



EUROPA-FACHBUCHREIHE
für Chemieberufe

Physikalische Chemie

5. neu bearbeitete und erweiterte Auflage

von

Heinz Hug
Wolfgang Reiser

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsseldorfer Straße 23 · 42781 Haan-Gruiten

Europa-Nr.: 71519

Autoren

Dr. rer. nat. Heinz Hug
Wolfgang Reiser

Oberstudienrat a. D., Diplomchemiker
Oberstudienrat a. D., Dipl.-Ing.

Wiesbaden
Frankfurt am Main

Lektorat und Leitung des Arbeitskreises

Walter Bierwerth

Studiendirektor a. D., Dipl.-Ing.

Eppstein/Taunus

Bildbearbeitung

Zeichenbüro des Verlages Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, Ostfildern

5. Auflage 2023

Druck 5 4 3 2 1

Alle Drucke derselben Auflage sind parallel einsetzbar, da sie bis auf die Korrektur von Druckfehlern identisch sind.

ISBN 978-3-8085-8402-6

Alle Rechte vorbehalten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der gesetzlich geregelten Fälle muss vom Verlag schriftlich genehmigt werden.

© 2023 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 42781 Haan-Gruiten
www.europa-lehrmittel.de

Satz: Satz + Layoutwerkstatt Kluth GmbH, 50374 Erftstadt

Umschlag: braunwerbeagentur, Radevormwald unter Verwendung der Bilder von © tussik –
adobe.stock.com und © seungyeon kim – istockphoto.com

Druck: ITC Print, 1035 Riga (Lettland)

Vorwort

Die Physikalische Chemie ist eine Grundlagen- und Brückenwissenschaft, die sowohl in der präparativen, der allgemeinen und der analytischen Chemie als auch in der Biochemie sowie der chemischen Verfahrenstechnik vielfältigste Anwendungen findet.

Leider aber erscheint vielen Studierenden dieses Fachgebiet oftmals als Fortsetzung der Mathematik mit anderen Mitteln. Diesem Eindruck versucht das vorliegende Buch entgegen zu wirken. Deshalb wurde weitgehendst bei den Ableitungen auf die Anwendung der höheren Mathematik verzichtet und eine stärkere Betonung auf die phänomenologische Beschreibung und rechnerische Anwendung der wesentlichen naturwissenschaftlich-technischen Zusammenhänge gelegt. Dies kann nicht ganz ohne Kompromisse geschehen, weshalb Fortgeschrittene auf weiterführende Lehrbücher der physikalischen Chemie verwiesen werden.

Die Auswahl und die Art der Darbietung des vorliegenden Lehrbuches orientieren sich an den Lehrplänen der zweijährigen Fachschulen für Chemietechnik (Labortechnik und Produktionstechnik) und Biotechnik. Aus diesem Grund stehen die technischen Anwendungen der physikalischen Chemie immer im Vordergrund. Da es sich bei der Physikalischen Chemie aber um ein fach- und schulförmübergreifendes Wissensgebiet handelt, ist das Buch ebenso für den Einsatz in der beruflichen Grund- und Weiterbildung, an Fachoberschulen, in Ausbildungsgängen zum chemisch-technischen Assistenten, im Unterricht an beruflichen Gymnasien sowie für die Leistungskurse der gymnasialen Oberstufe konzipiert. Auch kann die Durcharbeitung dieses Buches den Studierenden an Fachhochschulen und Hochschulen das Verständnis ihrer Vorlesungen erleichtern, denn gerade im Tertiärbereich muss notwendigerweise ein höheres Abstraktionsniveau erarbeitet werden, bei dem das „Weshalb“, „Wofür“ und „Wieso“ vielfach auf der Strecke bleibt.

Da nichts vollkommen sein kann und Fehler auch bei größter Sorgfalt immer eine Hintertür finden, durch die sie sich einschleichen können, sind die Autoren den geduldischen Leserinnen und Lesern für jeden Hinweis dankbar. Auch nehmen wir Kritik und Anregungen gerne entgegen.

Unser besonderer Dank gilt dem Verlag Europa-Lehrmittel, der uns diese Arbeit ermöglicht hat. Die Verfasser bedanken sich auch beim Lektor dieses Buches, Herrn Studiendirektor Dipl.-Ing. Walter Bierwerth, und dem Zeichner und Grafiker, Herrn Michael Maria Kappenstein, für die fruchtbare Zusammenarbeit.

Wiesbaden und Frankfurt-Höchst im Herbst 1998

Heinz Hug
Wolfgang Reiser

Vorwort zur 5. Auflage

Die Umstellung der Verkehrsmittel auf E-Mobilität erfordert immer leistungsfähigere Speicher für elektrische Energie. Da die im Kapitel „Galvanische Elemente“ beschriebene herkömmliche Technik hier an ihre Grenzen stößt, wurde der Abschnitt um das Kapitel 9.9.10 „**Moderne Lithium-Ionen-Batterien**“ erweitert.

Darüber hinaus ist dem Wunsch vieler Leser und Leserinnen folgend das Buch durch die Kapitel 10 „**Viskosität**“ und 11 „**Oberflächenspannung**“ ergänzt worden. Neben den physikalisch-chemischen Grundlagen werden hier die wichtigsten Messmethoden beschrieben.

Dem Kapitel Reaktionskinetik wurde das Kapitel 6.6.3 „**Enzymkinetik**“ hinzugefügt.

Das vorliegende Buch zur Physikalischen Chemie erhebt keinesfalls den Anspruch, ein Hochschullehrbuch zu ersetzen. Dennoch konnte an einigen Stellen, insbesondere bei der Reaktionskinetik, nicht ganz auf Differentialgleichungen verzichtet werden. Um einen Hinweis auf die grundlegenden Methoden zu geben, wurde ein **mathematischer Anhang** hinzugefügt. Er enthält eine Tabelle mit wichtigen Grundintegralen und Regeln und zeigt zum besseren Verständnis der Formeln im Kapitel 6 (Reaktionskinetik) die Integrationsverfahren zur Lösung von Differentialgleichungen.

Dem internationalen Gebrauch folgend ist gemäß der DIN EN ISO 80000-9 der Begriff „**Freie Enthalpie**“ durch die Formulierung „**Gibbs Energie**“ ersetzt worden.

Wiesbaden und Frankfurt-Sindlingen im Sommer 2023

Heinz Hug
Wolfgang Reiser

Hinweise an unsere Leser

Jedes Kapitel ist für sich abgeschlossen und kann demnach einzeln durchgearbeitet werden. Um dies zu erleichtern, kann der Leser auf die Zusammenstellung wichtiger Formelzeichen auf den Seiten 447 bis 451 zurückgreifen. Die Indizes folgen der üblichen Schreibweise, wie sie zum Teil durch die DIN vorgegeben ist. So bedeutet beispielsweise

$$\Delta H_{\text{m, B}}^{\ominus}(\text{CaC}_2)$$

die molare Bildungsenthalpie von Calciumcarbid unter Standardbedingungen. Es steht „ Δ “ für eine Differenz, „m“ für molar, „B“ für die Bildung („Entstehung“) und „ \ominus “ für Standardbedingung. In der Klammer wird auf die chemische Formel der Verbindung Calciumcarbid hingewiesen.

Um das Verständnis zu erleichtern, sind in jedem Kapitel **Musteraufgaben** enthalten, in denen die wichtigsten Gesetzmäßigkeiten auf praxisorientierte Probleme angewandt werden. Außerdem findet man zur Vertiefung und Wiederholung am Ende jedes Abschnittes eine entsprechende Zahl von Übungsaufgaben, deren **ausführliche Lösungen** am Schluss des Buches zusammengefasst sind. Der besseren Erfassbarkeit halber wurde in den Textaufgaben vielfach auf Größengleichungen wie bei „... ein Gas unter einem Druck von $p = 1,2 \text{ hPa}$...“ verzichtet und statt dessen einfach formuliert: „... ein Gas steht unter einem Druck von $1,2 \text{ hPa}$...“.

