



EUROPA-FACHBUCHREIHE  
für Chemieberufe

# Physikalische Chemie

4. neu bearbeitete Auflage

von

Heinz Hug  
Wolfgang Reiser

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

**Europa-Nr.: 71519**

## Autoren

Dr. rer. nat. Heinz Hug	Oberstudienrat a.D., Diplomchemiker	Wiesbaden
Wolfgang Reiser	Oberstudienrat a.D., Dipl.-Ing.	Frankfurt am Main

## Redaktionelle Beratung

Armin Steinmüller	Dipl.-Ing., Verlagslektor	Haan-Gruiten
-------------------	---------------------------	--------------

## Bildbearbeitung

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

## Umschlaggestaltung

Andreas Sonnhüter, 40625 Düsseldorf

4. Auflage 2015

Druck 5 4 3 2 1

Alle Drucke derselben Auflage sind parallel einsetzbar, da sie bis auf die Behebung von Druckfehlern untereinander unverändert sind.

ISBN 3-8085-7154-5

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

© 2015 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 42781 Haan-Gruiten  
<http://www.europa-lehrmittel.de>

Satz: rkt, 42799 Leichlingen, [www.rktypo.com](http://www.rktypo.com)  
Druck: Konrad Triltsch, Print und digitale Medien, 97197 Ochsenfurt-Hohestadt

## 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 der Fortgeschrittene auf weiterführende Lehrbücher der physikalischen Chemie verwiesen sei.

Die Auswahl und die Art der Darbietung des vorliegenden Lehrbuches orientiert sich an den Lehrplänen der zweijährigen **Fachschulen für Chemietechnik** (Labortechnik und Produktionstechnik) und **Biotechnik**. Aus diesen Grund stehen die technischen Anwendungen der physikalischen Chemie immer im Vordergrund. Da es sich bei der Physikalischen Chemie aber um ein fach- und schulformübergreifendes 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 Studenten 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 geduldrigen 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 4. Auflage

Nachdem in der letzten Auflage die Zusammenhänge zwischen der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit und Entropie sowie zwischen Reaktionsordnung und Reaktionsmolekularität ausführlich beschrieben wurde, berücksichtigt die vorliegende 4. Auflage die neue DIN EN ISO 80000. Dies erforderte eine eingehende Überarbeitung des gesamten Buches, da sich viele Formelzeichen und Begriffe geändert haben.

Zur Kennzeichnung des **Standardzustandes** wird beispielsweise das hochgestellte Zeichen „ $\ominus$ “ verwendet und nicht mehr hochgestellt „ $\circ$ “ (z. B.  $E^\ominus$  statt  $E^\circ$ ). Die **Massenkonzentration** wird entsprechend der internationalen Norm mit  $\rho$  bezeichnet. An Stelle der bisherigen „universellen Gaskonstante“  $R$  wird jetzt der internationalen Norm entsprechend der Begriff „**molare Gaskonstante**“ verwendet, der Begriff „Stöchiometrische Zahl“ oder „stöchiometrischer Faktor“ durch den Begriff „**Stöchiometriezahl**“  $\nu$  ersetzt und der Begriff „Umsatzvariable“ durch den Begriff „**Reaktionslaufzahl**“  $\xi$

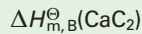
Nach eingehender Diskussion sind die Autoren aus didaktischen Gründen nicht in allen Punkten der DIN EN ISO 80000-9 gefolgt. So wird die neue Bezeichnung „Gibbs-Energie  $G$ “ wegen des Erkennungsgrades nicht übernommen und weiterhin „**freie Enthalpie  $G$** “ verwendet. Der Aktivität eines gelösten Stoffes wird das Formelzeichen  $a$  zugeordnet und der absoluten Aktivität das Formelzeichen  $\lambda$ . Bei einem Stoff in Lösung ist  $a \sim \lambda$ . Weil in diesem Lehrbuch hauptsächlich Lösungen beschrieben werden, wird die **Aktivität** weiterhin durchgehend mit  $a$  bezeichnet.

