

Sebastian Seiffert, Wolfgang Schärli

Physikalische Chemie Kاپieren

De Gruyter Studium

Weitere empfehlenswerte Titel



Einführung in die Physikalische Chemie.

Michael Springborg, 2020

ISBN 978-3-11-063691-8, e-ISBN 978-3-11-063693-2



Physikalische Chemie.

Für die Bachelorprüfung

Hubert Motschmann, Matthias Hofmann, 2014

ISBN 978-3-11-034877-4, e-ISBN 978-3-11-034878-1



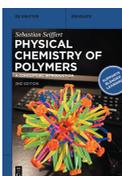
Physikalische Chemie Kapiere.

Quantenmechanik · Spektroskopie ·

Statistische Thermodynamik

Sebastian Seiffert, Wolfgang Schärtl, 2024

ISBN 978-3-11-073732-5, e-ISBN 978-3-11-073757-8



Physical Chemistry of Polymers.

A Conceptual Introduction

Sebastian Seiffert, 2. Auflage 2023

ISBN: 9783110713275, e-ISBN: 9783110713268

Sebastian Seiffert, Wolfgang Schärtl

Physikalische Chemie Kاپieren



Thermodynamik • Kinetik • Elektrochemie

2. überarbeitete und erweiterte Auflage

DE GRUYTER
OLDENBOURG

Autoren

Univ.-Prof.
Dr. Sebastian Seiffert
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Department Chemie
Duesbergweg 10–14
55128 Mainz
sebastian.seiffert@uni-mainz.de

Priv.-Doz.
Dr. Wolfgang Schärtl
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Department Chemie
Duesbergweg 10–14
55128 Mainz
schaertl@uni-mainz.de

ISBN 978-3-11-107248-7
e-ISBN (PDF) 978-3-11-107274-6
e-ISBN (EPUB) 978-3-11-107327-9

Library of Congress Control Number: 2023940595

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

© 2024 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston
Einbandabbildung: Sebastian Seiffert
Satz: Integra Software Services Pvt. Ltd.
Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

www.degruyter.com

Vorwort

Physikalische Chemie – warum soll ich mich damit befassen? Und warum braucht es hierzu ein weiteres Lehrbuch? Dieses Vorwort hat den Anspruch, beide Fragen zu beantworten.

Zur ersten Frage. Warum ist Physikalische Chemie wichtig? Worum geht es überhaupt in der Physikalischen Chemie? Wir beantworten die Frage aus der Kopfstandperspektive. Worum geht es *nicht* in der Physikalischen Chemie? Es geht in diesem Fach nicht so sehr darum, viele Einzelfakten auswendig zu lernen; zumindest sollte es das nicht. Das ist im 21. Jahrhundert ohnehin obsolet – findet sich doch unser gesamtes Wissen inzwischen im weltweiten Datennetz hinterlegt. Heute geht es beim Wissen stattdessen vielmehr darum, „zu wissen, wo es steht“, d. h. um die Kompetenz eine Information zu finden und bewerten zu können. Dafür ist das Auswendiglernen von Einzelfakten nicht wichtig, wohl aber ein solides Grundverständnis und ein guter Überblick. Genau darum geht es in der Physikalischen Chemie. Hier blicken wir hinter die Dinge und interessieren uns für das große Ganze. Die Physikalische Chemie fragt beispielweise nicht so sehr danach, wie wir in einer chemischen Reaktionssequenz einen bestimmten Zielstoff herstellen können, sondern eher danach, *warum* die Reaktionen dieser Sequenz überhaupt so ablaufen, wie sie es tun; und wie lange das dauert. Und sie fragt, warum der uns interessierende Zielstoff die Eigenschaften aufweist, die er hat. Warum er also beispielsweise bei Normalbedingungen eine Flüssigkeit und nicht etwa ein Gas ist. Und warum er farbig ist. All diese sehr fundamentalen Fragen wollen wir dabei stets präzise beantwortet haben, d. h. quantitativ. Beispielsweise wollen wir in der Physikalischen Chemie neben der allgemeinen Information „der Stoff erscheint blau“ konkret wissen: „Welche Lichtwellenlängen absorbiert er genau, und warum tut er das?“ Mit diesem Fokus ist die Physikalische Chemie zentral für das Verständnis der Chemie und verbrückt diese mit der Physik. Die Physikalische Chemie ist damit eine Schlüsseldisziplin zum Finden von Lösungsansätzen fundamentaler Probleme, beispielsweise der großen Gegenwartskrise des menschengemachten Klimawandels. Durch die Physikalische Chemie können wir die Wirkungsprinzipien solcher Probleme verstehen und adressieren. Ziel dieses Lehrbuchs ist es, Ihnen dafür drei große Teilgebiete der Physikalischen Chemie zu vermitteln: Thermodynamik, Kinetik und Elektrochemie.

Bei alledem steht die didaktische Vermittlung der Physikalischen Chemie vor einem Problem – oder sagen wir lieber einer Herausforderung: Sie soll sowohl anschaulich als auch formal und mathematisch korrekt und „sauber“ erfolgen. Beides erscheint oft „orthogonal“ zu sein. Je anschaulicher beispielsweise Quantenmechanik vermittelt wird, desto „unsauberer“ wird sie; sie ist eben *nicht* anschaulich und hat *keine* klassischen Analoga (wie etwa die Vorstellung des Spins als Eigenrotation eines Elementarteilchens). Und je bildhafter Thermodynamik durch Teilchenmodelle erklärt wird, desto mehr wird von deren prinzipiell größter Stärke abgewichen, nämlich dass sie eben solche Teilchenvorstellungen im Kern gar nicht braucht, sondern bereits ohne Vorstellung vom Aufbau der Materie gültig ist. Dies bringt uns zur zwei-

ten oben genannten Frage: Warum braucht es hierzu ein weiteres Lehrbuch auf dem schon gut bestückten Markt? Die Antwort lautet: Weil es der Anspruch dieses Buchs ist, beide der gerade genannten scheinbar antagonistischen Aspekte zu vereinen und die Physikalische Chemie sowohl anschaulich als auch „fachlich sauber“ zu präsentieren, als wohlausbalancierte Einheit aus beidem.

Und es gibt noch einen anderen Grund für ein neues Buch: Im 15. Jahrhundert leitete die Mechanisierung des Buchdrucks mit beweglichen Lettern durch Gutenberg in Mainz die zweite Medienrevolution der Menschheitsgeschichte ein. Die erste davor war der Übergang von der Wort- zur Schriftsprache, und danach folgte die dritte Medienrevolution mit dem Aufkommen elektronischer Massenmedien im 20. Jahrhundert. Heute befindet sich die Welt bereits in der vierten Medienrevolution: der Digitalisierung und Vernetzung. An Universitäten wurde jedoch bis vor Kurzem noch (fast) ausschließlich in einer Weise gelehrt, die aus Prä-Gutenberg-Zeiten stammt: als Frontalvorlesung. Die Pandemie des SARS-CoV2-Erregers im Jahr 2020 katapultierte die akademische Welt nun – zumindest zeitweise – ins 21. Jahrhundert und etablierte digitale Lehrformate. Dieses Lehrbuch bietet eben hierfür eine Basis für das Fach Physikalische Chemie. Es ist eine Basis für eine Blended-Learning-Lehrveranstaltung, d. h. ein Lehrformat, das aus einer Phase des Selbststudiums (Wissenserwerb), einer digitalen Feedbackeinheit (Wissensverankerung) und einer interaktiven Präsenzvertiefungseinheit (Wissensvertiefung und -transfer) besteht. Das Buch ist hierzu in 23 thematisch fokussierte und modular einsetzbare Lerneinheitenblöcke eingeteilt. Es kann damit für eine zwölfwöchige Lehrveranstaltung im Umfang von vier Semesterwochenstunden vollumfänglich eingesetzt werden, wie sie an vielen Standorten unter dem Namen Physikalische Chemie 1 angeboten wird. Gleichsam kann das Buch auch für zwei separate zwölfwöchige Lehrveranstaltungen im Umfang von je zwei Semesterwochenstunden eingesetzt werden, von denen sich eine der Thermodynamik und eine der Kinetik plus Elektrochemie widmet; auch das ist an vielen Standorten üblich. Natürlich erfordert eine derartige Fokussierung des Lernstoffs eine Auswahl, sprich: eine Entscheidung auch *gegen* bestimmte Inhalte. Die Autoren haben hierzu entschieden, das Thema Grenzflächen (d. h. Aspekte wie Grenzflächenspannung, Kapillarität, Adsorption usw.) auszuklammern; dies wird ohnehin oft in eigenen, spezialisierten Lehrveranstaltungen zur Kolloid- und Grenzflächenchemie im späteren Studienverlauf gelehrt.

Die Lerneinheitenblöcke dieses Buchs umfassen jeweils rund 15 Seiten und können in etwa 90 Minuten Selbststudium erarbeitet werden. Der Stoff ist hierin jeweils auf den Punkt gebracht. Gleichwohl werden weitergehende Verweise in einer Reihe von **i** Infoboxen, gekennzeichnet mit einem Symbol **i** am Textrand, sowie in über 150 Fußnoten präsentiert, wodurch eine Balance aus kompakter Darstellung und Ausblick auf Weitergehendes geboten wird. In einigen der Fußnoten sowie auch stellenweise entlang des Haupttexts fließen *persönliche Ansichten* der Autoren ein. Um diese klar von „harten wissenschaftlichen Fakten“ abzugrenzen, sind diese Stellen mit dem Symbol **§** eines Blitzes am Textrand markiert (ein Blitz, weil solch persönliche Sichtweisen

grundsätzlich strittig sein mögen). Findet sich hingegen das Symbol ! am Textrand, so deutet dies einen Hinweis der Sorte „Wichtig – bitte merken!“ an. Hiermit wird beispielsweise auf Fallen und Verwechslungsgefahren hingewiesen, etwa darauf, dass Wärme und Temperatur nicht dasselbe sind und dass die absolute Temperatur in Kelvin und nicht in Grad Kelvin angegeben wird. Außerdem sind hierdurch grau hinterlegte Boxen am Ende jeder Lehreinheit markiert, die die wichtigsten Kernpunkte nochmals kompakt zusammenfassen. Ein Stift-Symbol am Textrand fordert Sie zu kurzem selbstständigen Arbeiten auf, konkret in Form kurzer selbstständiger mathematischer Notationen. Wir wissen, dass die „Aktivierungsenergie“ zum selbstständigen Bearbeiten von Übungsaufgaben bei der Lektüre eines Lehrbuchs hoch ist. Deshalb wird dieses Mittel hier nur begrenzt eingesetzt und beschränkt sich auf ganz kurze Anregungen (beispielsweise dergestalt, mal selbstständig einen im Text auftretenden einfachen Funktionsausdruck abzuleiten, um selbst zu sehen, wie eben die Ableitung konkret aussieht).