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlegende Größen der Physik und der Stöchiometrie	9
1.1	Physikalische Größen	9
1.1.1	Dichte	9
1.1.2	Druck	10
1.1.3	Elektrische Stromstärke, elektrische Spannung und elektrischer Widerstand	12
1.2	Stöchiometrische Grundbegriffe	13
1.2.1	Grundgesetze der Stöchiometrie	13
1.2.2	Atom- und Molekülmasse	14
1.2.3	Umsatz- und Ausbeuteberechnung	15
1.2.4	Gehaltsangaben von Mischphasen	17
1.3	Aktivität und Fugazität	19
1.3.1	Aktivität	20
1.3.2	Fugazität	21
2	Gase	22
2.1	Ideale Gase	22
2.2	Gasgesetze idealer Gase	22
2.2.1	Isotherme Zustandsänderung	23
2.2.2	Isobare Zustandsänderung	24
2.2.3	Isochore Zustandsänderung	26
2.2.4	Die allgemeine Zustandsgleichung für ideale Gase (1. Form)	27
2.2.5	Das Gesetz von <i>Avogadro</i>	28
2.2.6	Die universelle Zustandsgleichung idealer Gase	28
2.3	Die Bestimmung der molaren Masse	30
2.4	Mischungen idealer Gase	32
2.4.1	Das Gesetz von <i>Dalton</i>	33
2.4.2	Feuchte Gase	35
2.4.3	Mittlere molare Masse einer Gasmischung	37
2.4.4	Thermische Dissoziation	38
2.5	Reale Gase	41
2.5.1	<i>Van der Waals'sche</i> Zustandsgleichung	43
2.5.2	Anwendung der <i>van der Waals</i> -Gleichung	44
2.5.3	Zustandsgebiete	46
2.5.4	Gasverflüssigung durch den <i>Joule-Thomson</i> -Effekt	46
	Übungen zu Kapitel 2	47
3	Das chemische Gleichgewicht	49
3.1	Das Massenwirkungsgesetz	49
3.2	Berechnung von Gleichgewichten	52
3.3	Die Gleichgewichtskonstante K_p für Gasgleichgewichte	56
3.4	Heterogene Gleichgewichte	59
3.5	Die Verschiebung der Gleichgewichtslage	60
3.6	Protolysegleichgewichte	63
3.6.1	Autoprotolyse des Wassers	63
3.6.2	pH- und pOH-Wert starker Säuren und Basen	64
3.6.3	pH- und pOH-Wert schwacher Säuren und Basen	66
3.6.4	pH-Wert von Salzlösungen	72
3.6.5	Pufferlösungen	75
3.6.6	Protolyse mehrprotoniger Säuren	78
3.6.7	Löslichkeitsprodukt	79
	Übungen zu Kapitel 3	83

4	Energie und Molekularbewegung	87
4.1	Energiebegriff und Energieerhaltungssatz	87
4.2	Kinetische Gastheorie oder das molekulare Modell des idealen Gases	88
4.3	Temperatur, kinetische Energie und Wärme	90
4.4	Maxwell-/Boltzmann-Verteilung	92
4.5	Wärmelehre, Reaktionswärme, Brennwert und Heizwert	96
	Übungen zu Kapitel 4	104
5	Allgemeine und chemische Thermodynamik	106
5.1	System und Phase	107
5.2	Zustandsgröße und Zustandfunktion	108
5.3	Volumenänderungsarbeit	110
5.4	Reversible und irreversible Prozesse	111
5.5	Nullter Hauptsatz der Thermodynamik	115
5.6	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	115
5.6.1	Die Innere Energie und die Enthalpie	118
5.6.2	Molare Bildungsenthalpie und molare Bildungsenergie	122
5.6.3	Der Satz von Heß und die Reaktionsenthalpie	123
5.6.4	Phasenumwandlungsenthalpien	127
5.6.5	Isochore und isobare Zustandsänderung des idealen Gases	131
5.6.6	Enthalpieänderung in Lösungen	133
5.6.7	Molekulare Interpretation der Wärmekapazität	137
5.6.8	Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität	142
5.6.9	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie	144
5.6.10	Zustandsänderung des idealen Gases im adiabatischen System	146
5.6.11	Polytrope Prozesse	150
5.7	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	152
5.7.1	Die Entropie als kalorische Größe	153
5.7.2	Entropie bei Zustandsänderungen von Gasen	158
5.7.3	Entropie und Wahrscheinlichkeit	160
5.7.4	Der Carnot-Kreisprozess und der Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen	167
5.7.5	Exergie und Anergie	171
5.7.6	Phasenumwandlungsentropien	174
5.7.7	Steckbrief der Entropie	175
5.8	Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik	175
5.9	Die Spontanität chemischer Reaktionen	176
5.9.1	Der gibbssche Satz	177
5.9.2	Anwendung des gibbsschen Satzes auf das chemische Gleichgewicht	183
5.9.3	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante	189
	Übungen zu Kapitel 5	192
6	Reaktionskinetik	198
6.1	Die Reaktionsgeschwindigkeit	198
6.2	Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	201
6.3	Zeitabhängigkeit der Konzentration	204
6.3.1	Reaktionen 1. Ordnung	204
6.3.2	Reaktionen 2. Ordnung	208
6.3.3	Reaktionen nullter Ordnung	211
6.4	Reaktionsordnung und Reaktionsmolekularität	212
6.4.1	Elementarreaktionen	213
6.4.2	Elementarreaktionen und ihre Geschwindigkeitsgesetze	214
6.4.3	Der Mechanismus einer Reaktion	216
6.5	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	218
6.6	Katalyse	222

6.6.1	Homogene Katalyse	224
6.6.2	Heterogene Katalyse	225
6.6.3	Enzyme	229
	Übungen zu Kapitel 6	240
7	Phasengleichgewichte	242
7.1	Der Dampfdruck	242
7.2	Phasendiagramme von Einkomponentensystemen	245
7.3	Phasendiagramme von Mehrkomponentensystemen und Systeme mit Mischungslücken	247
7.4	Phasengleichgewichte flüchtiger Zweikomponentensysteme	250
7.4.1	Dampfdruckdiagramme	250
7.4.2	Isotherme Gleichgewichtskurve	251
7.4.3	Isobares Siedediagramm	252
7.4.4	Destillation	254
7.4.5	Rektifikation	257
7.4.6	Trägerdampfdestillation	259
7.5	Phasengleichgewichte nichtflüchtiger Zweikomponentensysteme	261
7.6	Absorptionsgleichgewicht und <i>henry-dalton</i> sches Gesetz	265
7.7	<i>Nernst</i> scher Verteilungssatz	266
7.8	Adsorptionsgleichgewichte	269
	Übungen zu Kapitel 7	270
8	Lösungen	273
8.1	Kolligative Eigenschaften	273
8.2	Binäre Mischungen mit nur einer flüchtigen Komponente	273
8.2.1	Dampfdruckerniedrigung	273
8.2.2	Siedepunktserhöhung	276
8.2.3	Gefrierpunktserniedrigung	277
8.2.4	Osmose	281
8.2.5	Kolligative Eigenschaften von Elektrolytlösungen	285
	Übungen zu Kapitel 8	287
9	Elektrochemie	288
9.1	Elektrolyte	288
9.2	Elektrolyse	290
9.2.1	Vorgänge bei der Elektrolyse	290
9.2.2	Elektrolyse wässriger Lösungen	291
9.2.3	Quantitative Gesetze der Elektrolyse	293
9.3	Leitfähigkeit	296
9.4	Wanderungsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit	299
9.5	Molare Leitfähigkeit	304
9.6	Die Leitfähigkeit starker und schwacher Elektrolyte	306
9.7	<i>Hittorf</i> sche Überführungszahlen	312
9.8	Praktische Anwendungen von Leitfähigkeitsmessungen	315
9.8.1	Bestimmung der Protolysekonstante	315
9.8.2	Bestimmung des Löslichkeitsprodukts	316
9.8.3	Leitfähigkeitstitrations (Konduktometrie)	317
9.9	Galvanische Elemente	319
9.9.1	Galvanisches Halbelement und galvanische Kette	319
9.9.2	Das Potential einer Zelle und die Potentialdifferenz	321
9.9.3	Elektrochemische Spannungsreihe	323
9.9.4	<i>Nernst</i> sche Gleichung	327
9.9.5	Elektroden 1. und 2. Art	333

