

Physikalische Chemie

Lecture Notes

Benno Meier und Tomáš Kubař

9. Januar 2025

Copyright

© Licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 License (the “License”). You may not use this file except in compliance with the License. You may obtain a copy of the License at <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>. Unless required by applicable law or agreed to in writing, software distributed under the License is distributed on an “AS IS” BASIS, WITHOUT WARRANTIES OR CONDITIONS OF ANY KIND, either express or implied. See the License for the specific language governing permissions and limitations under the License.

Colophon

This document was typeset with the help of KOMA-Script and L^AT_EX using the kaobook class.

The source code of this book’s template is available at:

<https://github.com/fmarotta/kaobook>

Zahlreiche Textteile und Abbildungen im Skript wurden von unserem “Vorgänger” Detlef Nattland erstellt und uns zur Verfügung gestellt. Hierfür möchten wir ihm sehr herzlich danken. Wir danken außerdem Michael Jurkutat für zahlreiche Korrekturen und Verbesserungsvorschläge.

Trotz sorgfältiger Erstellung können sich immer Fehler einschleichen. Wir bitten, uns auf diese aufmerksam zu machen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
Verzeichnis der Symbole	vii
1 Grundlagen der Spektroskopie	1
1.1 Vorbemerkungen	1
1.2 Quantenmechanische Grundgleichungen	3
1.3 Anwendung der Schrödinger-Gleichung	7
1.4 Verteilungsfunktionen	14
1.5 Absorption und Emission von Strahlung	15
2 Absorptionsspektroskopie	19
2.1 Lambert–Beersches Gesetz	19
2.2 Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade	21
2.3 Rotationsübergänge	23
2.3.1 Herleitung	23
2.3.2 Auswahlregeln	26
2.4 Schwingungsspektren	28
2.4.1 Herleitung	29
2.4.2 Auswahlregeln	30
2.4.3 Rotationsschwingungsübergänge	30
2.5 Anharmonische Effekte	33
2.6 Experimentelle Infrarotspektroskopie	33
2.7 Elektronische Übergänge	35
2.7.1 Elektronische Übergänge in Atomen	35
2.7.2 Elektronische Übergänge in Molekülen	36
3 Raman-Spektroskopie	39
3.1 Grundlagen und Herleitung	39
3.2 Rotations-Raman-Spektren	41
3.3 Rotations-Schwingungs-Raman-Spektren	43
3.4 Infrarot- vs Ramanspektroskopie am Beispiel von Acetylen	45
3.5 Experimentelle Betrachtungen	47
4 Kernspinresonanz	49
4.1 Quantenmechanische Grundlagen	50
4.1.1 Boltzmann-Verteilung	52
4.2 Experimentelle Betrachtungen	53
4.3 Chemische Verschiebung	55
4.4 <i>J</i> -Kopplung	57
4.5 Praktische Bestimmung von NMR Spektren	59
4.5.1 Beispiel 1: Benzol C_6H_6	59
4.5.2 Beispiel 2: Ethanol C_2H_5OH	60
4.5.3 Beispiel 3: 4-Methyl-Pyridin	60
4.5.4 Beispiel 4: Benzylacetat	60
4.6 Bonus 1: MRT von Batteriezellen	61
4.7 Bonus 2: Hyperpolarisation	62
5 Thermodynamik der Grenzflächen	65
5.1 Gedankenexperiment zu Oberflächen	65
5.2 Molekulare Wechselwirkungen	66

5.3	Grenzfläche und thermodynamische Funktionen	67
5.4	Benetzungs-Winkel und Young-Gleichung	69
5.5	Messungen der Grenzflächenspannung	70
5.5.1	Steighöhenmethode	70
5.5.2	Maximaldruckmethode	71
5.6	Material- und Temperatur-Abhängigkeit der Grenzflächenspannung	72
5.7	Grenzflächen binärer Systeme	73
5.7.1	Die Gibbssche Grenzfläche	74
5.7.2	Die Gibbssche Adsorptionsisotherme	75
5.8	Gasphasen-Adsorption an festen Oberflächen	78
5.8.1	Die Langmuir-Isotherme	79
5.8.2	Temperatur-Abhängigkeit der Adsorption und Bestimmung der Adsorptions-Enthalpie	80
5.9	Mehrlagenadsorption – die BET Adsorptionsisotherme	82
5.10	Weitere Adsorptionsisothermen	84
5.11	Keimbildung, klassische Nukleationstheorie	86
6	Grundlagen der Elektrochemie	89
6.1	Das elektrochemische Potenzial	89
6.2	Kathode und Anode	90
6.3	Elektrochemische Halbzellen	92
6.3.1	Metall-Metallion-Elektrode	92
6.3.2	Gas-Inertmetall-Elektrode	93
6.3.3	Ion-schwerlösliches Salz-Metallelektrode	95
6.3.4	Redoxelektrode	96
6.4	Elektrochemische Zelle	97
6.4.1	Aufbau der Zelle und die Elektromotorische Kraft	97
6.4.2	Gemeinsamer oder separate Elektrolyten	98
6.4.3	Salzbrücke	99
6.5	Aktivitäten, Aktivitätskoeffizienten, Ionenstärke	100
6.6	Konzentrationsabhängigkeit der <i>EMK</i>	102
6.6.1	Nernst'sche Gleichung	102
6.6.2	Richtung der spontan ablaufenden Reaktion	103
6.7	Standard-Werte der <i>EMK</i> und der Elektrodenpotenziale	105
6.7.1	Zusammenhang mit thermodynamischen Größen	105
6.7.2	Tabellierung	106
6.8	Anwendungen elektrochemischer Potenzialmessungen	107
6.9	Debye-Hückel-Theorie	111
6.9.1	Vorbemerkungen	111
6.9.2	Entwicklung	113
6.9.3	Ergebnisse	114
6.10	Wanderung von Ionen im elektrischen Feld	116
6.10.1	Spezifische Leitfähigkeit einer Lösung	116
6.10.2	Ionenbeweglichkeit und molare Leitfähigkeit	118
6.10.3	Molare Leitfähigkeit starker Elektrolyten	119
6.10.4	Molare Leitfähigkeit schwacher Elektrolyten	121
6.10.5	Hittorf'sche Überföhrungszahl	122
6.10.6	Zusammenfassung und Spezialfall Wasser	123
6.10.7	Anwendung der Leitfähigkeitsmessungen	124
6.11	Technische Anwendungsbeispiele der Elektrochemie	126
6.11.1	Batterien und Akkumulatoren	126
6.11.2	Brennstoffzellen	127

6.11.3	Wirkungsgrade galvanischer Zellen	130
6.12	Anhang	131
6.12.1	Herleitung des Elektrodenpotenzials	131
6.12.2	Standard-Bildungsenthalpien von Ionen	131
Bibliography		135

Verzeichnis der Symbole

a	Ionen-Durchmesser
a_0	Bohr'sches Radius
a_i	Aktivität des Stoffes i
aq	wässrige Lösung
A	Oberfläche
A_{10}	Absorbanz
A_{ij}	Einstein-Koeffizient für spontane Emission
A_{DH}	Parameter des Debye-Hückel-Gesetzes
α	Absorptionskoeffizient
α	Dissoziationsgrad
α	Polarisierbarkeit
α_V	Polarisierbarkeitsvolumen
B oder \vec{B}	magnetische Flussdichte ("Magnetfeld")
B	Parameter des Debye-Hückel-Gesetzes
B oder \tilde{B}	Rotationskonstante, $B = hc_0\tilde{B}$
B_{ij}	Einstein-Koeffizient für induzierte Absorption oder stimulierte Emission
β	inverse Debye-Hückel-Abschirmlänge
C	Energieparameter der BET-Isotherme
c	molare Konzentration
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
C_z	elektrochemische Zellkonstante
d	Küvettenlänge
e	Elementarladung
E	elektromotorische Kraft
E	Energie
E oder \vec{E}	Intensität des elektrischen Feldes
EMK	elektromotorische Kraft
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante
f_i	Fugazität des Gases i
F	Faraday-Konstante
F oder \vec{F}	Kraft
F	Freie Energie
ϕ	elektrisches Potenzial
ϕ_X	elektrisches Potenzial der Halbzelle X
φ_i	Fugazitätskoeffizient des Gases i
g	Entartungskoeffizient
G	elektrische Leitfähigkeit
G	freie Enthalpie \equiv Gibbs'sche Funktion
G_m	molare freie Enthalpie
$\Delta_r G$	freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_f G$	freie Bildungsenthalpie
Γ	Grenzflächenexzesskonzentration
γ	gyromagnetisches Verhältnis
γ_i	Aktivitätskoeffizient des Stoffes i
γ_+ und γ_-	individuelle Aktivitätskoeffizienten des Kations und des Anions
γ_{\pm}	mittleres Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten

h	Planck'sche Konstante (Wirkungsquantum)
\hbar	reduzierte Planck'sche Konstante
H_i	das i -te Hermite-Polynom
H und $\Delta_r H$	Enthalpie und Reaktionsenthalpie
\hat{H}	Hamiltonian (Operator der Energie)
η	dynamische Viskosität
i	Imaginäreinheit
I	elektrischer Strom
I	Intensität der Strahlung (des Lichtes)
I oder \vec{I}	dimensionsloser Drehimpuls eines Atomkernes
I	Trägheitsmoment
I_i	Beitrag der Ionensorte i zum Strom
I_m	Ionenstärke
J	Kopplung zweier Kerne in NMR
J oder \vec{J}	Drehimpuls eines Atomkernes
J	Rotations-Quantenzahl für die Energie
K	Adsorptionskonstante
k	Kraftkonstante
k	Wellenvektor
k_B	Boltzmann-Konstante
K	Gleichgewichtskonstante
K_A	Säurekonstante
κ	spezifische Leitfähigkeit
l	Flüssigkeit
L	kinetische Energie
L oder \vec{L}	Drehimpuls $\vec{L} = (L_x, L_y, L_z)$
\hat{L}	Operator der kinetischen Energie
λ	Wellenlänge
Λ_m	molare Leitfähigkeit des Elektrolyten
$\Lambda_{m,+}$ und $\Lambda_{m,-}$	Beitrag des Kationen und des Anionen zu molarer Leitfähigkeit des Elektrolyten
Λ_m^0	molare Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
$\Lambda_{m,+}^0$ und $\Lambda_{m,-}^0$	molare Grenzleitfähigkeit des Kationen und des Anionen
M	molare Masse
m	Masse
m	Molalität
m_J	Rotations-Quantenzahl für die z-Projektion des Drehimpulses
μ oder $\vec{\mu}$	Dipolmoment $\vec{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$
μ	reduzierte Masse
μ_i	chemisches Potenzial des Stoffes i
$\mu_i^{\text{id.dil}}$	chemisches Potenzial des Stoffes i unter Annahme des Verhaltens in einer ideal verdünnten Lösung
$\tilde{\mu}_i$	elektrochemisches Potenzial des Stoffes i
n	elektronische Quantenzahl
n_i	Stoffmenge des Stoffes i
N	Anzahl von Teilchen
N_A	Avogadro-Konstante
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν_i	stöchiometrisches Koeffizient des Spezies i in Reaktionsgleichung
p oder \vec{p}	Impuls $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$
p	Druck
p_i	Partialdruck des Gases i
P	Wahrscheinlichkeitsdichte

Q	elektrische Ladung
Q	Reaktionsquotient
δq	Partialladung
r	Bindungs-Abstand
r_i	hydrodynamischer Radius des Ionen i
r_{DH}	Debye-Hückel-Abschirmlänge
\vec{r}	Punkt im dreidimensionalen Raum
R	elektrischer Widerstand
ρ	Dichte
ρ	Strahlungsdichte
ρ	Ladungsdichte
s	Festkörper
sat	gesättigte Lösung
S	Entropie
$\Delta_r S$	Reaktionsentropie
σ	Grenzflächenspannung
T	thermodynamische Temperatur
T	Transmissionsvermögen
t	Zeit, Zeitintervall
θ	Dreiphasenwinkel oder Kontaktwinkel
Θ	Bedeckungsgrad
t_i	Überföhrungszahl der Ionensorte i
u_i	Ionenbeweglichkeit der Ionensorte i
U	elektrische Spannung
U	innere Energie
v	Gasphase
v	Geschwindigkeit
v	Schwingungs-Quantenzahl
V	Volumen
V	Potenzialenergie
\hat{V}	Operator der Potenzialenergie
w, W	Arbeit
Ψ	Wellenfunktion
$X^{(eq)}$	Gleichgewichtswert der GröÖe X
X^\ominus	Wert der GröÖe X bei Standard-Bedingungen (nach Henry)
X°	Wert der GröÖe X bei Standard-Bedingungen (nach Raoult)
z	Anzahl der während Reaktion ausgetauschten Elektronen
z_i	Ladungszahl der Teilchensorte i
ω_0	charakteristische Kreisfrequenz
ΔX	Veränderung, Differenz, Unschärfe der GröÖe X
∇f	Gradient einer Skalarfunktion f , $\nabla f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right)$

Grundlagen der Spektroskopie

1

Spektroskopische Methoden sind unverzichtbare Werkzeuge in den Natur-, Lebens- und Technikwissenschaften. Wichtige Anwendungsbeispiele sind die Kontrolle technischer Produktionsprozesse, die Schadstoffanalytik oder die Umweltforschung. Für ihre sinnvolle Anwendung und die kompetente Interpretation der Ergebnisse sind die Kenntnisse der quantenmechanischen Grundlagen erforderlich.

1.1 Vorbemerkungen

Defin.: Spektroskopie befasst sich mit der experimentellen Untersuchung der Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Materie.

► Welche Materie?

Moleküle, Atome, Molekül- und Atomansammlungen (Nanopartikel) in Gasphase (Bezeichnung: v oder g), Flüssigkeiten (l), Festkörpern (s) und an Grenzflächen (σ).

► Welche elektromagnetischen Wellen?

Die folgenden Arten von elektromagnetischer Strahlung (Wellen) sind für Spektroskopie relevant. Sie sind nach steigender Frequenz ν und abfallender Wellenlänge $\lambda = c_0/\nu$ aufgeführt, s.a. Abb. 1.1:

- Fernes Ultraviolett und Röntgenwellen: Anregung innerer Elektronenschalen → Standardverfahren der Kristallstrukturanalyse und der Identifizierung von Elementen. (Kein Bestandteil dieser Vorlesung.)
- Sichtbare und Ultraviolette Wellen: Anregung von Valenzelektronen → Elektronenspektroskopie, auch quantitative Analyse.
- Infrarotwellen: Anregungen der Schwingungen von Molekülen (begleitet von Anregungen der Rotationen) → Beweisbarkeit von Stoffen (in der Gasphase)
- Mikrowellen: reine Anregungen von Molekülrotationen
- Radiowellen: Kernspinanregungen → magnetische Resonanzspektroskopie (NMR), qualitative Analyse

1.1 Vorbemerkungen	1
1.2 Quantenmechanische Grundgleichungen	3
1.3 Anwendung der Schrödinger-Gleichung	7
1.4 Verteilungsfunktionen	14
1.5 Absorption und Emission von Strahlung	15

Gelegentlich wird der Begriff *Spektroskopie* auch in einem erweiterten Sinn gebraucht, z. B. bei der sogenannten Raster-Tunnel-Spektroskopie.

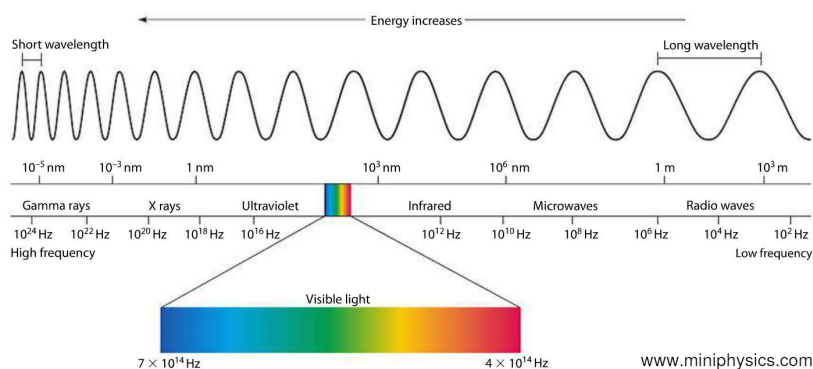


Abbildung 1.1: Elektromagnetische Strahlung (Wellen) nach Wellenlänge und Frequenz. Oft orientieren wir uns an dem Intervall der sichtbaren Strahlung (Licht), der aber nur einen schmalen Teil des für die Spektroskopie interessanten Bereiches darstellt. Theoretische Grenzen – kleinste Wellenlänge wäre die Plancksche Länge (ca. 10^{-40} m), größte Wellenlänge hingegen wäre wohl die aktuelle Ausdehnung des Universums; die für die spektroskopischen Untersuchungen relevanten Bereiche befinden sich weit von diesen Grenzen.

Beachte den Unterschied: **A**bsorption geschieht in dem ganzen Volumen der Probe, wobei **A**dsorption (so wie sie später in dieser Vorlesung behandelt wird) eine Ansammlung an einer Oberfläche bezeichnet.

Diese Untersuchungen können dann sehr sinnvoll durch quantenchemischen Berechnungen ergänzt werden.

Spektroskopische Studien von Schwingungen und Rotationen können allerdings auf zwei unterschiedlichen Weisen durchgeführt werden: Entweder direkt mit Absorptionsspektroskopie, wobei die durchgehende elektromagnetische Strahlung entsprechender Frequenz abgeschwächt wird. Oder auf einem "Umweg" mittels Raman-Spektroskopie, wobei die Streuung und Änderung der Frequenz von Strahlung mit viel höherer Frequenz gemessen wird.

► Welche Art von Wechselwirkungen?

- Absorption von Photonen: elektromagnetische Strahlung wird am Durchgang durch eine Probe abgeschwächt
- Emission von Photonen: nach Zugabe von Energie entstehen in der Probe Photonen
- Streuung von Photonen: Photonen werden an der Probe abgelenkt, und deren Frequenz/Wellenlänge kann sich dabei ändern

Zu welchem Zweck werden diese Untersuchungen durchgeführt?

► In der Grundlagenforschung:

- Aufklärung von Moleküleigenschaften: Strukturen (Bindungslängen etc.), Kraftkonstanten (entsprechen den Bindungsstärken), Wechselwirkungsmechanismen
- Aufklärung von Prozessen: Reaktionen – Dynamik, Kinetik und Mechanismen; zeitaufgelöste Untersuchungen (z. B. Femtosekundenspektroskopie)

► Anwendungsorientierte Forschung, Ingenieurwissenschaften:

- Identifizierung von Stoffen: qualitative Analytik,
- Bestimmung von Menge oder Konzentration: quantitative Analytik,
- Aufklärung des zeitlichen Konzentrationsverlaufs: Kinetik

Spektroskopie beruht auf Grundlagen der Quantenmechanik, und kann von quantenmechanischen (und quantenchemischen) Berechnungen effektiv unterstützt werden. Die Ziele von solchen Berechnungen sind dabei zweifach:

- die möglichen Zustände der beteiligten Moleküle zu finden, sowie deren Energien auszuwerten (weil nur gewisse Werte der Energie möglich sind – "Quantelung", s. weiter)
- zu bestimmen, welche Übergänge (zwischen welchen Zuständen) durchgeführt oder beobachtet werden können (weil nur Übergänge zwischen gewissen Zuständen möglich sind – "erlaubte" und "verbotene" Übergänge, s. weiter unten)

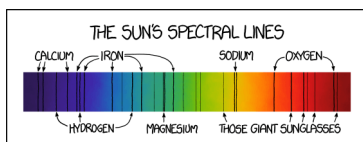


Abbildung 1.2: Sonnenlicht am Prisma zerlegt. <https://xkcd.com/1733>

Die Quantenmechanik ist im ersten Viertel 20. Jahrhunderts entwickelt worden, motiviert durch einige Diskrepanzen zwischen den Schlussfolgerungen aus der bis dahin bekannten (klassischen) physikalischen Gesetzen, und experimentellen Beobachtungen. Als Beispiele dienen die spektrale Dichte des schwarzen Strahlers, die bei hohen Frequenzen in klassischer Beschreibung über alle Grenzen steigen würde ("ultraviolette Katastrophe"), sowie die Erscheinung spektraler Linien im Sonnenlicht, s. Abb. 1.2.

1.2 Quantenmechanische Grundgleichungen

Die folgenden vier Gleichungen sind nicht beweisbare Tatsachen, ähnlich den Hauptsätzen der Thermodynamik, die *gefunden* wurden und für die es bis heute keine Gegenbeweise gibt. Die Gleichungen wurden zunächst als Hypothesen aufgestellt, um einen Weg aus den Widersprüchen zu finden, die bei der Erklärung verschiedener Naturphänomene mit Hilfe klassischer Physik auftraten (Schwarzer Strahler, Photoeffekt, Atomspektren etc.). Diese Gleichungen müssen angewandt werden, wenn man das Verhalten mikroskopischer Objekte im Größenbereich kleiner als einige Nanometer – Atome, Elektronen, Photonen etc. – beschreiben bzw. berechnen will. *Die Quantenmechanik führt Vorstellungen ein, die mit unseren Alltagserfahrungen vom Verhalten makroskopischer Objekte nicht kompatibel scheinen.* Für makroskopische Objekte reicht die klassische Physik oft aus, die allerdings als ein Grenzfall der Quantenmechanik (dann mit extrem hohen Quantenzahlen, siehe weiter) angesehen werden kann.

- **Die Energie der elektromagnetischen Strahlung ist gequantelt** und hängt mit ihrer Frequenz zusammen (Planck, Einstein): Also ist die Energie der EM-Strahlung nicht beliebig (teilbar), sondern sie besteht aus nicht weiter teilbaren Energiequanten, deren Größe proportional zu der Frequenz der elektromagnetischen Wellen.

$$E = h\nu = hc_0\tilde{\nu} \quad (1.1)$$

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$: Plancksches Wirkungsquantum; ν ($\tilde{\nu}$): Frequenz (Wellenzahl) des Photons; $c_0 = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$: Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

- **Welle-Teilchen-Dualismus** (de Broglie): Eine damit kompatible Vorstellung ist, dass die Strahlung aus individuellen Teilchen, sog. Photonen (mit entsprechender Energie) besteht. Dabei ist der Impuls p (Teilcheneigenschaft) mit der Wellenlänge λ (Welleneigenschaft) wie folgt verknüpft:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{oder} \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.2)$$

Zweckmäßige Beschreibungsform hängt vom Experiment ab:

- Lichteinfall am Festkörper detektieren – Photonen als Teilchen
- Beugungsphänomene – Licht als Welle
- **Heisenbergsche Unschärferelation:** Es gibt Paare von physikalischen Observablen, die nicht gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit gemessen werden können. Jede dieser Observablen wird gemessen mit gewisser "Unschärfe" (Breite des Intervalls, in dem der Wert sich mit Sicherheit befindet), und die Heisenbergsche Relation besagt dann, dass das Produkt der Unschärfen $\frac{1}{2}\hbar$ oder größer sein muss. Dies liegt nicht daran, dass keine genaueren Messgeräte verfügbar wären, sondern es ist ein physikalisches Prinzip. Ein solches Paar ist Ort und Impuls (Δp Impulsunschärfe, Δx Ortsunschärfe):

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{1}{2}\hbar$$

Dies wird als Bohr'sches Korrespondenzprinzip bezeichnet. Quantenmechanische Effekte können jedoch auch in makroskopischen Objekten auftreten, ein Beispiel ist die Supraleitung.

Es gibt auch eine andere Version von h , die reduzierte Plancksche Konstante $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.

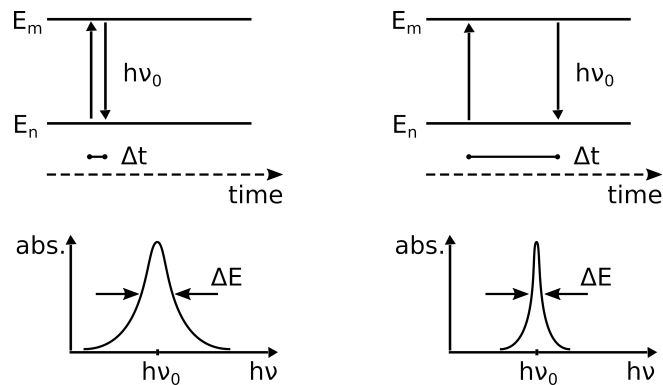
Ein anderes Paar, mit einer etwas unterschiedlicher Interpretation ist Energie und Zeit (mit Bedeutung der Lebensdauer eines Zustandes; ΔE Energieunschärfe, Δt Lebensdauer):

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (1.3)$$

Diese Relation ist sehr relevant für Spektroskopie: In einem typischen Experiment der Absorptionsspektroskopie werden Moleküle in der Probe in einen Zustand mit höherer Energie gebracht, etwa E_m in Abb. 1.3. Nach gewisser Zeit, die der Lebensdauer Δt des angeregten Zustandes m entspricht, übergeht das Molekül zurück in den Grundzustand n . Dabei wird ein Photon mit Energie $h\nu_0 = E_m - E_n$ ausgestrahlt. Nun, die Energie des Photons kann nicht mit beliebiger Genauigkeit gemessen werden, sondern nur mit einer Unschärfe ΔE , die sich aus Δt und Gl. 1.3 ergibt.

Dadurch wird das thermodynamische Gleichgewicht wieder hergestellt.

Abbildung 1.3: Die Unschärfe der Photonenergie in der Absorptionsspektroskopie hängt mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes m zusammen. Hat m eine kürzere Lebensdauer Δt , so kann die Photonenergie nur mit einer größeren Unschärfe ΔE gemessen werden (links). Lebt der Zustand länger, kann eine kleinere Energieunschärfe (höhere Messgenauigkeit) erreicht werden (rechts). ΔE wird auch als die natürliche Linienbreite bezeichnet. Aber gewöhnlich treten in Experimenten weitere Effekte auf, die spektrale Linien viel breiter machen. Die reine natürliche Linienbreite kann also relativ selten gemessen werden.



- **Schrödinger-Gleichung (SG):** eine neue Grundgleichung. Sie ersetzt die klassische Bewegungsgleichung von Newton. In ihrer stationären, also nicht zeitabhängigen Form lautet sie, wenn man sich auf ein Teilchen in einer Dimension x beschränkt:

$$\hat{H}\Psi(x) = E \cdot \Psi(x) \quad (1.4)$$

wobei \hat{H} der Hamiltonian ist, also Operator der Gesamtenergie, $\Psi(x)$ ist die sog. Wellenfunktion, und E die Gesamtenergie. Eben E wird für die spektroskopischen Anwendungen vom zentralen Interesse sein, da die Energiedifferenzen ja gemessen werden sollen. SG ist eine Operator-Gleichung, also der Hamiltonian – Operator der Gesamtenergie – besteht aus den Operatoren der kinetischen und potenziellen Energie, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, und ist bekannt oder gegeben. Die Lösung besteht dann darin, die mögliche(n) Energie(n) E sowie die entsprechenden(n) Wellenfunktion(en) Ψ zu bestimmen. Einige wichtige Beispiele werden in einem folgenden Unterkapitel besprochen.

Solch ein einfaches System wird schon für mehrere Überlegungen in der Spektroskopie nützlich sein, s. weiter. Die SG für Systeme, die aus mehreren Teilchen in drei räumlichen Dimensionen bestehen, folgt analog.

Wenn man für den Hamiltonian $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ einsetzt, nimmt die SG für ein Teilchen im eindimensionalen Raum folgende Form an:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + V(x) \cdot \Psi(x) = E \cdot \Psi(x) \quad (1.5)$$

Hierbei sieht der Operator der kinetischen Energie $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ immer gleich aus, bestehend aus der zweiten Ableitung nach der Koordinate x . Der Operator der potenziellen Energie $\hat{V} = V(x) \cdot$ besteht aus der Multiplikation mit potenzieller Energie, die allerdings in jedem konkreten Fall passend eingesetzt werden muss. (Wir werden sehen, dass die potenzielle Energie in einigen speziellen Fällen sogar identisch Null ist, dann fällt auch der Operator entsprechend weg.)

Strategie zur Lösung der Schrödinger-Gleichung:

1. Formuliere ein mathematisches Modell für $V(x)$,
2. Setze $V(x)$ in die Schrödinger-Gleichung ein,
3. Bestimme die Gesamtenergie E , also die erlaubten Energiewerte des Teilchens,
4. Finde die dazugehörigen Funktionen $\Psi(x)$, die die Schrödinger-Gleichung erfüllen.

Im Allgemeinen ist eine Lösung durch numerische Methoden nötig, und dies fällt in den Bereich der Theoretischen Chemie. Für einige einfache Modellfälle können allerdings analytische Lösungen gefunden werden, s.u.

Walter Hückel: Schrödinger-Gleichung

Erwin kann mit seinem psi
kalkulieren wie noch nie.
Doch wird jeder leicht einsehen,
psi lässt sich nicht recht verstehen.
(Walter Hückel, 1895–1973)

Erwin with his psi can do
Calculations quite a few
But one thing has not been seen
Just what does psi really mean.
(trans. Felix Bloch)

Interpretation der Wellenfunktion nach Born

Wellenfunktionen sind im allgemeinen komplexe Funktionen (können in Spezialfällen aber auch komplett reel sein, wie wir bald an Beispielen sehen werden). Der quadrierte Betrag der Wellenfunktion $|\Psi|^2 = \Psi^* \cdot \Psi$ (Ψ^* ist konjugiert komplex zu Ψ) lässt sich als die *Wahrscheinlichkeitsdichte* deuten. Also,

$$dP = \Psi^*(\vec{r}) \cdot \Psi(\vec{r}) \cdot d\tau \quad (1.6)$$

gibt die Wahrscheinlichkeit an, das quantenmechanische Objekt (Atom, Elektron etc.) im Volumenelement $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ am Ort \vec{r} anzutreffen.

Wellenfunktionen besitzen einige wichtige Eigenschaften:

- Wellenfunktionen sind normiert, so dass gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (1.7)$$

(Also, die Wahrscheinlichkeit das Teilchen irgendwo in dem ganzen Raum zu finden ist $1 = 100\%$),

- Ψ darf in einem endlichen Intervall nicht unendlich werden (sonst würde das Integral in Gl. 1.7 unendlich werden),
- Ψ muss eindeutig sein (sonst wäre sie keine Funktion),
- Ψ und ihre erste Ableitung müssen stetig sein (sonst könnte man ihre zweite Ableitung nicht bilden, die ja in der SG benötigt wird).

Allerdings darf die Wellenfunktion *in einem Punkt* unendlich werden, und das kommt auch manchmal vor.

Wichtige Konsequenz: In der klassischen Physik wird die Bewegung eines Körpers durch Bahnkurven angegeben. Wenn man die Anfangsbedingungen kennt, kann man den Ort und die Geschwindigkeit des makroskopischen Objekts (z. B. ein Satellit im All) zu jedem Zeitpunkt angeben. Für quantenmechanische Objekte funktioniert das unterschiedlich: Man kann Aussagen über den Zustand eines mikroskopischen Teilchens machen, indem man Ψ mittels Lösung der Schrödinger-Gleichung aufklärt. Dann weiß man, wo sich das Teilchen mit welcher Wahrscheinlichkeit befindet, und auch wie der Impuls (oder die Geschwindigkeit) des Teilchens mit welcher Wahrscheinlichkeit ist.

Auch kann man vorhersagen, wie sich die Wahrscheinlichkeiten des Aufenthaltsorts und der Geschwindigkeit in der Zukunft entwickeln würden. Dazu muss man $\Psi(t)$ als Funktion der Zeit mittels Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung aufklären.

1.3 Anwendung der Schrödinger-Gleichung auf ausgewählte QM-Objekte

Im Allgemeinen muss die Schrödinger-Gleichung mit numerischen Methoden gelöst werden. Das ist Aufgabe der Quantenchemie, auch Theoretische Chemie genannt. Für einige einfache, dennoch nützliche Modellfälle können allerdings analytische Lösungen gefunden werden:

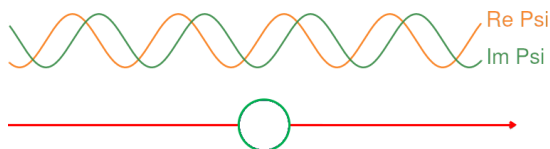
- **Freies Teilchen**, z. B. ein Gasmolekül oder ein Photon. Es kann sich völlig frei im Raum bewegen (abgesehen von Stößen mit anderen Teilchen und der Behälterwand). Seine potenzielle Energie ist überall gleich Null: $V(x) = 0$.

Nach Lösen der SG erhält man die Wellenfunktion als eine ebene (harmonische) Welle, s. auch Abb. 1.4:

$$\Psi(x) = A \cdot \exp[\pm ikx] = A \cdot (\cos[kx] \pm i \sin[kx]) \quad (1.8)$$

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ist der Wellenvektor, λ die Wellenlänge des Teilchens und $i = \sqrt{-1}$ ist die Imaginäreinheit.

Wichtig ist, dass die Energie $E = \hbar^2 k^2 / 2m = h^2 / 2m \lambda^2$ einen beliebigen positiven Wert annehmen kann. Sie ist tatsächlich nicht gequantelt (man sagt auch, sie ist kontinuierlich verteilt). Das liegt eben daran, dass das Teilchen auf keine Weise lokalisiert oder räumlich beschränkt ist, sondern sich im grenzenlosen Raum bewegen kann.



Ob das Teilchen als ein Teilchen oder eine Welle betrachtet werden soll, hängt von der Fragestellung ab. Sind wir an dem Druck interessiert, der durch Stöße mit der Wand zustande kommt, so eignet sich die Teilchendarstellung mit Impuls p . Wollen wir etwaige Beugung der Teilchen untersuchen, ist die Wellendarstellung mit Wellenvektor k besser.

Der Impuls p des Teilchens und der Wellenvektor k der ebenen Welle hängen direkt zusammen: $p = \hbar k$.

Freies Teilchen ist der einzige Fall, in dem Energie nicht gequantelt ist.

Abbildung 1.4: Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen im Raum – ebene Welle $\Psi(x) = A \cdot \exp[i k x]$.

- **Teilchen im Kastenpotenzial**, ist frei beweglich, darf sich allerdings lediglich in einem definierten Abschnitt ("Kasten" zwischen 0 und L , so dass immer $0 < x < L$) entlang der x -Achse aufhalten. Formal kann man dies erzwingen, wenn man die potenzielle Energie als Null innerhalb von diesem Kasten definiert, und unendlich außerhalb:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < x < L \\ +\infty & \text{für } x < 0 \text{ oder } x > L \end{cases} \quad (1.9)$$

Als Lösung bekommen wir wieder eine Sinus-Welle, aber etwas Wichtiges hat sich nun geändert: Da der zur Verfügung stehende Raum auf die (mikroskopische) Kastenlänge L beschränkt ist, muss die Wellenfunktion außerhalb von dem Kasten nun Null sein. Daher muss die Sinus-Welle an den Rändern des Kastens auch den Wert von Null erreichen, damit die Wellenfunktion stetig wird (was sie ja muss). Dadurch erhält das Teilchen diskrete Quantenzustände, die mit Hilfe der ganzzahligen Quantenzahl n abgezählt werden (s. Abb. 1.5):

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left[\frac{n\pi x}{L} \right]; E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}; n = 1, 2, 3 \dots \quad (1.10)$$

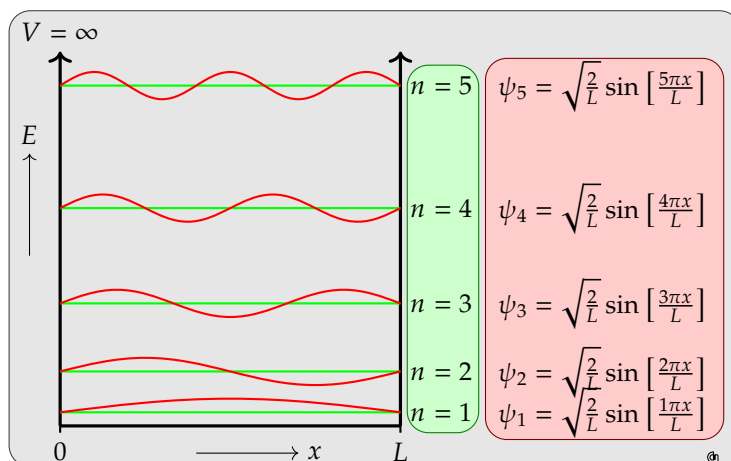
Dieses Modell erscheint eventuell unnatürlich, hat aber sehr relevante und nützliche Anwendungen, s. weiter. Ein bildliches Beispiel ist das System der π -Elektronen in einem organischen Molekül mit konjugierten Doppelbindungen.

Ihre Ableitung ist an den Rändern des Kastens allerdings nicht stetig. Der Grund ist die unendliche Diskontinuität der potenziellen Energie an der Stelle. Solcher Fall ist dann eine Ausnahme aus der oben vorgestellten Eigenschaften von Wellenfunktionen.

Abbildung 1.5: Energien und Wellenfunktionen der Zustände des Teilchens im Kasten.

Als eine mögliche grobe Anwendung können wir ein organisches Molekül mit konjugierten Doppelbindung betrachten, wobei L die tatsächliche Länge des konjugierten Systems darstellt.

Abbildung: Detlef Nattland.



Dass die Wellenfunktion für das Teilchen im Kasten nun eine bestimmte Form annehmen muss, spiegelt sich auch in seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wie in Abb. 1.6 illustriert, befindet sich das Teilchen im Zustand mit niedrigster Energie vorzugsweise in der Mitte von dem Kasten: Die Wahrscheinlichkeit das Teilchen in der mittleren Hälfte zu finden beträgt über 80%.

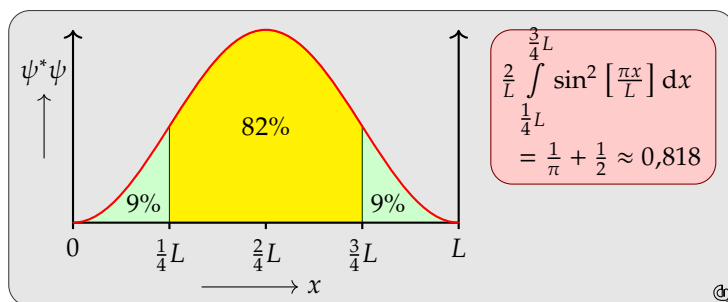


Abbildung 1.6: Teilchen im Kasten: Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Zustands $n = 1$.

Abbildung: Detlef Nattland.

Anwendung: das Kastenpotenzial kann näherungsweise zur Beschreibung von konjugierten π -Elektronensystemen, wie man sie in Farbstoffen findet, herangezogen werden. Hier stellt L die tatsächliche physische Länge des konjugierten Systems. Jeder Zustand Ψ stellt dann ein π -Orbital dar, und durch den Einsatz vom Pauli-Prinzip können wir das höchste besetzte und das tiefste unbesetzte Orbital bestimmen. Ihre Energiedifferenz entspricht dann grob der elektronischen Anregungsenergie, und dadurch auch der Energie der im UV-VIS Spektrum absorbierten Strahlung. (Siehe dazu auch den Praktikumsversuch A50.)

- **Schwingung (Vibration) des harmonischen Oszillators** ist das einfachste Modell, das die Molekülschwingungen von zweiatomigen Molekülen beschreiben kann. Die chemische Bindung wird mit einer Hooke'schen Feder genähert, bei der die Kraft direkt proportional zu der Auslenkung ist, $F(x) = -kx$. Entsprechend wird der Operator der potenziellen Energie in Form einer quadratischen Funktion angesetzt:

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2$$

$k > 0$: Kraftkonstante (Federkonstante) der Bindung, $x = r - r_0$: Auslenkung aus der Ruhelage r_0 .

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung führt zu den folgenden Energiewerten, mit der Quantenzahl $v = 0, 1, 2, \dots$ (μ ist die reduzierte Masse):

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (1.11)$$

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \sqrt{k/\mu} \quad (1.12)$$

Wir beobachten:

- Der Oszillator kann keine beliebige Energiemenge enthalten, sondern seine Energie ist gequantelt. Die Energie hängt (durch ω_0) von Eigenschaften des Moleküls ab, nämlich der Federkonstante der Bindung und der entsprechenden reduzierten Masse. Die Energiedifferenz zwischen jedem Paar benachbarter Schwingungszustände ist gleich, $E_{v+1} - E_v = h\nu_0 = \hbar\omega_0$.
- Die entsprechenden Wellenfunktionen

$$\Psi_v(x) = N_v \cdot H_v(x) \cdot \exp\left[-\frac{m\omega_0}{2\hbar}x^2\right] \quad (1.13)$$

erscheinen als Produkte von einem Hermiteischen Polynom $H_v(x)$ und der Gauss-Funktion der Auslenkung (N_v – Normierungskonstante, beinhaltet m, v, ω_0), s. Abb. 1.7.

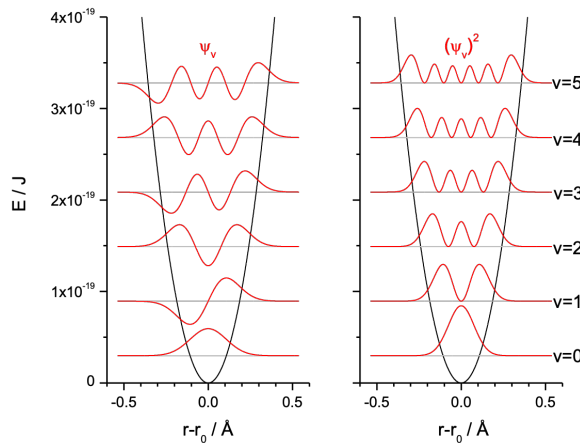


Abbildung 1.7: Quantenzustände des harmonischen Oszillators, rot: links Wellenfunktion, rechts Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Beachte: Wellenfunktion sowie Aufenthaltswahrscheinlichkeit sind dimensionslos, und die Skala in Joule bezieht sich lediglich auf die Energie der Zustände.

Im Grundzustand (Ψ_0) ist die höchste Wahrscheinlichkeitsdichte in der Mitte ($x = 0$). Das ist anders als bei dem klassischen harmonischen Oszillator, wo die höchste Wahrscheinlichkeit in den Wendepunkten ist (s. auch weiter unten).

So wie bei dem Teilchen im Kasten, besitzen auch hier Zustände mit höheren Energien eine größere Anzahl an Knotenpunkten (x für welche $\Psi(x) = 0$).

Abbildung: Detlef Nattland.

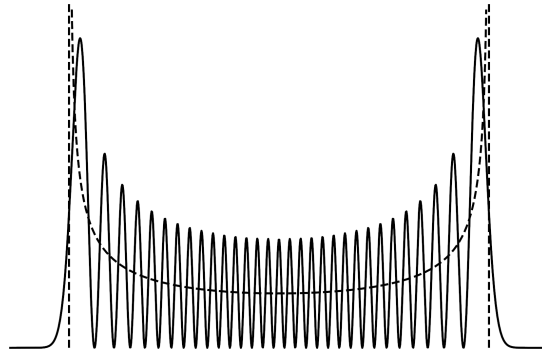
- Im Quantenzustand $v = 0$ besitzt der quantenmechanische harmonische Oszillator eine Energiemenge, die größer als Null ist – die sog. Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}h\nu_0$. Diese Beobachtung kann man in Verbindung mit der Heisenbergschen Unschärferelation bringen: Im klassischen harmonischen Oszillator ist die niedrigste mögliche Energie von Null dann erreicht, wenn das Teilchen am Ort $x = 0$ zu Ruhe kommt, also $p = 0$. Dann allerdings haben x und p beide exakte Werte. Ein solcher Zustand ist in der Quantenmechanik wegen der Unschärferelation zwischen Ort und Impuls nicht möglich.

Anregen können wir den quantenmechanischen harmonischen Oszillator, indem wir ihn z. B. aus dem Grundzustand ($v = 0$) in den nächsten höheren ($v = 1$) bringen. So eine Anregung kann mit spektroskopischen Methoden beobachtet oder gemessen werden. Die quantenmechanischen Grundlagen werden dann benötigt, um

(1) zu verstehen warum im Spektrum eine oder mehrere Linien überhaupt erscheinen, und (2) die Form des Spektrums zu verstehen und interpretieren.

Außerdem lässt sich am Beispiel des harmonischen Oszillators zeigen, wie Quantenzustände mit hoher Energie sich nach und nach dem klassischen (nicht-QM) Verhalten nähern. In Abb. 1.8 sind die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen verglichen – die vom Quantenzustand mit $v = 30$ und die des klassischen harmonischen Oszillators. Wenn wir die Schwankungen der quantenmechanischen Wahrscheinlichkeitsfunktion gedanklich "ausgleichen", erscheinen die beiden Funktionen recht ähnlich.

Abbildung 1.8: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des harmonischen Oszillators. Durchgezogene Linie – quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsdichte des 30. angeregten Zustandes; gestrichelte Linie – klassische Wahrscheinlichkeitsdichte; gestrichelte vertikale Linien – klassische Wendepunkte des Systems.
By AkanoToE – This plot was created with Matplotlib, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=97418677>



- **Starrer Rotator** ist ein quantenmechanisches Modell, welches eine nützliche Näherung der Rotation von zweiatomigen oder auch größeren Molekülen darstellt. Ohne Verlust der Allgemeinheit können wir den Fall eines zweiatomigen Moleküls mit konstantem Bindungsabstand wie in Abb. 1.9 darstellen. Bei konstanten Massen und konstantem Abstand wird das Molekül um seinen Schwerpunkt rotieren, und das entsprechende Trägheitsmoment (siehe weiter unten) wird konstant bleiben.

Der Hamiltonian in der entsprechenden Schrödinger-Gleichung enthält – wie immer – die kinetische Energie, die potenzielle Energie ist allerdings Null (ähnlich wie bei dem freien Teilchen oben). Da hier allerdings Rotationsbewegungen (und nicht Translationen) betrachtet werden, führt die Lösung der SR zu Zuständen mit diskreten Energien und konkreten entsprechenden Wellenfunktionen. Die Zustände des starren Rotators werden durch zwei Quantenzahlen beschrieben:

- $J = 0, 1, 2, 3 \dots$ beschreibt die Quantelung der Energie und des Drehimpulses. Für die Energiewerte erhält man:

$$E(J) = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} = J(J+1) h c_0 \tilde{B}; \quad \tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c_0 I} \quad (1.14)$$

\tilde{B} : Rotationskonstante,

I : Trägheitsmoment des Moleküls, $I = \mu r^2$,

r : Bindungslänge des zweiatomigen Moleküls,

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$: reduzierte Masse,

m_1 und m_2 : Massen der Atome im zweiatomigen Molekül.

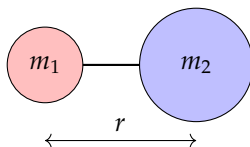


Abbildung 1.9: Zweiatomiges Molekül als starrer Rotator genähert.
Abbildung: Detlef Nattland.

- $m_J = -J, -J + 1, \dots, 0, \dots, J - 1, J$: beschreibt die Quantelung der Orientation der Rotationsachse im Raum. Jedem Energieniveau E_J entsprechen deshalb insgesamt $g_J = 2J + 1$ Quantenzustände; dies nennt sich auch eine g_J -fache *Entartung*, s. Abb. 1.10.

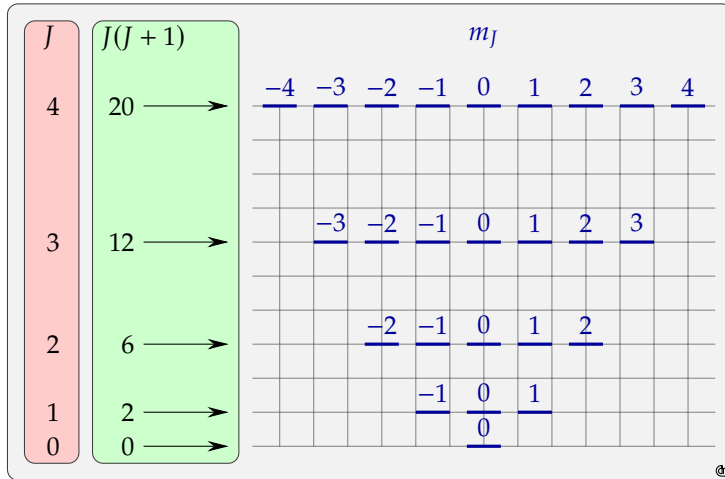


Abbildung 1.10: Energien und Entartung der Zustände des starren Rotators. Abbildung: Detlef Nattland.

Die Wellenfunktionen nehmen die Form der sog. Kugelflächenfunktionen ein (engl. *spherical harmonics*), und werden in dieser Vorlesung nicht näher behandelt. Das Problem des quantenmechanischen starren Rotators wird allerdings detaillierter im Kontext der reinen Rotationsspektren diskutiert.

- In einem **Wasserstoffatom** bewegt sich das negativ geladene Elektron im elektrischen Feld des positiv geladenen Protons. Die potenzielle Energie ist durch das Coulomb-Gesetz gegeben:

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.15)$$

mit der Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, der Dielektrizitätskonstante des Vakuums $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$, und dem Abstand r zwischen Elektron und Proton (Radius, da dreidimensionales, kugelsymmetrisches Problem).

Als Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung erhält man erlaubte Energiewerte mit der Quantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$ (mit der Masse des Elektronen, $m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$):

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (1.16)$$

Die Wellenfunktionen sind die bekannten Atomorbitale, beispielsweise die 1s Funktion (mit dem Bohrschen Radius $a_0 = 52,9 \text{ pm}$):

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{r}{a_0} \right] \quad (1.17)$$

In einem Wasserstoffatom (aber nicht in schwereren Atomen) sind die Atomorbitale mit höheren Quantenzahlen n entartet: z.B. für den Energiewert E_2 finden sich vier Atomorbitale – 2s, 2p_x, 2p_y und 2p_z. Näher werden wir hier auf die Atomorbitale nicht eingehen.

- **Quantenmechanik am Beispiel des 1D Rotors:**

Hier ist ein Vergleich mit dem quantenmechanischen harmonischen Oszillator interessant: In dem Ausdruck für Energie tritt die Quantenzahl quadriert im Nenner, und nicht linear im Zähler auf. Dies kann man auf die unterschiedliche Form der Potentialenergiefunktion zurückführen: Coulomb-Gesetz anstatt harmonischer Feder.

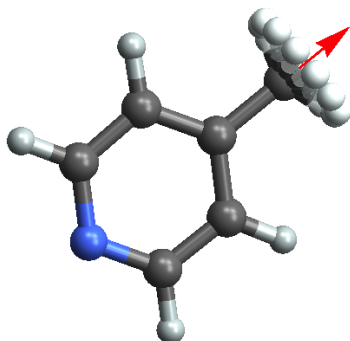


Abbildung 1.11: γ -picoline oder 4-methyl-Pyridin. Die Methylgruppe rotiert nahezu frei, auch im festen Zustand bei kryogenen Temperaturen.

Ein Charakteristikum von Methylgruppen ist, dass sie auch bei tiefen Temperaturen noch beweglich sind. In extremen Fällen kann sich eine Methylgruppe auch bei Temperaturen sehr nahe am absoluten Nullpunkt (z.B. 1 Kelvin) noch frei drehen. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist 4-Methyl-Pyridin.

Um zu wissen, was wir für eine Rotationsstruktur haben, wenden wir das Kochrezept Quantenmechanik an. Um zum Ergebnis zu kommen brauchen wir mehrere Schritte.

1. **Schritt 1** Aufschreiben der *Energie*. Als erstes schreiben wir einen *klassischen* Ausdruck für die Energie auf. Für unsere rotierende Methylgruppe ist die Energie gegeben durch

$$E = \frac{L^2}{2I} + V(\phi).$$

Der erste Term ist die kinetische Energie der Rotation. Der zweite Term ist das Potential. Wenn wir sagen, dass sich die Gruppe komplett frei drehen darf, ist dieser Null.

Die Energie könnte auch noch Beiträge aus der kinetischen Energie der Translation ($\frac{1}{2}mv^2$) aufweisen, diese werden hier jedoch ignoriert.

2. **Schritt 2** Umwandlung der Energie in den *Hamilton-Operator*. Im nächsten Schritt wenden wir das quantenmechanische Korrespondenzprinzip an. Wir schreiben Geschwindigkeiten als Impulse, und ersetzen die Impulse entsprechend $p_x \rightarrow -i\hbar\partial/\partial x$. Für ein dreidimensionalen Impuls können wir auch schreiben $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, wobei in kartesischen Koordinaten gilt $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$. Wenn wir dann den Drehimpuls durch einen Operator ersetzen wollen, können wir den üblichen Ausdruck für $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar\vec{r} \times \nabla$ verwenden. Oft verwenden wir Kugelkoordinaten.

Für unseren dimensional Rotor gibt es nur eine Drehachse, die z-Achse. Dann ersetzen wir L_z durch $\hat{L}_z = -i\hbar\partial/\partial\phi$, und unser Hamilton-Operator ist

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I} + V(\phi) = \frac{i^2\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + V(\phi).$$

Der Winkel ϕ ist hier einfach der Drehwinkel der Methylgruppe.

3. **Schritt 3** Lösen der *Schrödinger-Gleichung*. Jetzt suchen wir Funktionen Ψ , sodass die Anwendung des Hamilton-Operators wieder die Funktion Ψ selbst ergibt, skaliert mit einem Faktor E . Das ist die stationäre Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

Im allgemeinen gibt es beliebig viele solcher Funktionen, und wir sortieren sie dann nach aufsteigender Energie, z.B. im Grundzustand haben wir die Funktion Ψ_0 mit der Energie E_0 . Wir müssen im allgemeinen noch *Randbedingungen* beachten. In unserem Fall müssen die Lösungen eine Periode von 2π haben, denn wenn wir den Rotor einmal um 2π drehen brauchen wir wieder den selben Zustand. Wir können das

explizit schreiben als $\Psi_m(\phi) = \Psi_m(\phi + n 2\pi)$, wobei n eine ganze Zahl ist.

In unserem Beispiel sind die Lösungen Funktionen der Form $\Psi_m = c e^{im\phi}$, mit $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Manchmal schreiben wir diese Funktionen auch kurz als $|m\rangle$.

Die Eigenwerte können wir dann schon gleich ausrechnen.

Diese sind nämlich

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} c e^{im\phi} = \frac{m^2 \hbar^2}{2I} c e^{im\phi}. \quad (1.18)$$

Damit haben wir schon die Energiestruktur unseres Methyl-Rotors. Wir sehen, dass für diesen Rotor der Grundzustand einfach-entartet ist, während alle anderen Zustände 2-fach entartet ist, d.h. es gibt zwei Quantenzahlen mit den gleichen Energie-Werten, z.B. $+1$ und -1 .

4. **Schritt 4 Normierung der Lösungen.** Wenn wir damit noch z.B. Messergebnisse ausrechnen wollen, müssen wir noch den Normierungsfaktor c bestimmen. Es muss nämlich gelten

$$\int_0^{2\pi} \Psi_0^* \Psi_0 d\phi = \int_0^{2\pi} c^2 d\phi = 1. \quad (1.19)$$

Diese Gleichung ist mit $c = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ erfüllt, auch für $m \neq 0$.

5. **Schritt 5 Auffinden von Übergängen.** Die so gefunden Zustände sind stationär. Um einen Übergang zu bewirken brauchen wir eine weitere Wechselwirkung mit einem weiteren Hamiltonian. Die Übergangswahrscheinlichkeit kann dann mit Fermi's goldener Regel ausgerechnet werden. Das Ergebnis hängt von der Störung selbst ab (z.B. lassen sich mit Neutronen Übergänge sichtbar machen, die nicht Infrarot-aktiv sind). Qualitativ lässt sich das Ergebnis als Auswahlregel formulieren.

Die erlaubten Übergänge geben dann gerade das Spektrum.

Für den Fall, dass $V \neq 0$ ist, erhält man andere Lösungen für die Schrödinger-Gleichung. Man kann diese bestimmen, indem man die Matrixdarstellung des Hamiltonian in der Basis der freien Wellenfunktionen berechnet. Diese Matrix kann dann mit dem Computer diagonalisiert werden.

More is different

Prinzipiell können wir auch den Hamilton-Operator für unser Gehirn aufschreiben. Leider können wir den Ausdruck niemals lösen, und wenn wir es könnten, würden wir die Anfangsbedingungen nicht erfassen können.

Während wir also Phänomene in der Natur auf elementare Gesetzmäßigkeiten *reduzieren* können, können wir umgekehrt aus diesen nicht das Verhalten von komplexen Systemen *konstruieren*.

So werden ausgehend von den physikalischen Gesetzmäßigkeiten über die Chemie zur Biologie usw. immer wieder neue Beschreibungsebenen oder Sprachen benötigt. Wer mehr darüber erfahren möchte, kann bei P. W. Anderson [1] nachlesen.

[1]: Anderson (1972), „More Is Different“

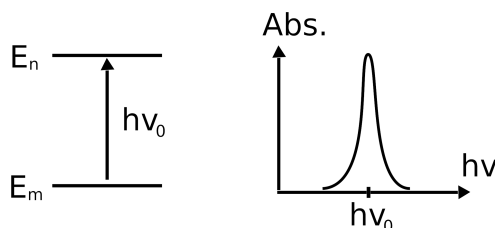
1.4 Verteilungsfunktionen

In einem typischen spektroskopischen Experiment wird ein Teilchen (Molekül) aus dem Zustand m in den Zustand n angeregt, wobei die benötigte Energie

$$h\nu_0 = E_n - E_m \quad (1.20)$$

von der Absorption eines Photons mit passender Frequenz ν_0 stammt. In dem Experiment wird beobachtet, "wie viele" Photonen bestimmter Frequenzen in die Probe hereinfallen sowie dann ausgehen, daraus ergibt sich das (Absorptions)spektrum, s. Abb. 1.12.

Abbildung 1.12: Allgemeine Idee der Absorptionsspektroskopie. Die Absorptionsbande, die den absorbierten Anteil der Strahlung gegebener Frequenz ν quantifiziert, ist um die Frequenz ν_0 zentriert, die der Energiedifferenz der beiden involvierten Zustände entspricht.



- Die Lage ν_0 der Bande ist charakteristisch für das Teilchen (Atom / Molekül) in der Probe, und die Art der involvierten Zustände m und n – qualitative Aussage;
- Die Höhe der Bande oder, besser, die Fläche unter der Bande (Bandenintegral) gibt eine Aussage über die Menge / Konzentration des Stoffes in der Probe.

