

# Physikalische Chemie

## Eine Einführung für Ingenieure

*von*

Prof Dr. Leonhard Riedel

*Universität Karlsruhe*



**Bibliographisches Institut Mannheim/Wien/Zürich**  
B. I.-Wissenschaftsverlag

## Inhaltsverzeichnis

<b>L Grundbegriffe und Maßeinheiten</b>	<b>17</b>
§ 1. Bedeutung und Methoden der physikalischen Chemie	17
§ 2. Thermodynamische Grundbegriffe	18
a) Systeme	18
b) Phasen und Komponenten	19
§ 3. Physikalische Größen und Maßeinheiten	20
a) Physikalische Größen	20
b) Größengleichung und Zahlenwertgleichung	20
c) Wechsel von Maßeinheiten	21
§ 4. Das internationale Einheitensystem	22
a) Allgemeines	22
b) Grundgrößen und Grundeinheiten des SI	23
c) Kraft und Druck	23
d) Arbeit und Wärme	24
e) Temperatur	25
§ 5. Chemische Grundbegriffe	25
a) Atomgewicht	25
b) Das Mol als Mengeneinheit in der Chemie	26
c) Extensive, spezifische und Molgrößen	27
d) Übereinstimmung und Additivität molarer Größen	28
§ 6. Zustandsvariable und Zustandsfunktionen	29
<b>II. Einführung in die Thermodynamik</b>	<b>30</b>
§ 7. Das Volumen als Zustandsfunktion	31
§ 8. Die thermische Zustandsgleichung idealer Gase	32
a) Das Boyle-Mariottesche Gesetz	32
b) Das Gay-Lussacsche Gesetz	33
c) Das Avogadrosche Gesetz	34
d) Das universelle Gasgesetz	34
e) Das ideale Gasgesetz als Grenzgesetz	34
f) Bedeutung und Anwendung des idealen Gasgesetzes	35
g) Rechenbeispiele	36
§ 9. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	36
a) Äquivalenzprinzip und Energieprinzip	36
b) Die innere Energie als Zustandsfunktion	37
c) Volumenarbeit	38
d) Einführung der Enthalpie	39
§ 10. Anwendung des Energiesatzes auf einzelne Phasen mit konstanter Zusammensetzung	40
§ 11. Anwendung des Energiesatzes auf ideale Gase	42
a) Innere Energie und Enthalpie	42
b) Reversible Prozesse	43
c) Reversible isotherme Expansion idealer Gase	44
d) Reversible adiabatische Expansion idealer Gase	45
e) Der Carnotsche Kreisprozeß	46

## *Inhaltsverzeichnis*

<b>§ 12. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>48</b>
a) Das Prinzip von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art	48
b) Verallgemeinerung des Carnotschen Kreisprozesses	49
c) Die Entropie als Zustandsfunktion	50
d) Irreversible Prozesse	51
<b>§ 13. Anwendung des Entropiesatzes auf einzelne Phasen mit konstanter Zusammensetzung</b>	<b>53</b>
<b>§ 14. Die Entropie idealer Gase</b>	<b>55</b>
<b>§ 15. Entropie und thermodynamisches Gleichgewicht</b>	<b>56</b>
a) Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung	56
b) Die Gleichgewichtsbedingung für abgeschlossene Systeme	56
c) Die Gleichgewichtsbedingungen für isotherme Systeme	57
d) Freie Energie und freie Enthalpie	58
e) Mathematische Beziehungen	60
<b>III. Einführung in die kinetische Gastheorie</b>	<b>62</b>
<b>§ 16. Gasdruck und Molekülgeschwindigkeit</b>	<b>62</b>
a) Kinetische Deutung des Gasdrucks	62
b) Absolute Temperatur und Molekülgeschwindigkeit	64
c) Die barometrische Höhenformel	65
d) Das Boltzmannsche Energieverteilungsgesetz	65
e) Das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz	66
<b>§ 17. Die innere Energie idealer Gase</b>	<b>68</b>
a) Der Satz von der Gleichverteilung der Energie	68
b) Die Rotationswärme	69
c) Die Schwingungswärme nach dem Gleichverteilungssatz	70
d) Die Schwingungswärme nach der Quantentheorie	71
e) Rechenbeispiel	73
<b>§ 18. Die Transporterscheinungen in Gasen</b>	<b>73</b>
a) Stoßzahl und mittlere freie Weglänge	73
b) Die Transporterscheinungen	75
c) Ergebnisse der kinetischen Theorie	76
d) Druck- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität und der Wärmeleitfähigkeit	77
e) Hochverdünnte Gase	78
f) Der Diffusionskoeffizient	79
<b>§ 19. Entropie und Wahrscheinlichkeit</b>	<b>80</b>
a) Die Boltzmannsche Gleichung	80
b) Schwankungserscheinungen	81
<b>IV. Reine Phasen</b>	<b>83</b>
<b>§ 20. Die thermische Zustandsgleichung realer Gase</b>	<b>83</b>
a) Die van der Waals'sche Zustandsgleichung	83
b) Die Verflüssigung der Gase	84
c) Metastabile Zustände	85
d) Der kritische Punkt	86

