

INHALTSVERZEICHNIS

Geleitwort zur ersten deutschen Auflage von W. JOST	V
Geleitwort zur zweiten deutschen Auflage von W. JOST	VI
Vorwort zur ersten englischen Auflage	VII
Vorwort zur dritten englischen Ausgabe	VIII
Liste der Formelzeichen	XV
Werte einiger physikalischer Konstanten	XVII
Die SI-Einheiten	XVIII

TEIL I: Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Kap: Erster und zweiter Hauptsatz

1–1 Einleitung	1
1–2 Thermodynamische Systeme	3
1–3 Thermodynamische Variable	4
1–4 Temperatur und „nullter“ Hauptsatz	6
1–5 Arbeit	10
1–6 Innere Energie und erster Hauptsatz	11
1–7 Wärme	14
1–8 Erster Hauptsatz für infinitesimale Prozesse	15
1–9 Prozesse, die adiabatisch nicht ablaufen können	16
1–10 Wirkliche und reversible Prozesse	18
1–11 Systematische Behandlung des zweiten Hauptsatzes	19
1–12 Endgültige Formulierung des zweiten Hauptsatzes	30
1–13 Ein Gleichgewichtskriterium. Reversible Prozesse	31
1–14 Maximale Arbeit	33
1–15 Grundgleichung für ein geschlossenes System	35
1–16 Zusammenfassung der drei Hauptsätze	36
1–17 Wirkliche Prozesse als Ausgleichsvorgänge	37
1–18 Die atomistische Deutung des zweiten Hauptsatzes	44
<i>Übungsaufgaben</i>	46

2. Kap: Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

2–1 Die Funktionen H , A und G	49
2–2 Eigenschaften der Enthalpie	49
2–3 Eigenschaften der HELMHOLTZSchen Energie	51

X	<i>Inhaltsverzeichnis</i>	
2-4	Eigenschaften der GIBBSSchen Energie	53
2-5a	Nutzbare Energie	55
2-5b	Die Nutzarbeit einer chemischen Reaktion	57
2-6	Die Grundgleichungen für ein geschlossenes System in den Ausdrücken <i>H, A und G</i>	60
2-7	Das chemische Potential	60
2-8	Extensive Größen als Gleichgewichtskriterien	65
2-9	Intensive Größen als Gleichgewichtskriterien	67
2-10	Mathematische Beziehungen zwischen den verschiedenen Zustandsfunktionen	71
2-11	Meßbare Größen in der Thermodynamik	75
2-12	Änderung der thermodynamischen Funktionen beim Durchlaufen von Temperatur- und Druckintervallen	78
2-13	Molare und partielle molare Größen	79
2-14	Berechnung der partiellen molaren Größen aus experimentellen Daten	83
	<i>Übungsaufgaben</i>	84

TEIL II:
Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Kap: Thermodynamik der Gase

3-1	Modelle	87
3-2	Das einfache ideale Gas	87
3-3	Die ideale Gasmischung	90
3-4	Reale Gase	93
3-5	Der JOULE-THOMSON-Effekt	94
3-6	Die Fugazität eines einfachen nicht-idealnen Gases	96
3-7	Die Fugazität einer nicht-idealen Gasmischung	98
3-8	Temperaturkoeffizient der Fugazität und des chemischen Standardpotentials	100
3-9	Ideale Gaslösungen und die Regel von LEWIS und RANDALL	101
	<i>Übungsaufgaben</i>	102

4. Kap: Gleichgewicht bei Gasreaktionen

4-1	Einleitung	105
4-2	Stöchiometrie bei chemischen Reaktionen	105
4-3	Vorläufige Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts	107
4-4	Endgültige Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts	110
4-5	Die Gleichgewichtskonstante für eine Gasreaktion	111
4-6	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	113
4-7	Andere Beziehungen für die Gleichgewichtskonstante bei idealen Gasmischungen	116
4-8	GIBBSSche Bildungsenergie und Enthalpie für Reaktionen zwischen Elementen	117
4-9	Einige Beispiele	118
4-10	GIBBSSche Bildungsenergien, wenn Ausgangs- oder Endprodukte nicht gasförmig sind	121
4-11	Vorläufige Behandlung des Gleichgewichts einer Reaktion, an der Gase, nicht-mischbare Flüssigkeiten und Festkörper beteiligt sind	123
4-12	Endgültige Behandlung des Gleichgewichts einer Reaktion, an der Gase sowie nicht-mischbare Flüssigkeiten und Festkörper beteiligt sind	126

