

SAMMLUNG GÖSCHEN BAND 698/698a

**ALLGEMEINE UND
PHYSIKALISCHE CHEMIE**

von

PROF. DR. WERNER SCHULZE

ZWEITER TEIL

Vierte, neu bearbeitete Auflage

Mit 37 Figuren



WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung · J. Guttentag,
Verlagsbuchhandlung · Georg Reimer · Karl J. Trübner · Veit & Comp.

BERLIN 1956

Alle Rechte, einschl. der Rechte der Herstellung
von Photokopien und Mikrofilmen, von der
Verlagshandlung vorbehalten



Copyright 1956 by
WALTER DE GRUYTER & CO.
Berlin W 35, Genthiner Str. 13

Archiv-Nr. 11 06 98
Satz und Druck: Thormann & Goetsch, Berlin SW 61
Printed in Germany

INHALT

	Seite
I. HETEROGENE EINSTOFFSYSTEME	
1. Umwandlung der Aggregatzustände	7
2. Energieumsätze bei Phasenumwandlungen	7
3. Phasengleichgewicht reiner Stoffe	9
4. Kritischer Punkt	11
5. Mathematische Analyse der Van der Waalschen Gleichung	13
6. Clausius-Clapeyronsche Gleichung	15
II. HETEROGENE MEHRSTOFFSYSTEME	
7. Freiheitsgrade eines Systems	18
8. Gibbs'sche Phasenregel	19
9. Dampfdruckerniedrigung	20
10. Siedepunktserhöhung	21
11. Gefrierpunktniedrigung	24
12. Osmotischer Druck	28
13. Molekulargewichtsbestimmung	29
14. Partialdruckkurven	30
15. Siedediagramme	32
16. Schmelzdiagramme	33
17. Chemisches Gleichgewicht bei heterogenen Gasreaktionen	34
18. Beispiel	35
19. Heterogene Lösungsreaktionen	36
20. Konzentrierte Lösungen und reale Gasmischungen	36
III. ELEKTROCHEMIE	
A. Leitfähigkeit und Überführung	
21. Grundlegende Erscheinungen	37
22. Faradaysche Gesetze	38
23. Atomismus der Elektrizität	38
24. Bohrsches Atommodell	40
25. Theorie der Dissoziation	40
26. Mechanismus der Stromleitung	41
27. Vorgänge an den Elektroden	42
28. Spezifische Leitfähigkeit und Äquivalentleitfähigkeit	44
29. Starke Elektrolyte	46
30. Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen	51
31. Überführungszahl	53

	Seite
B. Chemische Gleichgewichte mit Elektrolyten	
32. Schwache Elektrolyte	55
33. Bestimmung des Dissoziationsgrades	56
34. Dissoziation gleichioniger Elektrolyte	58
35. Löslichkeitsprodukt	59
36. Ionenprodukt des Wassers	61
37. Hydrolyse	61
38. Pufferlösungen	64
39. Indikatoren	65

C. Elektromotorische Kräfte	
40. Galvanische Elemente	67
41. EMK von Konzentrationsketten	68
42. Diffusionspotential	71
43. Membranpotentiale	72
44. Aktivitätskoeffizienten	73
45. Wasserstoffelektrode	73
46. Druckabhängigkeit der H-Elektrode	74
47. Andere Gaselektroden	75
48. Normalpotentiale	75
49. Elektroden II. Art	79
50. Kalomel-Elektrode	79
51. Redox-Potentiale	80
52. Chinhydron-Elektrode	82
53. Polarisation und Zersetzungsspannung	84
54. Konzentrationspolarisation	84
55. Überspannung	85

IV. GESCHWINDIGKEIT CHEMISCHER REAKTIONEN

56. Allgemeine Gesichtspunkte	85
57. Reaktions-Geschwindigkeit	86
58. Radioaktiver Zerfall	87
59. Halbwertszeit	87
60. Weitere Reaktions-Typen	88
61. Umkehrbare Reaktionen	90
62. Molekularität und Ordnung einer Reaktion	90
63. Stufenreaktionen	91
64. Temperaturabhängigkeit der RG.	92
65. Ermittlung der Stoßzahl	93
66. Maxwell-Boltzmannscher Verteilungssatz	95
67. Anregung bei monomolekularen Reaktionen	97
68. Kettenreaktionen	99
69. Explosionen	100
70. Photochemie	102

	Seite
71. Photographischer Prozeß	104
72. Katalyse	105
73. Homogene Katalyse	107
74. Heterogene Katalyse	108
75. Diffusion	109
76. Gasreaktionen	111
77. Adsorption	113
78. Feste Stoffe	113
79. Reaktionen nullter Ordnung	115
80. Mischkatalysatoren	115
81. Kontaktgifte	116

