustandsgleichung

Bisherige Annahmen: In einem idealen Gas gibt es

- (a) keine Wechselwirkungen
- (b) punktförmige Teilchen

Van-der-Waals wollte dem Abhilfe schaffen (1873). Deswegen stellte er folgende Korrekturen für das ideale Gas auf:

- (b) Für Bewegungen steht nicht das ganze Molvolumen V_m zur Verfügung, sondern das „Eigenvolumen“ der Teilchen muß abgezogen werden.

$$V_{m,\text{frei}} = V_m - V_{m,\text{eigen}} = V_m - b \quad (b = \text{Kovolumen, ca. 4faches Eigenvolumen})$$

(a) Es gibt anziehende (attraktive) Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, repräsentiert durch Kohäsionsenergien.

$$\underbrace{E_{\text{koh}}}_{p_{\text{koh}} \cdot V_m} \sim -\frac{1}{V_m}$$

$$\Rightarrow p_{\text{koh}} = -\frac{a}{V_m^2}$$

Aus einer Kombination der beiden Korrekturen ergibt sich das Ideale Gasgesetz zu:

$$(p - p_{\text{koh}}) = \frac{R \cdot T}{V_{m,\text{frei}}}$$

$$\Rightarrow p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{oder} \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T$$

Die van-der-Waals Gleichung ist also eine Gleichung mit zwei Parametern.

6.7 Van-der-Waals-Gleichung bei niedrigem Druck (geringer Dichte)

$b \ll V_m \Rightarrow$ Reihenentwicklung:

$$\frac{R \cdot T}{V_m - b} = \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot \left(\frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} \right) \approx \frac{R \cdot T}{V_m} \cdot \left[1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m} \right)^2 + \dots \right]$$

Dies gilt, weil $x \ll 1 \Rightarrow (1+x)^{-1} = \frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 \pm \dots$

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \approx \frac{RT}{V_m} \cdot \left[1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m} \right)^2 + \left(\frac{b}{V_m} \right)^3 + \dots \right] - \frac{a}{V_m^2}$$

6.8 Van-der-Waals-Gleichung bei hohen Drücken

$$V_m^3 - \left(\frac{R \cdot T}{p} + b \right) \cdot V_m^2 + \frac{a}{p} \cdot V_m - \frac{a \cdot b}{p} = 0$$

In diesem Fall liegt eine van-der-Waals Gleichung *dritten Grades* (in V_m) vor.

Es gibt einen **kritischen Punkt**. Bedingungen für diesen sind:

$$\left. \begin{array}{l} p_c = \frac{R \cdot T_c}{V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_{m,c}^2} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} V_{m,c} = 3b \\ p_c = \frac{a}{27b^2} \\ T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b \cdot R} \end{array}$$

Der *kritische Kompressionsfaktor* Z_c ist laut van-der-Waals also:

$$Z_c = \frac{p_c \cdot V_{m,c}}{R \cdot T_c} = \frac{3}{8} = 0.375$$

Die reellen Werte weichen allerdings (stark) ab.

6.9 Reduzierte Zustandsgleichung

„Prinzip der übereinstimmenden Zustände“

Die **reduzierten Größen** sind folgendermaßen definiert:

$$p_r = \frac{p}{p_c}; T_r = \frac{T}{T_c}; V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,c}}$$

Zwei fluide Stoffe haben bei *gleicher reduzierter Temperatur* T_r und *gleichem reduziertem Volumen* V_r annähernd *gleiche reduzierte Drücke* p_r .

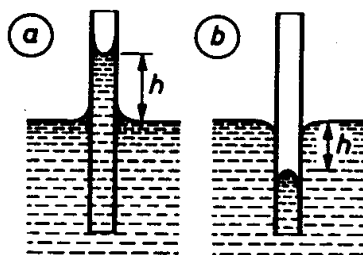
Die van-der-Waals Zustandsgleichung in reduzierter Form lautet:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

Die vorher vorkommenden Parameter a und b sind nicht mehr da; die Gleichung besitzt somit *allgemeine Gültigkeit*.

Kohäsionskraft ist die Kraft, die einen homogenen Körper zusammenhält.

Adhäsionskraft hingegen ist die Kraft, die verschiedene Körper zusammenhält.



(a) Verhalten von Wasser in einer Kapillaren.

Hier ist die Adhäsion größer als die Kohäsion.

(b) Verhalten von Quecksilber in einer Kapillaren.

