

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
 - 3.4. 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 ΔG°	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 Wassergleichgewicht	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 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 Hoff'sche Gleichung	206
14.4.	Das Prinzip vom kleinsten Zwang	210

15. Energetischer und entropischer Beitrag zur Triebkraft	215
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. Solvationseffekte	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
16. Einfluß des Molekülbaus auf das chemische Gleichgewicht	235
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
17. Phasengleichgewichte	267
17.1. Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung	267
17.2. Phasendiagramme von Einstoffsystmen	273
17.3. Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung durch Zusatz von gelöstem Stoff	277
17.4. Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur	279
18. Elektrochemische Gleichgewichte	283
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 Schwerefeld 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 Schwerefeld)

Naturkonstanten und Umrechnungsfaktoren 333

Bildungsenthalpien und Normalentropien 334

Elektrochemische Spannungsreihe 336

Register 337