

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen der Thermodynamik	1
1.1	Einführung	1
1.2	Materie	2
1.3	Energie	2
1.3.1	Vorbemerkungen	2
1.3.2	Kinetische und potentielle Energie	3
1.3.3	Äußere und Innere Energie	4
1.3.4	Thermische und chemische Energie	5
1.3.5	Wärme, Arbeit und Strahlung	5
1.4	Thermodynamische Systeme	5
1.4.1	Allgemeines	5
1.4.2	Klassifizierung der thermodynamischen Systeme	5
1.4.3	Homogene und heterogene Systeme	7
1.4.4	Ideales Gas	7
1.4.5	Ideale Mischungen	8
1.5	Zustandsgrößen	9
1.5.1	Allgemeines	9
1.5.2	Extensive und intensive Zustandsgrößen	9
1.5.3	Die sechs fundamentalen thermodynamischen Zustandsgrößen	9
1.5.4	Thermodynamische Potentiale. Die Zustandsgrößen H , A und G	10
1.6	Größen und ihre Einheiten	11
1.6.1	Einführung	11
1.6.2	Basisgrößen und Basiseinheiten	11
1.6.3	Abgeleitete Größen und ihre Einheiten	12
1.6.4	Modifizierte Einheiten	13
1.7	Stoffmenge und thermische Zustandsgrößen	14
1.7.1	Die Stoffmenge	14
1.7.2	Der Reaktionsfortschritt	15
1.7.3	Das Volumen	15
1.7.4	Die Temperatur	15
1.7.5	Der Druck	18
1.7.6	Standarddruck und Normaltemperatur	18
1.8	Stoffgrößen	18
1.8.1	Wärmekapazität	18
1.8.2	Thermische Koeffizienten	19
1.8.3	Molare Größen	19
1.8.4	Spezifische Größen	20
1.9	Prozessgrößen	21
1.9.1	Allgemeines	21
1.9.2	Wärme	22
1.9.3	Volumenarbeit (Volumenänderungsarbeit)	23
1.9.4	Technische Arbeit und elektrische (elektrochemische) Arbeit	24
1.10	Hauptsätze	25
1.10.1	Allgemeine Festlegung	25
1.10.2	Sätze von der Erhaltung der Masse und der Energie	25
1.10.3	Hauptsätze der Thermodynamik	25

1.11 Reversible und irreversible Prozesse	27
1.11.1 Problematik	27
1.11.2 Periodische Prozesse	27
1.11.3 Jederzeit umkehrbare Prozesse	27
1.11.4 Quasi-reversible Prozesse	28
1.11.5 Quasi-statische Prozesse	28
1.11.6 Triebkraft thermodynamischer Prozesse	29
1.12 Zustandsgleichungen	29
1.12.1 Zusammenhang zwischen zwei Größen	29
1.12.2 Allgemeine Zustandsgleichung	30
2 Die thermischen Zustandsgleichungen	33
2.1 Die grundlegenden Beziehungen	33
2.1.1 Einführung	33
2.1.2 Die Zustandsgleichung für das Volumen mit T, p und n	33
2.1.3 Isobare Erwärmung	35
2.1.4 Isotherme Kompression	38
2.1.5 Das molare Volumen	41
2.1.6 Isochore Erwärmung	41
2.1.7 Adiabatische Kompression	43
2.1.8 Vergleich der verschiedenen Prozesswege	43
2.1.9 Thermische Zustandsgleichung mit stoffspezifischen Koeffizienten	44
2.2 Die Zustandsgleichung des idealen Gases	45
2.2.1 Der mathematische Zusammenhang	45
2.2.2 Die Zustandsfläche des idealen Gases	46
2.2.3 Partielle Differentiation der Zustandsgleichung des idealen Gases	47
2.2.4 Anwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases	49
2.3 Die Zustandsgleichungen realer Gase	51
2.3.1 Einführung	51
2.3.2 Die Isothermen realer Gase	52
2.3.3 Spezielle Aspekte	60
3 Innere Energie, erster Hauptsatz und Enthalpie	63
3.1 Die Innere Energie	63
3.1.1 Eigenschaften	63
3.1.2 Kalorische Zustandsgleichungen der Inneren Energie	65
3.1.3 Molare Innere Energie	66
3.2 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	66
