

Mit der Randwertbedingung $U_C = U_0$ liefern analoge Rechnungen:

$$\frac{dU_C}{dt} + \frac{1}{RC} U_C = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{U_C} \frac{dU_C}{dt} dt = -\frac{1}{RC} dt \quad (3.74)$$

$$\Leftrightarrow \int_0^t \frac{1}{U_C} \frac{dU_C}{dt} dt = -\frac{1}{RC} \int_0^t dt \quad (3.75)$$

$$\Leftrightarrow \int_{U_0}^{U_C(t)} \frac{1}{U'_C} dU'_C = -\frac{1}{RC} t \Leftrightarrow \ln \frac{U_C(t)}{U_0} = -\frac{t}{RC} \quad (3.76)$$

$$\Rightarrow \boxed{U_C(t) = U_0 e^{-\frac{t}{RC}}} \quad (3.77)$$

3.8 Leitung in Flüssigkeiten

3.8.1 Elektrolytische Leitfähigkeit

An der elektrolytischen Leitfähigkeit in Flüssigkeiten sind in der Regel Salze, Säuren oder Basen beteiligt. Diese Lösungen werden **Elektrolyte** genannt.

Versuch 3.7

Wir tauchen zwei, an eine Spannungsquelle angeschlossene, Leiter in eine Bleiazetatlösung ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). Nach Anlegen des Stromes beobachten wir an einem Draht eine Bleiabscheidung. In der Projektion erscheint die Abscheidung als Baum (Bleibaum) (s. Abb. 3.20, aus [11]). Wenn wir die Stromrichtung umdrehen, so wird der Baum wieder abgebaut und entsteht am anderen Draht.

Im folgenden Versuch wollen wir prüfen, ob an der Stromleitung in einer Flüssigkeit ein Salz, eine Säure oder eine Base beteiligt sein muss.

Versuch 3.8

In ein mit destilliertem Wasser gefülltes Becken tauchen wir zwei Bleche (Elektroden) aus Platin oder Nickel, die an ein AMPÈREmeter angeschlossen sind. Wir beobachten, dass reines Wasser ein schlechter Leiter ist, denn das AMPÈREmeter zeigt keinen Strom an. Erst wenn wir ein paar Körner Kochsalz (NaCl) dazu geben, fließt ein Strom (s. Abb. 3.21, entnommen aus [9]).

Die Leitfähigkeit einer Kochsalzlösung findet folgende einfache Erklärung:

Beim Einbringen der Kochsalzmoleküle werden diese in positive Natriumionen (Na^+) und

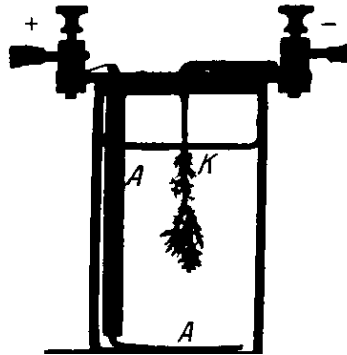


Abbildung 3.20: Bleibaum

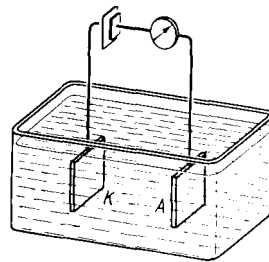


Abbildung 3.21: Elektrolyse

in negative Chlorionen (Cl^-) aufgespalten (dissoziiert). Unter **Ionen** fasst man allgemein geladene Atome bzw. Moleküle zusammen. Dabei sind **Kationen** positiv geladene und **Anionen** negativ geladene Ionen



In Flüssigkeiten tragen also, anders als bei Metallen, sowohl positive als auch negative Ladungsträger zur Leitung bei. Bei der **Dissoziation** in Wasser schieben sich die Wassermoleküle durch ihr anisotropes Dipolmoment zwischen die Ionen und ordnen sich um diese an (s. Abb. 3.22, entnommen aus [3]), sie werden **hydratisiert**. Die bei der Anlagerung der Wasserdipole frei werdende Energie reicht zur Abtrennung der Ionen aus dem Kristallgitter aus. Beide Ionen sind in der Lösung bis auf einen Reibungswiderstand frei beweglich. Das elektrische Feld treibt die positiven Ionen zum Minuspol (**Kathode**), weshalb sie **Kationen** genannt werden, während die negativen Ionen, die zur **Anode** (Pluspol) wandern, **Anionen** heißen. Kationen sind die Metallionen einschließlich NH_4^+ und H^+ , Anionen sind die Säurerest- und OH^- -Ionen (eigentlich sind viele dieser Ionen

