

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Symbole und Formelzeichen	14
Übersicht über Terminologie und Symbolik in der chemischen Thermodynamik ...	18
1. Einführung wichtiger Grundbegriffe	
1.1. Thermodynamik und Molekularkinetik	19
1.1.1. Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften von Teilchen und Stoffeigenschaften	19
1.1.2. Größen und Größengleichungen	20
1.1.3. Der nullte Hauptsatz und der Temperaturbegriff	22
1.1.4. Objektmenge und Mol	24
1.1.5. Die Ermittlung von Objektmengen	27
1.2. Thermodynamische Systeme, Zustände und Prozesse	28
1.2.1. Systeme, Phasen, Prozesse	28
1.2.2. Zustands- und Prozeßgrößen	30
1.2.3. Einige mathematische Voraussetzungen für die Behandlung von Zustandsänderungen	32
1.3. Thermische Zustandsgleichungen reiner Stoffe	37
1.3.1. Die thermische Zustandsgleichung beliebiger Stoffe	37
1.3.2. Die thermische Zustandsgleichung idealer Gase	41
1.3.3. Die thermische Zustandsgleichung realer Gase	45
1.4. Mischphasen	51
1.4.1. Zusammensetzungsgrößen	52
1.4.2. Partielle molare Größen	56
1.5. Stoffwandlungsprozesse	60
1.5.1. Prozeßtypen, Reaktionsgleichungen, Stöchiometriezahlen	60
1.5.2. Reaktionsgrößen	65
Kontrollfragen	70

2.	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	
2.1.	Grundlagen des ersten Hauptsatzes	72
2.1.1.	Arbeit	72
2.1.2.	Wärme	74
2.1.3.	Energie	76
2.2.	Formulierung des ersten Hauptsatzes	78
2.2.1.	Die innere Energie	78
2.2.2.	Die Enthalpie	82
2.3.	Die kalorischen Zustandsgleichungen reiner Stoffe	84
2.3.1.	Die Temperatur- und Volumen- bzw. Druckkoeffizienten der inneren Energie und der Enthalpie reiner Stoffe	84
2.3.2.	Die molaren Wärmekapazitäten reiner Stoffe	86
2.4.	Energieumsätze bei der Kompression oder Expansion von Stoffen	92
2.4.1.	Isotherme und isobare Volumenänderungen	92
2.4.2.	Adiabatische Volumenänderungen	94
2.4.3.	Temperaturänderungen bei adiabatischen Prozessen	96
	Kontrollfragen	98
3.	Thermochemie	
3.1.	Thermochemische Grundgesetze	99
3.1.1.	Die Reaktionsenthalpie	99
3.1.2.	Die Reaktionsenergie	101
3.1.3.	Das <i>Hess'sche</i> Gesetz	103
3.1.4.	Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsenthalpie ..	104
3.2.	Thermochemie der wichtigsten Stoffwandlungsprozesse	105
3.2.1.	Phasenumwandlungen	105
3.2.2.	Mischungsprozesse	108
3.2.3.	Chemische Reaktionen	111
3.2.4.	Kristallbildung	117
	Kontrollfragen	119
4.	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	
4.1.	Grundlagen des zweiten Hauptsatzes	120
4.1.1.	Über die Richtung von Naturprozessen	120
4.1.2.	Erfahrungssätze über nichtumkehrbare Naturprozesse	121
4.1.3.	Der Begriff der Reversibilität	122

4.2.	Formulierung des zweiten Hauptsatzes	125
4.2.1.	Der <i>Carnotsche</i> Kreisprozeß	125
4.2.2.	Die Entropie	127
4.2.3.	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	129
4.3.	Die Entropie als Zustandsfunktion	131
4.3.1.	Das totale Differential der Entropie	131
4.3.2.	Phasenumwandlungsentropien	133
4.3.3.	Mischungsentropien	135
4.3.4.	Das <i>Nernstsche</i> Wärmetheorem und die absoluten Entropien	138
4.3.5.	Reaktionsentropien	141
4.4.	Statistische Deutung der Entropie und des zweiten Hauptsatzes	143
4.4.1.	Die <i>Boltzmannsche</i> Gleichung	143
4.4.2.	Die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines abgeschlossenen Systems	145
4.4.3.	Berechnung von Entropieänderungen aus Wahrscheinlichkeiten	146
4.4.4.	Berechnung von Wahrscheinlichkeiten aus Entropieänderungen	148
4.4.5.	Grenzen der Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes	149
	Kontrollfragen	151
5.	Allgemeine Gesetze des Gleichgewichts und Nichtgleichgewichts	
5.1.	Anwendung der Hauptsätze auf geschlossene Systeme	152
5.1.1.	Kriterien für Freiwilligkeit, Gleichgewicht und Zwang mittels der reversiblen Nutzarbeit	152
5.1.2.	Die freie Enthalpie und die freie Energie	155
5.1.3.	Die <i>Gibbsschen</i> Fundamentalgleichungen	157
5.1.4.	Die freie Enthalpie als Zustandsfunktion	161
5.1.5.	Das Prinzip vom kleinsten Zwang	164
5.2.	Das chemische Potential	166
5.2.1.	Formulierung allgemeiner Gleichgewichtsbedingungen mittels des chemischen Potentials	166
5.2.2.	Die Abhängigkeit des chemischen Potentials von Zusammensetzungsgrößen	167
5.2.3.	Das chemische Potential von Gasen	168
5.2.4.	Das chemische Potential der Komponenten beliebiger Mischphasen	170
5.2.5.	Zusammenhänge zwischen den verschiedenen chemischen Standardpotentialen, Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten	176
5.2.6.	Ideale Mischungen und Lösungen	178
5.2.7.	Die totalen und partiellen Differentiale des chemischen Potentials ..	179

