

Vorlesung Allgemeine Chemie für DBHS WS 2022/23

Dr. Lars Birlenbach

Physikalische Chemie 1 (PC1)

Raum AR-F0102

Tel.: 0271 740 2817

eMail: birlenbach@chemie.uni-siegen.de

- Webseite zur Vorlesung (Folien, Übungsblätter):
- <http://www.chemie.uni-siegen.de/pc/lehre/dbhs/>

Zugangsdaten:

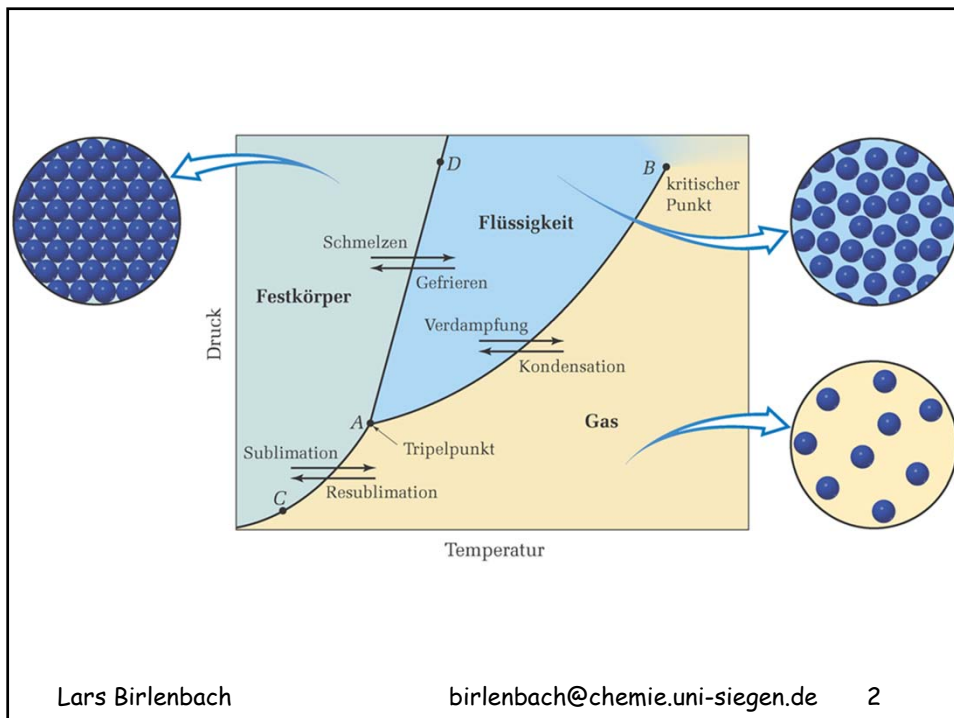
User: Ludwig

Passwort: Boltzmann

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

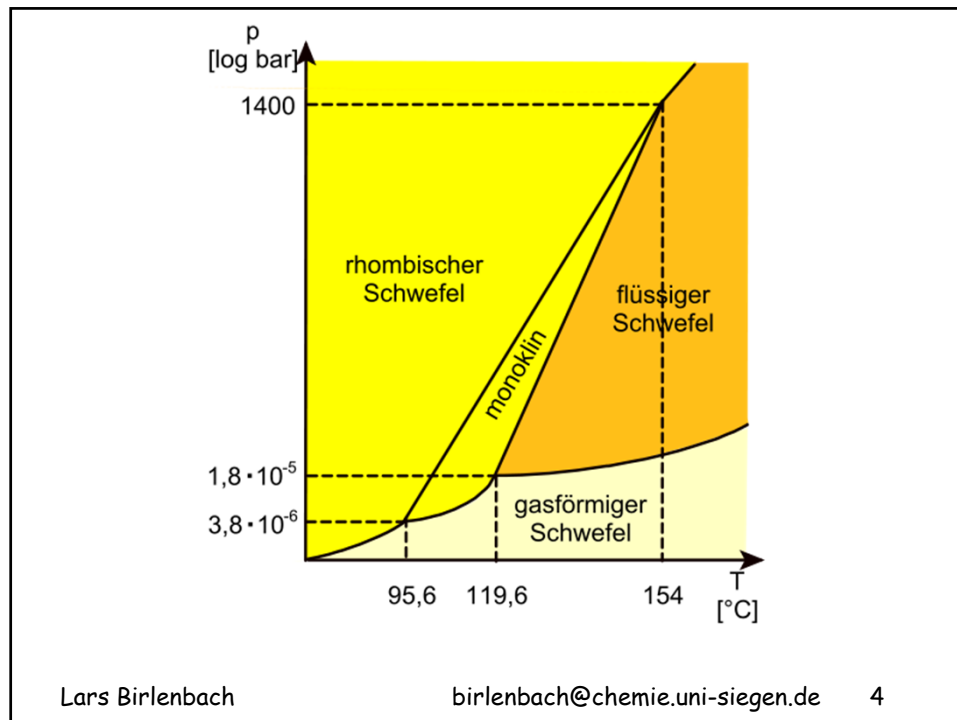
1