3.2.1 Festlegung anhand der verschiedenen Prozessgrößen	66
3.2.2 Erläuterung des 1. HS anhand der Erwärmung des idealen Gases	68
3.2.3 Perpetuum Mobile erster Art	68
3.3 Die Enthalpie	69
3.3.1 Begründung ihrer Einführung und Definition	69
3.3.2 Die Enthalpie bei isobaren Prozessen	71
3.3.3 Die Enthalpie bei beliebigen Prozessen	72
3.3.4 Zusammenfassung	74
3.4 Der erste Hauptsatz im offenen stationären System	75
3.5 Die kalorische Zustandsgleichung der Enthalpie	75

4 Wärme und Wärmekapazität	77
4.1 Allgemeines	77
4.2 Energetische Freiheitsgrade	77
4.3 Isochore Prozesse	78
4.3.1 Isochore Wärmekapazität homogener Reinstoffe	78
4.3.2 Die isochore molare Wärmekapazität des idealen Gases	79
4.3.3 Die isochore molare Wärmekapazität mehratomiger Gase	80
4.4 Isobare Prozesse	82
4.4.1 Isobare Wärmekapazität homogener Reinstoffe	82
4.4.2 Die isobare molare Wärmekapazität idealer Gase	84
4.4.3 Die molare Wärmekapazität von Feststoffen	84
4.4.4 Zusammenhang zwischen den molaren Wärmekapazitäten	85
5 Volumenarbeit und Volumenänderungsprozesse	87
5.1 Übersicht	87
5.2 Irreversible Volumenarbeit	88
5.2.1 Einstufiger Modellprozess	88
5.2.2 Darstellung im p, V -Diagramm	89
5.2.3 Energiebilanz	90
5.3 Reversible isotherme Volumenarbeit	91
5.3.1 Mehrstufiger irreversibler Modellprozess	91
5.3.2 Darstellung im p, V -Diagramm	92
5.3.3 Stufenloser reversibler Modellprozess	93
5.3.4 Bilanz der reversiblen isothermen Volumenarbeit	94
5.4 Reversible adiabatische Volumenarbeit	95
5.4.1 Allgemeines	95
5.4.2 Verlauf der Adiabate idealer Gase	96
5.5 Isobare Volumenarbeit	97
5.5.1 Volumenarbeit aufgrund einer Erwärmung	97
5.5.2 Volumenarbeit aufgrund von Stoffumwandlungen	98
5.6 Besonderheiten	99
5.6.1 Nutzarbeit bei der Expansion eines Gases	99
5.6.2 Kombination der Expansion und Kompression von zwei Gasen	99
5.6.3 Polytrope	100
5.6.4 Irreversible Expansion eines Gases ins Vakuum	100
6 Prozesse zur Gewinnung von Arbeit aus Wärme	101
6.1 Kreisprozess unter Erwärmung und Abkühlung eines Gases	101
6.2 Der Carnotsche Kreisprozess	103
6.2.1 Voraussetzungen	103
6.2.2 Allgemeine Prozessführung	103
6.2.3 Teilschritte	104
6.2.4 Nutzarbeit	105
6.2.5 Wirkungsgrad	105
6.3 Inverser Carnotscher Kreisprozess	107
6.3.1 Allgemeines und Definitionen	107
6.3.2 Wärmepumpe	108
6.3.3 Kühlschrank, Klimaanlage	109

6.4	Zustandsgrößen und ihr Kreisintegral	109
6.5	Technische Umwandlung von Wärme in Arbeit	110
7	Entropie und zweiter Hauptsatz	111
7.1	Einführung	111
7.2	Definition der Entropie	111
7.2.1	Festlegung der Entropie über die reversibel übertragene Wärme	111
7.2.2	Statistische Definition der Entropie	114
7.2.3	Dritter Hauptsatz der Thermodynamik	116
7.3	Die Entropie bei verschiedenen Prozessen	116
7.3.1	Die Zustandsgleichungen der Entropie	116
7.3.2	Isotherme Expansion bzw. Kompression	117
7.3.3	Reversible adiabatische Expansion oder Kompression	118
7.3.4	Isochore Erwärmung oder Abkühlung	120
7.3.5	Isobare Erwärmung	121
7.3.6	Änderung von Temperatur und Volumen	123