5.3.	Das <i>Gibbssche</i> Phasengesetz	182
5.3.1.	Systeme ohne chemische Reaktionen	182
5.3.2.	Systeme mit chemischen Reaktionen	184
	Kontrollfragen	185
6.	Phasengleichgewichte	
6.1.	Phasengleichgewichte reiner Stoffe	187
6.1.1.	Dampf-, Sublimations-, Schmelz- und Umwandlungsdruck	187
6.1.2.	Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes	190
6.2.	Lösungsmittelgleichgewichte	193
6.2.1.	Der Dampfdruck des Lösungsmittels	193
6.2.2.	Gefrierpunkt Erniedrigung und Siedepunkt Erhöhung	194
6.2.3.	Das osmotische Gleichgewicht	198
6.3.	Löslichkeitsgleichgewichte	200
6.3.1.	Löslichkeit und Sättigung	200
6.3.2.	Die Löslichkeit nicht dissozierender fester Stoffe	201
6.3.3.	Die Löslichkeit von Gasen	204
6.3.4.	Ein- und Aussalzeffekte	206
6.3.5.	Das Verteilungsgleichgewicht	207
6.4.	Gleichgewichte zwischen flüssigen und gasförmigen Mischphasen	210
6.4.1.	Gasförmige Mischphasen und flüssige Phasen konstanter Zusammensetzung	210
6.4.2.	Die Molenbruchabhängigkeit des Partialdampfdrucks. Dampfdruckdiagramme	211
6.4.3.	Die Molenbruchabhängigkeit der Siedetemperatur. Siedediagramme	215
6.4.4.	Destillation als Methode der Stofftrennung	217
6.4.5.	Mischungslücken. Trägerdampfdestillation	219
6.5.	Systeme mit flüssigen und festen Phasen	221
6.5.1.	Allgemeines	221
6.5.2.	Unbegrenzte Mischbarkeit in der flüssigen und in der festen Phase	225
6.5.3.	Systeme mit eutektischem Punkt	226
6.5.4.	Systeme mit Verbindungsbildung	228
6.5.5.	Flüssige Phasen mit begrenzter Mischbarkeit	230
	Kontrollfragen	231

7.	Chemische Reaktionen und chemisches Gleichgewicht	
7.1.	Die Affinität chemischer Reaktionen	232
7.1.1.	Die <i>van't-Hoffsche</i> Reaktionsisotherme	232
7.1.2.	Reaktionen mit endlichem Umsatz	235
7.1.3.	Chemische Reaktionen unter modifizierten Bedingungen	238
7.2.	Das Massenwirkungsgesetz und seine Anwendung	240
7.2.1.	Gleichgewichtskonstanten und Standardzustände	240
7.2.2.	Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf verschiedene Reaktionstypen	243
7.2.3.	Gekoppelte und simultane Gleichgewichte	246
7.2.4.	Berechnung von Reaktionsgraden	248
7.3.	Die Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten	254
7.3.1.	Direkte Messung von Gleichgewichtskonstanten	254
7.3.2.	Absolutbestimmung von Gleichgewichtskonstanten	255
7.3.3.	Die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten	259
7.3.4.	Die Druckabhängigkeit von Gleichgewichtskonstanten	261
	Kontrollfragen	263
8.	Grenzflächengleichgewichte	
8.1.	Die Oberfläche als Zustandsvariable	264
8.1.1.	Die Oberflächenspannung	264
8.1.2.	Die Abhängigkeit der Zustandsfunktionen von der Oberfläche	266
8.1.3.	Phasengleichgewichte feindisperser Stoffe	268
8.2.	Die Adsorption von Gasen	270
8.2.1.	Das Adsorptionsgleichgewicht	270
8.2.2.	Adsorptionsisothermen	272
8.2.3.	Adsorptionswärmen	275
8.3.	Die Adsorption gelöster Stoffe	277
8.3.1.	Adsorption an der Oberfläche der Lösung	277
8.3.2.	Adsorption an festen Adsorbentien	280
	Kontrollfragen	281
	Sachwörterverzeichnis	282
	Verzeichnis der Übersichten und Tabellen	292