

Inhalt

1	Chemische Thermodynamik	13
1.1	Begriffe zur Beschreibung stofflicher Zustände	13
1.2	Ideale und reale Gase	16
1.3	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	27
1.4	Volumenarbeit	28
1.5	Innere Energie	35
1.6	Enthalpie	36
1.7	Der Satz von Hess, Enthalpieberechnungen	42
1.8	Kalorische Grundgleichung und Wärmekapazität	46
1.9	Adiabatische Kompression und Expansion eines idealen Gases	50
1.10	Heterogene Gleichgewichte	52
1.10.1	Die Gibbssche Phasenregel	52
1.10.2	Phasendiagramme von Einkomponentensystemen	55
1.10.3	Lösungen von Stoffen mit vernachlässigbarem Dampfdruck	59
1.10.4	Mischungen und Mischungslücken	62
1.10.5	Dampfdruckdiagramme von Mischungen unbegrenzt mischbarer Flüssigkeiten	64
1.10.6	Siedediagramme	67
1.10.7	Schmelzdiagramme	72
1.10.8	Heterogene chemische Gleichgewichte	79
1.10.9	Adsorptionsisotherme	81
1.11	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	84
1.11.1	Spontane makroskopische Vorgänge, die Entropie	84
1.11.2	Entropieänderungen in abgeschlossenen Systemen	89
1.11.3	Entropieberechnungen, der dritte Hauptsatz der Thermodynamik	90
1.11.4	Triebkraft spontaner Vorgänge in geschlossenen Systemen, die Freie Enthalpie	93
1.12	Thermodynamik chemischer Gleichgewichte	99
1.12.1	Die van't Hoff'sche Reaktionsisotherme	99
1.12.2	Die van't Hoff'sche Reaktionsisobare	106
1.13	Die Beschreibung realer Systeme mit partiellen Größen, das chemische Potenzial	108
1.14	Übungsaufgaben zu Kapitel 1	112
1.15	Kalorimetrische Versuche zur chemischen Thermodynamik	122
1.15.1	Neutralisationsenthalpie	123

1.15.2	Verdampfungsenthalpie	125
1.15.3	Verbrennungsenthalpie	126
1.16	Versuche zu Phasengleichgewichten	128
1.16.1	Kryoskopie	128
1.16.2	Adsorptionsisotherme einer gelösten Substanz	130
1.16.3	Siedediagramm	131
1.16.4	Schmelzdiagramm mittels mikroskopischer Beobachtung	133
1.16.5	Erstellen des Schmelzdiagramms mittels thermischer Analyse	135
1.17	Bestimmung weiterer thermodynamischer Konstanten	136
1.17.1	Die EDA-Verbindung aus Naphthalin und Chloranil	136
1.17.2	Säurekonstante von p-Nitrophenol	138
2	Reaktionskinetik	141
2.1	Reaktionsgeschwindigkeit	142
2.2	Molekularität von Elementarreaktionen, Reaktionsordnung von Geschwindigkeitsansätzen	144
2.3	Geschwindigkeitsgesetze	146
2.3.1	Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 1. Ordnung	147
2.3.2	Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 2. Ordnung	150
2.3.3	Geschwindigkeitsgesetze für Reaktionen 0. und 3. Ordnung	155
2.3.4	Weitere Reaktionsordnungen	157
2.3.5	Herabsetzung der Reaktionsordnung durch Komponentenüberschuss	157
2.3.6	Zusammenfassung zu den integrierten Geschwindigkeitsgesetzen	159
2.3.7	Weitere Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung	161
2.4	Experimentelle Bestimmung kinetischer Daten	163
2.5	Die Arrheniussche Gleichung	167
2.6	Komplexe Reaktionen	178
2.6.1	Gleichgewichtsreaktionen	178
2.6.2	Parallel- oder Nebenreaktionen	182
2.6.3	Folgereaktionen	184
2.7	Reaktionsmechanismen ausgewählter Reaktionen	188
2.7.1	Die Langmuirsche Adsorptionsisotherme	188
2.7.2	Oxidation von Stickstoffmonoxid	189
2.7.3	Thermodynamische Ableitung der Arrheniusschen Gleichung	190
2.7.4	Diffusions- und aktivierungskontrollierte Reaktionen	191
2.7.5	Bildung von HBr in einer Kettenreaktion	192
2.7.6	Der Mechanismus unimolekularer Reaktionen	195

2.8	Katalyse	197
2.8.1	Säure-Base-Katalyse	199
2.8.2	Enzymkatalysierte Reaktionen, Michaelis-Menten-Kinetik	200
2.8.3	Katalytischer Ozonabbau	205
2.9	Übungsaufgaben zu Kapitel 3	207
2.10	Versuche zur Reaktionskinetik	214
2.10.1	Zerfallsgeschwindigkeit des Trioxalatomanganat(III)-Ions	214
2.10.2	Inversionsgeschwindigkeit von Saccharose (Rohrzucker)	215
2.10.3	Esterhydrolyse	217
2.10.4	Iodierung von Aceton	218
3	Elektrochemie	221
3.1	Zur Geschichte der Elektrochemie	221
3.2	Elektrolyte und deren Wechselwirkung mit Lösungsmitteln	223
3.3	Elektrolytische Leitfähigkeit	230
3.3.1	Spezifische und molare Leitfähigkeit	232
3.3.2	Ionenwanderungsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit	240
3.3.3	Bestimmung von Ionenleitfähigkeiten	242
3.3.4	Analytische Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen (Konduktometrie)	246
3.4	Elektrochemische Potenziale	249
3.4.1	Elektrochemische Doppelschicht und elektrochemische Spannungsreihe	249
3.4.2	Die Nernstsche Gleichung/Einzelpotenziale und Ionenaktivitäten	255
3.4.3	Einteilung von Elektroden in Anoden und Katoden/ Elektrodentypen	258
3.4.4	Diffusions- und Membranpotenziale	262
3.5	Zellspannung	265
3.5.1	Galvanische Ketten, EMK	265
3.5.2	Aktivitätsbestimmung aus Potenzialmessungen	268
3.5.3	Potentiometrische Bestimmung des Löslichkeitsproduktes eines schwerlöslichen Salzes	271
3.5.4	Thermodynamische Betrachtung der Nernstschen Gleichung	273
3.5.5	Biochemische Redoxreaktionen	274
3.6	Elektrolyse	275
3.6.1	Zersetzungsspannung, Polarisierung von Elektroden	276
3.6.2	Überspannung	277
3.6.3	Anwendungsbeispiele für elektrolytische Verfahren	278

3.7	Elektrochemische Energiequellen	281
3.7.1	Primärzellen	281
3.7.2	Sekundärzellen	283
3.7.3	Brennstoffzellen	285
3.8	Übungsaufgaben zu Kapitel 4	288
3.9	Versuche zur Elektrochemie	292
3.9.1	Konduktometrische Bestimmung von Säurekonstanten	292
3.9.2	Potentiometrische Bestimmung von pK_s -Werten schwacher Säuren	293
3.9.3	Konzentrationsketten	295
3.9.4	Bestimmung der Überführungszahlen von Salpetersäure nach Hittorf	296
3.9.5	Zersetzungsspannung	297
3.9.6	Konduktometrische Titration	300
4	Lösungen zu den Übungsaufgaben	303
4.1	Lösungen zu Kapitel 1	303
4.2	Lösungen zu Kapitel 2	316
4.3	Lösungen zu Kapitel 3	326
Sachwortverzeichnis		333