7.3.7	Isobar-isotherme Prozesse	123
7.4	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	124
7.4.1	Hintergrund	124
7.4.2	Auswirkungen des zweiten Hauptsatzes	126
8	Freie Energie und Freie Enthalpie	127
8.1	Die Freie Energie (Helmholtz-Energie)	127
8.1.1	Definition der Freien Energie	127
8.1.2	Die Freie Energie bei reversiblen isothermen Prozessen	129
8.1.3	Die Freie Energie bei beliebigen reversiblen Prozessen	130
8.2	Die Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)	131
8.2.1	Begründung für die Einführung der Freien Enthalpie	131
8.2.2	Die Freie Enthalpie bei isobar-isothermen Prozessen	132
8.2.3	Die Freie Enthalpie bei beliebigen Prozessen	132
8.3	Zusammenfassung	133
9	Homogene Mischungen – Chemisches Potential	135
9.1	Einführung	135
9.2	Intensive Stoffmengengrößen	136
9.2.1	Übersicht	136
9.2.2	Partialdruck	136
9.2.3	Molenbruch	137
9.2.4	Konzentration	138
9.2.5	Molalität	139
9.2.6	Zusammenfassung	139
9.3	Volumenänderung bei homogenen Mischprozessen	139
9.3.1	Partielles molares Volumen	139
9.3.2	Mischungsvolumen und mittleres molares Mischungsvolumen	141
9.3.3	Bestimmung der partiellen molaren Volumina	142
9.3.4	Gibbs-Duhemsche Beziehung	143
9.4	Änderung der Enthalpie bei Mischprozessen	144
9.4.1	Allgemeines	144

9.4.2	Vermischung von Gasen	144
9.4.3	Klassifizierung der Mischprozesse in flüssiger Phase	144
9.4.4	Exotherme und endotherme Vermischung	145
9.4.5	Mischungsenthalpie in idealer und realer Mischung	146
9.4.6	Lösungsenthalpie	147
9.4.7	Spezielle Mischungsenthalpien	148
9.5	Änderung der Entropie bei Mischprozessen	149
9.5.1	Die Besonderheit der Entropie in Mischungen	149
9.5.2	Partielle molare Entropie in idealer Mischung	150
9.5.3	Mittlere molare Mischungsentropie in idealer Mischung	150
9.5.4	Mischungsentropie in realer Mischung	153
9.6	Das chemische Potential	154
9.6.1	Definition des chemischen Potentials	154
9.6.2	Das chemische Potential in idealen flüssigen Mischungen	154
9.6.3	Das chemische Potential in realen flüssigen Mischungen	157
9.6.4	Chemisches Potential des idealen Gases	158
9.6.5	Chemisches Potential des realen Gases	159
9.6.6	Mischungen von Gasen	159
9.6.7	Chemisches Potential gelöster Substanzen in idealer Lösung	160
9.6.8	Chemisches Potential ungeladener Substanzen in realer Lösung	160
9.6.9	Aktivitätskoeffizienten in Elektrolytlösungen	162
9.6.10	Reinstoffe in kondensierter Phase	162
9.6.11	Vergleich der verschiedenen Standardzustände	162
9.6.12	Einfluss von Druck, Temperatur und Molenbruch	163
10	Die fundamentalen Zusammenhänge	165
10.1	Vorbemerkungen	165
10.2	Die Fundamentalgleichungen	165
10.2.1	Die Fundamentalgleichung der Inneren Energie	165
10.2.2	Die Fundamentalgleichung der Enthalpie	167
10.2.3	Die Fundamentalgleichung der Freien Energie	167
10.2.4	Die Fundamentalgleichung der Freien Enthalpie	168
10.3	Die thermodynamischen Potentiale	170
10.3.1	Die Innere Energie	170
10.3.2	Die Enthalpie, Freie Energie und Freie Enthalpie	171
10.4	Die Fundamentalgleichungen für chemische Reaktionen	173