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

2



Beispiel für eine flüssig-kristalline Substanz
(jede Ecke des Polygonzugs steht für eine CH_3 -, CH_2 - oder CH -Gruppe):

CCCCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C#N

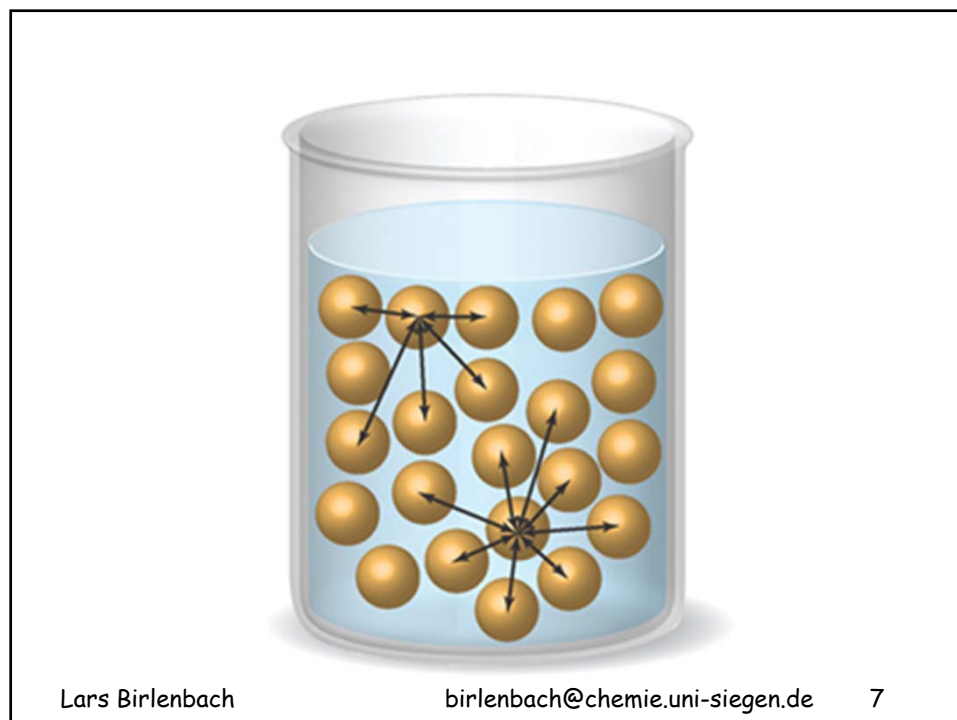
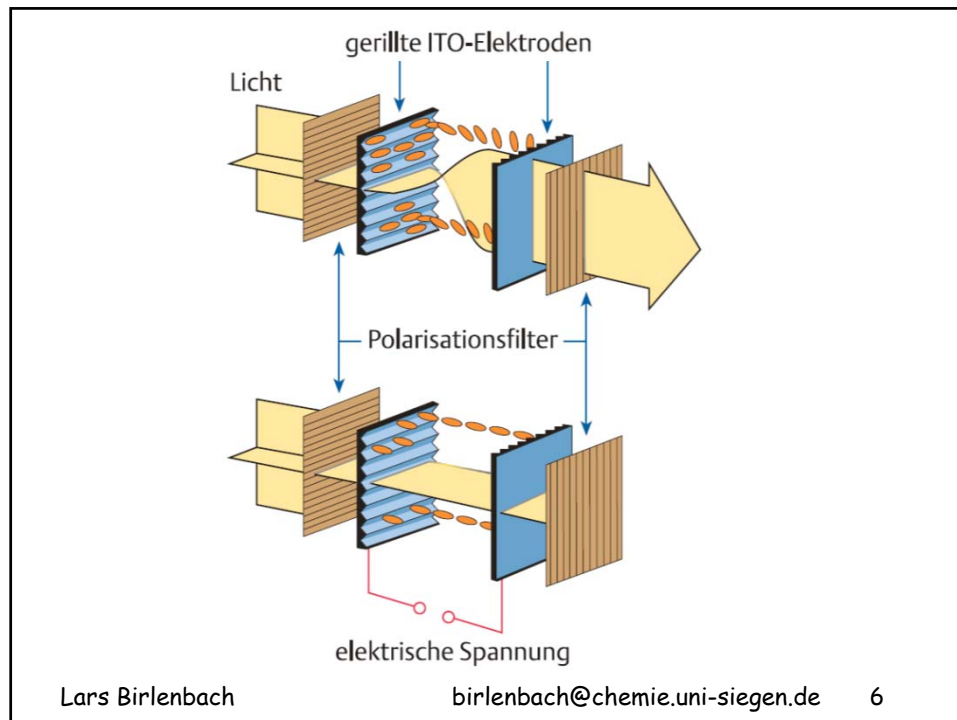
4-Cyano-4'-pentylbiphenyl („5CB“)
Wegen der Cyano-Gruppe (Nitril-Gruppe)
ist das Molekül polar
(Dipolmoment $2,58 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$)

