

Inhaltsverzeichnis

Teil I Grundlagen der Thermodynamik

1 Grundlagen	3
1.1 Druck und mechanisches Gleichgewicht	4
1.2 Thermodynamische Systeme	5
1.3 Arbeit	8
1.3.1 Arbeit in der Mechanik	8
1.3.2 Gase komprimieren und expandieren	9
1.4 Quasistatische Prozesse	13
1.5 Reversible Arbeitsspeicher	15
1.6 Reversible und irreversible Prozesse	16
1.6.1 Arbeit und Wärme	18
1.6.2 Spezielle Schreibweise der infinitesimalen Arbeit	18
1.7 Zusammenfassung	19
2 Temperatur und Zustandsgleichungen	21
2.1 Wie „warm“?	21
2.2 Die Temperatur	23
2.2.1 Ein empirisches Vorgehen	23
2.3 0. Hauptsatz der Thermodynamik: Thermisches Gleichgewicht	26
2.3.1 Die Existenz von Zustandsgleichungen $T(V,p)$	28
2.3.2 Zustandsgleichungen, empirische Temperatur und Materialkonstanten	31
2.4 Das ideale Gas	32
2.5 Reales Gas	35
2.6 Reale Materialien	39
2.6.1 Zustandsgleichungen und vollständige Differentiale	40
2.6.2 Relationen zwischen den Materialkonstanten	42
2.7 Absolute Temperatur	43
2.8 Zustandsfunktionen und vollständige Differentiale	43
2.9 Zusammenfassung	46

3 Energie und Wärme: 1. Hauptsatz der Thermodynamik	49
3.1 Die Energie in der Mechanik	50
3.2 Die innere Energie U	51
3.2.1 Reversible adiabatische Volumenänderung	51
3.2.2 Erwärmung durch Arbeitsleistung	53
3.2.3 Das Wärmeäquivalent	54
3.2.4 Definition der Wärme ΔQ	56
3.2.5 Die Wärmekapazität	57
3.2.6 Was ist Wärme?	57
3.3 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	59
3.4 Zustandsgleichungen für U	61
3.4.1 Das ideale Gas	62
3.4.2 Reale Materialien	63
3.5 Zusammenfassung	65
4 Thermodynamische Prozesse und Kreisprozesse	67
4.1 Einfache Zustandsänderungen	67
4.1.1 Isochore Zustandsänderungen	68
4.1.2 Isobare Zustandsänderungen	69
4.1.3 Isotherme Zustandsänderungen	70
4.1.4 Adiabatische Zustandsänderungen	70
4.2 Thermodynamische Kreisprozesse	72
4.2.1 Der Carnot-Prozess	72
4.2.2 Carnot rückwärts: Wärmepumpe und maximaler Wirkungsgrad	74
4.2.3 Absolute Temperatur	76
4.3 Reversible und irreversible Prozesse	76
4.3.1 Irreversible Expansion	77
4.3.2 Irreversible Erwärmung	78
4.4 Zusammenfassung	80
5 Enthalpie H und Thermochemie	83
5.1 Die Enthalpie	83
5.2 Reaktionsenthalpie	84
5.3 Standardbildungsenthalpie	86
5.4 Messung von Reaktionsenthalpien	87
5.5 Zusammenfassung	88
6 Der zweite Hauptsatz: Entropie	89
6.1 Der Weg zur Entropie	90
6.1.1 Etwas fehlt	90
6.1.2 Mehrere Wege nach Rom	91
6.1.3 Wie bringt man etwas auf einen Begriff?	92
6.2 Irreversible Prozesse und Entropie für das ideale Gas	93
6.2.1 Abbildung im Zustandsraum	93