Hier ist die Kohäsion größer als die Adhäsion.

7. Flüssigkeiten

7.1 Abgrenzung zu Gasen und Festkörpern

Die Wechselwirkungskräfte sind entscheidend.

(a) **intramolekulare Wechselwirkungen:**

(α) ionische Bindungen

(β) kovalente Bindungen

⇒ verursachen Molekülbildung

(b) **intermolekulare Wechselwirkungen:**

(α) bei idealen Gasen: keine Wechselwirkungen angenommen

(β) bei realen Gasen: oft *attraktive*, aber auch *repulsive* Wechselwirkungen

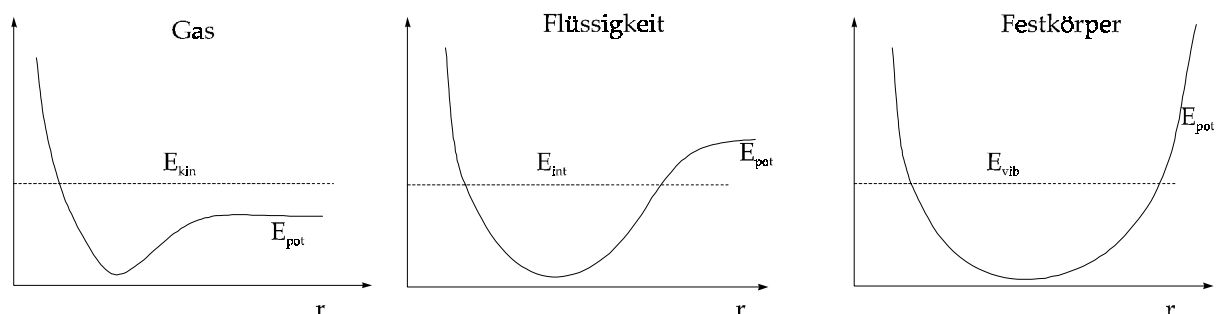
(χ) bei Flüssigkeiten: *ionische* Wechselwirkungen

kovalente Wechselwirkungen

van-der-Waals Wechselwirkungen

Wasserstoffbrückenbindungen

Grobes Konzept: Intermolekulare und potentielle Energie



7.2 Einige Eigenschaften von Flüssigkeiten

Vergleich zu

1) Kristall: **Fernordnung** (Reproduktion von Elementarzellen)

2) Gas: **Chaos**

Flüssigkeiten besitzen folgende Eigenschaften:

- **Nahordnung**, d.h. in der Nähe finden sich geordnete Strukturen.
- **Fließfähigkeit** (Viskosität)
- **Oberflächenspannung**
- hoher **Dampfdruck**

E_a sei die Wechselwirkungsenergie in einer Flüssigkeit. Dann ist

- die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen diese Energie hat, proportional zu $e^{-\frac{E_a}{RT}}$
- die Beweglichkeit des Teilchens proportional zu $e^{-\frac{E_a}{RT}}$
- innere Reibung / Viskosität / Fließwiderstand $\eta \sim \frac{1}{\text{Beweglichkeit}} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$; η ist der

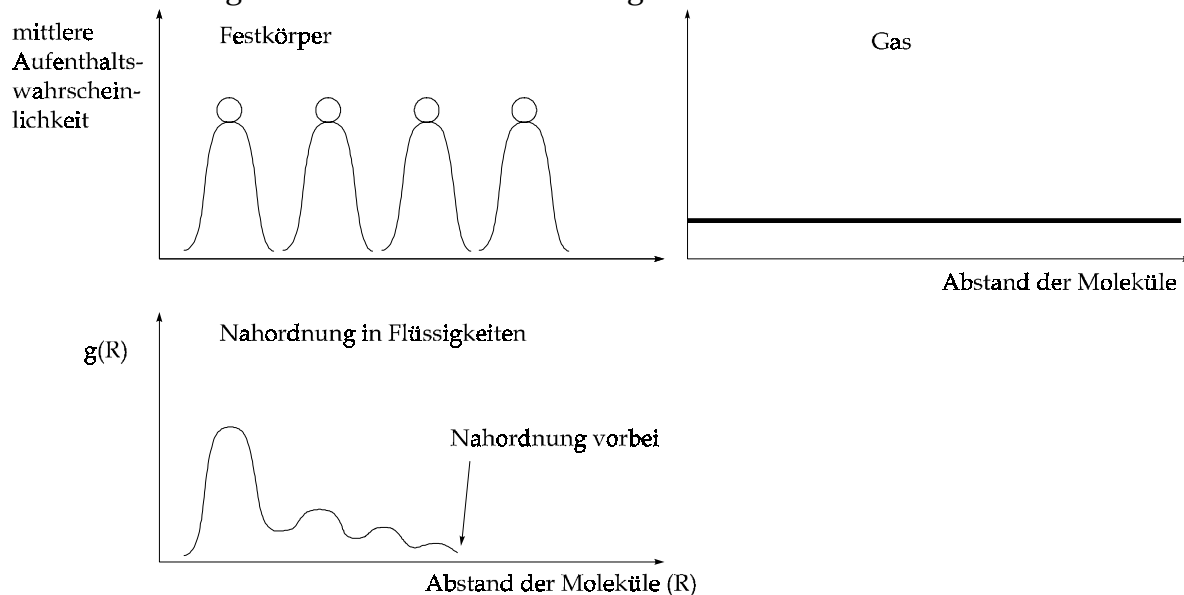
Viskositätskoeffizient, der stark von der Temperatur abhängt.