V. ATOMBAU

82. Allgemeines	116
83. Periodisches System	119
84. Physikalische Methoden	119
85. Ergebnisse	120
86. Bohrsches Atommodell	121
87. Atomkern	122
88. Isotope	123
89. Abtrennung reiner Isotope	126
90. Massendefekt	127
91. Packungsanteil	129
92. Radioaktivität	130
93. Kernumwandlungen	132
94. Positron	133
95. Künstliche Radioaktivität	133
96. Radioaktive Indikatoren	134
97. Transurane	135

VI. DIE ELEKTRONENHÜLLE DES ATOMS

98. Optische Spektren	136
99. Linienspektren	137
100. Elektronenzustände	139
101. Atomzustände	141
102. Paulisches Eindeutigkeitsprinzip	143
103. Eindeutigkeitsprinzip und periodisches System	144
104. Ionisierungsspannung	147
105. Röntgenspektrum	148
106. Schalenbau und periodisches System	149
107. Atomvolumen	152
108. Polarisierbarkeit und Molrefraktion	153
109. Magnetische Eigenschaften	155
110. Wellenmechanisches Atombild	157

	Seite
VII. CHEMISCHE BINDUNG	
111. Bindungstypen	161
112. Polare Bindung	161
113. Bildungsenergie von Ionenmolekeln	162
114. Gittertypen bei polarer Bindung	163
115. Koordinationszahl von Ionengittern	166
116. Schichtengitter	167
117. Unpolare Bindung	168
118. Mehrfache Bindung	171
119. Kristallbau unpolarer Verbindungen	172
120. Metallische Bindung	173
121. Übergänge zwischen den Bindungstypen	174
Sachregister	176

I. Heterogene Einstoffsysteme

1. Umwandlung der Aggregatzustände

Alle Stoffe können die drei Aggregatzustände fest, flüssig, gasförmig annehmen. Welcher der drei Zustände vorliegt, richtet sich nach Temperatur und Druck, unter dem sich das System befindet. Die normale Reihenfolge ist die oben angegebene, wenn man bei konstantem Druck die Temperatur allmählich steigert. Ein fester Stoff „schmilzt“ also erst zu einer Flüssigkeit und beginnt dann zu „sieden“, wobei er in den Gaszustand übergeht. Gelegentlich (Jod, As_2O_3) findet auch ein direkter Übergang vom festen in den gasförmigen Zustand statt, es erfolgt eine *Sublimation*.

Kinetisch sind diese Tatsachen leicht deutbar. Das Gittergefüge des Kristalls gerät bei Steigerung der Temperatur infolge der immer heftiger werdenden Schwingungen der Bausteine in Unordnung und bricht zuletzt auseinander. Bei kristallisierten Stoffen erfolgt dies bei einer bestimmten Temperatur, der Schmelztemperatur (Schmelzpunkt, bezeichnet mit F_p).

Geht nach weiterer Temperatursteigerung die entstandene Flüssigkeit in den Gaszustand über, so sind die Schwingungen zwischen den Flüssigkeitsmolekeln derart heftig geworden, daß die zwischenmolekularen Kräfte nicht ausreichen, um die Teilchen zusammenzuhalten. Ihre kinetische Energie wird so groß, daß sie die Flüssigkeitsoberfläche durchstoßen und in den Gasraum übergehen.

2. Energieumsätze bei Phasenumwandlungen

Die Wärmezufuhr ΔQ , die notwendig ist, um ein Mol eines Stoffes zu schmelzen, zu sublimieren oder zu verdampfen, wird zum größten Teil (ΔU) zur Erhöhung der inneren Energie des Stoffes (Überwindung der zwischenmolekularen Anziehungskräfte) verwendet. Ein Teil setzt sich jedoch wegen der Volumänderung des Stoffes in

Arbeit ΔA um. Man unterscheidet daher z. B. „Innere“ Verdampfungswärme und die Verdampfungsarbeit. Nach dem I. Hauptsatz muß gelten

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta A$$

Innere Verdampfungswärme = gesamte Verdampfungswärme + Verdampfungsarbeit.