Für die quantitative Analytik mit Hilfe der Spektroskopie muss bekannt sein, wie viele Teilchen (oder welcher Anteil der Stoffmenge / Konzentration) sich im thermischen Gleichgewicht in dem ursprünglichen Quantenzustand m befinden. (Allgemeiner steht die Frage, wie viele Teilchen sich in einem bestimmten Quantenzustand, oder in einem Quantenzustand mit einer bestimmten Energie befinden.) Diese sind dann verfügbar für die Absorption der Strahlung, und die Signalintensität ist proportional zur Zahl (oder zum Anteil) der Teilchen in dem Ausgangszustand.

Im Allgemeinfall existieren mehrere Zustände mit derselben Energie E_m , und ihre Anzahl g_m wird Entartungsfaktor genannt. Dann folgt die Besetzungszahl N_m (als Verhältnis zur Gesamtzahl der Moleküle N) des Energieniveaus E_m im thermischen Gleichgewicht aus der Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{N_m}{\sum_i N_i} = \frac{g_m \exp\left[-\frac{E_m}{k_B T}\right]}{\sum_i g_i \exp\left[-\frac{E_i}{k_B T}\right]} \quad (1.21)$$

wobei $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ die Boltzmann-Konstante ist. Die Summe im Nenner ist die sog. *Zustandssumme* oder engl. *partition function*, was daran deutet, dass sie eine Funktion von der Temperatur ist; bei einer konstanten Temperatur ist sie allerdings selbst eine Konstante. Sie spielt eine zentrale Rolle in der statistischen Thermodynamik, wird in dieser Vorlesung allerdings nicht weiter behandelt.

Wenn die Energiedifferenzen zwischen den unterschiedlichen Quantenzuständen in etwa so groß sind wie die thermale Energie $k_B T$ oder größer, wird durch Wirkung der Exponentialfunktion die Besetzung aller angeregten Zustände vernachlässigbar, und fast alle Moleküle befinden sich im Grundzustand (Zustand mit der niedrigsten Energie). Dies ist der Fall für Schwingungs- und elektronische Zustände, allerdings nicht für Rotations- und Kernspinzustände, was Konsequenzen für die entsprechenden Spektroskopiemethoden mit sich bringt, s. weiter unten.

- In einem Grenzfall von unendlich hoher Temperatur sind alle Zustände gleich besetzt (oder gleich wahrscheinlich), und die Besetzung der Energieniveaus wird lediglich durch die Entartungsfaktoren gegeben.
- Die Funktionsweise von Lasern erfordert, dass ein Zustand mit höherer Energie größere Besetzung hat, als ein anderer Zustand mit niedrigerer Energie. Das wäre gemäß der Boltzmannschen Verteilung nicht möglich, und diese sog. Besetzungsinversion ist lediglich durch einen stationären Vorgang mit Beteiligung anderer Moleküle mit zusätzlichen Quantenzuständen zu erreichen.
- **Wichtige Ausnahme:** die Boltzmannsche Verteilungsfunktion gilt nicht für Elektronen, da es Fermionen sind und für sie die Fermi-Dirac-Statistik angewendet werden muss. Damit kann jeder Elektronenzustand mit maximal zwei Elektronen (dann mit einem unterschiedlichen Spin) besetzt werden.

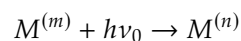
1.5 Absorption und Emission von Strahlung

Zu diesem Zeitpunkt sind alle benötigten Informationen über das System (Atom, Molekül, ...) schon vorhanden: Die verfügbaren Zustände, ihre Energien und Anzahl von Teilchen in jedem Zustand (dies ist wichtig, denn dann wissen wir, wie viele Teilchen angeregt werden können).

Nun steht die Frage: Was für Wechsel zwischen den einzelnen Zuständen, welche Phänomene können nun vorkommen? Diese drei Prozesse sind in Abb. 1.13 illustriert. Sie werden phänomenologisch mittels sog. Einstein-Koeffizienten beschrieben.

► Induzierte Absorption:

Man betrachte die Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ durch ein Teilchen M , das sich im Grundzustand m befindet, in Analogie zu einer chemischen Reaktion. Das Teilchen befindet sich nach der Absorption in dem angeregten Zustand n :

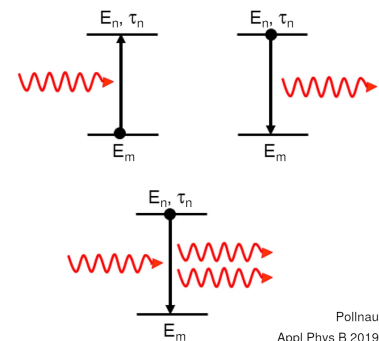


Die Bildungsrate des angeregten Zustands $M^{(n)}$ kann – wie in der Reaktionskinetik üblich – mit Hilfe eines Geschwindigkeitsgesetzes formuliert werden. Hierbei wird die "Menge" der Strahlung durch die Strahlungsdichte beschrieben, und damit nimmt die Bildungsrate die Form der Kinetik zweiter Ordnung ein:

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m \cdot B_{mn} \cdot \rho(\nu_0) \quad (1.22)$$

N_m : Zahl der Teilchen im Grundzustand (gegeben durch die Boltzmann-Verteilung, s. Kap. 1.4); B_{mn} : Einstein-Koeffizient für die induzierte Absorption (atom- bzw. molekülspezifisch); $\rho(\nu_0)$: Strahlungsdichte (Maß für die Intensität der Strahlung bei Frequenz ν_0 , Einheit $\text{J m}^{-3} \text{Hz}^{-1} = \text{J s m}^{-3}$, damit ergibt sich für B_{mn} die Einheit $\text{m}^3 \text{J}^{-1} \text{s}^{-2}$).

Dieser Prozess der induzierten Absorption ist für alle Absorptionsmethoden relevant. Dabei wird immer die Abschwächung von Licht nach Durchgang durch eine Probe ausgenutzt.



Pollnau
Appl Phys B 2019

Abbildung 1.13: Induzierte Absorption (links), spontane Emission (rechts), und induzierte (stimulierte) Emission (unten). Angepasst aus DOI 10.1007/s00340-019-7133-z.

Die Strahlungsdichte beschreibt, einfach gesagt, den Unterschied zwischen schwacher Lampe, heller Lampe und einem Laser. Anstelle der Strahlungsdichte kann man auch die Energiedichte benutzen: $d\varepsilon = \rho(\nu) d\nu$ bei Frequenz ν (Einheit $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$).

► **Spontane Emission:**

Nach der Anregung in einen Zustand mit höherer Energie ist das thermische Gleichgewicht gestört, und kann durch Übergang zurück in den Zustand mit niedrigerer Energie wiederhergestellt werden.

Das angeregte Teilchen gibt spontan einen Photon ab, und es ist bei diesem Prozess kein äußeres Strahlungsfeld erforderlich:

$$M^{(n)} \rightarrow M^{(m)} + h\nu_0$$

Die Verlustrate des angeregten Zustands ist aus der Kinetik erster Ordnung gegeben:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n \cdot A_{nm} \quad (1.23)$$

A_{nm} : Einstein-Koeffizient der spontanen Emission (Einheit s^{-1}).

Dieser Vorgang geht umso schneller, je größer die Energiedifferenz zwischen den Zuständen n und m ist: von den Größenordnungen von 1 s bei den sehr kleinen Energiedifferenzen bei NMR-Anregungen, bis zu 10^{-12} s im sichtbaren und ultravioletten Bereich.

Die spontane Emission wird in der Fluoreszenz-, der Phosphoreszenz- und in der Raman-Spektroskopie ausgenutzt (siehe weiter in der Vorlesung).

► **Induzierte (stimulierte) Emission:**

Ein Photon "regt" ein bereits angeregtes Teilchen zur Emission an. Es entstehen dabei zwei Photonen:

$$M^{(n)} + h\nu_0 \rightarrow M^{(m)} + 2h\nu_0$$

Die Verlustrate des angeregten Zustands aus der Kinetik zweiter Ordnung:

$$\frac{dN_n}{dt} = -N_n \cdot B_{nm} \cdot \rho(\nu_0) \quad (1.24)$$

(B_{nm} : Einstein-Koeffizient der induzierten Emission)

Dieser Prozess ist für die Funktionsweise von Lasern von entscheidender Bedeutung. Er gewährleistet den hohen Grad von Kontrolle über die produzierte Strahlung, was z.B. ihre Richtung, Frequenz, Polarisierung und Phase (Kohärenz) angeht.

► **Zusammenhang zwischen den Einstein-Koeffizienten:**

Es bildet sich thermisches Gleichgewicht, also die Zahl der Teilchen im angeregten Zustand ändert sich nicht mehr. Berücksichtigen wir alle Beiträge zur Veränderung der Zahl N_n :

$$\frac{dN_n}{dt} = N_m \cdot B_{mn} \cdot \rho(\nu_0) - N_n \cdot A_{nm} - N_n \cdot B_{nm} \cdot \rho(\nu_0) = 0$$

Daraus ergibt sich für die Strahlungsdichte:

$$\rho(\nu_0) = \frac{N_n A_{nm}}{N_m B_{mn} - N_n B_{nm}} = \frac{\frac{A_{nm}}{B_{mn}}}{\frac{N_m}{N_n} - \frac{B_{nm}}{B_{mn}}}$$

Setzen wir 2 Erkenntnisse ein, die im thermischen Gleichgewicht gelten:

- Verhältnis der Besetzungen der Zustände aus den Boltzmann-Verteilungen:

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{\exp[-E_m/k_B T]/Q}{\exp[-E_n/k_B T]/Q} = \exp\left[\frac{E_n - E_m}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{h\nu_0}{k_B T}\right]$$

- QM-Strahlungsdichte des schwarzen Strahlers, also seine Frequenzverteilung als Funktion der Temperature (Planck):

$$\rho(\nu_0) = \frac{\frac{8\pi h \nu_0^3}{c_0^3}}{\exp\left[\frac{h\nu_0}{k_B T}\right] - 1}$$

Aus dem direkten Vergleich der eingefärbten Terme ergeben sich die beiden wichtigen Relationen:

$$B_{nm} = B_{mn} \quad \text{und} \quad A_{nm} = \frac{8\pi h \nu_0^3}{c_0^3} B_{mn} \quad (1.25)$$

Aus dem Verhältnis zwischen A_{nm} und B_{mn} kann man außerdem schließen, dass die spontane Emission (im Vergleich zu der induzierten Emission) bei höheren Frequenzen ν_0 effizienter abläuft. Anwendungen, bei denen die spontane Emission unterdrückt werden soll (wie etwa in Lasern), lassen sich also einfacher bei niedrigeren Frequenzen umsetzen.

Diese Gleichung kann man dann auch so schreiben, und wie folgt interpretieren:

$$\rho(\nu_0) = \frac{\frac{8\pi h \nu_0^3}{c_0^3}}{\frac{N_m}{N_n} - 1}$$

Wenn man also eine extreme hohe Strahlungsdichte benötigt, muss der Nenner auf der rechten Seite sehr klein werden. Das geschieht indem das Verhältnis der Besetzungen, N_m/N_n , zu 1 geht. Unter diesen Bedingungen wird also Gleichverteilung der beiden Zustände erreicht. Deshalb ist ein zwei-Zustand-System nicht geeignet um einen Laser zu bauen, bei welchem ja der höher liegende Zustand stärker als der Grundzustand besetzt sein muss (Besetzungsinversion).

Quantenmechanische Grundlage

Es ist von Interesse zu wissen, wie die experimentell gemessene Absorption von Strahlung mit den Eigenschaften der Moleküle in der Probe zusammenhängt, so wie sie quantenmechanisch beschrieben werden können. Wir werden sehen, dass dieser Zusammenhang über die Einstein-Koeffizienten führt: Auf der einen Seite werden wir später eine direkte Relation zu dem experimentell messbaren Absorptionskoeffizienten finden, der im Lambert–Beerschen Gesetz auftritt.

Auf der anderen Seite entstehen die Einstein-Koeffizienten aus einer quantenmechanischen Größe – der Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand m in den Zustand n . Aus der zeitabhängigen SG folgt nach Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie, dass die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zum sog. *Übergangsdipolmoment* $\vec{\mu}$ ist:

$$\vec{\mu}_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^* \hat{\vec{\mu}} \Psi_m d\tau \quad (\text{Einheit C} \cdot \text{m oder D}) \quad (1.26)$$

Hier sind Ψ_n und Ψ_m die Wellenfunktionen des angeregten Zustands und des Grundzustands, und $\hat{\vec{\mu}}$ ist der Dipoloperator, welcher für das jeweilige spektroskopische Problem entsprechend formuliert werden muss. Es spielen also nicht nur Energien der Zustände eine Rolle, sondern auch deren Natur, gegeben durch die Wellenfunktionen.

Zwei wichtige Beobachtungen:

- Zusammenhang zwischen den Einstein-Koeffizienten und dem Übergangsdipolmoment:

$$B_{nm} = B_{mn} = \frac{|\vec{\mu}_{mn}|^2}{6\epsilon_0\hbar^2} \quad (1.27)$$

- (mit der Dielektrizitätskonstante des Vakuums $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$)

Man kann einfach sagen: wenn $\mu_{mn} = 0$, dann ist der Übergang "verboten" (läuft nicht ab); wenn $\mu_{mn} \neq 0$, ist der Übergang "erlaubt" (findet statt). Eine solche Interpretation des Übergangsdipolmoments führt zu den sogenannten *Auswahlregeln* (siehe unten).

In dem Folgenden stellen wir eine praxisorientierte quantitative Beschreibung der Strahlungsabsorption her. Die Absorptionsspektroskopie lässt sich zur qualitativen und quantitativen Analytik von festen, flüssigen und gasförmigen Proben einsetzen. Damit deckt sie die wesentlichen Anforderungen ab, welche die Technikwissenschaften an sie stellen. Darüber hinaus bietet die Absorptionsspektroskopie Einblicke in Eigenschaften vom Molekülen wie z. B. Kraftkonstanten von Bindungen, Bindungslängen, Molekülgeometrien, Dissoziationsenergien etc. Diese Eigenschaften sind vor allem in der Grundlagenforschung von großem Interesse.

2.1	Lambert–Beersches Gesetz	19
2.2	Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade	21
2.3	Rotationsübergänge	23
2.4	Schwingungsspektren	28
2.5	Anharmonische Effekte	33
2.6	Experimentelle Infrarotspektroskopie	33
2.7	Elektronische Übergänge	35

2.1 Lambert–Beersches Gesetz

Zunächst zur quantitativen Analytik: ein typisches Absorptionsexperiment ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Licht einer bestimmten Frequenz (ν) oder Wellenlänge (λ) wird mit einer geeigneten Lampe und einem Monochromator bereitgestellt. Das Licht fällt auf die Probe (Konzentration der absorbierenden Spezies c) in der Küvette (von Länge d). Ein Teil davon wird absorbiert und Licht geringerer Intensität verlässt die Probe wieder. Diese Lichtabschwächung von I_0 nach I wird gemessen.

Die Intensität der Strahlung (des Lichtes) kann verstanden werden als die Zahl der Photonen, die pro Zeiteinheit durch ein Einheitsflächenelement durchgehen, also z. B. Zahl der Photonen pro Sekunde und Quadratzentimeter (der Küvettenwand). Sie ist also eine relativ komplizierte Größe, nicht einfach zu messen, weshalb in Spektroskopie mit relativen Größen gearbeitet werden muss.

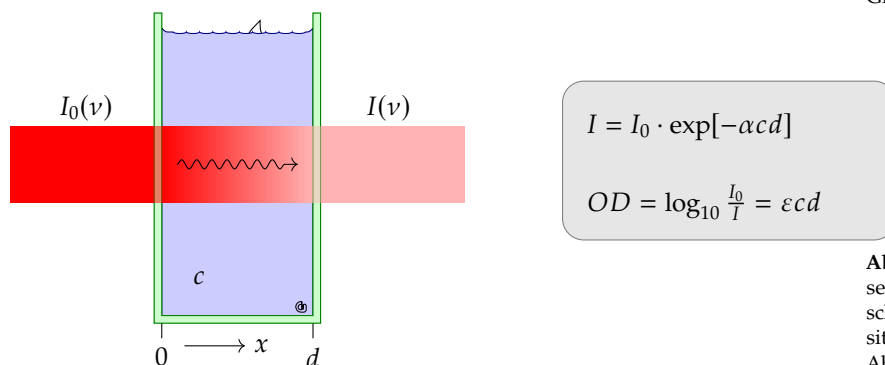


Abbildung 2.1: Lambert–Beersches Gesetz: beim Durchstrahlen einer Küvette schwächt sich die einfallende Lichtintensität $I_0(\nu)$ auf den Wert $I(\nu)$ ab. Abbildung: Detlef Nattland.

In der differentiellen Form ist dI der Intensitätsverlust beim Durchgang der Strahlung durch ein absorbierendes Medium entlang der Wegstrecke dx . Diese Intensitätsabschwächung ist proportional zur Intensität am Ort x selbst und – besonders wichtig – zur Konzentration c der absorbierenden Spezies:

$$dI = -I(\nu) \cdot \alpha(\nu) \cdot c \cdot dx \quad (2.1)$$

Integriert man die Differentialgleichung in den Grenzen von I_0 bis I und von $x = 0$ bis $x = d$, dann erhält man das Lambert–Beersche Gesetz:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot \exp[-\alpha(\nu) \cdot c \cdot d] \quad (2.2)$$

$I(\nu)$: Strahlungsintensität bei der Frequenz ν nach der Probe; $I_0(\nu)$: Strahlungsintensität vor der Probe; $\alpha(\nu)$: stoffspezifischer Absorptions-

koeffizient (abhängig von Frequenz / Wellenlänge); c : Konzentration der absorbierenden Spezies; d : durchstrahlte Weglänge (Länge der Probe).

Da die absolute Intensität in der Praxis schwer zu messen ist, definiert man relative Größen wie z. B. das Transmissionsvermögen $T(\nu)$:

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (2.3)$$

Als sehr zweckmäßig hat sich die Definition der Absorbanz $A_{10}(\nu)$ erwiesen, auch optische Dichte $OD(\nu)$ genannt:

$$A_{10}(\nu) = OD(\nu) = \log_{10} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \quad (2.4)$$

Die möglichen Werte der eben eingeführten Größen I , T , sowie OD oder A_{10} sind in Tab. 2.1 illustriert.

Tabelle 2.1: Absorptionsspektroskopie – Strahlungsintensität I und verwandte messbare Größen.

Probe	$T \equiv I/I_0$	I_0/I	$OD \equiv A_{10}$
durchlässig	$1 \equiv 100\%$	1	0
weniger durchlässig	$0.1 \equiv 10\%$	10	1
fast undurchlässig	$0.01 \equiv 1\%$	100	2
undurchlässig	$0 \equiv 0\%$	∞	∞

Statt des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu)$ führt man den molaren dekadischen Absorptionskoeffizient ein, $\varepsilon(\nu) = \frac{\alpha(\nu)}{\ln 10}$. Das Lambert–Beersche Gesetz bekommt damit folgende Form:

$$A_{10}(\nu) = OD(\nu) = \varepsilon(\nu) \cdot c \cdot d \quad (2.5)$$

Es gibt folgenden Zusammenhang mit den Einstein-Koeffizienten (in Kap. 1.5 eingeführt):

$$\int_{\text{Bande}} \varepsilon(\nu) d\nu = \frac{N_A \cdot h \cdot \nu_0}{c_0 \cdot \ln 10} \cdot B_{mn} \quad (2.6)$$

N_A : Avogadro-Konstante; c_0 : Lichtgeschwindigkeit.

Das Lambert–Beersche Gesetz kann direkt zur quantitativen Analyse eingesetzt werden, wenn der absorbierende Stoff bekannt ist. In der Praxis reicht es häufig aus, den Zusammenhang zwischen Absorbanz und Konzentration durch Vergleichsmessungen zu kalibrieren.

Als Beispiel zeigt Abb. 2.2 das IR Absorptionsspektrum von Cyclohexan. Es wurde mit einem handelsüblichen Fourier-Transformation-Infrarot (FTIR) Spektrometer aufgezeichnet, wie es auch im Praktikum verwendet wird.

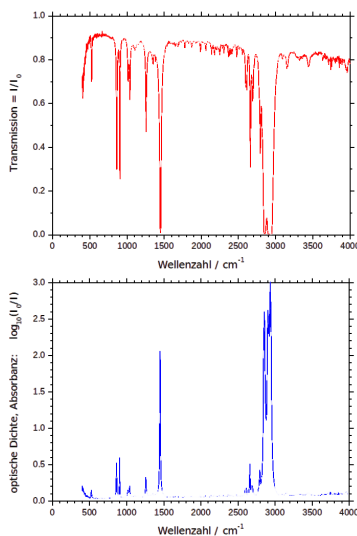


Abbildung 2.2: IR-Spektrum von Cyclohexan.
Abbildung: Detlef Nattland.

- ▶ Im Infraroten Bereich absorbieren typischerweise Übergänge zwischen den unterschiedlichen Schwingungszuständen des Moleküls.
- ▶ Im Infraroten wird üblicherweise nicht die Frequenz auf der Abszisse aufgetragen, sondern die Wellenzahl in cm^{-1} .
- ▶ Die Bandenhöhen (eher, Bandenintegrale) im Absorptionsspektrum sind proportional zur Konzentration an Cyclohexan.

- Die komplexe Struktur der IR Spektren vor allem unterhalb von 1500 cm^{-1} ist einzigartig für jede Verbindung. Dieser Bereich ist gleichsam deren Fingerabdruck. Er dient als Beweis für das Vorhandensein einer Verbindung in einer Probe.

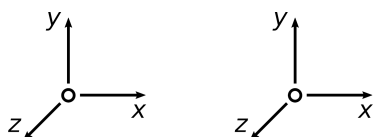
2.2 Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade

Gehen wir nun etwas genauer auf Moleküle aus der spektroskopischen Perspektive ein. Es stellen sich folgende Fragen:

- Was alles kann man in Molekülen anregen?
- Welche und wieviele Bewegungsformen hat ein Molekül?
- Welche von ihnen sind in Spektren sichtbar?

Als Erstes ist von Interesse, die Bewegungsformen des Moleküles als *Translationen*, *Rotationen* und *Schwingungen* zu klassifizieren, und die entsprechenden *Freiheitsgrade* abzuzählen. Hierbei werden Bewegungen von "gesamten Atomen" berücksichtigt: das Kern stellt zusammen mit den dazugehörigen Elektronen ein Teilchen ohne innere Struktur dar.

Beginnen wir mit dem einfachsten Fall von isolierten Atomen. Jedes Atom kann sich prinzipiell in drei Raumrichtungen bewegen. Diese Bewegungen können nicht durch eine lineare Transformation ineinander überführt werden, und stellen daher drei Freiheitsgrade, s. Abb. 2.3. Jede andere Bewegung des Atoms (als Bewegung direkt entlang x , y oder z) kann als lineare Kombination dieser drei Translationen ausgedrückt werden. Wenn das ganze System nun N Atome hat, trägt jedes Atom drei Freiheitsgrade bei, und es gibt insgesamt $3N$ Freiheitsgrade.



Elektronische Anregungen werden zu einem späteren Zeitpunkt behandelt.

Beachte: Ein Atom kann allerdings nicht rotieren, da es als ein Punkt ohne eigenes Volumen betrachtet wird, und eine Drehung eines Punktes entlang einer beliebigen Achse würde sich auf keine Weise bemerkbar machen.

Abbildung 2.3: Freiheitsgrade freier Atome – 3 Translationen pro Atom.

Wir sind allerdings an Molekülen interessiert, und in Molekülen sind die Atome mit Bindungen verbunden. In dem Fall kann sich immer noch jedes Atom in den drei Richtungen im Raum bewegen, nun sind dies allerdings *koordinierte Bewegungen*. Der einfachste Fall – ein zweiatomiges Molekül – hat die folgenden Freiheitsgrade, s. Abb. 2.4:

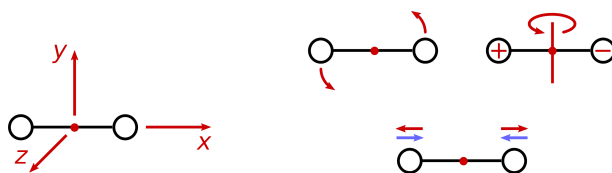


Abbildung 2.4: Freiheitsgrade eines diatomischen Moleküls: 3 Translationen (links), 2 Rotationen (oben) und 1 Schwingung (Vibration, unten).

- 3 Translationsfreiheitsgrade: Diese sind nicht gequantelt, und bieten daher keine Möglichkeiten für Spektroskopie.
- 2 Rotationsfreiheitsgrade (*Rotation um Achsen, die senkrecht zueinander sind*): Wichtig ist, dass es keine Rotation um die molekulare Achse geben kann, da dies an sich keine Bewegung der Atome wäre! Dieses gilt für alle lineare Moleküle allgemein. Außerdem sind die beiden Rotationen identisch bezgl. des Energieinhalts (*entartet*) – das liegt daran, dass das Molekül bzgl. der beiden Rotationsachsen

Beachte – wir betrachten Atome als Teilchen ohne innere Struktur, sowie ohne eigenes Volumen!

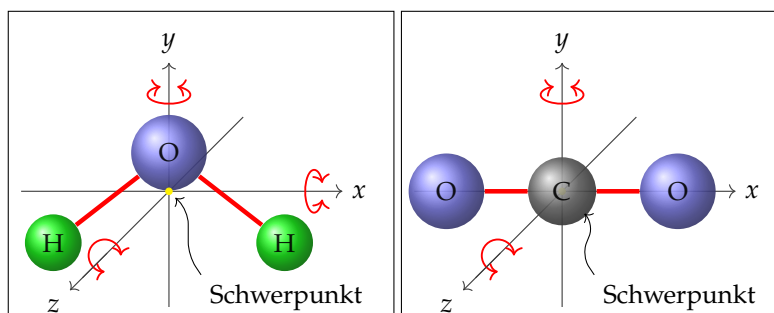
FTIR ist eine kostengünstige Routine-Methode, was derartige Untersuchungen von Molekülschwingungen gut zugänglich macht.

den gleichen Trägheitsmoment ausweist. Dennoch sind die beiden Rotationen separat und voneinander unabhängig zu betrachten, weil eine von den Rotationen durch lineare Transformationen in die andere nicht überführt werden kann. Eine Rotation des Moleküls um eine frei gewählte Achse lässt sich dann als Kombination von den beiden Rotationsfreiheitsgraden ausdrücken.

- 1 Schwingungs- oder Vibrationsfreiheitsgrad (*sehr ähnlich zur Bewegung einer harmonischen Feder*): Schwingungen sind unabhängige periodische (Unterschied zu Translationen und Rotationen) Bewegungsformen, die nicht durch eine lineare Transformation ineinander überführt werden können. Unter bestimmten Bedingungen erscheinen sie im Absorptionsspektrum, und können somit mittels FTIR untersucht werden, wie das Beispiel von Cyclohexan in vorherigem Kapitel.

Nun kommen wir zu Molekülen im Allgemeinen. Die Anzahl der Freiheitsgrade bleibt gleich, ob Atome komplett frei sind oder in einem Molekül verbunden werden. Ein Molekül aus N Atomen hat somit insgesamt $3N$ Freiheitsgrade. Wenn wir das Molekül erstmal als einen Körper betrachten, hat es drei Translationsfreiheitsgrade – entlang der x -, y - und z -Richtungen. Desweiteren hat ein lineares Molekül 2 Rotationsfreiheitsgrade jeweils senkrecht zur Bindungsachse durch den Schwerpunkt des Moleküls, wie oben diskutiert. Dahingegen hat ein nichtlineares Molekül 3 Rotationsfreiheitsgrade, um drei aneinander senkrechte Achsen im Raum, s. Abb. 2.5. Alle anderen Freiheitsgrade sind verschiedene Schwingungen / Vibrationen.

Abbildung 2.5: Rechts: Die Rotation um die x -Achse des linearen Moleküls kann nicht angeregt werden, da das Trägheitsmoment Null ist. Das lineare Molekül hat also lediglich zwei Rotationsfreiheitsgrade. Links: Das nichtlineare Molekül liegt in der xy -Ebene, und die Rotation um die x -, y - und z -Achsen können angeregt werden (drei Rotationsfreiheitsgrade).
Abbildung: Detlef Nattland.



Um Schwingungsspektren zu verstehen, muss man die Anzahl und Art der Schwingungsfreiheitsgrade kennen. Ziehen wir von der Gesamtzahl ($3N$) drei Translationsfreiheitsgrade und zwei bzw. drei Rotationsfreiheitsgrade für die Bewegung des gesamten Moleküls, verbleiben

- $3N - 5$ Schwingungsfreiheitsgrade bei linearen Molekülen
- $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade bei nichtlinearen Molekülen

Bezüglich der Arten der Schwingungsbewegungen können wir grob einige Klassen unterscheiden:

- Bindungen können kürzer/länger werden – Streckschwingungen
- Winkeln können sich ändern (ggf. Molekül nicht mehr linear) – Knick- oder Deformationsschwingungen
- Rotation einzelner Molekülteile zueinander – Torsionsschwingungen (nicht vorhanden in den folgenden einfachen Beispielen)

Als Beispiele sind die Schwingungen von zwei kleinen Molekülen, CO_2 und H_2O in Abb. 2.6 gezeigt. Als ein lineares Molekül hat CO_2 insgesamt

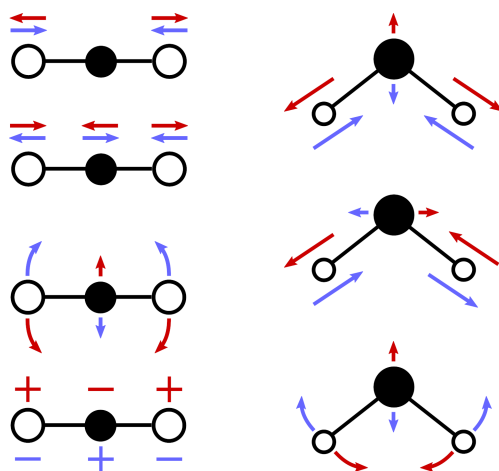


Abbildung 2.6: Links, von oben nach unten: Schwingungsfreiheitsgrade von CO_2 : symmetrische Streckschwingung, antisymmetrische Streckschwingung, Knick-/Deformationsschwingung, noch eine Deformationsschwingung. Rechts, von oben nach unten: Schwingungsfreiheitsgrade von H_2O : symmetrische Streckschwingung, antisymmetrische Streckschwingung, nur eine Deformationsschwingung.

$3 \cdot 3 - 5 = 4$ Schwingungen: zwei Streckschwingungen und zwei Deformationsschwingungen. Dahingegen hat H_2O , ein nichtlineares Molekül, nur $3 \cdot 3 - 6 = 3$ Schwingungen: zwei Streckschwingungen und nur eine Deformationsschwingung.

Große Moleküle weisen sehr viele Schwingungsfreiheitsgrade aus, was dann möglicherweise zu sehr komplexen Schwingungsspektren führt.

Diese komplexen Spektren bieten dann die Möglichkeit, die Moleküle eindeutig zu identifizieren.

2.3 Rotationsübergänge

Die Rotation eines Moleküls macht sich auf zwei unterschiedliche Weisen in Spektren bemerkbar: Zum einen kann ein reines Rotationsspektrum gemessen werden, wobei es lediglich Übergänge zwischen den unterschiedlichen Rotationszuständen des Moleküls gibt. Die dazu benötigte Photonenenergie liegt im Mikrowellenbereich, und solche Messungen sind keine Standardmethode, eher eine Sache für Spezialisten.

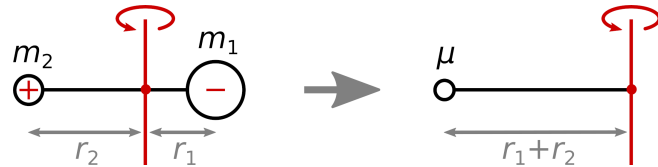
Die andere Möglichkeit besteht darin, Rotationsübergänge zu beobachten, die Schwingungsübergänge an sich immer begleiten. Hierzu muss also ein Schwingungsspektrum gemessen werden, in dem dann auch die Rotationsübergänge zu sehen sein können. Schwingungsübergänge liegen im Infrarotbereich, und Schwingungsspektroskopie gilt als eine gut zugängliche Standardmethode. An der Stelle soll allerdings angemerkt werden, dass die Rotationssignatur lediglich in der Gasphase gut erkannt werden kann, und in der Flüssigphase oft schwer zu sehen oder verschmiert ist.

2.3.1 Herleitung

Wir beschränken uns zunächst auf ein zweiatomiges Molekül mit starrer Bindung ohne zentrifugale Kräfte, die die Bindung verlängern würden (*starrer Rotator*). Das lässt sich auf ein Einkörperproblem reduzieren: es wird ein Teilchen mit Masse μ eingeführt, welches im gewissen Abstand von der starren Achse rotiert, der gleich der Bindungslänge in dem Molekül ist, s. Abb. 2.7. Die sog. *reduzierte Masse* μ wird so gewählt,

In einem Spezialfall von sehr unterschiedlichen Massen $m_1 \gg m_2$ gilt näherungsweise $\mu \approx m_2$.

Abbildung 2.7: Molekül als starrer Rotator und seine reduzierte Masse. Die Rotationsachse führt durch den Schwerpunkt des Rotators (roter Punkt).



Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für den starren Rotator wurde im Kap. 1 kurz vorgestellt. Hier wird die Lösung detaillierter kommentiert und interpretiert.

Die Zustände des starren Rotators werden durch zwei Quantenzahlen charakterisiert:

1. $J = 0, 1, 2, 3 \dots$: für die Energie E_J und den Drehimpuls L_J

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} = J(J+1)hc_0\tilde{B} = J(J+1)B$$

$$\text{mit } \tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c_0 I} \text{ oder } B = hc_0\tilde{B} \quad (\text{Rotationskonstante})$$

$$\text{oder } I = \mu r^2 \quad (\text{Trägheitsmoment})$$

$$L_J = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar$$

Rotationskonstante – Beispielwerte:

- H_2 : $r = 74 \text{ pm}$, $\mu = 0.5 \text{ amu}$
 $\rightarrow \tilde{B} = 61 \text{ cm}^{-1}$
- I_2 : $r = 267 \text{ pm}$, $\mu = 63.4 \text{ amu}$
 $\rightarrow \tilde{B} = 0.037 \text{ cm}^{-1}$

Der Drehimpuls-Vektor ist immer parallel zu der Rotationsachse. Mit seiner Projektion in eine feste Richtung können wir also die räumliche Ausrichtung der Rotationsachse verstehen, wie unten weiter diskutiert.

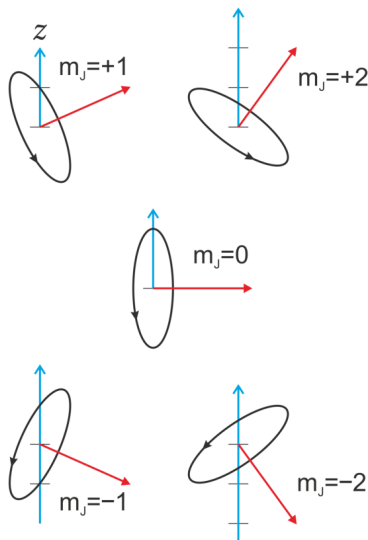


Abbildung 2.8: Beispiel: Es gibt insgesamt fünf unterschiedliche Zustände eines starren Rotators mit $J = 2$. Diese haben dann $m_J = -2, -1, 0, 1, 2$, und unterscheiden sich in der Ausrichtung der Rotationsachse im Raum.
 Abbildung: Detlef Nattland.

- Die Energie des starren Rotators ist also entsprechend quantelt. Da der Rotator keine potenzielle Energie besitzt, entspricht die Energie direkt der kinetischen Energie der Rotation.
- Wenn wir in der Lage sind, die Energiedifferenzen der Rotationszustände zu messen, können wir direkt auf die Trägheitsmomente der Moleküle zu schließen. Diese sind ja durch die Massen der Atome und die Bindungslängen, Winkel etc. gegeben. Diese Beobachtung macht die Strukturen der Moleküle (bei zweiatomigen Molekülen – die Bindungslängen) zugänglich durch Spektroskopie.

2. $m_J = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J$: für die Projektion L_z des Drehimpulses auf die z-Achse im Raum

$$L_z = m_J \cdot \hbar$$

- Für einen Wert der Quantenzahl J gibt es $2J + 1$ mögliche Werte der Quantenzahl m_J ($|m_J| \leq J$), also $2J + 1$ mögliche Projektionen des Drehimpulses auf der z-Achse.
- Dieses ist ein sehr abstrakter Fall einer Quantelung: Die räumliche Ausrichtung der Rotation ist gequantelt. Das rotierende Molekül darf nicht beliebig im Raum orientiert sein, sondern es gibt $2J + 1$ mögliche Orientationen der Rotationsachse im Raum. Ein Beispiel für $J = 2$ ist in Abb. 2.8 gezeigt – es gibt $2J + 1 = 5$ Zustände mit dem gleichen Drehimpuls (und gleicher Energie) aber unterschiedlichen Projektionen

des Drehimpulses auf die z -Achse (also unterschiedlichen Ausrichtungen der Rotationsachse).

- Da es mit der steigenden Quantenzahl J immer mehr mögliche Werte von m_J gibt, werden immer mehr unterschiedliche Projektionen des Drehimpulses möglich (erlaubt). Das führt zu einer immer "feineren" Abstufung der Orientation der Rotationsachse. Im Grenzwert einer unendlich hohen Quantenzahl J werden dann alle Orientationen möglich, was einem ungequantelten, klassischen Rotator entspricht.

Es gibt also $2J + 1$ entartete Zustände mit $m_J = -J, -J + 1, \dots, +J$, wie in Abb. 1.10 illustriert. Dies hat Konsequenzen für die Besetzungszahlen der Energieniveaus, die ja für Spektroskopie wichtig sind: Die Besetzung gibt an, wieviele Moleküle in dem gegebenen Energieniveau verfügbar sind, und daher mit Strahlung (mit passender Energie) angeregt werden können. Der Besetzung entspricht dann die Intensität der im Spektrum beobachteten Absorptionsbande.

Die Besetzungen ergeben sich aus der Boltzmann-Verteilung mit Entartungsfaktor $g_J = 2J + 1$ für Energieniveau E_J :

$$N_J \propto g_J \cdot \exp \left[-\frac{E_J}{k_B T} \right] = (2J + 1) \cdot \exp \left[-\frac{J(J + 1)h c_0 \tilde{B}}{k_B T} \right]$$

Die Entartung der Zustände sowie die relativ kleinen Energiedifferenzen zwischen den Zuständen führen zu nennenswerten Besetzungen höher angeregter Rotationszustände, s. Abb. 2.9. Schließlich können Übergänge aus höher angeregten Rotationszuständen in Spektren beobachtet werden, da ihre Intensitäten dafür ausreichen.

Die Zustandssumme im Nenner ist einfachheitshalber ausgelassen, daher nur Proportionalitätsangabe (Zeichen \propto).

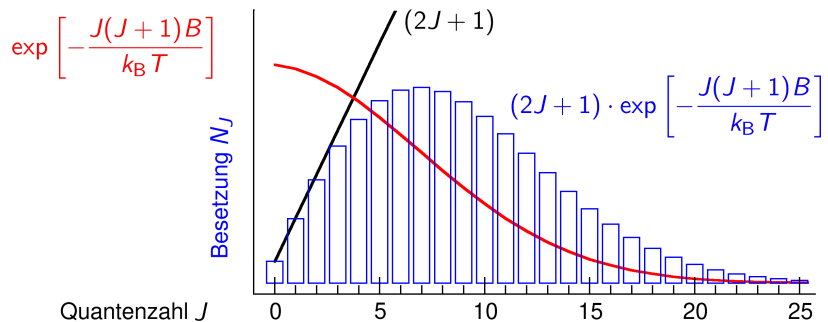


Abbildung 2.9: Boltzmann-Verteilung der Besetzung der Energieniveaus eines quantenmechanischen starren Rotators, am Beispiel eines CO-Molekül bei 300 K. Vorlage: Detlef Nattland.

2.3.2 Auswahlregeln

Für Interpretation der Spektren muss noch geklärt werden:

- ▶ Welche Eigenschaft muss das Molekül haben, damit seine Bewegung (hier, Rotation) angeregt werden kann?
- ▶ Welche Anregungen sind erlaubt? Das heißt: Übergänge zwischen welchen Quantenzuständen kommen mit hoher Effizienz (Rate) vor?

Antworten auf diese Fragen liefert die Quantenmechanik in der Form der Einstein-Koeffizienten, die wiederum durch die Berechnungen der entsprechenden Übergangsdipolmomente zugänglich wären. Die Antworten lassen sich allerdings sehr deutlich interpretieren, in der Form der sog. *Auswahlregeln*. Diese sind zweier Art:

- ▶ globale oder allgemeine Auswahlregeln: ergeben sich aus den Eigenschaften des Moleküls
- ▶ spezielle Auswahlregeln: wie darf sich die Quantenzahl bei einer Anregung ändern, um im Spektrum sichtbar zu sein

Wie genau dies geschieht, wird in dieser Vorlesung nicht weiter behandelt.

Auswahlregeln – reine Rotationsspektren (Mikrowellenspektroskopie, keine Routinemethode, sondern Sache für Spezialisten):

- Allgemeine Auswahlregel:
Das Molekül muss ein permanentes Dipolmoment besitzen.
- Spezielle Auswahlregel:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (2.7)$$

Absorptionen sind bei folgenden Wellenzahlen zu finden (J ist immer die Quantenzahl des Ausgangszustands):

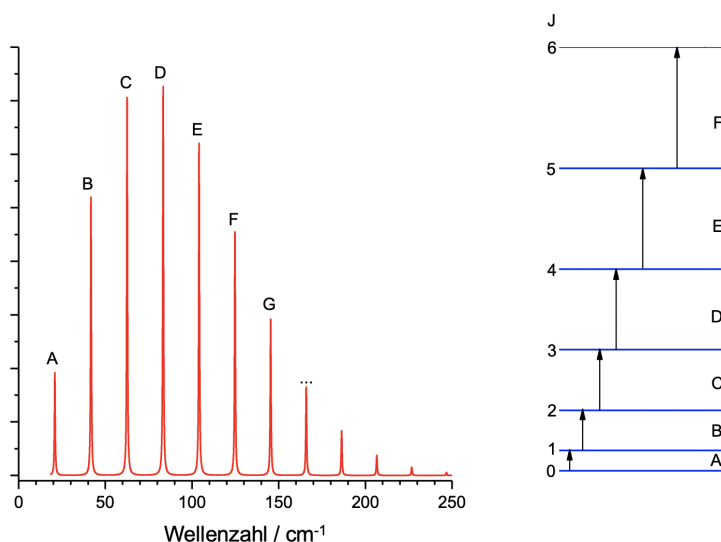
$$\begin{aligned} \frac{\Delta E_J}{hc_0} &= \frac{E_{J+1}}{hc_0} - \frac{E_J}{hc_0} = (J+1)(J+2)\tilde{B} - J(J+1)\tilde{B} \\ &= 2\tilde{B}(J+1) \quad (\text{Wellenzahl, cm}^{-1}) \end{aligned} \quad (2.8)$$

– kommt aus der Erhaltung des Drehimpulses

Reine Rotationsspektren – Beispiel: Die Energiestruktur ergibt ein ganz charakteristisches Rotationsspektrum. Die Intensität der Linien nimmt mit höherem J zu, weil die Entartung der Zustände zunimmt. Die Intensität der Linien nimmt mit höherem J ab, weil die höheren Zustände aufgrund der Boltzmann-Verteilung weniger stark besetzt sind. Die Form der Einhüllenden ist immer gleich, aber sie ist temperaturabhängig.

Ein (berechnetes) Spektrum von HCl in Abb. 2.10 zieht die allgemeinen Eigenschaften eines reinen Rotationsspektrums:

- Die Banden befinden sich bei Wellenzahlen $2\tilde{B}(J+1)$. Die Abstände zwischen jedem Paar von benachbarten Banden betragen somit $2\tilde{B}$.
- Die Intensität (Höhe) jeder Bande ist proportional zu der Besetzung des Ausgangszustandes J .



Teilen der Energie (in Joule) durch hc_0 ergibt die in der Rotations- und Schwingungsspektroskopie üblicherweise angegebene Termenergie in cm^{-1} .

Abbildung 2.10: Rotationsabsorptionsspektrum von $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ (links), und die zugrunde liegende Energiestruktur der Rotationsenergieniveaus (rechts).
Abbildung: Detlef Nattland.

2.4 Schwingungsspektren

Bei der Abhandlung von *Schwingungsanregungen* besprechen wir zunächst den harmonischen Oszillator, und die sich daraus ergebende Energiestruktur (diese wurde bereits in der ersten Vorlesung diskutiert). Die Zusammenführung von Rotations und Vibrations-Energie-Struktur führt dann zu den Rotations-Schwingungsspektren. Aus den Spektren lässt sich die Rotationskonstante bestimmen, und daraus wiederum (bei zweiatomigen Molekülen) die Bindungslänge. Zum Abschluss diskutieren wir den Effekt von Anharmonizitäten.

Rotationsspektren werden nämlich selten direkt beobachtet. Ein wesentlicher Grund hierfür ist, dass Lichtquellen im relevanten Energiebereich sehr teuer, und außerdem sehr schmalbandig sind. Man beobachtet aber Rotationsspektren in Rotations-Schwingungsübergängen, die bei deutlich höheren Frequenzen, nämlich im Infraroten auftreten.

Während wir in reinen Rotationsspektren die Moleküle als starre Rotoren betrachten, also als zwei Punktmassen die gewissermaßen mit einem masselosen, festen Stab verbunden sind, erlauben wir in der Schwingungsspektroskopie, dass sich der Abstand der Punktmassen ändern darf. Wir nehmen an, dass es energetisch am günstigsten ist, wenn der Abstand gerade der Stablänge des festen Stabs im starren Rotor entspricht, aber wir erlauben, dass wir die Punktmassen etwas auseinanderziehen, oder zusammendrücken dürfen. Am einfachsten kann man dies durch eine Feder beschreiben, die die beiden Massen verbindet. Das entsprechende Molekül kann dann nicht nur rotieren, sondern auch oszillieren oder schwingen. Entsprechend heißen Übergänge bei denen sich die Schwingungen ändern Schwingungsübergänge.

Da es deutlich mehr Energie kostet, ein Molekül zum Schwingen anzuregen, benötigen wir hierzu infrarotes Licht. Dieses Licht ist im Gegensatz zu Mikrowellenstrahlung sehr einfach erhältlich, eine Halogenlampe genügt.

Wir diskutieren nun zuerst die Schwingungen oder Vibrationen von zweiatomigen Molekülen, und werden dann sehen, wie sich die Rotation in Schwingungsspektren bzw. Rotationsschwingungsspektren bemerkbar macht.

Der klassische IR Bereich hat Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ von

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 100 \dots 4000 \text{ cm}^{-1} \quad (2.9)$$

Mit der Wellenlänge λ und der Lichtgeschwindigkeit c lässt sich daraus der Frequenzbereich entsprechend $\nu = \lambda/c$ bestimmen zu

$$\nu = 3 \dots 120 \text{ THz} \quad (2.10)$$

2.4.1 Herleitung

Wir betrachten nun nicht mehr einen starren Rotator, sondern stellen uns die beiden Atome als durch eine Feder verbunden vor.

Die potentielle Energie kann dann geschrieben werden als $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, wobei $x = r_0 - r$ die Auslenkung aus dem Gleichgewicht ist. Wir nehmen die Auslenkung entlang der x -Achse. Die Konstante k wird als Kraftkonstante oder Federkonstante bezeichnet.

Nach Schritt 1 ist die Energie dieses Systems (ohne Rotation) dann

$$E = \frac{1}{2}\mu v^2 + V(x) = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2. \quad (2.11)$$

Im Schritt 2 erhalten wir hieraus den Hamilton-Operator, indem wir p_x durch $\hat{p}_x = -i\hbar\partial/\partial x$ ersetzen:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2. \quad (2.12)$$

Im Schritt 3 wird diese Gleichung gelöst. Das ist nicht trivial, und wir geben hier nur das Ergebnis an:

$$\Psi_v(x) = N_v H_v(x) \exp\left(-\frac{x^2\sqrt{\mu k}}{2\hbar}\right) \quad (2.13)$$

Hierin ist N_v wieder die Normierungskonstante, und $H_v(x)$ ist das v -te Hermite-Polynom.¹

Für die Energieeigenwerte erhalten wir wieder einen ganz einfachen Ausdruck:

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.14)$$

$$= h\tilde{\nu}_0 c_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (2.15)$$

Hierbei ist $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \sqrt{k/\mu}$ die charakteristische Frequenz des Oszillators. Moleküle mit einer großen Kraftkonstante haben eine hohe Schwingungsfrequenz.

Die Quantenzahl v nimmt die Werte $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ an. Wir haben also eine sogenannte Nullpunktsenergie $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0$. Diese Nullpunktsenergie kann man auch durch die Heisenbergsche Unschärferelation erklären.

Im Grundzustand ist die Wellenfunktion eine Gaußkurve. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist dann das Produkt zweier Gaußkurven, und ebenfalls eine Gaußkurve, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist in der Ruhelage am größten, s. Abb. 1.7. Bei einem *angeregten* klassischen Pendel ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auch bei sehr kleinen Anregungen in der Ruhelage am kleinsten.

Mit zunehmender Quantenzahl verschiebt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zu den Rändern (was dem klassischen Fall entspricht), s. dazu Abb. 1.8.

1: Die ersten Hermite-Polynome sind

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 \\ H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x \\ &\dots \end{aligned}$$

Zur Berechnung und für weitere Infos siehe Wikipedia.

2.4.2 Auswahlregeln

Wir benötigen wieder Auswahlregeln für IR-Anregungen des harmonischen Oszillators. Die allgemeine Auswahlregel lautet: Bei der Schwingung des Moleküls muss sich das Dipolmoment *ändern*.

Wenn wir hierzu wieder das CO₂ Molekül betrachten, und zunächst die symmetrische Streckschwingung, so stellen wir fest, dass diese nicht IR-aktiv ist. Bei der asymmetrischen Streckschwingung ändert sich jedoch das Dipolmoment, genau so wie bei den Biegeschwingungen. Entsprechend kann CO₂ sehr gut infrarotes Licht absorbieren.

Die spezielle Auswahlregel lautet $\Delta v = \pm 1$, mit +1 für die Absorption, und -1 für die Emission.

Das CO₂ Molekül und andere Schurken

Die Absorptionsfähigkeit des CO₂ Moleküls führt dazu, dass sich derzeit immer mal wieder Personen hier und da fest kleben. Methan hat noch mehr Schwingungsfreiheitsgrade, was die Sache nicht besser macht. In Europa sind die CO₂ Emission für zahlreiche Emissionstypen gedeckelt. Wenn Sie möchten, können Sie sogar argumentieren, dass Inlandsflüge besser sind als Inlands-Autofahrten, da erstere im Emissionshandel berücksichtigt sind, und letztere nicht.

Der Unterschied zwischen zwei Vibrationszuständen ist typischerweise ein (kleines) vielfaches der thermischen Energie $k_B T$ bei Raumtemperatur (300 Kelvin). Tritt der Übergang z.B. bei einer Wellenzahl von 600 cm⁻¹ auf, so entspricht dies dem dreifachen der thermischen Energie bei Raumtemperatur. Das bedeutet dann, dass bei Raumtemperatur der Zustand $v = 1$ nur noch sehr schwach besetzt ist, und 95 % der Moleküle im Rotationsgrundzustand sind. Wenn $\Delta E = 4k_B T = 800 \text{ cm}^{-1}$, so sind bereits 98 % der Moleküle im Grundzustand $v = 0$. Damit sind im wesentlichen nur die Anregungen von $v = 0$ nach $v = 1$ sichtbar.

2.4.3 Rotationsschwingungsübergänge

Für die Rotationsschwingungsübergänge müssen sich die Quantenzahlen v und J *gleichzeitig* ändern.

In Wellenzahlen können wir die Energie eines zweiatomigen Moleküls schreiben als

$$\frac{E(v, J)}{hc_0} = \tilde{\nu}_0(v + \frac{1}{2}) + \tilde{B}J(J + 1). \quad (2.16)$$

Für die Schwingungsabsorption mit $\Delta v = +1$ gibt es theoretisch drei Fälle, s. dazu Abb. 2.11:

1. $\Delta v = +1, \Delta J = -1$. Dies ist der P-Zweig. Die Energie des Übergangs ist *geringer* als die des reinen Schwingungsübergangs (P wie *poor*). Ausgehend von einem Anfangszustand mit Quantenzahlen v und J , ist die Energie des Endzustands

$$E_{\text{end}}/hc_0 = E(v + 1, J - 1)/hc_0 = \tilde{\nu}_0(\frac{1}{2} + v + 1) + \tilde{B}(J - 1)J. \quad (2.17)$$

Die Energie des Anfangszustands ist

$$E_{\text{anf}}/hc_0 = E(v, J)/hc_0 = \tilde{\nu}_0(\frac{1}{2} + v) + \tilde{B}J(J+1) \quad (2.18)$$

Die Übergänge haben somit die Energie

$$\frac{\Delta E(v, J)}{hc_0} = \frac{E_{\text{end}} - E_{\text{anf}}}{hc_0} = \tilde{\nu}_0 - 2\tilde{B}J. \quad (2.19)$$

2. $\Delta v = +1, \Delta J = 0$. Dies ist der Q-Zweig. Für zweiatomige Moleküle ist dieser Übergang im allgemeinen verboten. Er ist jedoch erlaubt, wenn es ein ungepaartes Elektron ist, d.h. wenn das Molekül ein Radikal ist. In diesem Fall hat der Übergang die Energie

$$\frac{\Delta E(v, J)}{hc_0} = \tilde{\nu}_0. \quad (2.20)$$

3. $\Delta v = +1, \Delta J = +1$. Dies ist der R-Zweig. Die Energie des Übergangs ist *größer* als die des reinen Schwingungsübergangs. (R wie *rich*). Ausgehend von einem Anfangszustand mit Quantenzahlen v und J , ist die Energie des Endzustands

$$E_{\text{end}}/hc_0 = E(v+1, J+1)/hc_0 = \tilde{\nu}_0(\frac{1}{2} + v+1) + \tilde{B}(J+1)(J+2). \quad (2.21)$$

Die Energie des Anfangszustands ist

$$E_{\text{anf}}/hc_0 = E(v, J)/hc_0 = \tilde{\nu}_0(\frac{1}{2} + v) + \tilde{B}J(J+1) \quad (2.22)$$

Die Übergänge haben die Energie

$$\frac{\Delta E(v, J)}{hc_0} = \tilde{\nu}_0 + 2\tilde{B}(J+1). \quad (2.23)$$

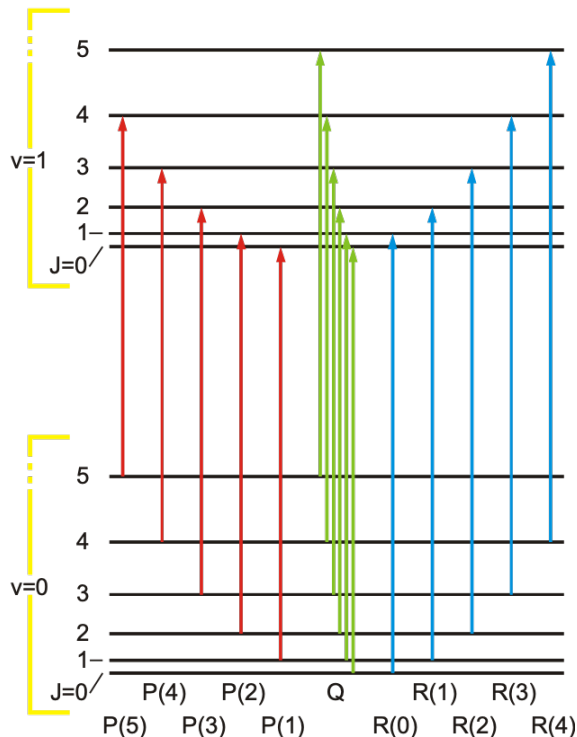


Abbildung 2.11: P (rot, links), Q (grün, mitte) und R (blau, rechts) Zweige von Rotations-Schwingungsspektren. Die Energie der Übergänge im P-Zweig nimmt mit steigender Quantenzahl J ab, die Übergänge im Q-Zweig sind entartet, die Energie der Übergänge im R-Zweig nimmt mit steigender Quantenzahl J zu. Man beachte, dass der Abstand zwischen den Vibrationsübergängen im Verhältnis zum Abstand der Rotationsübergänge verkleinert dargestellt ist. Die Q-Übergänge sind z.B. im NO Molekül erlaubt, da dies ein ungepaartes Elektron hat. Abbildung: DN.

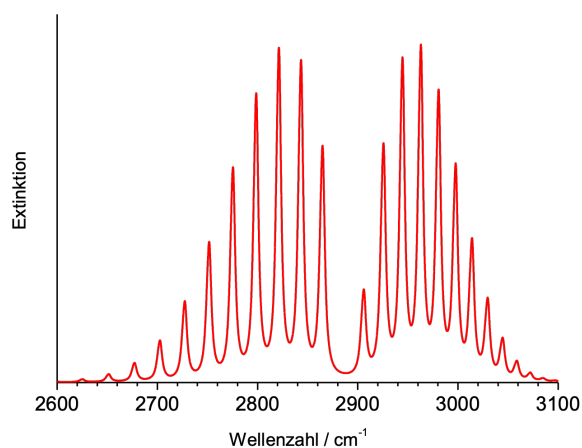


Abbildung 2.12: Oben: Rotationsschwingungsspektrum von HCl mit einem Auflösungsvermögen von 5 cm^{-1} . Der Q-Zweig ist in diesem Molekül verboten. Die P- und R-Intensitätsverteilungen sind durch die Boltzmann-Besetzung der Rotationszustände im Schwingungsgrundzustand bedingt. Unten: Das gleiche Spektrum wie oben, jedoch mit einem Auflösungsvermögen von $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Es stellt sich heraus, dass jede Linie ein Dublett ist, da ein Drittel der Moleküle $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ sind, während zwei Drittel $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ sind. Abbildung: DN.