Einige Beispiele (bei $T = ZT$):

Molekül	Wasser	Benzol	Hg	Pentan
$\eta / \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.891	0.601	1.53	0.224

7.3 Paarverteilungsfunktion, Nahordnung

In einem Gas sind die Teilchen völlig ungeordnet (chaotisch), in einem Kristall wohlgeordnet. In einer Flüssigkeit herrscht eine Nahordnung.



$g(R)$ ist die **Paar-Verteilungsfunktion** (pair distribution function).

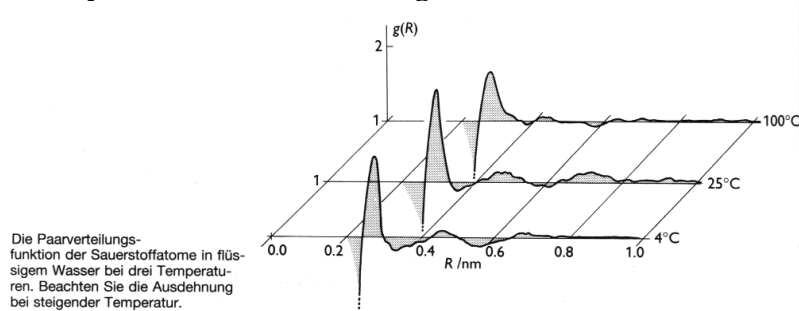
Durch $g(R) \cdot R^2 \cdot dR$ ist die **Wahrscheinlichkeit** gegeben, im Abstand R bis $R + dR$ ein **zweites** Teilchen zu finden; sie ist unabhängig von der Richtung.

Bei der Simulation durch den Rechner bedient man sich der Monte-Carlo-Methode. Denn da

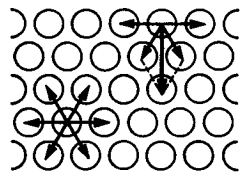
- (a) viele Teilchen involviert sind und
- (b) das Potential oft schlecht bekannt ist,

ergeben sich große Probleme bei der Berechnung.

Ein Beispiel für die Paarverteilungsfunktion bei verschiedenen Temperaturen:



7.4 Oberflächenspannung und intermolekulare Kräfte



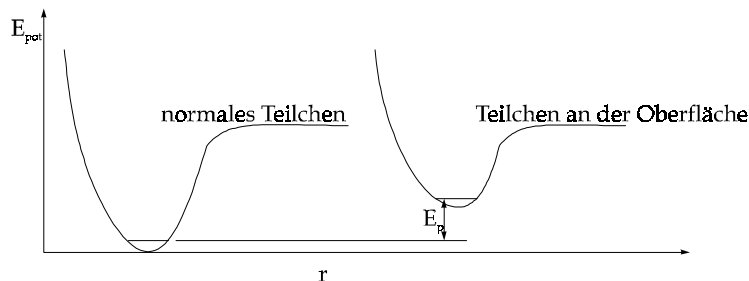
Modell zur Deutung der Oberflächenenergie