6.2.2	Adiabatische Erreichbarkeit: welche Prozesse sind möglich?	94
6.2.3	Die Entropiefunktion	95
6.2.4	Warum der Logarithmus?	97
6.2.5	Änderung der Entropie	98
6.2.6	Thermodynamische Prozesse	99
6.2.7	Umkehrung irreversibler Prozesse	100
6.3	Der dritte Hauptsatz	101
6.4	Interpretation	103
6.4.1	Entropiezunahme als Umverteilung der Energie	103
6.4.2	Reale Prozesse	105
6.4.3	Die drei Bedeutungen des Entropieprinzips	105
6.5	Das Entropieprinzip für den generellen Fall	108
6.5.1	Einführung der Entropie über einen Kreisprozess	111
6.5.2	Integrierender Faktor nach Caratheodory	114
6.6	Zusammenfassung	116
7	Ausgleichsprozesse und Prinzip der maximalen Entropie	119
7.1	Extensive und intensive Größen	120
7.2	Einfache Ausgleichsprozesse	121
7.2.1	Temperatenausgleich	121
7.2.2	Druckausgleich	123
7.2.3	Druck- und Temperatenausgleich	123
7.3	Hemmungen: Innere Freiheitsgrade	124
7.3.1	Druckausgleich	124
7.3.2	Temperatenausgleich	125
7.4	Der Weg ins Gleichgewicht	125
7.4.1	Das Maximum der Entropie	127
7.4.2	Innere Freiheitsgrade	129
7.5	Mischen	129
7.5.1	Gibbs'sches Paradoxon	130
7.5.2	Entropie und Unordnung	132
7.6	Relevanz für die chemische Thermodynamik	133
7.7	Was der 2. Hauptsatz aussagt	133
7.8	Zusammenfassung	135
8	Extremalprinzipien und thermodynamische Potenziale	137
8.1	Natürliche Variable, Maximumsprinzip und Potenziale	137
8.1.1	Natürliche Variable	138
8.1.2	Maximums- und Minimumsprinzip	139
8.1.3	Die freie Energie und freie Enthalpie	142
8.2	Thermodynamische Potenziale und Maxwell-Relationen	145
8.2.1	Die innere Energie U	146
8.2.2	Die Enthalpie H	147
8.2.3	Die Freie Energie F	148

8.2.4	Freie Enthalpie G	148
8.3	Materialkonstanten, Zustandsgleichungen und Stabilität	150
8.3.1	Zustandsgleichungen für U	150
8.3.2	Relationen zwischen Materialkonstanten	152
8.3.3	Unerreichbarkeit des absoluten Temperaturnullpunkts	152
8.3.4	Potenziale und thermodynamische Stabilität	153
8.4	Zusammenfassung	156

Teil II Chemische Thermodynamik

9	Thermochemie II: Zustandsgleichungen für H und G	159
9.1	Zustandsgleichungen für die Enthalpie H	160
9.1.1	Temperaturabhängigkeit	161
9.1.2	Temperatur- und Druckabhängigkeit	161
9.2	Temperatur- und Druckabhängigkeit von G	162
9.2.1	Temperaturabhängigkeit	162
9.2.2	Druckabhängigkeit	163
9.3	Anwendung: Joule-Thomson-Versuch und Gasverflüssigung	166
9.4	Zusammenfassung	168
10	Das chemische Potenzial	171
10.1	Besonderheit der Molzahl	172
10.2	Teilchenaustausch: das chemische Potenzial	175
10.2.1	Gibbs'sche Fundamentalgleichung	177
10.2.2	Druckabhängigkeit von μ für ideales und reales Gas	178
10.3	Stoffausgleich: Extremalprinzipien für die Chemie	179
10.4	Zusammenfassung: „Was geht“ in der Thermodynamik	180
11	Mischungen	183
11.1	Ideale Mischungen	184
11.1.1	Ideales Gas	184
11.1.2	Flüssigkeiten	188
11.2	Reale Mischungen	189
11.2.1	Partielles molares Volumen	189
11.2.2	Enthalpische Effekte	191
11.3	Zusammenfassung	197
12	Reaktionsgleichgewichte	199
12.1	Reaktionslaufzahl	199
12.2	Chemisches Gleichgewicht	201
12.2.1	Diskussion	202
12.2.2	Gasreaktionen	204
12.2.3	Lösungen	206
12.2.4	Was bedeutet das?	207
12.3	Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	207
12.4	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	209

12.5	Beispiel: Das Haber-Bosch Verfahren	210
12.6	Zusammenfassung	210
13	Phasengleichgewichte bei Reinstoffen	213
13.1	Qualitative Trends: $\mu(T)$	213
13.2	Qualitative Trends: $\mu(p)$	215
13.3	Quantitativ: Clausius-Clapeyron-Gleichung	216
13.4	Gibbs'sche Phasenregel	219
13.5	Zusammenfassung	219
14	Phasengleichgewichte in Mischungen	221
14.1	Gesetz von Raoult und Henry	221
14.1.1	Aktivität einer Lösung	223
14.1.2	Die Gibbs'sche Phasenregel	224
14.2	Flüssig-Gas-Gleichgewichte in Zweistoffsystemen	226
14.2.1	Die Hebelgesetze	228
14.3	Destillation	229
14.3.1	Azeotrope	231
14.4	Flüssig-flüssig-Phasendiagramme	232
14.5	Siedepunktverzögerung und Schmelzpunktniedrigung	232
14.6	Osmose	235
14.7	Zusammenfassung	236
15	Elektrochemie	239
15.1	Elektrochemische Zellen	239
15.2	Der thermodynamische Zugang	242
15.2.1	Elektrische Arbeit	242
15.2.2	Gleichgewicht für offenen oder geschlossenen Stromkreis	243
15.2.3	Maximale nicht-Volumenarbeit: Chemische und elektrische Energie	245
15.2.4	Nernst'sche Gleichung	247
15.2.5	Chemische Potenziale	247
15.3	Die mikroskopische Sicht	248
15.3.1	Ladungstrennung an den Elektroden: Galvani-Potenzial ..	248
15.3.2	Die elektromotorische Kraft	252
15.4	Standardpotenziale	253
15.5	Zusammenfassung	255
16	Mikroskopische Theorie	257
16.1	Ideales Gas	258
16.1.1	Druck und Gleichverteilungssatz	259
16.1.2	Temperatur und Maxwell-Boltzmann-Verteilung	262
16.1.3	3-dimensionale Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell und Boltzmann	266