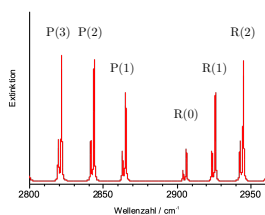
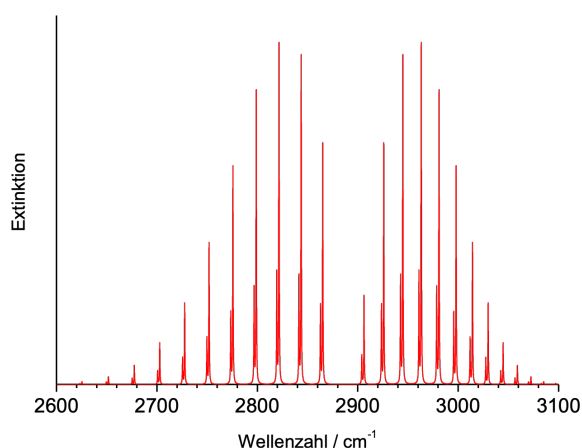


Abbildung 2.13: Ausschnitt des Spektrums in Abb. 2.12 mit Benennung der spektralen Linien im P- und R-Zweig. Die Isotopologie ... Abbildung: DN.

2: Moleküle mit lediglich unterschiedlichen Isotopen werden als Isotopologie bezeichnet.

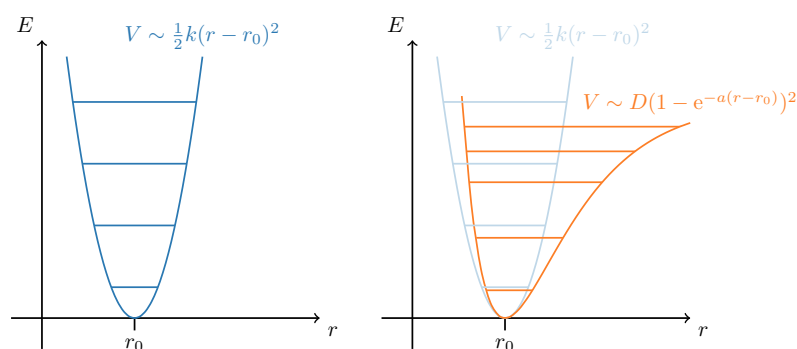
Ein experimentelles Rotationsschwingungsspektrum ist in Abb. 2.12 gezeigt. Man sieht den P-Zweig bei niedrigen Wellenzahlen und den R-Zweig bei hohen Wellenzahlen, jeweils mit der Intensitätsverteilung, die wir schon vom Rotationsspektrum kennen. Wenn man die Auflösung verbessert, stellt man fest, dass jede Linie ein Dublett ist, da ein Drittel der Moleküle $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ ist, während zwei Drittel $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ sind.²

Die Linien werden bezeichnet entsprechend ihres Zweiges, und des Ausgangs-Rotationszustands. Entsprechend gibt es nur eine P(1) Linie, während es im R-Zweig auch eine R(0) Linie gibt.

Man beachte, dass die Abstände im Rotationsschwingungsspektrum nicht alle exakt gleich sind. Abstände im P-Zweig vergrößern sich zu tiefen Wellenzahlen, Abstände im R-Zweig verringern sich zu größeren Wellenzahlen. Dieser Effekt ist durch die Anharmonizität des Potentials bedingt, welche wir nun noch kurz diskutieren.

2.5 Anharmonische Effekte

Der harmonische Oszillator beschreibt das Morsepotential gut für kleine Energien - das harmonische Potenzial entspricht gerade dem ersten nicht verschwindenden Term der Taylor-Entwicklung eines beliebigen Potentials an der Stelle des Minimums. Im Morsepotential sehen wir aber, dass sich der mittlere Abstand r_0 für größere Energien vergrößert. Dies führt dazu, dass das Trägheitsmoment in angeregten Schwingungszuständen größer ist, und damit ist die Rotationskonstante B vom Schwingungszustand abhängig, und bei höheren Schwingungszuständen kleiner. Dies kann durch die Notation B_v angezeigt werden, z.B. $B_1 < B_0$. Diese Korrektur führt zu den unterschiedlichen Abständen im P- und R-Zweig [2].



[2]: Wedler u. a. (2018), *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*

Abbildung 2.14: Harmonisches Potenzial (links) und Morsepotential (rechts). Im harmonischen Oszillator sind die Energieabstände immer gleich, aber es ist $r = 0$ möglich, außerdem kann das Molekül nicht getrennt werden. Damit ist klar, dass das harmonische Potenzial nur eine Näherung sein kann. Eine bessere Näherung ist das Morsepotential, welches zu kurzen Abständen hin exponentiell ansteigt, und zu langen Abständen begrenzt ist. In diesem Potenzial sind die Energieabstände nicht gleich, sondern nehmen umso stärker ab, je näher man sich auf die Dissoziationsenergie D zubewegt.

Der harmonische Oszillator kann nur eine Näherung sein, denn für große Anregungen muss das Molekül dissoziieren. Umgekehrt können die Atome nicht beliebig nahe aneinander rücken – dafür werden Energien wie in der Kernfusion benötigt. Wir können eine etwas bessere Beschreibung erzielen, indem wir ein etwas komplizierteres Potenzial wählen. Dies ist das Morsepotential, gezeigt in Abb. 2.14. Für dieses Potenzial lassen sich die Energie-Eigenwerte sogar noch analytisch bestimmen.³ Durch die Anharmonizität des Potentials ändern sich auch die Auswahlregeln. So werden z.B. Übergänge mit $\Delta v = 2$ schwach erlaubt. Solche Übergänge werden auch als Obertöne bezeichnet.

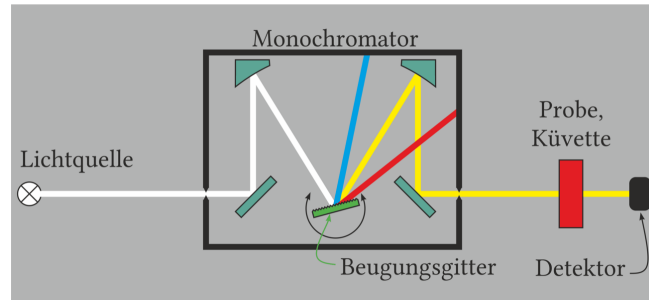
3: siehe z.B. https://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential

2.6 Experimentelle Infrarotspektroskopie

Um ein Infrarotspektrum zu messen, müssen wir die Frequenz oder Wellenzahl der einfallenden Strahlung ändern, und dann die Absorption messen. Am einfachsten geht das, indem wir Infrarotlicht, so wie wir es etwa von einer Halogenlampe erhalten, spektral aufspalten (z.B. durch ein Gitter), dieses durch die Probe schicken, und messen wie viel durchkommt (z.B. indem wir zunächst eine Messung ohne Probe durchführen), s. Abb. 2.15.

Diese Messmethode ist sehr einfach zu verstehen, aber es bestehen große Nachteile. Zum Beispiel kann immer nur ein ganz kleiner Teil des Lichts zur Anregung verwendet werden, und zwar wird der Teil umso kleiner, je höher die Auflösung sein soll. Das bedeutet, dass bei hohen Auflösungen das Signal geringer wird, und gleichzeitig die Messzeit immer länger wird.

Abbildung 2.15: Klassisches IR Spektrometer mit einem Gitter zur spektralen Auffächerung des Infrarotlichts. Die Halogenlampe erzeugt ein kontinuierliches Spektrum, aus welchem durch das Gitter abhängig vom Drehwinkel eine bestimmte Farbe ausgewählt werden kann. Mit dem Detektor kann dann gemessen werden, wie viel Intensität in Abhängigkeit der Wellenzahl (bzw. des Drehwinkels) absorbiert wird. Abbildung: DN.

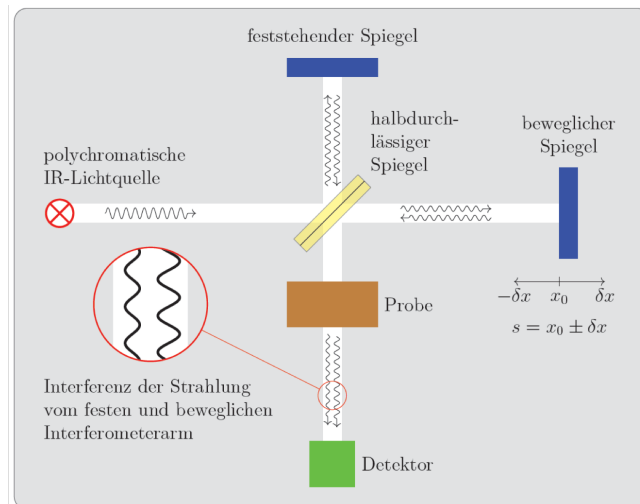


Eine deutlich effizientere Methode, ein IR Spektrum aufzuzeichnen, ist die heute übliche Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie. Hierbei wird das Licht einer Halogenlampe mit sich selbst zur Interferenz gebracht, wobei das Interferenzmuster über einen verstellbaren Spiegel variiert wird, wie in Abb. 2.16 gezeigt. Nun misst man die optische Intensität $I(x)$ als Funktion der optischen Weglänge x . Die Funktion $I(x)$ wird auch als Interferogramm bezeichnet. Das Spektrum $S(\tilde{\nu})$ kann dann über eine Fourier-Transformation aus der (weg-abhängigen) Intensität $I(x)$ berechnet werden, anhand

$$S(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^L I(x) \exp[-i\tilde{\nu}x] dx \quad (2.24)$$

Wir werden die Fourier-Methode auch bei der NMR Spektroskopie wieder sehen, wo mittels einer Fouriertransformation ein Zeitsignal in ein Frequenzspektrum umgerechnet wird. Auch in der NMR hat die Fourier-Transformation zu einer ca. 100 fachen Beschleunigung geführt.

Abbildung 2.16: Fourier-Transform Infrarot (FTIR)-Spektrometer. Beim FTIR Spektrometer wird das Licht der Lampe mit sich selbst zur Interferenz gebracht. Welche Wellenlängenanteile in dem so produzierten Licht erhalten sind, hängt von der Weglänge im Interferometer ab. Abbildung: DN.



2.7 Elektronische Übergänge

Bisher haben wir uns mit Rotations- und Schwingungsanregungen beschäftigt. Da die Elektronenmassen gegenüber den Kernmassen sehr klein sind, konnten wir die Elektronen für diese Anregungen ignorieren.

Nun bewegen wir uns mit der Energie des Lichts weiter oben, d.h. vom infraroten über das sichtbare bis ins ultraviolette Licht. Die Energie der Photonen ist dann ausreichend für *elektronische* Anregungen, welche sowohl in Atomen wie auch in Molekülen beobachtet werden können.

2.7.1 Elektronische Übergänge in Atomen

Ein Natrium Atom kann ein Photon mit einer Wellenlänge von 589 nm absorbieren, und dabei wechselt das 3s Atom in ein 3p Orbital. Wird das Natrium-Atom in einer Dampfampe elektronisch angeregt, so lässt sich umgekehrt die Emission des Übergangs $3p \rightarrow 3s$ beobachten.

Wir verlassen den fernen Infrarotbereich und betrachten zunächst Absorptionsspektren im folgenden Wellenlängenbereich von

$$\lambda = 2500 \dots 200 \text{ nm} \quad (2.25)$$

$$\tilde{\nu} = 4000 \dots 50\,000 \text{ cm}^{-1} \quad (2.26)$$

$$\nu = 120 \text{ THz} \dots 1500 \text{ THz} \quad (2.27)$$

$$E = 0,5 \dots 6 \text{ eV}. \quad (2.28)$$

Dies beinhaltet auch den sichtbaren Bereich von 700 nm bis 400 nm.

In Atomen lassen sich spektrale Übergänge mit dem bloßen Auge beobachten (z.B. bei der Flammprobe von Natrium). Bei genauer Betrachtung findet man im Element Natrium bei 589 nm eine Doppellinie. Diese entspricht dem Übergang vom 3p in das 3s Orbital. Natrium-Dampfampfen waren eines der effizientesten Leuchtmittel vor dem Siegeszug Lichtemittierender Dioden (LEDs).

Die Aufspaltung kommt durch die Spin-Bahn-Kopplung des Elektron-Bahndrehimpulses mit dem Spin zustande, und führte Goudsmit und Uhlenbeck 1925 zur Postulierung des Elektronenspins.

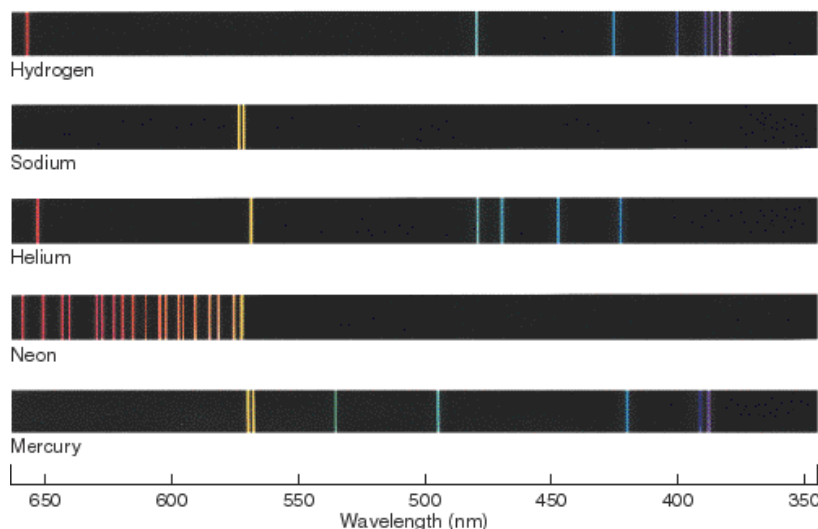


Abbildung 2.17: Emissions-Spektren der Elemente Wasserstoff, Natrium, Helium, Neon und Quecksilber. Gut zu erkennen ist das Dublett von Natrium, welches allerdings bei 589 nm auftritt. Quelle: <https://lifeng.lamost.org/courses/-astrotoday/CHAISSON/AT304/-HTML/AT30401.HTM>

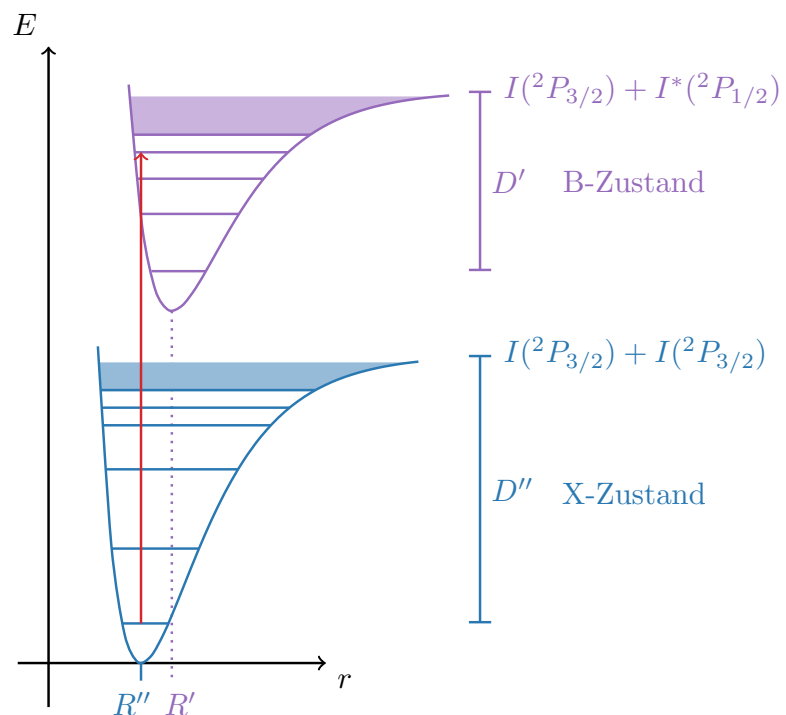
2.7.2 Elektronische Übergänge in Molekülen

Elektronische Anregungen lassen sich ebenfalls in Molekülen beobachten. Ausgehend von den Rotationszuständen hatten wir die Schwingungszustände betrachtet, und zu jedem Schwingungszustand gab es die bereits bekannten Rotationsübergänge. Ebenso gibt es zu den elektronischen Zuständen eine Familie von Schwingungszuständen.

Wir können die Energiehierarchie nun auch umgekehrt angeben. Die größten energetischen Anregungen die wir betrachten sind elektronische Anregungen, gefolgt von Schwingungsanregungen, gefolgt von Rotationsanregungen. Genau so, wie wir die Rotationsanregungen in den Schwingungsspektren gesehen haben, werden wir die Schwingungsanregung in den elektronischen Spektren sehen. In diesen Spektren sind die Rotationsübergänge aber im allgemeinen nicht aufgelöst.

Die Anregung eines elektronischen Übergangs erfolgt etwa 100 mal schneller als die Schwingungsdauer der Atome. Dies bedeutet, dass die Atome ihren Abstand während der Anregung nicht ändern können. Es gibt keine einfachen Auswahlregeln, aber die Übergänge können nur von besetzten Zuständen aus erfolgen. Da die Atome ihre Position nicht ändern, müssen die Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustands überlappen. Vereinfacht formuliert erfolgen die Übergänge im Energiediagramm vertikal. Diese Aussage ist als Franck-Condon-Prinzip bekannt, und durch den vertikalen roten Pfeil in Abb. 2.18 dargestellt.

Abbildung 2.18: Elektronische Anregungen am Beispiel des I_2 -Moleküls. Betrachten Sie zunächst den elektronischen Grundzustand, welcher in der Literatur mit zwei Strichen gekennzeichnet wird, sodass die Atome z.B. einen mittleren Abstand von R'' haben. Aufgrund der Anharmonizität des Potentials wird der Abstand der eingezeichneten Schwingungszustände zu hohen Energien immer geringer. Wenn die Energien nicht mehr aufgelöst werden können, spricht man vom Dissoziationskontinuum, hier angezeigt durch die helle Fläche. Die Dissoziationsenergie D'' entspricht der Energie vom Vibrationsgrundzustand bis zur Dissoziationsenergie des Morse-Potentials. Der elektronisch angeregte Zustand wird mit einem Strich gekennzeichnet. Er hat eine deutlich höhere potentielle Energie, einen größeren mittleren Abstand der Atome R' und eine geringere Dissoziationsenergie D' . Absorptionsübergänge erfolgen entsprechend des Franck-Condon-Prinzips **vertikal**.



Wir betrachten nun elektronische Übergänge in Molekülen. Hierbei ändert sich die Quantenzahl des elektronischen Zustands, sowie die Vibrationsquantenzahl v . Im elektronisch angeregten Zustand ist das Molekül (i) größer, d.h. im Mittel ist der Abstand der Atome im angeregten Zustand größer. Gleichzeitig verringert sich (ii) die Dissoziationsenergie, d.h. es wird weniger Energie benötigt um die Bindung der Atome zu brechen. Man kann diesen Sachverhalt darstellen, indem man im Energiediagramm *zwei* Potentialkurven aufträgt, von denen die eine dem elektronischen Grundzustand entspricht, und die andere dem elektronisch angeregten Zustand. Dies ist in Abb. 2.18 gezeigt. Da im elektronischen Grundzustand in guter Näherung nur der Schwingungsgrundzustand besetzt ist, erhält man Absorptionlinien, die den Energiedifferenzen zwischen dem Schwingungsgrundzustand und den angeregten Schwingungszuständen des elektronisch angeregten Zustands entsprechen. In der Näherung des harmonischen Oszillators sind die Abstände letzterer äquivalent, sodass man Linien bei $\Delta E + n\tilde{\nu}_0$ bekommen kann, mit $n = 0, 1, 2, \dots$ und ΔE dem Abstand zwischen den Schwingungsgrundzuständen. Da die Abstände aufgrund der Anisotropie des Potentials nach oben hin geringer werden, wird auch der Linienabstand im Absorptionsspektrum zu größeren Energien (bzw. zu kleineren Wellenlängen) hin kleiner.

Dieser Effekt lässt sich an zweiatomigen Molekülen in der Gasphase gut beobachten. Das Absorptionsspektrum von Iod (I_2) ist in Abb. 2.20 gezeigt. Da die Absorption im sichtbaren Bereich stattfindet, gibt, führt sie gleichzeitig zu der rechts gezeigten Farbe von Iod-Dampf.

In Flüssigkeiten lassen sich die Schwingungsübergänge aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen nicht mehr auflösen. Man erhält hier lediglich breite Absorptionsbanden. Aus diesen kann dann entsprechend des Lambert-Beerschen Gesetzes die Konzentration eines Farbstoffs bestimmt werden.

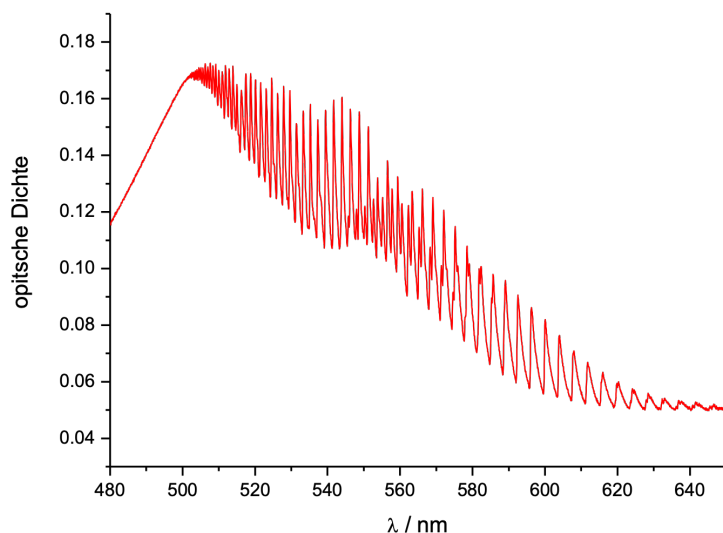


Abbildung 2.19: Iod Dampf. Quelle: Wikipedia.

Abbildung 2.20: Absorptionsspektrum von Iod, I_2 . Man sieht dass zu großen Energien (d.h. zu kleinen Wellenlängen, d.h. nach links) der Abstand der Linien geringer wird, bevor sie in das Dissoziationskontinuum übergehen. Abbildung: DN.

Allen bisher betrachteten Anregungen und Spektroskopiemethoden ist gemein, dass wir effektiv reine Absorptionsspektren messen. In dieser Vorlesung werden wir dieses Terrain verlassen, und uns der Raman-Spektroskopie zuwenden. Bei der Raman-Spektroskopie wird Licht mit einer festen Frequenz eingestrahlt, und emittiertes Licht bei *anderen* Frequenzen gemessen.

3.1 Grundlagen und Herleitung

Bisher haben wir Absorption und Emission von Photonen betrachtet, wobei die Energie der Photonen gerade dem Energieunterschied der stationären Zustände (d.h. den Lösungen der Schrödinger-Gleichung) entsprach. Dies können wir formal schreiben als $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$.

Strahlt man Licht auf ein Molekül, dessen Frequenz keinem der erlaubten Übergänge entspricht, so wird es in der Regel nicht absorbiert, sondern geht ohne Wechselwirkung durch die Probe durch.

Ein kleiner Anteil der Photonen (jedes 10^4 -te bis 10^6 -te Photon) wird jedoch *gestreut*.

Mann kann sich das so vorstellen, dass das elektrische Feld des Photons einen temporären Dipol im Atom induziert. Da das Feld oszilliert, oszilliert auch der Dipol. Für die Partialladungen δq im Abstand \vec{d} ergibt sich ein *induziertes Dipolmoment*

$$\vec{\mu} = \delta q \cdot \vec{d} \quad (3.1)$$

Das Dipolmoment hat die Einheit C · m (Coulomb Meter).

Die Größe des induzierten Dipolmoments ist proportional zum angelegten elektrischen Feld.

$$\vec{\mu} = \delta q \cdot \vec{d} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (3.2)$$

Die Proportionalitätskonstante α wird als *Polarisierbarkeit* bezeichnet. Da das elektrische Feld die Einheit V/m hat, hat die Polarisierbarkeit die Einheit $[\alpha] = \frac{\text{A s m}^2}{\text{V}} = \frac{\text{C}^2 \text{m}^2}{\text{J}}$.

Statt der Polarisierbarkeit wird oft die skalierte Größe $\alpha_V = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ betrachtet, wobei $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{J m}}$ die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ist. Die Einheit ist entsprechend $[\alpha_V] = \frac{\text{C}^2 \text{m}^2}{\text{J}} \frac{\text{J m}}{\text{C}^2} = \text{m}^3$. Wir sehen, dass α_V die Dimension eines Volumens hat. Die Größe α_V wird deswegen auch als Polarisierbarkeitsvolumen bezeichnet. In der Tat haben große Moleküle große Polarisierbarkeitsvolumina.¹

3.1 Grundlagen und Herleitung	39
3.2 Rotations-Raman-Spektren	41
3.3 Rotations-Schwingungs-Raman-Spektren	43
3.4 Infrarot- vs Ramanspektroskopie am Beispiel von Acetylen	45
3.5 Experimentelle Betrachtungen	47

1: Im allgemeinen ist die Polarisierbarkeit anisotrop. Das heißt, α ist keine skalare Konstante, sondern ein Tensor (eine 3×3 Matrix).

[3]: Chang u. a. (2014), „CMIstark: Python Package for the Stark-Effect Calculation and Symmetry Classification of Linear, Symmetric and Asymmetric Top Wavefunctions in DC Electric Fields“

Polarisierbarkeitsvolumen und der Stark-Effekt

In einem starren linearen Rotor mit permanentem Dipolmoment μ führt ein elektrisches Feld E zu einer leichten Änderung (oder Störung) der Energie-Niveaus. Die Größe dieser Störung hängt von den Quantenzahlen $J = 0, 1, 2, \dots$ und $M = -J, -J + 1, \dots, J$ ab. Für Experten schreiben wir [3]

$$\langle J, M | \hat{H}_{\text{Stark}} | J + 1, M \rangle = -\frac{\sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{(2J+1)(2J+3)} \mu E.$$

Wir sehen, dass die Energie nun von der Quantenzahl M abhängt, d.h. die $2J+1$ -fache Entartung der Rotationszustände lässt sich für polare Moleküle mit einem elektrischen Feld teilweise aufheben (die Zustände mit z.B. $M = \pm 1$ sind nach wie vor entartet). Die Verschiebung der Rotations-Energien wird als Stark-Effekt bezeichnet.

Um die erlaubten Energie-Niveaus bei Anwesenheit eines elektrischen Felds zu bestimmen, werden die Matrixelemente oben ausgerechnet, und zu den Matrixelementen des ungestörten Rotors hinzuaddiert. So erhält man eine nicht-diagonale Matrix, die nun numerisch diagonalisiert werden kann. Die Eigenvektoren geben an, wie die Wellenfunktionen des ungestörten Rotors kombiniert werden müssen, um Lösungen für den gestörten Rotor zu erhalten. Die Energien zu diesen Linearkombinationen sind gerade die bei der Diagonalisierung erhaltenen Eigenwerte.

Wir können diese Berechnung für verschiedene elektrische Felder durchführen. Leiten wir die erhaltenen Energien dann einmal nach dem elektrischen Feld ab, erhalten wir das sogenannte effektive Dipolmoment, welches vom Rotationszustand abhängt. Wenn wir dieses noch einmal nach dem elektrischen Feld ableiten, erhalten wir das Polarisierbarkeitsvolumen des Rotors in dem gegebenen Rotationszustand. Sind bei einer bestimmten Temperatur mehrere Rotationszustände thermisch angeregt, so erhalten wir die Polarisierbarkeit, indem wir über diese entsprechend der Boltzmann-Verteilung mitteln.

Quantenmechanisch können wir die Streuprozesse so beschreiben, dass das Photon das Molekül kurzzeitig in einen *virtuellen* Zustand anregt. Dieser wird als virtuell bezeichnet, weil er keiner Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung entspricht. Nach dem Streuprozess wird das einfallende Photon in beliebige Richtung gestreut.

Dieser Streuprozess wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Für die Intensität des gestreuten Lichts gilt²

$$I_{\text{Rayleigh}} \propto \lambda^{-4}. \quad (3.3)$$

Im allgemeinen entspricht die Frequenz des gestreuten Lichts der des einfallenden Photons,

$$\nu_{\text{gestreut}} = \nu_{\text{einlaufend}} \quad (3.4)$$

Jedes 10^4 -te bis 10^6 -te *gestreute* Photon erfährt eine Frequenzverschiebung $\Delta\nu$. Wenn wir also mit monochromatischem Licht anregen, sehen wir *polychromatisches* Streulicht. Dieser Effekt wird als *Raman-Streuung*

2: Damit wird Licht mit kürzeren Wellenlängen (blaues Licht) stärker gestreut. Deswegen ist morgens und abends nicht mehr so viel davon übrig und der Himmel erscheint rot.

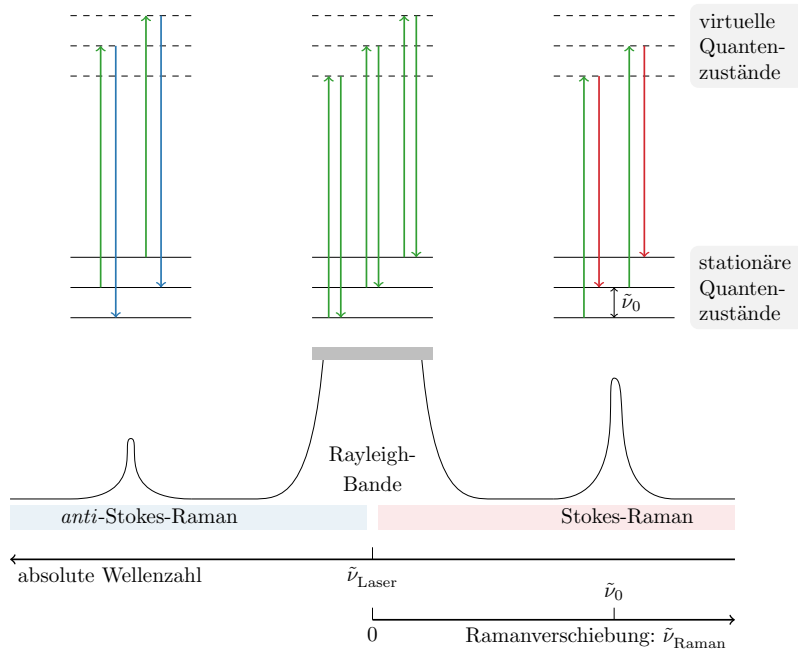


Abbildung 3.1: Raman-Streuung. Bei der Anti-Stokes Raman-Streuung (links) haben die gestreuten Photonen eine *größere* Energie als die einfallenden Photonen. Bei der Frequenz des einfallenden Lichts wird ein starkes Signal gemessen. Die Photonen bei dieser Frequenz werden ohne Energieverschiebung gestreut. Bei der Stokes Raman-Streuung (rechts) haben die gestreuten Photonen eine *geringere* Energie als die einfallenden Photonen. Beachten Sie, dass die Wellenzahl, und damit die Energie des gestreuten Lichts in der Abbildung nach links zunimmt. Abbildung: DN.

bezeichnet.

$$\nu_{\text{gestreut}} = \nu_{\text{einlaufend}} + \Delta\nu \quad (3.5)$$

Wenn $\Delta\nu > 0$ spricht man von der Anti-Stokes Raman-Streuung.

Wenn $\Delta\nu < 0$ spricht man von der Stokes Raman-Streuung - dieses Licht wird im Praktikumsversuch gemessen.

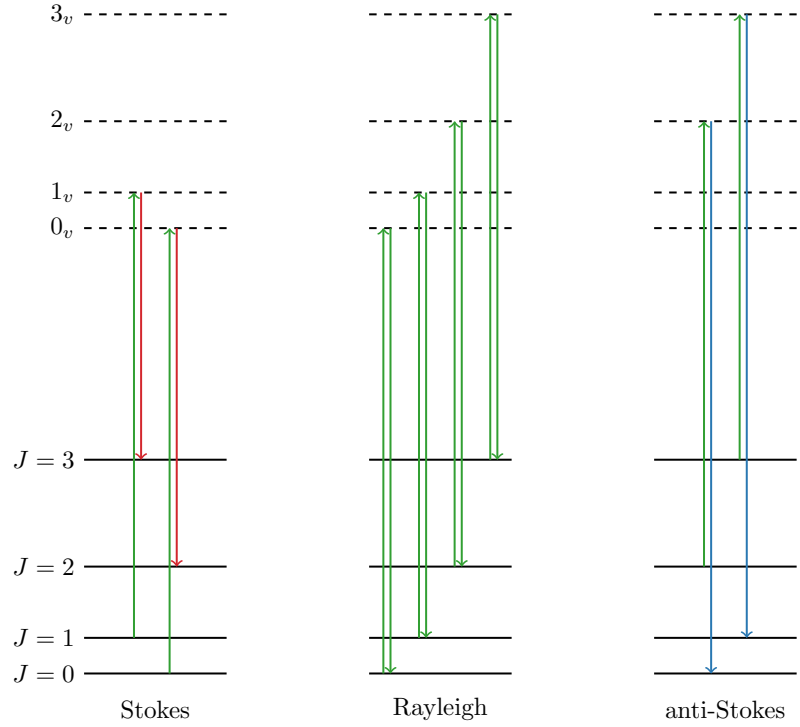
Wir können uns die Raman-Streu-Prozesse so vorstellen, dass das einfallende Laserlicht die Moleküle aus dem aktuellen Rotations-Schwingungszustand in einen kurzlebigen *virtuellen* Zustand anregt, der genau $h\nu_{\text{Laser}}$ höher liegt als der Ausgangszustand. Dieser Zustand wird als *virtuell* bezeichnet, weil er keiner stationären Lösung der Schrödinger-Gleichung entspricht. Das Molekül muss also schnell wieder einen stationären Zustand einnehmen, indem es wieder ein Photon emittiert. Da das Photon einen Drehimpuls von ± 1 hat, ändert sich bei der Absorption des Photons der Drehimpuls des Moleküls, also die Quantenzahl J um $+1$ oder -1 . Bei der Emission ändert sich der Drehimpuls erneut um $+1$ oder -1 , sodass sich der Drehimpuls bei dem gesamten Raman-Streu-Ereignis um -2 , 0 , oder $+2$ ändern kann. Die entsprechenden Zweige werden als O- und S-Zweige bezeichnet.

Wir unterscheiden zwischen reinen Rotations-Raman-Spektren und Schwingungs-Rotations-Raman-Spektren.

3.2 Rotations-Raman-Spektren

In Rotations-Raman-Spektren wird der Schwingungs-Freiheitsgrad nicht angeregt. Wir regen also in einen *virtuellen* Zustand an, der um $h\nu$ über dem aktuellen Rotationszustand liegt, wobei ν die Frequenz des Lasers ist. Dies ist schematisch in Abb. 3.2 gezeigt.

Abbildung 3.2: Rotations-Raman-Spektren. Aus jedem Rotations-Zustand kann in einen um $h\nu$ höher gelegenen, virtuellen Zustand angeregt werden. Im Falle der Rayleigh-Streuung (Mitte) hat das emittierte Licht die gleiche Frequenz wie das eingestrahlte Licht. Die Rotationsquantenzahl J des Moleküls ändert sich nicht. Im Falle der Stokes-Streuung (links) ist das limitierte Licht rotverschoben. Die Rotationsquantenzahl J des Moleküls ändert sich um $+2$. Im Falle der anti-Stokes-Streuung (rechts) ist das emittierte Licht blauverschoben. Die Rotationsquantenzahl J des Moleküls ändert sich um -2 .



Die allgemeine Auswahl-Regel für Rotations-Raman-Spektren lautet: Die Polarisierbarkeit des Moleküls muss anisotrop sein. Dies ist für fast alle Moleküle der Fall. Ausnahmen sind z.B. Methan und C_{60} . Die spezielle Auswahlregel lautet $\Delta J = \pm 2$.

In Rotations-Raman-Spektren entspricht die Energie der spektralen Linie gerade den erlaubten Rotationsübergängen. Diese sind in Abb. 3.2 gezeigt. Wenn wir im Grundzustand mit $J = 0$ starten, gibt es zum einen die Möglichkeiten $\Delta J = 0$ (hier erhalten wir Streulicht der gleichen Wellenlänge, ohne irgendeine spektroskopische Information). Zum anderen haben wir die Möglichkeit $\Delta J = +2$. Die Energiedifferenz ist dann

$$\frac{\Delta E}{hc_0} = \frac{E_{\text{End}} - E_{\text{Anf}}}{hc_0} = \tilde{B}(0+2)(0+3) - \tilde{B}(0)(0+1) = 6\tilde{B}. \quad (3.6)$$

Diese Energie wird vom Photon an das Molekül abgegeben, d.h. das gestreute Photon hat eine um $6\tilde{B}$ geringere Energie.

Starten wir allgemein vom Zustand J und enden im höheren Zustand $J+2$, so haben wir für die Energiedifferenz

$$\frac{\Delta E}{hc_0} = \tilde{B}(J+2)(J+3) - \tilde{B}J(J+1) \quad (3.7)$$

$$= \tilde{B}(J^2 + 5J + 6 - J^2 - J) = \tilde{B}(4J + 6), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (3.8)$$

Wir sehen also, dass wir Raman-Linien im Abstand von $4\tilde{B}$ bekommen. Diese Energie wird wieder vom Photon an das Molekül abgegeben, und man spricht von *Stokes-Streuung*.

Wenn wir bereits ein Molekül im Zustand $J = 2$ antreffen, so ist auch der Übergang mit $\Delta J = -2$ möglich. Hierbei gibt das Molekül Energie an das

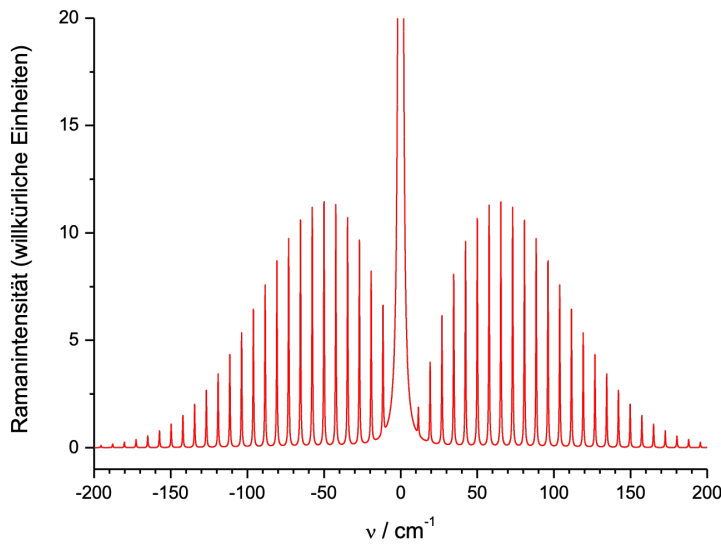


Abbildung 3.3: Simuliertes Rotations-Raman-Spektrum von Stickstoff. Sichtbar sind die Rayleigh-Streuung und der O- und Q-Zweig. Für eine Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 500 \text{ nm}$ gilt $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$. Entsprechend ist der spektrale Abstand zwischen den Rotationslinien und der Rayleigh-Linie extrem gering. Abbildung: DN.

Photon ab. Die Energiedifferenz ist dann

$$\frac{\Delta E}{hc_0} = \tilde{B}(0)(0+1) - \tilde{B}(0+2)(0+3) = -6\tilde{B}. \quad (3.9)$$

Starten wir allgemein vom Zustand J und enden im niedrigeren Zustand $J-2$, so haben wir für die Energiedifferenz

$$\frac{\Delta E}{hc_0} = \tilde{B}(J-2)(J-1) - \tilde{B}J(J+1) \quad (3.10)$$

$$= \tilde{B}(J^2 - 3J + 2 - J^2 - J) = \tilde{B}(-4J + 2), \quad J = 2, 3, 4, \dots \quad (3.11)$$

Wir sehen also, dass wir wieder Raman-Linien im Abstand von $4\tilde{B}$ bekommen. Diese Energie wird wieder vom Molekül an das Photon abgegeben, und man spricht von *Anti-Stokes*-Streuung.

Rotations-Raman-Spektren werden selten direkt beobachtet, da das gestreute Licht sehr nahe am Laserlicht ist.

3.3 Rotations-Schwingungs-Raman-Spektren

Es lassen sich jedoch leicht Schwingungs-Raman-Spektren messen, in denen sich die Schwingungsquantenzahl ebenfalls ändert. Hierdurch erfährt das Photon eine deutlich dramatischere Frequenzverschiebung, und die Nähe zum Streulicht stellt kein Problem mehr dar. Wie schon in der Schwingungsspektroskopie gesehen, kann sich dabei auch die Rotationsquantenzahl ändern (im Unterschied zur Schwingungsspektroskopie muss sich die Rotationsquantenzahl jedoch nicht *zwingend* ändern).

Die allgemeine Auswahlregel für einen solchen Übergang lautet, dass sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändern muss.

Wir hatten bereits gesehen, dass die Polarisierbarkeit mit dem Volumen skaliert. Ändert sich z.B. wie bei der symmetrischen Streckschwingung

die Größe des Moleküls, so ist diese Schwinungsmode Raman-aktiv. Bei der asymmetrischen Streckschwingung ändert sich das Volumen nicht, und die Mode ist nicht Raman-aktiv. Hervorzuheben ist, dass wir kein elektrisches Dipolmoment benötigen. Damit lassen sich z.B. auch Moleküle wie H_2 und N_2 mittels Raman-Spektroskopie untersuchen.

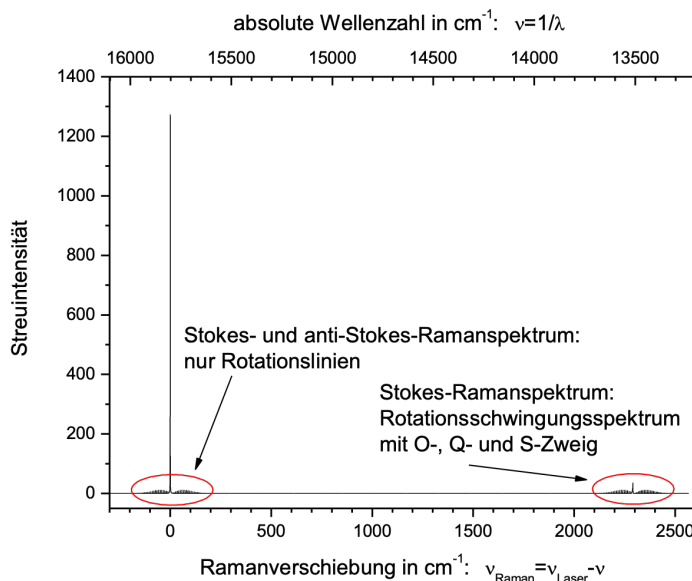


Abbildung 3.4: Das Raman-Spektrum von Stickstoff. Gezeigt ist die Intensität als Funktion der Wellenzahl. Da die Wellenzahl nach rechts abnimmt (obere x -Achse), wird die Frequenz des gestreuten Lichts nach rechts geringer. Sichtbar sind die Anti-Stokes- und Stokes-Rotationsspektren um 630 nm, sowie das Schwingungs-Rotations-Spektrum um 740 nm. Die untere x -Achse zeigt die Ramanverschiebung. Man achte auf das Vorzeichen in der Definition der Ramanverschiebung. Dies ist so gewählt, dass die Verschiebung für Stokes-Streuung positiv ist. Abbildung: DN.

Die spezielle Auswahlregel lautet $\Delta v = \pm 1$, und $\Delta J = -2, 0, 2$. Da meistens nur der Schwingungsgrundzustand signifikant besetzt ist, verwendet man in der Praxis den Schwingungsübergang mit $\Delta v = 1$, und man erhält ein Stokes-Raman-Spektrum. Wenn $\Delta J = -2$, so spricht man vom O-Zweig, für $\Delta J = 0$ erhalten wir den Q-Zweig (dieser entspricht genau dem reinen Schwingungsübergang), und für $\Delta J = +2$ erhalten wir den S-Zweig.

3.4 Infrarot- vs Ramanspektroskopie am Beispiel von Acetylen

Wir wissen dass für die Infrarot-Spektroskopie gilt: Das Dipolmoment muss sich bei der Schwingung *ändern*. Die Quantenzahl J muss sich um $+1$ oder -1 ändern. Für die Ramanspektroskopie gilt, dass das Volumen sich ändern muss, und die Quantenzahl J muss sich um $+2$ oder -2 ändern. Wir betrachten nun am Beispiel des Acetylen-Moleküls welche Schwingungs-Anregungen in den beiden Spektroskopieformen beobachtbar sind.

Die Schwingungsanregungen des Acetylen-Moleküls sind in Tab. 3.1 dargestellt. Wir sehen, dass sich das Dipolmoment bei der antisymmetrischen Streckschwingung und bei der cis-Biegeschwingung ändert. Folglich sind diese Moden IR-aktiv, d.h. sie führen im IR Spektrum zur Absorption. Umgekehrt ist leicht zu sehen, dass die symmetrische CH-Streckschwingung, sowie die CC-Streckschwingung zu einer Volumenänderung führen. Diese Moden sind daher Raman-aktiv.

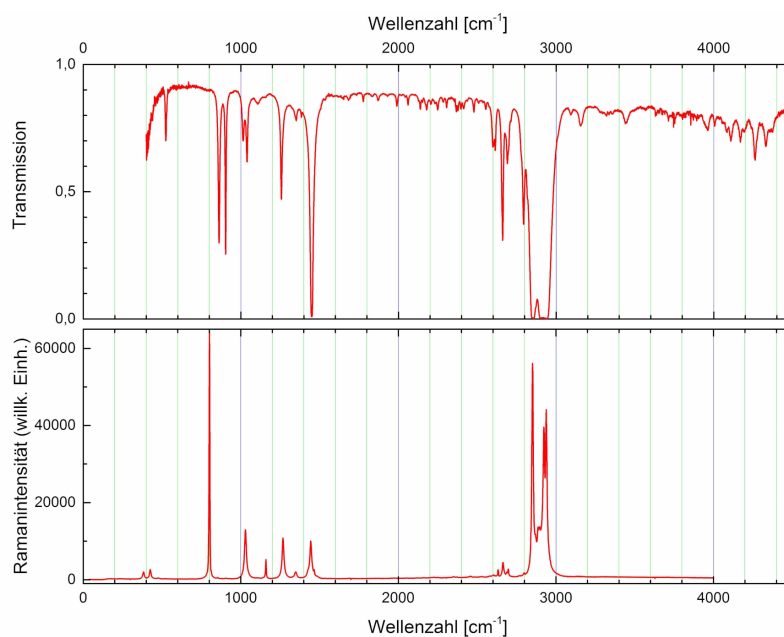
Es ist auch zu erkennen, dass sich bei der trans-Biegeschwingung das Dipolmoment nicht ändert, d.h. diese Mode ist nicht IR-aktiv. Eine detailliertere Analyse dieser Mode führt zu dem Ergebnis, dass diese Mode Raman-aktiv ist. Wir sehen also, dass in Acetylen jede Schwingungsmode *entweder* IR *oder* Raman-aktiv ist.

Tabelle 3.1: Normalschwingungen des Acetylen-Moleküls.

		Bezeichnung	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	IR-aktiv	Raman-aktiv
symmetrische CH-Streckschwingung	$\begin{array}{c} \leftarrow \quad \rightarrow \quad \leftarrow \quad \rightarrow \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \end{array}$	ν_1	3374	Nein	Ja
antisymm. CH-Streckschwingung	$\begin{array}{c} \rightarrow \quad \leftarrow \quad \leftarrow \quad \rightarrow \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \end{array}$	ν_3	3287	Ja	Nein
CC-Streckschwingung	$\begin{array}{c} \leftarrow \quad \leftarrow \quad \rightarrow \quad \rightarrow \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \end{array}$	ν_2	1974	Nein	Ja
cis-Biegeschwingung (2-fach entartet)	$\begin{array}{c} \downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \downarrow \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \\ \odot \quad \otimes \quad \otimes \quad \odot \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \end{array}$	ν_5	729	Ja	Nein
trans-Biegeschwingung (2-fach entartet)	$\begin{array}{c} \downarrow \quad \uparrow \quad \downarrow \quad \uparrow \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \\ \odot \quad \otimes \quad \odot \quad \otimes \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \end{array}$	ν_4	612	Nein	Ja

Dieses Ausschlussprinzip gilt für Moleküle mit einem Inversionszentrum grundsätzlich: Die Schwingungsmoden von Molekülen mit Inversionszentrum sind *entweder* IR- oder Raman-aktiv. Das IR- sowie das Raman-Spektrum von Cyclohexan ist in Abb. 3.5 gezeigt.

Abbildung 3.5: IR (oben) und Raman-Spektrum (unten) von Cyclohexan, C_6H_{12} . Man erkennt klar, dass das Raman-Spektrum Schwingungen anzeigt, die im IR-Spektrum nicht sichtbar sind, und umgekehrt. Der Bereich um 1000 cm^{-1} wird als Fingerprint-Bereich bezeichnet. Im Ramanspektrum kann bis zu sehr niedrigen Wellenzahlen gemessen werden, während im IR Spektrum die Absorption der Küvette KBr unterhalb von 500 cm^{-1} zu starker Absorption führt.



3.5 Experimentelle Betrachtungen

Durch die Verfügbarkeit von Festkörper-Lasern mit hoher Leistung einerseits, und durch die gestiegene Empfindlichkeit von CCD (charged coupled device) Chips andererseits lassen sich heute sehr kompakte (Handheld) Raman-Spektrometer konstruieren, die z.B. in der Lebensmittelanalytik oder im Sicherheitsbereich eingesetzt werden.

Einfache Raman-Spektrometer können Substanzen im mg-Bereich nachweisen. Da die Raman-Spektroskopie sichtbares Licht verwendet, müssen keine speziellen Küvetten verwendet werden. Dies ist ein deutlicher Vorteil gegenüber der Infrarotspektroskopie, wo z.B. KBr-Küvetten verwendet werden müssen. Außerdem lässt sich das sichtbare Licht durch Glasfasern sehr präzise an den Einsatzort bringen.

In fluoreszenten Proben ist es nicht trivial, die Raman-Streuung vom fluoreszierenden Licht zu unterscheiden. Da Fluoreszenz jedoch nur beobachtet werden kann, wenn die Frequenz des anregenden Lichts *über* der Frequenz des emittierten Lichts liegt, lässt sich Fluoreszenz ausschließen, indem man in den Anti-Stokes-Bereich wechselt.

Eine weit verbreitete Variante der Raman-Spektroskopie ist die Raman-Mikroskopie. Hier wird Raman-Spektroskopie orts aufgelöst durchgeführt. Bei allen genannten Vorzügen ist die Raman-Spektroskopie im allgemeinen keine quantitative Spektroskopie, im starken Unterschied zur Absorptions-Spektroskopie. Quantitative Analysen setzen daher eine sorgsame Kalibrierung voraus, sowie möglichst identische Bedingungen in Bezug auf Küvette, Lösungsmittel, Temperatur, etc.

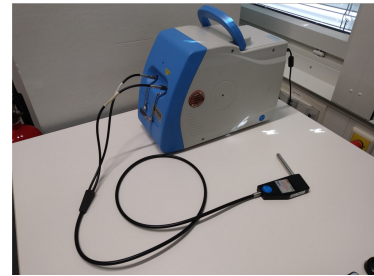


Abbildung 3.6: Photo des Raman-Spektrometers für den Praktikumsversuch A56. Abbildung: DN.

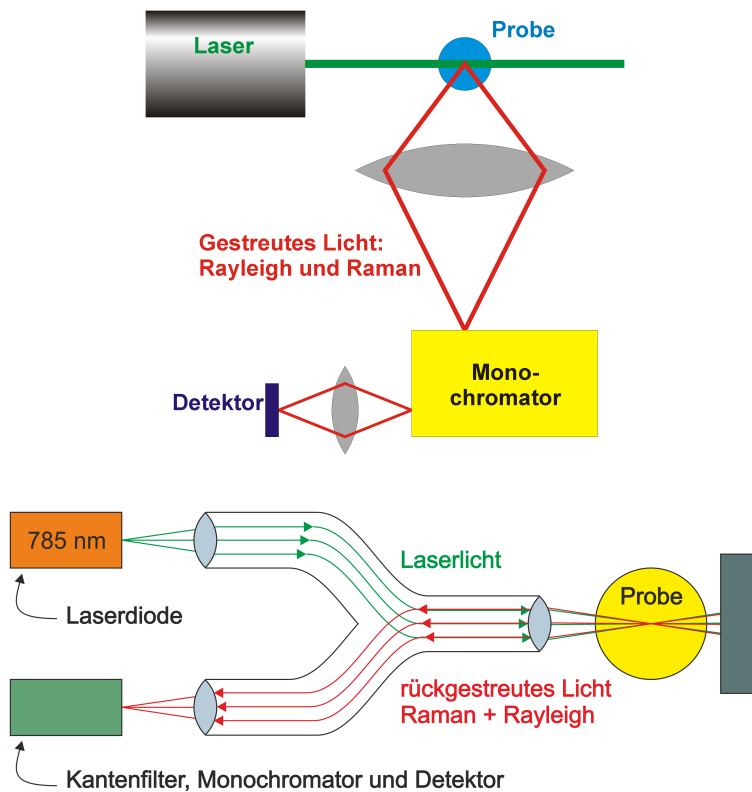


Abbildung 3.7: Oben: Klassischer Aufbau eines Raman-Spektrometers. Ein Laser erzeugt monochromatisches Licht, welches von der Probe gestreut wird. Das gestreute Licht wird über einen Monochromator auf einen Detektor gelenkt, wo die Intensität des Lichts als Funktion der Wellenlänge gemessen wird.

Unten: Aufbau des Raman-Spektrometers im Praktikumsversuch A56. Das Licht wird über den oberen Zweig einer Y-förmigen Glasfaserstruktur zur Probe gebracht. Das gestreute Raman-Licht wird über den unteren Zweig zu einer Detektoreinheit gebracht. Hier unterdrückt zunächst ein steiler Kantenfilter die Rayleigh-Streuung. Das gefilterte Licht wird dann über ein Monochromator auf den Detektor gebracht. Abbildung: DN.

Wir behandeln im letzten Kapitel zum Thema Spektroskopie die Kernspinresonanz. Im englischen wird der Begriff Nuclear Magnetic Resonance (NMR) verwendet. Man unterscheidet zwischen NMR Spektroskopie und der aus der Medizin bekannten Magnetresonanztomographie (MRT).¹

Sowohl MRT als auch NMR Spektroskopie sind Methoden um die Struktur und Dynamik belebter und unbelebter Materie zu untersuchen. Während in der MRT ganze Menschen untersucht werden können, kann mit der NMR Spektroskopie die Struktur und Dynamik von kleinen Molekülen bis hin zu Proteinen mit atomarer Auflösung untersucht werden. Ebenfalls kann die Komposition von Proben untersucht werden, was z.B. Anwendung in der Metabolomik findet. Sowohl die MRT als auch die NMR finden auch in materialwissenschaftlichen Kontexten wie der Batterieforschung oder der Untersuchung supraleitender Materialien Anwendung.

Sowohl die MRT als auch einfache NMR Anwendungen beschränken sich in den meisten Fällen auf Wasserstoffkerne, also Protonen. Da in der NMR oft verschiedene Isotope verwendet werden, spricht man dann von ^1H NMR.

In diesem Kapitel konzentrieren wir uns auf die NMR Spektroskopie. Wir beginnen mit ein paar allgemeinen Vorbemerkungen.

Wie in anderen Spektroskopie-Arten messen wir das Spektrum eines Moleküls. Die erlaubten Energie-Werte entsprechen dabei wieder den stationären Lösungen der Schrödinger-Gleichung.

Es bestehen jedoch wesentliche Unterschiede zu den bisher betrachteten Spektroskopie-Arten:

1. Es gibt eine feste Anzahl von erlaubten Spin-Zuständen. Für ein einzelnes Proton gibt es nur zwei erlaubte Zustände.
2. Die Zustände sind im Nullfeld entartet, d.h. sie haben dieselbe Energie. Die Entartung muss durch anlegen eines Magnetfelds aufgehoben werden. Dabei ist die Aufspaltung proportional zum Magnetfeld. Die Proportionalitätskonstante wird als gyromagnetisches Verhältnis γ bezeichnet.
3. Die Frequenzen der Übergänge liegen viele Größenordnungen unter den zuletzt behandelten elektronischen Anregungen. Die Zeeman-Wechselwirkung liegt für typische Magnetfelder im Bereich von 100 MHz. Damit ist die NMR eine nicht-invasive Methode, aber auch eine Methode mit geringer Empfindlichkeit (siehe ÜA 7, Boltzmann). Mittels NMR untersuchte Wechselwirkungen sind nochmals viele Größenordnungen kleiner und können im Bereich von 1 Hz liegen.
4. Die Relaxation von angeregten Zuständen ist ein wesentlicher NMR Parameter.
5. Durch sogenannte Pulssequenzen lässt sich die Auswirkung der NMR Anregung auf andere Linien im NMR Spektrum untersuchen.

4.1	Quantenmechanische Grundlagen	50
4.2	Experimentelle Betrachtungen	53
4.3	Chemische Verschiebung	55
4.4	J-Kopplung	57
4.5	Praktische Bestimmung von NMR Spektren	59
4.6	Bonus 1: MRT von Batteriezellen	61
4.7	Bonus 2: Hyperpolarisation	62

1: Die röntgenbasierte Bildgebung hatte den beschönigenden Namen Computertomographie bereits ab den 70er Jahren besetzt. Zu diesem Zeitpunkt wurde die MRT noch entwickelt, sie fand erst ab Mitte der 1980er Jahre breite Anwendung in der klinischen Diagnostik.

Diese Auswirkungen werden oft als Funktion einer Entwicklungszeit gemessen, woraus sich dann ein zweidimensionales Spektrum ergibt. Die Möglichkeiten, mit Pulssequenzen Informationen zu gewinnen, füllen ganze Bücher. Auch Quanten-Algorithmen können in der NMR Spektroskopie implementiert werden.

Wir behandeln zunächst wieder die quantenmechanischen Grundlagen, wobei wir die Konzepte der chemischen Verschiebung und der J -Kopplung einführen.