Für den Fall der Verdampfung (bei konstantem Druck) kann man die Arbeit schreiben als

$$\Delta A = -p (V_{gas} - V_{fl}) \\ = V_{End} - V_{Anfang}$$

und hierin V_{fl} als sehr klein gegen V_{gas} vernachlässigen. Ferner darf man meist für den Dampf die ideale Gasgleichung $p \cdot V = RT$ anwenden, so daß sich für Umsatz eines Mols ergibt

$$\Delta A = -RT$$

Bezeichnen wir die Innere molare Verdampfungswärme als Λ , so folgt für die gesamte Verdampfungswärme Q_v

$$Q_v = \Lambda + RT.$$

Beim Schmelzen sind im Gegensatz zum Verdampfen und Sublimieren sowohl Ausdehnung als auch Kontraktion möglich, je nachdem

$$v_{fest} \leq v_{flüssig} \text{ ist.}$$

Alle Phasenumwandlungswärmen sind *latente* Wärmen, d. h. die Wärmezufuhr macht sich nicht als Temperaturerhöhung

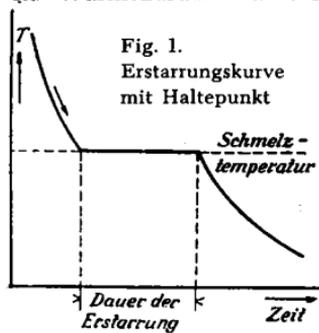


Fig. 1.
Erstarrungskurve
mit Haltepunkt

bemerkbar. So bleibt die Temperatur eines Gemisches aus Eis und flüssigem Wasser so lange beim Wert der „Schmelztemperatur“ 0°C stehen, wie noch Eis vorhanden ist, selbst wenn man Wärme zuführt. Das gleiche gilt für die allmähliche Erstarrung einer flüssigen Schmelze (eines reinen Stoffes!). Man beobachtet einen „Haltepunkt“ der Temperatur, wie dies in Fig. 1 am Beispiel einer Erstarrungskurve gezeigt ist.

3. Phasengleichgewicht reiner Stoffe

Bei welcher Temperatur das Sieden oder Schmelzen stattfindet, wann also flüssige und gasförmige oder feste und flüssige Phase im Gleichgewicht nebeneinander vorhanden sind, hängt (außer vom Stoff) auch von dem herrschenden Druck ab. Wasser siedet bei 100°C nur unter einem Druck von 1 Atm. Bei geringeren Drucken sinkt die Siedetemperatur, was bei der Vakuumdestillation ausge-

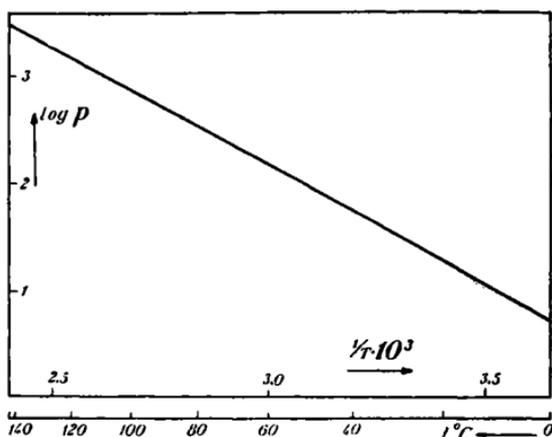


Fig. 2. Dampfdruck des Wassers

nutzt wird. Zersetzliche Substanzen werden durch die zum Destillieren ausreichende tiefere Temperatur dann geschont.

Ebenso hängt auch die Schmelztemperatur vom Druck ab, allerdings nur sehr wenig. Deswegen wird der Druck bei Angabe der Schmelztemperatur meist nicht erwähnt.

Für die *Dampfdruckkurve*, die die Abhängigkeit des Siededruckes (= Dampfdruck) von der Siedetemperatur darstellt, hat August experimentell als gute Annäherung (vgl. Fig. 2) die Formel

$$\log p = A - \frac{B}{T} \quad (\text{Augustsche Formel})$$

gefunden.

Den Verlauf der *Schmelzdruckkurve* kann man auf Grund des Le Chatelierschen Prinzips erläutern. Eis und flüssiges Wasser sind bei 0°C und 1 Atm. Druck im Gleichgewicht. Erhöht man nun den Druck, so weicht das System diesem äußeren Zwang aus, indem die Phase mit dem größeren spezifischen Volumen (hier Eis; Dichte = 0,91) sich in diejenige mit dem kleineren spezifischen Volumen umwandelt. Eis von 0°C schmilzt also bei

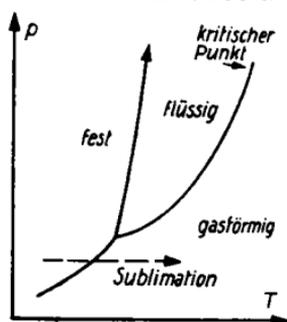


Fig. 3. Schema eines Zustandsdiagrammes

Drucken größer als 1 Atm. vollständig. D. h. sein Schmelzpunkt sinkt, die Verfestigung kann erst bei tieferen Temperaturen einsetzen. Bei Wasser bewirken 100 Atm. Druckerhöhung rd. 1° Gefrierpunktssenkung. Wasser ist eine Ausnahme. Normalerweise ist die Flüssigkeit voluminöser als der Festkörper, daher bewirkt *im allgemeinen Drucksteigerung eine Erhöhung der Gefrieretemperatur*.