9.9.6	Potentiometrie	336
9.9.7	Elektrolyse und galvanische Polarisierung	337
9.9.8	Technisch wichtige galvanische Elemente	341
9.9.9	Korrosion	345
9.9.10	Moderne Lithium-Ionen-Batterien	347
	Übungen zu Kapitel 9	352
10	Viskosität	356
10.1	<i>Newton'sche</i> und nicht- <i>newton'sche</i> Flüssigkeiten	357
10.2	Druck- und Temperaturabhängigkeit der Viskosität	359
10.3	Messung der Viskosität (Viskosimetrie)	360
11	Oberflächenspannung	362
11.1	Oberflächenspannung, Binnendruck und Kohäsionsenergiedichte	362
11.2	Druck- und Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung	366
11.3	Oberflächenspannung, Benetzbarkeit und <i>Young-Gleichung</i>	367
11.4	Messung der Oberflächenspannung mit Tensiometern	369
11.4.1	Bügelmethode	369
11.4.2	Ringmethode	370
11.4.3	Messung der Grenzflächenspannung mit dem Kapillareffekt	370
11.4.4	Messung der Grenzflächenspannung mit der Blasenmethode	371
11.4.5	Messung der Grenzflächenspannung mit der Tropfenmethode	373
11.5	Anwendungsbeispiele der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung	374
	Anhang	378
Tabelle A I:	Molare Bildungsenthalpien, molare <i>Gibbs</i> -Bindungsenergien und molare Reaktionsentropien	378
Tabelle A II:	Wärmekapazitäten	384
Tabelle A III:	Molare Schmelzenthalpien $\Delta H_{m,s}$ und molare Verdampfungsenthalpien $\Delta H_{m,v}$	386
Tabelle A IV:	Elektrochemische Spannungsreihe mit den Standardpotentialen wichtiger Redoxpaare	387
Tabelle A V:	Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung von Kationenäquivalenten und Anionenäquivalenten	388
Tabelle A VI:	Leitfähigkeiten von Äquivalenten ausgewählter Elektrolytlösungen	388
Tabelle A VII:	Leitfähigkeiten und Äquivalentleitfähigkeiten wässriger Lösungen von Verbindungen bei unterschiedlichen Massenanteilen	389
	Lösungen zu den Übungsaufgaben	392
	Mathematischer Anhang	433
	Sachwortverzeichnis	438
	Formelzeichen	447
	Griechische Zeichen und ihre Bedeutung	451

1 Grundlegende Größen der Physik und der Stöchiometrie

1

Das eigenständige Fachgebiet der physikalischen Chemie kann als Bindeglied zwischen Physik und Chemie angesehen werden. Viele chemisch-technische Vorgänge erfordern zu ihrem Verständnis physikalische Grundlagen und umgekehrt lassen sich eine Reihe physikalischer Vorgänge nur mit fundierten Kenntnissen chemischer Stoffeigenschaften erklären.

1.1 Physikalische Größen

Im folgenden Abschnitt werden nur die wichtigsten physikalischen Größen, die bei physikalisch-chemischen Problemstellungen und Berechnungen eine Rolle spielen, besprochen.

1.1.1 Dichte

Wie aus dem Alltag bekannt, besitzen gleich große Gegenstände aus verschiedenen Materialien unterschiedlich große Massen. Ein Würfel aus Eisen besitzt eine größere Masse als ein gleich großer Würfel aus Aluminium. Der Grund liegt in der verschiedenartigen Anordnung und Struktur der Elementteilchen. Je größer die Zahl dieser Teilchen, die in einer Raumeinheit des Körpers vorhanden sind, desto größer ist i. d. R. die Masse des Körpers. Diese Eigenschaft ist stoffspezifisch und wird als **Dichte** des Stoffes bezeichnet. Allgemein gilt:

Die Dichte eines Körpers ist der Quotient aus seiner Masse m und seinem Volumen V .

Formelmäßig erhält man die Dichte durch die Gleichung:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ρ	m	V
$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	kg	m^3

1.1

Außer der Einheit $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ für die Dichte sind noch gebräuchlich:

$$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}, \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3} = \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}, \text{t} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Bei Gasen wird die Dichte auch häufig in $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ angegeben (siehe Kap. 2).

M 1.1: Von 3 Körpern A, B und C bestehen 2 aus dem gleichen Material. Welche der Körper sind das?

$$\begin{aligned} m(\text{A}) &= 180,0 \text{ g} & m(\text{B}) &= 244,8 \text{ g} & m(\text{C}) &= 156,0 \text{ g} \\ V(\text{A}) &= 25,0 \text{ cm}^3 & V(\text{B}) &= 34,0 \text{ cm}^3 & V(\text{C}) &= 20,0 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

Lsg.: Die beiden aus demselben Material bestehenden Körper müssen die gleiche Dichte besitzen. Anwendung von Gl. 1.1 ergibt:

$$\rho(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{V(\text{A})} = \frac{180,0 \text{ g}}{25,0 \text{ cm}^3} = 7,20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{V(\text{B})} = \frac{244,8 \text{ g}}{34,0 \text{ cm}^3} = 7,20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{V(\text{C})} = \frac{156,0 \text{ g}}{20,0 \text{ cm}^3} = 7,80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Die Körper A und B bestehen aus demselben Material.

M 1.2: Welche Masse haben 3,5 Liter Ether, wenn die Dichte $\rho = 0,74 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ beträgt?

Lsg.: Nach Gl. 1.1 erhält man:

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = V \cdot \rho = 3,5 \text{ L} \cdot 0,74 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 2,59 \text{ kg}$$

Da sich die meisten Körper beim Erwärmen ausdehnen, ist das Volumen einer Stoffportion temperaturabhängig und somit auch die Dichte. Bei der Dichteangabe eines Stoffes muss daher auch die jeweilige Bestimmungstemperatur angegeben werden. In den einschlägigen Tabellenwerken ist der Wert der Dichte meist auf 20 °C bezogen und mit der Angabe: ϱ_{20} bezeichnet.

Dichtewerte, die bei anderen Temperaturen als 20 °C ermittelt wurden, können auf die Dichte von 20 °C umgerechnet werden, wenn der **Volumenausdehnungskoeffizient** γ des Stoffes bekannt ist. Ebenso lässt sich die Dichte bei einer bestimmten Temperatur aus der Dichte bei 20 °C berechnen.

Bezeichnet man die Dichte bei der gesuchten Temperatur ϑ ($\vartheta > 20$ °C) mit ϱ_{ϑ} , gilt für die Umrechnung (mit Ausnahme von Wasser):

1.2

$$\varrho_{\vartheta} \cdot (1 + \gamma \cdot \Delta\vartheta) = \varrho_{20}$$

ϱ	γ	$\Delta\vartheta$
$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	K^{-1}	K

M 1.3: Wie groß ist die Dichte ϱ_{40} von Quecksilber, wenn der Volumenausdehnungskoeffizient des Quecksilbers im Bereich von 0 °C bis 100 °C $\gamma = 1,810 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ und die Dichte $\varrho_{20} = 13,547 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ beträgt?

Lsg.: Mit Gl. 1.2. ergibt sich:

$$\varrho_{40} \cdot (1 + \gamma \cdot \Delta\vartheta) = \varrho_{20} \Rightarrow \varrho_{40} = \frac{\varrho_{20}}{1 + \gamma \cdot \Delta\vartheta}$$

$$\varrho_{40} = \frac{13,547 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{1 + 1,810 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 20 \text{ K}} = \mathbf{13,498 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

1.1.2 Druck

Eine senkrecht auf eine Fläche wirkende Kraft (Normalkraft F_N) erzeugt einen Druck. Der Druck ist um so stärker, je größer die Kraft und je kleiner die Fläche ist. Für den Druck p gilt daher:

Der Quotient aus der Kraft F_N und der Fläche A , auf welche die Kraft wirkt, heißt Druck p .

Der Druck errechnet sich aus der Gleichung:

1.3

$$p = \frac{F_N}{A}$$

p	F_N	A
$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	N	m^2

Die gesetzliche Einheit des Druckes $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ist das Pascal (Pa), sodass gilt: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.

Weitere Einheiten des Drucks, die besonders in der Praxis verwendet werden, sind:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 1000 \text{ mbar} = 1000 \text{ hPa}$$

Die Einheit 1 hPa (Hektopascal) wird seit dem 1.1.1984 an Stelle der Einheit 1 mbar z.B. für den Luftdruck benutzt.