Hieraus ergeben sich die Anforderungen an die Messtechnik, die wir im Anschluss darstellen. Die Geschichte der NMR ist auch eine Geschichte immer stärkerer Magnetfelder. Die leistungsfähigsten Spektrometer benutzen derzeit eine Magnetfeldstärke von 28.8 Tesla und kosten deutlich über 10 Millionen Euro. Es hat aber auch eine Revolution am unteren Ende der Skala stattgefunden. So lassen sich heute portable NMR Spektrometer erwerben, die mit einem sehr stabilen und homogenen Magnetfeld von ca. 2 Tesla hochaufgelöste in line NMR Spektroskopie ermöglichen.

Schließlich behandeln wir detailliert, wie man ein ^1H NMR-Spektrum analysiert, bzw. wie man umgekehrt von einem kleinen Molekül das ^1H Spektrum vorhersagt.

4.1 Quantenmechanische Grundlagen

Die grundlegende Wechselwirkung der magnetischen Resonanz ist die sogenannte Zeeman-Wechselwirkung eines magnetischen Moment $\vec{\mu}$ mit einem magnetischen Feld \vec{B} . Der sich daraus ergebende *klassische* Ausdruck für die Energie ist

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (4.1)$$

2: Mit der Zeit wird die Schwingungsenergie durch Reibung in Wärme umgewandelt, und die Nadel zeigt Richtung Nordpol.

Man sieht, dass die Energie minimal ist, wenn magnetisches Moment und Magnetfeld parallel ausgerichtet sind. Soweit gilt die Analogie einer Kompassnadel. Durch Anlegen eines Magnetfelds lässt sich eine Kompassnadel zum *Schwingen* bringen.²

Atomkerne haben jedoch nicht nur ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$, sondern auch einen Drehimpuls \vec{J} . Durch den Drehimpuls schwingt der Dipol nicht, sondern er dreht sich um das angelegte Magnetfeld. Die Frequenz dieser Präzession wird als Larmor-Frequenz bezeichnet. Drehimpuls und magnetisches Moment sind *proportional*:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J}. \quad (4.2)$$

3: Für Protonen ist $\gamma_{\text{H}} = 2\pi \times 42 \text{ MHz/T}$, für das ^{13}C Isotop ist $\gamma_{^{13}\text{C}} = 2\pi \times 10.5 \text{ MHz/T}$. Für das freie Elektron gilt hingegen $\gamma_{\text{e}} \approx 660\gamma_{\text{H}}$.

Die Proportionalitätskonstante wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet, und ist vom Isotop abhängig.³

In der NMR arbeiten wir gerne mit *dimensionslosen* Drehimpulsen \vec{I} mit

$$\hbar \vec{I} = \vec{J} \quad (4.3)$$

Legen wir nun ein Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B_0)$ entlang der z-Achse an, so haben wir für die Energie:

$$E = -\mu_z B_0 = -\gamma J_z B_0 = -\gamma \hbar I_z B_0 \quad (4.4)$$

Nun ersetzen wir entsprechend des Korrespondenzprinzips die z-Komponente des dimensionslosen Drehmoments I_z durch den Drehmomentoperator \hat{I}_z , um den Hamilton-Operator zu erhalten:

$$\hat{H} = -\gamma \hbar \hat{I}_z B_0 \quad (4.5)$$

Wir müssen also nun die Eigenzustände des Operators \hat{I}_z finden, ganz genau so, wie wir z.B. bei den rotierenden Methylgruppen die Eigenzustände z.B. des Operators $\partial^2/\partial\phi^2$ finden mussten. Hierzu benötigen wir die Quantenmechanik des Drehimpulses, die wir hier nicht näher erläutern können. Glücklicherweise ist das Ergebnis dieser theoretischen Überlegungen sehr einfach:

Es gibt für ein Spin- $1/2$ Kern wie das Proton genau zwei Eigenzustände für \hat{I}_z . Diese werden folgendermaßen bezeichnet:

$$|I, m_{-1/2}\rangle = |1/2, -1/2\rangle = |-1/2\rangle = |-\rangle = |\beta\rangle \quad (4.6)$$

$$|I, m_{+1/2}\rangle = |1/2, +1/2\rangle = |+1/2\rangle = |+\rangle = |\alpha\rangle \quad (4.7)$$

Genau wie die Lösungen Ψ_J bilden die Eigenzustände eine orthonormale Basis. Dies bedeutet, dass das Skalarprodukt unterschiedlicher Eigenzustände Null ist:⁴

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1, \quad (4.8)$$

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0. \quad (4.9)$$

4: Dies gilt genau in der gleichen Weise wie für das Skalarprodukt der Einheitsvektoren eines Vektorraums.

Kernspin und Schrödingers Katze

Die Schreibweise $|I, m\rangle$ (sprich "Ket I, m ") ist die allgemeine Schreibweise für den Ket eines einzelnen Spins. Eine bekannte analogie ist die Katze von Herrn Schrödinger. Diese hat - genau wie unser Spin - zwei Eigenzustände:

$$|\text{Katze, tot}\rangle \quad \text{und} \quad |\text{Katze, lebendig}\rangle \quad (4.10)$$

Die Tatsache, dass wir nur zwei Eigenzustände haben, bedeutet nicht, dass die Katze nur in einem der beiden Zustände sein kann. In der Tat kann die Katze sich in einer Überlagerung der Eigenzustände befinden:

zwei Eigenzustände:

$$|\text{Katze, präpariert}\rangle = c_1 |\text{Katze, tot}\rangle + c_2 |\text{Katze, lebendig}\rangle \quad (4.11)$$

Dieser Zustand muss lediglich normiert sein, d.h. $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. Eine zentrale Aussage der Quantenmechanik ist, dass das Messergebnis für eine Katze in einem nicht-reinen Zustand *nicht* vorhergesagt werden kann, da die Koeffizienten in diesem Fall lediglich die Wahrscheinlichkeit angeben, die Katze tot oder lebendig aufzufinden. Diese Aussage gilt so auch exakt für den Kernspin.

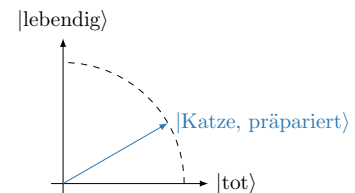
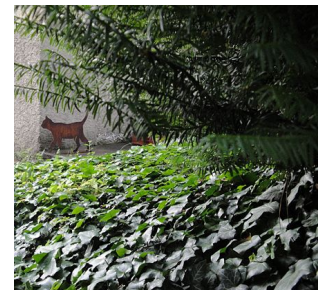


Abbildung 4.1: Zur Orthogonalität von Quantenzuständen. Oben: Bild einer Katze an Schrödingers Wohnhaus in Zürich. Je nach Lichteinfall erscheint die Katze tot oder lebendig (Quelle: Wikipedia). Unten: Darstellung des Zustands der Katze als Überlagerung von orthogonalen Zuständen. Was in der Welt der Katzen ungewöhnlich ist, ist in der Welt der Quanten ganz normal.

Nebenbemerkung: Nach der Messung ist die Wellenfunktion kollabiert, das heißt, das System befindet sich dann in einem Eigenzustand. Für die Katze bedeutet das, dass sie entweder überlebt, oder nicht.

Der Operator \hat{I}_z extrahiert lediglich die Quantenzahl m_z . Die Matrixdarstellung von \hat{I}_z für einen einfachen Spin $1/2$ ist damit

$$\begin{pmatrix} \langle \alpha | \hat{I}_z | \alpha \rangle & \langle \alpha | \hat{I}_z | \beta \rangle \\ \langle \beta | \hat{I}_z | \alpha \rangle & \langle \beta | \hat{I}_z | \beta \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Wir sehen, dass \hat{I}_z und damit unser Hamiltonian diagonal ist, mit Eigenwerten $1/2$ und $-1/2$. Die Energielevel des Spins sind damit

$$E = \pm 1/2 \hbar \gamma B_0 = \pm 1/2 \hbar \omega_L. \quad (4.13)$$

Hierbei haben wir die Larmor-Frequenz ω_L eingeführt.

Die Aufspaltung hängt also vom gyromagnetischen Verhältnis γ ab, und ist proportional zum angelegten Magnetfeld B_0 .

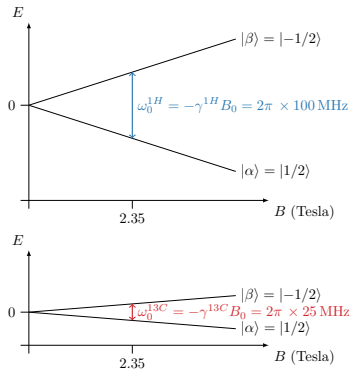


Abbildung 4.2: Aufspaltung der Zeeman-Level in einem externen Magnetfeld. (Die Abbildung ist korrekt für Kerne mit einem positiven gyromagnetischen Verhältnis γ . Für diese ist die Larmor-Frequenz ω negativ. Zu diesen Kernen zählen ^1H , ^{13}C , ^{14}N , jedoch nicht ^{15}N , welches ein negatives gyromagnetisches Verhältnis hat.

4.1.1 Boltzmann-Verteilung

Die Aufspaltung ist im Vergleich zu den anderen Spektroskopiezeigen extrem gering. Das ^1H -Isotop oder Proton hat eine natürliche Häufigkeit von 99,99 % und -abgesehen von Tritium- das größte gyromagnetische Verhältnis aller Elemente. Die natürliche Häufigkeit des NMR-aktiven ^{13}C Isotops beträgt hingegen nur 1 % und sein gyromagnetisches Verhältnis ist vier mal geringer als das des Protons. Für ein Proton bei einem Tesla erhalten wir eine Aufspaltung von

$$\hbar \omega = 2,82 \cdot 10^{-26} \text{ J.}$$

Im Vergleich dazu haben wir bei Raumtemperatur eine thermische Energie von

$$4,14 \cdot 10^{-21} \text{ J.}$$

Damit erhalten wir für das Verhältnis der Besetzungszahlen:

$$\frac{N_{|\beta\rangle}}{N_{|\alpha\rangle}} = \exp \left[-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right] \approx 1 - \frac{\hbar \omega}{k_B T} \approx 0,999993 \quad (4.14)$$

Das NMR-Signal ist proportional zur *Differenz* der Besetzungen. Diese hatten wir in Übungsaufgabe 7 bestimmt. Das Verhältnis zwischen der Differenz von Spins im unteren Zustand und Spins im oberen Zustand, und der Summe der Spins heißt Polarisation P . Es gilt:

$$P = \frac{N_{|\alpha\rangle} - N_{|\beta\rangle}}{N_{|\alpha\rangle} + N_{|\beta\rangle}} = \tanh \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \approx \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \quad (4.15)$$

Die Zeeman-Wechselwirkung als solche würde uns noch keinerlei Information über unsere Probe geben - wir könnten lediglich anhand der

Stärke der Absorption messen, wie viele Protonen wir zum Beispiel in der Probe haben.

Die chemische Information erhalten wir aufgrund der chemischen Verschiebung und der J -Kopplung. Diese Parameter diskutieren wir in Kürze detailliert. Vorher stellen wir noch einige experimentelle Betrachtungen an.

4.2 Experimentelle Betrachtungen

Die ersten NMR Spektrometer waren sogenannte Continuous-Wave (CW) Spektrometer. Ein solches Spektrometer ist in Abb. 4.3 gezeigt. Die Funktionsweise ist ähnlich zur optische Absorptions-Spektroskopie. Über die Hochfrequenz-Spule wird kontinuierlich Energie zur Probe transportiert, es liegt also kontinuierlich eine geringe, sinus-förmige Spannung an, welche ein sinus-förmig moduliertes, schwaches Magnetfeld erzeugt. Ein Teil dieser Energie wird von der Spule reflektiert, was einer zum Spektrometer zurücklaufenden elektromagnetischen Welle entspricht. Die Stärke des von außen angelegten Magnetfelds wird nun über ein zusätzliches Spulen-Paar moduliert. Dadurch wird auch die Larmor-Frequenz moduliert. Wenn die Larmor-Frequenz der Frequenz des von der HF-Spule erzeugten Magnetfelds entspricht, kommt es zur Resonanz, d.h. zur Absorption von elektromagnetischer Energie. Die zum Spektrometer zurücklaufende Welle ist dann abgeschwächt, und die Stärke der Abschwächung entspricht der NMR Intensität.

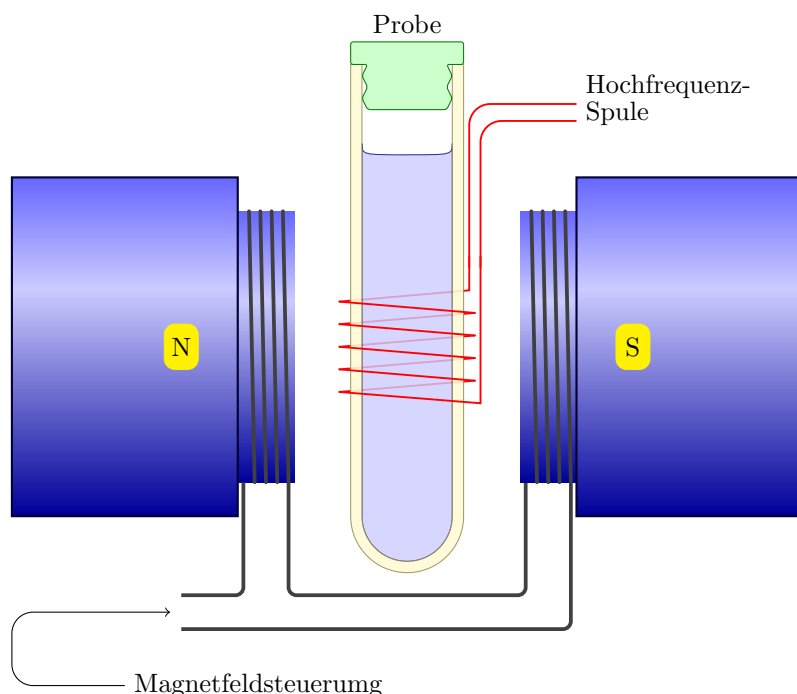


Abbildung 4.3: Historisches Continuous-Wave NMR Spektrometer. Über einen HF-Oszillator wird ein Hochfrequenzfeld einer festen Frequenz eingestrahlt. Dann wird das Magnetfeld des Elektromagneten moduliert. Kommt es zur Resonanz, emittiert die Probe ein phasenverschobenes Signal, was sich über eine zur einstrahlenden Spule senkrechten Spule detektieren lässt.

Moderne Benchtop-NMR Geräte sind vom Aufbau her sehr ähnlich, allerdings wird das Magnetfeld nicht mehr moduliert, sondern die HF-Spule wird benutzt, um mithilfe eines relativ starken, oszillierenden Magnetfelds die Kernspins aus Ihrer Ruhelage ausulenken. Danach präzessieren die Spins in der Spule, was nach dem Faraday'schen Induktionsgesetz eine Spannung induziert, den sogenannten Free Induction Decay.

Um eine Idee von der Funktionsweise der gepulsten NMR zu erhalten, betrachten wir als Analogie ein Klavier. Aufgrund der chemischen Verschiebung haben unterschiedliche Kerne in einem Molekül eine etwas unterschiedliche Resonanzfrequenz. Wenn wir die Resonanzfrequenzen messen, messen wir den Klang des Moleküls und können sagen, um

was für ein Molekül es sich handelt. In vollständiger Analogie kann man beim Klavier einen Klang *einstellen*, indem man die entsprechenden Tasten runter drückt, und wartet, bis der Ton vollständig verklungen ist. Wenn wir also sagen, dass der Klang eingestellt ist, meinen wir, dass die entsprechenden Saiten frei schwingen können.

Wie können wir nun als außenstehender, und ohne auf die Tasten zu sehen, messen, welcher Klang eingestellt ist?

Die erste Methode besteht darin, dass wir der Reihe nach alle Frequenzen anregen, die wir im Klavier einstellen können, und jeweils nachhören, ob die Saite anfängt zu schwingen. Dies können wir z.B. durch Gesang oder durch ein anderes Instrument machen. Diese Methode entspricht der CW-Methode.

5: Es ist besser, vorsichtig auf den Gussrahmen zu schlagen...

Die zweite Methode besteht gewissermaßen darin, mit einem Hammer auf das Klavier zu hauen.⁵ Hierbei werden alle eingestellten Frequenzen angeregt, und der eingestellte Klang erklingt. Wir können also nun den Klang gewissermaßen auf Notenpapier aufmalen, wobei aber die Natur nicht besonders rücksichtsvoll war, und es beliebig viele Töne gibt. Deswegen verwenden wir kein Notenpapier, sondern wir zeichnen ein Spektrum auf. Wenn wir den schwingenden Ton des Klaviers mit einem Mikrofon aufzeichnen, so bekommen wir ein Signal (eine Spannung), welches zeitlich mit der Frequenz des Tones moduliert ist, und langsam verklingt. Das heißt, das Signal hat die Form

$$U(t) = A \cos(\omega_1 t + \phi_1) \exp(-t/T_2) \quad (4.16)$$

Wir sagen das Signal hat die Frequenz ω_1 und verklingt mit der Zeitkonstante T_2 . Um die Frequenz zu bestimmen, könnten wir das Signal einfach anfitten. Das wird aber problematisch, wenn wir viele Signale gleichzeitig haben. Dann ist es besser, wir multiplizieren das Signal mit einem Testsignal mit Frequenz ω_T , und integrieren darüber. Wenn die Testfrequenz nahe an der Frequenz ω_1 ist, ist der Integrand immer positiv, und das Integral wird einen großen Wert haben. Wenn wir nun alle Testfrequenzen ausprobieren, und den Wert des Integrals als Funktion der Testfrequenz angeben, erhalten wir das *Spektrum*. Die Methode, die wir beschrieben haben, ist natürlich die Fourier-Transformation.

In der NMR verwenden wir die komplexe Fourier-Transformation, d.h. wir berechnen das Spektrum

$$S(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty U(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (4.17)$$

6: $\exp(i\omega t) = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t)$

Dies entspricht exakt der oben beschriebenen Art und Weise,⁶ wobei wir neben dem Realteil auch noch einen imaginären Teil bekommen. So können wir dafür korrigieren, dass im Allgemeinen $\phi_1 \neq 0$.⁷

7: Die Lebensdauer des Tones wird in der NMR als T_2 bezeichnet. Kürzere Lebensdauern führen zu breiteren Linien im Spektrum. Auf diese Effekte gehen wir hier nicht näher ein.

Der Hammer der NMR sind dabei Radiofrequenz-Pulse, die bei hoher Leistung (100 W) und kurzer Dauer (typisch 10 Mikrosekunden) das ganze NMR Spektrum mit einem einzigen Puls anregen können. Dieser Puls wird verwendet um über eine Spule kurzzeitig ein sogenanntes B_1 Magnetfeld anzulegen, welches senkrecht zum Magnetfeld des NMR Magneten (B_0) in einer Ebene rotiert. Das B_1 Magnetfeld ist typischerweise drei Größenordnungen schwächer als das B_0 Magnetfeld. Da es aber - wie die Kernspins - ebenfalls mit der Larmor-Frequenz rotiert,

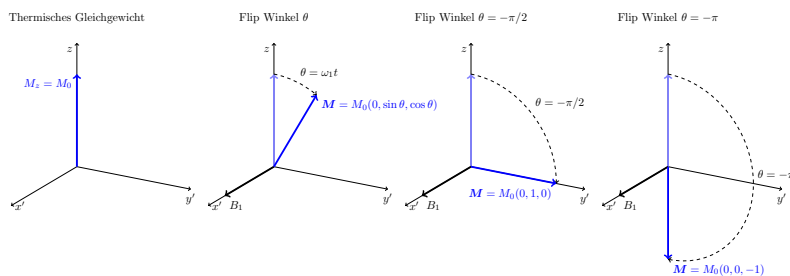


Abbildung 4.4: Wirkung von Radiofrequenz-Pulsen. Das eingestrahlte B_1 -Feld rotiert genau mit der Frequenz der Kernpräzession. Aus Sicht der Kernspins sieht es daher konstant aus. Dies können wir nutzen, indem wir in ein rotierendes Koordinatensystem mit Achsen x' und y' übergehen. Benennen wir die Achse, entlang welcher das B_1 Feld eingestrahlt wird als x' -Achse, so führt die Nutation mit der Frequenz $\omega_1 = -\gamma B_1$ dafür, dass die Spins nach einer gewissen Zeit entlang der y' -Achse liegen.

“sehen” die Kernspins ein kleines, aber konstantes Feld senkrecht zum B_0 -Feld. Die Rotation der Spins um dieses B_1 -Feld wird als *Nutation* bezeichnet. Nachdem das B_1 -Feld für eine bestimmte Zeit τ eingestrahlt wurde, liegen die Kernspins genau in der Ebene senkrecht zum Feld, d.h. sie sind um 90° gedreht. Diese Dauer wird als $\pi/2$ -Puls-Dauer bezeichnet. Im Anschluss wird das B_1 -Feld wieder abgeschaltet, und die magnetischen Momente präzedieren um das angelegte B_0 -Magnetfeld. Diese Präzession kann mit der Hochfrequenz-Spule entsprechend des Faradayschen Induktionsgesetzes gemessen werden.⁸

Analog zur NMR lassen sich auch freie Elektronen-Spins etwa von Radikalen untersuchen. Das gyromagnetische Verhältnis des freien Elektrons ist etwa 660 mal größer als das des Protons, weswegen die Frequenzen innerhalb der Elektronenspinresonanz (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) in den Mikrowellenbereich fallen. EPR Spektren können extrem breit sein, und extrem kurze Relaxationszeiten (T_2) aufweisen. Diese Eigenschaft führt dazu, dass die CW-Technik in der EPR nach wie vor weit verbreitet ist.

8: Wie anfänglich erwähnt, lässt sich mit Pulssequenzen das Spektrum eines Moleküls extrem kontrolliert untersuchen. Die Hammer der NMR sind also extrem präzise.

4.3 Chemische Verschiebung

Durch die elektronische Umgebung des Atomkerns verschiebt sich das lokal anliegende Feld geringfügig, aber messbar. Um diesen Effekt zu quantifizieren, legt man zunächst das gyromagnetische Verhältnis so fest, dass bei einer bestimmten Probe die Resonanzfrequenz genau der Larmorfrequenz entspricht. Für Protonen ist diese Referenzprobe Tetramethylsilan (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).⁹ Für die Methylprotonen dieser Substanz gilt dann also

$$\omega_0 = -\gamma B_0. \quad (4.18)$$

Für andere Substanzen (zum Beispiel die Methylprotonen von Ethanol) ist die Frequenz geringfügig verschoben. Wir schreiben hierzu

$$\omega = \omega_0(1 + \delta). \quad (4.19)$$

Eine hohe chemische Verschiebung bedeutet eine *höhere* Larmorfrequenz. Wenn z.B. ein in der Nähe befindliches elektronegatives Element (z.B. Fluor oder Sauerstoff) Elektronen wegzieht, so kann man sich vorstellen, dass diese das Magnetfeld des betrachteten Kerns schlechter *abschirmen* können. Hierdurch wächst die Larmorfrequenz, was durch eine hohe chemische Verschiebung ausgedrückt wird.

9: Man kann natürlich auch eine andere Substanz verwenden, wenn man ihre genaue chemische Verschiebung kennt.

Dann ist umgekehrt

$$\frac{\omega}{\omega_0} = 1 + \delta \quad \Rightarrow \quad \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} = \delta \quad (4.20)$$

Die Größe δ ist unabhängig vom angelegten Magnetfeld B_0 und hat typischerweise Werte im Bereich von 0–10 ppm für Protonen, und im Bereich von 0–100 ppm für Kohlenstoffkerne. Sie wird als chemische Verschiebung bezeichnet, und im allgemeinen in ppm angegeben. Um die chemische Verschiebung in ppm zu erhalten, benutzen wir also den Ausdruck

$$\delta [\text{ppm}] = \delta \times 10^6 \quad (4.21)$$

Die chemische Verschiebung ist im allgemeinen anisotrop, aber da wir uns hier auf Flüssigkeiten beschränken, führt die molekulare Bewegung zu einer sehr effektiven Mittelung, und wir müssen lediglich die Mittelwerte betrachten.

Die chemische Verschiebung ist charakteristisch für die elektronische Umgebung des Kerns. Chemische Verschiebungen für eine Reihe von Molekularen Gruppen sind in Abb. 4.5 gezeigt. Ein weiterer nützlicher Wert ist die Verschiebung der Protonen von Wasser, diese beträgt 4,7 ppm.¹⁰

10: Merke: Methylgruppen haben eine Verschiebung von etwa 1 ppm. Methylengruppen haben eine Verschiebung im Bereich von 1–4 ppm. Aromatische Protonen haben eine Verschiebung im Bereich von 6–10 ppm. Die Nähe von elektronegativen Elementen wie Sauerstoff oder Fluor *erhöht* die chemische Verschiebung.

Aus den Werten der chemischen Verschiebung können wir schon ein Spektrum für ein Molekül wie z.B. Ethanol konstruieren. Für die Methylprotonen würden wir etwa ein Signal bei 1 ppm erwarten, für die Methylenprotonen (CH_2) - aufgrund ihrer Nähe zum Sauerstoff - ein Signal bei einer höheren chemischen Verschiebung. Für das Alkoholproton würden wir entsprechend Abb. 4.5 ein Signal zwischen 3 und 5 ppm erwarten. Die Intensitätsverhältnisse dieser drei Signale wären dann 3 zu 2 zu 1. Da wir im allgemeinen nicht mit hochreinem Ethanol arbeiten, werden die Hydroxyl-Protonen der -OH Gruppe austauschen. Dies führt dazu, dass das Signal der OH-Protonen verbreitert. In wässrigen Lösungen ist das Signal so stark verbreitert, dass man es gar nicht mehr sehen kann. Hydroxylprotonen können also nicht für quantitative Zwecke verwendet werden.

In tatsächlichen NMR Spektren erhalten wir Multipletts, d.h. die einzelnen Linien können aufspalten. Dieser Effekt macht die Spektren etwas komplizierter, kann uns aber zusätzliche Informationen geben.

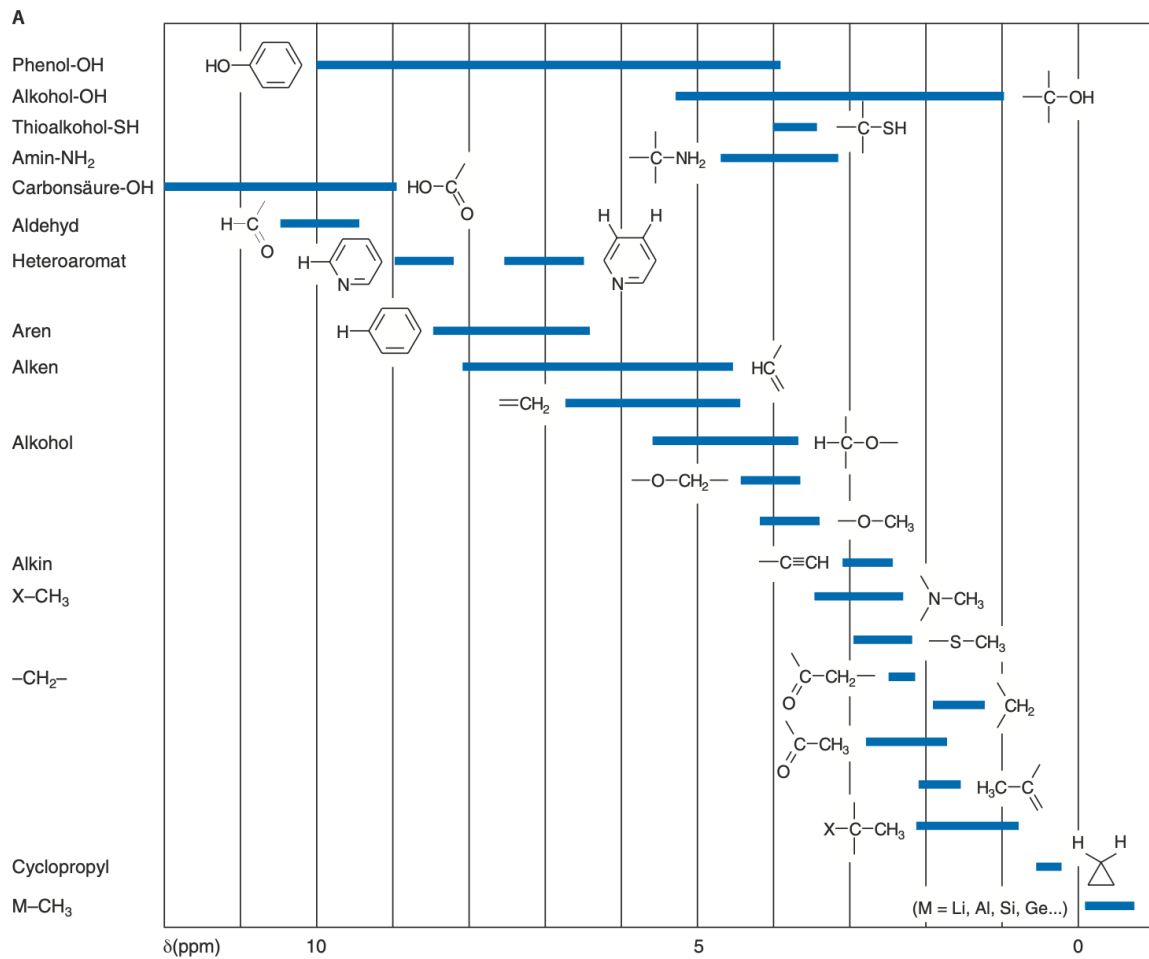


Abbildung 4.5: Chemische Verschiebung von Protonen. Quelle: [4]

4.4 J-Kopplung

Während die chemische Verschiebung gewissermassen die Zeeman-Wechselwirkung geringfügig modifiziert, führt die Wechselwirkung von Kernspins miteinander zu charakteristischen Effekten in NMR Spektren.

Hier betrachten wir lediglich die *J*-Kopplung, die auch als skalare Kopplung bezeichnet wird. Wir betrachten ein Spin System mit zwei nicht äquivalenten Protonen. Das eine wird als *A*, das andere als *X*-Proton bezeichnet. Aufgrund der chemischen Bindungen zwischen den beiden Protonen sehen die Protonen jeweils den Zustand des anderen Kerns. Die entsprechende Wechselwirkungsenergie ist

$$E = hJm_Am_X. \quad (4.22)$$

Ist ein Kern an einen anderen, nicht äquivalenten Kern über eine bis maximal etwa 3 Bindungen verbunden, so wird seine Resonanz-Linie in zwei Linien aufspalten, je nachdem ob der verbundene Kern im $|\alpha\rangle$ oder $|\beta\rangle$ Zustand ist.

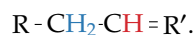
Wir betrachten hierzu zunächst ein Molekül der Form



Wir nehmen an, dass die Gruppen R und R' keine weiteren Protonen haben, aber unterschiedlich sind. Da die Restgruppen R und R' unterschiedlich sind, sind die Protonen nicht chemisch äquivalent, und wir würden *ohne* J-Kopplung je ein Signal pro Proton erwarten.

Durch die J-Kopplung sieht das blaue Proton den Spin-Zustand des roten Protons, welcher entweder $|\alpha\rangle$ oder $|\beta\rangle$ ist. Da entsprechend der Boltzmann-Statistik beide Zustände in sehr guter Näherung gleich besetzt sind, erhalten wir ein sogenanntes *Dublett*: Das Signal des roten Protons spaltet in zwei gleichgroße Signale auf, je nach Zustand des blauen Protons. Umgekehrt haben wir genau den gleichen Effekt: das blaue Proton sieht den Zustand des roten Protons und spaltet ebenfalls in ein Dublett auf.

Ist ein Proton mit mehreren äquivalenten Protonen verbunden, z.B. mit den Protonen einer CH₂-Gruppe, so spaltet die Linie in ein Multiplet entsprechend der möglichen und besetzten Spin-Konfigurationen der verbundenen äquivalenten Protonen auf. Ein Beispiel für sein solches Molekül wäre:



Die möglichen Spinzustände der CH₂ Gruppe sind

$$\{|m_1\rangle \otimes |m_2\rangle\} = \{|\alpha_1\rangle \otimes |\alpha_2\rangle, |\alpha_1\rangle \otimes |\beta_2\rangle, |\beta_1\rangle \otimes |\alpha_2\rangle, |\beta_1\rangle \otimes |\beta_2\rangle\}, \quad (4.23)$$

Wir schreiben die Produktzustände auch abgekürzt z.B. als

$$|\alpha_1\rangle \otimes |\beta_2\rangle = |\alpha_1\beta_2\rangle = |\alpha\beta\rangle \quad (4.24)$$

Wir sehen, dass es einen Zustand mit parallelen Spins nach oben gibt $|\alpha\rangle \otimes |\alpha\rangle$, zwei Zustände mit antiparallelen Spins, und einen Zustand mit parallelen Spins nach unten. Die vier unterschiedlichen Zustände haben also nur drei unterschiedliche Energien. Wir erhalten entsprechend drei energetische Konfigurationen, und ein 1:2:1 Multiplet.

Ist ein Spin an die Protonen einer Methylgruppe gekoppelt, so gibt es 2³ mögliche Konfigurationen der Methylgruppe. Von diesen gibt es 3 Zustände mit einem Gesamtspin 1/2 (z.B. $|\alpha\alpha\beta\rangle$). Entsprechend der Energien dieser Zustände erhalten wir 1:3:3:1 Multiplet.

Die Aufspaltung der Linien, also die J-Kopplung wird in Hertz angegeben und ist *feldunabhängig*. Eine typische Stärke für eine J-Kopplung über zwei Bindungen ist 10 Hz.

Die Signalmuster können mit dem Pascalschen Dreieck verdeutlicht werden – dies ist in Abb. 4.6 dargestellt.

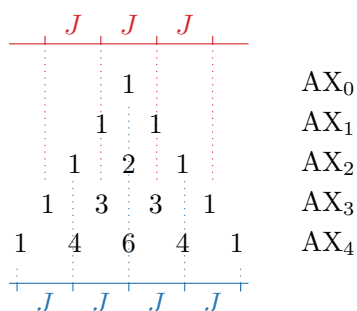


Abbildung 4.6: Signalmuster eines Kerns A, der an X_n äquivalente Spins 1/2 koppelt. Ist die Anzahl der gekoppelten Kerne Null (AX₀), so erhalten wir eine Linie. Für einen gekoppelten Kern (AX₁) erhalten wir ein Dublett mit einem Intensitätsmuster 1:1. Für zwei gekoppelte Kerne erhalten wir ein Triplet mit einem Signalmuster 1:2:1. Der Abstand der Linien ist feldunabhängig durch die Kopplungskonstante J gegeben. Adaptiert nach [5]

4.5 Praktische Bestimmung von NMR Spektren

Mit chemischer Verschiebung und J -Kopplung haben wir nun alle Parameter für die Bestimmung von 1D NMR Spektren. Dazu gehen wir wie folgt vor:

1. Wir teilen alle Protonen in chemisch äquivalente Gruppen auf. Für jede Gruppe äquivalenter Protonen gibt es eine zugehörige Signalgruppe. Die Gesamtintensität dieser Signalgruppe ist *proportional* zur Anzahl der Protonen in der Signalgruppe.

Obwohl es auch J -Kopplungen innerhalb der Protonen einer Signalgruppe gibt (z.B. zwischen den Protonen einer Methylgruppe), führen diese nicht zu einer Aufspaltung der Signale innerhalb der Signalgruppe selbst.

Eine Signalgruppe die nicht an andere Signalgruppen gekoppelt ist, ergibt also nur ein einzelnes Signal, mit einer Intensität entsprechend der Anzahl der Protonen in der Signalgruppe.

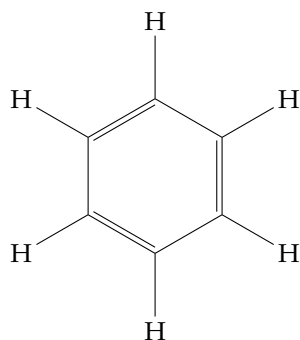
2. Wir schätzen die chemische Verschiebung anhand der Basisinformationen ab. Zur Erinnerung:

Methylgruppen haben eine Verschiebung von etwa 1 ppm. Methylengruppen haben eine Verschiebung im Bereich von 1–4 ppm. Aromatische Protonen haben eine Verschiebung im Bereich von 6–10 ppm. Die Nähe von elektronegativen Elementen wie Sauerstoff oder Fluor erhöht die chemische Verschiebung.

Hydroxylprotonen betrachten wir dabei aufgrund des raschen Austauschs nur in begründeten Ausnahmefällen (z.B. in hochreinen / wasserfreien Substanzen). Die gleiche Aussage trifft auf Amid (NH)-Protonen zu.

3. Wir betrachten für jede Signalgruppe, die benachbarten Signalgruppen. Sind die Protonen der benachbarten Signalgruppen nur 3 Bindungen entfernt, kommt es zu einer Aufspaltung mit einer Größenordnung von $J = 10$ Hz.
4. Mit modernen NMR-Geräten lässt sich auch eine Aufspaltung über 4 und sogar 5 Bindungen sehen. Dies ignorieren wir jedoch für Übungs- und Klausur-Zwecke.
5. Ist eine Gruppe an zwei benachbarte Gruppen gekoppelt, so erhalten wir ein Multiplett von Multipletts.

4.5.1 Beispiel 1: Benzol C_6H_6



Alle Protonen sind äquivalent. Wir erwarten also nur ein Signal. Da wir aromatische Protonen haben, erwarten wir ein Signal zwischen 6 und 10 ppm. (Vergleich Spectral Database for Organic Compounds¹¹ 7,3 ppm.)

11: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/>

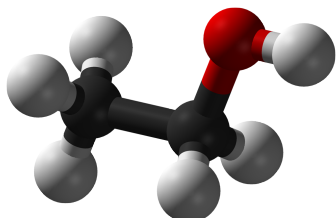
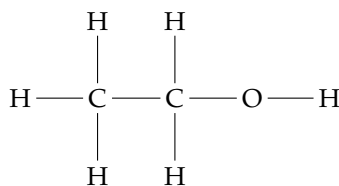
4.5.2 Beispiel 2: Ethanol C_2H_5OH 

Abbildung 4.7: Aufgrund der tetraedrischen Bindungen des Kohlenstoffs sind alle 3 Methylprotonen äquivalent. Dies ist besser an einem "Sticks and Balls" Modell des Ethanol-Moleküls zu erkennen. Quelle: Wikipedia.

Wir erwarten eine Signalgruppe der Methylprotonen bei 1 ppm. Für die Methylengruppe erwarten wir eine Signalgruppe zwischen 1 und 4 ppm. Aufgrund der Nähe zum Sauerstoff erwarten wir diese Signalgruppe eher am oberen Ende der Skala, sagen wir 3,5 ppm. Das OH Proton würden wir unter normalen Umständen nicht sehen. Das Signal der Methylengruppe spaltet aufgrund des benachbarten Methyls in ein 1:3:3:1 Quartett auf. Das Signal der Methylgruppe spaltet entsprechend aufgrund der benachbarten Methylengruppe in ein 1:2:1 Triplet auf. (Vergleich SDBS: Methylgruppe bei 1,2 ppm, Methylengruppe bei 3,7 ppm, OH Gruppe in $CDCl_3$ bei 2,6 ppm.)

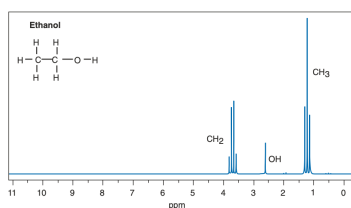
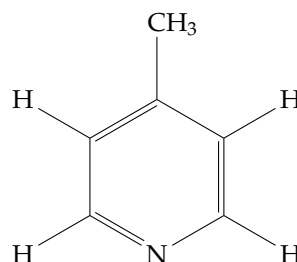


Abbildung 4.8: Das 1H -Spektrum von Ethanol. Die Probe ist hochrein, sodass das OH Proton nicht mit Wassermolekülen austauschen kann, und entsprechend sichtbar bleibt. Quelle: [4]

4.5.3 Beispiel 3: 4-Methyl-Pyridin

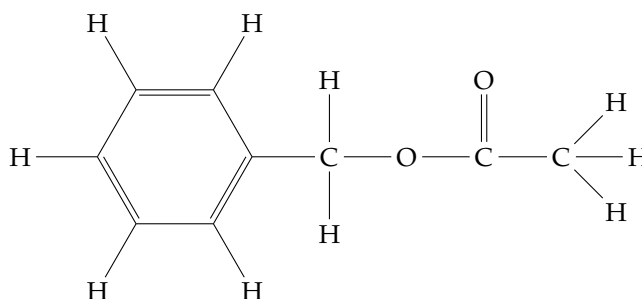


Wir haben drei Signalgruppen. Die Methylprotonen ergeben eine Signalgruppe bei ca. 1 ppm, die schwach in ein Triplet aufspaltet (über 4 Bindungen).

Die beta-Protonen koppeln jeweils an ein alpha-Proton, sodass wir hier ein Dublett erhalten. Die beta-Protonen sind aromatisch, sagen wir bei 7 ppm. Jede Linie des Dubletts ist schwach in ein Quartett aufgespalten.

Die alpha-Protonen spalten in ein Dublett auf. Da sie aromatisch und in der Nähe eines elektronegativen Stickstoffs sind, erwarten wir sie bei etwas höheren chemischen Verschiebungen.

4.5.4 Beispiel 4: Benzylacetat



Es gibt 5 verschiedene Signalgruppen. Die Methylgruppe ergibt ein Signal bei ca. 1 ppm mit Intensität 3.

Die Methylenprotonen sind nahe an einem Sauerstoff, also erwarten wir wieder ein Signal bei ca. 3,5 ppm. Aufgrund der aromatischen Protonen in der Nachbarschaft spaltet dies schwach (4 Bindungen) in ein Triplet auf. Umgekehrt spalten die α -Protonen ebenfalls schwach in ein Triplet auf. Sie spalten jedoch noch stärker in ein Dublet auf, aufgrund der jeweiligen Kopplung an das γ -Proton.

4.6 Bonus 1: MRT von Batteriezellen

Mittels NMR und MRT lassen sich neben medizinischen auch materialwissenschaftliche Untersuchungen durchführen. Mittels NMR werden so z.B. Hochtemperatursupraleiter untersucht, aber es wird auch Batterieforschung betrieben. Mit der Magnetresonanztomographie lassen sich dabei auch räumliche Prozesse wie das Wachstum sogenannter Dendriten untersuchen. Metallisches Lithium hat als Anodenmaterial für Li-Ionen-Batterien viele Vorteile, aber die Anwendbarkeit ist nach wie vor eingeschränkt, da sich - ähnlich wie in einer Tropfsteinhöhle - Dendriten bilden, die zum Kurzschluss der Batterie führen können. Zwar ist Lithium ein NMR-aktiver Kern, aber ein Trick ist, statt der Dendriten einfach die Verteilung des Elektrolyten über ^1H Imaging zu messen. Die Dendriten erhält man dann aus dem Negativ der Bilder. Dies kann man *in situ* tun, d.h. während des Ladens der Batterie. So lässt sich das Wachstum der Dendriten mit hoher Auflösung untersuchen.

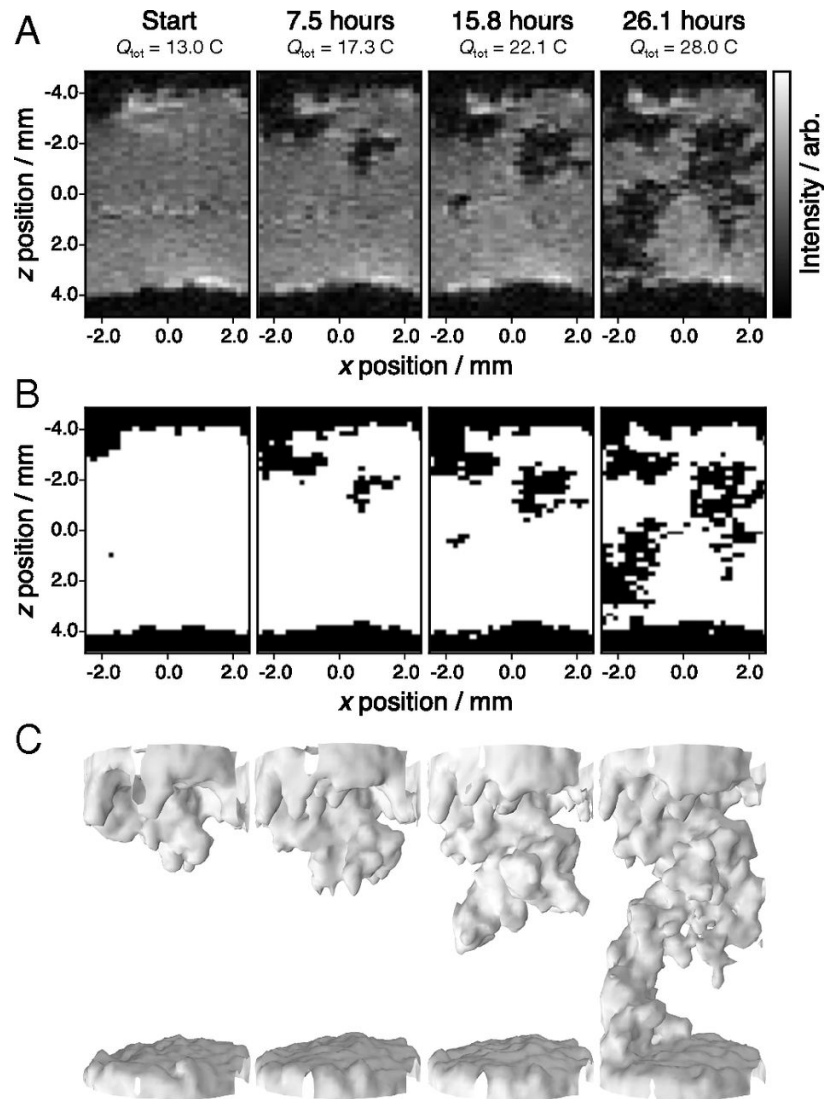


Abbildung 4.9: Dendrit-Wachstum von Batterie-Zellen mit Lithium-Metall als Anoden-Material. Statt das Metall der Dendriten zu messen, wurden die deutlich empfindlicheren Protonen des Elektrolyten (LP30, eine 1:1 Mischung von Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat mit 1 M LiPF₆) gemessen.[6]

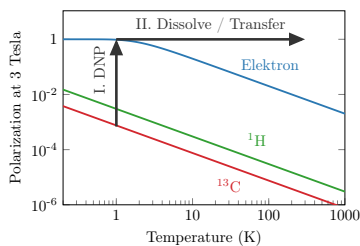


Abbildung 4.10: Das Dissolution-DNP Experiment. Durch Dynamische Kern-Polarisation (Dynamic Nuclear Polarisation, DNP) werden Kernspins an Elektronen-Spins gekoppelt. Hierdurch lässt sich die Polarisation von Protonen um das ca. 600-fache erhöhen, die von Kohlenstoff um das ca. 2500-fache. Führt man diesen Prozess bei sehr tiefen Temperaturen aus, können Kernspins vollständig polarisiert werden. Führt man nun einen Temperatur-Sprung durch, bei welchem die Kernpolarisation erhalten bleibt, so lassen sich Signale beobachten, die um bis zu 5 Größenordnungen stärker sind als die Signale, die man im thermischen Gleichgewicht messen würde.

4.7 Bonus 2: Hyperpolarisation

Wir hatten schon bemerkt, dass die Signale in der Magnetresonanz aufgrund der sehr kleinen Polarisation sehr gering sind. Man kann jedoch deutlich größere Polarisationen erzeugen, indem man Kernspins an freie Elektronenspins koppelt, wie sie z.B. in Radikalen zur Verfügung stehen. Dieses Verfahren wird als dynamische Kernpolarisation (dynamic nuclear polarization, DNP) bezeichnet. Führt man diesen Prozess zusätzlich noch bei tiefen Temperaturen (etwa 1 Kelvin) aus, so lassen sich die Kernspins in der Probe nahezu vollständig polarisieren.

Verflüssigt man solche hochpolarisierten Proben in kurzer Zeit, so kann man eine Spin-Polarisation erhalten, die viele Größenordnungen (bis zu 5) größer ist, als die Polarisation im thermischen Gleichgewicht in einem MRT Scanner. Hierzu wird die polarisierte Probe mit einem heißen Wasserstrahl im Kryostaten verflüssigt, und die erhaltene Lösung wird dann zum Beispiel einem Probanden injiziert. Dieses Verfahren ist als Dissolution-DNP bekannt.

Wenn man dieses Verfahren z.B. mit auf 1-¹³C-Pyruvat anwendet, so lässt sich im Anschluss die Verteilung von Pyruvat im menschlichen Körper *in*

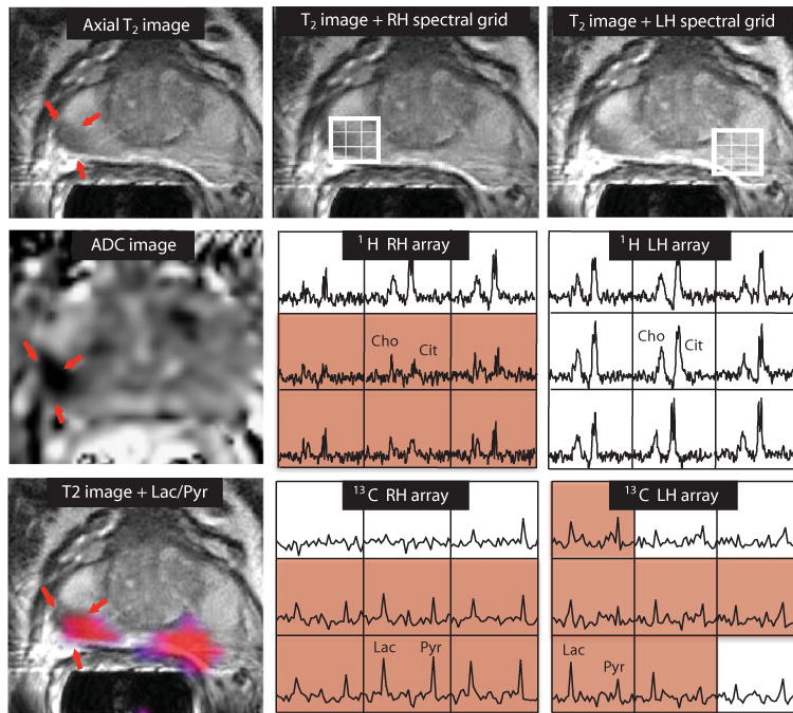


Abbildung 4.11: Hyperpolarisiertes Pyruvat kann human *in vivo* mittels MRT gemessen werden. Führt man zusätzlich Spektroskopie durch, so lässt sich die Verstoffwechselung von Pyruvat abbilden. Die rasche Umwandlung in Lactat ist charakteristisch für anaerobes Gewebe. Im Bild sind Aufnahmen der Prostata eines Patienten gezeigt. Der Kontrast im konventionellen MRT-Bild zeigt bereits krankes Gewebe an (Pfeil-Markierung). Durch Hyperpolarisation konnte anhand des Lactat-Signals ein weiterer Tumor identifiziert werden. Dieser liegt aus Patientensicht links, und ist im Bild rechts gezeigt. Der Befund wurde über eine Biopsie bestätigt. Quelle [7]

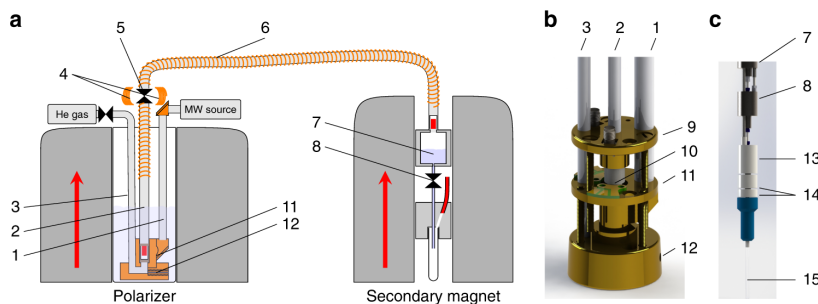


Abbildung 4.12: Bullet-DNP - eine Methode zur Hyperpolarisation, die am KIT entwickelt wird. Die Probe wird zunächst bei etwa 1 Kelvin in flüssigem Helium hyperpolarisiert. Dann wird sie durch einen magnetischen Tunnel in einen zweiten Magneten geschossen, wo sie verflüssigt wird. So sollen sich z.B. mögliche Arzneiwirkstoffe in geringen Mengen charakterisieren lassen. [8]

in vivo messen. Darüber hinaus kann man auch die Verstoffwechselung von Pyruvat in andere Moleküle beobachten, da sich hierbei die chemische Umgebung des Kohlenstoffkerns, und entsprechend die chemische Verschiebung ändern. So ist z.B. eine rasche Umwandlung von Pyruvat in Lactat ein Hinweis auf ein Karzinom.

In dissolution-DNP kommt es zu einer Verdünnung der Probe, die für spektroskopische Anwendungen unerwünscht ist. Am KIT entwickeln wir ein Verfahren, bei welchem die Probe in Sekundenbruchteilen aus dem Polarisator ans Ziel geschossen wird, und erst dort verflüssigt wird. Dieses Verfahren hat potenzielle Vorteile unter anderem für die Suche nach Arznei-Wirkstoffen.

Ein kurzes Übersichtsvideo dazu gibt es unter <https://www.youtube.com/watch?v=mUFSfSZY59Q>

Wir starten nun den zweiten Themenkomplex der Vorlesung, in dem es um Grenzflächen geht. Wir betrachten allgemein Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen und verschiedenen Stoffen. Solche Grenzflächen sind z.B. die Oberflächen von Wasser- oder Öltropfen.

Wir beginnen zunächst mit einer Betrachtung der Relevanz von Oberflächenexperimenten. Über die Definition der Grenzflächenspannung kommen wir dann zur Laplace-Gleichung, die sich für die Messung der Grenzflächenspannung benutzen lässt. Wir diskutieren verschiedene Benetzungsregime und die Young-Gleichung, mit der sich der Benetzungswinkel als Funktion der Grenzflächenspannungen zwischen den drei beteiligten Phasen (fest, flüssig, dampfförmig) berechnen lässt. Wir schließen diesen Abschnitt mit Betrachtungen zur Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung ab.

Wir betrachten dann die Grenzflächen zweikomponentiger Systeme was uns zur Gibbschen Adsorptionsisotherme führen wird.

Schließlich behandeln wir die Langmuir- und BET-Isothermen, welche die Gasphasen-Adsorption an festen Oberflächen beschreiben.

Im letzten Abschnitt befassen wir uns mit der Theorie der Keimbildung.

5.1 Gedankenexperiment zu Oberflächen

Wir starten mit einem Gedankenexperiment, bei dem wir einen Kubikzentimeter Wasser in immer kleinere Würfel teilen, und uns fragen, welcher Anteil der Wassermoleküle an der Oberfläche ist. Hierfür müssen wir die Dichte (1 g/cm^3), die molare Masse (18 g/mol) und die "Fläche" von Wasser kennen ($4,75 \text{ \AA}^2$). Aus Dichte und molarer Masse haben wir $1/18 \text{ mol} = 0,055 N_A = 3,34 \cdot 10^{22}$ Wassermoleküle. Wir teilen nun den Kubikzentimeter entlang jeder Länge in n Würfel, sodass jeder Würfel dem Volumen von einem Wassermolekül entspricht:

$$n^3 = N_A/18 \Rightarrow n = \sqrt[3]{N_A/18} \approx 3.22 \cdot 10^7$$

Der Anteil der Moleküle an der Oberfläche (mit sechs Würfelseiten) ist damit:

$$\frac{6n^2}{n^3} = \frac{6/n}{3.22 \cdot 10^7} = 2 \times 10^{-7}$$

Es ist also nur etwa jedes 10^7 -te Molekül an der Oberfläche.

5.1	Gedankenexperiment zu Oberflächen	65
5.2	Molekulare Wechselwirkungen	66
5.3	Grenzfläche und thermodynamische Funktionen .	67
5.4	Benetzungs-Winkel und Young-Gleichung	69
5.5	Messungen der Grenzflächenspannung	70
5.6	Material- und Temperatur-Abhängigkeit der Grenzflächenspannung	72
5.7	Grenzflächen binärer Systeme	73
5.8	Gasphasen-Adsorption an festen Oberflächen	78
5.9	Mehrlagenadsorption – die BET Adsorptionsisotherme	82
5.10	Weitere Adsorptionsisothermen	84
5.11	Keimbildung, klassische Nukleationstheorie	86

Tabelle 5.1: Anteil der Wassermoleküle an der Oberfläche eines Würfels für immer kleiner werdende Würfel

Teiler	Kantenlänge a [cm]	Zahl der Würfel	Oberfläche A [cm ²]	Zahl der Moleküle an der Oberfläche
1	1	1	6	1×10^{15}
2	0.5	8	12	2×10^{15}
10	0.1	1000	60	1×10^{16}
10^4	10^{-4} (= 1 μm)	10^{12}	6×10^4	1×10^{19} (0.1 %)
10^7	10^{-7} (= 10 nm)	10^{21}	6×10^7 (6000 m ²)	1×10^{22} (~ 100 % (!))

Teilen wir nun den Würfel entlang jeder Richtung in zwei Teile, so erhalten wir 8 Würfel, von denen jeder wieder 6 Seiten mit einem Viertel des Flächeninhalts hat. Das heißt der Flächeninhalt ist $A = 6 \text{ cm}^2 / 4 \cdot 8 = 12 \text{ cm}^2$, er hat sich verdoppelt. Entsprechend haben wir dann 2 mal mehr Teilchen an der Oberfläche.

Wenn wir dieses Spiel fortsetzen, erhalten wir die Werte in Tabelle 5.1. Wir sehen, dass der Anteil der Moleküle an der Oberfläche signifikant wird, wenn wir die Längenskala von einem Mikrometer unterschreiten. In diesem Längenbereich ist auch die Nanotechnologie angesiedelt.

5.2 Molekulare Wechselwirkungen

Wenn wir Flüssigkeiten betrachten, stellen wir im Unterschied zu einem idealen Gas fest, dass attraktive Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestehen. Wir hatten mit dem Morse-Potential im Themengebiet Spektroskopie bereits ein Potenzial kennengelernt, in welchem attraktive Wechselwirkungen zu einem energetischen Minimum bei einem bestimmten Abstand r_0 führen. Für kurze Reichweiten muss das Potenzial stark ansteigen, da sich Moleküle aufgrund des Pauli-Prinzips nicht beliebig nahekommen können. Ein solches Potenzial ist in Abb. 5.1 gezeigt.