10.5	Die charakteristischen Zustandsgleichungen	174
10.5.1	Einführung	174
10.5.2	Die charakteristische Gleichung der Inneren Energie	175
10.5.3	Die charakteristische Gleichung der Enthalpie	176
10.5.4	Die charakteristische Gleichung der Freien Energie	177
10.5.5	Die charakteristische Gleichung der Freien Enthalpie	178
10.6	Beispiele zur Anwendung der Fundamentalgleichungen	179
10.6.1	Vorbemerkungen	179
10.6.2	Reversible isotherme Expansion von Gasen	180
10.6.3	Irreversible isotherme Expansion eines Gases	180
10.6.4	Reversible adiabatische Kompression von Gasen	181
10.6.5	Maxwellsche Gleichungen. Kalorische Zustandsgleichungen	181
10.6.6	Adiabatische Gasverflüssigung	183

10.7 Zusammenfassung	186
10.7.1 Zustandsgrößen und Prozessgrößen	186
10.7.2 Verwendung der zusammengesetzten Zustandsgrößen	187
10.7.3 Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Potentialen	187
10.7.4 Beschreibung beliebiger Prozesse mit der FG1 der Inneren Energie	190
10.7.5 Bedeutung des chemischen Potentials bei Stoffumsetzungen	190
11 Die Triebkraft	191
11.1 Einführung	191
11.2 Dissipativer Modellprozess	192
11.3 Ausgleichsvorgänge	193
11.4 Beispiele	193
11.4.1 Expansion des idealen Gases ins Vakuum	193
11.4.2 Irreversible Übertragung von Wärme	194
11.4.3 Konzentrationsausgleich	195
11.4.4 Chemische und elektrochemische Reaktionen	195
11.4.5 Phasenumwandlungen	196
12 Chemische Reaktionen und chem. Gleichgewicht	197
12.1 Einführung	197
12.2 Die molaren Reaktionsgrößen	198
12.2.1 Vorbemerkungen und Festlegungen	198
12.2.2 Das (partielle bzw. mittlere) molare Reaktionsvolumen	199
12.2.3 Die (partielle bzw. mittlere) molare Reaktionsenthalpie	200
12.2.4 Standardreaktionsenthalpie und Standardbildungsenthalpie	203
12.2.5 Die (partielle bzw. mittlere) molare Reaktionsenergie	206
12.2.6 Die (partielle) molare Reaktionsentropie	207
12.2.7 Die (partielle) molare Freie Reaktionsenthalpie	209
12.3 Die Bilanzgleichung der molaren Reaktionsgrößen	213
12.3.1 Einführung	213
12.3.2 Zusammenhang zwischen Entropie und Triebkraft	214
12.3.3 Die Triebkraft mit ΔG	218
12.3.4 Gibbs-Helmholtz-Gleichung	221
12.4 Gleichgewichtskonstanten	222
12.4.1 Massenwirkungsgesetz	222
12.4.2 Thermodynamische Gleichgewichtskonstante	224
12.4.3 Gleichgewichtskonstanten in homogener flüssiger Mischung	225
12.4.4 Gleichgewichtskonstanten in Lösung	226
12.4.5 Gleichgewichtskonstanten bei homogenen Gasreaktionen	227
12.4.6 Gleichgewichtskonstanten heterogener Reaktionen	228
12.4.7 Die Dissoziationskonstante von Säuren, pH-Wert	228
12.4.8 Ostwaldsches Verdünnungsgesetz	230
12.5 Abhängigkeit der molaren Reaktionsgrößen von T und p	230
12.5.1 Temperaturabhängigkeit der molaren Reaktionsenthalpie	230
12.5.2 Druckabhängigkeit der molaren Reaktionsenthalpie	232
12.5.3 Abhängigkeit der molaren Freien Reaktionsenthalpie von T und p	232
12.5.4 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	233
12.5.5 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	233
12.6 Berechnung der molaren Reaktionsgrößen	234