M 1.4: Auf einen Behälterboden von $d = 20 \text{ cm}$ Durchmesser wirkt die Gewichtskraft der Flüssigkeit $F_G = 600,0 \text{ N}$. Berechnen Sie den Druck p auf den Behälterboden in Pa und bar.

Lsg.: Nach Gl. 1.3 gilt (mit $F_G = F_N$):

$$p = \frac{F_N}{A} = \frac{F_N \cdot 4}{d^2 \cdot \pi} = \frac{600 \text{ N} \cdot 4}{(0,2 \text{ m})^2 \cdot \pi} = \mathbf{19\,098,6 \text{ Pa} = 0,19 \text{ bar}}$$

Zu beachten ist hierbei, dass nur der Druck berechnet wurde, den die Flüssigkeitssäule auf die Bodenfläche ausübt. Diesen Druck bezeichnet man auch als **Überdruck** p_e .

Will man den auf die Bodenfläche wirkenden Gesamtdruck, den sogenannten **absoluten Druck** p_{abs} angeben, so muss zu dem berechneten Überdruck p_e noch der am Barometer ablesbare Luftdruck, auch als **Atmosphärendruck** p_{amb} bezeichnet, hinzuaddiert werden.

Den Zusammenhang zwischen dem absoluten Druck p_{abs} und dem momentanen Luftdruck bzw. Atmosphärendruck p_{amb} zeigt Bild 1.

Der absolute Druck p_{abs} ist der Druck gegenüber dem Druck Null im leeren Raum (Vakuum). Der Luft- oder Atmosphärendruck p_{amb} ist der Druck, den die Luft infolge ihrer Gewichtskraft erzeugt. Er ist von der geografischen Höhenlage und der Wetterlage abhängig, d.h., er besitzt eine gewisse Schwan-
kungsbreite, innerhalb derer er sich ändert. Die Differenz zwischen einem absoluten Druck p_{abs} und dem jeweiligen (absoluten) Atmosphärendruck p_{amb} ist die **atmosphärische Druckdifferenz** p_e , die auch als **Überdruck** p_e bezeichnet wird.

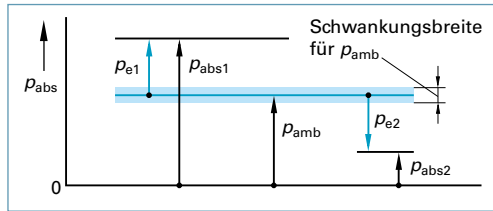


Bild 1: Absoluter-, Über- und Atmosphärendruck

Wie aus Bild 1 ersichtlich, können Überdrücke sowohl positiv als auch negativ sein. Die Berechnung des Überdrucks erfolgt mit der Gleichung:

$$p_e = p_{\text{abs}} - p_{\text{amb}}$$

p in Pa

1.4

M 1.5: Der zur Füllstandmessung mit einem Überdruckmanometer ermittelte Bodendruck in einem Behälter beträgt $p_e = 1,46$ bar. Welchen Druck p_{abs} würde ein an der gleichen Stelle angeschlossenes Absolutdruckmanometer anzeigen, wenn der Druck in der Atmosphäre über dem Flüssigkeitsspiegel im Behälter $p_{\text{amb}} = 992$ hPa beträgt?

Lsg.: $p_{\text{abs}} = p_e + p_{\text{amb}} = 1,46 \text{ bar} + 0,992 \text{ bar} = \mathbf{2,45 \text{ bar}}$

In der technischen Praxis wird ein negativer Überdruck, d.h. $p_{\text{abs}} < p_{\text{amb}}$, auch als **Unterdruck** bezeichnet.

Wird auf Flüssigkeiten ein Druck ausgeübt, so pflanzt sich dieser allseitig fort. Die Flüssigkeit selbst erzeugt durch ihre Gewichtskraft auch einen Druck, den sogenannten **Schweredruck**. Dieser nimmt, wie aus der Physik und dem Alltag bekannt, mit der Höhe der Flüssigkeitssäule zu und ist richtungsunabhängig. In 10 m Wassertiefe ist der Druck größer als in 3 m. Der Schweredruck ergibt sich mit den Gesetzen aus der Dynamik und Gl. 1.3 zu:

$$p = \frac{F_N}{A} = \frac{F_G}{A} = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{A} = \frac{A \cdot h \cdot \rho \cdot g}{A} = h \cdot \rho \cdot g$$

$$p = h \cdot \rho \cdot g$$

p	h	ρ	g
$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	m	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

1.5

Ein einfaches Gerät zur Bestimmung des Luftdrucks ist das heute nicht mehr übliche Quecksilberbarometer, dessen schematischer Aufbau in Bild 2 dargestellt ist.

Ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr, das an einem Ende verschlossen ist, taucht in eine mit Quecksilber gefüllte Schale. Aus dem Glasrohr fließt nun solange Quecksilber in die Schale, bis der von der Quecksilbersäule erzeugte hydrostatische Druck genauso groß ist wie der äußere Luftdruck, der auf das Quecksilber in der Schale einwirkt. Die Höhe der Quecksilbersäule in dem Glasrohr ist somit ein Maß für den herrschenden äußeren Luftdruck.

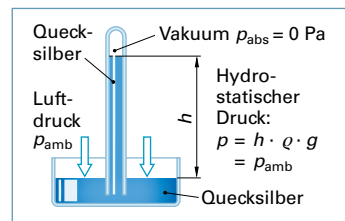


Bild 2: Quecksilberbarometer

M 1.6: Welchen Druck erzeugt eine $h = 800$ mm hohe Quecksilbersäule bei $\vartheta = 20^\circ \text{C}$, wenn bei dieser Temperatur die Dichte von Quecksilber $\rho_{20} = 13,547 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ beträgt?

Lsg.: Mit Gl. 1.5. erhält man

$$p = h \cdot \rho \cdot g = 0,800 \text{ m} \cdot 13,547 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} = 1,06 \cdot 10^5 \text{ Pa} = \mathbf{1,06 \text{ bar.}}$$

1.1.3 Elektrische Stromstärke, elektrische Spannung und elektrischer Widerstand

Aus der Physik ist bekannt, dass in einem geschlossenen Stromkreis bei Stromfluss elektrische Ladungen bewegt werden. Die Ladungsträger können hierbei Elektronen (bei Leitern 1. Klasse) oder Ionen (bei Leitern 2. Klasse) sein. Ein Maß für die Anzahl der **Ladungen** Q , die in einer gewissen Zeit t für den Stromfluss bewegt werden, ist die elektrische Stromstärke I . Es gilt:

Der Quotient aus der elektrischen Ladung Q und der für den Transport dieser Ladungen benötigten Zeit t ist die elektrische Stromstärke I .

Formelmäßig erhält man die elektrische Stromstärke I durch die Gleichung:

1.6

$$I = \frac{Q}{t}$$

I	Q	t
A	A · s = C	s

Die elektrische Stromstärke I ist eine Basisgröße des SI (internationales Einheitssystem) und die Basiseinheit ist das Ampere (A), wobei: $1 \text{ A} \cdot \text{s} = 1 \text{ C}$ (Coulomb) ist.

Voraussetzung für das Fließen eines elektrischen Stromes ist das Bestehen einer elektrischen **Spannung** U zwischen zwei Polen. Sie bewirkt die Ladungstrennung zwischen diesen und ist wie folgt definiert:

Die elektrische Spannung U ist der Quotient aus der zur Ladungstrennung erforderlichen Arbeit W und der elektrischen Ladung Q .

Somit gilt:

1.7

$$U = \frac{W}{Q}$$

U	W	Q
V	W · s	A · s = C

Die Einheit für die elektrische Spannung ist das Volt (V).

Bei Gleichspannung und konstanter Temperatur sind die elektrische Spannung (U) und die elektrische Stromstärke (I) bei vielen Leitern einander proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist der elektrische Widerstand (R) des Leiters. Es gilt daher:

Der Quotient aus der elektrischen Spannung U und der elektrischen Stromstärke I heißt elektrischer Widerstand R .

Der elektrische Widerstand R und der Leitwert G errechnen sich per Definition nach den Formeln:

1.8

$$R = \frac{U}{I}$$

1.9

$$G = \frac{1}{R}$$

R	U	I	G
Ω	V	A	S

Die Einheit des elektrischen Widerstandes ist das Ohm (Ω), die des Leitwertes ist das Siemens (S).