nematisch

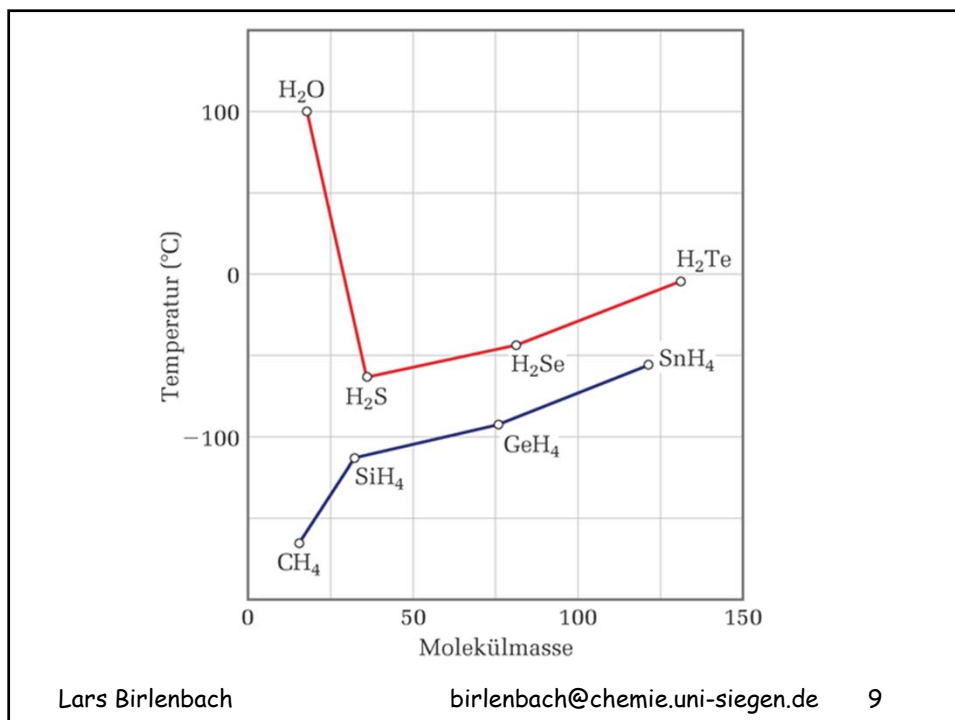
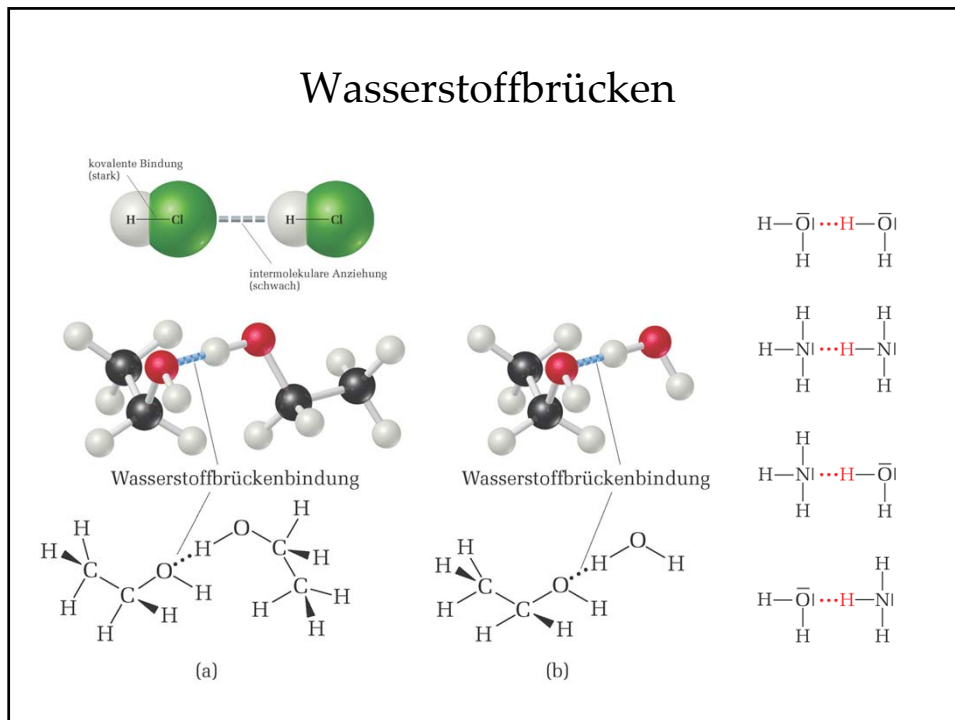
smektisch A smektisch C

