

6.1.3 Merkpunkte zu Kapitel 6.1: Reaktionsraten

Kinetik bedeutet hier: Lehre vom Weg ins Gleichgewicht durch **Bewegung** (von Atomen) mit "Nettoeffekt" **und** "Bewegung" im **TD GG** ohne "Nettoeffekt"

Weg Nichtgleichgewicht $\rightarrow$ Gleichgewicht: Es muss sich netto "was" ändern!

Bei Festkörpern / Kristallen: Atome müssen **diffundieren**

Zu betrachtender Elementarprozess: "**Sprung**" eines Teilchens (=Atom).

Atome "springen" aber auch im Gleichgewicht! Was zählt ist nur der Nettoeffekt (im Gleichgewicht=0)

Analogie: Girokonto. Kein Nettoeffekt falls Zufluß=Abfluß

Sprünge erfolgen immer über **Energiebarrieren** (besser: Enthalpiebarrieren).

Ansatz für Sprungrate r =Zahl Sprünge **eines** Teilchens pro Sekunde:

Für $p(\Delta E)$ gilt **immer** der **Boltzmannfaktor**:

Extrem wichtige Gleichung; wird sehr häufig auftauchen!

$p(\Delta E)$ für Atome in einem Kristall ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass in den Vibrationen um die Ruhelage (mit "statistischen" Amplituden) die Energie ΔE steckt.

Damit Gesamtsprungrate R von N Teilchen über Barriere E .

Vorfaktor A enthält die Anlauffrequenz ν und evtl. noch andere ("unwichtige") Faktoren

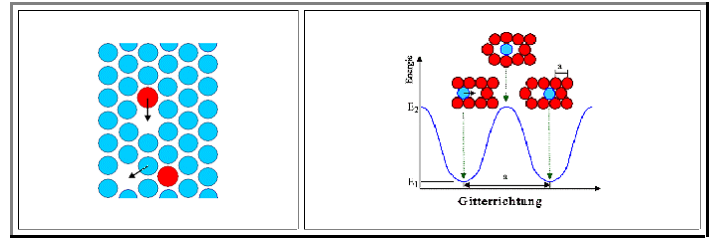
Gleichgewicht zwischen zwei E -Niveaus 1 und 2 bedingt
 $R_{1 \rightarrow 2} = R_{2 \rightarrow 1}$

Damit **Zentralformel** für die "Besetzung" von E -Niveaus im **TD GG**

Entscheidend ist nur $E_1 - E_2$; ΔE bestimmt nur, wie lange es dauert, bis **GG** eingestellt ist.

Verallgemeinert und mit leichter Näherung ($N_i \ll N_0$) erhält man eine Zentralformel der Materialwissenschaft:

Verteilung **klassischer** Teilchen im **TD GG** auf gegebene Energieniveaus E_i mit Grundniveau $E_0 = 0 \text{ eV}$ für **alle** Systeme.

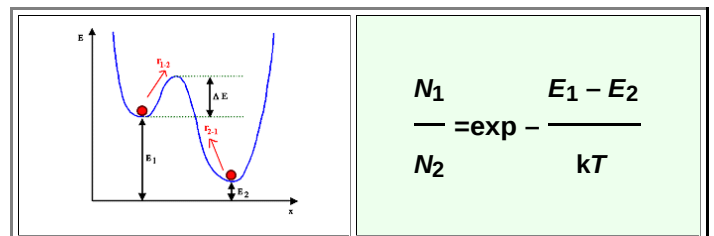


$$r = \nu \cdot p(\Delta E)$$

ν =Anlauffrequenz;
 $p(\Delta E)$ Wahrscheinlichkeit zur Überwindung der Energiebarriere ΔE

$$p(\Delta E) = \exp - \frac{\Delta E}{kT}$$

$$R = N \cdot r = A \cdot \exp - \frac{E}{kT}$$



$$N_i = N_0 \cdot \exp - \frac{E_i}{kT}$$

- Diese Art der Verteilung von Teilchen auf verschiedene E-Niveaus heißt *Boltzmannverteilung* oder *Boltzmannstatistik*.
- Bedeutung Boltzmannstatistik: *Nie mehr Abzählen und Kombinatorik für Entropieteil der freien Energie / Enthalpie!*

■ Anwendung auf atomare Fehlstellen (**AF**) im **TD GG**:

- Teilchen (i.d.R.=Atome) habe zwei **E**-Niveaus: Grundniveau **E₀** auf Gitterplatz, und "angeregtes" Niveau **E_F** (=Bildungsenergie) bei Bildung einer **AF**

$$N_{AF} = N_0 \cdot \exp - \frac{E_F}{kT}$$