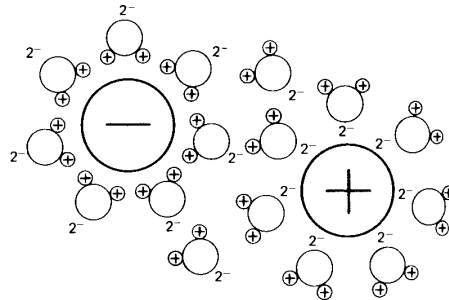


Abbildung 3.22: Hydratisierung von Wasser

als größere Komplexe aufzufassen, z.B. H_3O^+ anstatt H^+).

An den Elektroden angekommen, werden die Ionen neutralisiert: die Kationen nehmen Elektronen auf, die Anionen geben welche ab. Dabei ändern sie vollständig ihren chemischen Charakter. Die H^+ - Ionen werden zu H-Atomen, die wiederum zu H_2 - Molekülen werden, welche als Gas entweichen. Bei Metallen, deren Ionen weniger leicht in Lösung bleiben, schlagen sie sich als Niederschlag auf den Elektroden ab. Allgemein lässt sich sagen, dass an den Elektroden folgende Reduktions- bzw. Oxidationsprozesse ablaufen (s. Abb. 3.23, entnommen aus [3]):

Das Elektrolyt gibt an die Anode Elektronen ab, es kommt zu einer Oxidation. Für eine metallische Anode gilt:



An der Anode löst sich das Metall auf und geht in Lösung. An der Kathode findet dagegen

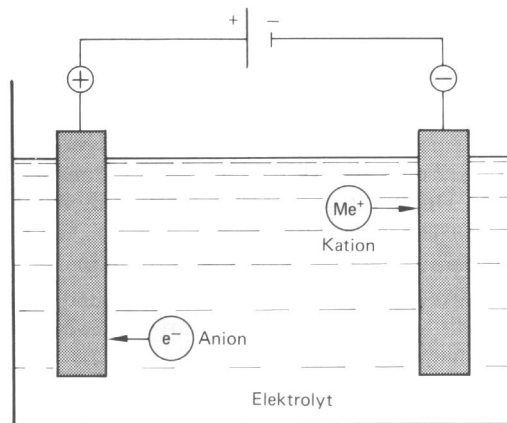
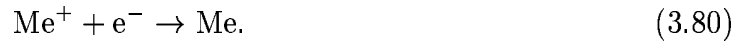


Abbildung 3.23: Reduktions- bzw. Oxidationsprozess bei der Elektrolyse

durch die Elektronenaufnahme immer eine Reduktion statt. In unserem Fall wird das

Metallion zum Metall reduziert:



Das Metall wird also an der Kathode abgeschieden. Im elektrischen Feld eines Elektrolyten erfahren die Ionen eine angreifende Kraft

$$\vec{F}_E = q \vec{E}. \quad (3.81)$$

Setzen wir nun im Elektrolyten laminare Strömungsverhältnisse für die Ionen voraus, so ist der Reibungswiderstand auf die als kugelförmig anzusehenden Ionen mit Radius r nach dem STOKESchen Gesetz gegeben als

$$\vec{F}_R = -6\pi\eta r \vec{v}, \quad (3.82)$$

wobei η die Zähigkeit der Flüssigkeit und \vec{v} die mittlere Ionengeschwindigkeit ist. Nach dem Einstellvorgang tritt ein Gleichgewicht zwischen der elektrischen Kraft \vec{F}_E und dem Reibungswiderstand \vec{F}_R ein:

$$\vec{F}_E = -\vec{F}_R \quad (3.83)$$

$$\text{oder} \quad q \vec{E} = 6\pi\eta r \vec{v}. \quad (3.84)$$

Die Ionen bewegen sich dann in diesem stationären Zustand mit der konstanten Geschwindigkeit

$$\vec{v} = \frac{q}{6\pi\eta r} \vec{E} = \mu \vec{E}, \quad (3.85)$$

wobei μ wieder die **Beweglichkeit** ist.

Die Driftgeschwindigkeit der Ionen in einem Elektrolyt ist sehr klein. Sie beträgt für

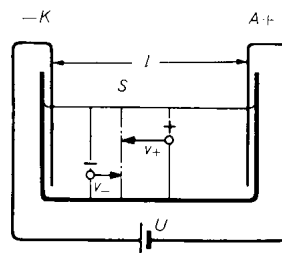


Abbildung 3.24: Zur Elektrolyse tragen positive und negative Ladungsträger bei

$E = 100 \text{ V/m}$ ungefähr $v \approx 0,00001 \text{ m/s}$.

