

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	6
1.4.3	Homogene und heterogene Systeme	7
1.4.4	Ideale Gase	8
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	10
1.5.4	Thermodynamische Potentiale. Die Zustandsgrößen H , A und G	11
1.6	Größen und ihre Einheiten	11
1.6.1	Einführung	11
1.6.2	Basisgrößen und Basiseinheiten	12
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	16
1.7.4	Die Temperatur	16
1.7.5	Der Druck	18
1.7.6	Standarddruck und Normaltemperatur	18
1.8	Stoffgrößen	19
1.8.1	Wärmekapazität	19
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	23
1.9.3	Volumenarbeit (Volumenänderungsarbeit)	24

1.10	Hauptsätze	26
1.10.1	Allgemeine Festlegung	26
1.10.2	Sätze von der Erhaltung der Masse und der Energie	26
1.10.3	Hauptsätze der Thermodynamik	27
1.11	Reversible und irreversible Prozesse	28
1.11.1	Problematik	28
1.11.2	Periodische Prozesse	29
1.11.3	Jederzeit umkehrbare Prozesse	29
1.11.4	Quasi-reversible Prozesse	29
1.11.5	Quasi-statische Prozesse	30
1.11.6	Triebkraft thermodynamischer Prozesse	30
1.12	Zustandsgleichungen	31
1.12.1	Zusammenhang zwischen zwei Größen	31
1.12.2	Allgemeine Zustandsgleichung	32
2	DIE THERMISCHEN ZUSTANDSGLEICHUNGEN	35
2.1	Die grundlegenden Beziehungen	35
2.1.1	Einführung	35
2.1.2	Die Zustandsgleichung für das Volumen mit T , p und n	35
2.1.3	Isobare Erwärmung	37
2.1.4	Isotherme Kompression	40
2.1.5	Das molare Volumen	43
2.1.6	Isochore Erwärmung	44
2.1.7	Adiabatische Kompression	45
2.1.8	Vergleich der verschiedenen Prozesswege	46
2.1.9	Die Zustandsgleichung (2.1) mit stoffspezifischen Koeffizienten	46
2.2	Die Zustandsgleichung des idealen Gases	47
2.2.1	Der mathematische Zusammenhang	47
2.2.2	Die Zustandsfläche des idealen Gases	48
2.2.3	Partielle Differentiation der Zustandsgleichung des idealen Gases	49
2.2.4	Anwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases	51
2.3	Die Zustandsgleichungen realer Gase	53
2.3.1	Einführung	53
2.3.2	Die Isothermen realer Gase	54
2.3.3	Spezielle Aspekte	59
3	INNERE ENERGIE, ERSTER HAUPTSATZ UND ENTHALPIE	61
3.1	Die Innere Energie	61
3.1.1	Eigenschaften	61
3.1.2	Kalorische Zustandsgleichungen der Inneren Energie	62
3.1.3	Molare Innere Energie	64
3.2	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	64
3.2.1	Festlegung anhand der verschiedenen Prozessgrößen	64
3.2.2	Erläuterung des 1. HS anhand der Erwärmung eines idealen Gases	66
3.2.3	Perpetuum Mobile erster Art	67