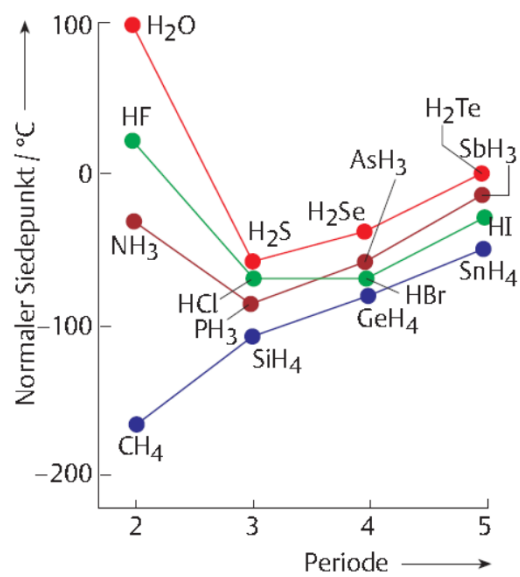
cholesterisch

Lars Birlenbach birlenbach@chemie.uni-siegen.de 5



Wasserstoffbrücken





Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

10

T 11.2 Molare Verdampfungsenthalpien von Flüssigkeiten bei ihren normalen Siedepunkten

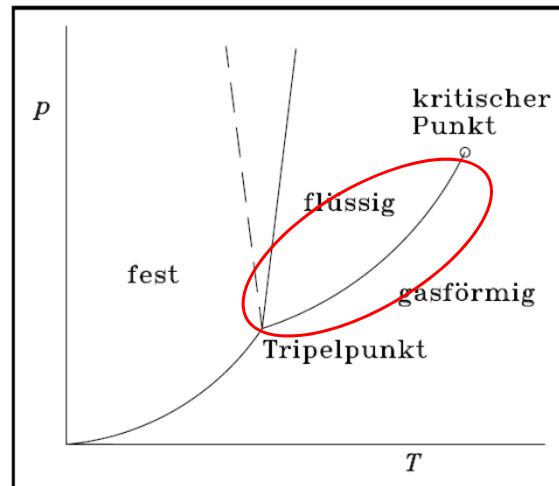
Flüssigkeit	normaler Siedepunkt °C	molare Verdampfungsenthalpie ΔH_v kJ · mol ⁻¹
Wasser	100,0	40,7
Benzol	80,1	30,8
Ethanol	78,3	38,6
Tetrachlor-methan	76,7	30,0
Trichlormethan (Chloroform)	61,3	29,4
Diethylether	34,6	26,0