Flüssigkeiten bilden *Oberflächen* aus. Um diese zu vergrößern bzw. zu zerstören, muß eine gewisse *Kraft* aufgebracht werden. Der Grund dafür sind die intermolekularen Wechselwirkungen der Moleküle in der Flüssigkeit: Während in der Flüssigkeit alle Teilchen dieselben Wechselwirkungen aufeinander ausüben, erfahren die Teilchen an der Oberfläche eine nach innen gerichtete Kraft. Die Energie, die notwendig ist, eine neue Oberfläche zu bilden, nennt man **Oberflächenenergie** oder

Oberflächenspannung (γ). Je größer γ ist, um so größer ist die Energie, ein Molekül an die Oberfläche zu bringen. In direktem Zusammenhang dazu stehen die intermolekularen Wechselwirkungen. Auch hier bildet Wasser wieder eine Besonderheit:

$$\gamma(H_2O) \approx 3 \cdot \gamma(\text{andere Fl.})$$

Mit potentiellen Energien läßt sich das Phänomen der Oberflächenspannung so darstellen:



Da ein System immer anstrebt, möglichst geringe Energie zu besitzen, ist die ideale Oberfläche eine *Kugel* (ohne Einwirkung von Schwerkraft etc.), da sie die geringste Oberfläche im Verhältnis zum Volumen besitzt.

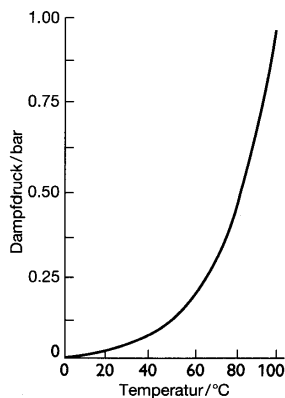
7.5 Dampfdruck und intermolekulare Wechselwirkungen

In einem *stofflich geschlossenen* System ist das *Verdampfen* und *Kondensieren* einer Flüssigkeit ein *dynamischer Vorgang* (bei konstanter Temperatur). Im *Gleichgewicht* ist die *Verdampfungsrate* gleich der *Kondensationsrate*. Die Rate des Verdampfens wird bestimmt durch intermolekulare Kräfte. Sind diese groß, so ist der Dampfdruck niedrig. Wasser hat einen außergewöhnlich niedrigen Dampfdruck:

Molekül	Wasser	Hg	Methanol	Ethanol	Benzol
p/Torr	23.8	0.0017	122.7	58.9	94.6
p/mbar	31.7	0.00261	163.2	78.3	125.8

(bei 25°C)

Die starke Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks lässt sich mit Hilfe des Boltzmannschen e- Satzes verdeutlichen:



Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von Wasser.

$$N(E) \sim e^{-\frac{E}{kT}}. \quad N(E > E_p) \sim \int_{E_p}^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} = -kT \cdot e^{-\frac{E_p}{kT}} \text{ für kleine } T \sim e^{-\frac{E_p}{kT}}$$

$N(E > E_p)$ ist die Anzahl von Teilchen, die die nötige Energie hat, um den Verbund zu verlassen. Die Verdunstungsgeschwindigkeit ist also proportional zu $e^{-\frac{E_p}{kT}}$, die Kondensationsgeschwindigkeit proportional zum Sättigungsdampfdruck p_s . Da beim dynamischen Gleichgewicht gilt: Verdunstung = Kondensation, folgt:

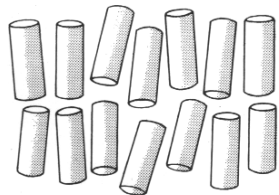
$$A \cdot e^{-\frac{E_p}{kT}} = B \cdot p_s \Rightarrow p_s \sim e^{-\frac{E_p}{kT}}.$$

Anmerkung: Für *offene Systeme* gilt das dynamische Gleichgewicht *nicht*; die Flüssigkeit verdunstet vollständig.

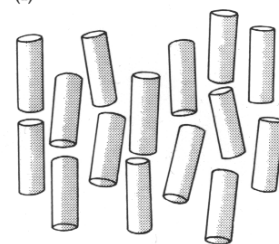
Bei Erhöhung der Temperatur wird der **Siedepunkt** erreicht. Hier hat der Dampfdruck den Wert des Umgebungsdrucks erreicht, z.B. 1 atm. Die Flüssigkeit beginnt zu sieden, es treten Blasen an die Oberfläche (diese Blasen sind die *Dampfphase* der Flüssigkeit). Diese Siedetemperatur liegt hoch, wenn die Wechselwirkungskräfte hoch sind, der Dampfdruck ist also relativ niedrig.