Die Gleichung 1.8 wird als **ohmsches Gesetz** bezeichnet.

Durch Umstellung von Gl. 1.7 nach W und Einsetzung der nach Q umgestellten Gl. 1.6 erhält man für die elektrische Arbeit die Gleichung:

1.10

$$W = U \cdot I \cdot t$$

W	U	I	t
W · s	V	A	s

Die Einheit der elektrischen Arbeit ist die Wattsekunde (Ws bzw. $W \cdot s$). In der Praxis benutzt man allerdings oft die Kilowattstunde (kWh bzw. $\text{kW} \cdot \text{h}$) als Einheit.

Für die Umrechnung gilt: $1 \text{ kW} \cdot \text{h} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{s}$.

Für die elektrische Leistung P ergibt sich mit:

$$P = \frac{W}{t} \Rightarrow$$

$$P = U \cdot I$$

P	U	I
W	V	A

1.11

1

Die Einheit für die elektrische Leistung ist das Watt (W) bzw. das Kilowatt (kW).

M 1.7: Ein Rührmotor nimmt bei Anschluss an $U = 220 \text{ V}$ die Leistung $P = 80 \text{ W}$ auf. Berechnen Sie:

- die Stromstärke I
- den Widerstand R
- die in der Zeit $t = 3 \text{ h}$ verrichtete Arbeit W in kWh.

Lsg.: a) Nach Gl. 1.11 gilt: $P = U \cdot I \Rightarrow I = \frac{P}{U} = \frac{80 \text{ W}}{220 \text{ V}} = \mathbf{0,364 \text{ A}}$

b) Mit Gl. 1.8 erhält man: $R = \frac{U}{I} = \frac{220 \text{ V}}{0,364 \text{ A}} = \mathbf{604,4 \Omega}$

c) Anwendung von Gl. 1.10 liefert: $W = U \cdot I \cdot t = 220 \text{ V} \cdot 0,364 \text{ A} \cdot 3 \text{ h}$
 $= 240 \text{ Wh} \triangleq \mathbf{0,240 \text{ kWh}}$

1.2 Stöchiometrische Grundbegriffe

Die Stöchiometrie im engeren Sinne ist das Teilgebiet der Chemie, welches die Massen- und Stoffmengenverhältnisse bei chemischen Reaktionen quantitativ beschreibt. Im weiteren Sinne versteht man darunter das chemische Rechnen.

Wie bei den physikalischen Größen sollen auch hier nur die wichtigsten der für die physikalische Chemie relevanten Grundbegriffe besprochen werden.

1.2.1 Grundgesetze der Stöchiometrie

Alle stöchiometrischen Berechnungen basieren auf drei wichtigen Grundgesetzen:

1. Gesetz von der Erhaltung der Masse:

Bei jeder chemischen Reaktion ist die Gesamtmasse der Ausgangsstoffe (Edukte) gleich der Gesamtmasse der Endstoffe (Produkte) nach der Reaktion.

2. Gesetz von der Unveränderlichkeit der Elemente:

Ein chemisches Element kann durch chemische Reaktionen weder verändert noch in einen anderen Grundstoff überführt werden.

Bei chemischen Reaktionen bleibt also die Anzahl der Atome unverändert. Die Anzahl der Atome jedes beteiligten Elements ist vor und nach einer Reaktion gleich groß. Beim Aufstellen von Reaktionsgleichungen ist hierauf besonders zu achten.

Beide Gesetze sind auf Kernreaktionen **nicht** anwendbar, da bei solchen Prozessen die Atomkerne in ihrem Aufbau verändert und unter anderem ein Teil der Masse in Energie umgewandelt wird.

3. Gesetz der konstanten Proportionen:

Bei chemischen Reaktionen vereinigen sich die Atome der Elemente stets in einem gleichbleibenden Massenverhältnis zu Verbindungen (Molekül- und Ionenverbindungen).

1.2.2 Atom- und Molekülmasse

Bei physikalisch-chemischen Berechnungen spielen quantitative Aspekte eine wichtige Rolle, bei denen die Massen bzw. Stoffmengen der miteinander reagierenden Teilchen in Relation zueinander gebracht werden. Die Bestimmung der Atom- oder Molekülmassen erfolgt mithilfe von **Massenspektrometern**.

Wie jede andere Masse lassen sich Atom- und Molekülmassen in g oder kg angeben. Da diese aber sehr klein sind – sie liegen im Bereich von etwa 10^{-27} kg – benutzt man üblicherweise zu ihrer Angabe die **atomare Masseneinheit** u. Dabei bezieht man sich auf das Kohlenstoffnuklid ^{12}C . Es gilt:

Die atomare Masseneinheit 1 u ist der zwölfte Teil der Masse eines Atoms des Kohlenstoffnuklids ^{12}C , dessen Masse $1,9926 \cdot 10^{-26}$ kg beträgt. $\frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = m_{\text{u}} = 1 \text{ u}$.

Somit beträgt der Wert der atomaren Masseneinheit 1 u in kg:

1.12 $1 \text{ u} = 1,6605389 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Gibt man die Masse von Atomen oder Molekülen in u an, so spricht man von der **absoluten Masse**. Das Wasserstoffisotop ^1H hat die absolute Masse $m_{\text{a}} = 1,008 \text{ u}$.

Bezieht man die Atommasse auf die atomare Masseneinheit, die ihrerseits auf die Masse von ^{12}C bezogen ist, so erhält man die **relative Atommasse** A_{r} (früher, in älteren Lehrbüchern als Atomgewicht bezeichnet). Das **Periodensystem der Elemente (PSE)** enthält die A_{r} -Werte.

Die relative Atommasse A_{r} ist eine Verhältniszahl ohne Einheit, die angibt, wie groß die Masse m_{a} eines Atoms im Vergleich zur atomaren Masseneinheit u ist.

Die relative Atommasse ergibt sich somit durch die Beziehung:

1.13 $A_{\text{r}} = \frac{m_{\text{a}}}{m_{\text{u}}}$

A_{r}	m_{a}	m_{u}
1	kg	kg

Aus dem Gesetz von der Erhaltung der Masse folgt, dass die relative Molekülmasse M_{r} gleich der Summe der relativen Atommassen A_{r} der im Molekül enthaltenen Atome ist. Es gilt daher:

1.14 $M_{\text{r}} = \sum A_{\text{r}} = \frac{\sum m_{\text{a}}}{\sum m_{\text{u}}}$

M_{r}	A_{r}	m_{a}	m_{u}
1	1	kg	kg

Da die Summe der Atommassen gleich der Molekülmasse m_{M} ist, erhält man aus Gl. 1.14

1.15 $m_{\text{M}} = \sum m_{\text{a}} = M_{\text{r}} \cdot m_{\text{u}}$ m_{M} in kg

M 1.8: Wie groß sind die relative Molekülmasse M_{r} und die Molekülmasse m_{M} von Methan (CH_4), wenn $A_{\text{r}}(\text{H}) = 1,008$ und $A_{\text{r}}(\text{C}) = 12,011$ ist?

Lsg.: Mit Gl. 1.14 erhält man: $M_{\text{r}} = \sum A_{\text{r}} = 1 \cdot 12,011 + 4 \cdot 1,008 = \mathbf{16,043}$

Nach Gl. 1.15 gilt: $m_{\text{M}} = M_{\text{r}} \cdot m_{\text{u}} = 16,043 \cdot 1,6605389 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = \mathbf{2,664 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}$

Um bei stöchiometrischen Berechnungen nicht mit den sehr kleinen absoluten Massen der Atome oder Moleküle operieren zu müssen, sondern unmittelbar von Massenangaben ausgehen zu können, die der gewöhnlichen Massenskala in Gramm bzw. Kilogramm entsprechen, wurde als 7. Basisgröße des SI die **Stoffmenge** n mit der Basiseinheit Mol eingeführt. Das Einheitenzeichen ist mol (klein geschrieben) bzw. kmol.

Die Stoffmenge n , die aus ebenso viel kleinsten Teilchen besteht wie die Anzahl der Kohlenstoffatome in genau 12 g (kg) des Kohlenstoffnuklids ^{12}C , bezeichnet man als 1 mol (kmol).

Mit der Basisgröße Stoffmenge n wird die Quantität einer Stoffportion auf der Grundlage der Anzahl der darin enthaltenen Teilchen bestimmter Art angegeben. Solche Teilchen können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen oder sonstwie spezifizierte Einzelteilchen sein.

