

**Wolfgang Bechmann  
Joachim Schmidt**

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



B.G.Teubner Stuttgart • Leipzig • Wiesbaden

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Heterogene Gleichgewichte</b>	<b>13</b>
1.1	Begriffe	13
1.2	Ableitung der Gibbsschen Phasenregel	16
1.3	Phasendiagramme von Einkomponentensystemen	17
1.4	Ideal verdünnte Lösungen	21
1.5	Mischungen	24
1.6	Dampfdruckdiagramme von Mischungen unbegrenzt mischbarer Flüssigkeiten	25
1.7	Siedediagramme	29
1.8	Schmelzdiagramme	33
1.9	Adsorptionsisotherme	40
1.10	Übungsaufgaben zu Kapitel 1	43
1.11	Versuche zu Phasengleichgewichten	47
1.11.1	Kryoskopie	47
1.11.2	Adsorptionsisotherme einer gelösten Substanz	48
1.11.3	Siedediagramm	50
1.11.4	Schmelzdiagramm mittels mikroskopischer Beobachtung	51
1.11.5	Erstellen des Schmelzdiagramms mittels thermischer Analyse	53
<b>2</b>	<b>Chemische Thermodynamik</b>	<b>55</b>
2.1	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	56
2.2	Reversible und irreversible Zustandsänderungen	60
2.3	Enthalpie	63
2.4	Der Satz von Hess, Enthalpieberechnungen	66
2.5	Kalorische Grundgleichung und Wärmekapazität	70
2.6	Adiabatische Kompression und Expansion eines idealen Gases	74
2.7	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, die Entropie	75
2.8	Entropieänderungen	81
2.8.1	Entropieänderungen in abgeschlossenen Systemen	81
2.8.2	Entropieberechnungen, der dritte Hauptsatz der Thermodynamik	82
2.8.3	Triebkraft spontaner Vorgänge in geschlossenen Systemen	85

2.9	Thermodynamik chemischer Gleichgewichte	90
2.9.1	Die van't Hoff'sche Reaktionsisotherme	90
2.9.2	Die van't Hoff'sche Reaktionsisobare	94
2.9.3	Übungsaufgaben zu Kapitel 2	96
2.10	Kalorimetrische Versuche zur chemischen Thermodynamik	102
2.10.1	Neutralisationsenthalpie	104
2.10.2	Verdampfungsenthalpie von Wasser	105
2.10.3	Verbrennungsenthalpie	107
2.11	Bestimmung weiterer thermodynamischer Konstanten	108
2.11.1	Die EDA-Verbindung aus Naphthalin und Chloranil	108
2.11.2	Säurekonstante von p-Nitrophenol	111
<b>3</b>	<b>Reaktionskinetik</b>	<b>113</b>
3.1	Reaktionsgeschwindigkeit	114
3.2	Molekularität von Elementarreaktionen, Reaktionsordnung von Bruttoreaktionen	116
3.3.	Geschwindigkeitsgesetze	118
3.3.1.	Integriertes Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung	119
3.3.2.	Integriertes Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 2. Ordnung	122
3.3.3.	Integrierte Geschwindigkeitsgesetze für Reaktionen 0. und 3. Ordnung	127
3.3.4.	Herabsetzung der Reaktionsordnung durch Komponentenüberschuss	130
3.3.5.	Zusammenfassung zu den integrierten Geschwindigkeitsgesetzen	131
3.3.6.	Weitere Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung	133
3.4	Experimentelle Bestimmung kinetischer Daten	135
3.5	Die Arrheniussche Gleichung	139
3.6	Komplexe Reaktionen	150
3.6.1	Gleichgewichtsreaktionen	150
3.6.2	Parallel- oder Nebenreaktionen	154
3.6.3	Folgereaktionen	156
3.7	Reaktionsmechanismen ausgewählter Reaktionen	159
3.7.1	Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme	160
3.7.2	Oxidation von Stickstoffmonoxid	160
3.7.3	Thermodynamische Ableitung der Arrheniusschen Gleichung	162
3.7.4	Diffusions- und aktivierungskontrollierte Reaktionen	163
3.7.5	Bildung von HBr in einer Kettenreaktion	164
3.7.6	Der Mechanismus unimolekularer Reaktionen	167