7.6 Flüssige Kristalle (LCD)

Es gibt Flüssigkeiten mit hohem Ordnungsgrad, z.B. bei langen, dünnen und fadenförmigen Molekülen (siehe rechts). Werden Festkörperstrukturen dieser Moleküle erwärmt, so werden sie zu **flüssigen Kristallen**. Man findet dabei drei verschiedene Phasen:



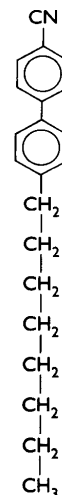
(a)



(b)

Flüssigkristalle. Die Anordnung der Moleküle (a) in der smektischen Phase, (b) in der nematischen Phase. Beide Phasen besitzen gewisse Ordnungselemente, doch jeweils andere in verschiedenen Richtungen.

In der **smektischen Phase** sind die Moleküle *parallel in Schichten* angeordnet. Diese Parallelität wird auch in der **nematischen Phase** beibehalten, es *verschwinden* jedoch *die Schichten*. Moleküle in der **cholesterischen Phase** hingegen sind etwas *gekippt* und *schraubenförmig* zueinander angeordnet. Aufgrund dieser Formation *brechen sie das Licht* je nach Temperatur unterschiedlich; sie erscheinen also *farbig*.



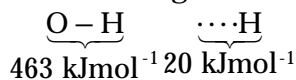
8. Wechselwirkungskräfte

8.1 Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen kommen zustande, wenn ein H- Atom zwischen zwei *stark elektronegativen* Atomen positioniert wird.

C	N	O	F
CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
-161.5°C	-34.4°C	100.0°C	19.9°C
Element	P	S	Cl
Hydrid	PH ₃	H ₂ S	HCl
Siedetemperatur	-82.7°C	-60.3°C	-85.1°C

Die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrückenbindung ist wesentlich geringer als die anderer Bindungsarten:



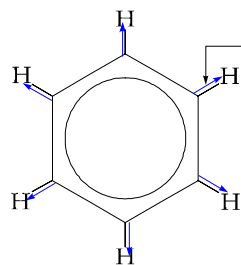
Die Brückenbildung ist im Wasser sowohl in der festen Phase (Eis), im flüssigen Zustand als auch in der Gasphase (Dampf) zu finden.

8.2 Kovalente Bindungen

in

- (a) Molekülen
- (b) Kristallen (→ Quantenmechanik)

Eine **homonukleare** Bindung ist immer eine **unpolare** Bindung. Falls das Elektronenpaar allerdings näher bei dem einen Atom ist als bei dem anderen, so entsteht eine polare



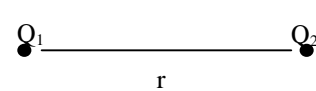
Bindung, z.B. $\overset{\delta+}{\text{H}}\overset{\delta-}{\text{Cl}}$. Bei einer polaren Bindung baut sich ein **Dipol** auf. Das **Dipolmoment** ist ein **Vektor**, der von der *negativen zur positiven Ladung* gerichtet ist. Definition (siehe auch Kap. 2.1):

$$\vec{\mu} = Q \cdot \vec{r} \quad \text{oder} \quad |\vec{\mu}| = Q \cdot |\vec{r}| \Leftrightarrow \mu = Q \cdot r$$

Die Einheit des Dipolmomentes in SI- Einheiten wäre C·m. Da jedoch hier in atomaren Maßstäben gerechnet wird gilt

die Einheit **Debye**: $1 \text{ D} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$. Die sechs Dipolmomente in einem Benzolring heben sich nach außen hin auf.

8.3 Coulombsche Wechselwirkungen



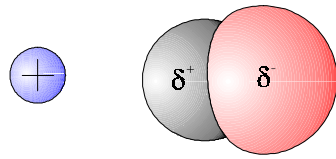
Die potentielle Energie $V(r)$ ist nach dem Coulomb-Gesetz (siehe auch Kap. 1) gegeben durch:

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

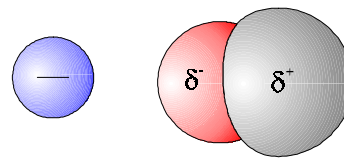
Wenn $V(r) < 0$ ist, dann liegen *attraktive* Wechselwirkungen vor. Besonders starke Wechselwirkungen gibt es bei *hoch geladenen* und *kleinen* Ionen.