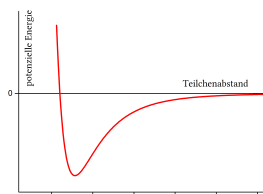


Abbildung 5.1: Potenzial mit einer lang-reichweitigen attraktiven Wechselwirkung, und einer kurz-reichweitigen abstoßenden Wechselwirkung

Unabhängig von der exakten Form des Potentials ist es für ein Molekül energetisch günstig, vollständig von anderen Molekülen umgeben zu sein.

Attraktive Wechselwirkungen sind z.B. Wasserstoffbrücken, oder van der Waals-Wechselwirkungen.

Die Existenz von kurzreichweitigen, abstoßenden Wechselwirkungen, und lang-reichweitigen anziehenden Wechselwirkungen führt zu einem Potenzial, wie es in Abb. 5.1 gezeigt ist. Aufgrund der attraktiven Wechselwirkung erfahren Teilchen an der Oberfläche eine resultierende Kraft in das Volumen hinein. Als Konsequenz haben Flüssigkeiten die Tendenz, ihre Oberfläche zu minimieren, d.h. kugelförmige Tropfen zu bilden. Ab einer bestimmten Tropfengröße muss man die Gravitation mitberücksichtigen, diese tendiert dazu, den Tropfen platt zu drücken.¹

1: Wir verwenden den Begriff Grenzfläche als allgemeinen Begriff für die Fläche zwischen zwei Phasen. Den Begriff *Oberfläche* verwenden wir nur für Grenzflächen flüssig/gas und fest/gas.

5.3 Grenzfläche und thermodynamische Funktionen

Wir wenden uns nun der Frage zu, welchen Einfluss die Grenzfläche auf die Gibbs-Energie (d.h. auf die freie Enthalpie) hat.

Erinnerung: Thermodynamische Potentiale

Wir können unseren Zustand zum Beispiel durch die innere Energie U charakterisieren. Die innere Energie hat die *natürlichen* Variablen S, V, n .² Diese sind alle extensiv. Die Ableitungen der inneren Energie nach den *natürlichen* Variablen ergibt die *abhängigen* Variablen:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = T \quad ; \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} = -p \quad ; \quad \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S,V} = \mu .$$

Damit können wir den ersten Hauptsatz der Thermodynamik schreiben als

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (5.1)$$

Es ist oft zweckmäßig, thermodynamische Potentiale mit anderen natürlichen Variablen zu benutzen. So hat z.B. die Enthalpie die natürlichen Variablen S, p, n . Das heißt, wir suchen für die Enthalpie einen Ausdruck der Form

$$dH = \dots dS + \dots dp + \dots dn \quad (5.2)$$

Wir können den gewünschten Ausdruck erhalten, indem wir ausnutzen, dass

$$d(pV) = Vdp + pdV, \quad (5.3)$$

denn dann ist

$$dU + d(pV) = TdS - pdV + \mu dn + pdV + Vdp \quad (5.4)$$

$$= TdS + Vdp + \mu dn = dH \quad (5.5)$$

Die Enthalpie wird von Systemen bei konstanter Entropie und konstantem Druck minimiert.

Die freie Enthalpie oder Gibbs Enthalpie G hat die natürlichen Variablen T, p, n . Das heißt, wir suchen nun einen Ausdruck der Form

$$dG = \dots dT + \dots dp + \dots dn \quad (5.6)$$

Wir können den gewünschten Ausdruck erhalten, indem wir ausnutzen, dass

$$d(TS) = TdS + SdT, \quad (5.7)$$

denn dann ist

$$dH - d(TS) = TdS + Vdp + \mu dn - TdS - SdT \quad (5.8)$$

$$= -SdT + Vdp + \mu dn = dG \quad (5.9)$$

Systeme bei konstanter Temperatur und konstantem Druck minimieren die Gibbs Enthalpie. Dazu zählen insbesondere sehr viele Systeme im Bereich der Biologie und Chemie.

2: Die Stoffmenge n erhält man aus der Teilchenzahl N , indem man letztere durch die Avogadro-Konstante N_A dividiert: $n = \frac{N}{N_A}$.

$$\begin{array}{ccc} -S & U & V \\ & & \\ H & & F \\ & & \\ -p & G & T \end{array}$$

Abbildung 5.2: Das Guggenheim-Quadrat. Die natürlichen Variablen sind jeweils neben dem thermodynamischen Potenzial angegeben, und werden *ohne* Vorzeichen übernommen. Beispielsweise sind die natürlichen Variablen für G dp und dT . Wir schreiben also $dG = \dots dp + \dots dT$. Die Koeffizienten befinden sich jeweils diagonal gegenüber von den natürlichen Variablen, und werden *mit* Vorzeichen übernommen. Also lautet das Ergebnis $dG = Vdp - SdT$. Merksatz: Schnelle Und Vielseitige Hinweis Finden pyrotechnik Ganz Toll.

3: Dies merkt man z.B. beim Zerstäuben einer Flüssigkeit.

Wir erweitern nun unseren Ausdruck für den Energieinhalt um einen Oberflächenterm, indem wir berücksichtigen, dass für die Vergrößerung der Oberfläche Energie aufgewandt werden muss.³

Die Oberflächenarbeit dW , die wir benötigen, um die Oberfläche um dA zu vergrößern ist

$$dW_\sigma = \sigma dA. \quad (5.10)$$

Die Proportionalitätskonstante σ wird als Grenzflächenspannung bezeichnet.

Wir müssen nun die Gibbs Enthalpie um einen Grenzflächenterm erweitern. Wir berücksichtigen zunächst nur eine Grenzfläche aber $j = 1, \dots, k$ Komponenten mit chemischen Potentialen μ_j .

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{j=1}^k \mu_j dn_j + \sigma dA \quad (5.11)$$

Wir können dann die abhängige Variable σ wie üblich aus der Gibbs Enthalpie erhalten:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{p,T,n_j} = \sigma \quad (5.12)$$

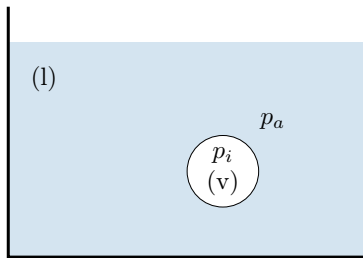


Abbildung 5.3: Eine Gasblase in einer Flüssigkeit. Durch das Bestreben, die Oberfläche der Gasblase zu minimieren, ist der Druck innerhalb der Gasblase (vapour, v) p_i größer als der Druck außerhalb, in der Flüssigkeit (liquid, l) p_a .

Durch die Grenzflächenspannung ist es energetisch günstig Oberflächen zu minimieren. Dies führt auch dazu, dass der Druck innerhalb einer Gasblase größer ist als der Druck außerhalb. Diese Situation ist in Abb. 5.3 gezeigt.⁴

$$\text{Es gilt also} \quad p_i - p_a = \Delta p > 0 \quad (5.13)$$

Ist die Grenzfläche im Gleichgewicht, gilt ein Kräftegleichgewicht:

$$F_i = p_i 4\pi r^2 = F_a = p_a 4\pi r^2 + F_\sigma \quad (5.14)$$

Die Kraft F_σ entspricht dem Gradienten der Oberflächenenergie:

$$F_\sigma = \frac{dW_\sigma}{dr} = \sigma \frac{dA}{dr} \quad (5.15)$$

Da $A = 4\pi r^2$ erhalten wir hieraus

$$F_\sigma = \sigma 8\pi r. \quad (5.16)$$

Setzen wir den Ausdruck in das Kräftegleichgewicht ein, so erhalten wir

$$(p_i - p_a) 4\pi r^2 = \sigma 8\pi r, \quad (5.17)$$

und damit

$$\Delta p = (p_i - p_a) = \frac{2\sigma}{r}. \quad (5.18)$$

Dies ist die *Laplace-Gleichung* für kugelförmige Oberflächen. Hier ist die Druckdifferenz proportional zur Grenzflächenspannung, und umgekehrt proportional zum Radius.

Komplexere Oberflächen werden durch die zwei Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 beschrieben. Die Laplace-Gleichung ist dann

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5.19)$$

4: Hinweis: Wir bezeichnen die Phasen mit den Anfangsbuchstaben ihrer englischen Bezeichnungen v (vapour, Dampf), l (liquid, flüssig) und s (solid, fest).

5.4 Benetzungswinkel und Young-Gleichung

Ein sehr wichtiger Parameter zur Beschreibung von Grenzflächen ist der Kontakt- oder Benetzungswinkel. Wir betrachten nun drei verschiedene Benetzungsregime. In jedem Fall betrachten wir den Dreiphasenwinkel θ .

Der Dreiphasenwinkel ist der *in der Flüssigkeit abgetragene Winkel* zwischen dem festen Substrat und der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampfphase.

Wir betrachten drei verschiedene Fälle, s. auch Abb. 5.4:

- Vollständige Benetzung, $\theta = 0^\circ$. Dieser Fall ist gut für Schmierstoffe, aber schlecht für Regenjacken.
- Partielle Benetzung, $0 < \theta \leq 90^\circ$.
- Entnetzung, $90^\circ < \theta < 180^\circ$. Diesen Fall bezeichnet man im englischen auch als "drying". Dieser Fall ist gut für die Regenjacke, und schlecht für Schmierstoffe.

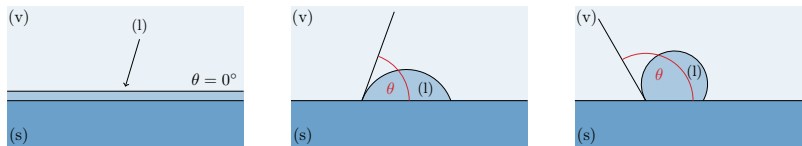


Abbildung 5.4: Die drei verschiedenen Benetzungsregime. Links: Vollständige Benetzung, Mitte: partielle Benetzung, Rechts: Entnetzung.

Wir können den Winkel θ messen, in dem wir einfach einen Tropfen auf eine Grenzfläche setzen. Dieser beginnt dann zu spreizen, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, bei welchem der Dreiphasenkontakt in Ruhe ist.

Das Gleichgewicht wird durch die Grenzflächenspannungen der drei Grenzflächen bestimmt, dies ist in Abb. 5.5 dargestellt.

Die Grenzfläche ist in Ruhe, wenn gilt

$$\sigma_{lv} \cos \theta + \sigma_{ls} = \sigma_{sv} \quad \Leftrightarrow \quad \cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{ls}}{\sigma_{lv}}. \quad (5.20)$$

Dies ist die Young-Gleichung.

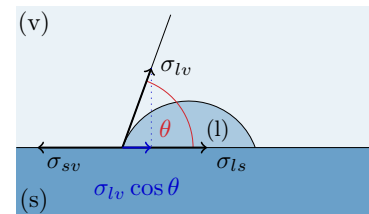


Abbildung 5.5: Dreiphasenwinkel θ und Grenzflächenspannungen.

5.5 Messungen der Grenzflächenspannung

Wir betrachten nun zwei Methoden zur Messung der Grenzflächenspannung, die Steighöhenmethode und die Maximaldruckmethode.

5.5.1 Steighöhenmethode

Bei der Steighöhenmethode nutzen wir den Effekt, dass eine Flüssigkeit in einer dünnen Kapillare aufsteigt, und zwar so lange, bis der Laplace-Druck den Druck der Flüssigkeitssäule kompensiert. Der Druck der Flüssigkeitssäule ist $\Delta\rho gh$, wobei $\Delta\rho$ der Unterschied zwischen der Dichte von flüssiger und gasförmiger Phase ist, und h die Höhe der Flüssigkeit.

Der Laplace-Druck ist $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$.

Wie in Abb. 5.6 gezeigt, gilt für den Kontaktwinkel θ , den Krümmungsradius R und den Kapillarradius r_K :

$$\cos \theta = \frac{r_K}{R}. \quad (5.21)$$

Damit haben wir

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_K} = \Delta\rho gh. \quad (5.22)$$

Messen wir also die Steighöhe und entweder den Krümmungsradius R oder den Kontaktwinkel θ , so können wir σ bestimmen.

In der Praxis ist eine quantitative Verwendung der Steighöhenmethode schwierig, da bereits geringfügige Verunreinigungen der Kapillarwandung zu signifikanten Messfehlern führen.

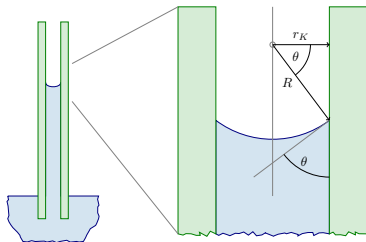


Abbildung 5.6: Steighöhen- oder Kapillarmethode. Beim Eintauchen einer Kapillare in eine Flüssigkeit steigt die Flüssigkeit in der Kapillare auf. Die Grenzfläche kann durch den Krümmungsradius R , oder äquivalent durch den Kontaktwinkel θ beschrieben werden. Abbildung: DN, mit Änderungen.

5.5.2 Maximaldruckmethode

In der Maximaldruckmethode betrachten wir den Laplacedruck einer Gasblase am Ende einer Kapillare mit Innenradius r_0 , s. Abb. 5.7. Wir legen hierzu einen Überdruck p_1 an der Innenseite der Kapillare an. Hierdurch bildet sich eine Blase, deren Krümmungsradius erst unendlich ist, dann kleiner wird (r_1), bis er den minimalen Wert r_2 erreicht. Danach nimmt der Krümmungsradius wieder zu. Nur, wenn wir p_1 ausreichend groß wählen, können wir eine Blase mit Radius r_2 erzeugen, und erst ab diesem Druck p_1 können wir ein Ablösen der Blase beobachten. Wir bezeichnen den Radius r_2 auch als kritischen Radius r_k .

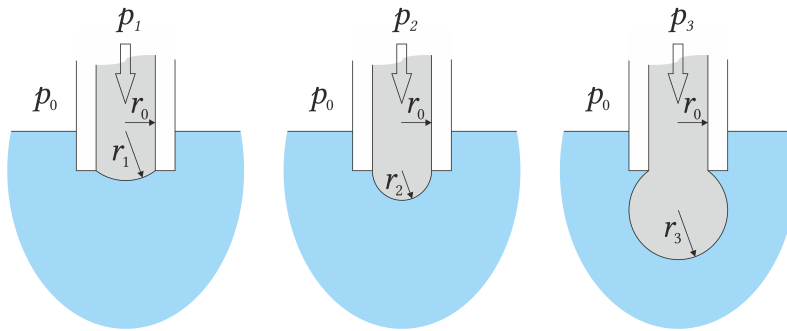


Abbildung 5.7: Maximaldruckmethode. Wir legen einen Druck p_1 über der Innenleitung der Kapillare an. Wir müssen dabei wegen der Eintauchtiefe auch den hydrostatischen Druck des umgebenden Wassers überwinden. Erhöhen wir nun den Druck, so wird der Radius kleiner, bis er dem Kapillarradius entspricht. Danach nimmt der Radius wieder zu, und der Laplace-Druck nimmt wieder ab. Abbildung: DN.

Der Außendruck auf die Blase ist

$$p_a = p + p(h) = p + \rho g h \quad (5.23)$$

Der maximale Innendruck der Blase ist

$$p_i = p + \Delta p_{\max}, \quad (5.24)$$

und wird erreicht, wenn der Radius den minimalen Wert r_2 erreicht. Damit haben wir

$$p_i - p_a = \Delta p_{\max} - \rho g h \quad (5.25)$$

Es gilt entsprechend der Laplace-Gleichung

$$p_i - p_a = \frac{2\sigma}{r_2}. \quad (5.26)$$

Damit ist

$$\sigma = \frac{r_2}{2} (\Delta p_{\max} - \rho g h). \quad (5.27)$$

Wir können also die Eintauchtiefe h variieren und Δp messen. Hierzu können wir entweder den Druck bestimmen, ab dem sich Blasen bilden, oder wir messen den maximalen Druckabfall als Funktion der Zeit.

Ein Vorteil der Maximaldruckmethode ist, dass wir keinen Kontaktwinkel bestimmen müssen. Dadurch ist diese Methode verlässlicher als die Kapillarmethode.

5.6 Material- und Temperatur-Abhängigkeit der Grenzflächenspannung

Substanz	T °C	σ mN m ⁻¹
Wasser	20	72.75
Wasser	25	72.00
Wasser	100	58.00
Benzol	20	28.86
n-Hexan	20	18.4
CCl ₄	20	27.0
Methanol	20	22.6
Ethanol	20	22.8
Diethylether	20	16.98
Quecksilber	20	472
Kupfer (l)	1083	1355
Kochsalz (l)	803	114

Tabelle 5.2: Grenzflächenspannung verschiedener Flüssigkeiten. Tabelle: DN.

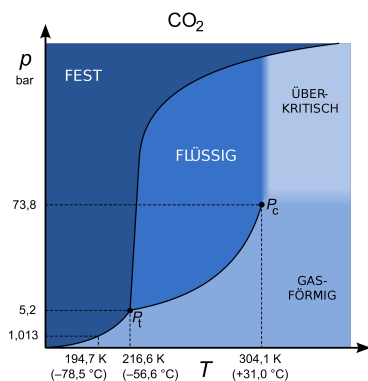


Abbildung 5.8: Das Phasendiagramm von CO₂. Oberhalb der kritischen Temperatur kann die Gasphase nicht mehr verflüssigt werden. Quelle: Wikipedia.

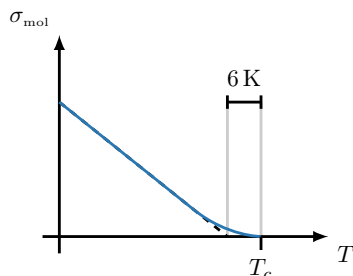


Abbildung 5.9: Zur Eötvösshchen Regel.

Die Oberflächenspannungen von verschiedenen Materialien sind in Tab. 5.2 dargestellt. Flüssige Metalle haben sehr hohe Oberflächenspannungen von 100 bis 2000 mN/m, flüssige Salze haben Werte von ca. 100 mN/m. Wasser hat bei Raumtemperatur eine Oberflächenspannung von 70 mN/m. Die geringsten Oberflächenspannungen haben organische Lösungsmittel mit Werten von 20–30 mN/m.

Wenn die Anzahl der Moleküle in der Dampfphase (also deren Dichte) steigt, so ist es für ein Molekül aus der flüssigen Phase leichter, in die Dampfphase zu wechseln. Die Grenzflächenspannung muss also sinken. Erhöht man entlang der Dampfdruckkurve die Temperatur, nähert man sich dem kritischen Punkt (siehe Abb. 5.8). Da man die Phasen am kritischen Punkt gar nicht mehr unterscheiden kann, muss hier die Grenzflächenspannung auf Null abgefallen sein.

Wir betrachten ein Mol einer Substanz mit molarem Volumen v , molare Masse M und Dichte ρ : $v = M/\rho$. Dann ist das Volumen pro Teilchen v/N_a . Die Kantenlänge dieses "Elementarwürfels" ist $(v/N_a)^{1/3}$, der Flächenbedarf ist $(v/N_a)^{2/3}$. Der Flächenbedarf skaliert also mit $v^{2/3}$. Die entsprechend skalierte Grenzflächenspannung

$$\sigma_{\text{mol}} = \sigma v^{2/3} \quad (5.28)$$

wird als *molare Grenzflächenspannung* bezeichnet. Sie hat die Einheit J/mol^{2/3}.

Die molare Grenzflächenspannung ist temperaturabhängig, und unterschiedliche Stoffe haben bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche molare Grenzflächenspannungen.

Es ist jedoch so, dass die molare Grenzflächenspannung zum kritischen Punkt hin abnimmt, und zwar gemäß der (empirischen) Eötvösshchen Regel:

$$\sigma_{\text{mol}} \approx a [(T_c - 6K) - T] \quad (5.29)$$

Für nicht polare Flüssigkeiten (z.B. Sauerstoff, Benzol, Cyclohexan), gilt in guter Näherung $a \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ mJ mol}^{-2/3} \text{ K}^{-1}$.

Diese Abhängigkeit ist in Abb. 5.9 gezeigt.

5.7 Grenzflächen binärer Systeme

Die Konzentration gelöster Stoffe an der Oberfläche weicht im allgemeinen von der Konzentration in der flüssigen Phase ab. Diesen Effekt wollen wir nun näher untersuchen. Hierbei werden wir über die Gibbs'sche Grenzfläche zur Gibbs'schen Adsorptionsisotherme gelangen.

Wir betrachten zunächst die flüssig/gasförmig Grenzfläche einkomponentiger Systeme. Die Dichte einer Probe mit Wasser und Wasserdampf ist als Funktion der Höhe über der Probe in Abb. 5.10 gezeigt. In Flüssigkeiten wie Wasser oder organischen Lösungsmitteln nimmt die Dichte mit der Höhe über der Probe monoton ab. Für metallische Flüssigkeiten Wie Gallium erhält man ein oszillierendes Dichteprofil.

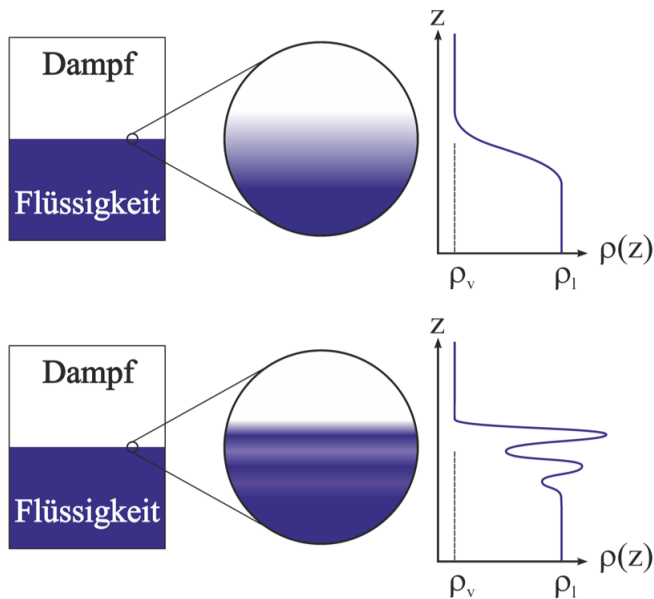


Abbildung 5.10: Interphase. Bei genauer Betrachtung der Grenzfläche stellt man fest, dass diese nicht atomar glatt ist, sondern dass die Dichte eine räumlich kontinuierliche Funktion ist. Oben: In Flüssigkeiten wie Wasser oder organischen Lösungsmitteln nimmt die Dichte monoton mit der Höhe ab. Unten: Bei flüssigem Metall (z.B. flüssigem Gallium) ist die Oberfläche sehr geordnet, und man beobachtet ein über einige Å oszillierendes Dichteprofil. Abbildung: DN.

Der Übergang ist dabei im allgemeinen kontinuierlich. Die Grenzregion ist damit eine inhomogene "Zwischenphase", die insbesondere auch im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt.⁵ Oberhalb der Zwischenphase haben wir die Dampfphase mit einer geringen, aber homogenen Dichte. Unterhalb der Zwischenphase liegt die Flüssigphase vor, mit einer hohen, homogenen Dichte. Diese Situation ist in Abb. 5.11 gezeigt.

Gibbs definiert eine Phase als einen Bereich der Materie, der in allen intensiven Variablen homogen ist, also sind Größen wie Temperatur, Druck und Dichte oder Stoffkonzentration nicht ortsabhängig. Die inhomogene Zwischenschicht (Interphase) ist in diesem Sinne keine Phase, gleichwohl aber Bestandteil des thermodynamischen Gleichgewichts.

Wir diskutieren noch die *Ursache* für den kontinuierlichen Abfall. Teilchen an der Oberfläche haben weniger Wechselwirkungspartner und sind dadurch beweglicher. Thermisch angeregte Teilchenfluktuationen (Brownsche Bewegung) an der Oberfläche werden als *Kapillarwellen* bezeichnet. Die Amplitude dieser Wellen beträgt wenige Å. Die Wellenlänge hat als Minimum den Teilchenabstand λ_{\min} , und als Maximum den Gefäßdurchmesser. Die Grenzflächenspannung wirkt den Kapillarwellen entgegen, d.h. bei Stoffen mit einer höheren Grenzflächenspannung wird eine höhere Temperatur benötigt, um die gleiche Amplitude zu erzeugen. Die Kapillarwellen lassen sich spektroskopisch erfassen.

5: Die Höhenabhängigkeit hat nichts mit der barometrischen Höhenformel zu tun - in etwas größerem Abstand zur Grenzfläche gehen wir weiterhin von einer homogenen Dichte aus.

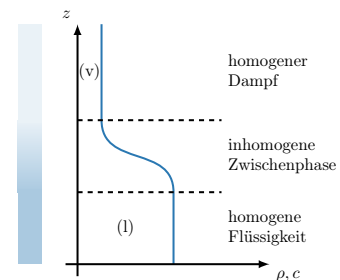


Abbildung 5.11: Die Interphase liegt zwischen der Dampfphase und der Flüssigphase. Sie weist eine inhomogene Dichte auf, und ist damit entsprechend des Gibbs'schen Phasenbegriffs keine Phase.

5.7.1 Die Gibbssche Grenzfläche

Wir definieren nun die Gibbssche Grenzfläche wie folgt:

- Die Gibbssche Grenzfläche liegt an einer beliebigen Position innerhalb der Zwischenphase. Wir bezeichnen die Position mit z_0 .
- Oberhalb der Gibbsschen Grenzfläche approximieren wir die Dichte durch die Dichte der Dampfphase.
- Unterhalb der Gibbsschen Grenzfläche approximieren wir die Dichte durch die Dichte der Flüssigphase.
- Hieraus können wir die approximierte Zahl der Stoffmenge in den beiden Phasen, n^l und n^v , bestimmen.
- Die Summe dieser beiden entspricht im allgemeinen nicht der tatsächlichen Stoffmenge, siehe hierzu Abb. 5.12.

Wir können die Erhaltung der Teilchenzahl berücksichtigen, indem wir die Phase als Superskript angeben und schreiben

$$n = n^l + n^v + n^\sigma, \quad (5.30)$$

das heißt wir kompensieren die überschüssige oder fehlende Anzahl an Teilchen durch n^σ . n^σ kann je nach Wahl der Grenzfläche größer als, kleiner als, oder gleich Null sein.

Wir können diese Gleichung nach n^σ auflösen, und für verschiedene Komponenten J betrachten.

$$n_J^\sigma = n_J - n_J^l - n_J^v. \quad (5.31)$$

Eine entsprechende Gleichung gilt für *alle* extensiven Größen:

$$X_J^\sigma = X_J - X_J^l - X_J^v. \quad (5.32)$$

Wir definieren nun noch die Grenzflächenexzess-Konzentration als Konzentration pro Fläche:⁶

$$\Gamma_J = \frac{n_J^\sigma}{A} \quad (5.33)$$

Da wir für Einkomponentensysteme die Grenzfläche so wählen können, dass $n_J^\sigma = 0$, erhalten wir automatisch $\Gamma_J = 0$.

6: Das Symbol Γ ist der griechische Großbuchstabe Gamma.

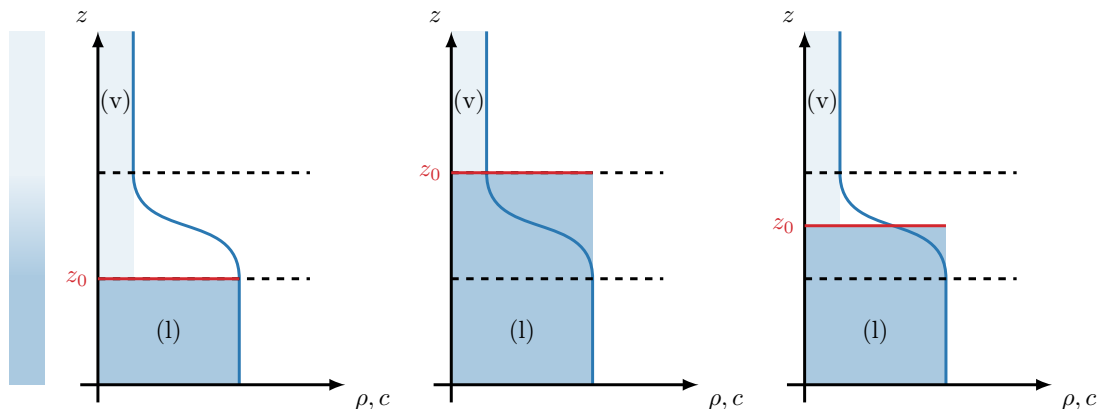


Abbildung 5.12: Zur Wahl der Gibbsschen Grenzfläche. Links: Legen wir die Gibbssche Grenzfläche an die Unterkante der Zwischenphase, so gilt $n^l + n^v < n$, und entsprechend $n^\sigma > 0$. Mitte: Legen wir die Grenzfläche an die Oberkante der Zwischenphase, so gilt $n^l + n^v > n$, und entsprechend $n^\sigma < 0$. Rechts: Wir können die Lage der Grenzfläche auch so wählen, dass $n^l + n^v = n$, in diesem Fall gilt $n^\sigma = 0$.

Betrachten wir hingegen ein Zweikomponentensystem mit einem kapillaraktiven Stoff, so kommt es zu einer Anreicherung des Stoffes an der Oberfläche. Dieses Phänomen ist für eine Detergenz in Abb. 5.13 gezeigt. Wir verwenden für das Lösungsmittel das Symbol A , und für das gelöste das Symbol B . Wir wählen wieder die Grenzfläche so, dass $\Gamma_A = 0$. Wie wir in Abbildung 5.14 sehen können, gilt dann $\Gamma_{B(A)} > 0$.

Wir werden nun die Gibbssche Adsorptionsisotherme ableiten, anhand derer wir $\Gamma_{B(A)}$ quantitativ bestimmen können.

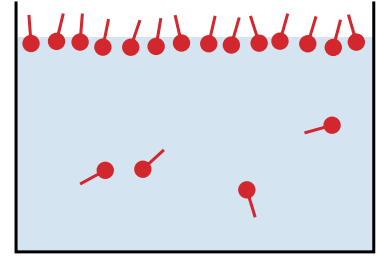


Abbildung 5.13: Ein kapillaraktiver Stoff reichert sich an der Oberfläche an. Der hydrophile Teil einer Detergenz zeigt in das Lösungsmittel, der hydrophobe / lipophile Teil zeigt vom Lösungsmittel weg.

5.7.2 Die Gibbssche Adsorptionsisotherme

Wir beginnen mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_J \mu_J dn_J + \sigma dA. \quad (5.34)$$

Wir können auch nur die Gibbssche Enthalpie der Oberfläche betrachten.

$$dG^\sigma = V^\sigma dp - S^\sigma dT + \sum_J \mu_J dn_J^\sigma + \sigma dA \quad (5.35)$$

Wir nehmen nun konstanten Druck ($dp = 0$) und konstante Temperatur ($dT = 0$) an. Damit erhalten wir

$$dG^\sigma = \sum_J \mu_J dn_J^\sigma + \sigma dA \quad (5.36)$$

Nun verfahren wir analog zur Herleitung der Gibbs-Duhem-Gleichung. Die Integration der obigen Gleichung liefert

$$G^\sigma = \sum_J \mu_J n_J^\sigma + \sigma A \quad (5.37)$$

Wenn wir dies nach Produktregel ableiten, erhalten wir

$$dG^\sigma = \sum_J \left(\mu_J dn_J^\sigma + n_J^\sigma d\mu_J \right) + \sigma dA + A d\sigma. \quad (5.38)$$

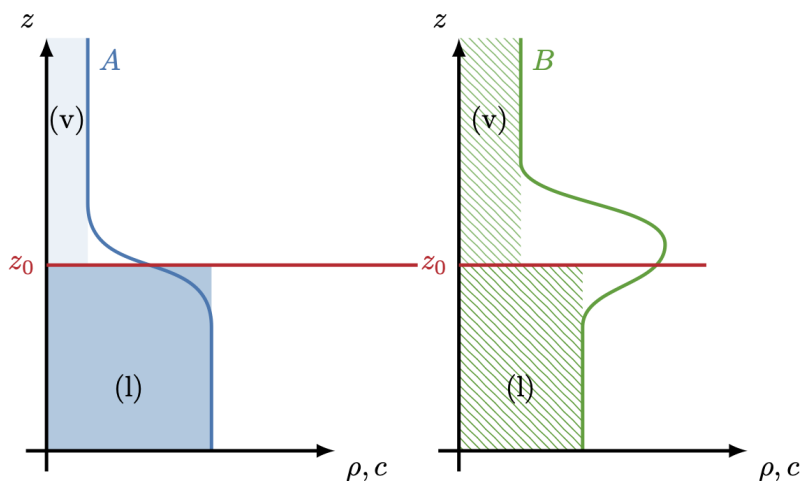


Abbildung 5.14: Die Gibbssche Grenzfläche für zwei Komponenten. Links: Die Grenzfläche wird so gewählt, dass für das Lösungsmittel A die Grenzflächenexzess-Konzentration $\Gamma_A = 0$ ist. Rechts: Für das gelöste, kapillaraktive Mittel B folgt aus der Wahl von z_0 dann $n_B^\sigma > 0$.

Ein Vergleich von (5.36) und (5.38) führt auf

$$A d\sigma + \sum_J n_J^\sigma d\mu_J = 0. \quad (5.39)$$

Division beider Seiten durch A liefert

$$d\sigma = \sum_J \Gamma_J d\mu_J \quad (5.40)$$

Wenn wir nur zwei Komponenten A und B haben, wird aus diesem Ausdruck

$$d\sigma = -\Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B \quad (5.41)$$

d.h. die Grenzflächenkonzentrationen bestimmen die Grenzflächenspannung.

Wir legen die Grenzfläche so fest, dass $\Gamma_A = 0$, und drücken dies aus, indem wir statt Γ_B die Notation $\Gamma_{B(A)}$ verwenden.

Nehmen wir noch eine ideal verdünnte Lösung an, d.h. $\mu_B = \mu_B^\infty + RT \ln x_B$, so folgt:

$$d\sigma = -\Gamma_{B(A)} d\mu_B = -\Gamma_{B(A)} RT d \ln x_B \quad (5.42)$$

Hierbei ist x_B der Molenbruch des Stoffs B . Mit $d \ln x_B = \frac{1}{x_B} dx_B$ folgt

$$d\sigma = -\Gamma_{B(A)} \frac{RT}{x_B} dx_B. \quad (5.43)$$

7: Die Adsorptionsisotherme ist gleichzeitig eine Isobare, denn wir haben neben konstanter Temperatur konstanten Druck angenommen.

Hieraus erhalten wir die *Gibbssche Adsorptionsisotherme*⁷:

$$\Gamma_{B(A)} = -\frac{x_B}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx_B} \right)_{p,T} \quad (5.44)$$

Mit der Adsorptionsisotherme können wir aus der Konzentrationsabhängigkeit von σ die Anreicherung ($\Gamma_{B(A)} > 0$) bzw. die Verarmung ($\Gamma_{B(A)} < 0$) der Komponente B an der Grenzfläche bestimmt werden.

Nimmt σ mit x_B zu, so kommt es zu einer Verarmung von B , man sagt B ist "kapillarinaktiv." Ein Beispiel ist Wasser in Ethanol.

Nimmt σ mit x_B ab, so kommt es zu einer Anreicherung von B , man sagt B ist "kapillaraktiv." Ein Beispiel ist Ethanol in Wasser.

Die Grenzflächenspannung σ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_B wird für jeweils ein Beispiel von jedem der beiden Fälle in Abb. 5.15 gezeigt. Für Ethanol und andere Alkohole in Wasser wird die Grenzflächenspannung, und die entsprechende Abhängigkeit der Grenzflächenexzess-Konzentration vom Alkohol-Molenbruch in Abb. 5.16 gezeigt.

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration eines kapillaraktiven Stoffs kann in vielen Fällen empirisch mit der Szyszkowski-Gleichung [9] beschrieben werden. Fügen wir zum Beispiel einen Alkohol zu Wasser hinzu, so gilt:

$$\sigma(x_{\text{ROH}}) = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} (1 - A \ln(Bx_{\text{ROH}} + 1)) \quad (5.45)$$

Hierbei sind A und B empirische Parameter (siehe Versuch A42).

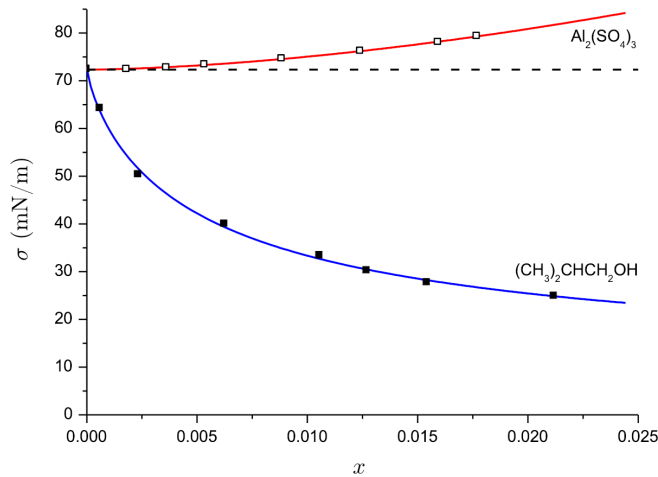


Abbildung 5.15: Grenzflächenspannung von Wasser als Funktion des Molenbruchs von kapillaraktivem Isobutanol (2-Methyl-1-propanol, blau) und kapillarinaktivem Aluminiumsulfat (rot). Abbildung: DN.

Wenn die Szyszkowski-Gleichung gilt, so lässt sich mit Gl. (5.44) ein analytischer Ausdruck für Γ bestimmen (siehe Übungsaufgabe). Die so bestimmten Grenzflächenkonzentrationen sind für Wasser/Alkohol-Gemische ebenfalls in Abb. 5.16 gezeigt. Kann kein analytischer Ausdruck für $\sigma(x)$ gefunden werden, so kann $d\sigma/dx_B$ auch numerisch bestimmt werden.

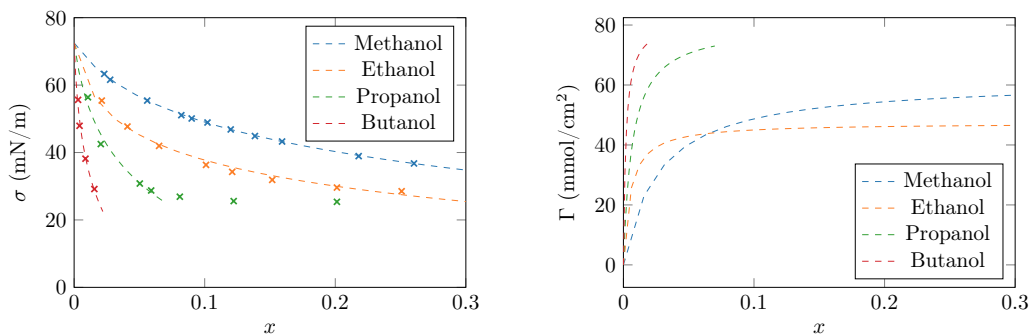


Abbildung 5.16: Links: Grenzflächenspannung von Wasser als Funktion des Molenbruchs von Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol. Die gestrichelten Linien stellen Fits entsprechend der Szyszkowski-Gleichung dar. Für Propanol ergeben sich signifikante Abweichungen zwischen Model und Daten, weswegen der Fit auf einen Wertebereich $x < 0.15$ eingeschränkt wurde. Rechts: Aus den Fit-Parametern berechnete Werte für die Grenzflächenkonzentration $\Gamma_{\text{ROH}(\text{H}_2\text{O})}$. Experimentelle Daten reproduziert von M. Kahlweit, Grenzflächenerscheinungen [10].

5.8 Gasphasen-Adsorption an festen Oberflächen

Wir wenden uns nun der Adsorption von Gas-Molekülen an festen Oberflächen zu. Dieser Prozess ist schematisch in Abb. 5.17 gezeigt. Der Feststoff wird als Substrat oder Adsorbens bezeichnet, die adsorbierten Teilchen werden als Adsorbat bezeichnet. Die Teilchen in der Gasphase werden als Adsorptiv bezeichnet.

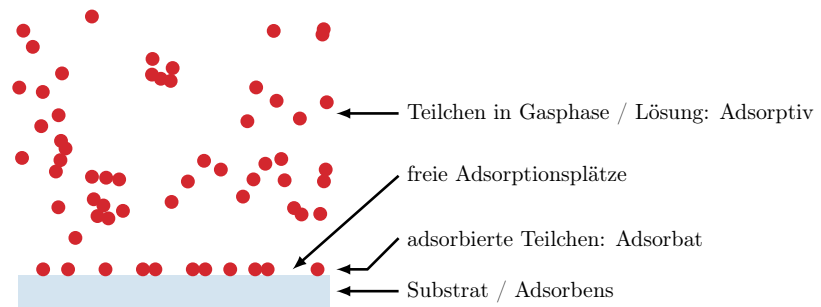


Abbildung 5.17: Definitionen zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen.

Wir erwarten ganz allgemein, dass intermolekulare Wechselwirkungen zu Adsorption an Grenzflächen führen. Wir unterscheiden zwischen Physisorption und Adsorption.

Bei der Physisorption

- ▶ ist die zugrundeliegende Wechselwirkung die van-der-Waals-Wechselwirkung.
- ▶ Die Bindungs-Enthalpien liegen in der Größenordnung von 20–80 kJ/mol.
- ▶ Die Moleküle behalten ihre chemische Identität (d.h. Bindungspartner werden nicht getauscht).
- ▶ Ein Beispiel ist die Adsorption von Stickstoff auf Aktivkohle.

Bei der Chemisorption

- ▶ ist die zugrunde liegende Wechselwirkung die chemische Bindung.
- ▶ Die Bindungs-Enthalpien sind entsprechend höher und betragen 100–700 kJ/mol.
- ▶ Die Moleküle behalten ihre chemische Identität im allgemeinen nicht (d.h. Bindungspartner werden getauscht).
- ▶ Beispiele sind Wasserstoff auf Platin-Katalysatoren (Brennstoffzelle), oder Wasserstoff auf Eisenoxid.

Die Adsorptionsprozesse hängen natürlich von den Eigenschaften von Substrat und Adsorptiv ab. Hierzu zählen insbesondere die Oberflächenbeschaffenheit (Poren, Stufen, Versetzungen, Korngrenzen), aber auch z.B. die Schnittfläche durch einen Kristall. Weitere Parameter sind natürlich Druck und Temperatur, sowie die Anwesenheit anderer Stoffe.⁸

8: Die Bindung eines Wirkstoffs an einen Krankheitserreger wird durch die exakt gleichen Parameter bestimmt.

5.8.1 Die Langmuir-Isotherme

Um Adsorptionsprozesse quantitativ beschreiben zu können, betrachten wir nun das Langmuir-Modell. Im Langmuir-Modell treffen wir folgende Annahmen:

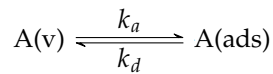
1. Das zu adsorbierende Gas sei ideal.
2. Wir erlauben nur eine monomolekulare Bedeckung des Substrats.
3. Die Oberfläche ist homogen, d.h. jeder Adsorptionsplatz ist gleichwertig.
4. Die Teilchen "haften" für eine gewisse Zeit an der Oberfläche (d.h. der Adsorptionsprozess entspricht nicht einem elastischen Stoß).
5. Es gibt keine attraktiven Wechselwirkungen der adsorbierten Teilchen untereinander.
6. Die adsorbierten Teilchen können sich auf der Oberfläche nicht bewegen.

Wir definieren den Bedeckungsgrad Θ durch

$$\Theta = \frac{\text{bedeckte Oberfläche}}{\text{gesamte Oberfläche}} \quad ; \quad 0 \leq \Theta \leq 1. \quad (5.46)$$

Den freien Oberflächenanteil erhalten wir dann als $1 - \Theta$.

Wir betrachten den Adsorptionsprozess als einen isothermen Prozess, bei dem Teilchen reversibel von der Gasphase (v) ins Adsorbat (ads) wechseln:



Hierin bezeichnet k_a die Adsorptionsrate, und k_d die Desorptionsrate.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit hängt von der Adsorptionsrate k_a , der Zahl der freien Adsorptionsplätze $(1 - \Theta)$ und dem Partialdruck des Adsorptivs p_A ab:

$$\frac{dN_{\text{ads}}}{dt} = r_a = k_a(1 - \Theta)p_A \quad (5.47)$$

Die Desorptionsgeschwindigkeit hängt von der Desorptionsrate und der Zahl der belegten Adsorptionsplätze ab:

$$\frac{dN_{\text{des}}}{dt} = r_d = k_d\Theta \quad (5.48)$$

Im Gleichgewicht muss gelten $r_a = r_d$. Wir definieren noch die Adsorptionskonstante $K = \frac{k_a}{k_d}$ und damit

$$\frac{k_a}{k_d} p_A = K p_A = \frac{\Theta}{1 - \Theta}. \quad (5.49)$$

Dies ist die Langmuirisotherme, welche wir auch schreiben können als

$$\Theta = \frac{K p_A}{K p_A + 1} \Leftrightarrow p_A = \frac{\Theta}{K(1 - \Theta)} \quad (5.50)$$

Dies ist die Langmuir-Adsorptionsisotherme.

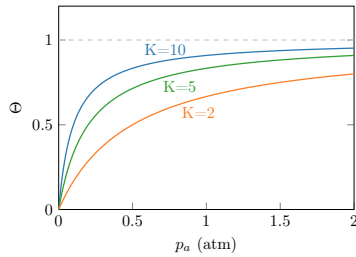


Abbildung 5.18: Langmuir-Adsorptionsisothermen für verschiedene Werte von K . Für größere Werte von K ergibt sich eine größere Bedeckung. Unabhängig von K ist der maximale Bedeckungsgrad 1.

Wir betrachten zunächst zwei Grenzfälle für kleinen und großen Partialdruck.

1. p_A ist klein, sodass $Kp_A \ll 1$. Dann gilt $\Theta \approx Kp_A$, das heißt, die Adsorptionsisotherme ist linear, und der Anstieg ist proportional zu K .
2. p_A ist groß, sodass $Kp_A \gg 1$. Dann ist Θ konstant, mit $\Theta \approx 1$.

Langmuir-Adsorptionsisothermen für verschiedene Werte von K sind in Abbildung 5.18 gezeigt.

Wir können den Bedeckungsgrad Θ auch schreiben als

$$\Theta = \frac{n_a}{n_{\text{mono}}} = \frac{\text{adsorbierte Stoffmenge}}{\text{Stoffmenge für Monoschicht-Bedeckung}} \quad (5.51)$$

Für die adsorbierte Stoffmenge folgt dann

$$n_a = n_{\text{mono}} \Theta = \frac{n_{\text{mono}} K p_A}{1 + K p_A} \quad (5.52)$$

Diese Gleichung lässt sich umschreiben zu

$$\frac{p_A}{n_a} = \frac{1}{n_{\text{mono}} K} + \frac{1}{n_{\text{mono}}} p_A \quad (5.53)$$

Trägt man also p_A/n_a gegen p_A auf, so erhält man eine Gerade, aus dessen Steigung sich die Stoffmenge für die Bedeckung der Monoschicht bestimmen lässt. Mit dieser lässt sich dann aus dem y -Achsenabschnitt der Gerade die Adsorptionskonstante K bestimmen.

5.8.2 Temperatur-Abhängigkeit der Adsorption und Bestimmung der Adsorptions-Enthalpie

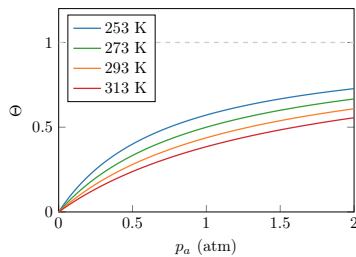


Abbildung 5.19: Langmuir-Adsorptionsisothermen für verschiedene Temperaturen. Es wurde angenommen, dass die Adsorptions-Enthalpie temperaturunabhängig ist.

Intuitiv erwartet man bei tieferen Temperaturen einen höheren Bedeckungsgrad, d.h. K muss mit fallender Temperatur größer werden. Durch die Adsorption eines Moleküls bei konstantem Druck und konstanter Temperatur wird eine Enthalpie ΔG_{ads} freigesetzt. Umgekehrt wird diese Enthalpie für die Desorption benötigt und muss daher für die Desorption in Form von thermischer Energie zur Verfügung stehen.

Die Adsorptionskonstante K muss immer zum thermodynamischen Gleichgewicht führen, und skaliert daher selbst entsprechend der Boltzmann-Verteilung:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (5.54)$$

Wir bilden den Logarithmus

$$\ln K = \frac{-\Delta G_{\text{ads}}}{RT} \quad (5.55)$$

Nun setzen wir $\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}}$ ein, woraus folgt

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{ads}}}{R} \quad (5.56)$$

und nehmen die Ableitung nach der Temperatur bei konstantem Druck, unter der Annahme, dass die Adsorptionsenthalpie und Adsorptionsentropie im interessierenden Temperaturbereich temperaturunabhängig sind:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \quad (5.57)$$

Integrieren wir nun unbestimmt über die Temperatur, so erhalten wir

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT} + C \quad (5.58)$$

und damit
$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (5.59)$$

Langmuir-Adsorptionsisothermen für so skalierende Adsorptionskonstanten sind für verschiedene Temperaturen in Abb. 5.19 gezeigt.

Betrachten wir nun statt eines konstanten Drucks eine konstante Bedeckung Θ , so folgt aus Gl. 5.49

$$\left(\frac{\partial \ln(Kp)}{\partial T}\right)_\Theta = 0, \quad (5.60)$$

und damit erhalten wir die van't Hoff'sche Reaktionsisostere

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\Theta = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Theta = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT^2} \quad (5.61)$$

Mit $y = \frac{1}{T} \Rightarrow \frac{\partial y}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \Rightarrow \partial T = \partial y(-T^2) = \partial(1/T)(-T^2)$ folgt

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial(1/T)}\right)_\Theta = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R}. \quad (5.62)$$

Tragen wir also $\ln p$ gegen $1/T$ auf, so können wir aus dem Anstieg $-\Delta H_{\text{ads}}/R$ die isostere Adsorptionsenthalpie bestimmen (siehe Abb. 5.20).

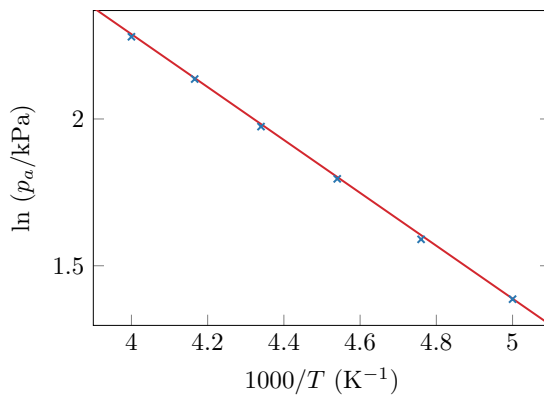


Abbildung 5.20: Bestimmung der isosteren Adsorptionsenthalpie. Gezeigt sind die Partialdrücke von Kohlenstoff an Aktivkohle bei konstanter Bedeckung. Es ergibt sich eine Enthalpie von $-7,5 \text{ kJ/mol}$.

Adsorbat	$\Delta_{\text{ads}}H^0$
C ₂ H ₂	-38
C ₂ H ₄	-34
CH ₄	-21
Cl ₂	-36
CO	-25
CO ₂	-25
H ₂	-84
H ₂ O	-59
N ₂	-21
NH ₃	-38
O ₂	-21

Enthalpien für die Physisorption kleiner Moleküle sind in Tab. 5.3 gezeigt, und liegen im Bereich von 20–80 kJ/mol.

Enthalpien für die Chemisorption kleiner Moleküle an verschiedenen Substraten sind in Tab. 5.4 gezeigt. Sie liegen im Bereich von 70–700 kJ/mol.

Tabelle 5.3: Enthalpien der Physisorption in kJ/mol. Daten: Haywood und Trapnell, Chemisorption, Butterworth (1964). Zitiert nach [11].

Tabelle 5.4: Enthalpien der Chemisorption in kJ/mol. Daten: Haywood und Trapnell, Chemisorption, Butterworth (1964). Zitiert nach [11].

Adsorbat	Substrat											
	Ti	Ta	Nb	W	Cr	Mo	Mn	Fe	Co	Ni	Rh	Pt
H ₂		-188			-188	-167	-71	-134			-117	
N ₂		-586						-293				
O ₂						-720					-494	-293
CO	-640							-192	-176			
CO ₂	-682	-703	-552	-456	-339	-372	-222	-225	-146	-184		
NH ₃				-301				-188		-155		
C ₂ H ₄		-577		-427	-427			-285		-243	-209	

5.9 Mehrlagenadsorption – die BET Adsorptionsisotherme

In realen Proben kann die adsorbierte Schicht selbst als Substrat für die Adsorption einer zweiten Lage dienen. Dies führt dazu, dass die adsorbierte Stoffmenge mit ansteigendem Druck weiter zunimmt. Man kann dies beschreiben, indem man für die Adsorption der ersten Lage eine Enthalpie $\Delta_{\text{ads}}H^{(1)}$ wählt, für die 2-te bis n-te Lage nimmt man an, dass die Adsorptionsenthalpie der negativen Verdampfungsenthalpie entspricht, d.h. $\Delta_{\text{ads}}H^{(2)} = -\Delta_{\text{vap}}H$.

Die resultierende Isotherme wurde von Brunauer, Emmet und Teller abgeleitet, und wird verkürzt als BET-Isotherme bezeichnet. Sie hat die Form

$$\Theta = \frac{n_a}{n_{\text{mono}}} = \frac{Cz}{(1-z)(1+(C-1)z)} \quad ; \quad z = \frac{p}{p^*} \quad (5.63)$$

Hierin ist p^* der Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs (d.h. der Moleküle in der Gasphase).

Dass die BET-Isotherme die Adsorption in mehreren Lagen beschreiben kann, und die Langmuir-Isotherme eben nicht, zeigt ein Beispiel in Abb. 5.21.

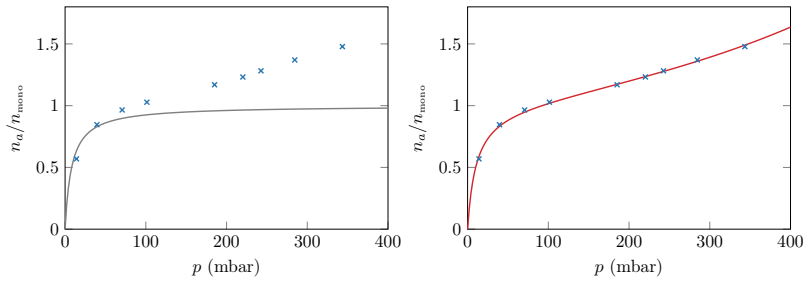


Abbildung 5.21: Adsorption von Stickstoff an Silicagel. Bestimmt man den Parameter K der Langmuir-Isothermen für kleine Stoffmengen, so zeigt sich in realen Proben, dass mehr als eine Monolage adsorbiert werden kann. Für größere Stoffmengen folgen die adsorbierten Stoffmengen dann nicht mehr der Langmuir-Isotherme (links). Stattdessen muss die BET-Isotherme (rechts) verwendet werden - diese beschreibt die Adsorption von mehreren Lagen adäquat. Die Fit-Parameter sind $p^* = 1005$ mbar und $C = 98$. (In einem Experiment würde man die Kenntnis von p^* nutzen, um n_{mono} zu bestimmen.) Daten aus Ref. [2].

Der Parameter C wird auch als Energieparameter bezeichnet, und ist gegeben durch

$$C = \exp \left[\frac{-\Delta_{\text{ads}}H - \Delta_{\text{vap}}H}{RT} \right] = \exp \left[\frac{\Delta_{\text{des}}H - \Delta_{\text{vap}}H}{RT} \right] \quad (5.64)$$

Die Adsorptionsisothermen für verschiedene Werte von C sind in Abb. 5.22 gezeigt.

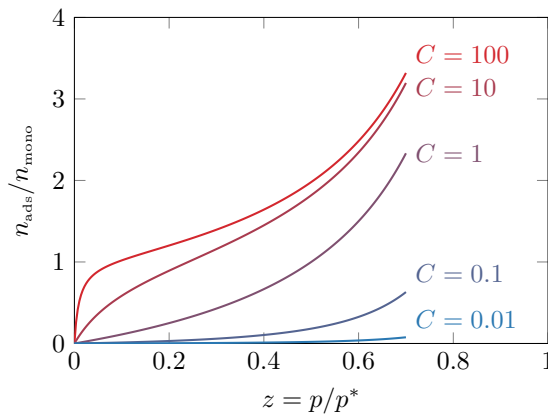


Abbildung 5.22: BET Adsorptionsisothermen für verschiedene Werte des Energieparameters C . Für große Werte von C erhält man eine Isotherme, die für geringe Partialdrücke, d.h. kleine Werte von z einer Langmuir-Isotherme ähnelt.

Je nachdem, ob C größer oder kleiner als 1 ist, ergeben sich zwei unterschiedliche Wachstumsregime, die in Abb. 5.23 dargestellt sind.

Ist C groß (d.h. $\Delta_{\text{des}}H$ dominiert), so ist die erste Lage stärker an das Substrat gebunden, als höhere Lagen an untere Lagen. Dies führt zu einer epitaktischen Adsorption. Man spricht von Schichtwachstum oder dem Frank-van-der-Merve-Modus.

Ist C klein (d.h. $\Delta_{\text{vap}}H$ dominiert), so ist es energetisch günstiger eine zweite Schicht auf der ersten zu bilden, als die erste Schicht zu vervollständigen. Man spricht von Inselwachstum oder dem Volmer-Weber-Modus.

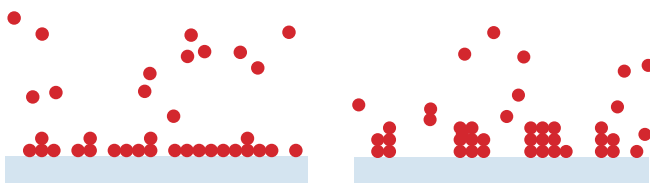


Abbildung 5.23: Adsorptionsprozesse für $C \gg 1$ (links, Schicht-Wachstum) und $C \ll 1$ (rechts, Inselwachstum)

Die BET Isotherme ermöglicht bei Kenntnis des Sättigungsdampfdrucks p^* eine genaue Bestimmung der Monoschichtkapazität. Kennt man den Platzbedarf des adsorbierten Moleküls, kann hieraus die Oberfläche des Substrats bestimmt werden. Die BET Isotherme hat daher eine große Bedeutung für technische Anwendungen, wie z.B. die Charakterisierung und Entwicklung von Katalysatoren.