Jeder Lehreinheitsblock schließt mit einem Satz konzeptueller Verständnisfragen im Multiple-Choice-Format, zu erkennen an dem Symbol ? am Textrand. Diese können von Dozierenden in eine e-Learning-Plattform eingebaut werden, sodass Studierende diese dort nach Lektüre der Lehreinheit bearbeiten können. Viele e-Learning-Plattformen erlauben es, zu den jeweiligen Antwortmöglichkeiten Feedbacktexte zu hinterlegen, die Studierenden dann sofort anzeigen, ob und warum ihre gewählte Antwortoption falsch oder richtig ist. Die Autoren dieses Buchs stellen Dozierenden solche Antworttexte für die hier enthaltenen Fragen gern auf Anfrage zur Verfügung. Aus der Antwortstatistik, die ebenfalls in vielen e-Learning-Plattformen leicht generierbar ist, können Dozierende dann sehen, welche Teilaspekte des Themas in der Studierendengruppe bereits gut verstanden sind und welche noch nicht, und entsprechend hierauf einen Schwerpunkt in der anschließenden Präsenzeinheit setzen. Überdies können in dieser Präsenzeinheit weitere Multiple-Choice-Fragen eingesetzt werden, die den Stoff weiter vertiefen. Auch hierzu stellt dieses Buch zu jeder Lehreinheit einen Satz solch konzeptueller Vertiefungsfragen bereit. Dabei bietet es sich dann an, die Peer-Instruction-Methode zu verwenden. Die Frage wird dabei in der Präsenzveranstaltung projiziert, und die Studierenden antworten mithilfe eines Audience-Response-Systems („Klicker-System“, beispielsweise Smartphone-basiert) zunächst individuell. Die Antwortstatistik, die von der Lehrperson dann ebenfalls projiziert wird, gibt den Studierenden direkt ein erstes anonymes Feedback darüber, wie sich die jeweils eigene gewählte Antwort in die Gesamtkohorte eingruppiert. Anschließend werden die Studierenden aufgefordert, sich mit ihren ringsum sitzenden Peers in Zweier- oder Dreiergruppen auszutauschen und diese von der Richtigkeit ihrer zuerst gewählten Antwort zu überzeugen. Eine zweite Wahrunde nach einigen Minuten wird dann so gut wie immer das richtige Ergebnis mit deutlicher Mehrheit hervorbringen, einfach weil diejenigen, die die richtige Antwort haben, auch die besseren Argumente haben und etwaige Verständnislücken bei ihren Peers besser verstehen und ausräumen können, als Dozierende dies könnten. Damit geraten die Studierenden in eine *aktive* Rolle bei der Wissensvertiefung, wer-

den angeregt und motiviert und in den Lernprozess auf mehrererlei Ebenen interaktiv einbezogen, wohingegen die dozierende Person eine Moderatorenrolle einnimmt. Die Methode erfüllt damit einen der Kernansprüche ihres Erfinders, Prof. Eric Mazur (Harvard): *good teaching is to help students learn.*

So attraktiv diese Lehrmethode nun zuerst erscheinen mag – sie steht und fällt mit der Qualität der gestellten Fragen und noch vielmehr mit der Qualität der vorgegebenen Antwortoptionen. Wenn sofort ersichtlich ist, welche Antwort die richtige ist, so ist die Methode allenfalls unterhaltsam, jedoch nicht sonderlich lehrreich. Befindet sich aber unter den Antwortoptionen eine, die den „häufigsten Holzweg“ abbildet, d. h. das häufigste und typischste anfängliche Missverständnis, das Studierende oft haben, so lässt sich eben dies gezielt angehen und ausräumen. Genau hier setzt das vorliegende Buch an. Es hat den Anspruch, für alle drei der oben genannten Lernphasen (Selbststudium, e-Learning-Feedback und Präsenzvertiefungseinheit) durchdachtes und aufbereitetes Material zu bieten. Dadurch soll vor allem eines erreicht werden: *Physikalische Chemie kapieren.*

Univ.-Prof. Dr. Sebastian Seiffert

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Schärtl

Mainz, Frühjahr 2021 und Frühjahr 2024

Danksagung

Dieses Buch basiert auf einem Skript zur Grundvorlesung Physikalische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, die dort regelmäßig von den Autoren gehalten wird und im Sommersemester 2019 von Herrn Dr. Willi Schmolke (damals Doktorand im Arbeitskreis Seiffert) protokolliert wurde. Teile davon gehen auf ein Skript von Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt und Prof. Dr. Angelika Kühnle zurück; weitere Einflüsse lieferte eine Grundvorlesung von Prof. Dr. Beate Paulus an der FU Berlin, die S. Seiffert dort zu seiner Zeit als Nachwuchsgruppenleiter im Jahr 2013 las. Einige der Ausschmückungen im Buch, beispielsweise in Form einiger Fußnoten, wurden vom Skript *Moleküle und Materialien im Thermodynamischen Gleichgewicht* unseres Kollegen Prof. Dr. Diethelm Johannsmann inspiriert, der dies für seine Grundvorlesung Physikalische Chemie an der TU Clausthal verwendet. Überdies hat er zur Rohfassung dieses Buchs wertvolles Feedback gegeben und einen reichhaltigen Pool an Multiple-Choice-Fragen mit den Autoren geteilt, die in Clausthal durch Herrn MSc. Christopher Hirth und Herrn MSc. Fabian Uhrner erstellt wurden und letztlich in Mainz für einige der hier enthaltenen Fragen Inspiration lieferten. Wir danken diesem Kollegen (der selbst ehemaliger Mainzer ist und seinerseits dem ehemaligen Clausthaler S. Seiffert zuzeiten von dessen Promotion in Clausthal ein stets inspirierender Diskussionspartner war) in großer Verbundenheit.

Einleitung

EINHEIT 1: EINLEITUNG

In dieser Lehrinheit befassen wir uns mit der Frage, was Physikalische Chemie ist. Wir lernen, dass sie als Brücke zwischen Physik und Chemie grundlegende Fragestellungen in den Fokus nimmt, die die stoffliche Welt betreffen. Ihr Anliegen ist es, konzeptuelle Modelle zu entwickeln, die quantitative Zusammenhänge aufzeigen. Damit liefert die Physikalische Chemie eine Basis für vielerlei Weiteres, etwa für die chemische Prozesstechnologie zur effizienten Auslegung von chemischen Reaktoren, aber auch für die Biologie, beispielsweise bei der Frage nach der Basis des Lebens. Auch für große Menschheitskrisen, wie den anthropogenen Klimawandel, hält die Physikalische Chemie sowohl Erklärungskonzepte als auch Lösungsansätze bereit.

Die *Physikalische Chemie* (kurz PC) kann als Grenzgebiet zwischen den beiden Naturwissenschaften Physik und Chemie aufgefasst werden. Je nachdem, von welcher der beiden Disziplinen wir uns ihr annähern, könnten wir von *Chemie mit physikalischen Methoden* oder von *Physik, die chemische Sachverhalte behandelt*, sprechen. Im Gegensatz zur reinen Physik, die ihren Fokus auf Naturphänomene grundsätzlich richtet (die oft nicht sehr greifbar sind, beispielsweise wenn es um Kräfte, Felder oder Wellen geht), beschäftigt sich die Physikalische Chemie auch und besonders mit den Stoffen dahinter (die wir uns konkret greifbar vorstellen können).¹ Die Physikalische Chemie hat das Ziel, die **Grundprinzipien** der stofflichen Welt zu beschreiben, d. h. den *Zustand von Materie und dessen Änderungen*. Sie fragt beispielsweise, warum ein bestimmter Stoff bei Normalbedingungen eine Flüssigkeit und nicht etwa ein Gas ist und warum er farbige ist. All dies wollen wir präzise beantwortet haben, d. h. quantitativ. Beispielsweise wollen wir in der Physikalischen Chemie neben der allgemeinen Information „der Stoff ist bei Normalbedingungen eine Flüssigkeit“ konkret wissen, bei welchen Drücken und Temperaturen er konkret welchen Aggregatzustand hat. Und wir wollen neben der allgemeinen Information „der Stoff ist blau“ konkret wissen, welche Lichtwellenlängen er absorbiert und warum er dies tut. Mit diesem Fokus ist die Physikalische Chemie zentral für das Verständnis der Chemie und verbrückt diese mit der Physik. Hierbei grenzt sie sich von der Anorganischen und der Organischen Chemie insofern ab, als dass diese beiden Disziplinen vor allem beschreiben, auf welche Weise(n) Stoffe reagieren bzw. durch Reaktionen hergestellt werden können.² Die Physikalische Chemie dagegen fragt in diesem Kontext eher grundsätzlich danach, *warum* die Stoffe reagieren und inwiefern externe Parameter dies beeinflus-

1 Während sich beispielsweise die Physik ganz grundsätzlich mit dem Phänomen der elektrischen Leitfähigkeit beschäftigt, legt die Physikalische Chemie auch einen Fokus auf den konkreten Stoff dahinter, z. B. Kupfer.

2 Die Anorganische Chemie betrachtet dabei das Periodensystem der Elemente in seiner ganzen Vielfalt, die Organische Chemie hingegen vor allem ein spezielles Element, den Kohlenstoff, das aber selbst vielseitig genug ist, um eine eigene Fachdisziplin auszufüllen.

sen. Dabei sucht sie danach, konzeptuelle sowie quantitative Zusammenhänge zwischen *makroskopisch* messbaren Größen, wie beispielsweise dem Druck, der Temperatur, der Reaktionsgeschwindigkeit oder der elektrischen bzw. thermischen Leitfähigkeit, mit *mikroskopischen* Vorgängen, wie etwa der Teilchenbewegung, herzustellen.

Der letztgenannte Anspruch führt uns zum Kernziel der Physikalischen Chemie: Die Ableitung von **Modellen** für die Zusammenhänge in der stofflichen Welt. Dies tun wir gemäß des folgenden allgemeinen wissenschaftlichen Arbeitsprinzips: Am Anfang steht das wissenschaftliche *Experiment*, in dem eine *Beobachtung* gemacht wird. Wir können dies als Frage an die Natur auffassen. Die Natur antwortet hierauf quantitativ und wir erhalten dadurch eine Einsicht des Typs: *Wenn Du dies tust, dann passiert jenes, und zwar in jenem Ausmaß*. Ein alternativer Zugang kann auch das Ordnen von (zunächst) unstrukturierten Beobachtungen sein, die nicht notwendigerweise Ergebnisse von gezielten Experimenten sind. Aus beidem kann letztlich eine *Hypothese* abgeleitet werden, die die Beobachtung erklärt. Auf Grundlage davon werden weitere mögliche Beobachtungen vorausgesagt und in darauffolgenden Kontrollexperimenten (oder durch weiteres genaues passives Hinschauen ohne aktives Provozieren im Experiment) überprüft. In den meisten Fällen muss die ursprüngliche Hypothese daraufhin angepasst werden, um die Folgeergebnisse ebenfalls zu beschreiben. Daraus ergeben sich wiederum neue Voraussagen über weitere mögliche Beobachtungen, sodass im Lauf der Zeit durch immer weitere Experimente und entsprechende Verfeinerung der Hypothese ein immer besseres Abbild der realen Verhältnisse entsteht. Dieses *Abbild der Wirklichkeit* ist das *Modell*. Es stellt eine Vereinfachung der natürlichen Verhältnisse dar, in der alle wesentlichen Eigenschaften erhalten bleiben. Die Wissenschaft sucht daher nicht nach der absoluten Wahrheit, sondern nach dem besten *Abbild* derselben. Dabei sind Vereinfachungen essenziell. Die größte Eleganz ist schließlich, wenn wir ein Modell auch mathematisch, d. h. quantitativ formulieren können; wir sprechen dann von einer *Theorie*. Auf Basis dieses Prinzips erlangen wir *Verständnis*. Wenn wir in der Wissenschaft sagen, dass wir ein bestimmtes beobachtetes Naturphänomen verstanden haben, so meinen wir damit, dass wir es in bestehende Modelle einordnen und letztlich aus Fundamentalmodellen bzw. Fundamentaltheorien herleiten können – sodass wir am Ende sagen können: „da hätten wir auch vorher drauf kommen können“.