8.4 Ion-Dipol-Wechselwirkungen

Annäherung eines Kations



Annäherung eines Anions



Die potentielle Energie ist in diesem Fall proportional zu $-\frac{Q \cdot \mu}{r^2}$. Diese Art der Wechselwirkung ist zum großen Teil verantwortlich für die *Hydratation* von Kationen in Lösungen. Je *kleiner* das Kation ist, desto *stärker* ist die *Anziehung*.

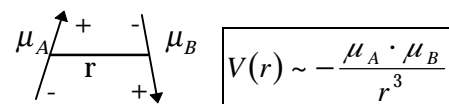
8.5 van-der-Waals Wechselwirkungen

- (a) Dipol - Dipol Wechselwirkungen
- (b) Dipol - induzierter Dipol Wechselwirkungen
- (c) London (Dispersions) Wechselwirkungen

$V(r)$ ist die *potentielle Energie*, die von der Koordinate r (*Abstand*) abhängt. Die daraus

resultierende Kraft ist: $F(r) = -\frac{dV(r)}{dr}$.

(a) Dipol - Dipol Wechselwirkungen:



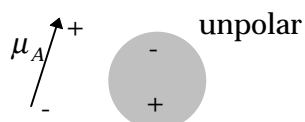
Für rotierende Dipole hebt sich die Wechselwirkung *teilweise* auf, die potentielle Energie

verringert sich zu $V(r) \sim -\frac{\mu_A^2 \cdot \mu_B^2}{r^6}$. Die Abhängigkeit vom Abstand $\left(\frac{1}{r^6}\right)$ ist sehr

kurzreichweitig. Deshalb verhalten sich Dipole in der Gasphase auch bei hohen Drücken nahezu ideal. Die *Dipol - Dipol Wechselwirkung* ist also *wesentlich schwächer* als die *Coulombkraft*. Dies wird besonders deutlich, wenn man sich die **Verdampfungsenthalpie** verschiedener Moleküle ansieht. Unter Verdampfungsenthalpie versteht man die Energie, die nötig ist, um Festkörper bei konstantem Druck (1 atm) zu verdampfen.

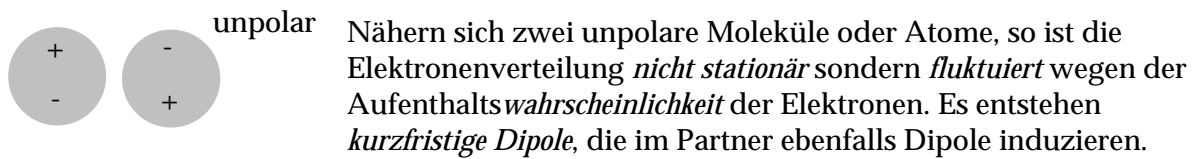
			$\Delta E_{\text{comb}} / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Molekül (Bindung, Wechselwirkung)	HCl _(s) (molekular, Dipol - Dipol)	→ HCl _(g)	18
Molekül (Bindung, Wechselwirkung)	NaCl _(s) (Ionenkristall, Coulombkraft)	→ Na _(g) ⁺ Cl _(g) ⁻	787

(b) Dipol - induzierter Dipol Wechselwirkungen:



Die Annäherung eines polaren Moleküls an ein unpolares bewirkt einen *induzierten Dipol*, d.h. das Molekül wird *polarisiert*. Die Stärke der Wechselwirkung hängt ab von der Polarisierbarkeit (α). α ist ein Maß für die *Verschiebbarkeit der Elektronenverteilung*.

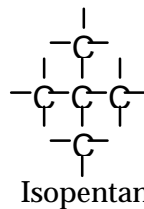
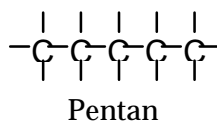
Hier gilt für die potentielle Energie: $V(r) \sim -\frac{\alpha \cdot \mu_A^2}{r^6}$. So erklärt sich zum Beispiel das Molekül ArHCl.

(c) London (Dispersions) Wechselwirkungen:


Diese Wechselwirkung ist *immer anziehend*. Es gilt: $V(r) \sim -\frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6}$.

Obwohl auch diese Wechselwirkung schwach ist, gäbe es ohne sie weder flüssiges Benzol bei Zimmertemperatur, noch eine Kondensation von O₂, N₂ oder Edelgase als Flüssigkeiten. Ebenfalls ergeben sich Auswirkungen auf die Form der Moleküle:

Beispiel Pentan, Isopentan (C₅H₁₂):



Siedetemperaturen:
36°C (Pentan) und 10°C (Isopentan). Bei Pentan gibt es also *größere* Wechselwirkungen.