e) Die kritischen Daten nach van der Waals	86
0 Weitere Zustandsgleichungen für reale Gase	88
g) Die Virialgleichung	88
h) Der zweite Virialkoeffizient	89
i) Rechenbeispiel	91
<b>§ 21. Das kalorische Verhalten realer Gase</b>	92
a) Die kalorischen Zustandsfunktionen	92
b) Der isotherme Drosseloeffekt	94
c) Der adiabatische Drosseloeffekt (Joule-Thomson-Effekt)	94
<b>§ 22. Kondensierte Phasen</b>	96
a) Die thermische Zustandsgleichung von Flüssigkeiten und Feststoffen	96
b) Die Molwärme kondensierter Stoffe	97
c) Enthalpie und Entropie kondensierter Phasen	99
d) Die Transporteigenschaften von Flüssigkeiten	100
e) Wärmeleitung und Diffusion in nichtmetallischen Feststoffen	101
f) Metalle	102
<b>§ 23. Phasengleichgewichte reiner Stoffe</b>	103
a) Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung	103
b) Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung	104
c) Der dynamisch-statistische Charakter des thermodynamischen Gleichgewichts	105
<b>§ 24. Das Verdampfungs-gleichgewicht</b>	105
a) Die Dampfdruckgleichung von August	105
b) Die Dampfdruckgleichungen von Dupr6-Rankine und Antoine	107
c) Eine bis zum kritischen Punkt brauchbare Dampfdruckformel und das Planksehe Kriterium	108
d) Die Regel vom geradlinigen Dichtedurchmesser	110
e) Die Verdampfungswärme	110
<b>§ 25. Das Korrespondenzprinzip</b>	112
a) Das Theorem der übereinstimmenden Zustände in der ursprünglichen Fassung	112
b) Einführung des kritischen Parameters	113
c) Die reduzierte Dampfdruckgleichung	115
d) Die Flüssigkeitsdichte im Sättigungszustand	118
e) Der kritische Koeffizient	118
f) Die Berechnung der kritischen Daten	119
g) Die thermische Zustandsgleichung des realen Gases	119
h) Die Bedeutung des erweiterten Korrespondenzprinzips	120
<b>§ 26. Sublimation, Schmelzen und Kristallumwandlungen</b>	122
a) Die Sublimationsdruckkurve	122
b) Die Schmelzdruckkurve	123
c) Kristallumwandlungen	123
d) Umwandlungen zweiter Ordnung	125
e) Amorphe Stoffe (Gläser)	126

