

Bernhard Härder

*Einführung in die
PHYSIKALISCHE CHEMIE
ein Lehrbuch
Chemische Thermodynamik*

Skripte, Lehrbücher Band 2

W/ WESTAR.P
WISSENSCHAFTEN

Inhaltsverzeichnis

Vorwort zur ersten Auflage

Vorwort zur zweiten Auflage

1.	Von der Stöchlometrie zur Physikalischen Chemie	1
1.1	Interpretation der chemischen Gleichung	1
1.2	Fragestellungen der Physikalischen Chemie	4
1.3	Systeme, Zustandsgrößen, extensive und intensive Größen	4
	Testfragen	5
	Testaufgaben	6
2.	Zusammenhang zwischen Volumen, Druck, Temperatur und Molmenge	6
2.1	Gesetze für das ideale Gas	7
2.1.1	Gesetz von <i>Boyle-Mariotte</i>	7
2.1.2	Ausdehnung von Stoffen beim Erwärmen	10
2.1.3	Druck-Temperatur-Verhalten von Gasen	12
2.1.4	Der isotherme Kompressibilitätskoeffizient	14
2.1.5	Allgemeine Zustandsgleichung für ideale Gase	15
2.1.6	Gasgemische	19
	Testfragen	21
	Testaufgaben	22
2.2	Realverhalten der Gase	22
2.2.1	Gasgleichung nach <i>van der Waals</i>	23
2.2.2	Weitere Zustandsgleichungen für reale Gase	25
2.2.3	Verflüssigung von Gasen und <i>van der Waals'sche</i> Zustandsgleichung	27
2.2.4	Theorem der Übereinstimmenden Zustände	31
	Testfragen	33
	Testaufgaben	34
3.	Thermochemie	35
3.1	Klassifizierung chemischer Reaktionen	35
3.2	Energieumsatz bei chemischen Reaktionen	37
3.2.1	Reaktionsenthalpie	37
3.2.2	Standardreaktionsenthalpie, Standardbildungsenthalpie	38
3.2.3	Bindungsenergien	42
	Testfragen	43
	Testaufgaben	44
4.	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	45
4.1	Zustandsfunktionen	46
4.2	Der erste Hauptsatz	48
4.2.1	Arbeit, Wärme, Innere Energie	48
4.2.2	Formulierung des ersten Hauptsatzes	50
4.2.3	Enthalpie	52
	Testfragen	53
	Testaufgaben	54

4.3	Abhängigkeit der Inneren Energie und Enthalpie von Druck, Volumen und Temperatur	54
4.4	Molare Wärmekapazität - spezifische Wärmekapazität	56
4.5	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie und -energie	60
4.6	Maximale Flammentemperatur	64
	Testfragen	64
	Testaufgaben	65
4.7	Änderung thermodynamischer Größen bei physikalischen Vorgängen	66
4.7.1	Isotherme Vorgänge	66
4.7.2	Isochore Vorgänge	68
4.7.3	Isobare Vorgänge	69
4.7.4	Adiabatische Vorgänge	70
4.8	Anwendung des ersten Hauptsatzes auf reale Gase	72
4.9	Wärmediagramm	75
	Testfragen	75
	Testaufgaben	76
5.	Der zweite Hauptsatz	78
5.1	Notwendigkeit einer neuen Zustandsgröße als Richtungsindikator	78
5.2	Formulierungen des zweiten Hauptsatzes	78
5.3	<i>Carnot</i> 'scher Kreisprozeß	79
5.4	Entropie als Richtungsindikator	83
5.5	Entropie als Zustandsfunktion	84
	Testfragen	86
	Testaufgaben	87
5.6	Berechnung von Entropieänderungen	87
5.6.1	Entropieänderungen bei physikalischen Vorgängen	87
5.6.2	Entropieänderungen bei chemischen Reaktionen	91
	Testfragen	93
	Testaufgaben	93
6.	Freie Enthalpie und freie Energie	95
6.1	Begründung der Einführung neuer Zustandsgrößen	95
6.2	Definition der freien Enthalpie und freien Energie und Deutung dieser Größen	96
6.3	Berechnung der freien Reaktionsenthalpie und freien Reaktionsenergie	98
6.4	Druck- und Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie	100
6.4.1	Druckabhängigkeit der freien Enthalpie	101
6.4.2	Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie	101
	Testfragen	102
	Testaufgaben	103
7.	Chemisches Gleichgewicht	104
7.1	Definitionen	104
7.2	Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von äußeren Bedingungen	104