Ein wichtiger Faktor der London Wechselwirkung ist, wie schon erwähnt, die Möglichkeit, ein Elektron in der Hülle zu verschieben:

Molekül	Siedetemperatur /°C	Mit zunehmender Elektronenzahl verstärken sich die Wechselwirkungskräfte.
CH ₄	-162	
CCl ₄	77	
CBr ₄	190	

Potentielle Energien verschiedener Wechselwirkungen

Art der Wechselwirkung	Abstandsabhängigkeit der potentiellen Energie	Typische Energien † / kJ mol ⁻¹	Kommentar
Ion—Ion	1/r	250	nur zwischen Ionen
Ion—Dipol	1/r ²	15	
Dipol—Dipol	1/r ³	2	zwischen raumfesten polaren Molekülen
	1/r ⁶	0.3	zwischen rotierenden polaren Molekülen
London (Dispersion)	1/r ⁶	2	zwischen allen Arten von Molekülen

† Die Energie einer Wasserstoffbrückenbindung A—H···B beträgt typischerweise 20 kJ mol⁻¹; sie tritt auf für A oder B = N, O oder F.

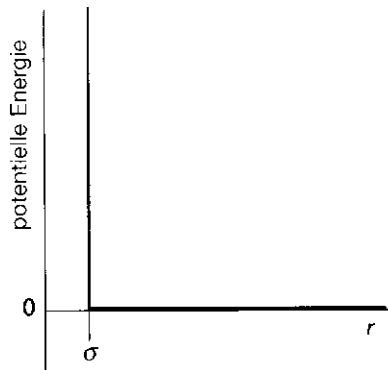
Wechselwirkungspotentiale

Die gesamten attraktiven Wechselwirkungen zwischen rotierenden Molekülen, die elektrisch nicht geladen sind und keine Wasserstoffbrückenbindung eingehen sind gegeben durch:

$$V(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (\text{intermolekulare potentielle Energie, van-der-Waals Wechselwirkung})$$

Bei großer Annäherung fallen jedoch auch starke abstoßende Wechselwirkungen ins Gewicht (nach **Lennard-Jones**):

$$V(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right\} \quad \text{(12,6)- Potential}$$



Das tatsächliche zwischenmolekulare Potential kann mit verschiedenen Modellen beschrieben werden. Eines der einfachsten ist das Hartkugelmodell, in dem es keine potentielle Wechselwirkungsenergie gibt, bis sich die beiden Moleküle einander auf den Abstand r genähert haben. Hier wird die potentielle Energie plötzlich unendlich hoch, weil die undurchdringlichen harten Kugeln sich gegenseitig abstoßen.

8.7 Beispiel

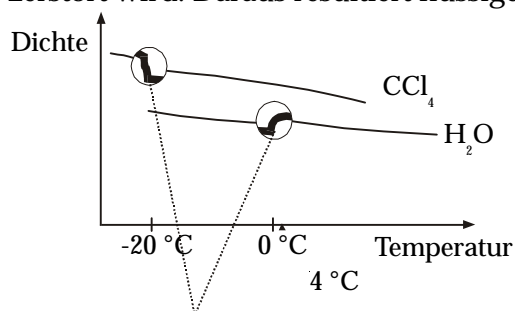
9. Fest-flüssig-Phasenübergang

9.1 Erstarrungs- bzw. Schmelztemperatur T_f

Die **Erstarrungstemperatur** ist gleich dem **Gefrierpunkt**. Diese Größe ist *druckabhängig*. Der *normale Gefrierpunkt* ist die Temperatur T_f , bei der die **Flüssigkeit bei 1 atm** (=101,325 kPa) Druck *erstarrt*. Gewöhnlich gilt: Wenn der Druck steigt, erhöht sich auch der Gefrierpunkt. Zum Beispiel: $T_f(\text{Fe}) = 1800 \text{ K}$ bei 1 atm. Bei 1000 atm ist die Temperatur nur wenig höher.

Deshalb existiert im Erdinneren trotz der hohen Temperaturen ein fester Eisenkern. Wasser bildet auch hier eine Ausnahme: Es gefriert unter höherem Druck bei einer niedrigeren Temperatur (z.B. $T_f(1000 \text{ atm}) = -5^\circ \text{C}$).