Auch die Sublimation kann man durch eine *Sublimationsdruckkurve* beschreiben. Alle drei Kurven für das Phasengleichgewicht sind schematisch in Fig. 3 dargestellt, die man als *Zustandsdiagramm* des betreffenden Stoffes bezeichnet. Die drei Kurven schneiden sich in einem Punkt, dem *Tripelpunkt*. Bei dem Wertepaar von p und T des Tripelpunktes sind nämlich alle drei Phasen fest, flüssig und gasförmig nebeneinander beständig, denn der Tripelpunkt liegt sowohl auf der Schmelzdruckkurve, der Dampfdruckkurve und der Sublimationsdruckkurve. Die Kurven selbst trennen die einphasigen Gebiete voneinander, wie in der Figur angedeutet ist.

Das Zustandsdiagramm zeigt sofort, daß es für das *Eintreten einer Sublimation* nötig ist, daß das betrachtete System sich *bei einem p -Wert befindet, der unterhalb des Tripelpunkts-Druckes* liegt. Dann wird bei einer T -Steigerung das Gebiet der flüssigen Phase gar nicht berührt.

4. Kritischer Punkt

Die Dampfdruckkurve endet bei einem für jeden Stoff charakteristischen T -Wert, der *kritischen Temperatur*. Oberhalb dieser Temperatur ist es, auch bei Anwendung noch so hohen Druckes, unmöglich, ein Gas in den flüssigen

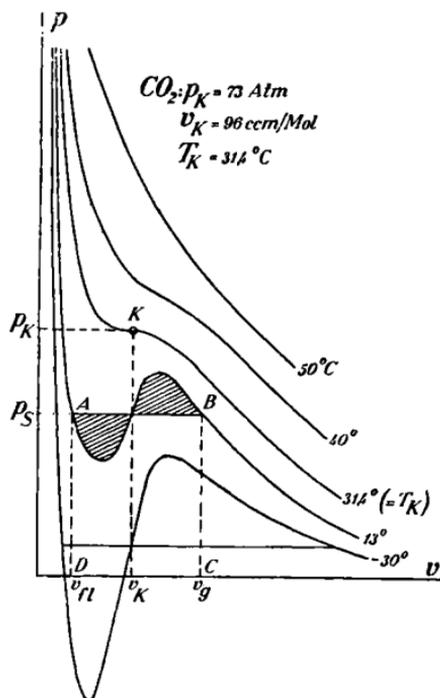


Fig. 4. van der Waals'sche Gleichung (CO_2).

Zustand zu überführen. Kinetisch ist dies leicht verständlich, da die kinetische Energie der „Temperaturbewegung“ auch bei noch so großer Annäherung der Teilchen dann nicht mehr durch die (durch den gewählten Stoff gegebenen) zwischenmolekularen Anziehungskräfte unwirksam gemacht werden kann.

Eine quantitative Beschreibung der kritischen Erscheinungen ermöglicht die van der Waalssche Gleichung, die die Charakteristika von Flüssigkeit und Gas berücksichtigt. Zeichnet man in ein (p, V) -Diagramm Isothermen ein, wie dies für CO_2 in Fig. 4 geschehen ist, so erkennt man, daß für höhere Temperaturen die Hyperbelform des Boyle-Mariotteschen Gesetzes angenähert wird, während bei tieferen Temperaturen die Isothermen ein Maximum und ein Minimum enthalten. Der steile linke Teil dieser Kurven entspricht dem flüssigen Zustand (kleine Volumänderung bei 1 Atm. Druckänderung = geringe Kompressibilität der Flüssigkeiten), der rechte Teil entspricht dem Gaszustand (stärkere Komprimierbarkeit). Der zwischen Maximum und Minimum liegende Kurventeil ist physikalisch nicht verwirklichtbar, da dort einer Drucksteigerung auch eine Volumvergrößerung entsprechen müßte. In diesem Gebiet muß irgendwo das Nebeneinander beider Phasen realisiert sein. Für diesen Fall des Phasengleichgewichts wird experimentell ein *k o n s t a n t e r* Dampfdruck beobachtet. Die Isotherme muß also (in Fig. 4) waagerecht verlaufen. Bei welchem Druck p sie für die betr. Isotherme verläuft, kann man aus der Bedingung ermitteln, daß die Arbeit bei Überführen eines Mols vom flüssigen in den gasförmigen Zustand im realen Fall (Rechteck $A B C D$) gleich der sein muß, die man aus der durch die van der Waalssche Isotherme, den Senkrechten $A D$ und $B C$ sowie $D C$ begrenzten Fläche berechnet. Es muß also sein

$$-p(v_g - v_{fl}) = - \int_{v_{fl}}^{v_g} p_I \cdot dV$$

p_I = Druck aus der van der Waalsschen Gleichung.