3.3	Die Enthalpie	67
3.3.1	Begründung ihrer Einführung und Definition	67
3.3.2	Die Enthalpie bei isobaren Prozessen	69
3.3.3	Die Enthalpie bei nicht-isobaren Prozessen	71
3.3.4	Die kalorische Zustandsgleichung der Enthalpie	74
4	WÄRME UND WÄRMEKAPAZITÄT	75
4.1	Allgemeines	75
4.2	Freiheitsgrade bezüglich der Aufnahme von Wärme	75
4.3	Isochore Prozesse	76
4.3.1	Isochore Wärmekapazität homogener Reinstoffe	76
4.3.2	Die isochore molare Wärmekapazität idealer Gase	77
4.3.3	Die isochore molare Wärmekapazität mehratomiger Gase	78
4.4	Isobare Prozesse	79
4.4.1	Isobare Wärmekapazität homogener Reinstoffe	79
4.4.2	Die isobare molare Wärmekapazität idealer Gase	81
4.4.3	Die isobare molare Wärmekapazität von Feststoffen	82
4.4.4	Die Gaskonstante R als formale Wärmekapazität	82
4.5	Alternative Festlegung von Temperatur u. Wärmekapazität	83
5	VOLUMENARBEIT UND VOLUMENÄNDERUNGSPROZESSE	85
5.1	Übersicht	85
5.2	Irreversible Volumenarbeit	86
5.2.1	Einstufiger Modellprozess	86
5.2.2	Darstellung im p, V -Diagramm	87
5.2.3	Energiebilanz	88
5.3	Reversible isotherme Volumenarbeit	89
5.3.1	Mehrstufiger irreversibler Modellprozess	89
5.3.2	Darstellung im p, V -Diagramm	90
5.3.3	Stufenloser reversibler Modellprozess	91
5.3.4	Bilanz der reversiblen isothermen Volumenarbeit	91
5.4	Reversible adiabatische Volumenarbeit	93
5.4.1	Allgemeines	93
5.4.2	Verlauf der Adiabate idealer Gase	94
5.5	Isobare Volumenarbeit	95
5.5.1	Isobare Volumenarbeit aufgrund einer Erwärmung	95
5.5.2	Volumenarbeit aufgrund von Stoffumwandlungen	96
5.6	Besonderheiten	96
5.6.1	Nutzarbeit bei der Expansion eines Gases	96
5.6.2	Kombination der Expansion und Kompression von zwei Gasen	97
5.6.3	Polytrophe	97
5.6.4	Irreversible Expansion eines Gases ins Vakuum	97
5.6.5	Alternative Betrachtung des Drucks von Gasen	98

6	PROZESSE ZUR GEWINNUNG VON ARBEIT AUS WÄRME	99
6.1	Kreisprozess unter Erwärmung und Abkühlung eines Gases	99
6.2	Der Carnotsche Kreisprozess	100
6.2.1	Grundlagen	100
6.2.2	Allgemeine Prozessführung	101
6.2.3	Teilschritte	102
6.2.4	Nutzarbeit	103
6.2.5	Einfache Wärmepumpe	104
6.2.6	Wirkungsgrad	104
6.2.7	Thermodynamische Definition der Entropie	105
6.3	Technische Umwandlung von Wärme in Arbeit	106
7	ENTROPIE UND ZWEITER HAUPTSATZ	107
7.1	Einführung	107
7.2	Definition der Entropie	107
7.2.1	Festlegung der Entropie über die reversibel übertragene Wärme	107
7.2.2	Statistische Definition der Entropie	110
7.2.3	Dritter Hauptsatz der Thermodynamik	112
7.3	Alternative Festlegung der Entropie	112
7.4	Die Entropie bei verschiedenen Prozessen	113
7.4.1	Die Zustandsgleichungen der Entropie	113
7.4.2	Isotherme Expansion bzw. Kompression	114
7.4.3	Reversible adiabatische Expansion oder Kompression	115
7.4.4	Isochore Erwärmung oder Abkühlung	116
7.4.5	Isobare Erwärmung	118
7.4.6	Änderung von Temperatur und Volumen	119
7.4.7	Isobar-isotherme Prozesse	120
7.5	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	121
7.5.1	Hintergrund	121
7.5.2	Auswirkungen des zweiten Hauptsatzes	121
8	FREIE ENERGIE UND FREIE ENTHALPIE	123
8.1	Die Freie Energie (Helmholtz-Energie)	123
8.1.1	Definition der Freien Energie	123
8.1.2	Die Freie Energie bei reversiblen isothermen Prozessen	124
8.1.3	Die Freie Energie bei nicht-isothermen Prozessen	125
8.2	Die Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)	127
8.2.1	Begründung für die Einführung der Freien Enthalpie	127
8.2.2	Die Freie Enthalpie bei isobar-isothermen Prozessen	128
8.2.3	Bedeutung der Freien Enthalpie bei beliebigen Prozessen	129
8.3	Zusammenfassung	130