Wiesbaden und Frankfurt-Sindlingen im Sommer 2015

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 401 bis 405 zurückgreifen. Die Indizes folgen der üblichen Schreibweise, wie sie zum Teil durch die DIN vorgegeben ist. So bedeutet beispielsweise



die molare Bildungsenthalpie von Calciumcarbid unter Standardbedingungen. Es steht „ $\Delta$ “ 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 der Leser 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

<b>1</b>	<b>Grundlegende Größen der Physik und Stöchiometrie</b>	<b>9</b>
<b>1.1</b>	<b>Physikalische Größen</b>	9
1.1.1	Dichte	9
1.1.2	Druck	10
1.1.3	Elektrische Stromstärke, elektrische Spannung und elektrischer Widerstand	12
<b>1.2</b>	<b>Stöchiometrische Grundbegriffe</b>	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
<b>1.3</b>	<b>Aktivität und Fugazität</b>	19
1.3.1	Aktivität	20
1.3.2	Fugazität	21
<b>2</b>	<b>Gase</b>	<b>22</b>
<b>2.1</b>	<b>Ideale Gase</b>	22
<b>2.2</b>	<b>Gasgesetze idealer Gase</b>	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 (allgemeine Zustandsgleichung 2. Form)	28
<b>2.3</b>	<b>Die Bestimmung der molaren Masse</b>	30
<b>2.4</b>	<b>Mischungen idealer Gase</b>	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
<b>2.5</b>	<b>Reale Gase</b>	41
2.5.1	<i>Van-der-waalssche</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
	<b>Übungen zu Kapitel 2</b>	47
<b>3</b>	<b>Das chemische Gleichgewicht</b>	<b>49</b>
<b>3.1</b>	<b>Das Massenwirkungsgesetz</b>	49
<b>3.2</b>	<b>Berechnung von Gleichgewichten</b>	52
<b>3.3</b>	<b>Die Gleichgewichtskonstante <math>K_p</math> für Gasgleichgewichte</b>	56
<b>3.4</b>	<b>Heterogene Gleichgewichte</b>	59
<b>3.5</b>	<b>Die Verschiebung der Gleichgewichtslage</b>	60

<b>3.6</b>	<b>Protolysegleichgewichte</b> .....	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
	<b>Übungen zu Kapitel 3</b> .....	83
<b>4</b>	<b>Energie und Molekularbewegung</b> .....	<b>87</b>
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	<i>Maxwell/Boltzmann</i> -Verteilung .....	92
4.5	Wärmelehre, Reaktionswärme, Brennwert und Heizwert .....	96
	<b>Übungen zu Kapitel 4</b> .....	104
<b>5</b>	<b>Allgemeine und chemische Thermodynamik</b> .....	<b>106</b>
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 <i>Heß</i> 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 <i>Carnot</i> -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 <i>gibbs</i> sche Satz .....	177

