

# **Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächler**

2., überarbeitete und erweiterte Auflage

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Heterogene Gleichgewichte</b>	<b>15</b>
1.1	Begriffe zur Beschreibung stofflicher Zustände	15
1.2	Ideale und reale Gase	17
1.3	Die Gibbssche Phasenregel	28
1.4	Phasendiagramme von Einkomponentensystemen	31
1.5	Lösungen von Stoffen mit vernachlässigbarem Dampfdruck	35
1.6	Mischungen	37
1.7	Dampfdruckdiagramme von Mischungen unbegrenzt mischbarer Flüssigkeiten	39
1.8	Siedediagramme	42
1.9	Schmelzdiagramme	47
1.10	Heterogene chemische Gleichgewichte	54
1.11	Adsorptionsisotherme	56
1.12	Übungsaufgaben zu Kapitel 1	59
1.13	Versuche zu Phasengleichgewichten	63
1.13.1	Kryoskopie	63
1.13.2	Adsorptionsisotherme einer gelösten Substanz	65
1.13.3	Siedediagramm	66
1.13.4	Schmelzdiagramm mittels mikroskopischer Beobachtung	68
1.13.5	Erstellen des Schmelzdiagramms mittels thermischer Analyse	70
<b>2</b>	<b>Chemische Thermodynamik</b>	<b>72</b>
2.1	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	72
2.2	Volumenarbeit	73
2.3	Innere Energie	78
2.4	Enthalpie	80
2.5	Der Satz von Hess, Enthalpieberechnungen	85
2.6	Kalorische Grundgleichung und Wärmekapazität	89
2.7	Adiabatische Kompression und Expansion eines idealen Gases	93
2.8	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	94
2.8.1	Spontane makroskopische Vorgänge, die Entropie	94
2.8.2	Entropieänderungen in abgeschlossenen Systemen	100
2.8.3	Entropieberechnungen, der dritte Hauptsatz der Thermodynamik	101

2.8.4	Triebkraft spontaner Vorgänge in geschlossenen Systemen, die Freie Enthalpie	104
2.9	Thermodynamik chemischer Gleichgewichte	109
2.9.1	Die van't Hoffsche Reaktionsisotherme	109
2.9.2	Die van't Hoffsche Reaktionsisobare	115
2.10	Die Beschreibung realer Systeme mit partiellen Größen, das chemische Potenzial	117
2.11	Übungsaufgaben zu Kapitel 2	120
2.12	Kalorimetrische Versuche zur chemischen Thermodynamik	126
2.12.1	Neutralisationsenthalpie	127
2.12.2	Verdampfungsenthalpie	129
2.12.3	Verbrennungsenthalpie	130
2.13	Bestimmung weiterer thermodynamischer Konstanten	132
2.13.1	Die EDA-Verbindung aus Naphthalin und Chloranil	132
2.13.2	Säurekonstante von p-Nitrophenol	135
<b>3</b>	<b>Reaktionskinetik</b>	<b>137</b>
3.1	Reaktionsgeschwindigkeit	138
3.2	Molekularität von Elementarreaktionen, Reaktionsordnung von Geschwindigkeitsansätzen	140
3.3.	Geschwindigkeitsgesetze	142
3.3.1.	Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung	143
3.3.2.	Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 2. Ordnung	146
3.3.3.	Geschwindigkeitsgesetze für Reaktionen 0. und 3. Ordnung	151
3.3.4.	Weitere Reaktionsordnungen	153
3.3.5.	Herabsetzung der Reaktionsordnung durch Komponentenüberschuss	153
3.3.6.	Zusammenfassung zu den integrierten Geschwindigkeitsgesetzen	155
3.3.7.	Weitere Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung	157
3.4	Experimentelle Bestimmung kinetischer Daten	159
3.5	Die Arrheniussche Gleichung	163
3.6	Komplexe Reaktionen	174
3.6.1	Gleichgewichtsreaktionen	174
3.6.2	Parallel-oder Nebenreaktionen	178
3.6.3	Folgereaktionen	180
3.7	Reaktionsmechanismen ausgewählter Reaktionen	183
3.7.1	Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme	184
3.7.2	Oxidation von Stickstoffmonoxid	185