Die in der Figur schraffierten Flächen müssen also einander gleich werden.

Es ist bisweilen möglich, Teile der van der Waalsschen Kurve zwischen A und dem Minimum bzw. zwischen dem

Maximum und B infolge von Übersättigungserscheinungen zu verwirklichen. Eine auf die Siedetemperatur erhitzte Flüssigkeit zeigt bisweilen „Siedeverzug“ und läßt sich über den Siedepunkt erhitzen, bis dann explosionsartig die Umwandlung in den Gaszustand einsetzt.

Alle Kurven der van der Waalsschen Gleichung, welche ein Maximum und Minimum besitzen, enthalten ein der Umwandlung flüssig-gasförmig entsprechendes geradliniges Stück. Je höher nun die Temperatur gewählt wird, um so kleiner fällt dieses Stück aus (vgl. Fig. 4), bis es bei einer Temperatur, der kritischen Temperatur T_k , gerade ganz verschwunden ist. Die oberhalb T_k liegenden Kurven haben keine Extrema mehr und nähern sich mehr und mehr der Hyperbelform des Boyle-Mariotteschen Gesetzes, stellen also mit zunehmender Genauigkeit den idealen Gaszustand dar. Am kritischen Punkt gibt es zwischen Flüssigkeit und Gas keine Unterschiede mehr, z. B. fallen die das spezifische Volumen der Flüssigkeit (v_{fl}) bzw. des Gases (v_g) charakterisierenden Punkte A und B zusammen, d. h. die Dichten von Gas und Flüssigkeit sind gleich geworden. Ebenso gehen die übrigen physikalischen Eigenschaften ineinander über.

5. Mathematische Analyse der van der Waalsschen Gleichung

Mathematisch gesprochen entspricht dem kritischen Punkt eine waagerechte Wendetangente. Die van der Waalssche Gleichung stellt eine Gleichung 3. Grades in v dar; sie läßt sich schreiben

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right) \cdot v^2 + \frac{a}{p} \cdot v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Eine Gleichung dritten Grades hat nun im allgemeinen drei Lösungen, von denen zwei imaginär sein können, was von dem Wert des Koeffizienten $b + RT/p$, also von der Temperatur abhängt. Es entsprechen den 3 reellen Wurzeln drei Schnittpunkte (z. B. der Geraden AB) mit der Kurve, während bei

großen und kleinen Werten von p nur ein reeller Schnittpunkt vorhanden ist. Im kritischen Punkt, bei Vorliegen einer waagerechten Wendetangente, fallen alle drei Wurzeln der Gleichung zusammen, wodurch die allgemeine Form der Gleichung dritten Grades mit den Lösungen v_1 , v_2 und v_3 :

$$(v - v_1) \cdot (v - v_2) \cdot (v - v_3) = 0$$

übergeht in

$$(v - v_k)^3 = 0.$$

v_k , die Lösung der Gleichung, ist das kritische Volumen. Durch Ausmultiplizieren folgt

$$v^3 - 3v_k \cdot v^2 + 3v_k^2 \cdot v - v_k^3 = 0.$$

Am kritischen Punkt hat diese Gleichung die gleiche Lösung wie die van der Waalssche Gleichung

$$v^3 - \left(b + \frac{RT_k}{p_k}\right) \cdot v^2 + \frac{a}{p_k} \cdot v - \frac{ab}{p_k} = 0.$$

Beide Gleichungen müssen aber identisch sein, d. h. die Koeffizienten von v^2 , v und das absolute Glied müssen bzw. einander gleich sein. Das ergibt die Beziehungen

$$3v_k = b + \frac{RT_k}{p_k}; \quad 3v_k^2 = \frac{a}{p_k}; \quad v_k^3 = \frac{ab}{p_k}.$$

Aus diesen Beziehungen kann man entweder die kritischen Größen durch a , b und R oder aber a , b und R durch die kritischen Größen ausdrücken. Man erhält

$$v_k = 3b; \quad p_k = \frac{a}{27 \cdot b^2}; \quad T_k = \frac{8a}{27b} \cdot \frac{1}{R}$$

bzw.