5.10 Weitere Adsorptionsisothermen



Abbildung 5.24: Die Adsorption an einer Stufe ist energetisch bevorzugt, da hier $\Delta_{\text{ads}}H$ negativer ist als an der glatten Oberfläche

Sowohl die Langmuir- wie auch die BET-Isotherme beruhen auf der Annahme, dass alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind. Oft ist diese Annahme nicht erfüllt, und der Betrag der Adsorptionseenthalpie sinkt mit steigender Bedeckung. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn die Oberfläche des Substrats rau ist (siehe Abb. 5.24).

Die sehr einfache Annahme, dass $\Delta_{\text{ads}}H$ linear vom Druck abhängt führt zur *Temkin*-Isotherme:

$$\Theta = c_1 \ln(c_2 p). \quad (5.65)$$

Nimmt die Adsorptionseenthalpie logarithmisch mit der Bedeckung ab, so hat Zeldovic gezeigt, dass

$$\Theta = c_1 p^{1/c_2}. \quad (5.66)$$

Diese Beziehung wurde bereits um 1909 empirisch von Freundlich gefunden, sie ist daher als *Freundlich*-Adsorptionsisotherme bekannt.

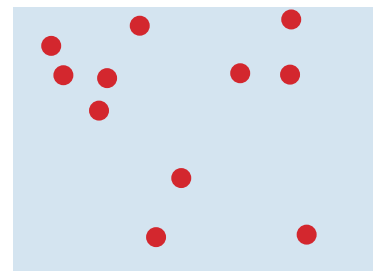
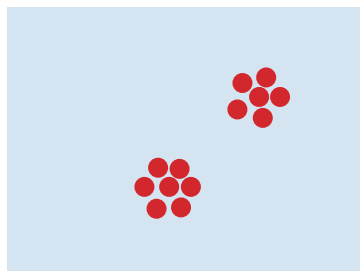
Bei der Annahme der Langmuir-Isotherme haben wir keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen erlaubt, und auch keine Bewegung der adsorbierten Teilchen auf dem Substrat. Lassen wir diese beiden Annahmen fallen, so erhalten wir bei hohen Temperaturen Teilchen, die sich frei auf dem Substrat bewegen können. Dies entspricht einem idealen Gas, welches jedoch auf 2 Dimensionen beschränkt ist, also einem 2-dimensionalen idealen Gas. Wenn wir die Temperatur senken, kommt es zur Kondensation, es bilden sich 2-dimensionale Tröpfchen. Dies ist in Abb. 5.25 dargestellt.

Dieser Übergang kann modelliert werden, indem man annimmt, dass die Adsorptionskonstante K vom Bedeckungsgrad abhängt.

Die Langmuir-Isotherme hatte die Form

$$pK = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \quad (5.67)$$

Abbildung 5.25: Aufsicht auf Teilchen (rot), die sich auf einem Substrat (blau) bewegen dürfen. Wechselwirkungen der adsorbierten Teilchen untereinander können zur Kondensation, d.h. zur Bildung 2-dimensionaler Tröpfchen führen (links). Wird die Temperatur erhöht, kommt es zu einem Phasenübergang, und man erhält ein 2-dimensionales Gas (rechts).



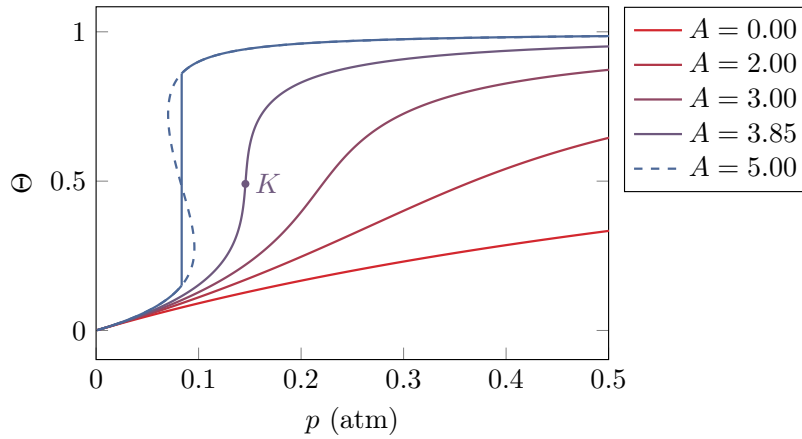


Abbildung 5.26: Zur FFG-Isothermen. Dargestellt ist der Dampfdruck als Funktion des Bedeckungsgrads Θ entsprechend $p = \frac{\Theta}{1-\Theta} \exp(A\Theta)$. Bei $A = 3.85$ erhält man einen kritischen Punkt bei ca. $p = 0.14$ atm und $\Theta = 0.5$. Für stärkere Wechselwirkungen oder niedrigere Temperaturen ($A = 5$) erhält man in Analogie zur van der Waals Isotherme ein 2-Phasen-Gebiet entlang der senkrechten Linie.

Wir nehmen nun an, dass die Adsorptionskonstante K vom Bedeckungsgrad abhängt entsprechend

$$K(\Theta) = K_0 \exp\left(+\frac{2\omega\Theta}{RT}\right) \quad (5.68)$$

Hierin beschreibt ω die inter-molekulare Wechselwirkung des Adsorptivs. Ist diese Wechselwirkung vernachlässigbar, erhält man also wieder die Langmuir-Isotherme.

Damit erhalten wir als Isotherme

$$pK(\Theta) = \frac{\Theta}{1-\Theta} \quad (5.69)$$

Diese Isotherme wurde 1925 von *Frumkin*, und 1939 von *Fowler und Guggenheim* formuliert, sie ist auch als FFG-Isotherme bekannt.

Die FFG-Isotherme lässt sich nicht nach Θ auflösen, man kann jedoch in einem gedrehten Koordinatensystem p gegen Θ abtragen. Dies ist in Abb. 5.26 für $K_0 = 1$ gezeigt. Der Parameter

$$A = \frac{2\omega}{RT}$$

misst die Stärke der molekularen Wechselwirkung. Für $A = 0$ erhält man die Langmuir-Isotherme. Für $A = 3$ weist die Isotherme bereits einen gut zu erkennenden Wendepunkt auf, aber kein Extremum. Erhöht man A auf 5, so weist die Kurve $p(\Theta)$ ein Maximum und ein Minimum auf. Wählt man hingegen $A = 3.85$, so erhält man einen Sattelpunkt, einen kritischen Punkt. In vollständiger Analogie zur van der Waals Isotherme im $p - V$ -Diagramm müssen wir für Werte von $A > 3.85$ eine vertikale Linie so legen, dass die beiden Flächen zwischen der Linie und der errechneten FFG-Isotherme gleich groß sind. Entlang dieser Linie wird jeder hinzugefügte Stoff adsorbiert, ohne dass der Druck steigt.

5.11 Keimbildung, klassische Nukleationstheorie

Bei zahlreichen Prozessen können metastabile Zustände präpariert werden. Beispiele sind

- Übersättigter Dampf. Der Druck in einer homogenen Dampfphase kann erheblich höher sein als der Gleichgewichtsdampfdruck (s. Abb. 5.27).
- Lösungen können ebenfalls übersättigt sein.
- Reines Wasser kann unterkühlt werden, bevor es gefriert. Für sehr kleine Tropfen kann die Temperatur auf bis zu -40°C abgesenkt werden.

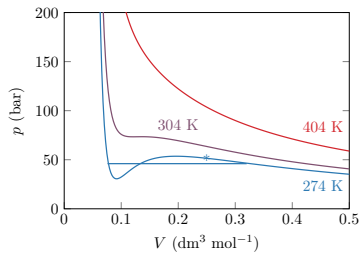


Abbildung 5.27: Isothermen des van der Waals Gases für CO_2 mit einem kritischen Punkt auf der 304 K Isotherme. Für Temperaturen unterhalb von 304 K entspricht das Gleichgewicht im Zweiphasengebiet der horizontalen Linie. Es ist aber möglich, metastabile Zustände wie den eingezeichneten (*) zu realisieren.

Es existiert also eine Barriere für die Bildung einer zweiten Phase. Diese Barriere ist die Enthalpie der Oberfläche.

Hierzu betrachten wir im folgenden die Enthalpie der Oberfläche $\Delta G(\sigma)$ und die Enthalpie der Volumenphase $\Delta G(l)$.

Wir wählen als Ausgangspunkt die Kelvingleichung für den Dampfdruck kleiner Tröpfchen:

$$p(r_0) = p(r \rightarrow \infty) \exp \left[\frac{2\sigma V_m(l)}{RT r_0} \right] \quad (5.70)$$

Für ein Tröpfchen ist $r_0 > 0$. Für konkave Oberflächen ist $r_0 < 0$.

Im Gleichgewicht wechseln Teilchen kontinuierlich von der Dampfphase (v) in die Flüssigphase (l).



Für das chemische Potential der Gas- und der Flüssigphase schreiben wir

$$\mu_M(v) = \mu_M^\ominus(v) + RT \ln(p_M/p^\ominus) \quad (5.71)$$

$$\mu_M(l) = \mu_M^\ominus(l) + RT \ln(p_M^*(\infty)/p^\ominus). \quad (5.72)$$

Hierin ist $p^\ominus = 1 \text{ atm}$ der Standarddruck, und p_M ist der Partialdruck der Teilchen in der Gasphase, $p_M^*(\infty)$ ist der Gleichgewichtsdampfdruck für eine ebene Oberfläche. Die Standardpotentiale der beiden Phasen sind gleich, denn wir sind im Gleichgewicht.

Damit haben wir

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} \Delta G(v \rightarrow l) &= \mu_M(l) - \mu_M(v) = RT \ln \frac{p_M^*(\infty)}{p^\ominus} - RT \ln \frac{p_M}{p^\ominus} = \\ &= -RT \ln \frac{p_M}{p_M^*(\infty)} \end{aligned} \quad (5.73)$$

Die notwendige Bedingung für die Bildung einer Flüssigphase ist $\Delta G \leq 0$ und damit $p_M \geq p_M^*(\infty)$.

Diese Bedingung ist jedoch *nicht* hinreichend, denn für die Bildung einer Oberfläche muss noch die Enthalpie $\Delta G(\sigma) = A\sigma = 4\pi r^2\sigma$ aufgebracht werden.

Die Gesamtänderung der Enthalpie beträgt dann

$$\Delta G = \Delta G(v \rightarrow l) + \Delta G(\sigma) = \quad (5.74)$$

$$= -nRT \ln \frac{p_M}{p_M^*(\infty)} + 4\pi r^2 \sigma \quad (5.75)$$

Für einen gegebenen Tropfen mit Radius r erhalten wir eine Stoffmenge

$$n = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{V_m} \quad (5.76)$$

Damit können wir schreiben

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{1}{V_m} RT \ln \left(\frac{p_M}{p_M^*(\infty)} \right) + 4\pi r^2 \sigma \quad (5.77)$$

Diese Funktion ist in Abb. 5.28 dargestellt. Wir sehen, dass wir zur Kondensation eine Barriere $\Delta G(r_c)$ überwinden müssen.

Wir können r_c , d.h. den Wert für r bei dem $\Delta G(r)$ maximal wird bestimmen:

$$\frac{\partial \Delta G(r)}{\partial r} = 0 \Leftrightarrow r_c = \frac{2\sigma V_m(l)}{RT \ln(p/p(\infty))}. \quad (5.78)$$

Für Wasser bei 4-facher Übersättigung ($p/p(\infty) = 4$) erhalten wir mit dem molaren Volumen von $V_m(l) = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ und der Oberflächenspannung $\sigma = 0.072 \text{ J/m}^2$ einen Radius von $r_c = 7.5 \text{ \AA}$, was einer Kugel mit etwa 60 Molekülen entspricht.

Wir können hieran erkennen, dass eine homogene Keimbildung selbst bei hoher Übersättigung unwahrscheinlich ist. Heterogene Keimbildung, die durch kleine Partikel in der Dampfphase ausgelöst werden kann, ist daher wichtig zur Beschreibung zum Beispiel von Wetter-Phänomenen.

Die homogene Keimbildungsrate I kann mithilfe der Becker-Döring-Theorie [12] berechnet werden. Dabei betrachtet man ein Gleichungssystem der folgenden Form; hier ist M_{n_c} der kritische Keim, der spontan weiter wächst:



Das Ergebnis der Betrachtungen von Becker und Döring ist eine Keimbildungsrate

$$I = Z \frac{1}{n_c} \sqrt{\frac{\Delta G(r_c)}{3\pi kT}} \exp \left[-\frac{\Delta G(r_c)}{kT} \right] \quad (5.83)$$

Hierbei ist Z die Stoßzahl und n_c die Zahl der Moleküle in einem Keim bei der kritischen Größe. Die Stoßzahl lässt sich mit der kinetischen Gastheorie berechnen zu [2]

$$Z = A_Z \sqrt{\frac{4kT}{\pi m}} \left(\frac{p_m}{kT} \right)^2 \quad (5.84)$$

Die so berechnete Kondensationsrate ist für Wasser bei 0°C in Abb. 5.29 gezeigt.

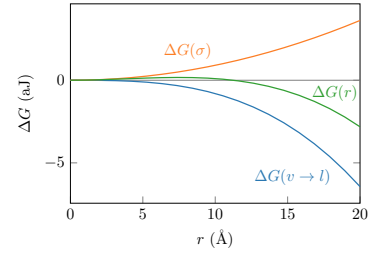


Abbildung 5.28: Enthalpieänderung (in Attojoule) bei der Bildung eines Wassertropfens. Es wurde eine vierfache Übersättigung bei einer Temperatur von 300 Kelvin angenommen.

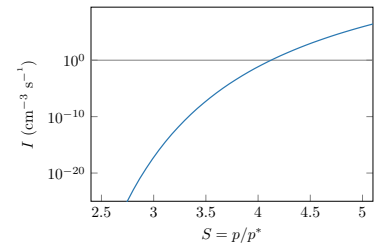


Abbildung 5.29: Keimbildungsrate von Wasser bei 0°C als Funktion der Übersättigung $S = p/p^*$. Man beachte die extrem starke Abhängigkeit der Rate. Berechnet nach Adamson und Gast [13]

6.1 Das elektrochemische Potenzial

Wir werden eine Fundamentalgleichung für Freie Enthalpie G eines Mehrkomponentensystems aufsetzen. Zusätzlich zu dem sonst bekannten Ausdruck müssen wir berücksichtigen, dass wir nun mit geladenen Teilchen arbeiten, die sich im elektrischen Feld befinden:

$$dG = V dp - S dT + \sum_J \mu_J dn_J + dw_{el} \quad (6.1)$$

Dabei muss die elektrische Arbeit dw_{el} aufgewendet werden, um eine Ladungsmenge dQ am Ort mit elektrischem Potenzial ϕ zu platzieren:

$$dw_{el} = \phi \cdot dQ \quad (6.2)$$

(ϕ : elektrisches Potenzial mit Einheit V, dQ : differenziell zugefügte Ladungsmenge mit Einheit C = A · s). In Chemie ist die Ladung doch an abzählbare Teilchen gebunden, so dass

$$Q = \sum_J z_J \cdot e \cdot N_A \cdot n_J = F \cdot \sum_J z_J \cdot n_J \quad (6.3)$$

Daraus ergibt sich für die Freie Enthalpie

$$dG = V dp - S dT + \sum_J \mu_J dn_J + F \sum_J z_J \phi dn_J \quad (6.4)$$

$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$: Faraday-Konstante; z_J : Ladungszahl der Teilchensorte J , $z_J > 0$ für Kationen, $z_J < 0$ für Anionen; ϕ : elektrisches Potenzial (in Volt), G, S, T, V, p, μ und n haben ihre übliche Bedeutung. Es wird über alle anwesenden Spezies J aufsummiert.

An dieser Stelle führen wir das elektrochemische Potenzial $\tilde{\mu}_J$ ein

$$\tilde{\mu}_J = \mu_J + z_J F \phi, \quad (6.5)$$

und sehen, dass es unter den Bedingungen einer konstanten Temperatur ($dT = 0$) und eines konstanten Druckes ($dp = 0$) den einzigen Beitrag zu der Freien Enthalpie liefert:

$$dG = \sum_J \tilde{\mu}_J dn_J \quad (6.6)$$

Die Gleichgewichtsbedingungen für Systeme mit geladenen Teilchen werden völlig analog zu Systemen ohne solche Teilchen formuliert. Es wird lediglich das chemische Potenzial durch das elektrochemische Potenzial ersetzt: z. B. Bedingung für Phasengleichgewicht zwischen den

6.1	Das elektrochemische Potenzial	89
6.2	Elektrochemische Reaktionen mit Kathode und Anode	90
6.3	Elektrochemische Halbzellen	92
6.4	Elektrochemische Zelle	97
6.5	Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten von Ionen in Elektrolytlösungen, Ionenstärke . .	100
6.6	Konzentrationsabhängigkeit der EMK	102
6.7	Standard-Werte der EMK und der Elektrodenpotenziale	105
6.8	Anwendungen elektrochemischer Potenzialmessungen	107
6.9	Debye-Hückel-Theorie	111
6.10	Wanderung von Ionen im elektrischen Feld . .	116
6.11	Technische Anwendungsbeispiele der Elektrochemie	126
6.12	Anhang	131

Phasen α und β :

$$\tilde{\mu}_{J,\alpha} = \tilde{\mu}_{J,\beta} \quad (6.7)$$

Zur Untersuchung von elektrochemischen Zellen ist die Bedingung für das (elektro)chemische Gleichgewicht von Bedeutung:

$$\sum_J \nu_J \tilde{\mu}_J = 0 \quad (6.8)$$

ν_J : Stöchiometrie-Koeffizient der Spezies J in der Reaktionsgleichung. Es gilt $\nu_J < 0$ für Reaktanden, und $\nu_J > 0$ für Produkte.

Merke: In homogenen Systemen kann der Potenzialnullpunkt willkürlich so gewählt werden, dass ϕ in Gl. 6.5 exakt gleich Null wird. Das elektrochemische Potenzial $\tilde{\mu}_J$ geht dann wieder über in das normale chemische Potenzial μ_J (weil ja $\tilde{\mu}_J = \mu_J + z_J F \phi = \mu_J + z_J F \cdot 0 = \mu_J$). In der Elektrochemie beschäftigen wir uns aber mit heterogenen Systemen – z. B. eine feste Elektrode ragt in eine flüssige Elektrolytlösung. In solchen Situationen ist immer mit Potentialdifferenzen („Sprüngen“) an den Phasengrenzen zu rechnen!

6.2 Elektrochemische Reaktionen mit Kathode und Anode

Betrachten wir die allgemeine Redoxreaktion:



Sie lässt sich prinzipiell auch in Teilschritte zerlegen:

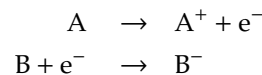
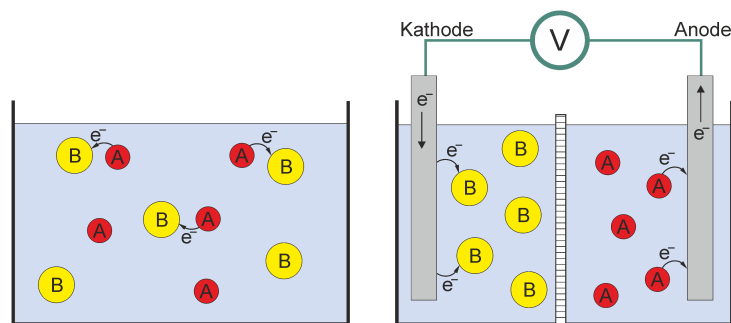


Abbildung 6.1: Die Reaktion nach Gl. 6.9 unterschiedlich ausgeführt – links: als Elektronenübertragungsreaktion in homogener Phase, rechts: in einer Apparatur mit Trennwand und Elektroden.



Die Reaktion nach Gl. 6.9 kann grundsätzlich auf zweierlei Weise durchgeführt werden, s. Abb. 6.1:

1. als homogene Elektronenübertragungsreaktion (links). Dieser Prozess ist irreversibel und stellt keine Arbeitsleistung zur Verfügung.
2. in einer Apparatur mit einer Membran als Trennwand und Elektroden, die in die Lösungen tauchen. Die Komponenten A und B liegen getrennt vor, und können sich nicht mehr konvektiv durchmischen. Damit die Reaktion ablaufen kann, müssen die Elektronen durch

den äußeren Stromkreis fließen. Der Strom steht einem äußeren Verbraucher zur Verfügung. Die Reaktion kann möglicherweise reversibel durchgeführt werden.

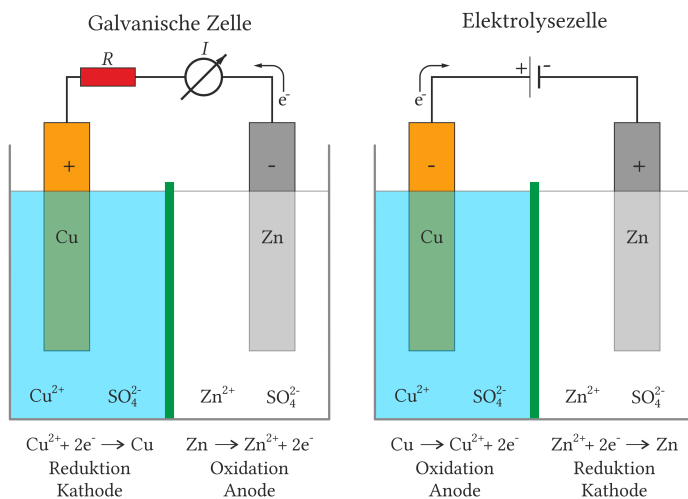
In dem zweiten Fall ist im äußeren Stromkreis ein Objekt „V“ eingeschleift. Dieses kann eine von drei verschiedenen Rollen spielen:

1. Hochohmiges Spannungsmessgerät: zwischen den beiden Elektroden wird stromlos eine Spannung gemessen. Damit kann man die Thermodynamik des ablaufenden Prozesses untersuchen (ein Schwerpunkt in den nächsten Kapiteln).
2. Verbraucher: die elektrochemische Zelle liefert Strom, der zum Betreiben eines Verbrauchers (Lampe, Telefon, Fahrzeug, etc.) genutzt werden kann.
3. Ladegerät: durch Anlegen einer höheren Spannung als jene, welche die Zelle liefert, wird die Reaktion reversibel umgekehrt, s. Abb. 6.2. Dadurch lädt sich die Zelle wieder auf.

Die Elektroden werden wie folgt bezeichnet:

- Kathode: Elektrode, an der die Reduktion abläuft,
- Anode: Elektrode, an der die Oxidation abläuft.

Die Rolle von Anode und Kathode wechselt also, je nachdem, ob eine elektrochemische Zelle als Galvanische Zelle (Batterie) oder als Elektrolysezelle (z. B. Aufladen eines Akkus) geschaltet und genutzt wird. Siehe dazu auch Abb. 6.3.



Eine elektrochemische Zelle besteht also immer aus zwei Halbzellen und es ist zweckmäßig diese getrennt zu behandeln.

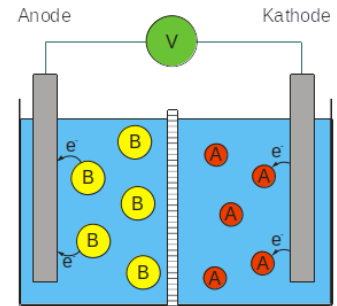


Abbildung 6.2: Reaktion nach Gl. 6.9 – Aufladen der elektrochemischen Zelle.

In der Batterietechnik wird eine Elektrode einer wiederaufladbaren Batterie als Anode bezeichnet, und die andere als Kathode, je nachdem, welche Rolle die Elektroden beim *Entladen* der Batterie spielen. Dies gilt trotz der Tatsache, dass die Rollen beim Aufladen der Batterie vertauscht sind.

Abbildung 6.3: Polung von elektrochemischen Zellen:

Links: Galvanische Zelle, entspricht dem Entladen einer Batterie. In einer spontanen elektrochemischen Reaktion scheidet sich Kupfer in der linken Halbzelle ab, und Zink geht in der rechten Halbzelle in Lösung. Die Elektronen fließen durch den äußeren Stromkreis und können im Verbraucher R genutzt werden. Rechts: Elektrolyse-Zelle, entspricht dem Aufladen eines Akkus. Durch Anlegen einer höheren Gegenspannung als die normale Zellspannung wird die Reaktion reversibel umgekehrt. Kupfer löst sich wieder auf, und Zink scheidet sich ab.

6.3 Elektrochemische Halbzellen

Um alle elektrochemischen Zellen vorzeichenrichtig zu berechnen, ist es zweckmäßig, sie auf eine übersichtliche Anzahl von Halbzellen zurückzuführen. Dazu wird obige Gleichgewichtsbedingung für chemische Reaktionen auf die elektrochemischen Vorgänge der Halbzellen angewandt. Nach entsprechendem Umformen erhält man einen Ausdruck für die elektrische Potentialdifferenz zwischen der Elektrode (M) und der Lösung (S) $\Delta\phi(M, S)$, in der diese Elektrode steckt:

$$\Delta\phi(M, S) = \phi(M) - \phi(S) \quad (6.10)$$

Dieses Potenzial kann man allerdings nicht messen. Erst wenn zwei Halbzellen in einer vollständigen elektrochemischen Zelle verbunden sind, hat diese vollständige Zelle ein Potenzial welches gemessen und genutzt werden kann.

6.3.1 Metallelektrode in Lösung eines Salzes des Metalls (Metall–Metallion–Elektrode)

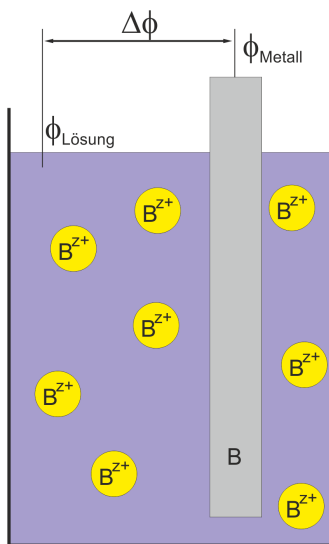
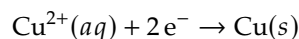


Abbildung 6.4: Die Metall-Metallion-Elektrode.

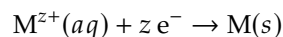
Betrachten wir, als Beispiel, einen Kupferstab als Elektrode, die in eine Lösung von CuSO_4 taucht. An der Grenzfläche zwischen der Elektrode und der Lösung bildet sich ein Gleichgewicht aus, das man als Adsorptionsgleichgewicht auffassen kann. Es können Metall-Ionen in Lösung gehen oder sie können sich als Metall auf der Elektrode abscheiden. Auch die Gegenionen spielen bei diesen Prozessen eine Rolle. Als Folge dieser Gleichgewichtseinstellung bildet sich ein inhomogenes Konzentrationsprofil von der Elektrode in die Lösung hinein aus.

Begleitet wird dieses Konzentrationsprofil von einem Profil des elektrischen Potenzials vom Wert im Metall bis in das Volumen der Lösung. Den Bereich des inhomogenen Potenzialverlaufs nennt man *elektrochemische Doppelschicht*. Im Rahmen der vorliegenden Darstellung elektrochemischer Grundlagen ist allerdings nur der Potenzialunterschied zwischen der homogenen Metallphase und der homogenen Volumenphase des Elektrolyten von Interesse. Zu beachten ist dabei immer, dass dieses Potenzialunterschied nicht messbar ist, und schon gar nicht die einzelnen Potenziale in der Metall-Phase und in der Lösung.

Für die Berechnung beginnt man mit der Halbzellen-Reaktion, die grundsätzlich *in Reduktionsrichtung* geschrieben wird, unabhängig davon, ob sie Reaktion spontan so herum laufen würde:



oder in allgemeiner Formulierung:



Auf diese Reaktionsgleichung wird die Gleichgewichtsbedingung in Gl. 6.8 angewendet. Wie in einer ausführlichen Herleitung im Kap. 6.12.1 nachvollzogen werden kann, erhält man für diesen Halbzellentyp den folgenden Ausdruck für die Abhängigkeit des (nicht messbaren) Potentials von den Aktivitäten der beteiligten Spezies:

$$\Delta\phi(M, S) = \Delta\phi^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (6.11)$$

$a_{M^{z+}}$: Aktivität der Metallionen in der Lösung, a_M : Aktivität des Metalls in der Elektrode (wenn die Elektrode aus reinem, elementarem M besteht, gilt $a_M = 1$), $\Delta\phi^\ominus$: Standardhalbzellenpotential, in welchem alle nicht von der Konzentration abhängigen Größen aus der Gleichgewichtsbedingung zusammengefasst sind. $\Delta\phi^\ominus$ ist eine für diese Halbzelle charakteristische Größe. Sie ist in Tabellenwerken dokumentiert, meist für eine Temperatur von $T = 25^\circ\text{C} = \text{T}$.

Zusammenfassend: das Potential der Metall-Metallion-Elektrode reagiert auf die Aktivität der Kationen in der Lösung!

Für elektrochemische Halbzellen wird eine symbolische Schreibweise eingeführt, die für eine Metall-Metallion-Elektrode wie folgt lautet:



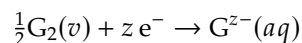
M(s) bezeichnet die Metall-Elektrode, die in die Lösung ragt, \mid symbolisiert die Phasengrenze zwischen Metall-Elektrode und Lösung, und $\text{M}^{z+}(\text{aq})$ stellt das Metall-Ion in wässriger Lösung dar. In der Klammer können noch weitere Angaben stehen, wie Konzentration, Temperatur, Druck oder ähnliches.

6.3.2 Gas-Inertmetall-Elektrode

Bei diesem Halbzellentyp ragt eine Inertmetall-Elektrode (häufig aus Platin) in die Elektrolytlösung. Das Gas wird in das Lösungsvolumen eingeführt, perlt durch die Lösung und streicht an der Elektrode entlang. Am Dreiphasenkontakt *Gasbläschen-Elektrolytlösung-Elektrode* bildet sich das elektrische Potential aus.

Im Folgenden werden nur die gebräuchlichsten Beispiele, nämlich zweiatomige Gase vorgestellt (H_2 , O_2 , Cl_2 oder allgemein G_2). Es gibt zwei mögliche Reaktionsschemata:

- Das Gas wird reduziert:



In einer analogen Herleitung wie für die Metall-Metallion-Elektrode erhält man folgenden allgemeinen Ausdruck für das Halbzellenpotential (Platin-Elektrode vs. Elektrolytlösung):

$$\Delta\phi(M, S) = \Delta\phi^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \left[\left(\frac{f_{\text{G}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2} \frac{1}{a_{\text{G}^{z-}}} \right] \quad (6.12)$$

Werden andere Gase verwendet, müssen die Reaktionsgleichung, die stöchiometrischen Koeffizienten und die Ladungszahlen angepasst werden.

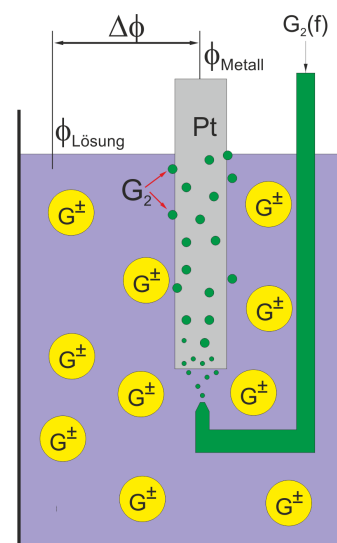
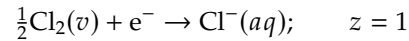


Abbildung 6.5: Die Gas-Inertmetall-Elektrode.

Dazu zwei Beispiele:

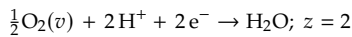
1. Chlor-Elektrode:



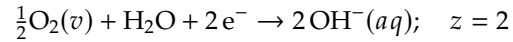
$$\Delta\phi(M, S) = \Delta\phi^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left[\left(\frac{f_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2} \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \right]$$

2. Sauerstoff-Elektrode:

In einer sauren Lösung ist es praktischer, die Reduktion so zu schreiben:



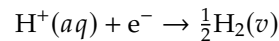
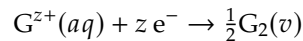
In einer alkalischen Lösung verläuft die Reaktion



$$\Delta\phi(M, S) = \Delta\phi^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{f_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2} \frac{a(\text{H}_2\text{O})}{a_{\text{OH}^-}^2} \right]$$

Das Lösungsmittel H_2O liegt meist in hohem Überschuss vor, sodass in guter Näherung $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ gesetzt werden kann.

► Das Gas wird oxidiert:

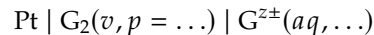


$$\Delta\phi(M, S) = \Delta\phi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left[\left(\frac{f_{\text{G}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2} \frac{1}{a_{\text{G}^{z+}}} \right] \quad (6.13)$$

f_{G_2} bezeichnet die Fugazität des Gases, und $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ ist der Standard-Druck. Zur Erinnerung: die Fugazität des Gases i kann man ausdrücken als $f_i = \varphi_i p_i$ (φ_i, p_i : Fugazitätskoeffizient und Partialdruck von i).

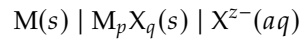
Zusammenfassend: Die Gas-Inertmetall-Elektrode reagiert auf den Gasdruck und die Konzentration der gelösten Ionen.

Der Aufbau dieser Elektrode wird symbolisch wie folgt geschrieben, häufig mit Angabe von Druck und/oder Konzentration:



6.3.3 Ion–schwerlösliches Salz–Metallelektrode

Bei diesem Halbzellentyp ist die Metallelektrode mit einer Schicht von einem schwerlöslichen Salz des selben Metalls bedeckt. Sie taucht in eine Elektrolytlösung, die dasselbe Anion enthält wie das schwerlösliche Salz. Diese Halbzelle wird auch als Elektrode 2. Art bezeichnet. Symbolische Schreibweise:

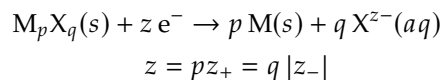


Als Beispiele zählen zu diesem Typ einige wichtige Referenzelektroden wie die Silber-Silberchlorid-Elektrode ($Ag \mid AgCl \mid Cl^-$), sowie die beiden Halbzellen des Blei-Akkus ($Pb \mid PbSO_4 \mid HSO_4^-$ und grundsätzlich auch $Pb \mid PbSO_4 \mid PbO_2 \mid HSO_4^-$, wo allerdings nicht das metallische Blei, sondern $PbSO_4$ als das reduzierte Spezies an der Halbzellenreaktion teilnimmt).

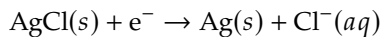
Die Halbzellen-Reaktion besteht aus drei Teilprozessen:

- ▶ Auflösen des Salzes: $M_pX_q(s) \rightarrow M_pX_q(sat)$
- ▶ Dissoziation in Ionen: $M_pX_q(sat) \rightarrow p M^{z+}(aq) + q X^{z-}(aq)$
- ▶ Reduktion des Kationen: $p M^{z+}(aq) + z e^- \rightarrow p M(s)$

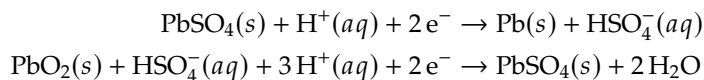
Dem gesamten Prozess in der Halbzelle liegt dann die folgende allgemeine Halbzellen-Reaktion zugrunde:



Beispiele:



oder



Halbzellenpotenzial:

$$\Delta\phi(M, S) = \Delta\phi^\ominus - \frac{qRT}{zF} \ln a_{X^{z-}} \quad (6.14)$$

Dieser Elektrodentyp reagiert auf die Konzentration des Anionen!

Die Silber-Silberchlorid-Elektrode wird in der elektrochemischen Analytik häufig als Referenzelektrode eingesetzt, da sie eine zuverlässige Potenzialdifferenz produziert.

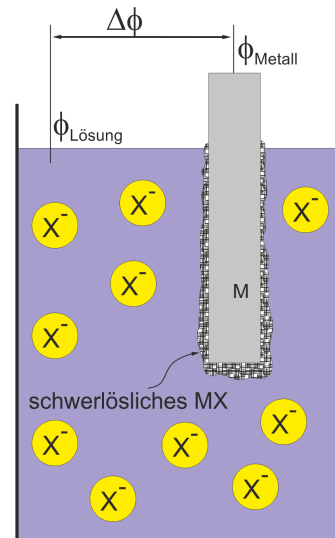
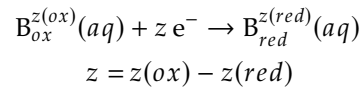


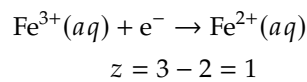
Abbildung 6.6: Die Elektrode 2. Art.

6.3.4 Redoxelektrode

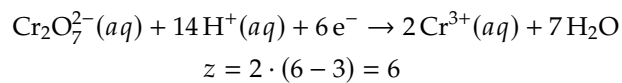
Diese Halbzelle besteht aus einer Inertmetall-Elektrode (z.B. aus Platin), die in eine Elektrolytlösung ragt, in der sowohl die reduzierte als auch die oxidierte Form eines Spezies aufgelöst ist. Es läuft eine Redox-Reaktion ab, und zwar komplett in der Elektrolytlösung. Die an der Reaktion teilnehmenden Elektronen werden an die Inertmetall-Elektrode abgegeben oder von ihr genommen – je nach dem, in welcher Richtung die Reaktion abläuft, ob als Oxidation oder als Reduktion.



Beispiele:



oder



Das Halbzellenpotenzial hängt vom Verhältnis der Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies in der Lösung ab:

$$\Delta\phi(M, S) = \Delta\phi^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{B}_{\text{ox}}^{z(\text{ox})}}}{a_{\text{B}_{\text{red}}^{z(\text{red})}}} \quad (6.15)$$

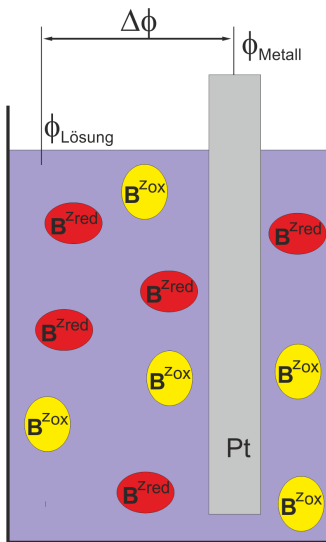
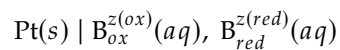


Abbildung 6.7: Die Redox-Elektrode.

Symbolische Schreibweise:



6.4 Elektrochemische Zelle

6.4.1 Aufbau der Zelle und die Elektromotorische Kraft

Eine elektrochemische Zelle wird aus zwei Halbzellen, einer linken (L) und einer rechten (R), zusammen gesetzt. Hier ein Beispiel aus zwei Metall–Metallion–Elektroden:

- ▶ linke Halbzelle: $M_L^+(aq) + e^- \rightarrow M_L(s)$; Halbzellen-Potenzial $\Delta\phi_L$
symbolisch: $M_L \mid M_L^+(aq)$
- ▶ rechte Halbzelle: $M_R^+(aq) + e^- \rightarrow M_R(s)$; Halbzellen-Potenzial $\Delta\phi_R$
symbolisch: $M_R \mid M_R^+(aq)$

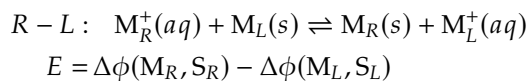
Die beiden außen stehenden Metalle stellen die Pole der elektrochemischen Zelle dar, an die ein äußerer Stromkreis angeschlossen werden kann. Das kann grundsätzlich zu drei Zwecken geschehen:

- ▶ stromlose Messung des elektrischen Potenzials. Auf diese Weise misst man die *EMK* der Zelle (s. unten) und gewinnt thermodynamische Daten der zugrunde liegenden elektrochemischen Reaktion.
- ▶ Entladen der Zelle mit Stromfluss = Entladen einer Batterie bzw. eines Akkus.
- ▶ Laden der Zelle (insofern die elektrochemischen Prozesse reversibel sind): Pb-Akku und Li-Ionen-Akku können wieder geladen werden; die Alkali-Mangan-Batterie allerdings nicht.

Die Elektromotorische Kraft *EMK* oder kurz E ist die Spannung, die an den beiden ableitenden Elektroden ohne Stromfluss gemessen wird. Sie entspricht der Differenz der einzelnen Halbzellen-Potenziale.

Oder auch *EMF* (electromotoric force),
Einheit Volt (V).

Also läuft in der elektrochemischen Zelle folgende Gesamtreaktion ab, und die *EMK* der Zelle entspricht der Differenz der einzelnen Halbzellen-Potenziale:



Der Wert von *EMK* liefert eine Aussage über die Richtung, in der die Reaktion spontan ablaufen würde, wie folgt:

- ▶ $E > 0$: $R - L$ Reaktion läuft spontan nach rechts ab (" \rightarrow ").
- ▶ $E < 0$: $R - L$ Reaktion läuft spontan nach links ab (" \leftarrow ").
- ▶ $E = 0$: die Reaktion befindet sich im Gleichgewicht. (Wenn die Zelle als Batterie betrieben wird, würden wir sagen, dass sie komplett leer ist.)

Die Berechnung der *EMK* und die Richtung der spontan ablaufenden Reaktion werden im Weiteren detaillierter behandelt.

6.4.2 Gemeinsamer oder separate Elektrolyten

Die symbolische Schreibweise erlaubt eine schematische Darstellung des tatsächlichen Aufbaus der elektrochemischen Zelle: die beiden Halbzellen werde so aneinandergesetzt, dass die Metallelektroden außen stehen und die Elektrolyte innen. Man kann jetzt noch zwei Fälle unterscheiden.

- Beide Metallelektroden tauchen in einen gemeinsamen Elektrolyten:

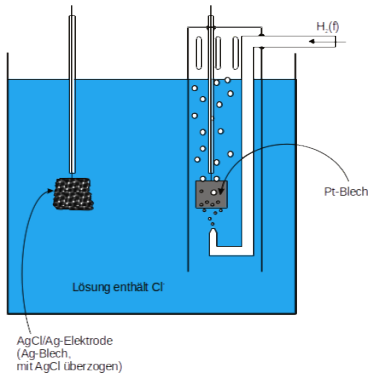
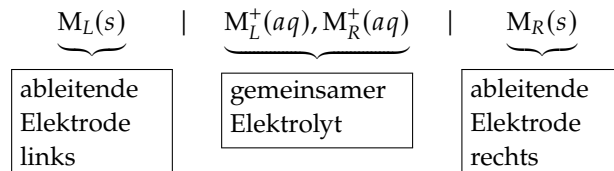


Abbildung 6.8: Beide Metallelektroden tauchen in einen gemeinsamen Elektrolyten.



Beispiel: $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{HCl}(aq; m) \mid \text{H}_2(v; f) \mid \text{Pt}$

- L-Elektrode – Elektrode 2. Art, $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^-$
- R-Elektrode – Gas-Inertmetall-Elektrode, $\text{H}^+ \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt}$
- Der gemeinsame Elektrolyt – eine wässrige Lösung von HCl – enthält beide teilnehmenden Ionen, Cl^- sowie H^+
- In der symbolischen Darstellung sind zusätzliche Angaben möglich (Molalität / Konzentration, Fugazität / Druck).

- Die Metallelektroden tauchen in verschiedene Elektrolyte:

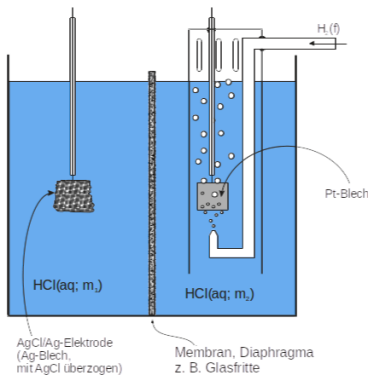
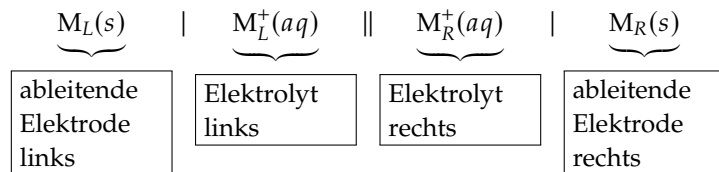


Abbildung 6.9: Die Metallelektroden tauchen in verschiedene Elektrolyte.



Die Trennung der beiden Elektrolyträume wird in der Regel mit einer sogenannten Salzbrücke durchgeführt, die störende Diffusionspotenziale minimiert. Sie wird durch den Doppelstrich \parallel symbolisiert.

Beispiel: $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{HCl}(aq; m_1) \mid \text{HCl}(aq; m_2) \mid \text{H}_2(v; f) \mid \text{Pt}$

- Diese Zelle ist von denselben Halbzellen aufgebaut wie das vorherige Beispiel, allerdings liegen hier zwei separate Elektrodenräume vor. Daher ist es dann bei Bedarf möglich, in den Elektrodenräumen unterschiedliche Konzentrationen von HCl zu realisieren.
- Die Elektrodenräume sind durch eine poröse Membran voneinander getrennt – oder auch verbunden, je nach dem, welchen Phänomen man sich ansieht. Die Membran verhindert zwar konvektives Durchmischen der einzelnen Elektrolyten, aber die Diffusion von Molekülen oder Ionen durch die Membran kann und wird stattfinden.
- Solche Trennung der Elektrodenräume ist in vielen Fällen notwendig, da sonst ohne diese Trennung störende, unerwünschte Seitenreaktionen im Elektrolyt ablaufen könnten.

6.4.3 Ein experimenteller Trick: die Salzbrücke

In einer elektrochemischen Zelle mit Trennung der Elektrodenräume kann eine Störung auftreten, die die Bestimmung der EMK stark verfälschen kann. Die Membran, die die beiden Elektrolyte trennt, verhindert das konvektive Durchmischen. Ionen können aber durch die Poren der Membran mehr oder weniger schnell diffundieren, da sich die Konzentrationen der Elektrolyte in beiden Kammern stark unterscheiden.

Da verschiedene Ionen verschiedene Diffusionskoeffizienten haben, eilen die schnelleren den langsameren voraus. Als Folge davon baut sich ein sog. Diffusionspotenzial $\Delta\phi_{\text{diff}}$ auf. Das Diffusionspotenzial ist zwar meist kleiner als die EMK, aber immerhin groß genug so dass unter diesen Bedingungen die EMK nicht mehr zuverlässig bestimmt werden kann.

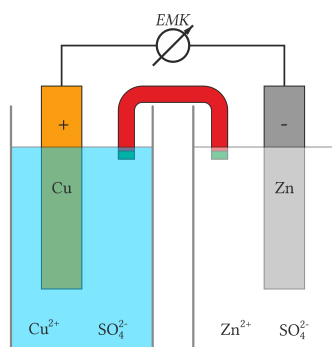


Abbildung 6.10: Eine Salzbrücke (rot) verbindet die beiden Teilräume einer elektrochemischen Zelle mit Trennung der Elektrodenräume.

Dieses Problem kann durch einen experimentellen Trick vermieden werden. Die beiden Teilräume werden durch eine *Salzbrücke* miteinander verbunden. Sie ist mit einer konzentrierten Lösung (ca. 1 mol L^{-1}) eines Salzes befüllt, dessen Ionen ähnliche Diffusionskoeffizienten haben, typischerweise KCl. Die Salzbrücke ist ihrerseits wieder mit Membranen (z. B. porösen Glasfritten) von den beiden Teilräumen abgetrennt.

Die Salzbrücke wird mit einem Doppelstrich, ||, symbolisiert und hat folgende Funktionsweise:

- Die Konzentration von KCl ist hoch im Vergleich zum Elektrolyten in der Zelle, d. h. das Diffusionspotenzial wird von den K^+ und den Cl^- Ionen dominiert.
- Das entstehende Diffusionspotenzial ist klein, da K^+ und Cl^- ähnliche Diffusionskoeffizienten haben.
- Der Effekt tritt an beiden Enden der Brücke mit umgekehrten Vorzeichen auf, was zu einer weitgehenden Kompensation führt.

Eine Salzbrücke bewirkt, dass das Diffusionspotenzial meist kleiner als 1 bis 2 mV ist.

6.5 Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten von Ionen in Elektrolytlösungen, Ionenstärke

Dies ist durch die starken Coulombschen Wechselwirkungen der Ionen untereinander verursacht.

In den Ausdrücken für die Halbzellenpotenziale (Gl. 6.11 bis 6.15) treten keine Konzentrationen (oder Molalitäten) der Ionen als Maß ihrer Mengen auf, sondern ihre Aktivitäten. Wie bei der Diskussion der Debye-Hückel-Theorie gezeigt wird, weichen Aktivitäten der Ionen bereits in sehr verdünnten Lösungen von den Konzentrationen (oder Molalitäten) ab. Deshalb ist es nicht möglich, die Aktivitäten mit den Konzentrationen (Molalitäten) zu nähern.

Für die Standardzustände der Komponenten (A: Lösungsmittel, B: Salz) in Elektrolytlösungen gilt folgende zweckmäßige Konvention:

- für das Lösungsmittel verwendet man den Raoult'schen Bezugszustand. Als Bezugswert dient hier also das chemische Potenzial des reinen Stoffs A, μ_A° .
 μ_A° hat eine anschauliche Bedeutung: es ist nämlich die (messbare) molare Freie Enthalpie $G_m(T, p)$ des reinen Lösungsmittels bei der gegebenen Temperatur T und dem Druck p .
- für das Gelöste verwendet man den Henry'schen Bezugszustand, mit dem Bezugswert μ_B^\ominus für das chemische Potenzial:

$$\mu_B(m_B) = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B = \underbrace{\mu_B^\ominus + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus}}_{\equiv \mu_B^{\text{id.dil}}} + RT \ln \gamma_B \quad (6.16)$$

(Die Bezugsmolalität $m^\ominus = 1 \text{ mol/kg}$ wird zu dem einzigen Zweck eingeführt, aus der Molalität m_B eine einheitslose Zahl zu machen, die dann logarithmiert werden kann).

Im Gegensatz zu μ_A° beschreibt μ_B^\ominus einen hypothetischen Zustand: Aus Gl. 6.16 folgt, dass $\mu_B(m_B) = \mu_B^\ominus$ nur dann, wenn gleichzeitig $m_B = 1 \text{ mol/kg}$ und $\gamma_B = 1$. Das wäre eine ein-molare Elektrolytlösung, die sich wie eine ideal verdünnte Lösung verhalten würde. Dies kann bei Elektrolyten, die ja aus geladenen Teilchen bestehen, nie vorkommen: Ihr Verhalten weicht schon bei viel niedrigeren Konzentrationen von einer ideal verdünnten Lösung ab.

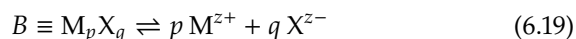
Gl. 6.16 führt den Aktivitätskoeffizient γ_B ein, der die Aktivität des Spezies B in Zusammenhang mit seiner Molalität bringt:

$$a_B = \gamma_B \cdot \frac{m_B}{m^\ominus} \quad (6.17)$$

Tatsächlich strebt der so definierte Aktivitätskoeffizient erst bei unendlicher Verdünnung gegen 1:

$$\lim_{m_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1 \quad (6.18)$$

Nehmen wir an, dass der Stoff B aus Ionen aufgebaut ist, und dissoziiert vollständig (*starker Elektrolyt*) im Lösungsmittel A (Wasser):



mit $z_+ > 0$ für die Kationen und $z_- < 0$ für die Anionen.

Die Verbindung B dissoziiert in $s = p + q$ Ionen. Es gilt die Elektroneutralitätsbedingung:

$$pz_+ + qz_- = 0 \quad (6.20)$$

und die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_J \nu_J \mu_J = 0 \Rightarrow \mu_B = p\mu_+ + q\mu_- \quad (6.21)$$

Das chemische Potenzial μ_B kann man auf die Ionen verteilen, und mithilfe ihrer Aktivitäten ausdrücken (mit Gl. 6.16 und 6.17):

$$\begin{aligned} \mu_B &= p\mu_+ + q\mu_- = \\ &= \mu_B^\ominus + RT \ln a_B = \\ &= p \left(\mu_+^\ominus + RT \ln a_+ \right) + q \left(\mu_-^\ominus + RT \ln a_- \right) = \\ &= p \left(\mu_+^\ominus + RT \ln \frac{m_+}{m^\ominus} + RT \ln \gamma_+ \right) + q \left(\mu_-^\ominus + RT \ln \frac{m_-}{m^\ominus} + RT \ln \gamma_- \right) = \\ &= p \mu_+^{\text{id.dil}}(m_+) + q \mu_-^{\text{id.dil}}(m_-) + pRT \ln \gamma_+ + qRT \ln \gamma_- \\ &= \mu_B^{\text{id.dil}}(m_B) + RT \ln [\gamma_+^p \gamma_-^q] \end{aligned}$$

Aus Gründen der Elektroneutralität können die individuellen Aktivitätskoeffizienten γ_+ bzw. γ_- nicht separat gemessen werden. Man definiert daher den mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_\pm als geometrisches Mittel der individuellen Aktivitätskoeffizienten

$$\begin{aligned} \gamma_B &= \gamma_\pm^s = \gamma_+^p \gamma_-^q \quad (6.22) \\ a_B &= a_\pm^s = a_+^p a_-^q = m_+^p m_-^q \gamma_+^p \gamma_-^q = (m_\pm \gamma_\pm)^s \end{aligned}$$

woraus dann das chemische Potenzial resultiert:

$$\mu_B = \mu_B^{\text{id.dil}}(m_B) + sRT \ln \gamma_\pm \quad (6.23)$$

Da die Aktivität eines gelösten Salzes von der Gegenwart weiterer Ionen abhängt, ist es zweckmäßig, ein Konzentrationsmaß einzuführen, das die Gesamtheit aller Ionen in einer Lösung berücksichtigt. Dieses Konzentrationsmaß ist die Ionenstärke, I_m . Folgende Definition von I_m gemäß IUPAC-Konvention wird im Rahmen dieser Vorlesung verwendet:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_J z_J^2 \cdot m_J; \quad [I_m] = \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \quad (6.24)$$

Eine physikalische Größe, hier I_m , wird multiplikativ aus ihrem Zahlenwert $\{I_m\}$ und ihrer Einheit $[I_m]$ zusammengesetzt: $I_m = \{I_m\} \cdot [I_m]$.

Zu beachten: in Lehrbüchern gibt es noch andere Definitionen:

$$\begin{aligned} \text{P. W. Atkins:} \quad I_m &= \frac{1}{2} \sum_J z_J^2 \cdot \frac{m_J}{m^\ominus} \quad [I_m] = 1 \\ \text{G. Wedler:} \quad I_c &= \frac{1}{2} \sum_J z_J^2 \cdot c_J \quad [I_c] = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

Was nun noch fehlt, ist die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten γ_\pm von der Ionenstärke I_m aufzuklären. Dies kann aus Gleichgewichtsmessungen (z.B. von EMK) erfolgen, oder durch Berechnungen nach der Debye-Hückel-Theorie (weiter in der Vorlesung behandelt).

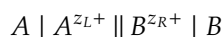
6.6 Konzentrationsabhängigkeit der EMK

6.6.1 Nernst'sche Gleichung

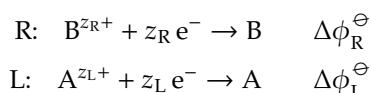
Für eine elektrochemische Zelle kann die EMK als die Differenz der beiden Halbzellen-Potenziale $\Delta\phi_R$ und $\Delta\phi_L$ berechnet werden, für die die Ausdrücke im Abschnitt 6.3 zu verwenden sind:

$$E = \Delta\phi = \Delta\phi_R(M, S) - \Delta\phi_L(M, S) = \Delta\phi_R - \Delta\phi_L \quad (6.25)$$

Betrachten wir als Beispiel eine Zelle, die aus zwei unterschiedlichen Metall-Metallion-Elektroden aufgebaut ist:



Es laufen folgende Halbzellenreaktionen ab:



Nehmen wir einfachheitshalber an, allerdings ohne Verlust an Allgemeinheit, dass $z_R = z_L = z$. Dann ist die Gesamtreaktion:



Die einzelnen Halbzellenpotenziale $\Delta\phi_R$ und $\Delta\phi_L$ hängen von den Aktivitäten der Metallionen und formell auch von den Aktivitäten der elementaren Metalle, wie im Abschnitt 6.3 angegeben:

$$\begin{aligned} E_R &\equiv \Delta\phi_R(M_R, S_R) = \Delta\phi_R^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{B^{z+}}}{a_B} \\ E_L &\equiv \Delta\phi_L(M_L, S_L) = \Delta\phi_L^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z+}}}{a_A} \end{aligned}$$

Durch Umformen bekommen wir für die EMF den folgenden Ausdruck – die **Nernst'sche Gleichung**:

$$\begin{aligned} E = E_R - E_L &= \Delta\phi_R^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{B^{z+}}}{a_B} - \left(\Delta\phi_L^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z+}}}{a_A} \right) = \\ &= E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A^{z+}} \cdot a_B}{a_{B^{z+}} \cdot a_A} \end{aligned} \quad (6.27)$$

mit der *Standard-EMF* $E^\ominus = \Delta\phi_R^\ominus - \Delta\phi_L^\ominus$.

Wenn die elektrochemische Reaktion das chemische Gleichgewicht erreicht hat, wird der Reaktionsquotient gleich der Gleichgewichtskonstante:

$$Q^{(eq)} = K = \prod_j (a_j^{(eq)})^{v_j}$$

Die EMK verschwindet dann: $E = 0$

Das Argument des Logarithmus erkennt man als den Reaktionsquotienten Q der Gesamtreaktion (R – L):

$$Q = \prod_j (a_j)^{v_j} = \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{Zn}} \quad (6.28)$$

Die Aktivitäts-Abhängigkeit der EMK wird mit der Nernst'schen Gleichung in der folgenden Form ausgedrückt:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln Q \quad (6.29)$$

Die Nernst'sche Gleichung stellt einen allgemeinen Ausdruck für die EMK einer Redox-Reaktion dar. Aber an sich bringt sie nichts Neues: Auch ohne die Nernst'sche Gleichung wären wir in der Lage, die EMK als Differenz $E = E_R - E_L$ der im Abschnitt 6.3 eingeführten Ausdrücke für die Halbzellenpotenziale zu berechnen. Hier hängen E_R sowie E_L ja schon von den Aktivitäten der beteiligten Stoffe ab.