Zwischen der Masse m und der Stoffmenge n einer Stoffportion besteht per Definition die Beziehung:

$$M = \frac{m}{n}$$

M	m	n
$\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$	kg	kmol

1.16

Die Umrechnungsgröße M wird als **molare Masse** (stoffmengenbezogene Masse) bezeichnet. In der Praxis benutzt man an Stelle der Einheit $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ häufig $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

M 1.9: Wie groß ist die molare Masse von Wasser (H_2O), wenn $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,25 \text{ mol}$ die Masse $m = 4,5 \text{ g}$ besitzen?

Lsg.: Mit Gl. 1.16 erhält man: $M(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,5 \text{ g}}{0,25 \text{ mol}} = \mathbf{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$

M 1.10: Wie groß ist die relative Molekülmasse von H_2O , wenn $A_r(\text{H}) = 1,0$ und $A_r(\text{O}) = 16,0$ ist?

Lsg.: Nach Gl. 1.14 gilt: $M_r = \Sigma A_r = 2 \cdot 1,0 + 1 \cdot 16,0 = \mathbf{18,0}$

Man erkennt, die Zahlenwerte stimmen überein. Es gilt allgemein:

Der Zahlenwert der molaren Masse M stimmt mit dem Zahlenwert der relativen Atommasse A_r bzw. dem Zahlenwert der relativen Molekülmasse M_r überein.

Nach der Definition für das Mol bzw. Kilomol ist die molare Teilchenzahl für alle Stoffe gleich groß. Ein Mol H_2O enthält genauso viel Teilchen wie ein Mol NH_3 .

Diese Teilchenzahl ist somit eine Konstante und heißt **Avogadro-Konstante**, abgekürzt N_A . In der deutschen Literatur wird sie fälschlicherweise auch als *Loschmidt-Konstante* bezeichnet, die aber die Anzahl der Gasmoleküle in einem m^3 angibt. Es gilt:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

1.17

1.2.3 Umsatz- und Ausbeuteberechnung

Bei den meisten chemischen Reaktionen, ob im Labor oder im technischen Maßstab, ergeben Massen- und Stoffmengenberechnungen auf der Grundlage der vorgegebenen Reaktionsgleichungen Abweichungen von den erwarteten Werten. Die Gründe hierfür lassen sich im Wesentlichen auf drei Aspekte zurückführen:

1. Die Stoffmengenverhältnisse der Ausgangsstoffe (Edukte) entsprechen nicht der stöchiometrischen Reaktionsgleichung (z.B. infolge von Verunreinigungen).
2. Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion (siehe Kap. 3).
3. Es treten Nebenreaktionen auf oder die Reaktion verläuft unvollständig.

In diesen Fällen führt man Berechnungen zum **Reaktionsumsatz** und/oder zur **Reaktionsausbeute** durch. Als **Umsatz** $U(\text{A})$ bezeichnet man den verbrauchten Massen- oder Stoffmengenanteil eines **Eduktes** (A). Er ist definiert als:

$$U(\text{A}) = \frac{m_0(\text{A}) - m(\text{A})}{m_0(\text{A})} = \frac{n_0(\text{A}) - n(\text{A})}{n_0(\text{A})}$$

U	m	n
1	kg	mol

1.18

Hierin bedeuten:

$m_0(A)$: Masse der Stoffportion von A **vor** der Reaktion

$m(A)$: Masse der Stoffportion von A **nach** Ablauf der Reaktionszeit t bzw. nach Erreichen des Gleichgewichts

$n_0(A)$: Stoffmenge einer Stoffportion von A **vor** der Reaktion

$n(A)$: Stoffmenge einer Stoffportion von A **nach** der Reaktion

Bezieht man sich bei der Berechnung auf die tatsächliche Masse oder Stoffmenge eines Endstoffes (Produktes) in Relation zur maximal möglichen Menge, so spricht man von der **Ausbeute A**. Sie wird definiert durch die Gleichung:

1.19

$$A(C) = \frac{m(C)}{m_{\max}(C)} = \frac{n(C)}{n_{\max}(C)}$$

A	m	n
1	kg	mol

Es ist:

$m(C)$: Masse des gebildeten Produktes C

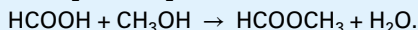
$m_{\max}(C)$: Masse des gebildeten Produktes C, die maximal (theoretisch) erreicht werden kann

$n(C)$: Stoffmenge des gebildeten Produktes C

$n_{\max}(C)$: Stoffmenge des Produktes C, die maximal (theoretisch) erreicht werden kann

Liegen die Edukte nicht in dem Massen- oder Stoffmengenverhältnis vor, wie sie nach der Reaktionsgleichung miteinander reagieren, so ist bei der Ausbeuteberechnung m_{\max} bzw. n_{\max} auf die jeweils im **Unterschuss** vorliegende Ausgangssubstanz zu beziehen.

M 1.11: Beim Erhitzen von 46 g Methansäure, ($M(\text{HCOOH}) = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), mit 48 g Methanol, ($M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), entstehen 36 g Ester, ($M(\text{HCOOCH}_3) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), und H_2O , ($M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Reaktionsgleichung lautet:



Berechnen Sie den Umsatz und die Ausbeute der Reaktion!

Lsg.: Nach Gl. 1.16:

$$n_0(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{m_0(\text{CH}_3\text{OH})}{M(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{48 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,5 \text{ mol}$$

$$n_0(\text{HCOOH}) = \frac{m_0(\text{HCOOH})}{M(\text{HCOOH})} = \frac{46 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,0 \text{ mol}$$

$$n(\text{HCOOH}) = n_0(\text{HCOOH}) - n(\text{HCOOCH}_3) = n_0(\text{HCOOH}) - \frac{m(\text{HCOOCH}_3)}{M(\text{HCOOCH}_3)}$$

$$n(\text{HCOOH}) = 1,0 \text{ mol} - \frac{36 \text{ g}}{60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,0 \text{ mol} - 0,6 \text{ mol} = 0,4 \text{ mol}$$

Nach der Reaktionsgleichung bilden sich aus einem Mol HCOOH ein Mol Ester. Bezogen auf HCOOH erhält man nach Gl. 1.18 für den Umsatz:

$$U = \frac{n_0(\text{HCOOH}) - n(\text{HCOOH})}{n_0(\text{HCOOH})} = \frac{1,0 \text{ mol} - 0,4 \text{ mol}}{1,0 \text{ mol}} = 0,6 \triangleq 60 \%$$

$$\begin{aligned} \text{Für } \text{CH}_3\text{OH} \text{ gilt: } n(\text{CH}_3\text{OH}) &= n_0(\text{CH}_3\text{OH}) - n(\text{HCOOCH}_3) \\ &= 1,5 \text{ mol} - 0,6 \text{ mol} = 0,9 \text{ mol.} \end{aligned}$$

$$U = \frac{n_0(\text{CH}_3\text{OH}) - n(\text{CH}_3\text{OH})}{n_0(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{1,5 \text{ mol} - 0,9 \text{ mol}}{1,5 \text{ mol}} = 0,4 \triangleq 40 \%$$

$$\text{Für die Ausbeute erhält man mit Gl. 1.19: } A = \frac{n(\text{Ester})}{n_{\max}(\text{Ester})} = \frac{0,6}{1,0} = 0,6 \triangleq 60 \%$$

Die Ausbeute an H_2O beträgt ebenfalls 60 %, da H_2O und Ester in gleichen Mengen entstehen.

Allgemein gilt, dass die Ausbeute an Produkten gleich dem Umsatz des im Unterschuss vorhandenen Eduktes ist.

1.2.4 Gehaltsangaben von Mischphasen

Mischphasen sind homogene Materiebereiche aus zwei oder mehr Stoffen, den Komponenten, die flüssig (Lösungen), gasförmig (Gasgemische) oder fest (Legierungen) sein können. Die Lösungen und Gasgemische werden in separaten Kapiteln (Kap. 2 und 8) näher behandelt.

Bei der quantitativen Gehaltsangabe zur Beschreibung der Zusammensetzung einer Mischphase verwendet man **Gehaltsgrößen**.