$$b = \frac{v_k}{3}; \quad a = 3v_k^2 \cdot p_k; \quad R = \frac{8}{3} \cdot \frac{v_k p_k}{T_k}.$$

Setzt man an Stelle der Konstanten a , b und R die kritischen Größen in die van der Waalssche Gleichung ein, so folgt

$$\left(p + \frac{3p_k v_k^2}{v^2}\right) \cdot \left(v - \frac{v_k}{3}\right) = \frac{8}{3} \cdot \frac{p_k v_k}{T_k} \cdot T.$$

Durch die kritischen Größen ist also das Verhalten des Stoffes im gesamten Bereich von p , v und T bestimmt, vorausgesetzt, daß die van der Waalssche Gleichung für den betrachteten Stoff gilt.

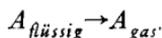
Rechnet man p , v und T nicht in absoluten Zahlenangaben, sondern gibt auf den kritischen Punkt bezogene relative Größen $\mathfrak{p} = p/p_k$, $\mathfrak{v} = v/v_k$, $\mathfrak{T} = T/T_k$ an, so erhält die obige Gleichung eine wesentlich einfachere Form

$$\left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right) \cdot (3\mathfrak{v} - 1) = 8 \cdot \mathfrak{T}.$$

In dieser geänderten Schreibweise hat man alle Besonderheiten der einzelnen Stoffe in die Maßeinheiten für p , v und T hineingesteckt; denn die Bezeichnung $\mathfrak{p} = p/p_k$ heißt ja: p gemessen in Einheiten von p_k . Es sollte also diese sogenannte *reduzierte Zustandsgleichung* für alle Flüssigkeiten bzw. Gase gelten und Stoffe, die gleiche Werte von \mathfrak{p} , \mathfrak{v} und \mathfrak{T} besitzen, müssen sich in übereinstimmenden Zuständen befinden (Theorem der übereinstimmenden Zustände). Das ist näherungsweise für eine ganze Reihe von Flüssigkeiten der Fall, gilt beispielsweise jedoch nicht für die Flüssigkeiten Wasser und Alkohol. Diese zeigen auch sonst in ihrem Verhalten Unterschiede gegenüber den normalen Flüssigkeiten, was auf die Art der zwischen ihren Molekeln wirkenden Kräfte zurückzuführen ist (assoziierte Flüssigkeiten).

6. Clausius-Clapeyronsche Gleichung

Die thermodynamische Behandlung des Phasengleichgewichts reiner Stoffe knüpft am einfachsten an \mathfrak{A} an, denn wir können den Phasenübergang von ein Mol des Stoffes A aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand auch als chemischen Umsatz ansehen gemäß der Reaktionsformel



Die Reaktionsarbeit \mathfrak{A} dieser Reaktion ist im allgemeinen eine Funktion von p und T . Dies gilt sowohl für Übergänge außerhalb des Gleichgewichts wie auch im Gleichgewicht. Wir betrachten nun einmal den Phasenübergang bei benachbarten Temperaturen T und $T + dT$ und nehmen an, daß die zugehörigen Drucke p und $p + dp$ gerade so ausgesucht sind, daß in beiden Fällen Gleich-

gewicht vorliegt. (Das sind dann benachbarte Punkte z. B. der Dampfdruckkurve im Zustandsdiagramm.) Beide Male hat \mathfrak{A} den gleichen, konstanten Wert, nämlich $\mathfrak{A} = 0$. Wegen dieser Konstanz von \mathfrak{A} (nicht weil \mathfrak{A} zufällig Null ist!) muß sein

$$d\mathfrak{A} = \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial p} dp + \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial T} dT = 0.$$

Aus dem G-Stammbaum ersetzen wir die partiellen Differentialquotienten dieser Gleichung durch \mathfrak{B} bzw. \mathfrak{C} und erhalten durch Umformen

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\mathfrak{C}}{\mathfrak{B}}} \quad (\text{Clausius-Clapeyronsche Gleichung})$$

D. h. die Änderung des Gleichgewichtsdruckes p mit der Temperatur T ist durch den Quotienten aus Reaktionsentropie und Reaktionsvolumänderung gegeben.

Für die Verdampfung ist

$$\mathfrak{B} = v_{gas} - v_{fl}$$

und

$$\mathfrak{C} = \frac{Q_v}{T}.$$

Q_v ist hier die äußere Verdampfungswärme, da \mathfrak{C} bei konstantem p definiert ist, und die Entropie durch die gesamte ausgetauschte Wärme Q_v bestimmt ist.

