

# Aufgaben zur Physikalischen Chemie

mit Rechenweg und Lösungen

Zweite, korrigierte und verbesserte Auflage

herausgegeben von  
Dieter O. Hummel

bearbeitet von  
Jochen Bestgen

in Anlehnung an  
Moore · Hummel  
Physikalische Chemie, 4. Auflage  
de Gruyter 1986



Walter de Gruyter · Berlin · New York 1989

# Inhalt

Vorwort .....	VII
Einführung .....	IX
Liste der wichtigsten physikalisch-chemischen Symbole .....	XI
1 Zustand fluider Systeme .....	1
1.1 Herleitung und Anwendung der Zustandsgleichung für ideale Gase .....	1
1.2 Reduzierte Zustandsgleichungen .....	10
1.3 Die Virialgleichung als verallgemeinerte Zustandsgleichung .....	14
Ergänzungsaufgaben: Fluide Systeme .....	20
2 I. Hauptsatz: Volumenarbeit, Thermochemie .....	22
2.1 Arbeitsverrichtung bei reversibler Expansion eines realen Gases .....	22
2.2 <i>Heßscher</i> Satz; <i>Kirchhoffscher</i> Satz .....	29
Ergänzungsaufgaben: Volumenarbeit, Thermochemie .....	36
3 II. und III. Hauptsatz: Thermodynamische Potentiale, Entropie und Temperatur .....	39
3.1 Reversible Kreisprozesse, dargestellt durch Adiabaten, Isothermen, Isobaren, Isochoren .....	39
3.2 Isochoren und Isobaren im $(S, \ln T)$ -Diagramm .....	50
3.3 Wirkungsgrad einer Maschine mit reversiblen Kreisprozeß .....	51
3.4 Berechnung von Zustandsänderungen für reversible und irreversible Prozesse .....	54
3.5 <i>Legendre</i> -Transformationen .....	59
3.6 Partielle Ableitungen in allgemeiner Ausführung .....	61
3.7 Partielle Ableitungen in spezieller Ausführung .....	66
3.8 Zustandsgrößen im magnetischen Feld; adiabatische Ent- magnetisierung .....	77
Ergänzungsaufgaben: II. und III. Hauptsatz .....	82
4 Kinetische Theorie der Gase .....	84
4.1 Berechnung von Molekeldurchmessern .....	84
4.2 Berechnung von Molekelgeschwindigkeiten .....	86
4.3 Berechnung von Stoßhäufigkeiten .....	87
4.4 Mittlere freie Weglängen .....	90
4.5 <i>Maxwellsche</i> Verteilung der Molekelgeschwindigkeiten .....	94
4.6 Energieverteilung bei Gasmolekeln .....	103
Ergänzungsaufgaben: Kinetische Theorie der Gase .....	111
5 Statistische Mechanik, Zustandssummen .....	114
5.1 Allgemeine Herleitung thermodynamischer Größen aus der Zustandssumme .....	114

5.2 Zustandssummen für Halogen-Atome und -Molekeln .....	117
5.3 Rotationszustandssummen für nichtlineare Molekeln .....	125
5.4 Elektronen-Zustandssummen für einen verzerrten oktaedrischen Komplex .....	139
Ergänzungsaufgaben: Statistische Mechanik .....	143
6 Phasengleichgewichte .....	144
6.1 Freie Enthalpie als Funktion von $T$ und $P$ ; Herleitung der <i>Clausius-Clapeyronschen</i> Gleichung .....	144
6.2 Anwendung der Gleichung von <i>Clausius-Clapeyron</i> .....	151
Ergänzungsaufgaben: Phasengleichgewichte .....	157
7 Lösungen .....	160
7.1 Anwendungen des <i>Raoult'schen</i> Gesetzes .....	160
7.2 Eutektische Diagramme, Peritektikum .....	164
7.3 Phasendiagramm eines ternären Systems .....	171
Ergänzungsaufgaben: Lösungen .....	185
8 Chemische Gleichgewichte .....	188
8.1 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten $K$ : <i>Kirchhoff'scher</i> Satz und <i>Gibbs-Helmholtz'sche</i> Gleichung .....	188
8.2 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten .....	194
8.3 Statistische Berechnung der Gleichgewichtskonstanten .....	198
8.4 Fugazitätskoeffizienten für Gase mit verschiedenen Zustands- gleichungen; Enthalpiedifferenz zwischen realen und idealen Gasen	209
Ergänzungsaufgaben: Chemische Gleichgewichte .....	216
9 Reaktionskinetik .....	219
9.1 Umkehrbare Reaktionen erster Ordnung .....	219
9.2 Reaktionen $n$ -ter Ordnung .....	222
9.3 Unimolekulare Reaktionen .....	225
Ergänzungsaufgaben: Reaktionskinetik .....	230
10 Elektrolytische Dissoziation, Ionen .....	232
10.1 Das elektrochemische Äquivalent, Coulometrie .....	232
10.2 Elektrolytische Leitfähigkeit, starke und schwache Elektrolyte .....	234
10.3 Ionenprodukt des Wassers .....	238
10.4 Hydrolyse von Salzen .....	240
10.5 Überföhrungszahlen, Beweglichkeiten und Geschwindigkeiten von Ionen .....	244
Ergänzungsaufgaben: Elektrolytische Dissoziation, Ionen .....	247
11 Grenzflächenphänomene .....	250
11.1 Kapillarasension .....	250
11.2 Dampfdruck von Tröpfchen .....	251