9	HOMOGENE MISCHPHASEN – CHEMISCHES POTENTIAL	131
9.1	Einführung	131
9.2	Intensive Stoffmengengrößen	132
9.2.1	Festlegung von Mengenangaben	132
9.2.2	Partialdruck	132
9.2.3	Molenbruch	133
9.2.4	Konzentration	133
9.2.5	Molalität	134
9.2.6	Zusammenfassung	134
9.3	Volumenänderung bei homogenen Mischprozessen	135
9.3.1	Partielles molares Volumen	135
9.3.2	Mischungsvolumen	136
9.3.3	Bestimmung des partiellen molaren Volumens	137
9.4	Änderung der Enthalpie bei Mischprozessen	139
9.4.1	Allgemeines	139
9.4.2	Vermischung von Gasen	139
9.4.3	Klassifizierung der Mischprozesse in flüssiger Phase	139
9.4.4	Exotherme und endotherme Vermischung	140
9.4.5	Mischungsenthalpie in idealer und realer Mischung	141
9.4.6	Lösungsenthalpie	142
9.4.7	Spezielle Mischungsenthalpien	143
9.5	Änderung der Entropie bei Mischprozessen	145
9.5.1	Die Besonderheit der Entropie bei Mischprozessen	145
9.5.2	Mischungsentropie in idealer Mischung	145
9.5.3	Mischungsentropie in realer Mischung	148
9.6	Das chemische Potential	149
9.6.1	Definition des chemischen Potentials	149
9.6.2	Das chemische Potential in der idealen Mischung von Flüssigkeiten	150
9.6.3	Das chemische Potential in realen flüssigen Mischungen	153
9.6.4	Chemisches Potential reiner Gase	154
9.6.5	Mischungen von Gasen	156
9.6.6	Chemisches Potential der Komponenten in idealen Lösungen	156
9.6.7	Chemisches Potential in realen Lösungen	158
9.6.8	Reinstoffe in kondensierter Phase	159
9.6.9	Vergleich der verschiedenen Standardzustände	160
9.6.10	Einfluss von Druck, Temperatur und Molenbruch	160
9.6.11	Bedeutung des chemischen Potentials	161
10	DIE FUNDAMENTALEN ZUSAMMENHÄNGE	163
10.1	Vorbemerkungen	163
10.2	Die Fundamentalgleichungen	163
10.2.1	Die Fundamentalgleichung der Inneren Energie	163
10.2.2	Die Fundamentalgleichung der Enthalpie	165
10.2.3	Die Freie Energie mit ihrer Fundamentalgleichung	166
10.2.4	Die Freie Enthalpie mit ihrer Fundamentalgleichung	167

10.3	Die thermodynamischen Potentiale	169
10.3.1	Die Innere Energie	169
10.3.2	Die Enthalpie, Freie Energie und Freie Enthalpie	170
10.4	Die Fundamentalgleichungen für chemische Reaktionen	172
10.5	Die charakteristischen Zustandsgleichungen	173
10.5.1	Einführung	173
10.5.2	Die charakteristische Gleichung der Inneren Energie	173
10.5.3	Die charakteristische Gleichung der Enthalpie	174
10.5.4	Die charakteristische Gleichung der Freien Energie	175
10.5.5	Die charakteristische Gleichung der Freien Enthalpie	176
10.6	Beispiele zur Anwendung der Fundamentalgleichungen	178
10.6.1	Vorbemerkungen	178
10.6.2	Reversible isotherme Expansion von Gasen	178
10.6.3	Irreversible isotherme Expansion eines Gases	179
10.6.4	Reversible adiabatische Kompression von Gasen	180
10.6.5	Maxwellsche Gleichungen. Kalorische Zustandsgleichungen	180
10.6.6	Adiabatische Gasverflüssigung	182
10.7	Zusammenfassung	185
10.7.1	Zustandsgrößen und Prozessgrößen	185
10.7.2	Verwendung der zusammengesetzten Zustandsgrößen	186
10.7.3	Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Potentialen	186
11	DIE TRIEBKRAFT	189
11.1	Einführung	189
11.2	Dissipativer Modellprozess	190
11.3	Ausgleichsvorgänge	191
11.4	Beispiele	192
11.4.1	Expansion des idealen Gases ins Vakuum	192
11.4.2	Irreversible Übertragung von Wärme	192
11.4.3	Konzentrationsausgleich	193
11.4.4	Chemische und elektrochemische Reaktionen	193
11.4.5	Phasenumwandlungen	194
12	CHEMISCHE REAKTIONEN UND CHEM. GLEICHGEWICHT	195
12.1	Einführung	195
12.2	Die molaren Reaktionsgrößen	195
12.2.1	Das Reaktionsvolumen	195
12.2.2	Die Reaktionsenthalpie	198
12.2.3	Die Reaktionsenergie	201
12.2.4	Die Reaktionsentropie	202
12.2.5	Die Freie Reaktionsenthalpie	204
12.3	Die Bilanzgleichung der molaren Reaktionsgrößen	209
12.3.1	Die Triebkraft chemischer Reaktionen	209
12.3.2	Reaktionsgrößen und partielle molare Größen	214