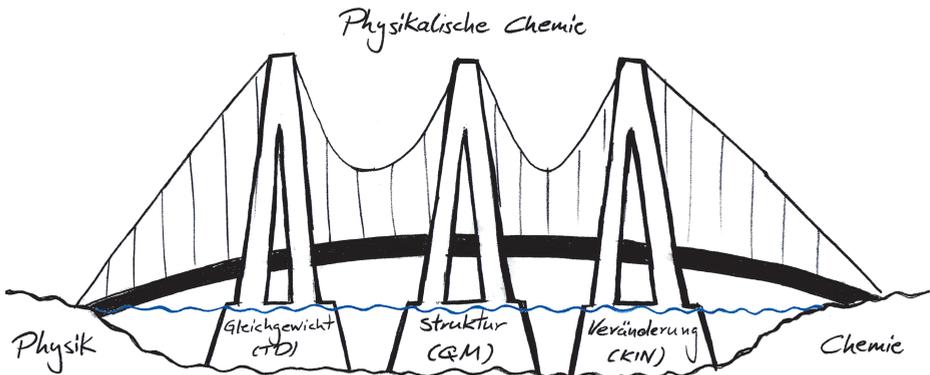
Ein Beispiel ist das ideale Gasgesetz, $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, das gleich mehrere Zustandsgrößen für Gase auf simple Art verknüpft. Dem damit zusammenhängenden Modellbild des idealen Gases liegen starke Vereinfachungen zugrunde, und doch ist es in der Lage, das Verhalten von vielen Gasen durch die oben genannte Gleichung oft ausreichend genau quantitativ zu beschreiben. Ein anderes Beispiel ist das Daltonsche Atommodell, das den Aufbau von Materie auf der Grundlage von An- und Umordnung kleinster, nicht teilbarer Bausteine beschreibt. Diese stark vereinfachenden Modelle haben gleichwohl ihre Limitierungen, und im Lauf der Zeit tauchen Befunde auf, die durch sie nicht mehr beschrieben werden können, beispielsweise die Existenz flüssiger Phasen und die Wechselwirkung von Materie mit Strahlung. Damit sind die bisherigen Modelle falsifiziert. Sie müssen dann angepasst werden. Ein Beispiel für eine

Anpassung sind die realen Gasgesetze; diese haben die gleiche Grundform wie das ideale Gasgesetz, sind aber um Korrekturterme erweitert, um den neuen Beobachtungen Rechnung zu tragen. Manchmal ist das bisherige Modell mit den experimentellen Beobachtungen aber auch nach Anpassungen nicht mehr in Einklang zu bringen. Hier muss dann ein komplett neues Modell entwickelt werden, wie es im Fall des Atommodells nötig war. Das Bohrsche Atommodell beispielsweise unterscheidet sich in seinen Annahmen grundlegend vom Daltonschen, indem es die vorher postulierte unteilbare Einheit des Atoms aufgibt, zugunsten einer detaillierteren Unterteilung in einen positiv geladenen Atomkern, der von negativ geladenen Elektronen umkreist wird. Auch dieses Modell ist inzwischen von einem weiteren, dem quantenmechanischen Atommodell abgelöst worden. Wir sehen, dass der wissenschaftliche Fortschritt daher auf einem ständigen Prozess des Beobachtens, Spekulierens, Modellierens, Überprüfens, Irrrens und Verbesserns basiert. Der Wissenschaftsphilosoph Gerhard Vollmer prägte hierfür den Ausdruck „wir irren uns empor“.

Die Physikalische Chemie lässt sich in drei große Teilgebiete unterteilen:³ die **Thermodynamik**, die **Kinetik** und die **Quantenmechanik**.⁴ In der *Thermodynamik* werden die makroskopischen Eigenschaften der Stoffe beleuchtet. Sie ist vor allem ein Teilgebiet der Beschreibung von *Gleichgewichtszuständen* und beantwortet Fragestellungen wie: *Warum ist dieser Stoff bei Raumtemperatur und Normaldruck ein Gas und jener eine Flüssigkeit?* Dem gegenübergestellt ist die *Quantenmechanik*, die sich mit den mikroskopischen Eigenschaften von Materie beschäftigt und ein Teilgebiet der *Struktur* ist. Sie beantwortet Fragestellungen wie: *Warum erscheint dieser Stoff blau und jener grün?* Beide werden verbunden durch die Subdisziplin der *statistischen Thermodynamik*, die makroskopisch messbare Stoffeigenschaften mit den mikroskopischen Energiezuständen der beteiligten Teilchen mithilfe statistischer Methoden verbrückt. Das dritte Teilgebiet, die *Kinetik*, behandelt die Mechanismen und Geschwindigkeit chemischer Prozesse und ist daher ein Teilgebiet zur Beschreibung von *Veränderungen*. Sie beantwortet Fragestellungen wie: *Warum rostet Eisen langsam, während Knallgas schnell explodiert?* Diese drei Disziplinen bilden die Grundpfeiler, auf denen die Physikalische Chemie fußt und mit denen sie die Physik und Chemie verbindet.

³ Als ein weiteres Teilgebiet wird bisweilen die Elektrochemie genannt; diese spielte vor allem für die *Entwicklung* der Physikalischen Chemie eine herausragende Rolle. Wir betrachten jedoch Systeme, an denen geladene Spezies beteiligt sind und Reaktionen, bei denen Elektronen fließen, nicht als eigenen Grundpfeiler der Physikalischen Chemie, sondern nur als besonders spannende Vertreter von thermodynamischen Systemen und chemischen Reaktionen und widmen diesen auch ein eigenes Kapitel (Kapitel 4).

⁴ Wir könnten anstelle von Quantenmechanik auch Spektroskopie an Atomen und Molekülen sagen. Quantenmechanik in ihrer vollen Allgemeinheit ist eher ein Teil der Physik. In der Chemie interessiert uns vor allem der Teil der Quantenmechanik, der mit dem Aufbau von Atomen und Molekülen sowie mit deren Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung zu tun hat.



Die Physikalische Chemie verbrückt die Physik und die Chemie durch die Tragpfeiler Thermodynamik, Kinetik und Quantenmechanik.

Durch diese Brückenfunktion wird die Physikalische Chemie zu einer Basisdisziplin für vielerlei Weiteres. Sie liefert beispielsweise für die chemische Prozesstechnik essenzielle Grundlagen. Wenn wir etwa durch Physikalische Chemie verstehen, warum Einphasenreaktionen stets in ein chemisches Gleichgewicht laufen und wie genau dies durch Parameter wie Druck und Temperatur beeinflusst ist, so können wir Bedingungen finden, die uns einen bestimmten, uns interessierenden Stoff im Gleichgewicht in hohem Anteil liefern, und damit unsere chemischen Reaktoren entsprechend auslegen. Und wenn wir beispielsweise durch Physikalische Chemie verstehen, wie genau sich das Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gas bei Stoffmischungen einstellt, so können wir daraus schließen, wie wir beispielsweise eine Destillationskolonne auslegen müssen, um einen uns interessierenden, in einem Gemisch (beispielsweise einem Produktgemisch einer Reaktion) vorliegenden Stoff in einer gewünschten Reinheit zu isolieren.

Auch in ganz anderen Wissenschaftsgebieten legt die Physikalische Chemie Grundlagen. So liefert sie etwa für die Biologie eine Basis für die Grundfrage danach, wie Leben überhaupt existieren kann. Leben beruht auf hochkomplexen molekularen und supramolekularen Strukturen und Funktionseinheiten. Dies scheint auf den ersten Blick einem Fundamentalprinzip der Thermodynamik zu widersprechen, nämlich der Tendenz des Universums, stets einem Zustand höherer Unordnung (genauer: zufälliger Gleichverteilung von Materie und Energie) entgegenzustreben. Der Schlüssel zur Auflösung dieses Scheinwiderspruchs ist, dass Leben auf Kompartimentierung in Zellen beruht, in denen komplexe Strukturen sozusagen vor eben jener Grundtendenz der Natur geschützt und dadurch aufrechterhalten werden können. Dies wiederum wird aufrechterhalten durch Fütterung mit Energie aus Stoffwechselprozessen. Und dies wiederum beruht auf Nahrungsketten, an deren Anfang hochenergetische Verbindungen (Kohlenhydrate) stehen, die in grünen Pflanzen durch Absorption der Energie des Sonnenlichts unter Umwandlung der chemisch sehr stabilen, d. h. energiearmen Verbindungen

dung Kohlendioxid gebildet werden und in denen dann eben jene Sonnenenergie chemisch gespeichert ist. Für all dies bildet die Physikalische Chemie eine Basis.

Wir könnten hier noch viele weitere Beispiele für Gebiete diskutieren, in denen physikochemische Prinzipien essenziell sind. Wir beschränken uns auf lediglich ein weiteres: den menschengemachten Klimawandel. Diese große, globale Bedrohung basiert auf der Bilanz der eingehenden Sonnenstrahlung und der ausgehenden Wärmestrahlung der Erde. Dabei spielen Gasmoleküle in der Atmosphäre, die Infrarotstrahlung absorbieren, eine Schlüsselrolle. Und eben jene werden seit rund 200 Jahren durch die fossile menschliche Energiewirtschaft in zunehmendem Ausmaß in die Atmosphäre gebracht. Um diese Krise nachhaltig zu lösen, muss die Menschheit einen Übergang von ihrer bisherigen fossilen Energiewirtschaft zu einer nachhaltigen Form finden. Und eben dafür sind wiederum Grundlagen aus den Bereichen Thermodynamik, Elektrochemie und weiteren Teilgebieten der Physikalischen Chemie essenziell. In diesem Buch lernen Sie die Grundlagen dessen und können damit später, als Fachleute in führenden Positionen der Gesellschaft, Beiträge zu Lösungsansätzen dieser uns alle betreffenden Notlage beisteuern.

Mit alldem ist die Physikalische Chemie also nicht nur hochinteressant, sondern auch hochrelevant.