3.7.3	Thermodynamische Ableitung der Arrheniusschen Gleichung	186
3.7.4	Diffusions- und aktivierungskontrollierte Reaktionen	187
3.7.5	Bildung von HBr in einer Kettenreaktion	188
3.7.6	Der Mechanismus unimolekularer Reaktionen	191
3.8.	Katalyse	193
3.8.1	Säure-Base-Katalyse	195
3.8.2	Enzymkatalysierte Reaktionen, Michaelis-Menten-Kinetik	196
3.8.3	Katalytischer Ozonabbau	199
3.9.	Übungsaufgaben zu Kapitel 3	201
3.10.	Versuche zur Reaktionskinetik	207
3.10.1	Zerfallsgeschwindigkeit des Trioxalatomanganat(III)-Ions	207
3.10.2	Inversionsgeschwindigkeit von Saccharose (Rohrzucker)	208
3.10.3	Esterhydrolyse	210
3.10.4	Iodierung von Aceton	211
<b>4</b>	<b>Elektrochemie</b>	<b>215</b>
4.1	Zur Geschichte der Elektrochemie	215
4.2	Elektrolyte und deren Wechselwirkung mit Lösungsmitteln	217
4.3	Elektrolytische Leitfähigkeit	223
4.3.1	Spezifische und molare Leitfähigkeit	225
4.3.2	Ionenwanderungsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit	233
4.3.3	Bestimmung von Ionenleitfähigkeiten	234
4.3.4	Analytische Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen (Konduktometrie)	239
4.4	Elektrochemische Potenziale	242
4.4.1	Elektrochemische Doppelschicht und elektrochemische Spannungsreihe	242
4.4.2	Die Nernstsche Gleichung/Einzelpotenziale und Ionenaktivitäten	248
4.4.3	Einteilung von Elektroden in Anoden und Katoden/ Elektrodentypen	251
4.4.4	Diffusions- und Membranpotenziale	255
4.5	Zellspannung	258
4.5.1	Galvanische Ketten, EMK	258
4.5.2	Aktivitätsbestimmung aus Potenzialmessungen	261
4.5.3	Potentiometrische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes eines schwerlöslichen Salzes	264
4.5.4	Thermodynamische Betrachtung der Nernstschen Gleichung	266
4.6	Elektrolyse	267
4.6.1	Zersetzungsspannung, Polarisierung von Elektroden	267
4.6.2	Überspannung	269
4.6.3	Anwendungsbeispiele für elektrolytische Verfahren	270

4.7	Elektrochemische Energiequellen	273
4.7.1	Primärzellen	273
4.7.2	Sekundärzellen	275
4.7.3	Brennstoffzellen	276
4.8	Übungsaufgaben zu Kapitel 4	278
4.9	Versuche zur Elektrochemie	282
4.9.1	Konduktometrische Bestimmung von Säurekonstanten	282
4.9.2	Potenziometrische Bestimmung von $pK_s$ - Werten schwacher Säuren	283
4.9.3	Konzentrationsketten	285
4.9.4	Bestimmung der Überführungszahlen von Salpetersäure nach Hittorf	286
4.9.5	Zersetzungsspannung	287
4.9.6	Konduktometrische Titration	290
5	<b>Lösungen zu den Übungsaufgaben</b>	<b>292</b>
5.1	Lösungen zu Kapitel 1	292
5.2	Lösungen zu Kapitel 2	297
5.3	Lösungen zu Kapitel 3	304
5.4	Lösungen zu Kapitel 4	313
	<b>Sachwortverzeichnis</b>	<b>318</b>