Dieses Ein-Ladungsmodell eines Elektrolyts ist aber zu einfach, denn wir müssen sowohl

positive als auch negative Ladungsträger betrachten (s. Abb. 3.24, entnommen aus [3]). Auf Seite 94 hatten wir uns schon allgemein mit dem Leitungsmechanismus beschäftigt. Wir hatten die Formel für die Stromdichte in Elektrolyten hergeleitet, sie war

$$j = q_+ n_+ v_+ + q_- n_- v_- . \quad (3.86)$$

Es ist zu beachten, dass q_i die Ladung eines Iones ist und es gilt $q = z \cdot e$, also Wertigkeit des Iones mal der Elementarladung. Setzen wir nun nach Gleichung 3.85 v_+ und v_- in die Stromdichte ein, so erhalten wir

$$\text{mit } \vec{v}_\pm = \frac{q_\pm}{6\pi\eta r_\pm} \vec{E} \quad (3.87)$$

$$j = E \frac{1}{6\pi\eta} \left[\frac{n_+ q_+^2}{r_+} + \frac{n_- q_-^2}{r_-} \right] \quad (3.88)$$

Die Stromdichte ist nach diesem Modell also proportional zur Konzentration n . Bei verdünnten Lösungen ist diese Gesetzmäßigkeit gut erfüllt. Bei größeren Konzentrationen treten beträchtliche Abweichungen von dieser einfachen Proportionalität auf, da das angewandte Modell zu einfach ist. Im Gegensatz zum metallischen Leiter wird bei der Elektrolyse nicht nur Ladung, sondern auch Materie transportiert, wie folgender Versuch zeigt. Desweiteren kann man in diesem Versuch die Driftgeschwindigkeit beobachten.

Versuch 3.9

In eine Ionenwanderungskammer wird farblose KNO_3 -Lösung gegeben. An beiden Seiten der Kammer werden Elektroden angebracht. In der Nähe der Kathode geben wir etwas violette KMnO_4 -Lösung dazu. Nach dem Anlegen der Spannung sieht man von der Kathode aus eine violette Wolke mit scharfer Grenze zur Anode vorrücken. Im klaren Teil wandern unsichtbare NO_3^- -Anionen, im violetten Teil MnO_4^- -Anionen. Desweiteren wandern in beiden Teilen

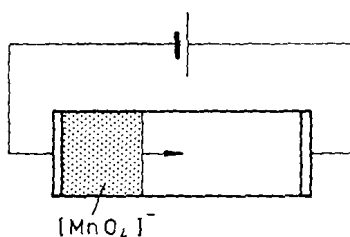


Abbildung 3.25: Ionenwanderungskammer

K^+ -Kationen. Kehrt man das Feld um, so läuft die Wolke zurück (s. Abb. 3.25, aus [2]). Legt man ein Plexiglaslineal neben die Kammer und misst die

Zeit für das Fortschreiten der MnO_4^- -Ionen über 2 cm, so ergibt sich für die Driftgeschwindigkeit

$$\mu(\text{MnO}_4^-) = 5,6 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm/s}}{\text{V/cm}}. \quad (3.89)$$

Die Elektrolyse spielt in der Technik eine große Rolle:

1. beim Aufbringen von Metallüberzügen (GALVANISIEREN genannt nach L. GALVANI (1737 – 1798)). Die häufigsten GALVANISCHEN Metallüberzüge bestehen aus Chrom, Nickel, Cadmium, Gold oder Silber. Sie dienen
 - a) zur Erhöhung der mechanischen (Hartverchromen) oder chemischen Widerstandsfähigkeit (Vernickeln von Eisen),
 - b) zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit (vergolden oder versilbern von Kontakten).
2. bei der Metallgewinnung aus Metallsalzlösungen

3.8.2 GALVANISCHE ELEMENTE

Versuch 3.10

Wir tauchen eine Stativstange in eine Kupfersulfatlösung und beobachten, dass sich die Stange langsam mit Kupfer überzieht.

Versuch 3.11

Wir tauchen einen Zinkstab in eine Zinksulfatlösung und beobachten, dass sich der Zinkstab negativ auflädt.

