

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	Ideale Gase	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, elektrische 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	64
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 eines 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 nicht-isobaren Prozessen	72
3.4	Der erste Hauptsatz im offenen stationären System	75
3.5	Die kalorische Zustandsgleichung der Enthalpie	76
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 idealer Gase	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 isobare 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	Isobare 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	115
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	122
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	128
8.1.3	Die Freie Energie bei nicht-isothermen 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	133
8.2.3	Bedeutung der Freien Enthalpie bei beliebigen Prozessen	133
8.3	Zusammenfassung	134

9	Homogene Mischungen – Chemisches Potential	135
9.1	Einführung	135
9.2	Intensive Stoffmengengrößen	136
9.2.1	Festlegung von Mengenangaben	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 des partiellen molaren Volumens	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	147
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 bei Mischprozessen	149
9.5.2	Mischungsentropie in idealer Mischung	150
9.5.3	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 der idealen Mischung von Flüssigkeiten	155
9.6.3	Das chemische Potential in realen flüssigen Mischungen	158
9.6.4	Chemisches Potential des idealen Gases	159
9.6.5	Chemisches Potential des realen Gases	159
9.6.6	Mischungen von Gasen	161
9.6.7	Chemisches Potential einer gelösten Substanz in idealer Lösung	162
9.6.8	Chemisches Potential ungeladener Substanzen in realer Lösung	164
9.6.9	Aktivitätskoeffizienten in Elektrolytlösungen	165
9.6.10	Reinstoffe in kondensierter Phase	166
9.6.11	Vergleich der verschiedenen Standardzustände	166
9.6.12	Einfluss von Druck, Temperatur und Molenbruch	167
10	Die fundamentalen Zusammenhänge	169
10.1	Vorbemerkungen	169
10.2	Die Fundamentalgleichungen	169
10.2.1	Die Fundamentalgleichung der Inneren Energie	169
10.2.2	Die Fundamentalgleichung der Enthalpie	171
10.2.3	Die Freie Energie mit ihrer Fundamentalgleichung	172
10.2.4	Die Freie Enthalpie mit ihrer Fundamentalgleichung	172

10.3 Die thermodynamischen Potentiale	174
10.3.1 Die Innere Energie	174
10.3.2 Die Enthalpie, Freie Energie und Freie Enthalpie	175
10.4 Die Fundamentalgleichungen für chemische Reaktionen	177
10.5 Die charakteristischen Zustandsgleichungen	178
10.5.1 Einführung	178
10.5.2 Die charakteristische Gleichung der Inneren Energie	179
10.5.3 Die charakteristische Gleichung der Enthalpie	180
10.5.4 Die charakteristische Gleichung der Freien Energie	181
10.5.5 Die charakteristische Gleichung der Freien Enthalpie	182
10.6 Beispiele zur Anwendung der Fundamentalgleichungen	183
10.6.1 Vorbemerkungen	183
10.6.2 Reversible isotherme Expansion von Gasen	184
10.6.3 Irreversible isotherme Expansion eines Gases	184
10.6.4 Reversible adiabatische Kompression von Gasen	185
10.6.5 Maxwellsche Gleichungen. Kalorische Zustandsgleichungen	185
10.6.6 Adiabatische Gasverflüssigung	187
10.7 Zusammenfassung	190
10.7.1 Zustandsgrößen und Prozessgrößen	190
10.7.2 Verwendung der zusammengesetzten Zustandsgrößen	191
10.7.3 Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Potentialen	191
10.7.4 Beschreibung beliebiger Prozesse mit der FGL der Inneren Energie	193
10.7.5 Bedeutung des chemischen Potentials	194
11 Die Triebkraft	195
11.1 Einführung	195
11.2 Dissipativer Modellprozess	196
11.3 Ausgleichsvorgänge	197
11.4 Beispiele	198
11.4.1 Expansion des idealen Gases ins Vakuum	198
11.4.2 Irreversible Übertragung von Wärme	198
11.4.3 Konzentrationsausgleich	199
11.4.4 Chemische und elektrochemische Reaktionen	200
11.4.5 Phasenumwandlungen	200
12 Chemische Reaktionen und chem. Gleichgewicht	201
12.1 Einführung	201
12.2 Das molare Reaktionsvolumen	201
12.3 Die molare Reaktionsenthalpie	203
12.4 Standardbildungsenthalpie	205
12.5 Die molare Reaktionsenergie	209
12.6 Die partielle molare Reaktionsentropie	210
12.7 Die partielle molare Freie Reaktionsenthalpie	212