12.3.3	Erläuterungen zur Bilanzgleichung der Reaktionsgrößen	215
12.3.4	Gibbs–Helmholtz–Gleichung	218
12.4	Gleichgewichtskonstanten	218
12.4.1	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante	218
12.4.2	Spezielle Gleichgewichtskonstanten	219
12.4.3	Beispiele	223
12.5	Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von T und p	224
12.5.1	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	224
12.5.2	Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	225
12.6	Standardbildungsenthalpien	226
12.7	Berechnung von Gleichgewichtskonstanten	230
13	ELEKTROCHEMISCHE GLEICHGEWICHTE	231
13.1	Elektrochemische Halbzelle und elektrochemische Zelle	231
13.2	Elektrodenpotentiale	232
13.2.1	Elektrodentypen nach Art der durchtretenden Ladung	232
13.2.2	Metall/Metallionenelektroden (Elektroden erster Art)	232
13.2.3	Redoxelektroden	235
13.2.4	Gaselektroden	236
13.2.5	Standardelektrodenpotentiale und Spannungsreihe	236
13.2.6	Die Nernstsche Gleichung	239
13.2.7	Elektroden zweiter Art	239
13.3	Zellspannung und Klemmenspannung	242
13.3.1	Zellspannung	242
13.3.2	Reversible elektrische Arbeit	243
13.3.3	Klemmenspannung	245
13.3.4	Galvanische Zellen	245
13.3.5	Elektrolysezellen	246
13.3.6	Bestimmung der Zellspannung während einer Reaktion	246
13.3.7	Temperaturabhängigkeit der Zellspannung	247
13.3.8	Druckabhängigkeit der Zellspannung	248
14	PHASENGLEICHGEWICHTE	249
14.1	Einführung	249
14.2	Einstellung und Veränderung des Phasengleichgewichtes	249
14.2.1	Modellprozess	249
14.2.2	Die gegenläufigen Tendenzen bei Phasenübergängen	250
14.2.3	Die Randbedingungen für das Phasengleichgewicht	251
14.3	Mehrphasige Einkomponentensysteme	253
14.3.1	Einführung	253
14.3.2	Beeinflussung der Lage des Phasengleichgewichtes von Reinstoffen	253
14.3.3	Zustandsdiagramm von Reinstoffen	259
14.3.4	Zustandsdiagramm von Kohlendioxid	262

14.4	Systeme im Kontakt mit Luft	262
14.4.1	Einführung	262
14.4.2	Einfluss von Luft auf den Dampfdruck von Flüssigkeiten	263
14.4.3	Zustandsdiagramm des Wassers in Gegenwart von Luft	263
14.4.4	Beispiele	264
14.5	Lösungen	267
14.5.1	Allgemeines	267
14.5.2	Isotherme Phasengleichgewichtsänderung. Dampfdruckerniedrigung	267
14.5.3	Isobare Phasengleichgewichtsänderung. Siedepunktserhöhung	269
14.5.4	Isobare Phasengleichgewichtsänderung. Gefrierpunkterniedrigung	271
14.5.5	Zustandsdiagramm des Wassers in einer Lösung	272
14.5.6	Beispiele	273
14.6	Spezielle Effekte	274
14.6.1	Osmotischer Druck	274
14.6.2	Verteilungsgleichgewicht	276
14.6.3	Stoffunspezifische Effekte von Substanzen	277
14.7	Flüssige Mischungen mit gemeinsamer Gasphase	279
14.7.1	Vorbemerkungen	279
14.7.2	Dampfdruckdiagramme	279
14.7.3	Siedediagramme	282
14.8	Schmelzdiagramme	286
15	GRENZFLÄCHENGLEICHGEWICHTE	289
15.1	Vorbemerkungen	289
15.2	Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung	289
15.2.1	Oberflächenspannung	289
15.2.2	Grenzflächenspannung	291
15.3	Adsorption	293
15.4	Kolloide	295
	ANHANG	297
	ANTWORTEN AUF DIE FRAGEN	307
	MERKTAFEL – REGISTER	317
	INDEX	321