Bei dem Eintauchen eines Metalles in eine Lösung treten Metallionen in das Lösungsmittel, während die Elektronen im Metall bleiben, sodass sich die Elektrode negativ auflädt und ein weiteres Austreten von positiven Ionen verhindert. Dieses Verhalten nennt man **Lösungstension** der Metalle (s. Abb. 3.26, entnommen aus [9]). Der Vorgang des Aufladens endet bei einer materialspezifischen Spannung. Dieses elektrolytische Potenzial kann nicht direkt gemessen werden, da man zur Messung eine zweite Elektrode in die Lösung bringen müsste und dann die Potentialdifferenz der beiden Metalle messen würde.

Versuch 3.12

In eine Kochsalzlösung tauchen wir einen Kohlestab und nacheinander ein Kupfer-, ein Eisen- und ein Zinkblech und messen die Spannung zwischen der Kohle- und der Metallelektrode.

Die gemessenen Spannungen waren:

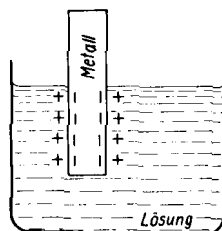


Abbildung 3.26: Lösungstension der Metalle

Kohle-	Zink	1,9 V
Kohle-	Eisen	1,4 V
Kohle-	Kupfer	1,0 V

Zwischen chemisch verschiedenen Elektroden besteht eine Spannung. Je unedler das Metall der negativen Elektrode ist, desto höher ist die Spannung gegen Kohle.

Üblicherweise wird als Bezugs elektrode die Standardwasserstoffelektrode gewählt, deren Potenzial als Null definiert ist. Sie besteht aus einem von Wasserstoff umspülten Platinblech. Das zu untersuchende Metall der Wertigkeit z wird in eine Lösung getaucht, die $1/z$ mol Ionen des Metalls pro Liter enthält (1- normale Lösung). Beide Lösungen sind durch eine poröse Wand miteinander verbunden. Die zwischen den beiden Elektroden auftretende Spannung ist dann definitionsgemäß das Normalpotenzial des Metalls. Ordnet man die Metalle nach wachsenden Normalpotenzialen, so erhält man die **elektrochemische Spannungsreihe**.

Elektrochemische Spannungsreihe		
Metall	Reaktion	Spannung in Volt
K	$K^+ + e$	-2,92
Na	$Na^+ + e$	-2,71
Zn	$Zn^{++} + 2e$	-0,76
Pb	$Pb^{++} + 2e$	-0,13
H	$H^+ + e$	0
Cu	$Cu^{++} + 2e$	+0,34
Cu	$Cu^+ + e$	+0,52
Ag	$Ag^+ + e$	+0,80
Au	$Au^+ + e$	+1,42
Au	$Au^{+++} + 3e$	+1,50
Pt	$Pt^{++} + 2e$	+1,60

Mit diesem Wissen können Spannungsquellen, die sogenannten **GALVANISCHEN ELEMENTE**, gebaut werden. Als Beispiel betrachten wir das **DANIELL-Element**.

Versuch 3.13

Bei dem DANIELL-Element befindet sich ein Zinkstab in einer Zinksulfatlösung und ein Kupferstab in einer Kupfersulfatlösung, die beide durch eine poröse Wand miteinander verbunden sind (s. Abb. 3.27, entnommen aus [1]). Die gemessene Potenzialdifferenz zwischen ihnen betrug

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{Cu}} = 0,35 \text{ V} - 0,76 \text{ V} = 1,11 \text{ V}.$$

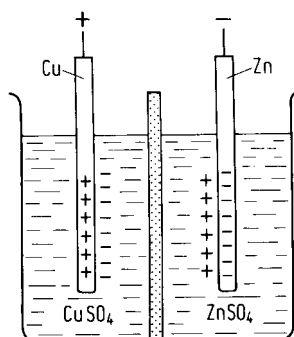
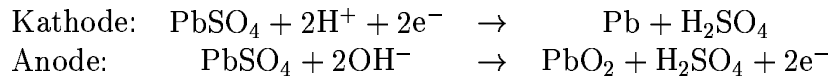


Abbildung 3.27: Daniell-Element

Verbindet man die beiden Elektroden mit einem Draht, so fließt ein Strom vom Zink zum Kupfer. Dabei wird das Zink positiver und scheidet mehr Ionen in die Lösung, die wiederum SO_4^{2-} -Ionen aus der Kupfersulfatlösung abziehen. Die so entstandenen Cu^{++} -Ionen in der Lösung werden von der mittlerweile negativen Kupfer-Kathode angezogen, neutralisieren sich dort und schlagen sich an der Kathode nieder. Dadurch nimmt die Konzentration der Kupfersulfatlösung ab, die der Zinklösung hingegen steigt. Bei dieser Reaktion wird das Zinkblech immer dünner, während das Kupferblech immer dicker wird. Der Vorgang wird erst gestoppt, wenn kein Kupfer mehr in der Lösung ist. Spannung und Strom versiegen jetzt, weil sich die Kupferelektrode auch mit Zink überzieht und somit als Zinkelektrode wirkt.