5.9.2	Anwendung des <i>gibbsschen</i> Satzes auf das chemische Gleichgewicht	183
5.9.3	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante	189
	<b>Übungen zu Kapitel 5</b>	192
<b>6</b>	<b>Reaktionskinetik</b>	<b>198</b>
<b>6.1</b>	<b>Die Reaktionsgeschwindigkeit</b>	198
<b>6.2</b>	<b>Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit</b>	201
<b>6.3</b>	<b>Zeitabhängigkeit der Konzentration</b>	204
6.3.1	Reaktionen 1. Ordnung	204
6.3.2	Reaktionen 2. Ordnung	208
6.3.3	Reaktionen nullter Ordnung	211
<b>6.4</b>	<b>Reaktionsordnung und Reaktionsmolekularität</b>	212
6.4.1	Elementarreaktionen	213
6.4.2	Elementarreaktionen und ihre Geschwindigkeitsgesetze	214
6.4.3	Der Mechanismus einer Reaktion	216
<b>6.5</b>	<b>Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit</b>	218
<b>6.6</b>	<b>Katalyse</b>	222
6.6.1	Homogene Katalyse	224
6.6.2	Heterogene Katalyse	225
	<b>Übungen zu Kapitel 6</b>	229
<b>7</b>	<b>Phasengleichgewichte</b>	<b>231</b>
<b>7.1</b>	<b>Der Dampfdruck</b>	231
<b>7.2</b>	<b>Phasendiagramme von Einkomponentensystemen</b>	234
<b>7.3</b>	<b>Phasendiagramme von Mehrkomponentensystemen und Systeme mit Mischungslücken</b>	236
<b>7.4</b>	<b>Phasengleichgewichte flüchtiger Zweikomponentensysteme</b>	239
7.4.1	Dampfdruckdiagramme	239
7.4.2	Isotherme Gleichgewichtskurve	240
7.4.3	Isobares Siedediagramm	241
7.4.4	Destillation	243
7.4.5	Rektifikation	246
7.4.6	Trägerdampfdestillation	248
<b>7.5</b>	<b>Phasengleichgewichte nichtflüchtiger Zweikomponentensysteme</b>	250
<b>7.6</b>	<b>Absorptionsgleichgewicht und <i>henry-dalton</i>sches Gesetz</b>	254
<b>7.7</b>	<b><i>Nernst</i>scher Verteilungssatz</b>	255
<b>7.8</b>	<b>Adsorptionsgleichgewichte</b>	258
	<b>Übungen zu Kapitel 7</b>	259
<b>8</b>	<b>Lösungen</b>	<b>262</b>
<b>8.1</b>	<b>Kolligative Eigenschaften</b>	262
<b>8.2</b>	<b>Binäre Mischungen mit nur einer flüchtigen Komponente</b>	262
8.2.1	Dampfdruckerniedrigung	262
8.2.2	Siedepunktserhöhung	265
8.2.3	Gefrierpunktserniedrigung	266
8.2.4	Osmose	270
8.2.5	Kolligative Eigenschaften von Elektrolytlösungen	274
	<b>Übungen zu Kapitel 8</b>	276

<b>9</b>	<b>Elektrochemie</b> .....	<b>277</b>
<b>9.1</b>	<b>Elektrolyte</b> .....	277
<b>9.2</b>	<b>Elektrolyse</b> .....	279
9.2.1	Vorgänge bei der Elektrolyse .....	279
9.2.2	Elektrolyse wässriger Lösungen .....	280
9.2.3	Quantitative Gesetze der Elektrolyse .....	282
<b>9.3</b>	<b>Leitfähigkeit</b> .....	285
<b>9.4</b>	<b>Wanderungsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit</b> .....	288
<b>9.5</b>	<b>Molare Leitfähigkeit</b> .....	293
<b>9.6</b>	<b>Die Leitfähigkeit starker und schwacher Elektrolyte</b> .....	295
<b>9.7</b>	<b>Hittorfsche Überführungszahlen</b> .....	301
<b>9.8</b>	<b>Praktische Anwendungen von Leitfähigkeitsmessungen</b> .....	304
9.8.1	Bestimmung der Protolysekonstante .....	304
9.8.2	Bestimmung des Löslichkeitsprodukts .....	305
9.8.3	Leitfähigkeitstitrations (Konduktometrie) .....	306
<b>9.9</b>	<b>Galvanische Elemente</b> .....	308
9.9.1	Galvanisches Halbelement und galvanische Kette .....	308
9.9.2	Das Potential einer Zelle und die Potentialdifferenz .....	310
9.9.3	Elektrochemische Spannungsreihe .....	312
9.9.4	<i>Nernstsche Gleichung</i> .....	316
9.9.5	Elektroden 1. und 2. Art .....	322
9.9.6	Potentiometrie .....	325
9.9.7	Elektrolyse und galvanische Polarisierung .....	326
9.9.8	Technisch wichtige galvanische Elemente .....	330
9.9.9	Korrosion .....	334
	<b>Übungen zu Kapitel 9</b> .....	336
 <b>Anhang</b> .....		<b>340</b>
<b>Tabelle A I:</b>	Molare Bildungsenthalpien, molare freie Bildungsenthalpien und molare Reaktionsentropien .....	340
<b>Tabelle A II:</b>	Wärmekapazitäten .....	346
<b>Tabelle A III:</b>	Molare Schmelzenthalpien und molare Verdampfungsenthalpien .....	348
<b>Tabelle A IV:</b>	Elektrochemische Spannungsreihe mit den Standardpotentialen wichtiger Redoxpaare .....	349
<b>Tabelle A V:</b>	Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung von Kationenäquivalenten und Anionenäquivalenten .....	350
<b>Tabelle A VI:</b>	Leitfähigkeiten von Äquivalenten ausgewählter Elektrolytlösungen .....	350
<b>Tabelle A VII:</b>	Leitfähigkeiten und Äquivalentleitfähigkeiten wässriger Lösungen von Verbindungen bei unterschiedlichen Massenanteilen .....	351
	<b>Lösungen zu den Übungsaufgaben</b> .....	354
	<b>Sachwortverzeichnis</b> .....	395
	<b>Formelzeichen</b> .....	401