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

11

Dampfdruck von Flüssigkeiten



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

12

Messung des Dampfdrucks

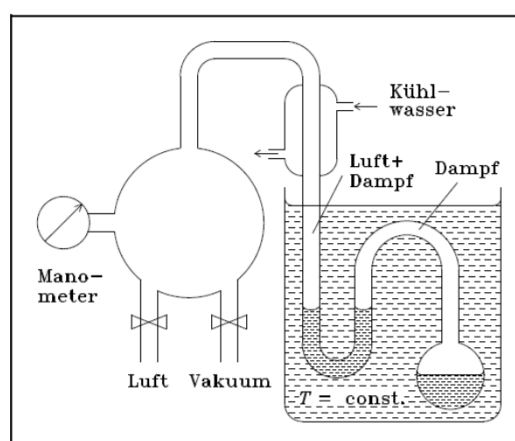


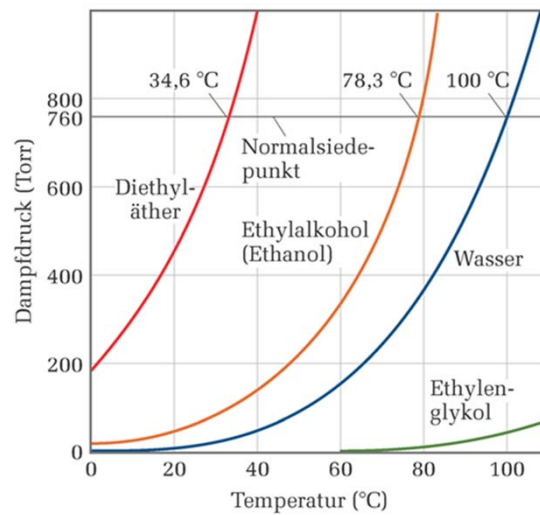
Abb. 50 Dampfdruckmessgerät mit Isoterniskoprohr

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

13

Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks

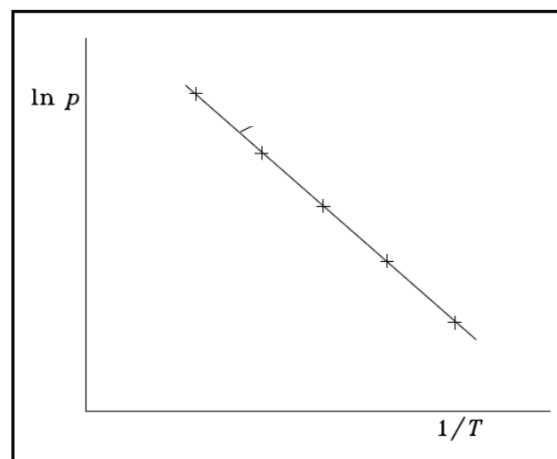


Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

14

Linearisierung der Dampfdruckkurve



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

15

$$\ln p = \frac{k}{T} + C \quad \text{Integrationskonstante eliminieren mit} \quad \ln p_0 = \frac{k}{T_s} + C$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = k \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right)$$

Clausius-Clapeyronsche Gleichung (vereinfacht)

$$k = -\frac{\Delta H_v}{R}$$

Wichtige Gleichung:

Bestimmung von ΔH_v , wenn $p = f(T)$ gegeben

Bestimmung von p für beliebige T , wenn ΔH_v bekannt

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

16

Siedepunkt

(Dampfdruck = Umgebungsdruck)