13 Elektrochemische Gleichgewichte	237
13.1 Elektrochemische Halbzelle und elektrochemische Zelle	237
13.2 Elektrodenpotentiale	238
13.2.1 Elektrodenarten nach Art der durchtretenden Ladung	238
13.2.2 Metall/Metallionenelektroden (Elektroden erster Art)	238
13.2.3 Redoxelektroden	241
13.2.4 Gaselektroden	242
13.2.5 Standardelektrodenpotentiale und Spannungsreihe	242
13.2.6 Die Nernstsche Gleichung	244
13.2.7 Elektroden zweiter Art	245
13.3 Zellspannung und Klemmenspannung	248
13.3.1 Zellspannung	248
13.3.2 Reversible elektrochemische Arbeit	249
13.3.3 Klemmenspannung	251
13.3.4 Galvanische Zellen	251
13.3.5 Elektrolysezellen	252
13.3.6 Bestimmung der Zellspannung während einer Reaktion	252
13.3.7 Temperaturabhängigkeit der Zellspannung	253
13.3.8 Druckabhängigkeit der Zellspannung	254
14 Phasengleichgewichte	255
14.1 Einführung	255
14.2 Einstellung und Veränderung des Phasengleichgewichtes	255
14.2.1 Modellprozess	255
14.2.2 Die gegenläufigen Tendenzen bei Phasenübergängen	256
14.2.3 Die Randbedingungen für das Phasengleichgewicht	257
14.3 Mehrphasige Einkomponentensysteme	258
14.3.1 Einführung	258
14.3.2 Beeinflussung der Lage des Phasengleichgewichtes von Reinstoffen	259
14.3.3 Zustandsdiagramm von Reinstoffen	265
14.3.4 Zustandsdiagramm von Kohlendioxid	267
14.4 Systeme im Kontakt mit Luft	268
14.4.1 Einführung	268
14.4.2 Einfluss von Luft auf den Dampfdruck von Flüssigkeiten	268
14.4.3 Zustandsdiagramm des Wassers in Gegenwart von Luft	269
14.4.4 Allgemeine Beispiele	270
14.5 Lösungen	272
14.5.1 Allgemeines	272
14.5.2 Isotherme Dampfdruckabsenkung	273
14.5.3 Isobare Siedepunktserhöhung	275
14.5.4 Isobare Gefrierpunktsabsenkung	277
14.5.5 Zustandsdiagramm des Wassers in einer Lösung	278
14.5.6 Allgemeine Beispiele	279
14.6 Spezielle Effekte	281
14.6.1 Osmotischer Druck	281
14.6.2 Verteilungsgleichgewicht	283
14.6.3 Stoffunspezifische Effekte von Substanzen	283
14.7 Flüssige Mischungen mit gemeinsamer Gasphase	285
14.7.1 Vorbemerkungen	285

14.7.2	Dampfdruckdiagramme	285
14.7.3	Siedediagramme	288
14.8	Schmelzdiagramme	292
15	Grenzflächengleichgewichte	295
15.1	Vorbemerkungen	295
15.2	Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung	295
15.2.1	Oberflächenspannung	295
15.2.2	Grenzflächenspannung	297
15.3	Adsorption	299
15.4	Kolloide	302
16	Statistische Thermodynamik	303
16.1	Vorbemerkungen	303
16.2	Konfiguration und Mikrozustände	304
16.3	Die Boltzmann-Verteilung	306
16.4	Die molekulare Zustandssumme (Molekülzustandssumme)	308
16.4.1	Energieniveaus und Exponentialterme	308
16.4.2	Definition und allgemeine Eigenschaften	310
16.4.3	Einfluss einer Veränderung der Temperatur	311
16.4.4	Mittlere molekulare Energie	312
16.4.5	Molekulare Zustandssumme bezüglich mehrerer Freiheitsgrade	312
16.4.6	Molekulare Zustandssumme der Translation	313
16.4.7	Molekulare Zustandssumme der Rotation	314
16.4.8	Molekulare Zustandssumme der Schwingung	315
16.4.9	Charakteristische Temperatur	317
16.5	Kanonische Zustandssumme (Systemzustandssumme)	318