DAS WICHTIGSTE IN KÜRZE

- Die Physikalische Chemie ist ein **Teilgebiet der Chemie**; sie schafft eine Brücke zwischen Physik und Chemie
- Sie behandelt chemische Phänomene konzeptuell und quantitativ über zwei Ansätze:
 - **Makroskopisch**, phänomenologisch
 - **Mikroskopisch**, teilchenbasiert
- Die Physikalische Chemie unterteilt sich in drei Teilbereiche:
 - **Thermodynamik** (Gleichgewicht)
 - **Quantenmechanik** (Struktur)
 - **Kinetik** (Veränderung)
- Sie liefert elementares Grundverständnis nicht nur für die Chemie, sondern auch für weitere Bereiche wie die Lebenswissenschaften, die Ingenieurwissenschaften und die chemische Prozesstechnik.

Inhalt

Vorwort — V

Danksagung — IX

Einleitung — XI

Lehreinheiten — XXI

1 Mathematische Werkzeuge — 1

- 1.1 Differenzialrechnung — 2
 - 1.1.1 Funktionen — 2
 - 1.1.2 Ableitungen — 3
 - 1.1.3 Partielle Ableitungen — 6
 - 1.1.4 Totales Differenzial — 7
 - 1.1.5 Taylor-Reihen — 8
- 1.2 Integralrechnung — 11
 - 1.2.1 Fundamentalsatz der Differenzial- und Integralrechnung — 11
 - 1.2.2 Wichtige Integrationsmethoden — 13
- 1.3 Transformationen — 14
 - 1.3.1 Fourier-Transformation — 14
 - 1.3.2 Legendre-Transformation — 17

2 Chemische Thermodynamik — 23

- 2.1 Grundbegriffe — 25
 - 2.1.1 System und Umgebung — 25
 - 2.1.2 Phase — 27
 - 2.1.3 Gleichgewicht — 28
 - 2.1.4 Zustandsgrößen — 30
 - 2.1.5 Zustandsgleichungen — 33
 - 2.1.6 Prozessgrößen — 33
 - 2.1.7 Zustandsfunktionen — 34
- 2.2 Das ideale Gas — 37
 - 2.2.1 Gesetz von Boyle-Mariotte — 37
 - 2.2.2 Gesetz von Gay-Lussac — 38
 - 2.2.3 Prinzip von Avogadro — 39
 - 2.2.4 Ideales Gasgesetz — 40
 - 2.2.5 Gasmischungen und Partialdruck — 43
- 2.3 Kinetische Gastheorie — 45
- 2.4 Reales Gas — 54
 - 2.4.1 Übergang vom idealen zum realen Gas — 54

2.4.2	Zustandsgleichung realer Gase —	60
2.4.3	Van-der-Waals-Isothermen —	64
2.5	Energie —	71
2.5.1	Erster Hauptsatz der Thermodynamik —	72
2.5.2	Enthalpie —	79
2.5.3	Wärmekapazität —	84
2.5.4	U und H als thermodynamische Werkzeuge —	87
2.5.5	Joule-Thomson-Effekt —	92
2.5.6	Adiabatische Volumenarbeit idealer Gase —	94
2.5.7	Thermochemie —	99
2.5.8	Satz von Hess —	104
2.6	Entropie —	112
2.6.1	Spontane und nichtspontane Prozesse —	113
2.6.2	Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik —	114
2.6.3	Dritter Hauptsatz der Thermodynamik —	119
2.6.4	Entropie und Wärmekapazität —	121
2.6.5	Entropie und Wahrscheinlichkeit —	121
2.6.6	Wärmekraftmaschinen —	129
2.7	Freie Energie und Freie Enthalpie —	142
2.7.1	Einführung —	142
2.7.2	Eigenschaften der Freien Enthalpie —	147
2.8	Chemisches Potenzial —	158
2.8.1	Einführung —	158
2.8.2	Abhängigkeit vom Konzentrationsmaß —	163
2.8.3	Phasengleichgewicht —	165
2.8.4	Mischungen —	180
2.9	Freie Mischungsenthalpie —	197
2.9.1	Kontinuumsansatz —	197
2.9.2	Statistischer Molekularfeldansatz —	200
2.10	Chemisches Gleichgewicht —	211
2.10.1	Gleichgewichtsbedingung —	211
2.10.2	Gleichgewichtskonstante —	215
2.10.3	Druck- und Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts —	217
3	Kinetik —	227
3.1	Transportprozesse —	227
3.1.1	Diffusion —	230
3.2	Reaktionsgeschwindigkeit —	249
3.3	Geschwindigkeitsgesetze —	251
3.4	Halbwertszeit —	256
3.5	Aktivierungsenergie —	261

- 3.6 Katalyse — **266**
- 3.7 Chemisches Gleichgewicht — **268**
- 3.8 Reaktionsmechanismen — **276**
- 3.8.1 Elementarreaktionen — **276**
- 3.8.2 Folgereaktionen — **277**
- 3.8.3 Parallelreaktionen — **280**
- 3.8.4 Stoßaktivierung: Lindemann-Hinshelwood-Mechanismus — **282**
- 3.8.5 Enzymkatalyse: Michaelis-Menten-Kinetik — **284**

4 Elektrochemie — 291

- 4.1 Elektrische Leitfähigkeit — **296**
- 4.1.1 Die elektrochemische Zelle — **296**
- 4.1.2 Ionenbeweglichkeit — **297**
- 4.1.3 Ionenradien in wässriger Lösung — **303**
- 4.1.4 Leitfähigkeit schwacher Elektrolyte — **308**
- 4.1.5 Interionische Wechselwirkungen — **310**
- 4.2 Elektrodenpotenzial und elektrochemische Zellen — **319**
- 4.2.1 Elektrodenarten — **324**
- 4.2.2 Die Galvanische Kette — **329**
- 4.2.3 Korrosion — **335**
- 4.2.4 Elektrolyse — **337**

5 Schlussbemerkung — 341

6 Vor- und Nachtestfragen — 343

Stichwortverzeichnis — 351

Lehreinheiten

1. Einleitung — **XI**
2. Mathematische Werkzeuge — **1**
3. Grundbegriffe der Thermodynamik — **23**
4. Ideales Gas — **37**
5. Reales Gas — **54**
6. Energie — **71**
7. U und H als Thermodynamische Werkzeuge — **84**
8. Thermochemie — **99**
9. Entropie — **112**
10. Wärmekraftmaschinen — **129**
11. Freie Energie — **142**
12. Chemisches Potenzial — **158**
13. Mehrstoffsysteme — **180**
14. Mischungsthermodynamik — **197**
15. Chemisches Gleichgewicht — **211**
16. Transportphänomene — **227**
17. Reaktionskinetik — **249**
18. Arrhenius-Gleichung — **261**
19. Reaktionsmechanismen — **276**
20. Leitfähigkeit — **296**
21. Starke und Schwache Elektrolyte — **308**
22. Nernst-Gleichung — **319**
23. Praktische Elektrochemie — **329**

1 Mathematische Werkzeuge

EINHEIT 2: MATHEMATISCHE WERKZEUGE

Kernanliegen der Physikalischen Chemie ist es, quantitative Modelle für die stoffliche Welt zu entwickeln. Dafür ist Mathematik, vor allem mit deren Teilgebiet Analysis, ein wichtiges Werkzeug, das wir uns in dieser Lehreinheit vergegenwärtigen. Wir wiederholen dazu die für die Physikalische Chemie wichtigen mathematischen Methoden und Konzepte aus den Gebieten Differenzial- und Integralrechnung; außerdem werfen wir einen kurzen Blick auf zwei für die Physikalische Chemie wichtige Typen von Transformationen.

Wir haben in der vorstehenden Einleitung gesehen, dass die Physikalische Chemie nach einer Beschreibung sowie einer konzeptuellen Erklärung von Eigenschaften und Phänomenen in der stofflichen Welt sucht. Dies wollen wir im Idealfall stets in Form *quantitativer Formelzusammenhänge* ausdrücken. Nur so wird es uns möglich, durch die Physikalische Chemie die stoffliche Welt *exakt* zu verstehen sowie überdies auch ganz praktisch mit ihr zu arbeiten, beispielsweise beim Berechnen von chemischen Reaktionsansätzen oder der Auslegung ganzer Prozessanlagen. Für all dies nimmt die Mathematik in der Physikalischen Chemie eine wichtige Rolle ein. Wir müssen uns also mit ihr auseinandersetzen.⁵ Aus diesem Grund sei diesem Buch, bevor es sich mit den eigentlichen physikochemischen Sachverhalten beschäftigt, ein rein mathematisches Kapitel vorangestellt. Es wiederholt und festigt die grundlegenden mathematischen Begriffe und Operationen, aus denen wir später unsere Konzepte formen und beobachtete Sachverhalte quantitativ beschreiben werden. Der Aufwand lohnt sich, denn später werden wir sehen, dass wir Formelausdrücke, die uns physikochemische Zusammenhänge wiedergeben, oft erst einmal *rein* mathematisch behandeln (beispielsweise umformen) können und dadurch neue Formelausdrücke gewinnen, die uns dann auch wieder neue konzeptuelle Einsichten über die stoffliche Welt bringen, auf die wir von selbst nicht einfach so gekommen wären. Auch abseits des Teilgebiets der Physikalischen Chemie, d. h. in anderen Bereichen der Chemie, wird Mathematik für Sie als spätere Leitungskräfte wichtig sein, denn Sie werden im Forschungs- und Entwicklungsbetrieb Reaktionsansätze, Energiebilanzen, Kosten-Nutzen-Verhältnisse und vielerlei mehr konkret berechnen und für die Ergebnisse geradestehen müssen.

⁵ Dies mag mühselig erscheinen, aber es eröffnet uns Möglichkeiten, die den Aufwand rechtfertigen. Erinnern Sie sich einmal daran, wie Sie in der Schule englische Vokabeln lernen mussten. Auch dies war mühselig, aber heute sehen Sie, was Sie davon haben: Sie können fast die gesamte Welt bereisen und dort mit anderen Menschen kommunizieren. Ähnlich ist es mit der Mathematik in der Physikalischen Chemie. Sie zu erlernen ist mühsam, aber wir können mit ihr als Werkzeug in der Welt der Physikalischen Chemie sehr elegant kommunizieren. Angelehnt an Noam Chomsky können wir die Mathematik also als eine Sprache auffassen, die vor allem in der Physikalischen Chemie viel gesprochen wird.



