

Roland Reich

# Thermodynamik

**Grundlagen und Anwendungen  
in der allgemeinen Chemie**

Zweite, verbesserte Auflage



Weinheim · New York · Basel · Cambridge

# Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen XV

Maßeinheiten XX

## 1. Einleitung 1

- 1.1. Bedeutung der Thermodynamik für die Chemie 1
- 1.2. Thermodynamik und Thermostatik 2
- 1.3. Das dynamische Gleichgewicht 4
- 1.4. Ziel des Buches 7

## 2. Temperatur und Wärme 9

- 2.1. Der Temperaturbegriff 9
- 2.2. Die Temperaturskala 10
- 2.3. Wärme 13

## 3. Ideale Gase 17

- 3.1. Der Satz von Avogadro 17
- 3.2. Das ideale Gasgesetz 20
- 3.3. Zur Definition des idealen Gases 23
- 2.3. Abweichungen realer Gase vom idealen Verhalten 24

## 4. Molekulare Deutung von Druck und Temperatur 29

- 4.1. Berechnung des Druckes aus den Stoßgesetzen der Mechanik 29
- 4.2. Der Gleichverteilungssatz 33
- 4.3. Herleitung der Gasgesetze aus der kinetischen Gastheorie 34

## 5. Der erste Hauptsatz 37

- 5.1. Der mechanische Energiesatz 37
- 5.2. Innere Energie und Wärme 39
- 5.3. Äquivalenz von Wärme und Arbeit 41
- 5.4. Formulierungen des ersten Hauptsatzes 43
- 5.5. Die Innere Energie als Zustandsgröße 45

## 6. Volumenarbeit idealer Gase 49

- 6.1. Volumenarbeit bei konstantem Druck 49
- 6.2. Volumenarbeit bei konstanter Temperatur 51
- 6.3. Volumenarbeit ohne Wärmeaustausch 52

- 7. Molwärme und molekulare Struktur 57**
  - 7.1. Freiheitsgrade der Rotation und Oszillation 57
  - 7.2. Berechnung der Molwärme aus den Freiheitsgraden 59
  - 7.3. Quantelung der Oszillationsenergie 61
  - 7.4. Molwärme fester Stoffe 64
  
- 8. Thermochemie 67**
  - 8.1. Enthalpie 67
  - 8.2. Reaktionswärme bei konstantem Volumen 69
  - 8.3. Reaktionswärme bei konstantem Druck 70
  - 8.4. Bildungsenthalpie 73
  - 8.5. Der Heßsche Satz 75
  - 8.6. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie 77
  
- 9. Bindungsstärke 81**
  - 9.1. Atomare Bildungsenthalpie 81
  - 9.2. Bindungsenthalpien 83
  - 9.3. Bindungsstärke und Molekülstruktur 85
  - 9.4. Dissoziationsenthalpien 85
  - 9.5. Delokalisierungsenergie 87
  
- 10. Der zweite Hauptsatz 91**
  - 10.1. Messung der Triebkraft chemischer Reaktionen 91
  - 10.2. Spontane Prozesse und reversible Ersatzprozesse 95
  - 10.3. Die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile 2. Art  
(Die Nichtäquivalenz von Wärme und Arbeit) 98
  - 10.4. Helmholtz-Energie (Freie Energie) 102
  - 10.5. Gibbs-Energie (Freie Enthalpie) 104
  
- 11. Das chemische Potential 109**
  - 11.1. Die Triebkraft der Verdampfung von Wasser 109
  - 11.2. Die Triebkraft eines beliebigen Phasenübergangs 112
  - 11.3. Das chemische Potential eines Stoffes in einer Phase 116
  - 11.4. Das Massenwirkungsgesetz für Gase 119
  - 11.5. Berechnung einer Gleichgewichtskonstante aus der Triebkraft 122
  - 11.6. Die Abhängigkeit des Lösungsmitteldampfdrucks  
vom Molenbruch der Lösung 124
  - 11.7. Osmose 127
  - 11.8. Das Massenwirkungsgesetz auch für heterogene Systeme 131  
Anwendungsbeispiele:
    - 11.8.1. Dissoziation von Essigsäure 132
    - 11.8.2. Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid 136
    - 11.8.3. Zersetzung von Ammoniumcarbamat 137
    - 11.8.4. Kalkbrennen 137

- 11.8.5. Verdampfung von Wasser 138
- 11.8.6. Kombination von Gleichgewichten 138
- 11.8.7. Fällung von Sulfiden 139
- 11.8.8. Bestimmung der Gleichgewichtskonstante einer Heterogenreaktion aus einer EMK 140

