

# Fachstudium Chemie Arbeitsbuch 4

# Chemische Thermodynamik

Von Gert Wolf und Wolfgang Schneider

Verlag Chemie

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Grundlagen der chemischen Thermodynamik</b>	
1.1.	Allgemeine Arbeitsmethoden der Thermodynamik . . . . .	13
1.1.1.	Das Arbeiten mit Zustandsgrößen, Zustandsvariablen und Zustandsfunktionen . . . . .	15
1.1.2.	Die Änderung einer Zustandsgröße als Folge einer Zustandsänderung .	17
1.1.3.	Die Grundgleichung zur Berechnung der Änderung von Zustandsgrößen	19
1.1.4.	Die Voraussetzungen zur Integration der Grundgleichung . . . . .	20
	Beispiele zur Integration der Grundgleichung . . . . .	21
	Aufgaben . . . . .	25
1.2.	Die thermischen Zustandsgleichungen reiner Stoffe . . . . .	26
	Beispiele zur Anwendung der thermischen Zustandsgleichungen . . . .	28
	Versuch 1.1: Gasvolumetrische Untersuchungen . . . . .	35
	Versuch 1.2: Bestimmung der Molmasse leicht siedender Flüssigkeiten .	37
	Versuch 1.3: Bestimmung der kritischen Größen . . . . .	39
	Aufgaben . . . . .	42
1.3.	Thermodynamische Untersuchungen an Mischphasen . . . . .	43
	Beispiele zur Berechnung der partiellen molaren Zustandsgrößen der Komponenten . . . . .	43
	Beispiele zur Berechnung von isotherm-isobaren Stoffwandlungsprozessen . . . . .	47
	Beispiele zu Methoden der Bestimmung partieller molarer Größen und partieller molarer Mischungsgrößen . . . . .	52
	Versuch 1.4: Experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der partiellen molaren Größen . . . . .	62
	Aufgaben . . . . .	64
<b>2.</b>	<b>Der erste Hauptsatz der Thermodynamik</b>	
2.1.	Die innere Energie und die Enthalpie – die kalorischen Zustandsgleichungen für konstante Objektmenge . . . . .	67
	Beispiele zur Anwendung des ersten Hauptsatzes und der kalorischen Zustandsgleichungen für konstante Objektmenge . . . . .	69
	Aufgaben . . . . .	74
2.2.	Die kalorischen Zustandsgleichungen für variable Objektmenge – Grundgesetze der Thermochemie . . . . .	76
	Beispiele zur Anwendung der Gesetze der Thermochemie . . . . .	78
	Aufgaben . . . . .	84

<b>3.</b>	<b>Kalorimetrie</b>	
3.1.	Die Grundlagen der Kalorimetrie . . . . .	87
3.2.	Kalorimetrische Meßverfahren . . . . .	88
	Beispiele zu den wesentlichsten thermochemischen Erscheinungen . . .	95
	Versuch 3.1: Bestimmung der Wärmekapazität eines Kalorimeters . . .	97
	Versuch 3.2: Bestimmung der Wärmekapazitäten von Festkörpern . . .	99
	Versuch 3.3: Bestimmung der Phasenumwandlungsenthalpie . . . . .	103
	Versuch 3.4: Bestimmung von Mischungsenthalpien . . . . .	105
	Versuch 3.5: Bestimmung von Lösungsenthalpien . . . . .	107
	Versuch 3.6: Bestimmung von Neutralisationsenthalpien . . . . .	110
	Versuch 3.7: Bestimmung der Standardbildungsenthalpie und Mesomerie- energie aus Verbrennungsenthalpien . . . . .	112
	Versuch 3.8: Direkte Bestimmung der Standardbildungsenthalpie . . .	115
	Aufgaben . . . . .	117
<b>4.</b>	<b>Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik</b>	
4.1.	Die Grundlagen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik . . . . .	119
4.2.	Die Entropie als Zustandsfunktion . . . . .	120
	Beispiele zur Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik .	123
	Aufgaben . . . . .	129
<b>5.</b>	<b>Allgemeine Gesetze des Gleichgewichts und Nichtgleichgewichts</b>	
5.1.	Freie Energie und freie Enthalpie . . . . .	132
5.1.1.	Partielle Differentialquotienten der charakteristischen Zustandsfunktionen	133
5.1.2.	Kriterien für Freiwilligkeit, Gleichgewicht und Zwang. . . . .	135
5.1.3.	Ermittlung der partiellen molaren freien Reaktionsenthalpie . . . . .	136
	Versuch 5.1: Bestimmung thermodynamischer Größen aus der Tempera- turabhängigkeit der Zellspannung galvanischer Zellen . . .	137
	Aufgaben . . . . .	139
5.2.	Das chemische Potential . . . . .	140
5.2.1.	Die <i>Gibbs</i> schen Fundamentalgleichungen . . . . .	140
5.2.2.	Die <i>Gibbs-Duhemsche</i> Gleichung . . . . .	141
5.2.3.	Ideale und reale Mischungen. . . . .	142
5.2.4.	Formulierung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung mit Hilfe des chemischen Potentials . . . . .	146
	Aufgaben . . . . .	147
<b>6.</b>	<b>Phasengleichgewichte</b>	
6.1.	Das <i>Gibbs</i> sche Phasengesetz . . . . .	148
6.2.	Phasengleichgewichte in Einstoffsystemen . . . . .	150
	Versuch 6.1: Dampfdruck von Flüssigkeiten . . . . .	152