Beispiel: Konzeptueller und mathematischer Ansatz zur Beschreibung des harmonischen Oszillators

Wir können uns den konzeptuellen Erkenntnisgewinn, den uns eine rein mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Phänomene bietet, an einem einfachen Beispiel klarmachen, das Sie wahrscheinlich aus der Physikgrundvorlesung kennen: dem harmonischen Oszillator. Dieser besteht aus einer Masse, die an eine Feder gekoppelt ist. Wird die Masse aus ihrer Ruhelage ausgelenkt, so setzt eine Schwingungsbewegung ein. Unser Ziel sei es nun, diese Schwingungsbewegung zu beschreiben. Die Lösung kann auf zwei Wegen erfolgen. Der erste Weg ist ein konzeptueller. In diesem Ansatz beobachten wir einfach die Schwingung und sehen, dass die Geschwindigkeit der Schwingung an den Schwingungsumkehrpunkten null ist, wohingegen sie beim Schwingungsnulldurchgang maximal ist. Die Lösung unseres Problems muss also eine Funktion sein, die diese Eigenschaften hat: eine periodische Oszillation mit Steigung null an den Umkehrpunkten und maximaler Steigung beim Nulldurchgang. Diese Funktion ist die Sinusfunktion. Wir können uns das auch bildlich klarmachen. Wenn wir an die schwingende Masse einen Stift koppeln und dahinter eine Papierbahn durchziehen, so wird uns der schwingende Stift eine sinusartige Kurve hinmalen. Der zweite Lösungsweg kommt zum selben Ergebnis, allerdings auf rein mathematisch-formellem Weg. In diesem Ansatz stellen wir eine Bewegungsgleichung für die schwingende Masse auf. Dies ist für ein Feder-Masse-System das Hookesche Gesetz, in dem die rücktreibende Kraft proportional zur Auslenkung ist: $F_R = m \cdot d^2x/dt^2 = -\kappa \cdot x$. Dies ist mathematisch betrachtet eine Differenzialgleichung, deren Lösung lautet $x(t) = \sin(\sqrt{\kappa/m} \cdot t)$. Wir erhalten also die gleiche Lösung wie auf dem konzeptuellen Weg, jedoch hier nun sogar mit Bestimmung der genauen Art der Sinusfunktion (d. h. mitsamt Bestimmung des exakten Arguments des Sinus). Gemeinhin wählen viele in der Chemie oft eher den konzeptuellen Ansatz, viele in der Physik aber eher den mathematischen. Das mag daran liegen, dass wir uns in der Chemie die Dinge gern verbildlichen, beispielsweise wenn wir uns Moleküle in Kugel- oder Kalottenmodellen bildlich vorstellen. Die Physik befasst sich dagegen mit weniger greifbaren Phänomenen wie Kräften, Wellen und Feldern, die nicht bildlich dargestellt, sondern ausschließlich mathematisch beschrieben werden können. In der Physikalischen Chemie sind beide Ansätze fruchtbar, und Sie sollten beide stets zumindest nachvollziehen können. Das wird Ihnen auch später in Ihrem Beruf als Leitungskräfte von interdisziplinär zusammengesetzten Teams nützlich sein, weil Sie so die Sprache sowohl der Physik als auch der Chemie verstehen und nachvollziehen können.

1.1 Differenzialrechnung

1.1.1 Funktionen

In der Physikalischen Chemie suchen wir nach systematischen Formelzusammenhängen zwischen physikalischen Größen. Diese Zusammenhänge sind mathematisch betrachtet **Funktionen**. Eine Funktion stellt einen *eindeutigen Zusammenhang* zwischen einer oder mehreren variablen Größen, dem **Argument**, und einer daraus resultierenden Größe, dem **Abbild**, her. Der einfachste Fall einer solchen Beziehung ist eine Funktion mit einer Variablen, wie sie in Abb. 1.1 dargestellt ist. Dies könnte beispielsweise der Verlauf eines Temperaturprofils sein, möglicherweise als Funktion des Orts in einem großen chemischen Reaktor oder als Funktion der Zeit an einem fixen Ort darin.

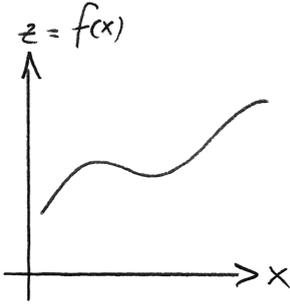


Abb. 1.1: Graph einer Funktion mit einer Variablen: $z = f(x)$.

Im Grunde zeigt uns das gerade genannte Beispiel schon, dass in der Physikalischen Chemie viel häufiger Funktionen mit mehreren Variablen zu finden sind (im Beispiel eben Ort und Zeit). Beispielhaft ist eine Funktion mit zwei Variablen in Abb. 1.2 gezeigt.

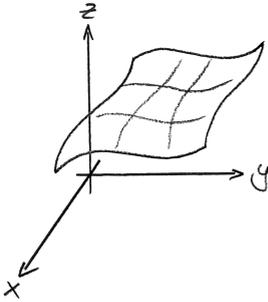


Abb. 1.2: Graph einer Funktion mehrerer Variablen, hier zwei: $z = f(x, y)$.

Im Gegensatz zum einfachsten Fall spannt diese eine definierte Fläche auf. Dies könnte z. B. das Höhenprofil H einer Gebirgslandschaft sein, $H(x, y)$. Beispiele aus der Physikalischen Chemie sind etwa die Zustandsgleichung eines Gases $p(V, T)$, die Fundamentalgleichung der Thermodynamik $U(S, V)$ oder das Ohmsche Gesetz $I(U, R)$.

1.1.2 Ableitungen

In vielen Fällen sind nicht nur die Funktionen an sich von Interesse, sondern insbesondere auch deren Änderungen, genannt **Steigung**. Sobald in der Physikalischen Chemie ein makroskopischer Zustand durch eine Funktion f beschrieben werden kann, fragen wir uns, in welchem Ausmaß dieser sich an einer bestimmten Stelle x_0 in Abhängigkeit dieser oder jener Variablen verändert. Mathematisch entspricht dies der **Ableitung** der betreffenden Funktion, für die wir schreiben $f'(x_0)$. Sie wird be-

stimmt durch folgende Grenzwertbetrachtung der zu untersuchenden Stelle x_0 und einer nahegelegenen Hilfsstelle x_1 :

$$f'(x_0) = \lim_{x_1 \rightarrow x_0} \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0} = \frac{df(x_0)}{dx} \quad (1)$$

Hierdurch wird die Hilfsstelle x_1 immer weiter an x_0 angenähert, bis beide nur noch infinitesimal weit voneinander entfernt sind. Dies entspricht mathematisch dem **Differenzialquotienten** $df(x_0)/dx$; dieser ist der Grenzwert der Folge der Differenzenquotienten $(f(x_1) - f(x_0))/(x_1 - x_0)$, die entsteht, wenn x_1 an x_0 heranrückt. Hinter dem Operator d/dx steht also die Operation: Bilde die Ableitung der Funktion, auf die der Operator angewandt wird (im Beispiel ist das die Funktion $f(x)$).⁶ Grafisch veranschaulicht ist dieser Vorgang in Abb. 1.3 dargestellt. Rückt nun die Hilfsstelle x_1 immer näher an x_0 heran, so kommt die Geradensteigung der Sekante der gesuchten Kurvensteigung im Punkt x_0 immer näher. Grenzwertbildung lässt die Differenzen entlang beider Achsen unendlich klein werden, wodurch sie zu Differenzialen werden; dies lässt den Differenzenquotienten in den Differenzialquotienten $df(x_0)/dx$ übergehen. Hierdurch wird die Sekante zur Tangente, einer Geraden mit derselben *Steigung* und demselben Wert wie die Funktion im Punkt x_0 . Führen wir dies nun für jeden beliebigen Punkt x_0 aus, d. h. lassen x_0 dabei zu einer Variable werden (die wir dann auch einfach x nennen können), so erhalten wir die Ablei-

6 Die Schreibweise des Differenzialoperators in Gl. 1, d/dx , zeigt uns, dass hier durch einen Ausdruck mit x geteilt wird. Dadurch ist der Grad der Ableitung fast immer niedriger als der der Funktion selbst. Sie kennen das bei ganzrationalen Funktionen: Dort wird aus $f(x) = x^n$ die Ableitung $f'(x) = n \cdot x^{n-1}$, die einen Grad niedriger als die Originalfunktion ist. Eine wichtige Art von Funktionen bei denen das nicht so ist, sind Exponentialfunktionen des Typs $f(x) = a^x$, deren wichtigste Vertreterin die Funktion $f(x) = e^x$ ist. Hier gilt für die Ableitung $f'(x) = \ln a \cdot a^x$, was für $a = e$ bedeutet: $f'(x) = f(x) = e^x$. Dies hat zwei maßgebliche Konsequenzen:

1. Die e -Funktion ist Lösung von vielen Differenzialgleichungen, in denen ja Originalfunktion und Ableitung in einen formelmäßigen Zusammenhang gebracht werden, und dies erfüllt eben oft ein Funktionsausdruck der beides gleichsam ist, Original und Ableitung.
2. Exponentialfunktionen sind die steilsten ansteigenden Funktionen, die es in der Natur gibt (im IT-Bereich gibt es noch steilere, beispielsweise die rekursiv definierte Ackermannfunktion, die für Leistungstests von Computern eingesetzt werden; in der Natur sind jedoch Exponentialfunktionen die steilsten). Das können wir leicht verstehen: Die Ableitung beschreibt den Grad des Ansteigens einer Funktion, und dieser ist eben bei Exponentialfunktionen der steilstmögliche, denn bei anderen Funktionen ist er geringer als die Funktion selbst, bei Exponentialfunktionen ist er aber größer (im Fall einer Basiszahl $a > e$) oder zumindest gleich (im Fall einer Basiszahl $a = e$) der Funktion selbst. Die Pandemie des SARS-CoV2-Erregers in den Jahren 2020 und 2021 hat uns die Dynamik solcher Funktionen in mehreren Wellen gezeigt: Zuerst wachsen sie scheinbar nur langsam (weil deren Absolutzahlenwerte zunächst klein sind, und so fällt uns die Zunahme in Absolutzahlen zunächst kaum auf), aber dann nehmen sie rasant zu und überrumpeln unseren Verstand, der grundsätzlich in linearen Änderungen denkt.

tungsfunktion $f(x)$. Machen wir dieselbe Operation erneut, so erhalten wir die zweite Ableitung $f''(x)$; sie ist ein Maß für die *Krümmung* der Funktion f .

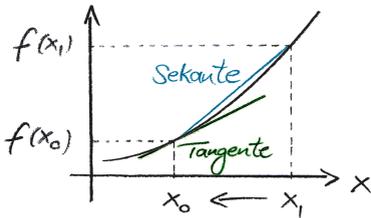


Abb. 1.3: Grafische Darstellung der Berechnung der Ableitung einer Funktion an der Stelle x_0 . Durch das Anlegen einer Sekante an die zu untersuchende Stelle x_0 ; $f(x_0)$ und eine benachbarte Hilfsstelle x_1 ; $f(x_1)$ werden beide Punkte miteinander verbunden. Die Geradensteigung der Sekante ist eine Näherung der Kurvensteigung im Punkt x_0 . Sie berechnet sich als $(f(x_1) - f(x_0))/(x_1 - x_0)$, d. h. als Quotient von Differenzen entlang beider Koordinatenachsen. Wir sprechen dabei vom Differenzenquotienten. Durch Heranrücken von x_1 an x_0 wird daraus im Grenzfalle der Differentialquotient, und die Sekante wird zur Tangente mit der Steigung $f'(x_0)$.