Die Begründung ist, daß das Eis eine offene Struktur ist und bei Druckerhöhung diese zerstört wird. Daraus resultiert flüssiges Wasser.

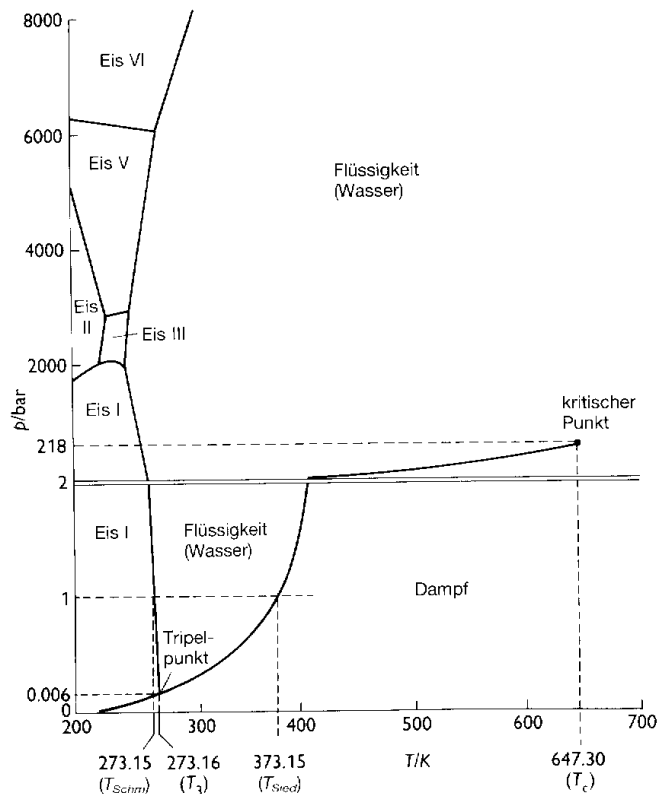


Diese **Phasensprünge** sind *merkliche Änderungen der Dichte*.

9.2 Phasendiagramme

Phasendiagramme sind eine graphische Zusammenfassung (hier) der Temperatur- und Druckbedingungen, unter denen bestimmte feste, flüssige und gasförmige Phasen im Gleichgewicht nebeneinander existieren. Eine Ausnahme bildet Wasser (nächste Seite).

Phasendiagramme reiner Substanzen



Folgende Dinge fallen auf:

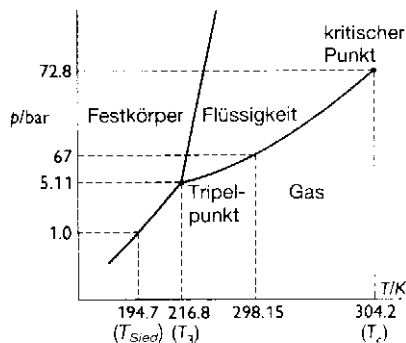
- Es gibt drei getrennte Bereiche: fest, flüssig und gasförmig
- Gleichgewichts- oder Koexistenzkurven, die die Gebiete der Phasen trennen. Auf den Kurven herrscht ein dynamisches Gleichgewicht
- Die Dampfdruckkurve beginnt am Tripelpunkt und endet im kritischen Punkt
- Beim Tripelpunkt T liegen drei Phasen zugleich vor; T ist ein fester Punkt mit

$$p_T(\text{H}_2\text{O}) = 4.6 \text{ Torr} = 6.1 \text{ mbar},$$

$$T_T(\text{H}_2\text{O}) = 0.01 \text{ }^\circ\text{C} = 273.16 \text{ K}$$
- Flüssiges Wasser gibt es nur, wenn der Dampfdruck größer als p_T ist.

Kohlendioxid hingegen ist ein Beispiel

für ein „normales“ Verhalten:



Die Marsatmosphäre beispielsweise enthält CO_2 mit $p(\text{CO}_2) < 5 \text{ Torr}$, wobei die Temperatur oft über $-56 \text{ }^\circ\text{C}$ ($=216 \text{ K}$) liegt. Deshalb gibt es dort keinen CO_2 -Regen.

Das Phasendiagramm des Kohlendioxids. Beachten Sie den deutlich über dem Atmosphärendruck liegenden Tripelpunkt. Flüssiges Kohlendioxid existiert unter Normalbedingungen nicht, sondern nur bei Drücken oberhalb von 5.11 bar.