Inhaltsverzeichnis

XI

4-13 Das Rösten von Bleisulfid	128
4-14 Bestimmung der GIBBSSCHEN Energie von Reaktionen mittels galvanischer Ketten	129
4-15 Eine andere Beschreibung der galvanischen Kette	132
4-16 Anzahl der unabhängigen Reaktionen	134
4-17 Gleichgewichtsbedingungen für verschiedene unabhängige Reaktionen	136
4-18 Allgemeine Bemerkungen über Simultanreaktionen	137
4-19 Die maximale Ausbeute	138
<i>Übungsaufgaben</i>	140

5. Kap: Die Phasenregel

5-1 Einleitung	145
5-2 Phasenregel für nicht-reagierende Komponenten	147
5-3 Phasenregel für reaktionsfähige Komponenten	149
5-4 Zusätzliche Beziehungen	149
5-5 Beispiele für die Anwendung der Phasenregel	150
5-6 Eine andere Betrachtungsweise	152
5-7 Zwei Beispiele bei der Aufarbeitung von Zinkerz	152
<i>Übungsaufgaben</i>	155

6. Kap: Phasengleichgewichte in Einkomponentensystemen

6-1 Einleitung	157
6-2 Die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung	158
6-3 Die Verdampfungsenthalpie und ihr Temperaturkoeffizient	160
6-4 Integration der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung	162
6-5 Der Einfluß eines zweiten Gases auf den Dampfdruck von Flüssigkeiten und festen Stoffen	163
6-6 λ -Übergänge	166
<i>Übungsaufgaben</i>	171

7. Kap: Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem

7-1 Die Gleichung von GIBBS-DUHEM	173
7-2 Beziehungen zwischen Druck und Temperatur	174
7-3 Beziehungen zwischen Partialdruck und Zusammensetzung	178
7-4 Die empirische Partialdruckkurve für eine binäre Lösung	179
7-5 Anwendung der Gleichung von GIBBS-DUHEM auf Partialdruckkurven	187
7-6 Die Anwendung der Gleichung von GIBBS-DUHEM auf den Gesamtdruck	190
7-7 Die Beziehung zwischen der Gleichung von GIBBS-DUHEM und den Gesetzen von RAOULT und HENRY	190
7-8 Die Beziehungen zwischen der Gleichung von GIBBS-DUHEM und den Gleichungen von MARGULES und VAN LAAR	193
<i>Übungsaufgaben</i>	195

8. Kap: Ideale Lösungen

8-1 Molekulare Betrachtungsweise von Lösungen	197
8-2 Definition der idealen Lösung	201
8-3 Die Gesetze von RAOULT und HENRY	202

8-4	Nicht-ideale Gasphase	204
8-5	Mischungseigenschaften idealer Lösungen	204
8-6	Abhängigkeit des Gleichgewichts Dampf-Lösung von Temperatur und Druck	206
8-7	NERNSTSches Verteilungsgesetz	207
8-8	Gleichgewicht zwischen einer idealen Lösung und einem reinen Kristall	208
8-9	Gefrierpunktserniedrigung	210
8-10	Siedepunktserhöhung	211
8-11	Osmotischer Druck einer idealen Lösung	212
8-12	Ideale Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten	214
8-13	Ideale Löslichkeit von Festkörpern in Flüssigkeiten	215
	<i>Übungsaufgaben</i>	217

9. Kap: Nicht-ideale Lösungen

9-1	Festlegung der Aktivitätskoeffizienten bei Benutzung der Molenbrüche	219
9-2	Beziehungen zwischen Aktivitätskoeffizienten und den Gesetzen von RAOULT und HENRY	220
9-3	Molalität und Konzentration	223
9-4	Festlegung der Aktivitätskoeffizienten bei Benutzung der Molalität	224
9-5	Der Einfluß von Temperatur und Druck	226
9-6	Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten	228
9-7	Anwendung der Gleichung von GIBBS-DUHEM auf die Aktivitätskoeffizienten	230
9-8	Berechnung des Aktivitätskoeffizienten für den gelösten Stoff	231
9-9	Zusatzfunktionen bei nicht-idealnen Lösungen	232
9-10	Die Aktivität	233
9-11	Der osmotische Koeffizient	234
	<i>Übungsaufgaben</i>	234