Also folgt

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{Q_v}{T \cdot (v_{gas} - v_{fl})}}$$

Als Vereinfachung kann man immer annehmen

$$v_{fl} \ll v_{gas} \quad \text{und} \quad v_{gas} = RT/p.$$

Daher ergibt sich

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q_v}{RT^2}$$

Die Integration unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von Q_v liefert

$$\ln p = - \frac{Q_v}{RT} + \text{konst.}$$

Dies entspricht der Augustschen Formel und wir erkennen, daß dort (Seite 9) die Konstante

$$B = \frac{Q_v}{R \cdot 2,303} \text{ ist.}$$

Die Steigung der Augustschen Geraden ist also durch die äußere Verdampfungswärme Q_v bestimmt.

Für den *Schmelzvorgang* gilt die allgemeine Clausius-Clapeyronsche Gleichung ebenfalls. Nur ist jetzt

$$\mathfrak{B} = v_{\text{flüssig}} - v_{\text{fest}} \quad \text{und} \quad \mathfrak{S} = \frac{Q_F}{T}$$

zu setzen. Damit folgt als Differentialgleichung für die T -Abhängigkeit des Schmelzdruckes:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_F}{T(v_{\beta} - v_{\text{fest}})}$$

Das Vorzeichen von $v_{\beta} - v_{\text{fest}}$ bestimmt also die *Neigung der Schmelzdruckkurve*.

Für die *Sublimation* kann man die gleichen Betrachtungen wie für die Verdampfung anstellen, also setzen $v_{\text{fest}} \ll v_{\text{gas}}$ und $v_{\text{gas}} = RT/p$, weswegen die Formel für den Sublimationsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur (vereinfacht) lautet

$$\ln p = - \frac{Q_S}{RT} + \text{konst.}$$

[$Q_S =$ äußere Sublimationswärme]

Für die Verdampfungsentropie $\mathfrak{S} = \frac{Q_v}{T}$ gilt die von *Pictet und Trouton* gefundene *Regel*, daß im allgemeinen \mathfrak{S} am Siedepunkt der Stoffe unter 1 Atm. Druck gleich 21,7 ist. Abweichungen von dieser Regel deuten darauf hin, daß in Flüssigkeit und Gas nicht dieselbe Molekülgröße vorliegt. Stoffe (wie HOH, Alkohole), deren Formelmoleküle (HOH) sich im flüssi-

gen Zustand zu Zweier-, Dreier- usw. -Assoziaten zusammenlagern und die im Dampf Monomoleküle HOH aufweisen, benötigen zum Verdampfen noch eine zusätzliche Wärmezufuhr zum Aufspalten der Assoziat. Daher wird $\Theta > 21,7$. Liegen die gleichen Assoziat wie im flüssigen auch im Gaszustand vor (Beispiel Essigsäure mit Doppelmolekülen im Dampf), so ist bei Verdampfung eines Formelmols CH_3COOH noch gar nicht ein ganzes Mol der wirklichen Doppelmoleküle verdampft, also resultiert $\Theta < 21,7$.

II. Heterogene Mehrstoffsysteme

7. Freiheitsgrade eines Systems

Für beliebige Phasengleichgewichte auch bei Mehrstoffsystemen gilt die sog. Phasenregel. Sie gibt an, wieviel Bestimmungsstücke man bei einem Gleichgewichtszustand gegebener Phasenzahl und gegebener Zusammensetzung noch frei wählen kann, ohne daß das Gleichgewicht so gestört wird, daß Aufbrauch einer oder gar mehrerer Phasen eintritt.

Als einfaches Beispiel betrachten wir zunächst ein aus Wasser bestehendes System, von dem wir verlangen, daß die flüssige und die gasförmige Phase nebeneinander bestehen sollen. Das können wir in einem ziemlich breiten p - und T -Bereich realisieren. Bei gegebener Temperatur ist dies System jedoch nur bei einem bestimmten Druck, dem Dampfdruck des Wassers, im Gleichgewicht. Abweichungen bedingen das Verschwinden entweder der flüssigen (p zu klein) oder der gasförmigen Phase (p zu groß). Die Temperatur ist dabei zwischen Schmelztemperatur und kritischer Temperatur beliebig wählbar. Deswegen sagt man, das System besitzt *einen Freiheitsgrad*, d. h. ein willkürlich wählbares Bestimmungsstück.

Die Bedingung, daß drei Phasen (festes, flüssiges und gasförmiges Wasser) im Gleichgewicht sein sollen, ist nur für eine ganz bestimmte Temperatur und einen dazugehörigen Druck realisierbar, nämlich am Tripelpunkt ($p = 4,5$ Torr; $t = 0,0075^\circ \text{C}$). Ein derartiges System, das aus einem Bestandteil und drei Phasen besteht, hat also *keinen Freiheitsgrad* mehr.