<b>V. Mischphasen</b>	127
<b>§ 27. Allgemeines über Mischphasen</b>	127
a) Grundbegriffe	127
b) Konzentrationsmaße	128
c) Grobe Einteilung der Mischphasen	129
d) Mischbarkeit	131
e) Das Hebelgesetz für Phasenmengen	132
f) Ternäre Mischungen	133
<b>§ 28. Das Volumen von Mischphasen</b>	134
a) Ideale Mischungen	134
b) Ideale Gasmischungen	135
c) Die partiellen Molvolumina	137
d) Das mittlere Molvolumen realer Mischphasen	139
e) Die Exzeßvolumina	140
f) Die Gibbs-Duhemsche Gleichung	140
g) Binäre Mischungen	141
h) Analytische Auswertung	142
i) Graphische Auswertung (Tangentenkonstruktion)	144
j) Ideal verdünnte Mischphasen	145
k) Lösungen	146
l) Verallgemeinerungen	147
<b>§ 29. Die Enthalpie von Mischphasen</b>	<b>148</b>
a) Die Mischungswärmen	148
b) Die Molwärmen von Mischungen	150
c) Die Enthalpie von Lösungen	150
d) Wärmeeffekte beim Vermischen zweier Mischungen von verschiedener Konzentration	153
<b>§ 30. Entropie und freie Enthalpie idealer Mischphasen</b>	154
a) Die fundamentale Bedeutung der chemischen Potentiale	154
b) Die Entropie idealer Gasmischungen	155
c) Die freie Enthalpie idealer Gasmischungen	156
d) Die chemischen Potentiale in idealen kondensierten Mischphasen	157
<b>§ 31. Die freie Enthalpie realer kondensierter Mischphasen</b>	158
a) Aktivität und Aktivitätskoeffizient	158
b) Binäre Mischphasen	160
c) Ideal verdünnte Mischphasen	160
d) Der Portersche Ansatz	161
e) Die chemischen Potentiale in Lösungen	163
<b>§ 32. Die freie Enthalpie von Gasen und Gasmischungen</b>	165
a) Ideale Gase und ideale Gasmischungen	165
b) Reine reale Gase	166
c) Reale Gasmischungen	168
d) Die verschiedenen Formen der Darstellung des chemischen Potentials	171
e) Das totale Differential des chemischen Potentials	172

<b>VI. Phasengleichgewichte mit Mischphasen</b>	174
<b>§ 33. Fundamentalsatz und Gibbssches Phasengesetz</b>	174
a) Der Fundamentalsatz für Phasengleichgewichte	174
b) Das Gibbssche Phasengesetz	175
c) Anwendungsbeispiele	176
<b>§ 34. Die Hauptgleichungen für Phasengleichgewichte</b>	178
a) Die erste Hauptgleichung	178
b) Die zweite Hauptgleichung	179
c) Der allgemeine Verteilungssatz	179
d) Die van't Hoff'schen Gleichungen	180
<b>§ 35. Verdampfung des Lösungsmittels</b>	181
a) Das Raoult'sche Gesetz der Dampfdruckerniedrigung	181
b) Die Siedepunkterhöhung	184
<b>§ 36. Kristallisation des reinen Lösungsmittels</b>	187
a) Die Gefrierpunktserniedrigung	187
b) Die Anwendung der kolligativen Eigenschaften zur Bestimmung der Molmasse	189
<b>§ 37. Der osmotische Druck</b>	190
a) Das van't Hoff'sche Gesetz	190
b) Die praktische Bedeutung des osmotischen Drucks	192
<b>§ 38. Verdampfung des gelösten Stoffes</b>	194
a) Das Henry'sche Gesetz der Gaslöslichkeit	194
b) Die Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit	196
<b>§ 39. Kristallisation des reinen gelösten Stoffes</b>	198
a) Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit fester Stoffe	198
b) Ideale Lösungen	199
c) Die Lösungswärme fester Stoffe	200
d) Löslichkeitsbeeinflussung durch die zwischenmolekularen Kräfte	201
<b>§ 40. Löslichkeitsverhältnisse in ternären Systemen</b>	201
a) Der Nernst'sche Verteilungssatz	201
b) Das Löslichkeitsdiagramm eines ternären Systems	203
<b>§ 41. Die Verdampfung idealer binärer Mischungen</b>	204
a) Das ideale Dampfdruckdiagramm bei konstanter Temperatur	204
b) Das ideale Siedediagramm bei konstantem Druck	206
c) Fraktionierte Destillation und Rektifikation	208
<b>§ 42. Die Verdampfung realer binärer Mischungen</b>	210
a) Das Dampfdruckdiagramm bei konstanter Temperatur	210
b) Der azeotrope Punkt	212
c) Die Bestimmung der Partialdruckkurven aus der Gesamt-druckkurve	213
d) Das Siedediagramm bei konstantem Druck	214
e) Das Dampfdruckdiagramm eines Systems mit Mischungslücke	217
<b>§ 43. Die Kristallisation binärer Mischungen</b>	218
a) Allgemeines	218
b) Lückenlose Mischbarkeit im festen Zustand	219