16.6	Die thermodynamischen Zustandsgrößen	320
16.6.1	Innere Energie	320
16.6.2	Wärmekapazität	322
16.6.3	Entropie	323
16.6.4	Freie Energie	325
16.6.5	Druck	325
16.6.6	Enthalpie	326
16.6.7	Freie Enthalpie	326
16.7	Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante	326
17	Anhang	329
17.1	Erläuterungen (Übersicht s. S. XV)	329
17.2	Antworten auf die Fragen	347
17.3	Merktafel – Register	357
17.4	Literatur	360
17.5	Sachindex	361

Anhang: Erläuterungen

A-1	Vollständiges und partielles Differential. Partielle Differentiation (S. 31)	S. 329
A-2	Satz von Schwarz (S. 32, S. 182)	S. 330
A-3	Integration und Differentiation einfacher Funktionen (S. 41, S. 44, S. 48, S. 94)	S. 330
A-4	Virialansatz, Virialkoeffizienten (S. 54)	S. 330
A-5	Kovolumen des van der Waalsschen Gases (S. 57)	S. 331
A-6	Zusammenhang zwischen B und den v. d. Waals.-Konstanten a und b (S. 59)	S. 331
A-7	Bestimmung der van der Waalsschen Konstanten (S. 61)	S. 331
A-8	Bedeutung der Zeichen δ bzw. von d vor Prozessgrößen (S. 67)	S. 332
A-9	Bedeutung des Terms pV (S. 70)	S. 332
A-10	Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung (S. 77)	S. 333
A-11	Quantelung der Energie (S. 78)	S. 334
A-12	Herleitung der Beziehung $c_v = 1,5 R$ (S. 79)	S. 334
A-13	Zus.-hang zwischen Geschwindigkeit, Temperatur und molarer Masse (S. 80)	S. 335
A-14	Korrelation der Temperatur mit der kinet. Energie des idealen Gases (S. 80)	S. 336
A-15	Vollständige p, V -Diagramme der Abb. 5.1b (S. 89) und der Abb. 5.2b (S. 92)	S. 336
A-16	Herleitung der Beziehung $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ (S. 97)	S. 336
A-17	Herleitung der Poissonschen Gleichung (S. 97)	S. 337
A-18	Steigung der Adiabate des idealen Gases (S. 97)	S. 337
A-19	Verhältnis der Temperaturen beim Kreisprozess der Abb. 6.1 (S. 102)	S. 337
A-20	Verhältnis der Volumina beim Carnotschen Kreisprozess (S. 105)	S. 337
A-21	Herleitung der Beziehung (7.21) (S. 118)	S. 338
A-22	Herleitung der Beziehung (7.23) (S. 120)	S. 338
A-23	Isentropischer Prozess nach Gleichung (7.31) (S. 123)	S. 339
A-24	Bedeutung des Terms TS (S. 127)	S. 339
A-25	Zur Verwendung des Operators Δ (S. 141, S. 198, S. 216)	S. 339
A-26	Volumenänderung beim Vermischen. Negatives partielle Volumen (S. 143)	S. 340
A-27	Partielle molare Entropie (S. 150)	S. 340
A-28	Alternative Darstellung des chemischen Potentials (S. 156)	S. 340
A-29	Herleitung des chemischen Potentials in Lösungen (S. 160, S. 211, S. 226)	S. 341
A-30	Berechnung der Aktivitätskoeffizienten y_i nach Debye-Hückel (S. 162)	S. 342
A-31	Aktivitätskoeffizienten in Elektrolytlösungen (S. 162)	S. 342
A-32	Ergänzungsterme (S. 167)	S. 343
A-33	Gleichheit der verschiedenen formulierten chemischen Potentiale (S. 169)	S. 343
A-34	Legendre–Transformation (S. 171)	S. 344
A-35	Joule-Thomson-Koeffizient. Inversionstemperatur (S. 186)	S. 344
A-36	Herleitung der Beziehung (13.11) (S. 242)	S. 345
A-37	Integration der Beziehung (14.40) (S. 275)	S. 345
A-38	Schematische Darstellung der Freien Reaktionsenthalpie (S. 220)	S. 346