Eine wichtige Erweiterung der GALVANischen Elemente ist der **Akkumulator**. Bei ihm können die abgelaufenen chemischen Prozesse durch Aufladen umgekehrt werden, wodurch er wiederverwendbar ist. Ein bekanntes Beispiel ist der Bleiakku. Er besteht aus zwei Bleiplatten, die sich in verdünnter Schwefelsäure (H_2SO_4) befinden und sich mit einer PbSO_4 -Schicht überziehen.

Beim Aufladen wird die Spannung von außen angelegt und es entsteht an der Kathode Blei und an der Anode Bleioxid:



Nach dem Aufladen liefert der Bleiakku eine Spannung von 2 V. Bei der Stromentnahme läuft der Prozess umgekehrt, bis der Anfangszustand fast wieder hergestellt ist. Man erhält etwa 70-80 % der investierten Energie zurück. Eine typische Autobatterie mit 12 V bei 55 Ah (Amperestunde) kann eine Energie von

$$W = Q U = 12 \text{ V} \cdot 55 \text{ Ah} \cdot \frac{3600 \text{ s}}{1 \text{ h}} = 2,4 \cdot 10^6 \text{ VA s} = 2,4 \cdot 10^6 \text{ J}$$

speichern.

3.9 Leitung in Metallen

Wir wollen uns an dieser Stelle noch einmal etwas genauer mit den Leitungsmechanismen in Metallen beschäftigen. Für eine exakte Beschreibung ist allerdings die Kenntnis des atomaren Aufbaus und der Gitterstruktur im Festkörper, sowie der Quantentheorie, nötig, welche erst in den folgenden Semestern gelehrt werden. Deshalb wollen wir uns hier auf einige wesentliche Ergebnisse beschränken, die unter der Bezeichnung **Bändermodell** zusammengefasst sind. Das Bändermodell ermöglicht eine einheitliche Deutung der unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeit von Metallen, Halbleitern und Isolatoren.

Bereits in dem Abschnitt über die Temperaturabhängigkeit des Widerstands haben wir uns etwas mit dem Leitungsmechanismus in Metallen beschäftigt. Wir wissen, dass jedes Metallatom ein Valenzelektron als Leitungselektron abgibt. Diese Elektronen sind frei beweglich und werden auch **Elektronengas** genannt. Sie bewegen sich frei durch das Ionengitter, ähnlich den Gasatomen. Durch ihre Wärmebewegung verursachen sie keinen Strom. Erst wenn sich das Metall in einem elektrischen Feld befindet, wird diese Bewegung durch die Driftbewegung überlagert und es fließt ein Strom. (vgl. Seite 93) Die Valenzelektronen sind nicht an die einzelnen Gitterbausteine gebunden, sondern nur an den Kristall als Ganzen. Sie befinden sich in gebundenen Zuständen, die laut Quantentheorie nicht beliebige Energiewerte annehmen können. Die Valenzelektronen können sich nur in einer endlichen, allerdings sehr großen Anzahl von diskreten Zuständen aufhalten. Die Zustände sind nicht kontinuierlich über den Energiebereich verteilt, sondern es gibt Bereiche, sogenannte **Bänder**, erlaubter Energieniveaus, die durch die **verbotenen Zonen** getrennt sind (s. Abb. 3.28, entnommen aus [5]). In den verbotenen Zonen können sich aus energetischen Gründen keine Elektronen aufhalten. Die Bänder kann man als kontinuierliche Zonen erlaubter Energiewerte betrachten, denn die Abstände zwischen den einzelnen Zuständen des einzelnen Bandes sind so gering, dass die Elektronen aufgrund der Wärmebewegung praktisch ungehindert zwischen den einzelnen Zuständen wechseln können. Sie sind aber bestrebt, immer den tiefstmöglichen Zustand einzunehmen. Wegen des PAULI-Prinzips (siehe Vorlesung des 4. Semesters) kann jeder Zustand nur zweimal