11.3 Oberflächenadsorption .....	254
Ergänzungsaufgaben: Grenzflächenphänomene.....	256
12 Elektrochemie II: Elektroden und Zellen .....	259
12.1 Elektrolyse .....	259
12.2 EMK-Messung <i>Kirchhoffscher</i> Satz .....	261
12.3 Elektroden 2. Art .....	264
12.4 Chemisches Gleichgewicht, Löslichkeitsprodukt .....	266
Ergänzungsaufgaben: Elektrochemie, Elektrodenprozesse .....	267
13 Elektromagnetische und Teilchenstrahlung, Atomspektren .....	272
13.1 <i>Rayleigh-Jeanssches</i> Strahlungsgesetz .....	272
13.2 Photoelektrischer Effekt .....	277
13.3 Der <i>Franck-Hertz</i> -Versuch .....	279
13.4 Strahlungsgesetze .....	282
13.5 Anwendung der Unschärferelation auf die Berechnung der Grundzustände von Ein- und Zweielektronensystemen .....	292
Ergänzungsaufgaben: Elektromagnetische und Teilchenstrahlung, Atomspektren .....	296
14 Quantenmechanik und Atomstruktur .....	300
14.1 Berechnung der Energieniveaus des Wasserstoffatoms .....	300
14.2 Vektormodell des Atoms, <i>Russell-Saunders</i> -Kopplung .....	305
14.3 Anwendung der Variationsmethode auf die Berechnung der Grundzustände von Zweielektronensystemen sowie des harmonischen Oszillators .....	313
Ergänzungsaufgaben: Quantenmechanik und Atomstruktur .....	330
15 Die chemische Bindung .....	339
15.1 Molekelorbitale für homonukleare zweiatomige Molekeln .....	339
15.2 Das <i>Gillespie-Nyholm</i> -Prinzip .....	351
15.3 Magnetische Eigenschaften und Ligandenfeldtheorie .....	359
Ergänzungsaufgaben: Die chemische Bindung .....	365
16 Symmetrie und Gruppentheorie .....	368
16.1 Molekelsymmetrie und Punktgruppen; Kristallklassen .....	368
16.2 Punktgruppen und physikalische Eigenschaften .....	380
Ergänzungsaufgaben: Molekelsymmetrie, Punktgruppen, Kristallklassen .....	388
17 Molekelspektroskopie .....	403
17.1 Übergangswahrscheinlichkeiten .....	403
17.2 Rotationsspektren .....	406
17.3 Rotationsschwingungsspektren .....	409
17.4 Symmetrie und Normalschwingungen .....	413

17.5 Anharmonischer Oszillator und Anharmonizitätskonstanten . . . . .	418
Ergänzungsaufgaben: Molekelspektroskopie . . . . .	421
18 Photochemie . . . . .	423
18.1 Absorptionsgesetze, Quanten- und Bindungsenergie . . . . .	423
18.2 Aktinometrie . . . . .	434
18.3 Photochemische Reaktionen . . . . .	437
Ergänzungsaufgaben: Photochemie . . . . .	440
19 Strahlenchemie . . . . .	443
19.1 Ionisierung von Gasen und Flüssigkeiten . . . . .	443
19.2 Strahlenchemische Dosimetrie . . . . .	449
19.3 Das hydratisierte Elektron . . . . .	455
Ergänzungsaufgaben: Strahlenchemie . . . . .	460
20 Kernparamagnetismus . . . . .	463
20.1 Synthese und Analyse von Kernresonanzspektren . . . . .	463
20.2 Boltzmann-Verteilung und Kernparamagnetismus . . . . .	490
20.3 Kernresonanzspektroskopische Mikrostrukturanalyse des Polyvinylchlorids; Thermodynamik des Kettenwachstums . . . . .	493
Ergänzungsaufgaben: Kernparamagnetismus . . . . .	505
21 Der feste Zustand . . . . .	511
21.1 Das Einsteinsche Modell für ein Kristallgitter . . . . .	511
21.2 Das Debyesche Modell für ein Kristallgitter . . . . .	516
21.3 Röntgenstrukturanalyse . . . . .	518
Ergänzungsaufgaben: Der feste Zustand . . . . .	524
22 Der flüssige Zustand . . . . .	530
22.1 Viskosität . . . . .	530
22.2 Dipolmomente und dielektrische Polarisation . . . . .	534
Ergänzungsaufgaben: Der flüssige Zustand . . . . .	538
23 Polymere . . . . .	542
23.1 Bestimmung der mittleren Molmasse von Polymeren . . . . .	542
23.2 Bestimmung des Kristallinitätsgrades . . . . .	551
23.3 NMR-spektroskopische Bestimmung der Stereoregularität von Polymeren am Beispiel eines Poly( <i>i</i> -butylen- <i>alt</i> - maleinsäureanhydrid) . . . . .	573
Ergänzungsaufgaben: Polymere . . . . .	589
24 Internationale physikalische Einheiten (Auszug), Konstanten und Umrechnungsfaktoren . . . . .	593
Sachregister . . . . .	597
Periodensystem der Elemente . . . . .	609