12.8 Die Bilanzgleichung der molaren Reaktionsgrößen	216
12.8.1 Die Triebkraft chemischer Reaktionen	216
12.8.2 Energetischer und entropischer Beitrag zur Triebkraft	222
12.8.3 Molare Reaktionsgrößen und partielle molare Größen	223
12.8.4 Erläuterungen zur Bilanzgleichung der molaren Reaktionsgrößen	224
12.8.5 Gibbs-Helmholtz-Gleichung	226
12.9 Gleichgewichtskonstanten	226
12.9.1 Massenwirkungsgesetz	226
12.9.2 Thermodynamische Gleichgewichtskonstante	228
12.9.3 Gleichgewichtskonstanten in flüssiger Mischung	229
12.9.4 Gleichgewichtskonstanten in Lösung	229
12.9.5 Gleichgewichtskonstanten bei Gasreaktionen	230
12.9.6 Die Dissoziationskonstante von Säuren, pH-Wert	231
12.9.7 Gleichgewichtskonstanten heterogener Reaktionen	233
12.9.8 Anmerkungen	233
12.10 Abhängigkeit der molaren Reaktionsgrößen von T und p	234
12.10.1 Temperaturabhängigkeit der molaren Reaktionsenthalpie	234
12.10.2 Druckabhängigkeit der molaren Reaktionsenthalpie	236
12.10.3 Abhängigkeit der molaren Freien Reaktionsenthalpie von T und p	236
12.10.4 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	237
12.10.5 Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante	237
12.11 Berechnung der molaren Reaktionsgrößen	238
13 Elektrochemische Gleichgewichte	241
13.1 Elektrochemische Halbzelle und elektrochemische Zelle	241
13.2 Elektrodenpotentiale	242
13.2.1 Elektrodentypen nach Art der durchtretenden Ladung	242
13.2.2 Metall/Metallionenelektroden (Elektroden erster Art)	242
13.2.3 Redoxelektroden	245
13.2.4 Gaselektroden	246
13.2.5 Standardelektrodenpotentiale und Spannungsreihe	246
13.2.6 Die Nernstsche Gleichung	248
13.2.7 Elektroden zweiter Art	249
13.3 Zellspannung und Klemmenspannung	252
13.3.1 Zellspannung	252
13.3.2 Reversible elektrische Arbeit	253
13.3.3 Klemmenspannung	255
13.3.4 Galvanische Zellen	255
13.3.5 Elektrolysezellen	256
13.3.6 Bestimmung der Zellspannung während einer Reaktion	256
13.3.7 Temperaturabhängigkeit der Zellspannung	257
13.3.8 Druckabhängigkeit der Zellspannung	258

14	Phasengleichgewichte	259
14.1	Einführung	259
14.2	Einstellung und Veränderung des Phasengleichgewichtes	259
14.2.1	Modellprozess	259
14.2.2	Die gegenläufigen Tendenzen bei Phasenübergängen	260
14.2.3	Die Randbedingungen für das Phasengleichgewicht	261
14.3	Mehrphasige Einkomponentensysteme	262
14.3.1	Einführung	262
14.3.2	Beeinflussung der Lage des Phasengleichgewichtes von Reinstoffen	263
14.3.3	Zustandsdiagramm von Reinstoffen	269
14.3.4	Zustandsdiagramm von Kohlendioxid	271
14.4	Systeme im Kontakt mit Luft	272
14.4.1	Einführung	272
14.4.2	Einfluss von Luft auf den Dampfdruck von Flüssigkeiten	272
14.4.3	Zustandsdiagramm des Wassers in Gegenwart von Luft	273
14.4.4	Allgemeine Beispiele	274
14.5	Lösungen	276
14.5.1	Allgemeines	276
14.5.2	Isotherme Dampfdruckabsenkung	277
14.5.3	Isobare Siedepunktserhöhung	279
14.5.4	Isobare Gefrierpunktsabsenkung	280
14.5.5	Zustandsdiagramm des Wassers in einer Lösung	282
14.5.6	Allgemeine Beispiele	283
14.6	Spezielle Effekte	285
14.6.1	Osmotischer Druck	285
14.6.2	Verteilungsgleichgewicht	287
14.6.3	Stoffunspezifische Effekte von Substanzen	287
14.7	Flüssige Mischungen mit gemeinsamer Gasphase	289
14.7.1	Vorbemerkungen	289
14.7.2	Dampfdruckdiagramme	289
14.7.3	Siedediagramme	292
14.8	Schmelzdiagramme	296
15	Grenzflächengleichgewichte	299
15.1	Vorbemerkungen	299
15.2	Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung	299
15.2.1	Oberflächenspannung	299
15.2.2	Grenzflächenspannung	301
15.3	Adsorption	303
15.4	Kolloide	306
16	Statistische Thermodynamik	307
16.1	Vorbemerkungen	307
16.2	Konfiguration und Mikrozustände	308

16.3 Die Boltzmann-Verteilung	310
16.4 Die molekulare Zustandssumme (Molekülzustandssumme)	312
16.4.1 Energieniveaus und Exponentialterme	312
16.4.2 Definition und allgemeine Eigenschaften	314
16.4.3 Einfluss einer Veränderung der Temperatur	315
16.4.4 Mittlere molekulare Energie	316
16.4.5 Molekulare Zustandssumme bezüglich mehrerer Freiheitsgrade	316
16.4.6 Molekulare Zustandssumme der Translation	317
16.4.7 Molekulare Zustandssumme der Rotation	318
16.4.8 Molekulare Zustandssumme der Schwingung	319
16.4.9 Charakteristische Temperatur	321
16.5 Kanonische Zustandssumme (Systemzustandssumme)	322
16.6 Die thermodynamischen Zustandsgrößen	324
16.6.1 Innere Energie	324
16.6.2 Wärmekapazität	326
16.6.3 Entropie	327
16.6.4 Freie Energie	329
16.6.5 Druck	329
16.6.6 Enthalpie	330
16.6.7 Freie Enthalpie	330
16.7 Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante	330
17 Anhang	333
Antworten auf die Fragen	345
Merktafel – Register	355
Tabellen	358
Abbildungen	358
Literatur	358
Sachindex	359