# 1 Grundlegende Größen der Physik und der Stöchiometrie

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 Elementarteilchen. 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:

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

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

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?

$$m(\text{A}) = 180,0 \text{ g} \quad m(\text{B}) = 244,8 \text{ g} \quad m(\text{C}) = 156,0 \text{ g}$$

$$V(\text{A}) = 25,0 \text{ cm}^3 \quad V(\text{B}) = 34,0 \text{ cm}^3 \quad V(\text{C}) = 20,0 \text{ cm}^3$$

*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:  $\rho_{20}$  bezeichnet.

Dichtewerte, die bei anderen Temperaturen als 20 °C ermittelt wurden, können auf die Dichte von 20 °C umgerechnet werden, wenn der **Volumenausdehnungskoeffizient**  $\gamma$  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  $\vartheta$  ( $\vartheta > 20$  °C) mit  $\rho_{\vartheta}$ , gilt für die Umrechnung (mit Ausnahme von Wasser):

1.2

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

$\rho$	$\gamma$	$\Delta\vartheta$
$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{K}^{-1}$	$\text{K}$

**M 1.3:** Wie groß ist die Dichte  $\rho_{40}$  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  $\rho_{20} = 13,547 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  beträgt?

Lsg.: Mit Gl. 1.2. ergibt sich:

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

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

## 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

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

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

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 Druckes, 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.

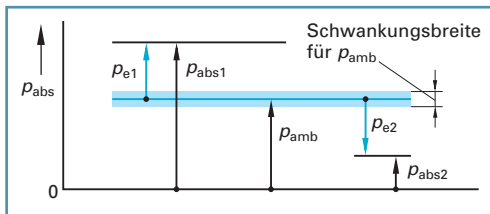
Lsg.: Nach Gl. 1.3 gilt (mit  $F_G = F_N$ ):

$$p = \frac{F_N}{A} = \frac{F_N \cdot 4}{d^2 \cdot \pi} = \frac{600 \text{ N} \cdot 4}{(0,2 \text{ m})^2 \cdot \pi} = \mathbf{19098,6 \text{ Pa} = 0,19 \text{ bar}}$$

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**  $p_{\text{abs}}$  angeben, so muss zu dem berechneten Überdruck  $p_e$  noch der am Barometer ablesbare Luftdruck, auch als **Atmosphärendruck**  $p_{\text{amb}}$  bezeichnet, hinzuaddiert werden.

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



**Bild 1:** Absoluter-, Über- und Atmosphärendruck

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 Schwankungsbreite, 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.

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

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

$p$  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  $p_{amb} = 992$  hPa beträgt?