Die mathematische Bildung von Ableitungen einfacher Funktionen, wie beispielsweise ganzzahliger Funktionen, einfacher trigonometrischer Funktionen, und Exponentialfunktionen ist Ihnen aus der Schule und der Mathematikgrundvorlesung bekannt. Wenn es zu komplizierten zusammengesetzten Funktionen kommt, mag die Bildung von Ableitungen auf den ersten Blick kompliziert erscheinen, ist aber mithilfe einiger Rechenregeln gut zu bewältigen. Die drei wichtigsten Regeln im Kontext der Physikalischen Chemie sind hier aufgeführt:

$$\text{Produktregel: } (f \cdot g)'(x) = f'(x) \cdot g(x) + g'(x) \cdot f(x) \quad (2)$$

$$\text{Beispiel: } (\sin(x) \cdot \ln(x))' = \cos(x) \cdot \ln(x) + \sin(x) \cdot \frac{1}{x}$$

$$\text{Quotientenregel: } \left(\frac{f}{g}\right)'(x) = \frac{f'(x) \cdot g(x) - f(x) \cdot g'(x)}{g^2(x)} \quad (3)$$

$$\text{Kettenregel: } (g(f(x)))' = g'(f(x)) \cdot f'(x) \quad (4)$$

$$\text{Beispiel: } (\sin(\ln(x)))' = \cos(\ln(x)) \cdot \frac{1}{x}$$

Die oben genannten Beispiele anhand trigonometrischer Funktionen und der Logarithmusfunktion sind nicht willkürlich gewählt, denn beide sind in der Physikalischen Chemie oft anzutreffen. Erstens basieren nämlich viele physikalische Phänomene auf Schwingungen und Wellen, die im Allgemeinen durch trigonometrische Funktionen beschrieben werden. Zweitens tritt besonders in der Physikalischen Chemie sehr oft die Exponentialfunktion oder ihre Umkehrfunktion, die Logarithmusfunktion auf. Dies hat zwei Gründe. Erstens werden in der Physikalischen Chemie viele funktionale

Zusammenhänge durch Lösen von ganz fundamentalen **Differenzialgleichungen** gewonnen, die ihrerseits entweder aus Energie- oder Kräftebilanzen (bei stationären Systemen) oder aus kinetischen Geschwindigkeitsgesetzen (bei zeitveränderlichen Prozessen) erhalten werden. Die Exponentialfunktion ist aufgrund ihrer Eigenschaft, mit ihrer eigenen Ableitung identisch zu sein, oft eine Lösung einer solchen Differenzialgleichung und tritt daher oft in der Physikalischen Chemie auf – und gleiches tut dann auch ihre Umkehrfunktion, die Logarithmusfunktion. Zweitens haben wir es in der Physikalischen Chemie oft mit Energieverteilungen zu tun und diese führen letztlich alle auf eine ganz grundlegende Verteilungsfunktion zurück, die Boltzmann-Verteilung. Und diese ist eine Exponentialfunktion.

1.1.3 Partielle Ableitungen

In der Physikalischen Chemie tauchen oft Funktionen mit mehreren Veränderlichen (Variablen) auf. Hierbei existieren natürlich Ableitungen nach jeder dieser Variablen, die sogenannten partiellen Ableitungen. Solche partiellen Ableitungen werden nach denselben Rechenregeln wie normale Ableitungen berechnet; die jeweils nicht differenzierten Variablen werden dabei als konstant angesehen.

Bei einer Funktion mit zwei Variablen, x und y , können wir beispielsweise nach beiden ableiten:

Änderung der Funktion f mit x , wobei y konstant bleibt: $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$

Änderung der Funktion f mit y , wobei x konstant bleibt: $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$

Die Indizes y und x an den Klammern dieser sogenannten **partiellen Differenzialquotienten** (die wir von den normalen Differenzialquotienten übrigens durch Verwendung des Zeichens ∂ anstelle des Zeichens d unterscheiden) verdeutlichen, dass diese Variablen beim Ableiten nach der jeweils anderen jeweils konstant gehalten werden. Streng genommen ist dies redundant, da dort eindeutig $(\partial/\partial x)$ bzw. $(\partial/\partial y)$ steht. In der reinen Mathematik werden daher die Indizes oft weggelassen. In der Physikalischen Chemie ist es jedoch Konvention, diese dennoch zu verwenden. Dies hat einen praktischen Grund: Anhand der Indizes sehen wir, welche anderen Variablen für die behandelte Funktion grundsätzlich ebenfalls von (physikochemischer) Bedeutung sind, und wir sehen, dass wir diese aber jetzt konstant halten wollen. Die Bedeutung der partiellen Ableitung ist in Abb. 1.4 grafisch dargestellt.

Wir können dies auch an einem Beispiel erläutern, der partiellen Ableitung der folgenden Funktion mit drei Variablen: $f(x, y, z) = \sin(x^2 \cdot y) + x \cdot z^2$. Bei der partiellen Ableitung sollen die Variablen x und z als konstant angesehen werden, sodass nur nach y abgeleitet wird. Die Lösung ist damit $(\partial f(x, y, z)/\partial y)_{x,z} = \cos(x^2 \cdot y) \cdot x^2$.

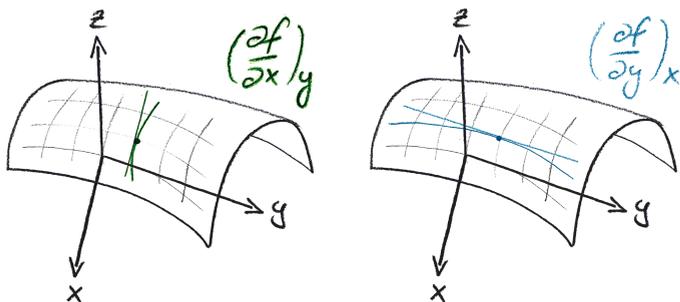


Abb. 1.4: Bedeutung der partiellen Ableitungen einer Funktion in x - (links) und y -Richtung (rechts). Bild nach H. Motschmann, M. Hofmann: *Physikalische Chemie für die Bachelorprüfung*, De Gruyter 2014.

1.1.4 Totales Differenzial

Ein zentrales Konzept im Kontext partieller Ableitungen ist das **totale Differenzial**. Hierdurch schreiben wir eine kleine Änderung einer Funktion als Summe von Teiländerungen nach allen Variablen einzeln. Wegen des Kommutativgesetzes der Addition ist es dabei gleich, welche Teiländerung wir zuerst durchführen; die Summe aller Teiländerungen, die sich jeweils ergeben als partielle Ableitung nach einer der Variablen mal inkrementeller Variation derselben, ergibt die inkrementelle Gesamtänderung der Funktion, die wir betrachten. Für eine Funktion mit zwei Variablen bedeutet dies beispielsweise:

$$\text{Totales Differenzial: } df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \cdot dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \cdot dy \quad (5)$$

Mit anderen Worten: Um auf der Fläche der Funktion $f(x, y)$ zu wandern, wird erst gefragt, wie die Steigung entlang x ist, und dann gehen wir ein Stück in x -Richtung. Anschließend wird das gleiche Vorgehen für die y -Richtung durchgeführt. Handelt es sich hierbei um ein totales Differenzial, dann ist es egal, ob erst in x - und dann in y -Richtung gegangen wird oder umgekehrt; wir kommen auf beiden Wegen am selben Zielpunkt an. Das bedeutet auch, dass bei einem totalen Differenzial beim mehrfachen gemischten Differenzieren die Differenzierungsreihenfolge egal ist. Dies wird ausgedrückt durch den **Satz von Schwarz**:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (6)$$

Totalen Differenzialen kommt in der Physikalischen Chemie große Bedeutung zu, da sie die Grundlage sogenannter **Zustandsfunktionen** sind. Diese geben den *Zustand* eines Systems an und sollten dabei unabhängig davon sein, auf welchem Weg dieser erreicht wurde. Mit dem Satz von Schwarz können wir bei einer gegebenen, unter

Umständen experimentell gefundenen Funktion überprüfen, ob es tatsächlich eine Zustandsfunktion ist. Das ist besonders nützlich, denn mit Zustandsfunktionen können wir mathematisch einige nützliche Operationen durchführen, wie beispielsweise die sogenannte Legendre-Transformation, die wir in Abschnitt 1.3.2 kennenlernen werden. Dadurch können wir aus bekannten Zustandsfunktionen neue unbekannte ableiten, die uns dann wieder konzeptuelle physikochemische Einsichten bringen.

1.1.5 Taylor-Reihen

Es kommt in der Physikalischen Chemie oft vor, dass ein Sachverhalt mathematisch korrekt durch eine komplizierte Funktion abgebildet wird, wobei jedoch in der Praxis nur ein kleiner Bereich um einen Punkt x_0 herum von Interesse ist. Gäbe es dafür vielleicht eine Möglichkeit, die ursprüngliche Funktion $f(x)$ durch eine einfachere Näherungsfunktion $g(x)$ zu ersetzen, die um den Punkt x_0 herum ausreichend genau ist? Zwei grundlegende Bedingungen müssen von der Näherungsfunktion $g(x)$ gewährleistet sein. Zum ersten muss sie im Punkt x_0 mit der Ursprungsfunktion $f(x)$ übereinstimmen, also $f(x_0) = g(x_0)$. Zum zweiten müssen beide Funktionen dort auch die gleiche Steigung haben, also $f'(x_0) = g'(x_0)$. Beides gewährleistet die **Tangente** $g_1(x) = f(x_0) + f'(x_0) \cdot (x - x_0)$, mit $f'(x_0)$ der ersten Ableitung der Funktion $f(x)$ an der Stelle x_0 . Diese lineare Näherungsfunktion ist in Abb. 1.5 als blaue Gerade abgebildet.

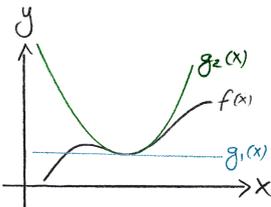


Abb. 1.5: Näherungen der Funktion $f(x)$ durch eine Näherungsgerade $g_1(x)$ und eine Näherungsparabel $g_2(x)$.