Substanz	Siedepunkt	Große Unterschiede!
He	4K	Grund: Kräfte zwischen Teilchen vdWaals, Dipol-Dipol, Coulomb, Wasserstoffbrücken, metallische Bindung!
H ₂ O	373K	
W	≈6000K	

Weitere Unterschiede: Molare Masse

Edelgas	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
T _s / K	4	27	87	120	166	208

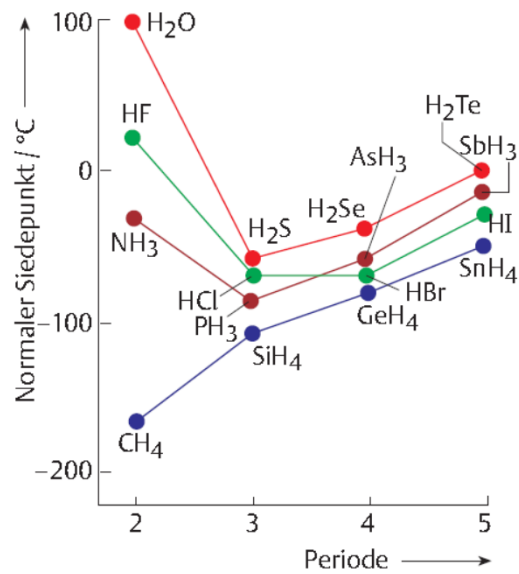
Alkan	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄
T _s / K	112	184	231	273	309	342

Warum?

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

17



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

18

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3kT}{2}$$

schwere Teilchen sind langsamer

Wechselwirkungen (WW) zwischen großen Teilchen sind stärker
 stärkere WW: höhere Siedepunkte, größere Verdampfungsenthalpie

Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Verdampfungsenthalpie?

Pictet-Troutonsche Regel $\frac{\Delta H_V}{T_S} \approx \text{const. } (= \Delta S_V)$

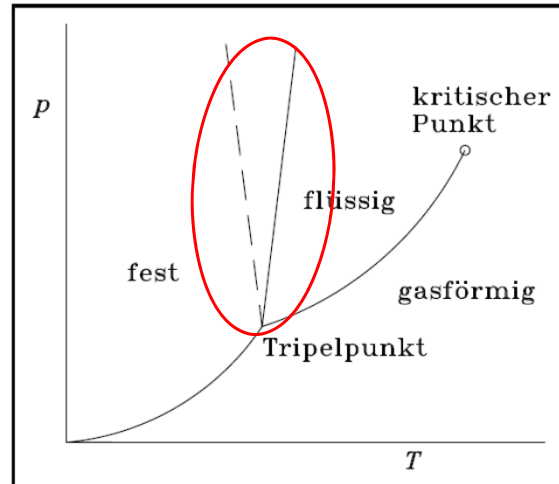
	Diethylether	Chloroform	Benzol	Wasser
T_S [K]	308	335	353	373
ΔH_V [kJ mol ⁻¹]	26,0	29,4	30,8	40,7
$\Delta H_V / T_S$ [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	85	88	87	109

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

19

Schmelz- oder Erstarrungspunkt



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

20

Schmelz- oder Erstarrungspunkt

Auch hier: Starke WW → hoher Schmelzpunkt

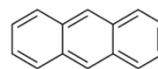
- Art des Gitters
 - Molekülgitter
 - Ionengitter
 - 3-dim Molekulkristall

Smp
niedrig
mittel
hoch

- Molekülbau der Teilchen
 - starr - flexibel
 - symmetrisch - unsymmetrisch

Benzol
5 °C

Toluol
-95 °C



Anthracen
Smp: 217 °C
vgl. Diesel, Heizöl:
auch C₁₄- Moleküle
beginnt bei ca. 0 °C

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

21

Lösungen

- Lösemittel H_2O , darin lösen sich:
 - Festkörper: NaCl
 - Flüssigkeit: Ethanol
 - Gas: CO_2
- } Bier ;-)

auch mehrere Gelöste gleichzeitig möglich

extreme Unterschiede der Löslichkeit in Wasser

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

25

Beispiele: Löslichkeit in Wasser

- anorganische Festkörper
 - BaSO_4 0,002 g auf 1 kg, 25 °C
 - NH_4NO_3 2100 g auf 1 kg, 25 °C
- organische Festkörper
 - Harnstoff 790 g pro l, 5 °C
 - 1200 g pro l, 25 °C
 - Paraffin --- (nix)
- organische Flüssigkeiten
 - Methanol, Ethanol, Aceton: mischbar
 - Octanol 0,3g pro l, 20 °C
- Gase
 - Ammoniak 702 l pro l, 20 °C
 - Stickstoff 0,0162 l pro l, bei 20 °C und 1,013 bar