## 12. Entropie 143

- 12.1. Molekulare Ursachen der Triebkraft 143  
Charakteristische Beispiele isothermer, spontaner Prozesse:
  - 12.1.1. Entspannung einer Feder 143
  - 12.1.2. Diffusion 144
  - 12.1.3. Expansion ins Vakuum 144
  - 12.1.4. Verdampfung und Kondensation 145
  - 12.1.5. Reduktion von Kupferionen durch Zink 146
  - 12.1.6. Mutarotation 146
  - 12.1.7. Kristallisation und Auflösung 148
- 12.2. Die reversible Wärme 149
- 12.3. Der Carnotsche Kreisprozeß 151
- 12.4. Die Entropie als Zustandsgröße 157
- 12.5. Entropie und zweiter Hauptsatz 162
- 12.6. Molekulare Deutung der Entropie 167
  - 12.6.1. Entropie und Wahrscheinlichkeit 167
  - 12.6.2. Thermodynamische Wahrscheinlichkeit 170
  - 12.6.3. Der dritte Hauptsatz 173

## 13. Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten 179

- 13.1. Die zentrale Bedeutung von  $\Delta G^0$  179
- 13.2. Gleichgewichtsberechnung für beliebige Temperaturen 182  
Beispiele:
  - 13.2.1. Umwandlungstemperatur 184
  - 13.2.2. Dampfdruck und Siedepunkt 184
  - 13.2.3. Gleichgewichtspartialdruck und Zersetzungstemperatur 186
- 13.3. Gleichgewichte mit Kohlenmonoxid 187
  - 13.3.1. Verwendung von CO 187
  - 13.3.2. Erzeugung von CO. Das Boudouard-Gleichgewicht 188
  - 13.3.3. Erzeugung von Wasserstoff. Das Wassergasgleichgewicht 192
- 13.4. Die Ammoniaksynthese 194
  - 13.4.1. Herstellung des Ausgangsgemisches 194
  - 13.4.2. Berechnung der Gleichgewichtskonstante 195
  - 13.4.3. Der Gleichgewichtsmolenbruch an  $\text{NH}_3$  196
  - 13.4.4. Berechnung der Ausbeute 197

## 14. Verschiebung von Gleichgewichten 199

- 14.1. Formale Definition von  $G$  und  $A$  199
- 14.2. Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung 202
- 14.3. Die van't Hoffsche Gleichung 206
- 14.4. Das Prinzip vom kleinsten Zwang 210

<b>15. Energetischer und entropischer Beitrag zur Triebkraft</b>	<b>215</b>
15.1. Abschätzung der Standardtriebkraft einer Reaktion	215
15.1.1. Voraussagen aufgrund der stöchiometrischen Umsatzzahlen	216
15.1.2. Der Chelat-Effekt	218
15.1.3. Solvatationseffekte	221
15.2. Einfluß der Konzentrationen auf die Triebkraft	224
15.2.1. Vollständig ablaufende Reaktionen	225
15.2.2. Reaktionslenkung durch Wegfangen von Endprodukten	226
15.3. Einfluß der Temperatur auf die Triebkraft	230
15.4. Einfluß des Druckes auf die Triebkraft	233
<b>16. Einfluß des Molekülbaus auf das chemische Gleichgewicht</b>	<b>235</b>
16.1. <i>cis-trans</i> -Isomerie	235
16.2. Innere Rotation	240
16.3. Ringschlußreaktionen	242
16.3.1. Cycloalkane	242
16.3.2. Ringe mit Sauerstoff	246
16.4. Induktive Effekte	251
16.5. Mesomere Effekte	256
16.6. Die Hammett-Gleichung	260
<b>17. Phasengleichgewichte</b>	<b>267</b>
17.1. Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung	267
17.2. Phasendiagramme von Einstoffsystemen	273
17.3. Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung durch Zusatz von gelöstem Stoff	277
17.4. Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur	279
<b>18. Elektrochemische Gleichgewichte</b>	<b>283</b>
18.1. Thermodynamische Eigenschaften gelöster Ionen	283
18.2. Molekulare Deutung der elektromotorischen Kraft	285
18.2.1. Physikalische Grundlagen	285
18.2.2. Der Potentialverlauf in einer galvanischen Kette	287
18.2.3. Die Glaselektrode	291
18.3. Das praktische Einzelpotential	295
18.4. Die elektrochemische Spannungsreihe	297
18.5. Die Nernstsche Gleichung	301
18.6. Praktische Folgerungen aus Spannungsreihe und Nernst-Gleichung	304
18.7. Anwendungen in der analytischen Chemie	311

**Anhang 317****Der Boltzmannsche e-Satz 317**

- A.1. Problemstellung 317
- A.2. Gleichgewichtsverteilung von Ionen im elektrischen Feld 318
- A.3. Gleichgewichtsverteilung von Teilchen im Schwerfeld 319
- A.4. Herleitung aus der Boltzmannschen Entropiedifferenzformel 320
- A.5. Gleichgewichtsverteilung von Molekülen auf Energiezustände 322
- A.6. Anwendung auf harmonische Oszillatoren 324
- A.7. Das Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz 326  
(Herleitung aus der Konzentrationsverteilung im Schwerfeld)

Naturkonstanten und Umrechnungsfaktoren 333

Bildungsenthalpien und Normalentropien 334

Elektrochemische Spannungsreihe 336

**Register 337**