c) Schmelzpunktsminimum und Mischungslücke im festen Zustand	221
d) Eutektischer Punkt bei begrenzter Mischbarkeit im festen Zustand	221
e) Nichtmischbarkeit im festen Zustand	222
0 Schmelzdiagramm mit peritektischem Punkt	225
g) Schmelzdiagramm mit dystektischem Punkt	225
h) Inkongruent schmelzende Verbindung	226
<b>VII. Chemische Thermodynamik</b>	<b>228</b>
<b>§ 44. Allgemeines über chemische Reaktionen</b>	<b>228</b>
a) Die Reaktionsformel	228
b) Formelumsatz und Reaktionslaufzahl	228
c) Die Volumenänderung bei chemischen Reaktionen	229
<b>§ 45. Der Wärmebedarf chemischer Reaktionen</b>	<b>230</b>
a) Die Reaktionswärmern $Q_p$ und $Q_v$	230
b) Die Berechnung von Reaktionswärmern mit Hilfe der Normalenthalpien	232
c) Normalenthalpie und Bildungswärme	233
d) Der Heßsche Satz von den konstanten Wärmesummen	234
e) Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionswärmern	235
<b>§ 46. Das chemische Gleichgewicht</b>	<b>237</b>
a) Die erste Hauptgleichung für chemische Gleichgewichte	237
b) Die zweite Hauptgleichung für chemische Gleichgewichte	238
c) Das Massenwirkungsgesetz	239
d) Die van't Hoff'schen Gleichungen	240
e) Das Problem der chemischen Affinität	241
<b>§ 47. Die praktische Berechnung chemischer Gleichgewichte</b>	<b>243</b>
a) Umformung der ersten Hauptgleichung	243
b) Das Näherungsverfahren von Ulich	245
c) Chemische Gleichgewichte in idealen Gasmischungen	246
d) Chemische Gleichgewichte in realen Gasmischungen	247
e) Chemische Gleichgewichte in flüssigen Mischphasen	248
<b>§ 48. Der Nernstsche Wärmesatz</b>	<b>25</b>
a) Verschiedene Formulierungen des Wärmesatzes	250
b) Die Anwendung des Wärmesatzes zur Bestimmung von Normalentropien	252
c) Andere Methoden zur Bestimmung von Entropiewerten	254
d) Prüfung des Nernstschen Wärmesatzes	255
<b>§ 49. Beispiele homogener Gasreaktionen</b>	<b>256</b>
a) Die Ammoniaksynthese: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	256
b) Die Jodwasserstoffbildung: $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$	260
c) Die Dissoziation des Jodmoleküls: $J_2 \rightarrow 2J$	262
d) Die Dissoziation des Wasserdampfes und des Kohlendioxids	264
e) Das Wassergasgleichgewicht als Beispiel zweier gekoppelter Gleichgewichte	264
0 Maximale Flammentemperaturen	265

<b>§ 50. Heterogene Gleichgewichte</b>	268
a) Gasgleichgewichte unter Beteiligung reiner kondensierter Phasen	268
b) Zersetzungsgleichgewichte	269
c) Reaktionen zwischen reinen kondensierten Phasen	271
d) Gemischte Gleichgewichtskonstanten	272
e) Simultane Gleichgewichte	273
<b>VIII. Grenzflächengleichgewichte</b>	274
<b>§ 51. Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten</b>	274
a) Definition der Oberflächenspannung	274
b) Der Kapillardruck	276
c) Die Benetzung fester Stoffe durch Flüssigkeiten	277
d) Die Steighöhe	278
e) Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung	279
f) Kapillaraktive Substanzen	280
<b>§ 52. Dampfdruckerhöhung und Keimbildung</b>	281
a) Die Abhängigkeit des Dampfdrucks vom Gesamtdruck	281
b) Die Thomsonsche Gleichung	282
c) Die Keimbildung bei der Kondensation	283
d) Die Hemmung der Keimbildung bei beliebigen Phasenumwandlungen	284
<b>§ 53. Adsorption</b>	285
a) Allgemeines	285
b) Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme	285
c) Vielschichtenadsorption und Kapillarkondensation	286
d) Die BET-Gleichung	287
e) Die praktische Bedeutung der Adsorption	288
f) Chromatographie und Ionenaustausch	289
<b>§ 54. Kolloiddisperse Systeme</b>	291
a) Allgemeines	291
b) Kolloide Lösungen	292
c) Gele	294
<b>IX. Reaktionskinetik und Photochemie</b>	295
<b>§ 55. Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit homogener Reaktionen</b>	295
a) Die Reaktionsgeschwindigkeit	295
b) Die Reaktionsordnung	296
c) Reaktionen erster Ordnung	296
d) Reaktionen zweiter Ordnung	297
e) Reaktionen dritter Ordnung	298
f) Der molekulare Ablauf chemischer Reaktionen	299
g) Unvollständig ablaufende Reaktionen	301
h) Beispiele	302
<b>§ 56. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit</b>	303
a) Die Q <sub>10</sub> -Regel von van't Hoff	303
b) Das Gesetz von Arrhenius und die Aktivierungsenergie	304