Gehaltsgrößen sind **intensive Größen**, d.h., sie besitzen für jede beliebige Teilchenportion einer Größe immer den gleichen Wert. Sie sind also *unabhängig von der Quantität der Stoffportion* und nur abhängig von der Art des Stoffes. Wasser besitzt unter gleichen äußeren Bedingungen immer die gleiche Dichte, ob in einem Wassertropfen oder einem Schwimmbecken. Die Dichte ist daher eine intensive Größe.

Im Gegensatz hierzu sind Masse, Volumen, Stoffmenge und Teilchenzahl einer Stoffportion **extensive Größen**. Sie kommen einer Stoffportion als Ganzes zu, d.h., *ihre Größe ändert sich proportional zur Quantität der Stoffportion*.

Zur Beschreibung der Zusammensetzung von Mischphasen durch Gehaltsgrößen verwendet man Quotienten aus:

Massen, Volumina, Stoffmengen oder Teilchenzahlen der enthaltenen Komponenten.

Je nachdem wie diese Quotienten gebildet werden, enthalten ihre Namen verschiedene Endungen. Man unterscheidet zwischen: **Anteil**, **Konzentration** und **Verhältnis**.

Eine Übersicht über die Gehaltsgrößen zeigt Tabelle 1a. Die Abkürzungen bedeuten:

- i: Teilchen der Komponente i (z.B. der gelösten Komponenten)
- k: Teilchen der Komponente k (z.B. des Lösemittels)
- Lsg: Lösung
- Lm: Lösemittel
- Gem: Gemisch

Tabelle 1a: Gehaltsgrößen für Mischphasen aus zwei Komponenten			
	-anteil	-konzentration	-verhältnis
Massen-	$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{Gem}}}$ 1.20	$\varrho_i = \frac{m_i}{V_{\text{Lsg}}}$ 1.24	$\zeta_i = \frac{m_i}{m_k}$ 1.28
Volumen-	$\varphi_i = \frac{V_i}{V_i + V_k}$ 1.21	$\sigma_i = \frac{V_i}{V_{\text{Lsg}}}$ 1.25	$\psi_i = \frac{V_i}{V_k}$ 1.29
Stoffmengen-	$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_k}$ 1.22	$c_i = \frac{n_i}{V_{\text{Lsg}}}$ 1.26	$r_i = \frac{n_i}{n_k}$ 1.30
Teilchenzahl-	$X_i = \frac{N_i}{N_i + N_k}$ 1.23	$C_i = \frac{N_i}{V_{\text{Lsg}}}$ 1.27	$R_i = \frac{N_i}{N_k}$ 1.31

1.20
bis
1.32

Molalität	$b_i = \frac{n_i}{m_{\text{Lm}}}$ 1.32
-----------	---

Handelt es sich bei der Mischphase um eine Lösung der Komponente i, wird in Gl. 1.20 als Masse des Gemisches die Masse der Lösung eingesetzt.

Man erhält dann: $w_i = \frac{m_i}{m_{\text{Lsg}}}$

Entsprechend gilt für den Volumenanteil der Komponenten i in einem Lösemittel Lm (= k) :

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V_i + V_k}.$$

Zu beachten ist hierbei: V_i und V_k sind die Volumina **vor** dem Lösungsvorgang. Besteht die Mischphase aus mehr als zwei Komponenten, so wird im Nenner der Gln. 1.20, 1.21, 1.22 und 1.23 die Summe der jeweiligen Größe aller Komponenten eingesetzt.

M 1.12: In 100,0 g Wasser werden 7,3 g Natriumcarbonat gelöst.
 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 Berechnen Sie:

- den Massenanteil $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ in der Lösung
- den Stoffmengenanteil $x(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ in der Lösung.

Lsg.: a) Mit Gl. 1.20 erhält man:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{7,3 \text{ g}}{107,3 \text{ g}} = 0,068 \triangleq \mathbf{6,8 \%}$$

- b) Anwendung von Gl. 1.22 und 1.16 ergibt: $x(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{n(\text{Na}_2\text{CO}_3) + n(\text{H}_2\text{O})}$

$$x(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}}{\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} + \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{\frac{7,3 \text{ g}}{106,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{7,3 \text{ g}}{106,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100,0 \text{ g}}{18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$x(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,012 \triangleq \mathbf{1,2 \%}$$

Für den Stoffmengenanteil an H_2O ergibt eine analoge Berechnung

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 0,988 \triangleq \mathbf{98,8 \%}$$

Die Summe der Stoffmengenanteile aller Komponenten in einer Mischphase ergibt immer den Zahlenwert 1. Somit gilt:

1.33

$$x(\text{A}) + x(\text{B}) + \dots \dots x(\text{N}) = 1$$

Bei den **Konzentrationsangaben** (Gl. 1.24 – 1.27) bezieht man sich stets auf das Volumen der Mischphase.

Wie aus der Tabelle 1a erkennbar ist, besitzen die Volumenkonzentration σ (Gl. 1.25) und der Volumenanteil φ Gl. 1.21) dieselbe Einheit, nämlich den Quotienten zweier Volumina. Bei der *Volumenkonzentration* bezieht man sich auf das Volumen des **fertigen Gemisches**, bei dem *Volumenanteil* dagegen, wie schon erwähnt, auf die Volumina der Komponenten **vor** der Vermischung. Relevant wird dieser Unterschied, wenn beim Mischen der Flüssigkeiten eine Volumenänderung eintritt, wie z.B. bei Wasser-Alkohol-Gemischen. In diesen Fällen sollte die Volumenkonzentration als Gehaltsgröße verwendet werden.

Tritt, wie bei Gasgemischen, **keine Volumenänderung** ein, so ist $\varphi = \sigma$.

M 1.13: Benötigt werden 500,0 mL einer Ethanol-Wasser-Mischung mit $\sigma(\text{Ethanol}) = 18 \%$. Wie viel mL Ethanol und Wasser von 20 °C müssen gemischt werden, wenn bei der Herstellung der Lösung eine Volumenkontraktion eintritt?

$$\begin{aligned} \rho_{20}(\text{Ethanol}, 18 \%) &= 0,9760 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \\ \rho_{20}(\text{Ethanol}, 100 \%) &= 0,7892 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \\ \rho_{20}(\text{Wasser}) &= 0,9982 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

Lsg.: Aus Gl. 1.25 ergibt sich: $V(\text{Ethanol}) = \sigma(\text{Ethanol}) \cdot V_{\text{Lsg}} = 0,18 \cdot 500,0 \text{ mL} = \mathbf{90,0 \text{ mL}}$

Da eine Volumenkontraktion eintritt, kann das Volumen des Lösemittels **nicht als Differenz** der Volumina von Lösung und gelöstem Stoff ermittelt werden, sondern muss über die Massen von Lösung, gelöstem Stoff und Lösemittel berechnet werden.

Mit Gl. 1.1 erhält man für die Massen:

$$\begin{aligned} m(\text{Eth.}, 18 \%) &= \rho_{20}(\text{Eth.}, 18 \%) \cdot V_{\text{Lsg}} = 0,9760 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 500,0 \text{ mL} = 488,0 \text{ g} \\ m(\text{Eth.}, 100 \%) &= \rho_{20}(\text{Eth.}, 100 \%) \cdot V(\text{Eth.}) = 0,7892 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 90,0 \text{ mL} = 71,028 \text{ g} \end{aligned}$$

Die Lösung enthält also: $m(\text{H}_2\text{O}) = 488,0 \text{ g} - 71,028 \text{ g} = 416,972 \text{ g}$ Wasser.

$$\text{Nach Gl. 1.1 gilt: } V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho_{20}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{416,972 \text{ g}}{0,9982 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = \mathbf{417,72 \text{ mL}}$$

Zur Herstellung von 500,0 mL dieser Lösung sind nötig: **90,0 mL** Ethanol und **417,72 mL** H_2O . Die Differenzbildung **hätte ergeben**: $500,0 \text{ mL} - 90,0 \text{ mL} = 410 \text{ mL}$ Wasser, ein zu kleines und somit falsches Volumen an Lösemittel.

Eine besonders wichtige Gehaltsgröße ist die **Stoffmengenkonzentration** c mit den Einheiten: $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Der Gehalt von Maßlösungen, die bei Titrationen in der Analytik eingesetzt werden, wird durch die Stoffmengenkonzentration angegeben.