6.6.2 Richtung der spontan ablaufenden Reaktion

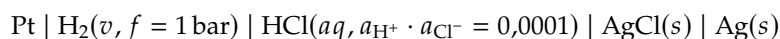
Aus dem Vorzeichen der bekannten EMK lässt sich herleiten, in welche Richtung die Redox-Reaktion in der elektrochemischen Zelle spontan läuft (dieser Prozess entspricht dann dem Entladen der Batterie):

- ▶ Wenn $E > 0$, kann man das Zeichen ">" als einen Pfeil lesen und auf die Gleichung der Reaktion R–L anwenden. Der Pfeil gibt die Reaktionsrichtung an, in diesem Fall läuft die Reaktion spontan nach rechts, also A wird oxidiert und B^{z+} wird reduziert.
- ▶ Wenn $E < 0$, dann deutet das Zeichen "<" darauf, dass die Reaktion spontan nach links abläuft, also B wird oxidiert und A^{z+} wird reduziert.
- ▶ Wenn $E = 0$, so befindet sich die Reaktion R–L im Gleichgewicht, sie verläuft also spontan weder nach links noch nach rechts. Dies entspricht einer vollständig entladenen, leeren Batterie.

Um über die Richtung der spontan ablaufenden Reaktion zu entscheiden, müssen also die folgenden Schritte durchgeführt werden:

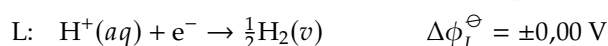
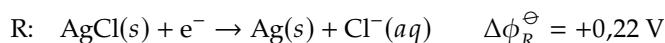
1. Formuliere die elektrochemische Zelle in der symbolischen Schreibweise. Welche Halbzelle die Rechte (R) und welche die Linke ist (L), kann willkürlich festgelegt werden.

Als Beispiel betrachten wir hier eine elektrochemische Zelle, die aus einer Wasserstoff-Elektrode und einer Silber-Silberchlorid-Elektrode, mit den aufgeführten Fugazitäten und Aktivitäten:

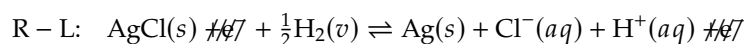


2. Stelle die Halbzellenreaktionen in Richtung der Reduktion auf. Finde die Standard-Halbzellenpotenziale in Tabellenwerken. Es empfiehlt sich, die Stöchiometrie der Halbzellenreaktionen so zu wählen, dass in beiden Reaktionen die gleiche Anzahl von Elektronen beteiligt sind.

Hier: $z = 1$



3. Erstelle die Gleichung der Gesamt-Reaktion: subtrahiere die linke Halbzellenreaktion von der rechten (R–L). Bestimme auch die Standard-EMK als $E^\ominus = \Delta\phi_R^\ominus - \Delta\phi_L^\ominus$.



$$E^\ominus = \Delta\phi_R^\ominus - \Delta\phi_L^\ominus = +0,22 \text{ V} - (0,00 \text{ V}) = +0,22 \text{ V}$$

Allerdings sind die Standard-Halbzellenpotenziale in dem Sinne *intensive* thermodynamische Größen, dass ihre Werte *unabhängig* sind von der Wahl der Anzahl von Elektronen in den Reaktions-Gleichungen.

4. Bestimme die EMK mittels der Nernst'schen Gleichung. Dazu müssen die Aktivitäten und/oder Fugazitäten der an der Reaktion beteiligten Stoffe bekannt sein.

$$\begin{aligned}
 E &= E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ag}}}{a_{\text{AgCl}} \cdot \sqrt{f_{\text{H}_2}/p^\ominus}} = \\
 &= +0,22 \text{ V} - \frac{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{96485 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{0,0001 \cdot 1}{1 \cdot 1} = \\
 &= +0,22 \text{ V} - 0,0128 \text{ V} \cdot (-9,21) = +0,34 \text{ V}
 \end{aligned}$$

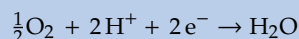
5. Stelle fest, ob die EMK positiv oder negativ ist (oder Null), und entscheide über die Richtung des spontanen Reaktionsablaufes.

Im unserem Beispiel ist $E > 0$, also die Reaktion läuft spontan nach rechts: H_2 wird oxidiert, während AgCl zu Ag reduziert wird.

Noch zwei wichtige praktische Beobachtungen:

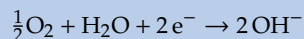
- Was würde in unserem Beispiel passieren, wenn wir die elektrochemische Zelle umgekehrt aufbauen würden, also Ag(s) links und Pt rechts? Die Reaktions-Gleichung würde umgekehrt erscheinen, und schließlich würden wir auch die EMK mit umgekehrtem Vorzeichen erhalten: $E = -0,34 \text{ V} < 0$. Diesmal zeigt das Zeichen " $<$ " nach links, allerdings wieder in Richtung $\text{Ag} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$. Wir erhalten also die gleiche physikalisch-chemische Aussage, unabhängig davon, wie herum man die elektrochemische Zelle aufbaut.
- In unserem Beispiel wird die EMK größtenteils durch den Wert der Standard-EMK (E^\ominus) bestimmt, wobei der von den Aktivitäten abhängige Beitrag geringer ist. Das wird allgemein der Fall sein, in den meisten elektrochemischen Zellen und in ziemlich breiten Intervallen der Aktivitäten. Die Standard-EMK gibt uns oft eine gute genäherte Vorstellung über den Verlauf der Reaktion. Diese genäherte Herangehensweise würde natürlich nicht funktionieren, wenn ein oder mehrere an Reaktion beteiligte Stoffe extrem weit von ihren Standardzuständen vorliegen.

Als Beispiel können wir die Halbzellenreaktion in der Sauerstoff-Elektrode aufführen: Wenn die Elektrode eine saure Lösung enthält, sollen wir die Reaktion am besten so schreiben:



Der Standard-Wert von $E^\ominus = +1,23 \text{ V}$ gibt eine gute Vorstellung über den Verlauf der Reaktion.

Dann können wir ja im Prinzip genauso gut die Reaktion mit OH^- schreiben:



Aber in diesem Fall tritt im Ausdruck für das Elektroden-Potenzial die Aktivität der OH^- Ionen auf, und da sie ja extrem gering ist, kommt nach dem Logarithmieren ein sehr großer positiver Beitrag zur EMK zustande, der sich nicht vernachlässigen lässt. Der Standard-Wert von $E^\ominus = +0,40 \text{ V}$ alleine kann sehr weit von der tatsächlichen EMK liegen und damit irreführend sein.

6.7 Standard-Werte der EMK und der Elektrodenpotenziale

6.7.1 Zusammenhang mit thermodynamischen Größen

Die Standard-EMK $E^\ominus = \Delta\phi_R^\ominus - \Delta\phi_L^\ominus$ ist die EMK der elektrochemischen Zelle unter der Bedingung, dass alle an der Reaktion beteiligten Spezies im Standardzustand vorliegen, also mit Aktivität/Fugazität gleich eins.

Nun betrachten wir eine elektrochemische Zelle im chemischen Gleichgewicht, d.h.: die elektrochemische Reaktion läuft spontan weder nach rechts noch nach links ab. Bei einer Batterie sagen wir, dass sie vollständig entladen ist. Im Gleichgewicht gilt $E = 0$, und deshalb mit Gl. 6.29:

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln Q = 0 \quad \rightarrow \\ E^\ominus &= \frac{RT}{zF} \ln \prod_j \left(a_j^{(eq)} \right)^{\nu_j} \\ E^\ominus &= \frac{RT}{zF} \ln K \end{aligned} \quad (6.30)$$

Also besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Standard-EMK und der Gleichgewichtskonstante K , so dass die eine Größe immer aus dem bekannten Wert der anderen bestimmt werden kann.

Aus den bestehenden Verhältnissen zwischen der Gleichgewichtskonstante und anderen thermodynamischen Größen, insbesondere $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$, lassen sich diese Größen wiederum in Verhältnis mit der Standard-EMK setzen:

$$\Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus \quad (6.31)$$

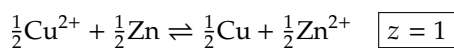
$$-\left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial T} \right)_p = \Delta_r S^\ominus = zF \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p \quad (6.32)$$

$$\Delta_r G^\ominus + T \Delta_r S^\ominus = \Delta_r H^\ominus = -zF \left(E^\ominus - T \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p \right) \quad (6.33)$$

Mit Hilfe von EMK-Messungen und ihrer Temperaturabhängigkeit sind also alle wichtigen thermodynamischen Reaktionsgrößen zugänglich!

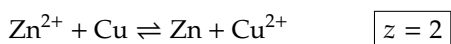
Wie schon im Abschnitt 6.7 betont, ist die EMK eine intensive Größe. Die Größen $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ und $\Delta_r H$ sind in dem Sinne extensiv, dass sie von der Wahl von z abhängen, welches wiederum willkürlich festgelegt werden kann. Die so berechneten thermodynamischen Zustandsfunktionen beziehen sich auf den Formelumsatz der elektrochemischen Reaktion. Die Reaktionsgleichung muss also immer mit angegeben werden!

Ein Beispiel:



$$E^\ominus = +1,10 \text{ V} \Rightarrow \Delta_r G^\ominus = -106,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Andererseits: umgekehrte Reaktion, andere Stöchiometrie:



$$E^\ominus = -1,10 \text{ V} \Rightarrow \Delta_r G^\ominus = +212,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6.7.2 Tabellierung

Wegen der Vielzahl von allen möglichen Halbzellen-Kombinationen ist es sinnvoll, die Standard-Halbzellen-Potenziale zu tabellieren. Nun ist das Problem, dass diese ja keine messbaren Größen sind. Die Lösung besteht darin, dass wir eine willkürliche, aber zweckmäßige Konvention einführen: Zuerst setzen wir das Standard-Potenzial einer bestimmten Referenz-Halbzelle willkürlich auf einen bestimmten Wert. Dann geben wir für jede andere Halbzelle A die Standard-EMK einer Zelle an, die aus der Halbzelle A und der Referenz-Halbzelle besteht.

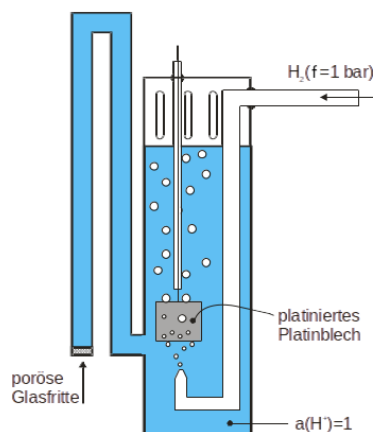
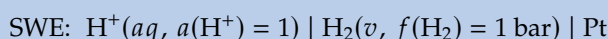


Abbildung 6.11: Die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SWE).

Konvention:

Die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SWE) hat bei allen Temperaturen ein Potenzial von 0 V.



$$E^\ominus(\text{H}^+; \text{H}_2) = 0 \text{ V} \quad \text{bei allen Temperaturen.}$$

Zu beachten:

- Der Elektrodenraum der SWE enthält eine stark saure Lösung mit der Aktivität der Protonen $a(\text{H}^+) = 1$, was pH 0 entspricht.
- Diese Konvention ist kompatibel zu $\Delta_f G^\ominus(\text{H}^+; \text{aq}) = 0$ (s. Anhang 6.12.2).

In Tabellenwerken finden sich also Werte von Standard-EMK, die "gegen" die SWE bestimmt worden sind, wie z.B. in Tab. 6.1. Eine gute aktuelle Quelle ist Wikipedia ([https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))).

Tabelle 6.1: Tabelle der Standard-Elektrodenpotenziale aus älterer Literatur. Beachte unten links die SWE. Quelle: Atkinks' Physical Chemistry, 4th ed.

Table 6.1: Standard electrode potentials at 25 °C, E^\ominus/V

$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045	$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.095
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925	$\frac{1}{2} \text{Sn}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}^{2+}$	0.15
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.925	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.153
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Ba}$	-2.90	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.2223
$\frac{1}{2} \text{Sr}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sr}$	-2.89	$\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cu}$	0.337
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Ca}$	-2.87	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.521
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714	$\frac{1}{2} \text{I}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{I}^-$	0.5355
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Mg}$	-2.37	$\frac{1}{2} \text{I}_3^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{3}{2} \text{I}^-$	0.536
$\frac{1}{2} \text{Be}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Be}$	-1.85	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\frac{1}{3} \text{Al}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{Al}$	-1.66	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{l})$	0.789
$\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Zn}$	-0.763	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7991
$\frac{1}{2} \text{Fe}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Fe}$	-0.440	$\text{Hg}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+}$	0.920
$\frac{1}{2} \text{Cd}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cd}$	-0.403	$\frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^-$	1.0652
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.3363	$\text{H}^+ + \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.229
$\frac{1}{2} \text{Ni}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Ni}$	-0.250	$\frac{2}{3} \text{H}^+ + \frac{1}{6} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{3} \text{Cr}^{3+}$	1.33
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.151	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	1.3595
$\frac{1}{2} \text{Sn}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}$	-0.136	$\frac{1}{2} \text{Au}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Au}$	1.50
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Pb}$	-0.126	$\frac{5}{2} \text{H}^+ + \frac{1}{2} \text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$	0	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.61
		$\frac{1}{2} \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}$	2.01

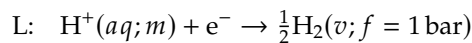
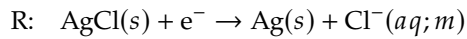
6.8 Anwendungen elektrochemischer Potenzialmessungen

► Bestimmung von Standard-Elektroden-Potenzialen

Betrachten wir eine elektrochemische Zelle, die aus einer Wasserstoff-Elektrode (L) und einer Silber-Silberchlorid-Elektrode (R) besteht:



Es finden folgende Halbzellen-Reaktionen statt:



Und die Gesamtreaktion verläuft nach der Gleichung



Für die EMK dieser Zelle erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} E &= E_R^\ominus - E_L^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{\sqrt{\frac{f_{\text{H}_2}}{p^\ominus}}} = \\ &= E_R^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-}}{(m^\ominus)^2} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} \right] \end{aligned} \quad (6.34)$$

HCl liegt in wässriger Lösung in vollständig dissoziierter Form vor. Die Konzentrationen der Ionen entsprechen also der analytischen Konzentration von HCl: $m_{\text{HCl}} = m_{\text{H}^+} = m_{\text{Cl}^-}$. Außerdem können die individuellen Aktivitätskoeffizienten der Ionen (γ_{H^+} und γ_{Cl^-}) nicht bestimmt werden, sondern man muss den mittleren ionischen Aktivitätskoeffizient benutzen, $\gamma_\pm^2 = \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$ (Abschnitt 6.5):

$$\begin{aligned} E &= E_R^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{(m_{\text{HCl}})^2}{(m^\ominus)^2} \gamma_\pm^2 \right] = \\ &= E_R^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm \end{aligned} \quad (6.35)$$

Um den mittleren Aktivitätskoeffizient für HCl bei kleinen Konzentrationen zu berechnen, benutzen wir eins von den Ergebnissen der Debye-Hückel-Theorie, die im Abschnitt 6.9.3 vorgestellt werden. Nach dem sog. Debye-Hückel-Grenzgesetz gilt für wässrige Lösungen bei 25 °C:

$$\log_{10} \gamma_\pm = -0,509 \sqrt{\frac{m_{\text{HCl}}}{m^\ominus}} \quad (6.36)$$

$$\ln \gamma_\pm = \frac{\log_{10} \gamma_\pm}{\log_{10} e} = -\frac{0,509}{0,434} \sqrt{\frac{m_{\text{HCl}}}{m^\ominus}} = -1,172 \sqrt{\frac{m_{\text{HCl}}}{m^\ominus}}$$

Nach dem Einsetzen in die Gl. 6.35 und Umstellen:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^\ominus} = E_R^\ominus + 2,344 \frac{RT}{F} \sqrt{\frac{m_{\text{HCl}}}{m^\ominus}} \quad (6.37)$$

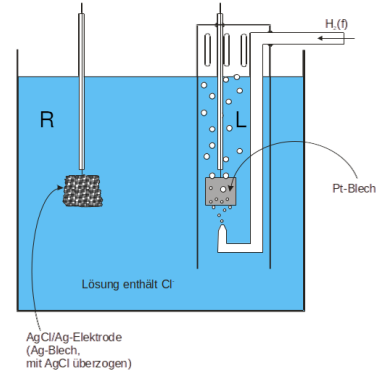


Abbildung 6.12: Messung des Elektroden-Potenzials der Ag-AgCl-Elektrode gegen die SWE.

Beachte: die linke Halbzelle ist eine Wasserstoff-Elektrode, und somit $E_L^\ominus = E^\ominus(\text{SWE}) = 0$. Hier ist konkret sogar $f_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, so dass $f_{\text{H}_2}/p^\ominus = 1$ und es ist direkt eine SWE.

Dabei zieht man

$$\frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^\ominus}$$

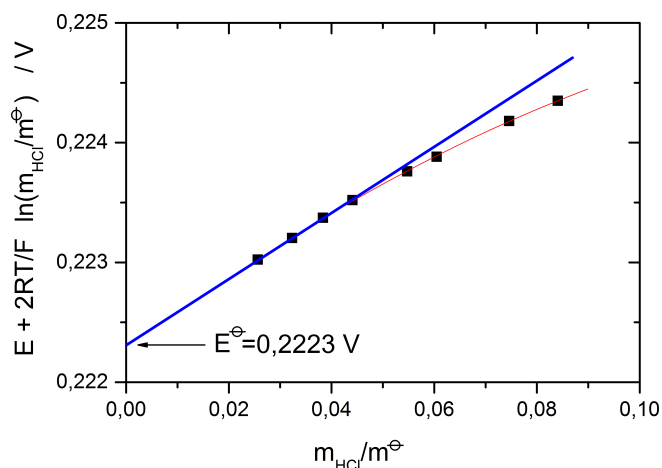
auf die linke Seite der Gleichung.

Diese Gleichung dient als Messvorschrift für E_R^\ominus :

1. Miss die EMK der Zelle als Funktion von Molalität m_{HCl} bis zu möglichst niedrigen Molalitäten.
2. Trage die linke Seite der Gl. 6.37 gegen die Wurzel der HCl-Molalität auf.
3. Extrapoliere die entstehende Kurve auf $m_{\text{HCl}} = 0$.

Der Ordinatenabschnitt entspricht dem gesuchten Standardhalbzellenpotenzial der Ag-AgCl-Elektrode, E_R^\ominus .

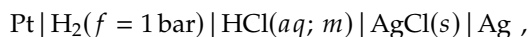
Abbildung 6.13: Bestimmung des Standardelektrodenpotenzials der Ag-AgCl-Elektrode. Unterschiedlich von der Vorschrift im Text wird hier die linke Seite der Gl. 6.37 gegen die HCl-Molalität aufgetragen (anstatt gegen ihre Wurzel). Das Ablesen des Standard-Halbzellenpotenzials als Ordinatenabschnitt funktioniert allerdings auch so.



► *Bestimmung des mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ionen*

Dies ist praktisch die gleiche Sache umgekehrt.

Als Beispiel betrachte man wieder die elektrochemische Zelle



und wir erinnern uns an den Ausdruck für die EMK in Gl. 6.35:

$$E = E_R^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm$$

Die Messvorschrift für den mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ionen erhält man, wenn man die Gleichung nach γ_\pm auflöst:

$$\ln \gamma_\pm = \frac{F}{2RT} (E_R^\ominus - E) - \ln \frac{m_{\text{HCl}}}{m^\ominus} \quad (6.38)$$

Die rechte Seite der Gleichung enthält ausschließlich Größen, die man in der Literatur findet (E_R^\ominus), im Experiment einstellt (m_{HCl}) oder misst (E) – also sind sie alle bekannt. Dadurch lässt sich also γ_\pm bei der gegebenen HCl-Molalität bestimmen.

► Messungen von pH mit der Glaselektrode

Die Glaselektrode besteht aus zwei elektrochemischen Zellen in einem Gerät, und ihr zentraler Bestandteil ist eine ca. 50 μm dünne Glasmembran. Hier muss die Prozesse verstehen, die an der Oberfläche der Membran im Kontakt mit einem Elektrolyten ablaufen.

Die im Elektrolyten vorhandenen Protonen (H^+) wandern durch die Oberfläche in die oberste Glasschicht – sog. Haber-Haugaard-Schicht (HHS), s. Abb. 6.15 (links). Sonst ist Glas undurchlässig für H^+ . Dahingegen sind die im Glas vorhandenen Li^+ und Na^+ Ionen relativ frei beweglich, und werden durch die eingetretenen H^+ tiefer in die Struktur vom Glas verdrängt. Durch die Einwanderung von H^+ und Verdrängung von Alkali-Ionen entsteht ein elektrisches Potenzial, welches von der Menge der H^+ Ionen in der Lösung abhängt, also vom pH.

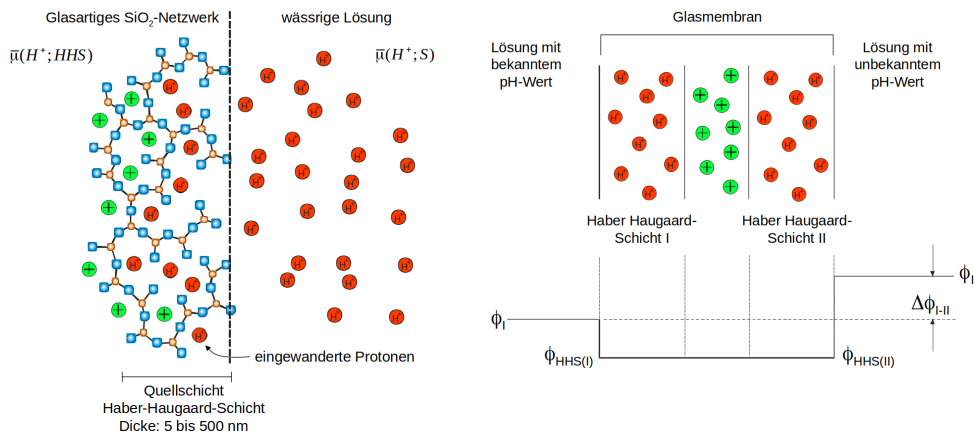


Abbildung 6.14: Einstabmesskette zur Bestimmung des pH-Wertes. Quelle: Wikipedia.

Natürlich befindet sich auf jeder der beiden Seiten der Glasmembran so eine HHS, und das Gerät ist so aufgebaut, dass die HHS (s. Abb. 6.15 rechts)

- von der Innenseite der kugelförmigen Membran (links), im Kontakt mit einer Referenzlösung von KCl mit pH 7 ist, so dass das elektrische Potenzial ϕ_I (evtl. bekannt aber vor allem) konstant ist
- von der Außenseite (rechts), im Kontakt im der zu messenden Lösung ist, wo das pH sowie das elektrische Potenzial ϕ_{II} unbekannt ist

Um den pH-Wert zu erfahren, muss also zuerst die Differenz der elektrischen Potentiale $\Delta\phi_{\text{I-II}}$ gemessen werden, die auf den beiden Oberflächen entstehen, s. Abb. 6.15 (rechts). Die Ableitung der Potentiale aus der inneren und äußeren Lösung erfolgt mit zwei Silber-Silberchlorid-Elektroden (Elektroden 2. Art). Die Glaselektrode also misst eine Differenz von zwei elektrischen Potentzialen (in V), wird allerdings so kalibriert, dass sie diese Potenzial-Differenz direkt in einen pH-Wert umrechnet.

Die schematische Darstellung des Aufbaus ist in Abb. 6.16 zu finden.

Abbildung 6.15: Links: Die Haber-Haugaard-Schicht. Rechts: Verlauf des elektrischen Potentials in der Glasmembran der Glaselektrode.

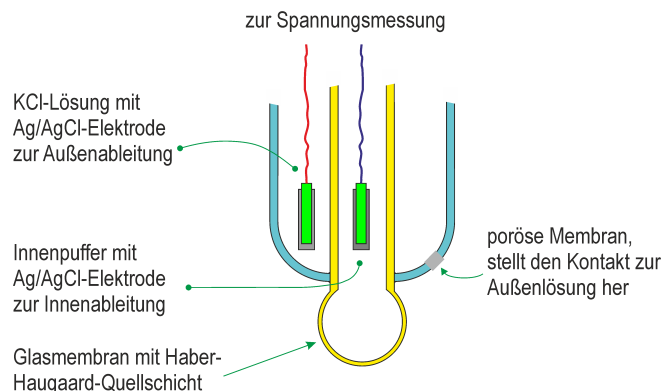


Abbildung 6.16: Aufbau einer Einstabmesskette zur Bestimmung des pH-Wertes. Die einzelnen Elemente sind in der schematischen Darstellung (oben) farblich entsprechend gekennzeichnet.

► Bestimmung von Löslichkeitsprodukten

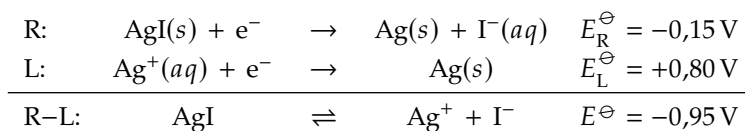
oder eine andere schwerlösliche Verbindung wie z.B. Hydroxid o.ä.

... auch wenn die Reaktion streng genommen keine Redox-Reaktion ist.

Löslichkeitsprodukt ist die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion, bei der ein schwerlösliches Salz in die entsprechenden Ionen dissoziiert. Die entsprechende Freie Enthalpie der Reaktion lässt sich mithilfe der Standard-EMK ausdrücken. Falls diese bekannt sind, kann man den Löslichkeitsprodukt recht einfach berechnen. Betrachten wir dazu als Beispiel die folgende elektrochemische Zelle: Auf der linken Seite ragt ein Silberstab in eine wässrige Lösung von AgNO_3 , es handelt sich also um eine Metall-Metallion-Elektrode. Auf der rechten Seite ragt Silber in Kontakt mit schwerlöslichem AgI in eine wässrige Lösung von KI , was eine Metall-Schwerlösliches-Salz-Elektrode (Elektrode 2. Art) darstellt:



In der Zelle finden die folgenden Halbzellenreaktionen und Gesamtreaktion statt (wir nehmen die Temperatur von 25 °C an):



Bei der Gesamtreaktion handelt es sich um die Löslichkeitsreaktion von AgI . Die entsprechende Gleichgewichtskonstante ist also direkt das Löslichkeitsprodukt K_L von AgI :

$$\begin{aligned}
 E^\ominus &= \frac{RT}{zF} \ln K_L \Rightarrow \\
 K_L &= \exp \frac{zFE^\ominus}{RT} = \exp \frac{1 \cdot 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (-0,95 \text{ V})}{8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = \\
 &= \exp [-37,0] = 8,6 \cdot 10^{-17}
 \end{aligned}$$

6.9 Debye-Hückel-Theorie

6.9.1 Vorbemerkungen

Eine grundlegende Problemstellung in der physikalischen Chemie ist die Vorhersage makroskopischer, also z. B. thermodynamischer Eigenschaften auf der Basis von mikroskopischen intermolekularen Wechselwirkungen. Dieses Problem ist bei Weitem nicht gelöst und man wird sich einer Lösung nur annähern können. Beschränkt man sich jedoch auf Teilsysteme, die Idealisierungen und Näherungen erlauben, deren Wechselwirkungen sich relativ einfach beschreiben lassen, so gelingt eine quantitative Vorhersage in bestimmten Grenzfällen. Eine verdünnte Elektrolytlösung stellt ein solches System dar, das mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie (DH-Theorie) berechnet werden kann. Im Folgenden wird sich auf wässrige Lösungen beschränkt.

Wir werden die Abhängigkeit des mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_{\pm} von Ionenstärke I_m untersuchen. Hierbei stellt I_m einen Maß für die gesamte Konzentration von allen Ionen in Lösung dar. Wie in Abb. 6.17 ersichtlich, verläuft diese Abhängigkeit evtl. etwas überraschend und gar spektakulär: Bei geringen Ionenkonzentration wird das Verhalten von einer ideal verdünnten Lösung erwartet, also $\gamma_{\pm} = 1$. Zu diesem Wert streben alle Kurven für $I_m \rightarrow 0$ tatsächlich. Allerdings fällt γ_{\pm} schon bei minimal erhöhter I_m drastisch ab – dies bedeutet große Unterschiede zwischen Molalität (Konzentration) und Aktivität, also große Abweichungen vom ideal verdünnten Verhalten. Die Frage ist nun: Woran liegt das? Auf den folgenden Erkenntnissen wird dann die DH-Theorie aufgebaut, um γ_{\pm} bei gegebenen Bedingungen vorherzusagen.

Zunächst stellen wir fest, dass γ_{\pm} einen Maß für die Abweichung des Systems von einer idealen Mischung darstellt. Was aber bedeutet der Begriff "ideale Mischung" überhaupt? Mikroskopisch gesehen lässt sich definieren, das in einer idealen Mischung die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der Konstituenten A und B untereinander gleich sind. Beachte – in einer wässrigen Lösung sind diese Konstituenten dann Moleküle vom Lösungsmittel sowie von dem Gelösten, also konkret ungeladene Wassermoleküle und geladene Ionen vom Elektrolyten. Ein ideales Verhalten findet statt, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen A-B gleich stark sind, wie zwischen A-A sowie B-B. Dies ist im System mit Ionen tatsächlich überhaupt nicht der Fall: Die starken, langreichweitige Coulomb'schen Wechselwirkungen zwischen den Ionen führen zu sehr großen Unterschieden zwischen den Molekülpaaren, z.B., K^+-K^+ , K^+-A^- , K^+-H_2O , und H_2O-H_2O .

Die Konsequenzen dieser starken Wechselwirkungen sind:

- Aufbau einer Ionenwolke: Kationen werden bevorzugt von Anionen umgeben, und umgekehrt.
- Aufbau einer Solvathülle: die polaren Wassermoleküle richten sich entsprechend der Ladung der Ionen aus.

Bei niedriger Ionen-Konzentration machen sich die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Ionen bemerkbar. Die entstehende mikroskopische Strukturierung der Lösung führt zu einem Energiegewinn für die Ionen, so dass ihr chemisches Potenzial μ sinkt – das ist eine Abweichung von Idealität, und $\gamma_{\pm} < 1$. Bei einer höheren Ionen-Konzentration wird

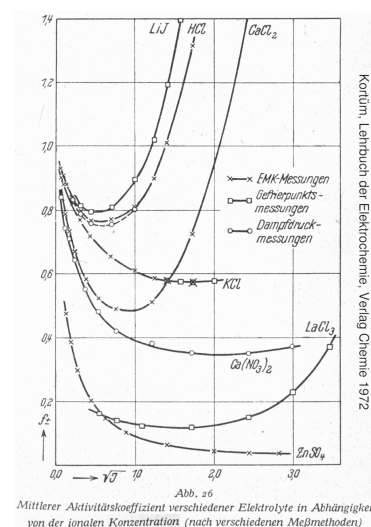
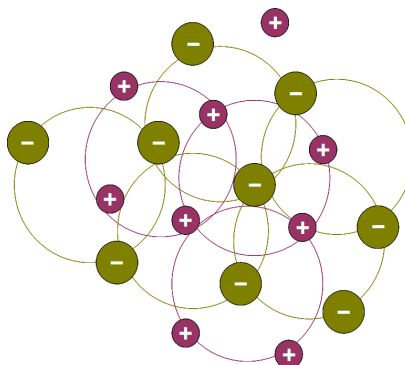


Abbildung 6.17: Mittlerer Aktivitätskoeffizient verschiedener Elektrolyte (hier f_{\pm} anstatt γ_{\pm} bezeichnet) in Abhängigkeit von der ionalen Konzentration (hier \sqrt{I} , mit Ionenstärke I)."

Beachte die Gibbs–Duhem–Gleichung: die chemischen Potentiale μ der Bestandteile einer Mischung sind nicht unabhängig sondern verknüpft.

Abbildung 6.18: Schematische zweidimensionale Illustration der Anordnung von Ionen in einer Elektrolytlösung. Kationen sind bevorzugt von Anionen umgeben und umgekehrt. Daraus entsteht schon bei niedriger Konzentration vom Salz eine ladungsgeordnete Struktur. Dieser Ladungsordnung wirken die thermischen Fluktuationen in der Lösung entgegen.



Nur die statistische Anordnung der Komponenten führt zu dem bekannten Ausdruck für die Mischungsentropie idealer Mischungen

$$\Delta_{\text{mix}} S^{(\text{id})} = -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B),$$

aus dem sich alle anderen Mischungsgrößen herleiten lassen.

ein Energiegewinn auch für das Wasser spürbar. Dies ist eine zusätzliche Abweichung von Idealität, wobei $\mu(\text{H}_2\text{O})$ sinkt; das lässt sich auch so interpretieren, dass relative dazu $\mu(\text{Salz})$ ansteigt, und $\gamma_{\pm} > 1$.

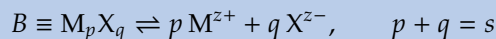
Beide Mechanismen bewirken, dass die Bestandteile der Lösung (positive Ionen, negative Ionen und Lösungsmittel) nicht mehr statistisch angeordnet sind. Damit kann die Lösung keine ideale Mischung sein! Die ladungsinduzierte Ordnung führt zu einem Energiegewinn im Vergleich zur idealen Mischung. Das reale chemische Potenzial der Ionen ist also kleiner als das ideale chemische Potenzial:

$$\begin{aligned}\mu_J^{\text{ideal}} &= \mu_J^{\ominus} + RT \ln x_J \\ \mu_J^{\text{real}} &= \mu_J^{\ominus} + RT \ln a_J = \mu_J^{\ominus} + RT \ln x_J + RT \ln \gamma_J = \\ &= \mu_J^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_J\end{aligned}$$

Wenn also $\mu_J^{\text{real}} \leq \mu_J^{\text{ideal}}$, dann muss $\ln \gamma_J < 0$ und der Aktivitätskoeffizient selbst $\gamma_J \leq 1$. Die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit des ionischen Aktivitätskoeffizienten in verdünnten Elektrolytlösungen ist Zielsetzung der DH-Theorie. Die DH-Theorie wird auf den Kenntnissen über die mikroskopische Coulomb'schen Wechselwirkungen. Es werden allerdings nur die Effekte der Ionenwolke berücksichtigt, nicht die der Solvathülle.

Erinnerung: Ionenaktivitäten und Ionenstärke

Starker Elektrolyt B dissoziiert vollständig im Lösungsmittel A (H_2O):



Das chemische Potenzial μ_B verteilt man auf die Ionen

$$\mu_B = \mu_B^{\text{id.dil}}(m_B) + RT \ln [\gamma_+^p \gamma_-^q]$$

und dann mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_{\pm} , definiert aus $a_B = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^s$, wobei $m_{\pm}^s = m_+^p m_-^q$:

$$\mu_B = \mu_B^{\text{id.dil}}(m_B) + s RT \ln \gamma_{\pm}$$

Ionenstärke – Konzentrationsmaß für die Gesamtheit aller Ionen J :

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_J z_J^2 \cdot m_J \quad [I_m] = \text{mol kg}^{-1}$$

6.9.2 Entwicklung

Die Ionen in der wässrigen Lösung verursachen eine räumlich inhomogene Ladungsverteilung, also nicht ganz regelmäßige "Koordinations-sphären" um die Ionen mit der entgegengesetzten Ladung. Die negative Ladungsverteilung um ein Kation (und umgekehrt) kann als Ionenwolke bezeichnet werden – die Verteilung ist am dichtesten direkt an dem Ion, und wird dünner in größerer Entfernung von dem Ion.

Der Verlauf des elektrischen Potentials $\phi(\vec{r})$ in einem System mit einer gegebenen Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$ wird durch die Poisson-Gleichung beschrieben:

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon} \quad (\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0, \text{ dielektrische Konstante})$$

Sie kann erweitert werden, so dass allgegenwärtige thermische Fluktuationen einbezogen werden. So entsteht die Poisson-Boltzmann-Gleichung, die für verdünnte Lösungen näherungsweise lösbar ist. Hier werden die Eckpunkte der Lösung vorgestellt, so wie sie in der DH-Theorie vorkommen.

Es werden zwei neue Größen eingeführt, die die Dimension vom Abstand haben:

- a : geringster Abstand, auf den sich Ionen (als starre Kugeln dargestellt) nähern können. Dies ist ein neues Parameter, mit Bedeutung vom Ionen-Durchmesser.
- $r_{\text{DH}} \equiv \beta^{-1}$: Debye-Hückel-Abschirmlänge, ist eine neue Größe, die die räumliche Ausdehnung (Radius) der Ionenwolke beschreibt, wie in Abb. 6.19 illustriert.

Wichtig ist zu realisieren, dass die Ladung eines Ions durch die Ausbildung der begleitenden Ionenwolke "abgeschirmt" wird – also von einer größeren Entfernung gesehen geringer erscheint. Diesen Effekt kann man beschreiben, wenn man den Coulomb'schen Ausdruck für das durch das Ion induzierte elektrische Potential wie folgt abschwächt – die Abschwächung hängt von r_{DH} ab:

$$\underbrace{V(r) = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r}}_{\text{Coulomb-Potenzial}} \rightarrow \underbrace{V(r) = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \cdot \exp\left[-\frac{r}{r_{\text{DH}}}\right]}_{\text{abgeschirmtes Coulomb-Potenzial}}$$

Die DH-Abschirmlänge spielt also in der DH-Theorie eine zentrale Rolle. Sie hängt von der folgenden Größen ab – der Temperatur T , der Massendichte der Lösung ρ , sowie der Ionenstärke I_m (Konstanten – e Elementarladung, N_A Avogadro-Zahl, k_B Boltzmann-Konstante):

$$r_{\text{DH}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2\rho e^2 N_A I_m}}$$

Daraus wird klar, wie genau r_{DH} von $\sqrt{I_m}$ abhängt: Die Ionenwolke ist mehr ausgedehnt (r_{DH} ist größer) in einer weniger konzentrierten Lösung (wenn I_m kleiner ist). Eine konkrete numerische Illustration dieses Effektes ist in Tab. 6.2 zu sehen.

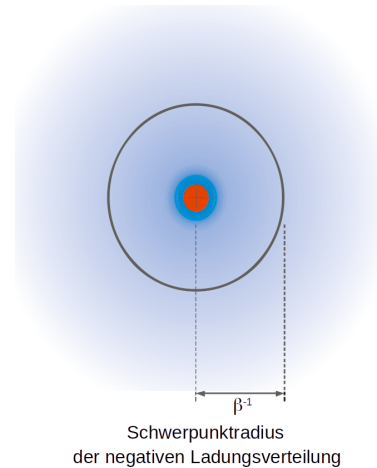


Abbildung 6.19: Ionenwolke geformt durch Anionen um ein Kation.

c mol L ⁻¹	$r_{\text{DH}} = \beta^{-1}$ in nm für Salztyp (z_+, z_-)			
	(1,1)	(1,2)	(2,2)	(1,3)
10 ⁻¹	0,96	0,55	0,48	0,39
10 ⁻²	3,04	1,76	1,52	1,24
10 ⁻³	9,6	5,55	4,81	3,93
10 ⁻⁴	30,4	17,6	15,2	12,4

Tabelle 6.2: Die DH-Abschirmlänge als Funktion der Ionenstärke.

6.9.3 Ergebnisse

Im Rahmen der Debye–Hückel–Theorie ist es möglich, sogar die individuellen Aktivitätskoeffizienten zu berechnen. (Im Folgenden wird J einen Kationen oder einen Anionen bezeichnen, also J ist + oder –.) Als Ergebnis wird folgender Ausdruck erhalten, für den zusätzlichen Energiegewinn im Vergleich zu idealer Mischung, formuliert als Beitrag zum chemischen Potenzial:

$$RT \ln \gamma_J = \mu_J^{\text{real}} - \mu_J^{\text{ideal}} = -\frac{N_A z_J^2 e^2 \beta}{8\pi \epsilon_r \epsilon_0 (1 + \beta a)}$$

- Da β von $\sqrt{I_m}$ abhängt, hängt auch der ganze Ausdruck für γ_J davon ab.
- Der ganze Ausdruck ist negativ, was zu $\gamma < 1$ führt und einen Energiegewinn im Vergleich mit der idealen Mischung dokumentiert.

Mit der Elektroneutralitätsbedingung $p z_+ + q z_- = 0$ wird ein Ausdruck für den mittlere ionische Aktivitätskoeffizient (der ja anders als der individuelle Aktivitätskoeffizient durch Messungen zugänglich ist) erhalten, welcher für starke Elektrolyte mit Molalitäten bis ca. $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ gilt:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{z_+ z_- e^2 \beta}{8\pi \epsilon_r \epsilon_0 k_B T (1 + \beta a)}$$

Die übliche Darstellung des **Debye–Hückel–Gesetzes** wird als dekadischer Logarithmus geschrieben

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{\text{DH}} \frac{\sqrt{I_m}}{1 + B a \sqrt{I_m}} \quad (6.39)$$

mit folgenden Abkürzungen für wässrige Lösungen bei 298 K und 1 bar:

$$A_{\text{DH}} = \frac{(2\pi N_A \rho)^{\frac{1}{2}}}{\ln 10} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} = 0,509 \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.40)$$

$$B = \sqrt{\frac{2N_A e^2 \rho}{k_B T \epsilon_r \epsilon_0}} = 3,286 \cdot 10^9 \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{m}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.41)$$

Es gilt ungefähr $B a \approx 1 \sqrt{\text{kg/mol}}$, sodass man genähert schreiben kann:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{\text{DH}} \frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} \quad (6.42)$$

Falls die Ionenstärke sehr klein ist, so dass $B a \sqrt{I_m} \ll 1$, erhält man das **Debye–Hückel–Grenzgesetz**, welches im Grenzfalle $I_m \rightarrow 0$ *exakt* gilt:

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A_{\text{DH}} \sqrt{I_m} \quad (6.43)$$

Dieses ist ein Beispiel einer gelungenen Vorhersage thermodynamischer Eigenschaften aufgrund mikroskopischer Wechselwirkungen.

Die Gültigkeit des Debye–Hückel–Grenzgesetzes ist abhängig von den Wertigkeiten der beteiligten Ionen und reicht maximal bis zu Molalitäten von $10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$; das (genauere) Debye–Hückel–Gesetz reicht bestenfalls bis $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. Ein Vergleich kann in Abb. 6.20 angesehen werden, und die Grenze der Gültigkeit ist in Abb. 6.21 illustriert.

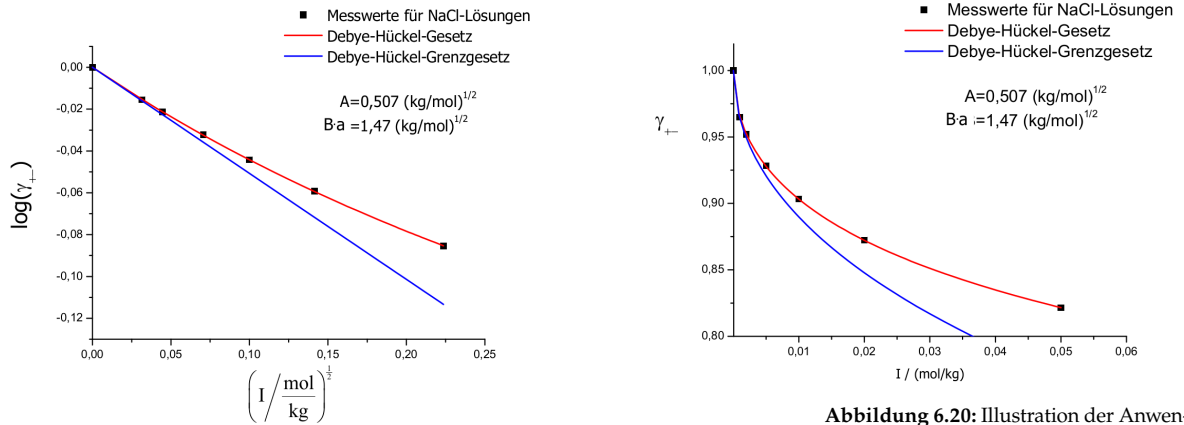


Abbildung 6.20: Illustration der Anwendung der Debye-Hückel-Theorie. Das mittlere Aktivitätskoeffizient γ_{\pm} in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Links: $\log_{10} \gamma_{\pm}$ vs. $\sqrt{I_m}$. Rechts: γ_{\pm} vs. I_m .

Oberhalb dieses Konzentrationsbereichs gibt es verschiedene Ansätze den Verlauf von γ_{\pm} zu berechnen, s. z. B. bei K. S. Pitzer. Insbesondere gelingt es mit diesem Ansatz das Minimum von γ_{\pm} und den Wiederanstieg bis zu Werten von $\gamma_{\pm} > 1$ zu beschreiben. Qualitativ kann man dieses Verhalten verstehen, wenn man bedenkt, dass mit zunehmender Konzentration ein immer größer werdender Anteil an Lösungsmittelmolekülen zur Bildung von Solvathüllen beiträgt. Das führt aber nun zu einem verstärkten Energiegewinn für das Lösungsmittel und damit zu einem Absinken seines chemischen Potentials. Aber wenn es sinkt, muss das chemische Potential vom Elektrolyt gemäß der Gibbs-Duhem-Gleichung ansteigen. Das führt dazu, dass γ_{\pm} ein Minimum durchläuft und dann wieder ansteigt!

K. S. Pitzer in: *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, ed. R. M. Pytkowicz, CRC Press, Boca Raton (1979).

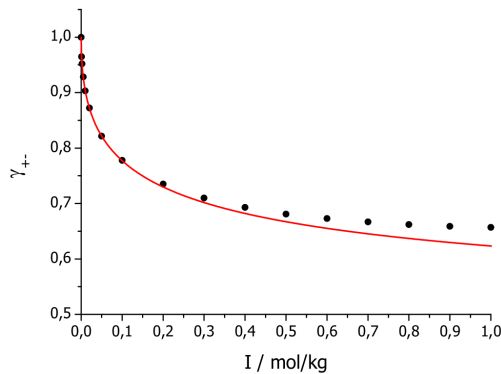


Abbildung 6.21: Gültigkeit der Debye-Hückel-Theorie ist bei niedrigeren Molalitäten gegeben, nicht aber bei höheren Molalitäten. Schwarze Punkte – Messwerte; rote Linie – Debye-Hückel-Gesetz, Gl. 6.39.

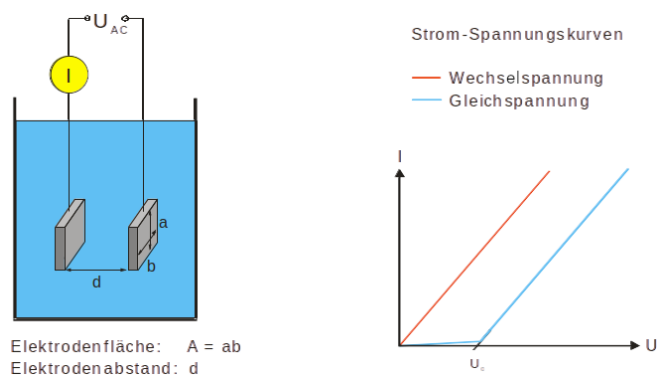
6.10 Wanderung von Ionen im elektrischen Feld

Der vorherige Teil der Vorlesung hat sich mit den Thermodynamischen Eigenschaften von Elektrolytlösungen und elektrochemischen Systemen befasst. Nun wenden wir unsere Aufmerksamkeit auf die *Transport-Eigenschaften* von Elektrolytlösungen – also die Dynamik oder Bewegungen von geladenen Teilchen im elektrischen Feld. Hier ist zu beachten, dass der Stoff in dem aktuellen Umfang nicht kompliziert ist, allerdings werden relativ viele neue physikalischen Größen eingeführt, und es ist nötig sich ihrer Bedeutungen stets bewusst zu bleiben.

Die Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung wird typischerweise unter Verwendung von Wechselspannung mit einer Frequenz um 1 kHz gemessen. Auf diese Weise wird die zu messende Leitfähigkeit der Lösung effektiv von den an den Elektroden stattfindenden Prozessen abgekoppelt. Bei Verwendung von Gleichspannung würde nämlich der Durchtritt der Elektronen durch die Phasengrenze zum Widerstand beitragen und damit die Messung verfälschen. Hierbei geht es typischerweise um die Grenzfläche zwischen der metallischen Elektrode und der Elektrolytlösung, aber auch die zwischen den beiden festen Phasen in einer Elektrode 2. Art oder an der Gasphase in einer Gas-Elektrode. Man definiert den reziproken Widerstand R als den Leitwert G , mit Einheit Siemens $S = \Omega^{-1}$ (mit U – Spannung in Volt, und I – Strom in Ampere):

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad (6.44)$$

Abbildung 6.22: Links: Typischer Aufbau zur Messung der Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung. Rechts: Strom-Spannungskurven bei Verwendung von Wechselspannung sowie Gleichspannung.



6.10.1 Spezifische Leitfähigkeit einer Lösung

Der Leitwert G hängt nicht nur von den Eigenschaften der Elektrolytlösung, sondern auch von der Konstruktion und Geometrie der Messzelle. Konkret handelt es sich um die Fläche der Elektroden, als Platten betrachtet, sowie den Abstand zwischen ihnen. Diese Parameter werden in die sog. *Zellkonstante* C_z zusammen gebracht, die allerdings auch durch Messungen von Lösungen mit bekannten Eigenschaften kalibriert werden kann:

$$C_z := \frac{\text{Elektrodenabstand}}{\text{Elektrodenfläche}}, \quad [C_z] = \text{cm}^{-1} \quad (6.45)$$

Nun können wir eine Größe einführen, die ausschließlich von den Eigenschaften der Lösung abhängig ist – die *spezifische Leitfähigkeit* κ :

$$\kappa = G \cdot C_z = \frac{I}{U} C_z, \quad [\kappa] = \text{S cm}^{-1} = \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (6.46)$$

Es kann von Interesse sein, dass die spezifischen Leitfähigkeiten von unterschiedlichen Materialien in einem sehr breiten Intervall liegen. Damit handelt es sich um eine der Größen mit der breitesten Variation in Natur, wie die Beispiele in Tab. 6.3 ersichtlich machen.

Leiter	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\kappa}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	Leitfähigkeit zurückzuführen auf
Al	273	$4,00 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Au	273	$4,85 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Cu	273	$6,45 \cdot 10^5$	Elektronenleitung
Hg	273	$1,06 \cdot 10^4$	Elektronenleitung
Graphit	273	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Elektronenleitung
NaCl-Schmelze	1173	3,77	Ionenleitung
KCl-Schmelze	1173	2,40	Ionenleitung
sehr reines $\text{H}_2\text{O}_\Omega$	273	$1,58 \cdot 10^{-8}$	Ionenleitung infolge geringfügiger Eigendissoziation
destilliertes $\text{H}_2\text{O}_\Omega$	273	10^{-6} bis 10^{-5}	Ionenleitung infolge Dissoziation von Spuren von Salzen u. Kohlensäure
wäßrige 1M KCl-Lösung	293	$1,02 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation des KCl
wäßrige 0,1M KCl-Lösung	293	$1,17 \cdot 10^{-2}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation des KCl
wäßrige 1M NaCl-Lösung	291	$0,74 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation des NaCl
wäßrige 1M HCl-Lösung	298	$3,32 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation des HCl
wäßrige 1M KOH-Lösung	291	$1,84 \cdot 10^{-1}$	Ionenleitung infolge vollständiger Dissoziation des KOH
wäßrige 1M CH_3COOH -Lösung	291	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Ionenleitung infolge teilweiser Dissoziation der CH_3COOH
reine CH_3COOH	273	$5 \cdot 10^{-9}$	Ionenleitung infolge geringfügiger Eigendissoziation
reines Benzol	293	$5 \cdot 10^{-14}$	Ionenleitung infolge Dissoziation von Wasserspuren
Diamant	288	$2 \cdot 10^{-15}$ bis $3 \cdot 10^{-14}$	–
Glimmer (Muskovit)	293	$3,3 \cdot 10^{-16}$	–

Tabelle 6.3: Spezifische Leitfähigkeiten von unterschiedlichen Materialien. Quelle: G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCh Weinheim 1987.

Die spezifische Leitfähigkeit κ einer Elektrolytlösung setzt sich zusammen von den Beiträgen der einzelnen Ionensorten, hier mit J indexiert:

$$\kappa = F \sum_J c_J |z_J| u_J \quad (6.47)$$

Also werden diese Einzelbeiträge durch drei Faktoren bestimmt: c_J – Konzentration der Ionensorte J (zweckmäßigerweise in der Einheit mol cm^{-3}), z_J – Ladungszahl des Ions (einheitslos), sowie u_J – Beweglichkeit des Ions (in $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, selbst von Konzentration abhängig, s. weiter).

Betrachten wir den Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit von einigen Stoffen mit steigender Konzentration in Abb. 6.23. Die Abhängigkeit ist in vielen Fällen bei niedrigen Konzentrationen linear, wie man basierend auf Gl. 6.47 erwarten würde. Insbesondere bei höheren Konzentrationen weicht die Abhängigkeit allerdings vom linearen Verhalten ab. Dieser Effekt wird im Weiteren durch die Konzentrationsabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit (oder genauer, der molaren Leitfähigkeit) beschrieben.

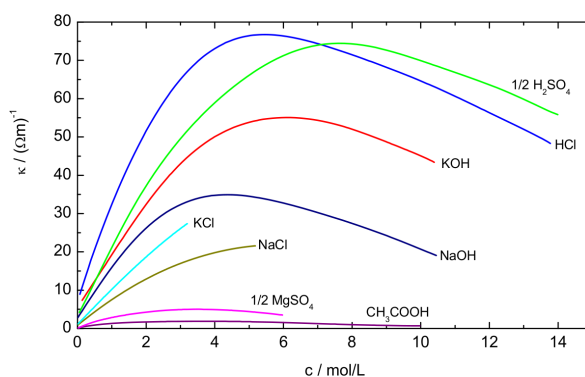


Abbildung 6.23: Spezifische Leitfähigkeit ausgewählter Elektrolytlösungen, in Abhängigkeit von der Konzentration des Elektrolyten. Abbildung: Detlef Nattland.

6.10.2 Ionenbeweglichkeit & molare Leitfähigkeit

Wenn ein Ion mit Ladung $z_J \cdot e$ in wässriger Lösung sich im elektrischen Feld mit Intensität \vec{E} bewegt, spürt es zwei Arten von Kräften:

- ▶ die elektrische Kraft – beschleunigt das Ion: $\vec{F}_E = z_J \cdot e \cdot \vec{E}$
- ▶ die Stokes'sche Reibung – bremst das Ion: $\vec{F}_S = -6\pi \cdot r_J \cdot \eta \cdot \vec{v}_J$

Nach Ausgleich der Kräfte, $\vec{F}_E = -\vec{F}_S$, bildet sich ein stationärer Zustand mit Geschwindigkeit \vec{v}_J ,

$$\vec{v}_J = \frac{z_J \cdot e}{6\pi \cdot r_J \cdot \eta} \vec{E} = u_J \cdot \vec{E}, \quad (6.48)$$

wobei der Ausdruck die Eigenschaften des **Ions** enthält (r_J – hydrodynamischer Radius, z_J – Ladungszahl), sowie die Eigenschaften der **Lösung** (η – dynamische Viskosität).

Hiermit wird die *Ionenbeweglichkeit* u_J eingeführt. Sie ist im Allgemeinen ein Tensor 2. Stufe, was z. B. in anisotropen Festkörpern oder in flüssig-kristallinen Systemen auch beachtet werden muss. Im isotropen System (was eine Flüssigkeit ja ist) wird sie allerdings als Skalar angesehen:

$$u_J = \frac{|\vec{v}_J|}{|\vec{E}|} = \frac{z_J \cdot e}{6\pi \cdot r_J \cdot \eta} \quad (6.49)$$

Die Ionenbeweglichkeit u_J unterscheidet sich für unterschiedliche Ionensorten sowie Lösungsmittel. Weiterhin ist sie abhängig von Konzentration, Temperatur und Druck.

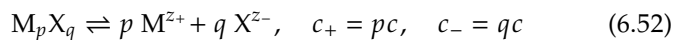
Eine mit der Ionenbeweglichkeit eng verwandte Größe ist die *molare Leitfähigkeit* Λ_m des Elektrolyten:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (6.50)$$

Als die übliche Einheit für Λ_m ergibt sich

$$[\kappa] = \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}; [c] = \text{mol cm}^{-3} \Rightarrow [\Lambda_m] = \text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (6.51)$$

Die gesamte Λ_m kann in die Anteile der einzelnen Ionen zerlegt werden. Betrachten wir ein Salz $M_p X_q$, welches in Konzentration c vorliegt. Es dissoziiert in Ionen mit diesen Konzentrationen:



Dann besteht die gesamte molare Leitfähigkeit aus den folgenden Beiträgen von den Kationen und Anionen:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = F (pz_+ u_+ + qz_- u_-) = p\Lambda_{m+} + q\Lambda_{m-} \quad (6.53)$$

Λ_m ist von der Konzentration abhängig, wie in Abb. 6.24 an einigen Beispielen gezeigt. Die beiden unterschiedlichen Arten von Elektrolyten, die auch zu unterschiedlichen Konzentrations-Abhängigkeiten führen, werden im Folgenden in mehr Detail behandelt.