16.1.4	Mittelwerte der 3-dimensionalen Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung	269
16.1.5	Fazit ideales Gas	270
16.2	Reales Gas: Punktteilchen mit Coulomb- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen (VdW)	271
16.3	Bewegungsformen der Materie	273
16.3.1	Reale Moleküle in Gasform: innere Freiheitsgrade	274
16.3.2	Flüssigkeiten	276
16.3.3	Festkörper	277
16.4	Gleichverteilungssatz, Entropieprinzip und mehr	278
16.5	Quantisierung: die Boltzmann-Verteilung	280
16.6	Zusammenfassung	282

Teil III Kinetik

17	Grundlagen der Kinetik	287
17.1	Grundbegriffe	288
17.1.1	Definition der Rate (Reaktionsgeschwindigkeit)	288
17.1.2	Ratengleichung, Ratenkonstanten und Reaktionsordnung	289
17.1.3	Elementarreaktionen	291
17.2	Zeitgesetze einfacher Reaktionen	291
17.2.1	Reaktion 0. Ordnung: $m = 0$	292
17.2.2	Reaktion 1. Ordnung: $m = 1$	293
17.2.3	Halbwertszeit und Zeitkonstante	294
17.2.4	Reaktion 2. Ordnung: $m = 2$	295
17.2.5	Reaktion 3. Ordnung: $m = 3$	297
17.3	Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung	298
17.4	Temperaturabhängigkeit: Arrhenius-Gleichung	300
17.5	Zusammenfassung	302
18	Erweiterungen und wichtige Konzepte	305
18.1	Komplexe Reaktionen	305
18.1.1	Reaktion 1. Ordnung mit Rückreaktion	305
18.1.2	Parallelreaktionen	308
18.1.3	Folgereaktionen	311
18.2	Näherungen	314
18.2.1	Quasistationaritätsprinzip	315
18.2.2	Vorgelagertes Gleichgewicht	316
18.3	Experimentelle Techniken	317
18.3.1	Langsame Reaktionen	317
18.3.2	„stopped-flow“-Technik	317
18.3.3	Relaxationsmethoden	318
18.3.4	Blitzlichtphotolyse	319
18.4	Zusammenfassung	320

19 Komplexe Kinetiken	321
19.1 Unimolekulare Reaktionen	321
19.2 Kettenreaktionen	323
19.2.1 Kettenreaktion ohne Verzweigung	324
19.2.2 Radikalische Polymerisation	326
19.2.3 Kettenreaktion mit Verzweigung: Explosion	327
19.3 Katalyse	330
19.3.1 Enzymatische Katalyse	331
19.3.2 Heterogene Katalyse	334
19.4 Fotochemie	337
19.5 Zusammenfassung	340
20 Das mikroskopische Bild: kinetische Gastheorie	341
20.1 Stoßzahl	341
20.2 Mittlere Relativgeschwindigkeit	343
20.3 Mindestenergie	347
20.4 Energieabhängiger Stoßparameter	347
20.5 Zusammenfassung	350
 Teil IV Transportphänomene	
21 Transportgleichungen	355
21.1 Binäre Systeme	355
21.2 Kontinuierliche Systeme	358
21.3 Phänomenologische Transportgleichungen	360
21.4 Berechnung der Transportkoeffizienten mit der kinetischen Gastheorie	361
21.4.1 Kinetische Gastheorie	362
21.4.2 Diffusion	363
21.4.3 Wärmeleitung	365
21.4.4 Viskosität	366
21.5 Diffusion in Flüssigkeiten	368
21.5.1 Thermodynamische Kräfte und Stokes-Einstein-Beziehung	368
21.5.2 Diffusionskontrollierte Reaktionen	370
21.6 Nichtstationärer Transport	371
21.7 Zusammenfassung	373
Literaturempfehlungen	375
Sachverzeichnis	379