6.3.	Phasengleichgewichte in Zweistoffsystemen . . . . .	158
6.3.1.	Gleichgewichte zwischen flüssigen und gasförmigen Mischphasen . . . . .	159
	Beispiele zur Konstruktion und Auswertung von Dampfdruck-, Siede- und Gleichgewichtsdiagrammen . . . . .	162
	Versuch 6.2: Siedediagramm eines binären Systems . . . . .	164
	Versuch 6.3: Mischungslücke in binären flüssigen Systemen . . . . .	165
6.3.2.	Lösungsmittel und Löslichkeitsgleichgewichte . . . . .	166
	Beispiele zur Anwendung des <i>Raoult</i> schen und des <i>Henry</i> schen Gesetzes .	170
	Versuch 6.4: Isotherme Destillation . . . . .	171
	Versuch 6.5: Ebullioskopische Molmassebestimmung . . . . .	173
	Versuch 6.6: Kryoskopische Molmassebestimmung . . . . .	175
	Versuch 6.7: Kryoskopische Bestimmung von Aktivitäten und Aktivitäts- koeffizienten . . . . .	177
	Versuch 6.8: Temperaturabhängigkeit der Sättigungsaktivität. . . . .	179
6.3.3.	Schmelzgleichgewichte binärer Systeme . . . . .	180
	Versuch 6.9: Schmelzdiagramm eines binären eutektischen Systems . . . .	181
6.4.	Phasengleichgewichte in Dreistoffsystemen . . . . .	186
	Versuch 6.10: <i>Nernst</i> sches Verteilungsgesetz . . . . .	186
	Aufgaben . . . . .	187
<b>7.</b>	<b>Chemische Gleichgewichte und chemische Reaktionen im Nichtgleichgewicht</b>	
7.1.	Das Massenwirkungsgesetz . . . . .	189
	Beispiele zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten und Reaktions- graden . . . . .	194
	Aufgaben . . . . .	196
7.2.	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten . .	198
7.2.1.	Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten bei verschie- denen Temperaturen . . . . .	199
	Versuch 7.1: Untersuchung des homogenen Gasgleichgewichts $\text{N}_2\text{O}_4$ $\rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ . . . . .	199
	Versuch 7.2: Thermische Dissoziation von $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2$ . . . . .	200
	Versuch 7.3: Thermische Dissoziation von Hexamminnickel(II)-bromid .	204
7.2.2.	Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Tempera- turen aus thermodynamischen Größen . . . . .	206
	Beispiel zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten mittels Näherungs- verfahren . . . . .	209
	Aufgaben . . . . .	210
<b>8.</b>	<b>Grenzflächengleichgewichte</b>	
8.1.	Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten . . . . .	212
	Versuch 8.1: Bestimmung der Oberflächenspannung reiner flüssiger Stoffe	214
	Versuch 8.2: Bestimmung der Oberflächenspannung flüssiger Mischphasen	216

	Versuch 8.3: Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration durch Messung der Oberflächenspannung . . . . .	220
	Versuch 8.4: Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung . . . . .	223
8.2.	Adsorption . . . . .	225
	Versuch 8.5: Untersuchung der Adsorption aus flüssiger Phase . . . . .	227
	Versuch 8.6: Adsorptionsisotherme nach <i>BET</i> . . . . .	228
	Aufgaben . . . . .	230
Anhang 1	Lösungen zu den Aufgaben . . . . .	232
Anhang 2	Tabellen . . . . .	239
	Sachwörterverzeichnis . . . . .	257