Um einen etwas größeren Bereich um x_0 näherungsweise zu erfassen, wäre eine Annäherung durch eine Kurve, z. B. eine Parabel, sinnvoll. Der generelle Ansatz zur Bestimmung einer Parabel lautet:

$$g_2(x) = a_0 + a_1 \cdot (x - x_0) + a_2 \cdot (x - x_0)^2 \quad (7)$$

Die drei Koeffizienten a_0 , a_1 und a_2 können wiederum über die drei Bedingungen an die Näherungsgleichung bestimmt werden. Die beiden Bedingungen der oben beschriebenen Tangente bleiben bestehen: $f(x_0) = g(x_0)$ und $f'(x_0) = g'(x_0)$. Zusätzlich soll die Näherungsparabel am Punkt x_0 nun auch dieselbe Krümmung wie $f(x)$ besitzen; dies ist gegeben durch die Bedingung $f''(x_0) = g''(x_0)$. Durch Koeffizientenvergleich folgt daraus für die Näherungsfunktion:

$$g_2(x) = f(x_0) + f'(x_0) \cdot (x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2} \cdot (x - x_0)^2 \quad (8)$$

Fahren wir nach diesem Schema weiter fort, so erhalten wir die folgende Näherungsfunktion:

$$g_n(x) = f(x_0) + f'(x_0) \cdot (x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!} \cdot (x - x_0)^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} \cdot (x - x_0)^n \quad (9)$$

Das entspricht der sogenannten **Taylor-Entwicklung** von f in der Umgebung h der Stelle x_0 :

$$g(x_0 + h) = f(x_0) + h \cdot f'(x_0) + \frac{h^2}{2!} \cdot f''(x_0) + \frac{h^3}{3!} \cdot f'''(x_0) + \dots + \frac{h^n}{n!} \cdot f^{(n)}(x_0) \quad (10)$$

Die Taylor-Entwicklung ist ein wichtiges Werkzeug in der Physikalischen Chemie, da wir damit Funktionen wesentlich vereinfachen können und dies das Weiterarbeiten mit ihnen dann oft erst möglich macht. Zwar entsteht dadurch eine lange Reihe, aber deren Glieder sind allesamt bloß einfache, ganzrationale Terme.

Die allgemeine Schreibweise der Taylor-Reihe aus Gl. 9 lautet:

$$T(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} \cdot (x - x_0)^n \quad (11)$$

Hier ist $f^{(n)}$ die n -te Ableitung von $f(x)$ und $n!$ die n -te Fakultät ($1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n-1) \cdot n$). Oft ist $x_0 = 0$ (dieser Fall nennt sich *MacLaurin-Reihe*), was die Formel etwas übersichtlicher macht:

$$T(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!} \cdot x^1 + \frac{f''(0)}{2!} \cdot x^2 + \frac{f'''(0)}{3!} \cdot x^3 + \frac{f^{(4)}(0)}{4!} \cdot x^4 \dots \quad (12)$$

Berechnen wir als Beispiel ein Taylor-Polynom fünften Grades von $\sin(x)$ an der Stelle $x_0 = 0$. Dazu wird zuerst abgeleitet:

$$\begin{aligned} f(x) &= \sin x & f(0) &= 0 \\ f'(x) &= \cos x & f'(0) &= 1 \\ f''(x) &= -\sin x & f''(0) &= 0 \\ f'''(x) &= -\cos x & f'''(0) &= -1 \\ f^{(4)}(x) &= \sin x & f^{(4)}(0) &= 0 \\ f^{(5)}(x) &= \cos x & f^{(5)}(0) &= 1 \end{aligned}$$

Hier unsere Taylor-Reihe, ausgeschrieben bis zum 5. Glied. Die Fakultäten wurden bereits ausgerechnet:

$$T_5(x) = f(0) + f'(0) \cdot x + \frac{f''(0)}{2} \cdot x^2 + \frac{f'''(0)}{6} \cdot x^3 + \frac{f^{(4)}(0)}{24} \cdot x^4 + \frac{f^{(5)}(0)}{120} \cdot x^5 \quad (13)$$

Jetzt können wir die oben berechneten Werte einsetzen, vereinfachen und erhalten somit:

$$T_5(x) = x - \frac{x^3}{6} + \frac{x^5}{120} \quad (14)$$

Einige verschieden hohen Grade des Taylor-Polynoms sind in Abb. 1.6 zusammen mit der Originalfunktion $\sin(x)$ vergleichend dargestellt; wir sehen dabei, dass die Annäherung mit steigendem Grad des Taylor-Polynoms besser wird.

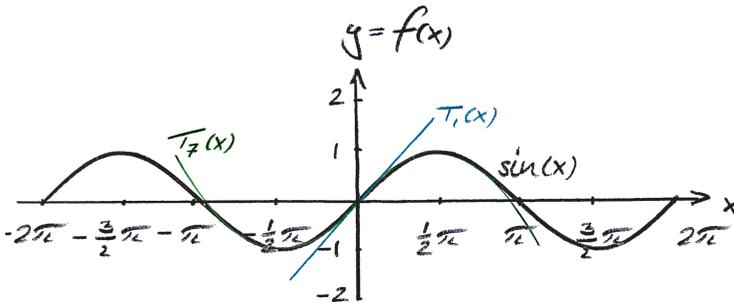


Abb. 1.6: Verschiedene Taylor-Polynome im Vergleich zu $\sin(x)$.

Es ist gut zu erkennen, dass die Taylor-Näherung für $f(x) = \sin(x)$ bereits mit dem ersten Taylorglied $y = x$ in der Umgebung der Stelle $x = 0$ gut übereinstimmt. Dies zeigt die Leistungsfähigkeit der Taylor-Reihe: Sie kann komplizierte Funktionen näherungsweise auf sehr einfache zurückführen, die in der Nähe einer interessierenden Stelle trotzdem noch gut passen. Dadurch tritt eine starke Vereinfachung der mathematischen Komplexität bei immer noch guter lokaler Genauigkeit ein. Gleiches gilt für die Funktion $f(x) = \ln(x + 1)$, die ebenfalls in erster Taylor-Näherung durch $y = x$ approximiert werden kann. Eben diese Näherung wird in der Physikalischen Chemie in der Tat in manchen Herleitungen benutzt. Analog können auch viele andere Funktionen durch Taylor-Reihen angenähert werden:

$$\sin(x) \approx x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \frac{x^9}{9!} - \frac{x^{11}}{11!} + \frac{x^{13}}{13!} \dots$$

$$\cos(x) \approx 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \frac{x^8}{8!} - \frac{x^{10}}{10!} + \frac{x^{12}}{12!} - \frac{x^{14}}{14!} \dots$$

$$e^x \approx 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^5}{5!} + \frac{x^6}{6!} + \frac{x^7}{7!} + \frac{x^8}{8!} + \frac{x^9}{9!} + \frac{x^{10}}{10!} \dots$$

$$\ln(x+1) \approx x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \frac{x^5}{5} - \frac{x^6}{6} + \frac{x^7}{7} - \frac{x^8}{8} + \frac{x^9}{9} - \frac{x^{10}}{10} \dots$$

$$\frac{\pi}{4} \approx 1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} + \frac{1}{9} - \frac{1}{11} + \frac{1}{13} \dots$$

In Handarbeit Taylor-Reihen zu berechnen ist mühselig; für Computer ist es jedoch kein Problem, Taylor-Polynome für beliebige Grade herzustellen. Gerade in diesem Bereich finden sie auch die meiste Anwendung. Die Sinusfunktion im Taschenrechner kennt z. B. einfach ein bestimmtes Taylor-Polynom und kann so beliebige Werte von $\sin(x)$ mit den Grundrechenarten bestimmen.

1.2 Integralrechnung

1.2.1 Fundamentalsatz der Differenzial- und Integralrechnung

Das Gebiet der Integralrechnung ist in der Analysis das Gegenstück zur Differenzialrechnung. Prinzipiell lassen sich Integrale aus zwei verschiedenen Sichtweisen betrachten. Zum einen gibt es das **unbestimmte Integral**, das gegeben ist als

$$\int f(x) dx = F(x) \quad \text{mit} \quad \frac{dF(x)}{dx} = F'(x) = f(x) \quad (15)$$

Hier wird ohne feste Grenzen integriert und eine **Stammfunktion** $F(x)$ generiert. Dabei handelt es sich um eine Funktion, deren Ableitung unsere Originalfunktion $f(x)$ ist. Damit stellt das unbestimmte Integral die Umkehroperation zur Ableitung dar, quasi die „Aufleitung“.

Dem gegenüber steht das **bestimmte Integral**, bei dem die Integration innerhalb fester Grenzen geschieht:

$$\int_a^b f(x) dx = F(x)|_a^b = F(b) - F(a) \quad (16)$$

Hierdurch wird die **Fläche unter der Funktion** zwischen den Grenzen $x_1 = a$ und $x_2 = b$ berechnet.

Sie kennen aus der Physik sicherlich schon eine Anwendung des Integrals, nämlich wenn Sie einen Ausdruck für eine Kraft über eine Wegstrecke integrieren (beispielsweise die Federkraft $\kappa \cdot x$ beim Auslenken über eine Wegstrecke dx), so erhalten Sie die geleistete Arbeit (im Beispiel mit der Federkraft $\int \kappa \cdot x dx = \frac{1}{2} \cdot \kappa \cdot x^2$). In der Physikalischen Chemie berechnen wir ähnliches für den dreidimensionalen Fall mit Druck und Volumen, $\int p dV$, wofür wir für das betrachtete System eine Zustandfunktion für $p(V)$ brauchen.

Den Zusammenhang zwischen beiden Integralarten können wir uns am besten grafisch verdeutlichen. Gegeben ist die Fläche unter einer Kurve zwischen den Grenzen a und x als $I(x) = \int_a^x f(x) dx$, wie in Abb. 1.7 gezeigt ist.

Wird die obere Grenze x um Δx verschoben, so wächst der Flächeninhalt um $\Delta I = I(x + \Delta x) - I(x)$. Dieser Flächenzuwachs ΔI liegt zwischen den Flächeninhalten der beiden in Abb. 1.8 eingezeichneten Rechtecke der gleichen Breite Δx .

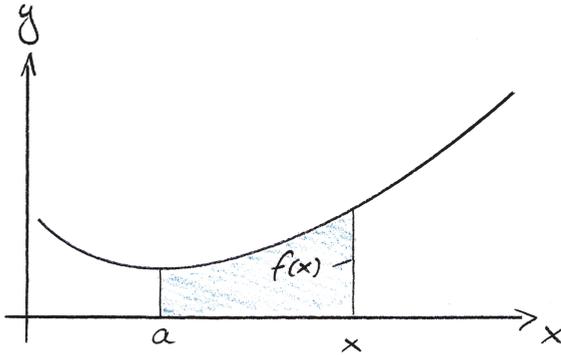


Abb. 1.7: Grafische Darstellung einer Fläche unter einer Funktion zwischen den Grenzen a und x .

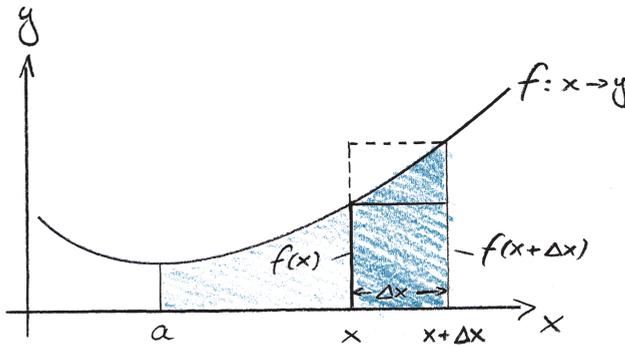


Abb. 1.8: Erweiterung der in Abb. 1.7 gezeigten Fläche um Δx .