8. Gibbs'sche Phasenregel

Auch in den kompliziertesten Fällen von heterogenen Mehrstoffsystemen kann man die Zahl der Freiheitsgrade mittels der Phasenregel vorausberechnen. Zu ihrer Ableitung (und auch bei der späteren Anwendung) ermitteln wir zunächst die Zahl B der Bestandteile, also die kleinste Zahl von Stoffen, aus denen das System aufgebaut werden kann. Es sei weiter vorgeschrieben, daß das aus B Bestandteilen zusammengesetzte System P Phasen bilden soll. Gefragt ist nach der Zahl F der Freiheitsgrade. Null Freiheitsgrade liegen dann vor, wenn das System bereits durch Angabe der Bestandteile und der Zahl der Phasen völlig (d. h. auch hinsichtlich p und T) festgelegt ist, wie das beim 3-phasigen System Wasser der Fall ist.

Der Zustand einer Phase ist offenbar völlig bestimmt, wenn man die Konzentrationen sämtlicher in ihr vorkommenden Bestandteile und außerdem Druck und Temperatur kennt. Diese Größen sind also für jede der P Phasen festzulegen. Nehmen wir an, daß jeder der B Bestandteile in allen P Phasen vorkommt, so sind also $B \cdot P$ Konzentrationsangaben und Druck und Temperatur (die für alle Phasen die gleichen sind), insgesamt also $B \cdot P + 2$ Angaben zur völligen Kennzeichnung des Systems erforderlich.

Nicht alle dieser Größen sind indessen willkürlich wählbar; denn erstens gilt für jede Phase eine Zustandsgleichung, welche die Bestimmungsstücke dieser Phase miteinander verknüpft und *ein* Bestimmungsstück durch die anderen auszudrücken gestattet. Das sind also P Bestimmungsstücke, die nicht mehr frei wählbar sind. Nach Berücksichtigung dieser Zustandsgleichungen sind also nur noch $B \cdot P + 2 - P$ Bestimmungsstücke des Systems frei wählbar.

Außerdem gilt für jeden Bestandteil B , daß seine Konzentrationen in allen P Phasen im Gleichgewicht sein müssen. Ist z. B. die Konzentration eines Bestandteils B_1 in der Phase 1 gegeben, so stellen sich in den übrigen $P - 1$ Phasen bestimmte Konzentrationen dieses

Bestandteils ein, deren jede mit der Konzentration von B_1 in der Phase 1 durch eine Gleichung verknüpft ist. Das sind also für jeden Bestandteil $P - 1$ Gleichungen, für alle B Bestandteile daher $B \cdot (P - 1)$ Gleichungen, so daß nunmehr weitere $B \cdot (P - 1)$ Bestimmungsstücke nicht mehr willkürlich gewählt werden können; denn aus n Gleichungen können nur genau n Unbekannte berechnet werden. Insgesamt bleiben also bei einem gegebenen System aus B Bestandteilen und P Phasen frei wählbar $F = B \cdot P + 2 - P - B \cdot (P - 1)$ Bestimmungsstücke. F ist also die Zahl der Freiheitsgrade. Durch Umformung ergibt sich

$$P + F = B + 2$$

als allgemeiner Ausdruck für die Phasenregel.

9. Dampfdruckerniedrigung

Die Charakteristika der Phasengleichgewichte lassen sich am besten an einfachen Zweistoff-Systemen verstehen. Für das Gleichgewicht flüssig-gasförmig denken wir an eine Lösung von Rohrzucker in Wasser. In der Gasphase tritt dann allein Wasser auf. Experimentell findet man, daß der Dampfdruck des Wassers über der Lösung kleiner ist als er bei gleicher Temperatur über reinem Wasser gefunden wird.

Diese experimentelle Beobachtung läßt sich als notwendig begründen durch folgendes Gedankenexperiment, das man auch realisieren kann: Wir denken uns ein Gefäß mit einer solchen Lösung und eines mit reinem Wasser unter einer Glasglocke abgesperrt. Würden wir einmal annehmen, daß der Dampfdruck des Wassers über der Lösung größer wäre als über reinem Wasser, so müßte dauernd Wasser aus der Lösung in das Gefäß mit reinem Wasser destillieren, d. h. die Lösung müßte sich entmischen; und zwar so lange, bis der Dampfdruck in beiden Gefäßen gleich geworden ist. In Wirklichkeit kondensiert immer Wasser in die Lösung hinein.

Ganz allgemein zeigen Stoffe in Mischphasen gegenüber den betreffenden reinen Stoffen gleicher Temperatur immer eine Dampfdruckerniedrigung.