10. Kap: Reaktionsgleichgewicht in Lösungen, Elektrolyte

10-1	Reaktionsgleichgewicht in Lösungen	238
10-2	GIBBSSche Bildungsenergie in Lösungen. Eine Konvention für Hydrate	241
10-3	Gleichgewichtskonstanten bei der Benutzung der Molalität und der Volumenkonzentration	242
10-4	Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	244
10-5	Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten in der Gasphase und in der Lösung	245
10-6	Elektrolyte	245
10-7	Die Bedeutungslosigkeit bestimmter Einzelgrößen	246
10-8	Dissoziationsgleichgewicht und chemisches Potential von Elektrolyten	247
10-9	Aktivitätskoeffizienten	248
10-10	Phasengleichgewicht eines Elektrolyts. Löslichkeitsprodukt	250
10-11	Gleichgewichtskonstante für Ionenreaktionen	251
10-12	Die Größe von Aktivitätskoeffizienten für geladene und ungeladene Teilchen	252
10-13	GIBBSSche Energie der Dissoziation	254
10-14	Die Konvention für Wasserstoffionen und die GIBBSSche Energie und Enthalpie bei der Bildung eines Einzelions	255
10-15	Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten und Werten der GIBBSSchen Energie aus Messungen an galvanischen Ketten	256

Inhaltsverzeichnis**XIII**

10–16 Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Gleichung von GIBBS-DUHEM	261
10–17 Partialdruck eines flüchtigen Elektrolyten	263
10–18 Grenzverhalten für große Verdünnungen	263
Übungsaufgaben	265

TEIL III:**Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie****11. Kap: Die statistische Bedeutung von Entropie und Helmholtzscher Energie**

11–1 Thermodynamik und molekularer Aufbau	269
11–2 Die Quantenzustände eines makroskopischen Systems	269
11–3 Quantenzustände, Energiezustände und thermodynamische Zustände	270
11–4 Schwankungerscheinungen	271
11–5 Mittelung und das statistische Postulat	271
11–6 Erreichbarkeit	272
11–7 Der Gleichgewichtszustand	273
11–8 Statistische Methoden	274
11–9 Die Gesamtheit und die Mittelwertbildung	275
11–10 Die statistischen Analoga zur Entropie und zur HELMHOLTZSCHEN Energie	279
11–11 Vergleich der statistischen Größen mit den thermodynamischen	282
11–12 Thermische Entropie und Entropie der Anordnung	285
11–13 Anhang 1. Ursprung der kanonischen Verteilung	287
11–14 Anhang 2. Entropie-Analoga	290
Übungsaufgabe	290

12. Kap: Die Zustandssumme für ein ideales Gas

12–1 Unterscheidbare Zustände für ein Gas und die molekulare Zustands- summe	291
12–2 Die SCHRÖDINGER-Gleichung	294
12–3 Separierbarkeit der Wellengleichung	296
12–4 Zerlegung der molekularen Zustandssumme in Faktoren	298
12–5 Die Zustandssumme für die Translation	300
12–6 Die innere Zustandssumme	303
12–7 Thermodynamische Eigenschaften idealer Gase	304
12–8 Die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung	308
12–9 Verteilung auf Translations- und innere Zustände	310
12–10 Anzahl der Translationszustände bestimmter Energie	311
12–11 Die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung	314
12–12 Der Gleichverteilungssatz (Äquipartitionsprinzip)	316
12–13 Anhang	318
Übungsaufgaben	319

13. Kap: Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz

13–1 Normalkoordinaten	320
13–2 Die SCHRÖDINGER-Gleichung für Kristalle	322
13–3 Die Energiezustände eines harmonischen Oszillators	323

13–4	Die Zustandssumme	324
13–5	Die MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung	326
13–6	Näherung für hohe Temperaturen	327
13–7	Die EINSTEINSche Näherung	329
13–8	Die DEBYESche Näherung	330
13–9	Vergleich mit dem Experiment	331
13–10	Der Dampfdruck bei hohen Temperaturen	333
13–11	Der dritte Hauptsatz, Einführung	335
13–12	Die Aussage des dritten Hauptsatzes	339
13–13	Prüfung und Anwendung des dritten Hauptsatzes	341
	<i>Übungsaufgaben</i>	344
14. Kap: Reguläre Lösungen und Adsorption		
14–1	Energie und Entropie der Anordnung	345
14–2	Reguläre Lösungen	347
14–3	Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme	350
15. Kap: Beziehung zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik		
15–1	Einleitung	354
15–2	Teilchenarten in der Kinetik	354
15–3	Variable, welche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen	355
15–4	Hin- und Rückreaktionen	357
15–5	Thermodynamische Einschränkungen bei der Formulierung der kinetischen Gleichungen	358
15–6	Beziehungen zwischen Temperaturkoeffizienten und thermodynamischen Größen	362
15–7	Theorie des Übergangszustandes	363
15–8	Annahme des Gleichgewichts	364
15–9	Die Reaktionsgeschwindigkeit	366
	<i>Anhang. Lösung der Übungsaufgaben</i>	370
	<i>Namen- und Sachverzeichnis</i>	391