Das kleinere Rechteck hat die Höhe $f(x)$ und den Flächeninhalt $f(x) \cdot \Delta x$, während das größere Rechteck die Höhe $f(x + \Delta x)$ und den Flächeninhalt $f(x + \Delta x) \cdot \Delta x$ hat. Damit ergibt sich für den gesamten Flächenzuwachs:

$$f(x) \cdot \Delta x \leq \Delta I \leq f(x + \Delta x) \cdot \Delta x \quad (17)$$

Division durch Δx liefert:

$$f(x) \leq \frac{\Delta I}{\Delta x} \leq f(x + \Delta x) \quad (18)$$

Nun wird das Intervall Δx infinitesimal klein gemacht, was der Grenzwertbetrachtung $\Delta x \rightarrow 0$ entspricht:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} f(x) \leq \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta I}{\Delta x} \leq \lim_{\Delta x \rightarrow 0} f(x + \Delta x) \quad (19)$$

Dadurch ergibt sich logisch:

$$f(x) \leq I'(x) \leq f(x) \quad (20)$$

Die in Gl. 20 angegebene Beziehung kann nur erfüllt sein, wenn $f(x)$ der ersten Ableitung von $I(x)$ entspricht: $I'(x) = f(x)$. Dies bedeutet umgekehrt, dass $I(x)$ eine Stammfunktion von $f(x)$ ist.

1.2.2 Wichtige Integrationsmethoden

Ähnlich wie bei den Ableitungen kennen Sie die grundlegenden Regeln zur Bildung der Stammfunktion zu einfachen Funktionen wie den ganzrationalen, den trigonometrischen oder den Exponentialfunktionen. Ebenso wie in der Differenzialrechnung gibt es auch in der Integralrechnung einige Rechenregeln, die das Integrieren von komplizierteren Funktionen erleichtern. Im Folgenden sollen die beiden für die Physikalische Chemie wichtigsten Rechenregeln genannt und an jeweils einem Beispiel veranschaulicht werden.

Bei der Integration einer Funktion, die wir als Produkt zweier Funktionen auffassen können, haben wir die Möglichkeit, diese partiell zu integrieren. Die allgemeine Darstellung dieser *partiellen Integration* lautet:

$$\int f' \cdot g = f \cdot g - \int f \cdot g' \quad (21)$$

Damit können wir das folgende, zunächst schwer erscheinende Integral bestimmen:

$$\begin{aligned} \int \ln(x) \, dx &= ? \\ f(x) &= x & f'(x) &= 1 \\ g(x) &= \ln(x) & g'(x) &= \frac{1}{x} \\ \int \ln(x) \, dx &= x \cdot \ln(x) - \int x \cdot \frac{1}{x} \, dx = x \cdot \ln(x) - x \end{aligned}$$

Die zweite oft in der Physikalischen Chemie verwendete Integrationsmethode ist die der *Substitution*, die dann zum Einsatz kommen kann, wenn wir eine Funktion als Verkettung zweier Funktionen, d. h. als Funktion von einer Funktion, auffassen können. Dieser Ansatz hat die allgemeine Form:

$$\int_a^b f(\phi(t)) \cdot \phi'(t) \, dt = \int_{\phi(a)}^{\phi(b)} f(x) \, dx \quad (22)$$

Hier wird ein vermeintlich komplizierter Ausdruck durch einen einfacheren substituiert, der anschließend ganz regulär integriert wird. Am Ende der Rechnung wird der ursprüngliche Ausdruck rücksubstituiert, wie am folgenden Beispiel nachvollzogen werden kann:

$$I = \int x \cdot \ln(x^2) dx = ?$$

Substitution mit $u = x^2$ ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dx} = 2x &\Rightarrow dx = \frac{du}{2x} \\ I &= \int x \cdot \ln(u) \frac{du}{2x} = \frac{1}{2} \cdot \int \ln(u) du = \frac{1}{2} \cdot u \cdot (\ln(u) - 1) \\ I &= \frac{1}{2} \cdot x^2 \cdot (\ln(x^2) - 1) \end{aligned}$$

Wiederum sind die behandelten Beispiele nicht willkürlich gewählt, sondern widmen sich mit der Logarithmusfunktion einer für die Physikalische Chemie sehr wichtigen Funktion, weil diese die Umkehrfunktion der in dieser Wissenschaft oft vorkommenden Exponentialfunktion ist.

1.3 Transformationen

1.3.1 Fourier-Transformation

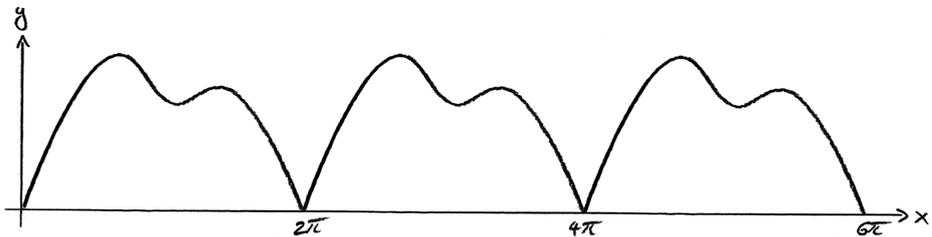


Abb. 1.9: Abbildung einer komplizierten, mehrfach überlagerten Schwingung mit der Periode 2π .

In der Physikalischen Chemie haben wir es vor allem im Bereich der Spektroskopie oft mit komplizierten *periodischen* Funktion $f(x)$ zu tun. Eine solche Funktion mit der Periode $p = 2\pi$, wie die in Abb. 1.9 gezeigte, besteht häufig aus vielen einzelnen überlagerten Grundschwingungen. Um diese aufzuschlüsseln, kann sie in eine unendliche *trigonometrische Reihe* der Form

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cdot \cos(n \cdot x) + b_n \cdot \sin(n \cdot x)) \quad (23)$$

entwickelt werden. Diese Art der Darstellung heißt **Fourier-Reihe** von $f(x)$. Die Konstanten $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots, b_1, b_2, b_3, \dots$ werden *Fourier-Koeffizienten* genannt; sie werden über bestimmte Integrale berechnet:

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^{2\pi} f(x) \, dx$$

$$a_n = \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^{2\pi} f(x) \cdot \cos(n \cdot x) \, dx \quad (n \in \mathbb{N})$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^{2\pi} f(x) \cdot \sin(n \cdot x) \, dx \quad (n \in \mathbb{N})$$

Dieses Verfahren nennt sich **Fourier-Analyse**; es ist eine wichtige Grundlage für viele spektroskopische Methoden, denn hier haben wir es oft mit periodisch oszillierenden Messsignalen zu tun. Veranschaulichen wir uns das zunächst an einem akustischen Beispiel. Eine Glocke hat verschiedene Grund- und Oberschwingungen. Wenn wir die Glocke neben einen Lautsprecher stellen und ihr nacheinander verschiedene monotone Sinustöne vorspielen, so wird sie immer dann in Resonanz dazu treten, wenn wir einen Sinuston getroffen haben, der auch als Eigenschwingung in der Glocke vorkommt. Auf diese Weise können wir die akustische Charakteristik der Glocke bestimmen. Das geht aber auch schneller: Wir können die Glocke nämlich auch einfach mit einem Hammer anschlagen, dadurch all ihre Schwingungen gleichzeitig anregen, den Glockenton aufzeichnen und dieses komplizierte Schwingungssignal dann in eine Fourier-Reihe entwickeln. Eine grafische Darstellung davon nennt sich *Fourier-Spektrum*. Es gibt uns an, welche Schwingungsfrequenzen in welchen Anteilen im Glockenton vorkommen. Etwas Ähnliches wird nun beispielsweise auch in der NMR-Spektroskopie getan, einer Methode zur Strukturaufklärung von Molekülen. Hier werden Atomkernspins in einem äußeren Magnetfeld durch eine Folge von Radiowellenpulsen um 90° aus ihrer zum äußeren Feld parallelen Gleichgewichtsausrichtung gekippt (dies entspricht dem oben genannten Hammerschlag) und taumeln dann periodisch kreiselnd, je nach ihrer chemischen Umgebung unterschiedlich schnell, in diese zurück. Dadurch ergibt sich eine zeitlich abklingende periodisch oszillierende Quermagnetisierung, die eine Überlagerung einzelner, periodisch taumelnder Magnetisierungen der unterschiedlichen Kernspins in der Probe ist. Die Fourier-Analyse dieses Signals zerlegt es in seine einzelnen Komponenten, die dann verschiedenen Atomkernen in bestimmten lokalen chemischen Umgebungen, d. h. an bestimmten Bindungsstellen im untersuchten Molekül, zugeordnet werden können. Dadurch sind Rückschlüsse auf die Molekülstruktur möglich.

Es gibt noch ein anderes Anwendungsfeld von Fourier-Reihen: die Annäherung von unstetigen Funktionen durch Zusammensetzung aus Fourier-Komponenten (also sozusagen *Fourier-Synthese*). Ein typisches Beispiel ist die sogenannte Rechteckschwingung (Abb. 1.10), die in der Elektrotechnik oft vorkommt.

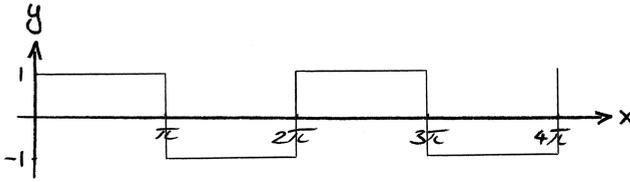


Abb. 1.10: Grafische Darstellung der Rechteckschwingung.

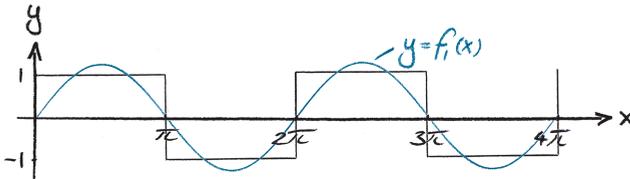
Wir entwickeln diese Rechteckschwingung mit der Funktionsgleichung

$$f(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 \leq x < \pi \\ -1 & \text{für } \pi < x < 2\pi \end{cases}$$

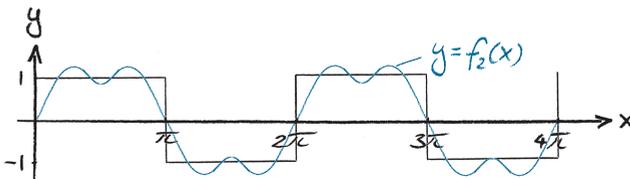
und der Periode $p = 2\pi$ nun in eine Fourier-Reihe, die folgende Gestalt besitzt:

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{4}{\pi} \cdot \left[\sin(x) + \frac{1}{3} \cdot \sin(3 \cdot x) + \frac{1}{5} \cdot \sin(5 \cdot x) + \dots \right] \\ &= \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin((2 \cdot k - 1) \cdot x)}{2 \cdot k - 1} \end{aligned}$$

Durch Abbruch dieser Reihe nach dem 1., 2. bzw. 3. Glied erhalten wir die folgenden Näherungen:



1. Näherung: $f_1(x) = \frac{4}{\pi} \cdot \sin(x)$



2. Näherung: $f_2(x) = \frac{4}{\pi} \cdot \left[\sin(x) + \frac{1}{3} \cdot \sin(3 \cdot x) \right]$