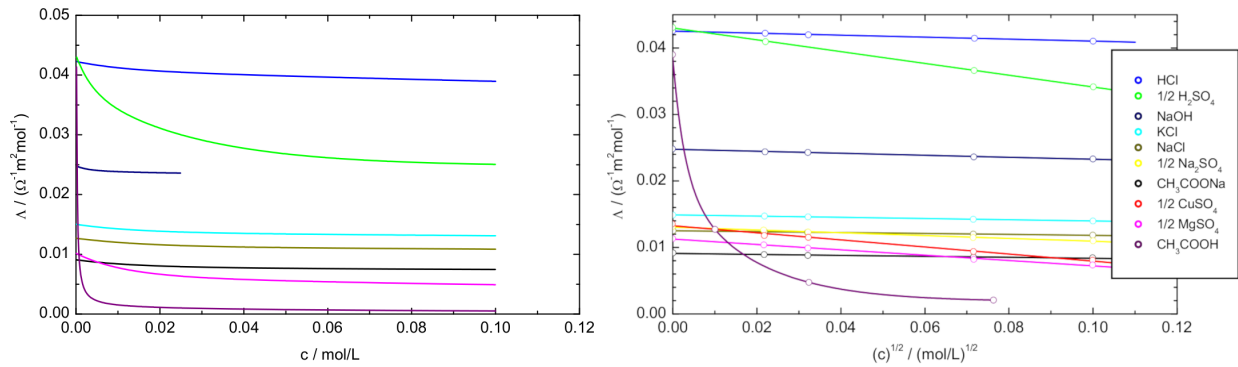


Abbildung 6.24: Abhängigkeit der molaren Leitfähigkeit ausgewählter Elektrolyten von ihrer Konzentration (links) sowie von der Wurzel ihrer Konzentration (rechts). Abbildung: Detlef Nattland.

An diesem Punkt haben wir die grundlegenden Größen eingeführt. Wir sind also daran interessiert, wie die Geschwindigkeit der Wanderung von Ionen im elektrischen Feld gemessen werden kann. Hier soll eine einfache mögliche Messweise vorgestellt werden, s. Abb. 6.25.

- Eine gefärbte Ionenlösung wird mit einem farblosem Lösungsmittel überschichtet. Diese Anordnung stellt eine einzige Phase dar, die sich aber nicht im Gleichgewicht befindet.
- Eine hohe Spannung wird angelegt, damit der Widerstand an den Elektroden für die Leitfähigkeit nicht bestimmend ist.
- Gemessen wird der Abstand z , den die Front der gefärbten Schicht in Zeit t zurückgelegt hat.

Es gibt keine Phasengrenze zwischen Ionenlösung und Lösungsmittel.

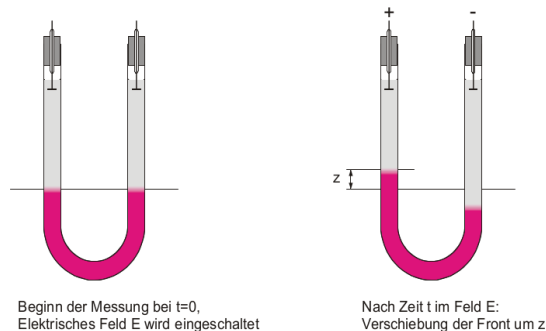


Abbildung 6.25: Messung der Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen.

Wanderungsgeschwindigkeit einer Ionensorte J folgt als: $v_J = \frac{z}{t}$

Beweglichkeit der Ionensorte J : $u_J = \frac{v_J}{E}$

Molare Leitfähigkeit von J : $\Lambda_{m,J} = F z_J u_J$

6.10.3 Molare Leitfähigkeit starker Elektrolyten

Starke Elektrolyte liegen in wässriger Lösung *vollständig dissoziiert* vor, d. h. das Gleichgewicht nach Gl. 6.52 liegt vollständig auf der rechten Seite der Dissoziationsreaktion.

Molare Leitfähigkeit dieser Elektrolyte zeigt eine schwache (d. h., keine steile) Abhängigkeit von Konzentration. Diese wird mit dem empirischen **Kohlrausch-Gesetz** beschrieben (auch "Wurzel- c "-Gesetz genannt):

$$\Lambda_m(c) = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c} \quad (6.54)$$

Λ_m^0 wird manchmal auch Λ_m^∞ bezeichnet.

Als Λ_m^0 wird hier ein wichtiger Parameter bezeichnet, die *molare Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung*:

$$\Lambda_m^0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda_m(c) \quad (6.55)$$

Das Kohlrausch-Gesetz ist *empirisch* in dem Sinne, dass es auf keiner Theorie basiert, sondern es ist aus Beobachtungen der Abhängigkeit $\Lambda_m = \Lambda_m(c)$ für viele starke Elektrolyten zustande gekommen. Allerdings kann es auch quantitativ richtig aus der Debye-Hückel-Onsager Theorie hergeleitet werden (Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie um eine Beschreibung der Transportphänomene).

Da die Ionen bei großer Verdünnung räumlich weit voneinander separiert sind, üben sie keine Wechselwirkungen aufeinander aus, und beeinflussen sich nicht. Deshalb kann die molare Grenzleitfähigkeit eines Elektrolyten aus den Anteilen der beiden Ionen additiv zusammengesetzt werden. Die ionischen Grenzleitfähigkeiten sind tabelliert, s. Tab. 6.4 für einige Beispiel-Werte.

Es gibt im Wesentlichen zwei Ursachen für den Abfall der molaren Leitfähigkeit mit steigender Konzentration:

- Relaxationseffekt: Die Ionenwolke wird durch elektrisches Feld verzerrt, womit ein Gegenfeld entsteht. Damit steht weniger Feldstärke zur Verfügung, um die Ionen zu transportieren. Auch muss das Ion aus dieser Umgebung herausgezogen werden, und relaxiert dann in eine benachbarte Ionenwolke.
- Elektrophoretischer Effekt ("Fussgängerampel"): In Gegenrichtungen wandernde Ionen müssen aneinander vorbeikommen, womit es zu Behinderungen kommt, vor allem bei hohen Konzentrationen.

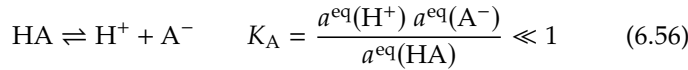
Tabelle 6.4: Molare Grenzleitfähigkeiten Λ_{m+}^0 bzw. Λ_{m-}^0 ausgewählter Ionen. Quelle: G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCh (Weinheim 1987).

Tab. 6.4 Molare Ionengrenzleitfähigkeiten Λ_0^+ und Λ_0^- in wässrigen Lösungen bei 298 K.

Ion	Λ_0^+ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Ion	Λ_0^- $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,6
Li ⁺	38,7	F ⁻	55,4
Na ⁺	50,1	Cl ⁻	76,4
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Rb ⁺	77,8	I ⁻	76,8
Cs ⁺	77,2		
Ag ⁺	61,9	NO ₃ ⁻	71,5
		ClO ₃ ⁻	64,6
NH ₄ ⁺	73,6	BrO ₃ ⁻	55,7
N(CH ₃) ₄ ⁺	44,9	ClO ₄ ⁻	67,4
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	32,7	HCO ₃ ⁻	44,5
N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺	23,4		
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	19,5	HCOO ⁻	54,6
		CH ₃ COO ⁻	40,9
1/2 Be ²⁺	45	C ₂ H ₃ COO ⁻	35,8
1/2 Mg ²⁺	53,1	C ₃ H ₇ COO ⁻	32,6
1/2 Ca ²⁺	59,5		
1/2 Sr ²⁺	59,5	1/2 SO ₄ ²⁻	80,0
1/2 Ba ²⁺	63,6	1/2 CO ₃ ²⁻	69,3
1/2 Cu ²⁺	56,6		
		1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	100,9
1/3 La ³⁺	69,7		
1/3 Ce ³⁺	69,8	1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110,5

6.10.4 Molare Leitfähigkeit schwacher Elektrolyten

Schwache Elektrolyte sind *nicht vollständig* dissoziiert, wie im Fall einer schwachen Säure HA mit Säurekonstante K_A :



Ein konkretes Beispiel wäre hier Essigsäure CH_3COOH , also $\text{A} \equiv \text{CH}_3\text{COO}^-$, mit $K_A = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

Hier wird es hilfreich sein, den Ausdruck für die Säurekonstante umzuformen, nachdem zwei weitere Größen eingeführt sind:

- Die *Einwaagekonzentration* c ist die gesamte Konzentration der Säure, in dissoziierter und undissoziierter Form:

$$c = c^{\text{eq}}(\text{A}^-) + c^{\text{eq}}(\text{HA}) \quad (6.57)$$

- Der *Dissoziationsgrad* α ist der Anteil der dissoziierten Form:

$$\alpha = \frac{c^{\text{eq}}(\text{A}^-)}{c} = \frac{c^{\text{eq}}(\text{A}^-)}{c^{\text{eq}}(\text{A}^-) + c^{\text{eq}}(\text{HA})} \quad (6.58)$$

Bei hinreichend kleinen Konzentrationen aller Spezies stimmen ihre Aktivitäten mit den numerischen Werten der Konzentrationen überein: $a \approx c/c^\ominus$ ($c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$). Mit den obigen Definitionen sind dann die einzelnen Aktivitäten

$$a^{\text{eq}}(\text{H}^+) = \alpha c/c^\ominus, \quad a^{\text{eq}}(\text{A}^-) = \alpha c/c^\ominus, \quad a^{\text{eq}}(\text{HA}) = (1 - \alpha) c/c^\ominus$$

Diese werden dann in den Ausdruck für die Säurekonstante eingesetzt, woraus nach Umstellen schließlich eine nützliche Relation folgt:

$$K_A = \frac{\alpha^2 \cdot (c/c^\ominus)}{1 - \alpha} \quad \frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha \cdot (c/c^\ominus)}{K_A} \quad (6.59)$$

Nun sind wir in der Lage, einen genäherten Ausdruck für die molare Leitfähigkeit herzuleiten. Wir vergleichen die Leitfähigkeit des schwachen Elektrolyten HA mit einer hypothetischen Situation, wobei HA ein starker Elektrolyt ist und sonst alle Eigenschaften von HA behält. Die molaren Leitfähigkeiten von diesen beiden Elektrolyten sind in Abb. 6.26 verglichen. Zunächst stellen wir fest: im Grenzfalle der unendlichen Verdünnung ist auch schwacher Elektrolyt vollständig dissoziiert. Daher gehen bei $c \rightarrow 0$ beide Verläufe zum selben Grenzwert Λ_m^0 .

Bei einer endlichen Konzentration $c > 0$ wird der schwache Elektrolyt HA nur unvollständig dissoziieren. Deshalb wird seine Leitfähigkeit Λ (viel) niedriger als Λ' ausfallen. Die Leitfähigkeiten in den beiden Fällen können wir mit dem Dissoziationsgrad in Verbindung setzen:

$$\Lambda_m(c) = \alpha(c) \cdot \Lambda'_m(c) \quad (6.60)$$

Hier kommt die wichtige Näherung, und die zentrale Idee der Herleitung: Der Effekt unvollständiger Dissoziation ist sehr viel größer, als der Abfall von $\Lambda'(c)$ gemäß Kohlrausch-Gesetz. Praktisch können wir also annehmen, dass Λ' nicht von der Konzentration abhängt, sondern konstant bleibt:

$$\Lambda'_m \approx \Lambda_m^0 \quad (6.61)$$

auch *analytische Konzentration* genannt

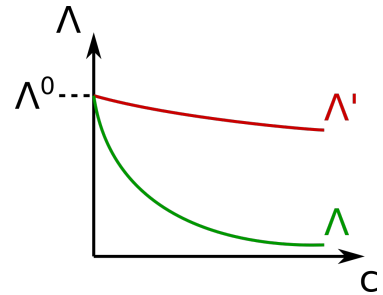


Abbildung 6.26: Verlauf der molaren Leitfähigkeit eines schwachen Elektrolyten.

Λ' – hypothetischer Fall, wenn es sich um einen starken Elektrolyten mit sonst gleichen Eigenschaften handeln würde.
 Λ – tatsächlicher Verlauf für den schwachen Elektrolyten.

Gln. 6.60 und 6.61 führen zu $\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^0$, was in Gl. 6.59 eingesetzt wird. Nach einem Dividieren durch Λ_m^0 folgt für die molare Leitfähigkeit von schwachen Elektrolyten das **Ostwald'sche Verdünnungsgesetz**:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m \cdot (c/c^\ominus)}{K_A \cdot (\Lambda_m^0)^2} \quad (6.62)$$

Dieses Gesetz kann als eine nützliche experimentelle Vorschrift angewendet werden:

1. Miss molare Leitfähigkeit Λ_m als Funktion von Konzentration c .
2. Trage $\frac{1}{\Lambda_m}$ gegen $\Lambda_m \cdot (c/c^\ominus)$ auf.
3. Führe lineare Regression durch.
4. Lese an der Gerade ab:

$$\text{Abschnitt } \frac{1}{\Lambda_m^0} \text{ und Steigung } \frac{1}{K_A \cdot (\Lambda_m^0)^2}$$

6.10.5 Hittorf'sche Überföhrungszahl

engl. *transport* oder *transference number*

Die Überföhrungszahl t_J gibt den Anteil des Stroms an, den das Ion J zum Gesamtstrom beiträgt:

$$t_J = \frac{|I_J|}{\sum_K |I_K|} = \frac{|Q_J|}{\sum_K |Q_K|} \Rightarrow \sum_K t_K = 1 \quad (6.63)$$

Dabei bezeichnet Q_J die Ladung, die pro Zeiteinheit durch die Ionensorte J übertragen wird. Wenn der Elektrolyt jeweils nur aus einer Sorte Kationen und Anionen besteht, kann wie folgt formuliert werden:

$$\begin{aligned} t_+ &= \frac{I_+}{I_+ + |I_-|} = \frac{Q_+}{Q_+ + |Q_-|} = \frac{p \Lambda_{m,+}}{p \Lambda_{m,+} + q \Lambda_{m,-}} = \frac{p \Lambda_{m,+}}{\Lambda_m}, \\ t_- &= \dots = \frac{q \Lambda_{m,-}}{\Lambda_m} \Rightarrow t_+ + t_- = 1 \end{aligned} \quad (6.64)$$

Erinnerung – Salzbrücke

Eine Salzbrücke, wie im Abschnitt 6.4.3 vorgestellt, funktioniert am besten, wenn (die Beweglichkeiten $u_+ \approx u_-$ und damit auch) die Überföhrungszahlen von Kationen und Anionen im Elektrolyten der Salzbrücke annähernd gleich sind, $t_+ \approx t_-$. Dies ist z.B. bei KCl der Fall, weshalb dieses Salz in Salzbrücken gewöhnlich verwendet wird.

Die Überföhrungszahlen können mit einer Apparatur bestimmt werden, die in 3 Räume aufgeteilt ist: einen größeren Kathodenraum, ähnlich großen Anodenraum, und einen U-röhrförmigen Mittelraum, welcher durch 2 Hähne von den Elektrodenräumen getrennt ist, s. Abb. 6.27. Bei Elektrolyse verändern sich die Konzentrationen des Elektrolyten im Kathodenraum und im Anodenraum in unterschiedlichem Maß. Diese Veränderungen stehen dann in demselben Verhältnis wie die Überföhrungszahlen der Ionen, wie näher im Folgenden erläutert.

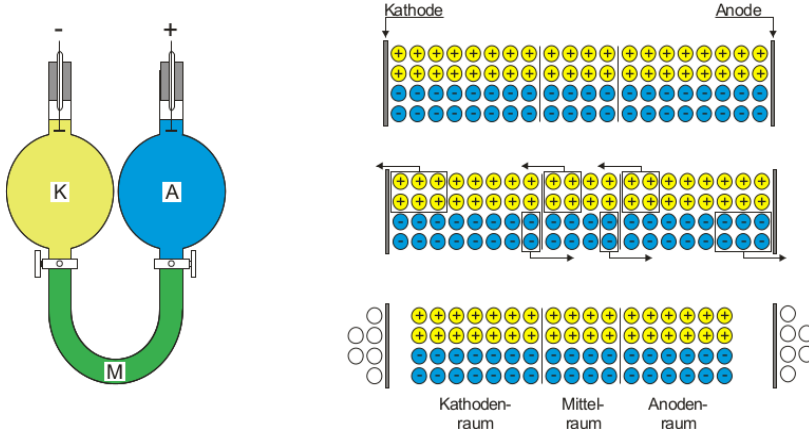


Abbildung 6.27: Bestimmung der Überföhrungszahl. Wenn Spannung auf die Elektroden angelegt wird, werden pro Zeiteinheit an der Kathode 6 Kationen reduziert, und an der Anode 6 Anionen oxidiert. In diesem Beispiel ist das Kation 2× beweglicher als das Anion. Pro Zeiteinheit fließen 4 Kationen zwischen den Räumen M→K und 2 Anionen K→M, und das kompensiert die 6 verlorenen positiven Ladungen im "K". Auch fließen 4 Kationen A→M und 2 Anionen M→A, und das kompensiert die 6 verlorenen negativen Ladungen im "A". Am Ende sind im "K" 4 Ionen weniger als am Anfang, und im "A" 8 Ionen weniger. Abbildung: Detlef Nattland.

Wenn Spannung auf die Elektroden angelegt wird, werden an der Kathode Kationen reduziert, und an der Anode Anionen oxidiert. Um Elektroneutralität wieder herzustellen, fließen nun einige Ionen über die Grenzen der einzelnen Räume, und zwar im Verhältnis mit ihren Beweglichkeiten und damit Überföhrungszahlen. Als Folge davon, dass Ionen in unterschiedlichen Mengen in entgegengesetzten Richtungen gewandert sind, werden ihre Konzentrationen in den Elektrodenräumen (aber nicht im Mittelraum) geringer, und zwar ungleichmäßig. Das Verhältnis der Änderungen der Elektrolyt-Konzentrationen in den beiden Räumen (festgestellt z.B. spektroskopisch, per Titration, oder durch Leitfähigkeitsmessungen) gibt direkt das Verhältnis der Überföhrungszahlen:

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{\Delta c(\text{Kathodenraum})}{\Delta c(\text{Anodenraum})}$$

6.10.6 Zusammenfassung und Spezialfall Wasser

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Die molaren Leitfähigkeiten können eindeutig, ohne Willkür, in Leitfähigkeiten der einzelnen Ionen zerlegt werden. Es muss also kein Referenzwert eingeföhrt werden.
- Nicht nur können molare Grenzleitfähigkeiten als Charakteristiken der einzelnen Ionen gesehen werden, sondern sie stellen auch relevante Leitfähigkeiten unter bestimmten Bedingungen dar – im Grenzfall der unendlichen Verdünnung, $c \rightarrow 0$.
- Molare Grenzleitfähigkeiten sind additiv, also Λ_m^0 eines Elektrolyten ist die Summe der molaren Grenzleitfähigkeiten $\Lambda_{m,+}^0$ und $\Lambda_{m,-}^0$ der Ionen, aus denen der Elektrolyt besteht.
- Bei höheren Konzentrationen kommt es allerdings zu Wechselwirkungen von den Ionen miteinander, die ihre Bewegungen konzentrationsabhängig bremsen. Die entsprechende Λ_m eines Elektrolyten kann dann zwar immer noch nach Gl. 6.53 in die Beiträge der einzelnen Ionen zerlegt werden. Allerdings sind die Einzelbeiträge $\Lambda_{m,+}$ und $\Lambda_{m,-}$ von den Konzentrationen aller Ionen in Lösung abhängig, und so sind dann auch t_+ und t_- .

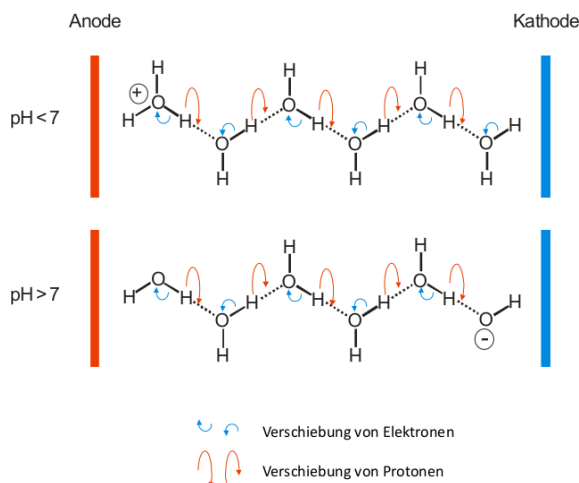
Anders als bei den Standard-Elektroden-Potenzialen, wo man eine Referenzelektrode braucht.

Zusätzliche tragen hier auch die geringe Masse und Größe (Ionenradius) des Protons bei.

Hier soll auch auf einen Spezialfall hingewiesen werden:

Die molaren Leitfähigkeiten der Ionen H^+ und OH^- in wässriger Lösung fallen im Vergleich mit anderen üblichen Ionen außergewöhnlich hoch aus, s. Tab. 6.4. Ihre zugrunde liegenden hohen Beweglichkeiten sind an einen besonderen Mechanismus der Leitfähigkeit zurückzuführen, welcher nur diesen beiden und keinen anderen Ionen zur Verfügung steht – den Grotthuß-Mechanismus, s. Abb. 6.28. Die Wanderung von anderen Ionen ist langsamer, da sie "nur" über eine Beschleunigung durch das elektrische Feld funktioniert.

Abbildung 6.28: Grotthuß-Mechanismus der Leitfähigkeit: Überschüssiges H^+ (als H_3O^+) oder ein "Protonenloch" (Wassermolekül, welchem ein H^+ fehlt, also OH^-) wandert durch das Wasserstoffbrücken-Netz im Wasser. Dabei werden neue kovalente Bindungen zwischen benachbarten Molekülen gebildet und gleichzeitig einige bestehende Bindungen gespalten. Während dessen bewegt sich jedes H^+ nur minimal, deshalb schnell. Was man makroskopisch als Wanderung eines H^+ sieht, resultiert faktisch aus einer Kette von kleinen chemischen Reaktionen. Abbildung: Detlef Nattland.



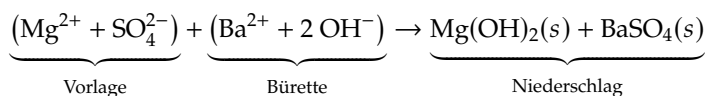
6.10.7 Anwendung der Leitfähigkeitsmessungen

Messung der Leitfähigkeit einer Elektrolyt-Lösung kann benutzt werden, um den Äquivalenzpunkt bei einigen Arten von Titrationsen verlässlich zu finden.

► Fällungstiteration

Betrachten wir eine Titration mit der folgenden Fällungsreaktion:

- in Vorlage: MgSO_4 -Lösung mit unbekannter Konzentration,
- in Bürette: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Maßlösung.



Zu Beginn der Titration ist der Leitwert hoch, verursacht durch die vorhandenen Ionen Mg^{2+} und SO_4^{2-} . Während der Titration, solange in der Lösung noch MgSO_4 vorhanden ist, bilden sich unlösliche, nicht leitfähige Reaktionsprodukte. Folglich sinkt der Leitwert.

Nachdem alles MgSO_4 verbraucht ist, kann das leitfähige $\text{Ba}(\text{OH})_2$, welches in die Lösung weiter tropft, nicht mehr reagieren. Das führt dazu, dass der Leitwert wieder ansteigt.

Wenn der Leitwert als Funktion der Zugabe der Maßlösung aufgetragen ist, sieht man entsprechend zwei Geraden. An ihrem Kreuzungspunkt kann man den Äquivalenzpunkt ablesen.

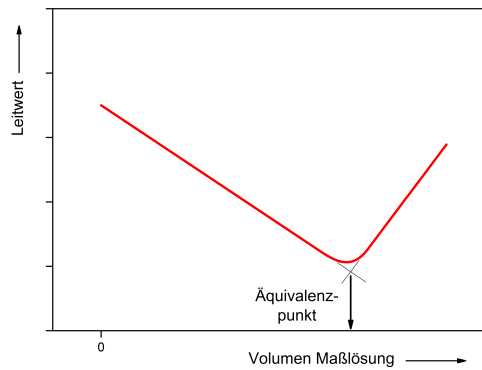
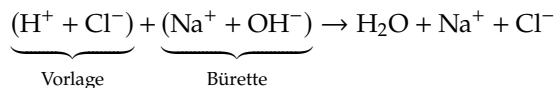


Abbildung 6.29: Konduktometrische Titration: Verlauf des Leitwerts als Funktion der Zugabe der Maßlösung bei einer Fällungstitration. Abbildung: Detlef Nattland.

► Säure-Base-Titration

Auf eine ähnliche Weise kann man den Äquivalenzpunkt auch in Acidobasischen Titrationen detekieren, wie im folgenden Beispiel:

- in Vorlage: HCl-Lösung mit unbekannter Konzentration,
- in Bürette: NaOH-Maßlösung.



Zu Beginn der Titration ist der Leitwert wegen dem vorliegenden H^+ hoch. Am Äquivalenzpunkt tragen nur noch Na^+ und Cl^- zur Leitfähigkeit bei, die ja wesentlich geringer ist, als die von H^+ sowie OH^- . Bei Titrationen von starken Säuren fällt der Äquivalenzpunkt scharf aus, s. Abb. 6.30 (links). Nach dem Äquivalenzpunkt steigt der Leitwert wegen des Überschusses an OH^- wieder.

Titrationen von mehrprotonigen und/oder schwachen Säuren stellen kompliziertere Situationen dar. Bei schwachen Säuren sieht der Äquivalenzpunkt weniger scharf aus, insbesondere für sehr verdünnte Proben, s. Abb. 6.30 (rechts). Bei mehrprotonigen Säuren erhält man mehrere Knickstellen im Titrationsdiagramm.

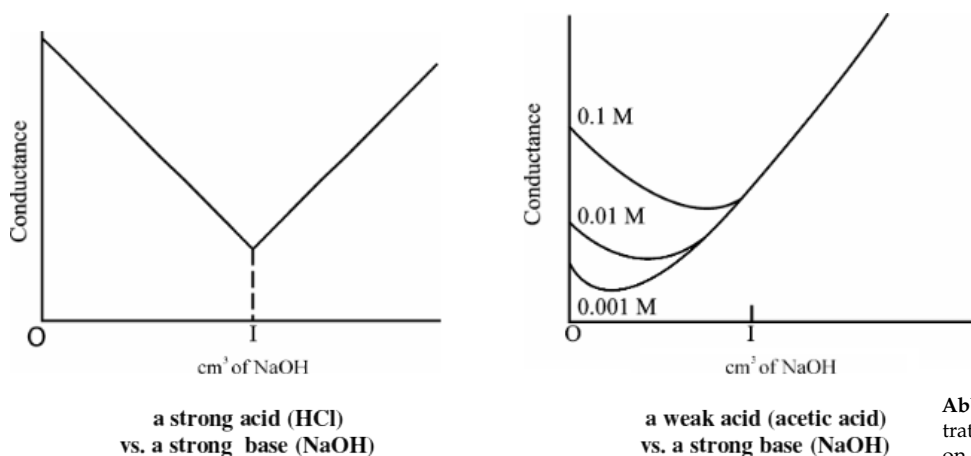


Abbildung 6.30: Konduktometrische Titration: Verlauf des Leitwerts als Funktion der Zugabe der Maßlösung bei Acidobasischen Titrationen.

Links: starke Säure in der Vorlage.

Rechts: schwache Säure in der Vorlage.

Quelle: <https://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/conductometry-titrations.pdf>

6.11 Technische Anwendungsbeispiele der Elektrochemie

6.11.1 Batterien und Akkumulatoren

Die Irreversibilität ist tatsächlich ein technologisches Problem, z.B. kann eine der Elektroden während des Entladens der Batterie zerfallen. Durch einen Blick auf die Gleichung der ablaufenden Reaktion könnte man nicht vorhersagen, ob das der Fall sein wird oder nicht.

Batterien und Akkumulatoren ("Akkus") verfügen über begrenzte Vorräte an *aktiven Massen* – Stoffen, die in einer/m Batterie/Akku umgesetzt werden. Wenn diese verbraucht sind, ist die Batterie bzw. der Akku leer – in der Situation ist das elektrochemische Gleichgewicht erreicht, wie in den Abschnitten 6.6.2 sowie 6.7.1 diskutiert. Die elektrochemischen Reaktionen in Batterien sind irreversibel, so dass die Elemente praktisch nicht mehr aufgeladen werden können. In Akkus läuft eine weitgehend reversible elektrochemische Reaktion ab. Durch Anlegen eines äußeren Potentials (z. B. mit Hilfe einer Lichtmaschine im Auto) kann der Akku wieder aufgeladen werden.

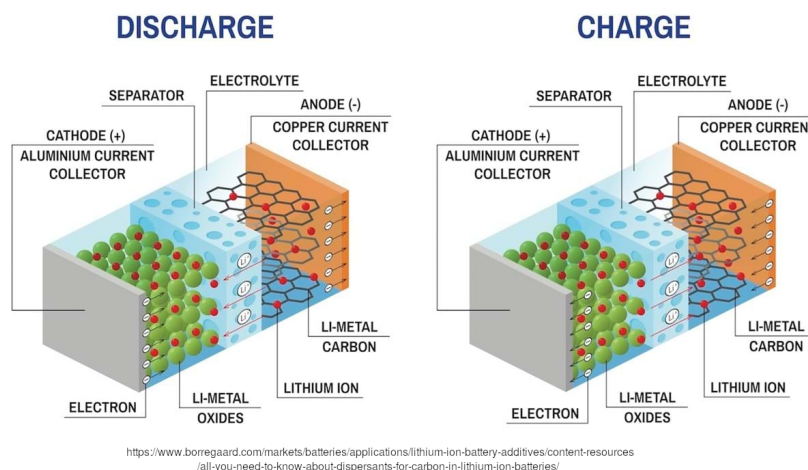


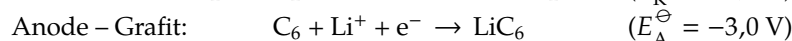
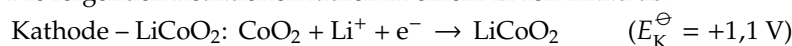
Abbildung 6.31: Li-Ion Akku – Aufbau und die ablaufenden Prozesse. Quelle: angegeben.

Andere Materialien für die Kathode sind LiFePO_4 und LiMn_2O_4 .

Lithium reagiert ja heftig mit Wasser, weshalb ein nichtwässriger Elektrolyt verwendet werden muss. Auch schließt ein versiegelter Behälter Feuchtigkeit aus dem Akkupack strikt aus.

Ein modernes Beispiel ist der Lithium-Ion Akku, s. auch Abb. 6.31. Die Materialien der beiden Elektroden ermöglichen es den Lithium-Ionen, sich in ihre Strukturen hinein- bzw. aus ihnen herauszubewegen; dieser Prozess wird als *Interkalation* bezeichnet. Die Kathode besteht aus einem Metalloxid, typischerweise dem häufig diskutierten Kobalt-Dioxid LiCoO_2 , und das Kobalt oxidiert beim Laden von Co^{3+} zu Co^{4+} . Die Anode besteht aus Graphit, in welches beim Laden metallisches Lithium interkalieren kann, bis zu dem vollständig lithiierten Zustand von LiC_6 . Nicht nur die Elektroden, sondern auch der Elektrolyt enthält Lithium, nämlich in der Form von einem Lithium-Salz wie LiPF_6 in organischen Carbonaten als Lösungsmittel. Solch ein Elektrolyt verfügt über eine gute Leitfähigkeit für die Lithium-Ionen, sowie elektro-chemische Stabilität.

Die folgenden Reaktionen laufen in einem Li-Ion Akku ab:



Insbesondere das riesige Standard-Redoxpotential vom Lithium ($E_A^\ominus = -3,0 \text{ V}$) trägt entscheidend zu der hohen Energiedichte des Akkus bei. Aus dem Grund wird Lithium eben verwendet.

6.11.2 Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind elektrochemische Zellen, denen elektrochemisch aktive Brennstoffe kontinuierlich zugeführt werden. Daher liefern sie elektrische Energie – im Gegensatz zu den Batterien und Akkus – kontinuierlich und unbegrenzt.

Paradebeispiel ist die Wasserstoff-Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle. Sie besteht aus zwei Gas-Inertmetall-Elektroden – Anode mit Wasserstoff, und Kathode mit Sauerstoff bzw. Luft. Der Vorgänger moderner Brennstoffzellen wurde bereits Mitte 19. Jahrhunderts vorgestellt, s. Abb. 6.32. Wie dieses Konzept praktisch ausgenutzt werden kann, wurde allerdings erst später erkannt.

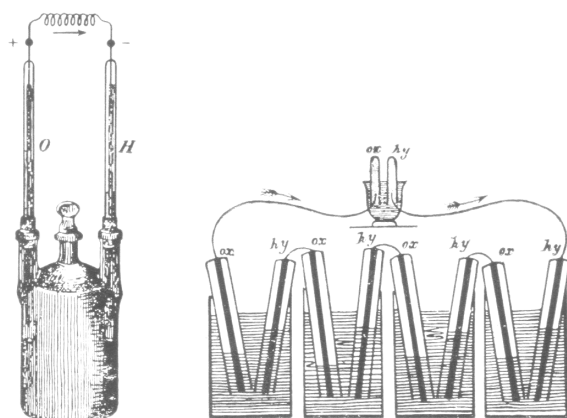


Abbildung 6.32: Historische Brennstoffzelle von William Grove (1811–1896). Rechts: Ursprüngliche Form der Gaskette von 1836. Links: H₂/O₂-Batterie von 1842. Quelle: Hamann, Vielstich: Elektrochemie, Wiley-VCh (Weinheim 1998).

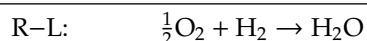
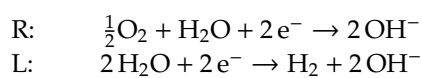
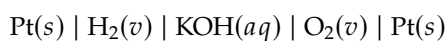
Vision von 1875

... das in seine Elementarbestandtheile zerlegte Wasser, ... zerlegt durch Elektrizität, die bis dahin zur mächtigen und leicht verwendbaren Kraft erwachsen sein wird, denn alle großen Erfindungen scheinen in Folge eines unerklärlichen Gesetzes sich zur selbigen Zeit zu ergänzen. ... daß das Wasser dereinst als Brennstoff Verwendung findet, daß Wasserstoff und Sauerstoff, die Bestandtheile desselben, zur unerschöpflichen und bezüglich ihrer Intensität ganz ungeahnten Quelle der Wärme und des Lichtes werden. ... Das Wasser ist die Kohle der Zukunft.

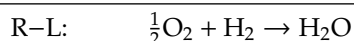
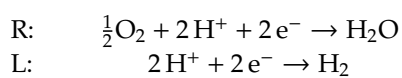
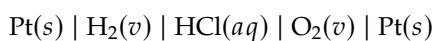
Jules Verne, L'Île mystérieuse / Die geheimnisvolle Insel

Die H₂/O₂-Brennstoffzelle kann mit einem alkalischen (wie in Abb. 6.33) oder mit einem sauren Elektrolyten (wie in Abb. 6.34) aufgebaut werden. Die entsprechenden schematischen Darstellungen und die ablaufenden Reaktionen sind wie folgt:

mit einem alkalischen Elektrolyten:



mit einem sauren Elektrolyten:



Wie der Aufbau in der Praxis realisiert wird, ist in Abb. 6.33 gezeigt. Die eigentlichen Elektroden-Reaktionen laufen an einer porösen Gasdiffusions-Elektrode ab, wo der die drei teilnehmenden Phasen im Kontakt sind – das Gas, der Elektrolyt, sowie die Inertmetall-Elektrode (im Bild als Katalysator bezeichnet). Von links und rechts werden dann die beiden Gase zugeführt, sowie dann der entstehende Wasserdampf abgeführt.

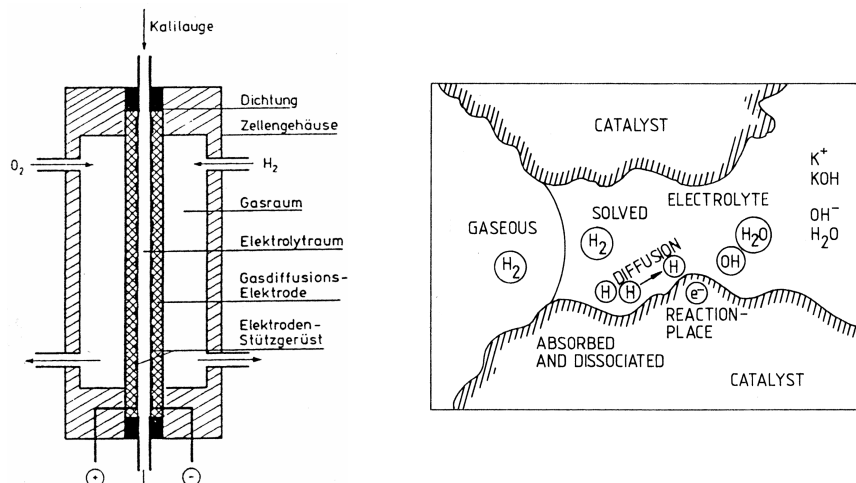


Abbildung 6.33: H_2/O_2 -Brennstoffzelle. Links: Aufbau der Brennstoffzelle. Quelle: Hamann, Vielstich: Elektrochemie, Wiley-VCh (Weinheim 1998). Rechts: Detail eines Reaktions-Zentrums in der Gasdiffusions-Elektrode. Quelle: Kordes, Simander: Fuel Cells, Wiley-VCh (Weinheim 1996).

In Abb. 6.34 wird die H_2/O_2 -Brennstoffzelle, diesmal mit einem alkalischen Elektrolyten, so dargestellt, um einige technische Herausforderungen zu verdeutlichen. Als Erstes muss die poröse Gasdiffusions-Elektrode (hier als Membran bezeichnet) einen effizienten Verlauf der Elektroden-Reaktionen unterstützen. Die Zelle muss gekühlt werden, damit sie nicht durch die entstehende Wärme beschädigt wird (die Abwärme kann evtl. noch zu einem anderen Zweck ausgenutzt werden). Die zugeführten Gase werden nie vollständig reagieren können, und die "unverbrannten" Anteile von H_2 und O_2 sollen ja nicht verschwendet werden, sondern soweit möglich zurück im Speicher gelangen; dabei muss O_2 erst von dem Wasserdampf separiert werden.

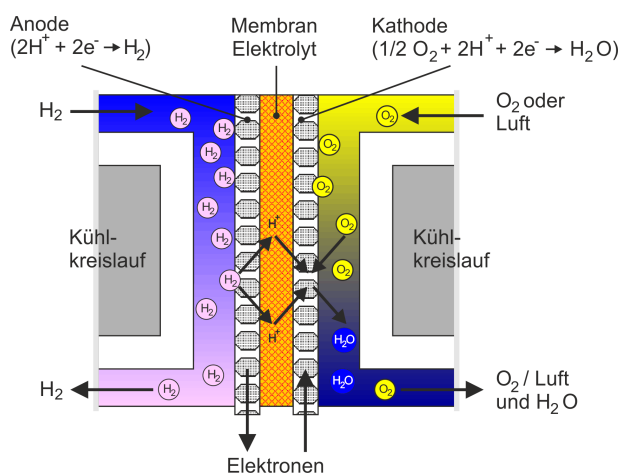


Abbildung 6.34: H_2/O_2 -Brennstoffzelle. Diese Zelle ist mit einem alkalischen Elektrolyten ausgestattet. Im Betrieb wird der Wasserstoff an der Anode oxidiert, und der Sauerstoff an der Kathode reduziert. Abbildung: Detlef Nattland.

Einige für Praxis relevante Typen von Brennstoffzellen sind in Tab. 6.5 aufgeführt.

AFC	Alkaline Fuel Cell Elektrolyt: KOH Arbeitstemperatur: 50 °C bis 200 °C Reaktanden: H_2 , H_2N-NH_2 , O_2 Katalysatoren: Anode: Raney-Ni, Kathode: Ag el. Wirkungsgrad: 60% Anwendungsgebiete: Raumfahrt, Schifffahrt
PEM-FC	Polymer-Elektrolyt-Membran Fuel Cell Elektrolyt: Protonenaustauschmembran PEM Arbeitstemperatur: 30 °C bis 100 °C Reaktanden: H_2 , O_2 /Luft Katalysatoren: Anode: Pt/C, Kathode: Pt/C el. Wirkungsgrad: 35-40% Anwendungsgebiete: mobile Anwendungen, dezentrale Energieversorgung einige Watt bis 100 kW
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell Elektrolyt: PEM Arbeitstemperatur: 20 °C bis 90 °C Reaktanden: MeOH, O_2 /Luft Katalysatoren: Anode: PtRu/C, Kathode: Pt/C el. Wirkungsgrad: Anwendungsgebiete: mobile Anwendungen, dezentrale Energieversorgung (100 mW bis 100 W)
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell Elektrolyt: H_3PO_4 (immobilisiert) Arbeitstemperatur: 190 °C bis 220 °C Reaktanden: H_2 , O_2 /Luft Katalysatoren: Anode: Pt/C, Kathode: Pt/C el. Wirkungsgrad: 40 % Anwendungsgebiete: Blockheizkraftwerke (50-500 kW) Kraftwerke (1-100 MW)
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell Elektrolyt: $LiKCO_3$ (l) Arbeitstemperatur: 650 °C Reaktanden: H_2 , CH_4 usw., O_2 /Luft Katalysatoren: Anode: NiCr-Leg, Kathode: LiNiO el. Wirkungsgrad: 55 % Anwendungsgebiete: Blockheizkraftwerke (50-500 kW) Kraftwerke (1-100 MW)
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell Elektrolyt: $ZrO_2(Y_2O_3)$ Arbeitstemperatur: 800 °C bis 1000 °C Reaktanden: H_2 , CH_4 usw., O_2 /Luft Katalysatoren: Anode: $NiZrO_2$, Kathode: $LaSrMnO_3$ el. Wirkungsgrad: 55 % Anwendungsgebiete: Blockheizkraftwerke (50-500 kW) Kraftwerke (1-100 MW)

Tabelle 6.5: Ausgewählte Typen von Brennstoffzellen. Tabelle: Detlef Nattland.

6.11.3 Wirkungsgrade galvanischer Zellen

Es werden mehrere Größen eingeführt, die Effizienz einer galvanischen Zelle beschreiben. Sie alle heißen "Wirkungsgrad", deshalb muss man bei jeder Angabe klar machen, um welche von den Größen es geht. Thermodynamischen Wirkungsgrade ausgewählter Brennstoffzellen sind in Tab. 6.6 aufgeführt. Effizienz der Brennstoffzelle als Konzept zur Energie-Erzeugung wird mit anderen Konzepten in Abb. 6.35 verglichen.

ΔH ist nur dann die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme, wenn das System außer Druck-Volumenarbeit keine andere Form der Arbeit leistet. Eine galvanische Zelle ist aber dadurch gekennzeichnet, dass sie elektrische Arbeit leistet, somit ist $T\Delta S$ und nicht ΔH die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme.

- Thermodynamischer oder idealer Wirkungsgrad (η_{th}) ergibt sich aus dem offenen Zellpotenzial E_{ocp} (im stromlosen Zustand gemessen) und den unter diesen Bedingungen gegebenen thermodynamischen Zustandsgrößen:

$$-zFE_{ocp} = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.65)$$

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (6.66)$$

Er ist je nach Vorzeichen von ΔS größer oder kleiner als 1. Im ersten Fall wird $T\Delta S$ als Wärme aus der Umgebung aufgenommen, im zweiten wird die Wärmemenge $T\Delta S$ an die Umgebung abgegeben.

- Elektrochemischer Wirkungsgrad (η_{ec}) stellt ein Maß für die Qualität der galvanischen Zelle dar. Bspw. kann die elektrochemische Kinetik von der Konstruktion und dem Design der Zelle abhängen.

$$\eta_{ec} = \frac{E_{Kl}}{E^\ominus} = \frac{-zFE_{Kl}}{\Delta G^\ominus} \quad (6.67)$$

E_{Kl} ist die sogenannte Klemmenspannung, also die Spannung die man bei strombelasteter Zelle misst.

- Praktischer Wirkungsgrad (η_{pr}) wird unter Lastbedingungen gemessen. Er berücksichtigt auch irreversible Prozesse.

$$\eta_{pr} = \frac{E_{Kl}}{E^\ominus - T\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)} = \frac{-zFE_{Kl}}{\Delta H^\ominus} \quad (6.68)$$

Tabelle 6.6: Thermodynamische Eigenschaften von Reaktionen in Brennstoffzellen; % $\equiv \eta_{th}$. Quelle: Kordes, Simander: Fuel Cells, Wiley-VCh (Weinheim 1996).

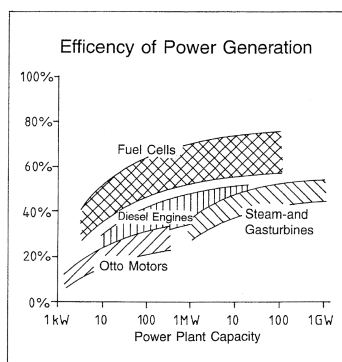


Abbildung 6.35: Gesamt-Wirkungsgrad (beinhaltet auch Einflüsse zusätzlicher Prozesse wie Selbst-Entladen, Transport von Brennstoffen sowie Verbrauch von Energie zum Kühlen, Aufheizen, Komprimieren usw.) von einigen gängigen Technologien zur Energie-Produktion. Quelle: Kordes, Simander: Fuel Cells, Wiley-VCh (Weinheim 1996).

Table 6.6: Thermodynamic Data for some Candidate Fuel-Cell Reactions Under Standard Conditions at 25 °C.

Fuel	Reaction	n	$-\Delta H^0$ [kJ/mol]	$-\Delta G^0$ [kJ/mol]	E^0 rev. [V]	%
Hydrogen	$H_2 + 0.5 O_2 \longrightarrow H_2O_{(l)}$	2	286.0	237.3	1.229	83.0
	$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2 HCl_{(aq)}$	2	335.5	262.5	1.359	78.3
	$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2 HBr$	2	242.0	205.7	1.066	85.0
Methane	$CH_4 + 2 O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(l)}$	8	890.8	818.4	1.060	91.9
Propane	$C_3H_8 + 5 O_2 \longrightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O_{(l)}$	20	2221.1	2109.9	1.093	95.0
Decane	$C_{10}H_{22} + 15.5 O_2 \longrightarrow 10 CO_2 + 11 H_2O_{(l)}$	66	6832.9	6590.5	1.102	96.5
Carbon monoxide	$CO + 1.5 O_2 \longrightarrow CO_2$	2	283.1	257.2	1.066	90.9
Carbon	$C + 0.5 O_2 \longrightarrow CO$	2	110.6	137.3	0.712	124.2
	$C + O_2 \longrightarrow CO_2$	4	393.7	394.6	1.020	100.2
Methanol	$CH_3OH + 1.5 O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(l)}$	6	726.6	702.5	1.214	96.7
Formaldehyde	$CH_2O_{(g)} + O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O_{(l)}$	4	561.3	522.0	1.350	93.0
Formic acid	$HCOOH + 0.5 O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O_{(l)}$	2	270.3	285.5	1.480	105.6
Ammonia	$NH_3 + 0.75 O_2 \longrightarrow 0.5 N_2 + 1.5 H_2O$	3	382.8	338.2	1.170	88.4
Hydrazine	$N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2 H_2O_{(l)}$	4	622.4	602.4	1.560	96.8

6.12 Anhang

6.12.1 Herleitung des Elektrodenpotenzials

Die Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_J v_J \tilde{\mu}_J = 0$$

nimmt hier diese konkrete Form ein:

$$\tilde{\mu}_M(M) - \tilde{\mu}_{M^{z+}}(S) - z \cdot \tilde{\mu}_{e^-}(M) = 0$$

Die elektrochemischen Potenziale $\tilde{\mu}$ werden in die beiden Beiträge zerlegt, zwar in das chemische Potenzial μ und den Beitrag durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld:

$$\mu_M(M) - \left(\mu_{M^{z+}}(S) + z \cdot F \cdot \phi(S) \right) - z \left(\mu_{e^-}(M) + (-1) \cdot F \cdot \phi(M) \right) = 0$$

Diese Gleichung kann man wie folgt umformen,

$$\Delta\phi(M, S) = \phi(M) - \phi(S) = \frac{1}{z \cdot F} \left(\mu_{M^{z+}}(S) + z \cdot \mu_{e^-}(M) - \mu_M(M) \right)$$

und für die chemischen Potenziale der beiden Formen des Metalls kann eingesetzt werden,

- $\mu_{M^{z+}}(S) = \mu_{M^{z+}}^\ominus(S) + RT \ln a_{M^{z+}}(S)$
- $\mu_M(M) = \mu_M^\ominus(M) + RT \ln a_M(M)$,
wobei hier $a_M = 1$ für reines Metall M

Das Ergebnis folgt als

$$\Delta\phi(M, S) = \frac{1}{z \cdot F} \left(\mu_{M^{z+}}^\ominus(S) + z \cdot \mu_{e^-}(M) - \mu_M^\ominus(M) \right) + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{a_{M^{z+}}(S)}{a_M(M)}$$

wobei

$$\Delta\phi^\ominus(M, S) = \frac{1}{z \cdot F} \left(\mu_{M^{z+}}^\ominus(S) + z \cdot \mu_{e^-}(M) - \mu_M^\ominus(M) \right)$$

als das entsprechende Standard-Elektroden-Potenzial bezeichnet wird.

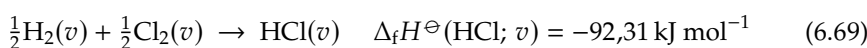
Der finale Ausdruck für das Halbzellen-Potenzial kann geschrieben werden als

$$\Delta\phi(M, S) = \Delta\phi^\ominus(M, S) + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{a_{M^{z+}}(S)}{a_M(M)}$$

6.12.2 Standard-Bildungsenthalpien und molare Standardenthalpien von Ionen in Lösung

Beispiel bei $T = 25^\circ\text{C} \equiv \mathfrak{T}$ und $p = p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Zwei Schritte: $\text{HCl}(v)$ Bildungsreaktion (6.69) und Lösen des HCl in H_2O in unendlich verdünnter Lösung (6.70):



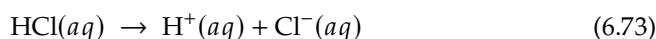
Die Addition beider Schritte



liefert die Standardbildungsenthalpie von HCl in unendlich verdünnter wässriger Lösung. $\Delta_{\text{sol}}H_m^\ominus$ kann als Lösungswärme gemessen werden:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\ominus(\text{HCl}; aq) &= \Delta_f H^\ominus(\text{HCl}; v) + \Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(\text{HCl}; aq) \\ &= -167,45 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (6.72)$$

HCl ist ein starker Elektrolyt, dissoziiert in Wasser also vollständig in Ionen, und so ist die Standardbildungsenthalpie:



$$\underbrace{\Delta_f H^\ominus(\text{HCl}; aq)}_{\text{bekannt}} = \Delta_f H^\ominus(\text{H}^+; aq) + \Delta_f H^\ominus(\text{Cl}^-; aq) \quad (6.74)$$

Wie kann $\Delta_f H^\ominus(\text{HCl}; aq)$ in die Anteile von H^+ und Cl^- aufgeteilt werden? Messungen sind doch nur für neutrale Spezies möglich, nicht für einzelne Ionensorten. Eine Zerlegung wäre aber zweckmäßig und wird daher willkürlich vorgenommen. Es gilt folgende Konvention:

$$\Delta_f G^\ominus(\text{H}^+; aq) = 0; \quad (\text{für alle Temperaturen}), \quad (6.75)$$

und deshalb auch

$$\left(\frac{\partial \Delta_f G^\ominus(\text{H}^+; aq)}{\partial T} \right)_p = -\Delta_f S^\ominus(\text{H}^+; aq) = 0 \quad (\text{für alle Temperaturen}), \quad (6.76)$$

und schließlich auch für alle Temperaturen:

$$\Delta_f H^\ominus(\text{H}^+; aq) = \Delta_f G^\ominus(\text{H}^+; aq) + T \Delta_f S^\ominus(\text{H}^+; aq) = 0. \quad (6.77)$$

Zusammenhang von molarer Standard-Enthalpie und Standardbildungsenthalpie

Normalerweise werden für Enthalpien, die bei Prozessen auftreten, nur Differenzen angegeben. Zur Festlegung von Absolutwerten muss ein Nullpunkt vereinbart werden. Dieses kann im Gegensatz zur Entropie, die über den 3. Hauptsatz der Thermodynamik festgelegt ist, willkürlich geschehen, nämlich nach Zweckmäßigkeitsgesichtspunkten, was je nach Disziplin (Physik, Chemie, Ingenieurwesen) zu durchaus unterschiedlichen Festlegungen führen kann. In der Chemie wird der Enthalpie-Nullpunkt bei $T = \mathfrak{T} = 25^\circ\text{C}$ festgelegt:

$$H_m^\ominus(\mathfrak{T}, p^\ominus) = 0 \quad (6.78)$$

für alle Elemente in der bei diesen Bedingungen von p und T stabilen Form. Bei anderen Temperaturen kann die molare Enthalpie wie folgt berechnet werden:

$$H_m^\ominus(T, p^\ominus) = H_m^\ominus(\mathfrak{T}, p^\ominus) + \int_{\mathfrak{T}}^T C_{p,m}^\ominus(T) dT \quad (6.79)$$

Für die Bildung von 1 mol der Verbindung B_S gemäß der Reaktion $\nu_A B_A + \dots + \nu_E B_E = B_S$ (die stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktanden sind negativ zu nehmen):

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus(B_S; T) &= \sum_{J=A}^S \nu_J H_m^\ominus(B_J; T, p^\ominus) \\ &= H_m^\ominus(B_S; T, p^\ominus) + \sum_{J=A}^E \nu_J H_m^\ominus(B_J; T, p^\ominus) \quad (6.80)\end{aligned}$$

Bei T und nur bei T gilt dann:

$$\Delta_f H^\ominus(B_S; T) = H_m^\ominus(B_S; T, p^\ominus) + \underbrace{\sum_{J=A}^E \nu_J H_m^\ominus(B_J; T, p^\ominus)}_{=0; \text{ nach Gl. 6.78}} \quad (6.81)$$

oder einfach:

$$\Delta_f H^\ominus(B_S; T) = H_m^\ominus(B_S; T, p^\ominus) \quad (6.82)$$

Gl. 6.82 kann auf Gl. 6.77 speziell bei T angewandt werden:

$$H_m^\ominus(H^+; aq; T) = \Delta_f H^\ominus(H^+; aq; T) = 0 \quad (6.83)$$

Man erhält ferner:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\ominus(Cl^-; aq; T) &= \Delta_f H^\ominus(HCl; aq; T) - \underbrace{\Delta_f H^\ominus(H^+; aq; T)}_{=0} \\ &= H_m^\ominus(HCl; aq; T) = -167,45 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (6.84)\end{aligned}$$

Wie bekommt man $\Delta_f H^\ominus(B_S; aq; T) = H_m^\ominus(B_S; aq; T)$ für andere Ionensorten, z. B. für Na^+ ?

1. Messen $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(NaCl; aq)$ bei $T = T$ (Lösungswärme),
2. Damit analog Gl. 6.72

$$\Delta_f H^\ominus(NaCl; aq; T) = \underbrace{\Delta_f H^\ominus(NaCl; s; T)}_{\text{bekannt (tabelliert)}} + \underbrace{\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(NaCl; aq; T)}_{\text{gemessen}} \quad (6.85)$$

3. Damit

$$\Delta_f H^\ominus(NaCl; aq; T) = \Delta_f H^\ominus(Na^+; s; T) + \underbrace{\Delta_f H^\ominus(Cl^-; aq; T)}_{\text{bereits bekannt, Gl. 6.84}} \quad (6.86)$$

4. Damit sind die molare Standardenthalpie und die Standardbildungsenthalpie von Na^+ -Ionen in wässriger Lösung bei T bekannt.

$$H_m^\ominus(Na^+; aq; T) = \Delta_f H^\ominus(Na^+; aq; T) \quad (6.87)$$

Das gleiche Verfahren mit $NaBr$ liefert $\Delta_f H^\ominus(Br^-; aq; T)$ usw. Resultat: $\Delta_f H^\ominus$ und damit H_m^\ominus können für alle Ionensorten in wässriger Lösung bestimmt werden mit den obigen Konventionen. Mit diesen Werten kann gerechnet werden wie mit den Werten für neutrale Stoffe.

Bibliography

Here are the references in citation order.

- [1] P. W. Anderson. „More Is Different“. In: *Science* 177.4047 (1972), S. 393–396. doi: [10.1126/science.177.4047.393](#) (siehe S. 13).
- [2] Gerd Wedler und Hans-Joachim Freund. *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 2018 (siehe S. 33, 83, 87).
- [3] Yuan-Pin Chang u. a. „CMIstark: Python Package for the Stark-Effect Calculation and Symmetry Classification of Linear, Symmetric and Asymmetric Top Wavefunctions in DC Electric Fields“. In: *Computer Physics Communications* 185.1 (2014), S. 339–349. doi: [10.1016/j.cpc.2013.09.001](#) (siehe S. 40).
- [4] Friedrich Lottspeich und Joachim W Engels (Hrsg). *Bioanalytik*. [] Springer Berlin Heidelberg, 2022, nil (siehe S. 57, 60).
- [5] Peter J Hore. *Nuclear Magnetic Resonance*. Oxford University Press, 1995 (siehe S. 58).
- [6] Andrew J. Illott u. a. „Real-Time 3d Imaging of Microstructure Growth in Battery Cells Using Indirect MRI“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113.39 (2016), S. 10779–10784. doi: [10.1073/pnas.1607903113](#) (siehe S. 62).
- [7] S. J. Nelson u. a. „Metabolic Imaging of Patients With Prostate Cancer Using Hyperpolarized [^{13}C]pyruvate“. In: *Science Translational Medicine* 5.198 (2013), 198ra108–198ra108. doi: [10.1126/scitranslmed.3006070](#) (siehe S. 63).
- [8] Karel Kouřil u. a. „Scalable Dissolution-Dynamic Nuclear Polarization With Rapid Transfer of a Polarized Solid“. In: *Nature Communications* 10.1 (2019), S. 1733. doi: [10.1038/s41467-019-09726-5](#) (siehe S. 63).
- [9] Bohdan von Szyszkowski. „Experimentelle Studien über Kapillare Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Fettsäuren“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 64U.1 (1908), S. 385–414. doi: [10.1515/zpch-1908-6425](#) (siehe S. 76).
- [10] Manfred Kahlweit. *Grenzflächenerscheinungen*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, 1981 (siehe S. 77).
- [11] Peter Atkins und Julio de Paula. *Physical Chemistry*. W. H. Freeman und Company, 2006 (siehe S. 82).
- [12] R. Becker und W. Döring. „Kinetische Behandlung Der Keimbildung in übersättigten Dämpfen“. In: *Annalen der Physik* 416.8 (1935), S. 719–752. doi: [10.1002/andp.19354160806](#) (siehe S. 87).
- [13] Arthur W Adamson und Alice P Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, 1997 (siehe S. 87).