## Inhaltsverzeichnis

3.8.	Katalyse	169
3.8.1	Säure-Base-Katalyse	171
3.8.2	Enzymkatalysierte Reaktionen, Michaelis-Menten-Kinetik	172
3.8.3	Katalytischer Ozonabbau	175
3.9.	Übungsaufgaben zu Kapitel 3	177
3.10.	Versuche zur Reaktionskinetik	183
3.10.1	Zerfallsgeschwindigkeit des Trioxalatomanganat(III)-Ions	183
3.10.2	Inversionsgeschwindigkeit von Saccharose (Rohrzucker)	184
3.10.3	Esterhydrolyse	186
3.10.4	Iodierung von Aceton	187
<b>4</b>	<b>Elektrochemie</b>	<b>191</b>
<b>4.1</b>	Zur Geschichte der Elektrochemie	191
<b>4.2</b>	Elektrolyte und deren Wechselwirkung mit Lösungsmitteln	193
4.3	Elektrolytische Leitfähigkeit	199
4.3.1	Spezifische und molare Leitfähigkeit	201
4.3.2	Ionenwanderungsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit	209
4.3.3	Bestimmung von Ionenleitfähigkeiten	210
4.3.4	Analytische Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen (Konduktometrie)	215
4.3.5	Zusammenfassung zur elektrolytischen Leitfähigkeit	218
<b>4.4</b>	<b>Elektrochemische Potenziale</b>	<b>220</b>
4.4.1	Elektrochemische Doppelschicht und elektrochemische Spannungsreihe	220
4.4.2	Die Nernstsche Gleichung/Einzelpotenziale und Ionenaktivitäten	226
4.4.3	Einteilung von Elektroden in Anoden und Katoden/ Elektrodenarten	229
<b>4.4.4</b>	<b>Diffusions- und Membranpotenziale</b>	<b>233</b>
<b>4.5</b>	<b>Zellspannung</b>	<b>236</b>
<b>4.5.1</b>	<b>Galvanische Ketten, EMK</b>	<b>236</b>
4.5.2	Aktivitätsbestimmung aus Potenzialmessungen	239
4.5.3	Potentiometrische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes eines schwerlöslichen Salzes	242
<b>4.5.4</b>	<b>Thermodynamische Ableitung der Nernstschen Gleichung</b>	<b>243</b>
<b>4.6</b>	<b>Elektrolyse</b>	<b>244</b>
<b>4.6.1</b>	<b>Zersetzungsspannung, Polarisierung von Elektroden</b>	<b>245</b>
<b>4.6.2</b>	<b>Überspannung</b>	<b>247</b>
<b>4.6.3</b>	<b>Anwendungsbeispiele für elektrolytische Verfahren</b>	<b>248</b>

4.7	Elektrochemische Energiequellen	250
4.7.1	Primärzellen	250
4.7.2	Sekundärzellen	252
4.7.3	Brennstoffzellen	254
4.8	Übungsaufgaben zu Kapitel 4	256
4.9	Versuche zur Elektrochemie	260
4.9.1	Konduktometrische Bestimmung von Säurekonstanten	260
4.9.2	Potentiometrische Bestimmung von $pK_s$ -Werten schwacher Säuren	261
4.9.3	Konzentrationsketten	263
4.9.4	Bestimmung der Überführungszahlen von Salpetersäure nach Hittorf	264
4.9.5	Zersetzungsspannung	265
5	<b>Lösungen zu den Übungsaufgaben</b>	<b>268</b>
5.1	Lösungen zu Kapitel 1	268
5.2	Lösungen zu Kapitel 2	273
5.3	Lösungen zu Kapitel 3	281
5.4	Lösungen zu Kapitel 4	290
	<b>Literatur</b>	<b>296</b>
	<b>Sachwortverzeichnis</b>	<b>297</b>