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

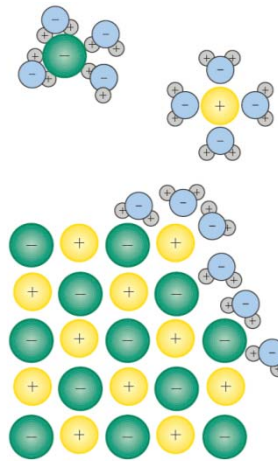
26

Gründe für unterschiedliche Löslichkeiten?

WW zwischen den Teilchen:
Gelöstes, Lösungsmittel, ...

Für Wasser: polare Substanzen und
Substanzen mit H-brückenbindungen
lösen sich gut. Hydratation!

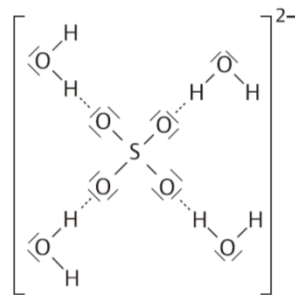
Ähnliche Verbindungen lösen sich
ineinander, wenig ähnliche nicht.



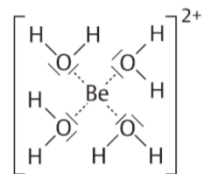
Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

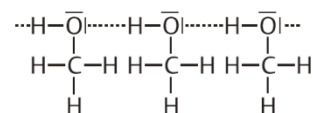
27



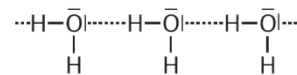
hydratisiertes Sulfat-Ion



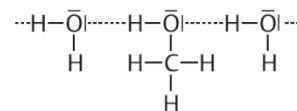
hydratisiertes Be²⁺-Ion



Methanol



Wasser



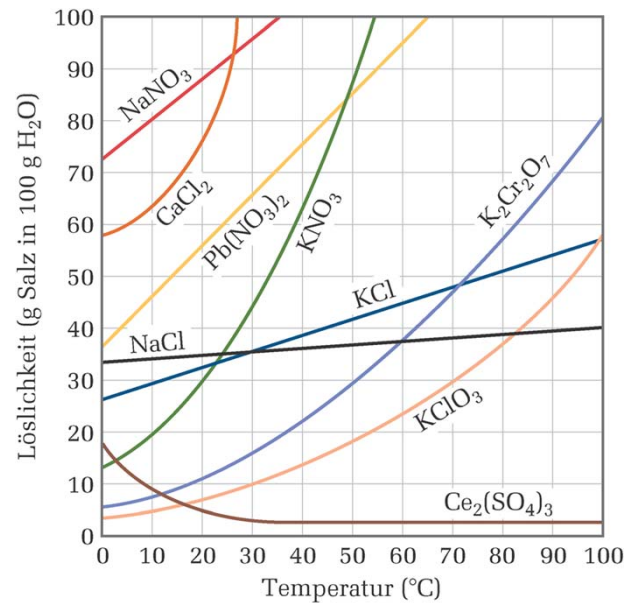
Lösung von Methanol in Wasser

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

28

Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

29

Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Festkörpern

$$\text{Ziel: } c_i \text{ oder } x_i = f(T)$$

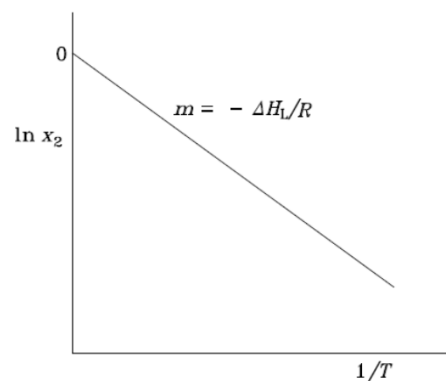
Prinzip von Le Chatelier:
Einfluss der Lösungsenthalpie