7.3	Berechnung der Gleichgewichtskonstanten	106
7.4	Temperaturabhängigkeit von ΔG° und K_p	108
7.5	Klassifizierung chemischer Reaktionen	111
	Testfragen	115
	Testaufgaben	116
7.6	Berechnungen zum Massenwirkungsgesetz	117
7.6.1	Gleichgewichtskonstanten	118
7.6.2	Berechnung der Gleichgewichtskonstante	118
7.6.3	Berechnung der Zusammensetzung im Gleichgewicht	120
7.6.4	Berechnung der Ausgangsmengen bei vorgegebenem Umsatz	121
7.6.5	Umsatz als Funktion von K und den Ausgangsmengenverhältnissen	122
7.6.6	Reaktionen mit Gasmolzahländerung	123
7.6.7	Thermische Dissoziation	125
7.6.8	Heterogene Gasreaktionen	125
7.6.9	Simultangleichgewichte	126
7.7	Exkurs: Die thermodynamischen Funktionen	127
	Testfragen	130
	Testaufgaben	130
8.	Thermodynamik reiner Flüssigkeiten	132
8.1	Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit	132
8.2	Verdampfungsenthalpie und Verdampfungsentropie	135
8.3	Dampfdruckdiagramme	136
	Testfragen	137
	Testaufgaben	137
9.	Phasengleichgewichte	139
9.1	Definition der Begriffe "Phase", "Freiheitsgrad" und "Bestandteil"	139
9.2	Phasengesetz	140
9.3	Einstoffsysteme	140
9.4	Zweistoff Systeme	143
9.4.1	Grundsätzliche Betrachtungen	143
9.4.2	Systematik von Zweistoffsystemen	144
9.4.3	Systeme flüssig/flüssig (Mischbarkeitsdiagramme)	144
9.4.4	Schmelzdiagramme	146
	Testfragen	151
	Testaufgaben	152
9.4.5	Phasengleichgewichte mit flüssiger und dampfförmiger Phase	153
9.5	Dreistoff Systeme	164
9.5.1	Zeichnerische Darstellung	164
9.5.2	Mischbarkeit von Flüssigkeiten	165
9.5.3	Salzlösungen •	166
	Testfragen	167
	Testaufgaben	167

10.	Mischphasenthermodynamik und Phasengleichgewichte	169
10.1	Partielles Molvolumen	169
10.2	Bestimmung des partiellen Molvolumens	171
10.3	Chemisches Potential und andere partielle molare Größen	172
10.4	Abhängigkeit des chemischen Potentials	174
10.5	Freie Mischungsenthalpie und Mischungsentropie	176
	Testfragen	179
	Testaufgaben	179
11.	Kolligative Erscheinungen und Lösungsgleichgewichte	180
11.1	Kolligative Erscheinungen	180
11.1.1	Dampfdruckerniedrigung	180
11.1.2	Siedepunktserhöhung	181
11.1.3	Gefrierpunktserniedrigung	183
11.1.4	Osmotischer Druck	184
11.2	Lösungsgleichgewichte	186
11.2.1	Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten	186
11.2.2	Löslichkeit von Feststoffen in Flüssigkeiten	187
11.2.3	Lösungs- und Verdünnungsenthalpie	189
11.2.4	Verteilungsgleichgewichte	191
11.2.5	Extraktion mit Überkritischen Gasen	194
	Testfragen	194
	Testaufgaben	195
12.	Elektrochemie	196
12.1	Eigenschaften von Elektrolytlösungen	196
12.1.1	Einführung	196
12.1.2	Elektrische Leitfähigkeit	196
12.1.3	Empirische Leitfähigkeitsgesetze	199
12.1.4	Wanderung von Ionen	201
12.1.5	<i>Debye-HUckel-Onsager-Theorie</i>	203
12.1.6	Praktische Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen	206
	Testfragen	207
	Testaufgaben	207
12.2	Elektrochemische Zellen - Thermodynamik der Elektrolyte	208
12.2.1	Zusammenhang zwischen Zellspannung und freier Enthalpie AG	208
12.2.2	Abhängigkeit der Zellspannung von Konzentration, Druck und Temperatur	209
12.2.3	Einzelpotentiale	211
12.2.4	Anwendung der Tabelle der Standardpotentiale	212
12.2.5	Bestimmung thermodynamischer Größen	217
	Testfragen	219
	Testaufgaben •	220

12.3	Spezielle Zellen bzw. Halbzellen	220
12.3.1	Konzentrationszellen	220
12.3.2	Ionenkonstante des Wassers und pH-Wert	222
12.3.3	Galvanische Zellen für die Erzeugung elektrischer Energie	224
12.3.4	Elektrolyse	225
	Testfragen	227
	Testaufgaben	227
13.	Exkurs: Einführung In die chemische Kinetik	228
13.1	Aufgaben der chemischen Kinetik	228
13.2	Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsordnung und Reaktionsmolekularität	228
13.3	Integration einfacher Zeitgesetze	230
13.3.1	Reaktionen erster Ordnung	230
13.3.2	Reaktionen zweiter Ordnung	231
13.4	Spezialfälle von Zeitgesetzen	232
13.4.1	Pseudoordnung von Reaktionen	232
13.4.2	Gleichgewichtsreaktionen	233
13.4.3	Folgereaktionen	233
13.4.4	Parallelreaktionen	234
13.5	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	234
13.6	Heterogene Katalyse	235
13.6.1	Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit	236
13.6.2	Einfluß der Adsorption	237
13.6.3	Einfluß der Temperatur	237
Anhang		
	<i>van der Waals'sche</i> und kritische Konstanten für Gase	238
	Bindungsenergien	238
	Temperaturfunktionen von C_p für verschiedene Stoffe	239
	$\Delta H^{\circ}_T - \Delta H^{\circ}_{298}$ - Werte	239
	Thermodynamische Zustandsgrößen bei 298 K und 1,013 bar	240
	Thermodynamische Zustandsgrößen bei Ionen bei 298 K und 1,013 bar	242
	Berechnungsgleichungen für ΔG , ΔH , ΔW und ΔO bei Gasen	242
	Standardelektrodenpotentiale	243
	Verdampfungsenthalpien verschiedener Flüssigkeiten als $f(T)$	243
	Lösungshinweise zu den Testaufgaben	244
	Lehrbücher der chemischen Thermodynamik bzw. Physikalischen Chemie	244
	Aufgabensammlungen und Arbeitsbücher zur Physikalischen Chemie	245
	Lösungshinweise zu den Testaufgaben	246
	Register	260