§ 57. Kettenreaktionen und Explosionen	307
a) Kettenreaktionen	307
b) Wärmeexplosionen	309
c) Detonationen	310
d) Kettenverzweigungsexplosionen	311
e) Explosionsgrenzen, Kettenabbruch	311
§ 58. Kinetik heterogener Reaktionen	313
a) Kinetik der Phasenumwandlungen	313
b) Kinetik heterogener chemischer Reaktionen	314
§ 59. Katalyse	315
a) Allgemeines	315
b) Homogene Katalyse	316
c) Heterogene Katalyse	317
§ 6a Photochemie	320
a) Die klassischen Gesetze der Lichtabsorption	320
b) Das Quantengesetz der Lichtabsorption	321
c) Die Quantenausbeute	323
d) Die Photosynthese	325
e) Der photographische Prozeß	326
f) Chemilumineszenz	327
X. Elektrochemie	328
§ 61. Leitfähigkeit und Ionenwanderung	328
a) Die elektrolytische Dissoziation	328
b) Die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen	330
c) Das Massenwirkungsgesetz für binäre Elektrolyte	332
d) Starke und schwache Elektrolyte	332
e) Die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen starker Elektrolyte	333
f) Das Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung	334
g) Die Hittorf sehen Überführungszahlen	335
h) Die Grenzwerte der Ionenleitfähigkeiten in Wasser	336
i) Die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen schwacher Elektrolyte	338
§ 62. Elektrolytgleichgewichte	339
a) Van't Hoff'scher Faktor und osmotischer Koeffizient	339
b) Das Massenwirkungsgesetz	340
c) Die mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten nach der Theorie von Debye und Hückel	342
d) Löslichkeitsgleichgewichte	343
e) Die Normalenthalpie und -entropie der Ionen	344
§ 63. Protolytische Gleichgewichte	345
a) Säuren und Basen	345
b) Das Ionenprodukt des Wassers	346
c) Der pH-Wert	348
d) Zurückdrängung der Dissoziation schwacher Elektrolyte durch gleichionige Zusätze	349
e) Hydrolyse	350

f) Pufferlösungen	352
g) Indikatoren	353
h) Acidimetrische Titration	354
i) Amphotere Elektrolyte	356
<b>§ 64. Reversible galvanische Elemente</b>	356
a) Das Daniell-Element	356
b) Diffusionspotentiale	358
c) Elektrische Arbeit und EMK	359
d) Druck- und Temperaturabhängigkeit der EMK	360
e) Die Konzentrationsabhängigkeit der EMK	361
f) Die Chlorknallgaszelle	362
g) Konzentrationsketten	364
h) Elektrodenpotentiale	365
i) Die Spannungsreihe der Elemente	366
j) Redoxelektroden	369
k) Die Chinhydron-Elektrode	370
l) Elektroden zweiter Art	371
m) Die Glaselektrode	372
<b>§ 65. Elektrolyse und galvanische Polarisation</b>	373
a) Das Faradaysche Äquivalenzgesetz	373
b) Die Zersetzungsspannung	374
c) Konzentrationspolarisation	376
d) Überspannung	377
e) Passivität	379
<b>§ 66. Technische Anwendungen</b>	380
a) Technische galvanische Elemente	380
b) Technische Elektrolysen	382
c) Korrosion	383
Anhang I: Häufig vorkommende Formelzeichen	388
Anhang II: Wichtige Konstanten und Faktoren	392
Anhang III: Enthalpie und Entropie einiger Stoffe im Standard- zustand (25°C, 1 atm Druck)	393
Anhang IV: Literaturverzeichnis	394
Sachregister	397