$\Delta H_L > 0$: Löslichkeit steigt mit T

$\Delta H_L < 0$: Löslichkeit sinkt mit T

$\Delta H_L \approx 0$: Löslichkeit $\neq f(T)$

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_L}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$



Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

30

Analogie: Auflösen -- Verdampfen

Ähnliche Prozesse,
ähnliche Gesetze

Lars Birlenbach birlenbach@chemie.uni-siegen.de 31

Löslichkeit von Gasen

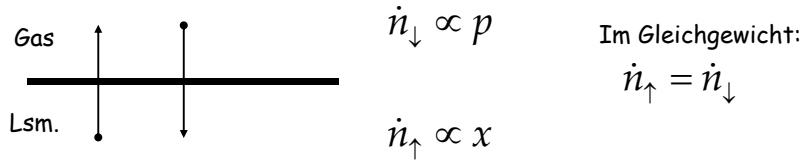
Experiment: Löslichkeit von Ammoniak in Wasser

Starke WW zwischen Lösungsmittel und Gas: gute Löslichkeit
 hier: 702 l NH_3 in 1 l H_2O bei 20 °C
 (andere Mengenangabe: 29 mol in 55 mol)
 „Wasser absorbiert Ammoniak“

hier aber jetzt: Theorie zur Beschreibung geringer Löslichkeit

Lars Birlenbach birlenbach@chemie.uni-siegen.de 32

Mikroskopisches Bild: Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten



Im Gleichgewicht: $p \propto x$

$$p = kx \quad \text{Henry'sches Gesetz}$$

$$p_i = k_i x_i \quad \text{Henry-Dalton'sches Gesetz für Gasmischungen}$$

Die Indizes i sind die einzelnen Gasarten. Jede Gasart befolgt das Henry'sche Gesetz, als ob die anderen Gas nicht da wären (nur nichtreaktive Gase!)

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

33

Beispiel: Löslichkeit von O_2 und N_2 in Wasser

bei 20 °C und 1,013 bar

$$O_2 : x_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$N_2 : x_{N_2} = 1,3 \cdot 10^{-5}$$

$$k_{O_2} : \frac{p_{O_2}}{x_{O_2}} = \frac{1,013 \text{ bar}}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 4,1 \cdot 10^4 \text{ bar}$$

Biologische Bedeutung: Löslichkeit von Sauerstoff
im Wasser: Wichtig für Fische

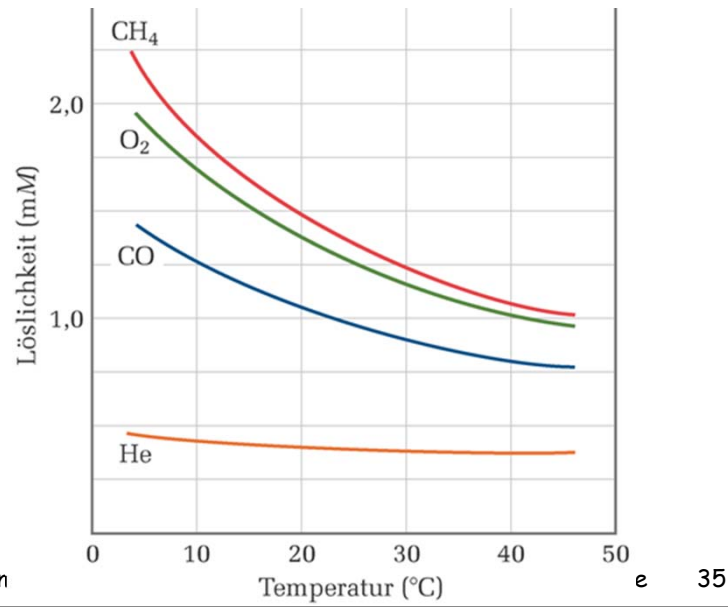
Medizinische Bedeutung: Löslichkeit von Stickstoff
im Blut: Taucherkrankheit

Lars Birlenbach

birlenbach@chemie.uni-siegen.de

34

Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit



Lars Birken

e 35