M 1.14: Wie groß ist die Stoffmengenkonzentration $c(\text{NaCl})$ in einer Lösung, die erhalten wurde durch Lösen von 7,25 g NaCl in H_2O und Verdünnen auf ein Volumen von 500,0 mL? $M(\text{NaCl}) = 58,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Lsg.: Mit Gl. 1.26 und 1.16 erhält man:

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V_{\text{Lsg}}} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{Lsg}}} = \frac{7,25 \text{ g}}{58,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,50 \text{ L}} = \mathbf{0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

M 1.15: Berechnen Sie $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ einer H_2SO_4 -Lösung $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 69 \%$, $\varrho_{20} = 1,605 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ und $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Lsg.: Aus den Gln. 1.26, 1.16, 1.1 ergibt sich:

$$\begin{aligned} c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{Lsg}}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \varrho_{\text{Lsg}}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{Lsg}}} \\ &= \frac{m_{\text{Lsg}} \cdot w(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \varrho_{\text{Lsg}}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{Lsg}}} = \frac{w(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \varrho_{\text{Lsg}}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\ c(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{0,69 \cdot 1,605 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{98,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \mathbf{11,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \end{aligned}$$

Bei den **Gehaltsverhältnissen** handelt es sich um Quotienten, bei denen die Größe einer Komponente zu der gleichartigen Größe einer zweiten Komponente in Relation gesetzt wird. Sie werden in der Praxis insbesondere bei Extraktions-, Absorptions- und Trocknungsprozessen verwendet.

Merken sollte man sich, dass bei idealen Gasen ihr Volumenverhältnis gleich dem Stoffmengenverhältnis ist (siehe Kap. 2), sodass hier gilt:

$$r_i = \psi_i \text{ und somit auch } \frac{n_i}{n_k} = \frac{V_i}{V_k}.$$

Die **Molalität** b , die nur auf Lösungen angewendet wird, ist der Quotient aus der Stoffmenge n_i des gelösten Stoffes, bestehend aus den Teilchen i und der Masse m (Lm) des Lösemittels. Ihre Einheit ist daher: $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Im Gegensatz zu den Gehaltskonzentrationen hat die Molalität den Vorteil, **temperaturunabhängig** zu sein. Sie wird vor allem bei physikalisch-chemischen Berechnungen, die auf den kolligativen Eigenschaften von Lösungen basieren, angewandt (siehe Kap. 8).

M 1.16: Welche Molalität b hat eine Lösung von 10,0 g Methylbenzol, $[M(\text{C}_7\text{H}_8) = 92,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}]$, in 230,0 g Benzol, C_6H_6 ?

Lsg.: Mit Gl. 1.32 und 1.16 erhält man:

$$\begin{aligned} b(\text{C}_7\text{H}_8) &= \frac{n(\text{C}_7\text{H}_8)}{m(\text{C}_6\text{H}_6)} = \frac{m(\text{C}_7\text{H}_8)}{M(\text{C}_7\text{H}_8) \cdot m(\text{C}_6\text{H}_6)} = \frac{10 \text{ g}}{92,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,230 \text{ kg}} \\ &= \mathbf{0,47 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \end{aligned}$$

1.3 Aktivität und Fugazität

Bei einer Vielzahl von Gesetzmäßigkeiten geht man von einem sogenannten **idealen Verhalten** der betrachteten Teilchen aus, z. B. in der kinetischen Gastheorie von einem *idealen* Gas (siehe Kap. 2 und Kap. 4) und bei den Lösungen analog von *idealen* Lösungen (siehe Kap. 8). Man nimmt hierbei an, dass zwischen den Teilchen des gelösten Stoffes keinerlei intermolekulare Kräfte wirksam sind. In der Praxis zeigt sich allerdings, dass die meisten für die physikalische Chemie interessanten Systeme von diesem idealen Verhalten abweichen. Man spricht hier vom **realen Verhalten**. Die Gleichungen für ideales Verhalten sind dann nicht mehr anwendbar und müssen modifiziert werden. Prinzipiell kann dies auf zwei Wegen erfolgen:

1. die Gleichungen für ideales Verhalten erhalten Zusatzglieder (Korrekturfaktoren), wodurch sie erweitert werden (vgl. *van-der-Waals*-Gleichung) oder
2. die Gleichungen für ideales Verhalten werden beibehalten, aber anstelle der sich ideal verhaltenden Größe wird eine andere geeignetere Größe, die ihr reales Verhalten beschreibt, benutzt.

Aus praktischen Gründen wird oftmals der zweite Weg gewählt.

Bei realen Lösungen und realen Gasen rechnet man statt mit der Stoffmengenkonzentration oder dem Stoffmengenanteil mit der **Aktivität** a oder bei Partialdrücken mit der **Fugazität** f .

1.3.1 Aktivität

Bei realen Lösungen treten zwischenmolekulare Kräfte auf, sodass die Anzahl der in der Lösung vorhandenen frei beweglichen Teilchen nicht mehr der vorgegebenen Konzentrationsangabe entspricht. Statt mit den Konzentrationen oder Anteilen rechnet man mit den **Aktivitäten** a .

Verwendet man als Gehaltsgröße die Stoffmengenkonzentration und wählt als Standardzustand für den gelösten Stoff A einen hypothetischen, in dem er in der Stoffmengenkonzentration $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vorliegt und sich so verhält, wie in einer unendlich verdünnten (idealen) Lösung, so ist die Aktivität $a(A)$ des Stoffes definiert als:

1.34

$$c_a(A) = \frac{c_\gamma(A) \cdot c(A)}{c^\ominus(A)}$$

$c_a(A)$	$c_\gamma(A)$	$c(A)$	$c^\ominus(A)$
1	1	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Zu beachten ist hierbei, dass gilt: $c^\ominus(A) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c_\gamma(A)$ ist hier der **Aktivitätskoeffizient**, durch den die Stoffmengenkonzentration in die Aktivität umgewandelt wird. Er ist ein dimensionsloser Faktor zwischen 0 und 1 und abhängig von der Stoffmengenkonzentration, der Art des Stoffes und der Temperatur. Mit steigender Verdünnung nähert sich die reale Lösung immer mehr einer idealen und der Aktivitätskoeffizient wird $c_\gamma(A) = 1$. In diesem Fall entspricht der Zahlenwert der Aktivität dem Zahlenwert der Stoffmengenkonzentration.

Bezeichnet man den Quotienten: $c(A)/c^\ominus(A)$ mit $\{c(A)\}$, so geht Gl. 1.34 über in:

1.35

$$c_a(A) = c_\gamma(A) \cdot \{c(A)\}$$

c_a	c_γ	$\{c\}$
1	1	1

Hierbei bedeutet $\{c(A)\}$ den Zahlenwert der Stoffmengenkonzentration, wenn c in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ angegeben wird. Ist $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, so ist $\{c\} = 2$.

Man kann sich die Aktivität eines gelösten Stoffes als seine chemisch wirksame oder effektive Konzentration im Verhältnis zu seiner Konzentration im Standardzustand vorstellen.

Verwendet man als Gehaltsgröße statt der Stoffmengenkonzentration den Stoffmengenanteil $x(A)$ des Stoffes A, so ist die Aktivität auf der Basis von x natürlich verschieden von der Aktivität auf der Basis von c .

Wählt man als Standardzustand den reinen Stoff A, d.h. $x(A) = 1$ unter der Voraussetzung, dass sich sein Aggregatzustand beim Übergang in die Mischphase nicht ändert, so erhält man in Analogie zu Gl. 1.34:

1.36

$$x_a(A) = x_\gamma(A) \cdot x(A)$$

x_a	x_γ	x
1	1	1

Der Nenner $x^\ominus(A)$ entfällt, da $x^\ominus(A)$ grundsätzlich gleich eins ist.

Entsprechendes für reale Lösungen gilt auch für gasförmige Mischphasen. Die Aktivität (hier der modifizierte Partialdruck) der einzelnen Komponenten eines Gasgemisches wird üblicherweise auf den Zustand der reinen Komponenten bei dem Standarddruck p^\ominus normiert, wobei $p^\ominus = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ist. Man erhält demnach für die Aktivität:

1.37

$$p_a(A) = \frac{p_\gamma(A) \cdot p(A)}{p^\ominus}$$

p_a	p_γ	p	p^\ominus
1	1	Pa oder bar	Pa oder bar