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

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

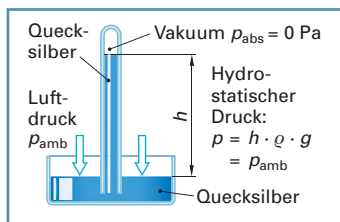
Wird auf Flüssigkeiten ein Druck ausgeübt, so pflanzt sich dieser allseitig fort. Die Flüssigkeit selbst erzeugt durch ihre Gewichtskraft auch einen Druck, den sogenannten **Schweredruck**. Dieser nimmt, wie aus der Physik und dem Alltag bekannt, mit der Höhe der Flüssigkeitssäule zu und ist richtungsunabhängig. 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:

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

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

1.5

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



**Bild 2:** Quecksilberbarometer

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.

**M 1.6:** Welchen Druck erzeugt eine  $h = 800$  mm hohe Quecksilbersäule bei  $\vartheta = 20$  °C, wenn bei dieser Temperatur die Dichte von Quecksilber  $\rho_{20} = 13,547$  g · cm<sup>-3</sup> 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

1.9

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

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

$R$	$U$	$I$	$G$
$\Omega$	V	A	S

Die Einheit des elektrischen Widerstandes ist das Ohm ( $\Omega$ ), 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:

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

⇒

$$P = U \cdot I$$

$P$	$U$	$I$
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:  $W = U \cdot I \cdot t = 220 \text{ V} \cdot 0,364 \text{ A} \cdot 3 \text{ h} = 240 \text{ Wh} \cong \mathbf{0,240 \text{ kWh}}$

## 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 mit Hilfe 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  $^{12}\text{C}$ . Es gilt:

Die atomare Masseneinheit 1 u ist der zwölfte Teil der Masse eines Atoms des Kohlenstoffnuklids  $^{12}\text{C}$ , dessen Masse  $1,9926 \cdot 10^{-26}$  kg beträgt.  $\frac{1}{12} m(^{12}\text{C}) = m_u = 1$  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  $^1\text{H}$  hat die absolute Masse  $m_a = 1,008$  u.

Bezieht man die Atommasse auf die atomare Masseneinheit, die ihrerseits auf die Masse von  $^{12}\text{C}$  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

$$A_r = \frac{m_a}{m_u}$$

$A_r$	$m_a$	$m_u$
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

$$M_r = \sum A_r = \frac{\sum m_a}{m_u}$$

$M_r$	$A_r$	$m_a$	$m_u$
1	1	kg	kg

Da die Summe der Atommassen gleich der Molekülmasse  $m_M$  ist erhält man aus Gl. 1.14

1.15

$$m_M = \sum m_a = M_r \cdot m_u$$

$m_M$  in kg

**M 1.8:** Wie groß ist die relative Molekülmasse  $M_r$  und die Molekülmasse  $m_M$  von Methan ( $\text{CH}_4$ ), wenn  $A_r(\text{H}) = 1,008$  und  $A_r(\text{C}) = 12,011$  ist?

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

Nach Gl. 1.15 gilt:  $m_M = M_r \cdot m_u = 16,043 \cdot 1,6605389 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = \mathbf{2,664 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}$

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 ebensoviel kleinsten Teilchen besteht wie die Anzahl der Kohlenstoffatome in genau 12 g (kg) des Kohlenstoffnuklids  $^{12}\text{C}$ , 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 sonstige spezifizierete Einzeltelchen sein.

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

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

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

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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 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:  $M(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{4,5 \text{ g}}{0,25 \text{ mol}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**M 1.10:** Wie groß ist die relative Molekülmasse von  $\text{H}_2\text{O}$ , wenn  $A_r(\text{H}) = 1,0$  und  $A_r(\text{O}) = 16,0$  ist?

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

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  $\text{H}_2\text{O}$  enthält genausoviel Teilchen wie ein Mol  $\text{NH}_3$ .

Diese Teilchenzahl ist somit eine Konstante und heißt *Avogadro-Konstante*, abgekürzt  $N_A$ . In der deutschen Literatur wird sie teilweise auch noch als *Loschmidt-Konstante* bezeichnet. Ihr Zahlenwert beträgt:

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

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**  $U(A)$  bezeichnet man den verbrauchten Massen- oder Stoffmengenanteil eines **Eduktes** (A). Er ist definiert als:

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

$U$	$m$	$n$
1	$\text{kg}$	$\text{mol}$

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

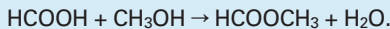
$m_{\max}$ (C): Masse des gebildeten Produktes C, die maximal (theoretisch) erreicht werden kann

$n$  (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  $\text{H}_2\text{O}$ , ( $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). 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:

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

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

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

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

Die Ausbeute an  $\text{H}_2\text{O}$  beträgt ebenfalls 60%, da  $\text{H}_2\text{O}$  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-	$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{Gem}}}$ <b>1.20</b>	$\varrho_i = \frac{m_i}{V_{\text{Lsg}}}$ <b>1.24</b>	$\zeta_i = \frac{m_i}{m_k}$ <b>1.28</b>
Volumen-	$\varphi_i = \frac{V_i}{V_i + V_k}$ <b>1.21</b>	$\sigma_i = \frac{V_i}{V_{\text{Lsg}}}$ <b>1.25</b>	$\psi_i = \frac{V_i}{V_k}$ <b>1.29</b>
Stoffmengen-	$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_k}$ <b>1.22</b>	$c_i = \frac{n_i}{V_{\text{Lsg}}}$ <b>1.26</b>	$r_i = \frac{n_i}{n_k}$ <b>1.30</b>
Teilchenzahl-	$X_i = \frac{N_i}{N_i + N_k}$ <b>1.23</b>	$C_i = \frac{N_i}{V_{\text{Lsg}}}$ <b>1.27</b>	$R_i = \frac{N_i}{N_k}$ <b>1.31</b>
Molalität	$b_i = \frac{n_i}{m_{\text{Lm}}}$ <b>1.32</b>		

1.20  
bis  
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 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:

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

Lsg.: a) Mit Gl. 1.20 erhält man:

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{7,30 \text{ g}}{107,30 \text{ g}} = 0,068 \cong \mathbf{6,8\%}$$

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

$$x(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}}{\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} + \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{\frac{7,30 \text{ g}}{106,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{7,30 \text{ g}}{106,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100,0 \text{ g}}{18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

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

Für den Stoffmengenanteil an  $\text{H}_2\text{O}$  ergibt eine analoge Berechnung

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

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  $\sigma$  (Gl. 1.25) und der Volumenanteil  $\varphi$  (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?

Die Dichten betragen:

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

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:

$$m(\text{Eth.}, 18\%) = \rho_{20}(\text{Eth.}, 18\%) \cdot V_{\text{Lsg}} = 0,9760 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 500,0 \text{ mL} = 488,0 \text{ g}$$

$$m(\text{Eth.}, 100\%) = \rho_{20}(\text{Eth.}, 100\%) \cdot V(\text{Eth.}) = 0,7892 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot 90,0 \text{ mL} = 71,028 \text{ g}$$

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**  $\text{H}_2\text{O}$ . 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  $c$  (NaCl) in einer Lösung, die erhalten wurde durch Lösen von 7,25 g NaCl in  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 69\%$ ,  $\rho_{20} = 1,605 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  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:

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_{\text{Lsg}}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_{\text{Lsg}}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{Lsg}}} = \frac{m_{\text{Lsg}} \cdot w(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_{\text{Lsg}}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot m_{\text{Lsg}}} = \frac{w(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot \rho_{\text{Lsg}}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,69 \cdot 1,605 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{98,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \mathbf{11,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

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,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ?

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

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

### 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 geeignete 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

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

$c_a$	$c_\gamma$	$\{c\}$
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

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

$x_a$	$x_\gamma$	$x$
1	1	1

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

Entsprechendes wie 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

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

$p_a$	$p_\gamma$	$p$	$p^\ominus$
1	1	Pa oder bar	Pa oder bar