

Hermann Rau  
Jenspeter Rau

# Chemische Gleichgewichtsthermodynamik

Begriffe, Konzepte, Modelle

Mit 97 Abbildungen



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>Grundbegriffe und Definitionen</b>	<b>3</b>
2.1 Thermodynamische Systeme . . . . .	3
2.2 Der Zustand eines thermodynamischen Systems . . . . .	4
2.2.1 Zustandsfunktionen . . . . .	4
2.2.2 Zustandsvariable . . . . .	6
2.3 Zustandsänderungen . . . . .	9
2.4 Ideales und reales Verhalten . . . . .	12
2.5 Reversible und irreversible Prozesse . . . . .	13
<b>Das Volumen als Zustandsfunktion: molekularstatistischer und thermodynamischer Ansatz</b>	<b>15</b>
3.1 Molekularstatistischer Ansatz: kinetische Gastheorie . . . . .	15
3.1.1 Die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	16
3.1.2 Freiheitsgrade der Bewegung . . . . .	20
3.1.3 Das ideale Gas . . . . .	22
3.1.4 Das reale Gas . . . . .	23
3.2 Die thermische Zustandsgleichung . . . . .	25
3.2.1 Das ideale Gas . . . . .	26
3.2.2 Reale Gase . . . . .	30
3.2.3 Mischungen . . . . .	36
3.3 Zusammenfassung . . . . .	43
<b>Der Energiesatz oder Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>44</b>
4.1 Energie, Arbeit, Wärme . . . . .	44
4.2 Die kalorische Zustandsgleichung: Innere Energie und Enthalpie . . . . .	47
4.2.1 Die Innere Energie . . . . .	47
4.2.2 Die Enthalpie . . . . .	50
4.3 Innere Energie und Enthalpie . . . . .	52
4.3.1 Einkomponentensysteme: reine Phasen . . . . .	52
4.3.2 Einkomponentensysteme: Phasenumwandlungen . . . . .	67
4.3.3 Mehrkomponentensysteme: Mischphasen . . . . .	69
4.3.4 Mehrkomponentensysteme: Chemische Reaktionen . . . . .	72
4.3.5 Das Problem Energienullpunkt . . . . .	79
4.3.6 Die Energiebilanz eines etwas komplizierteren Prozesses: ein Beispiel . . . . .	82
4.4 Zusammenfassung . . . . .	84

---

<b>Der Entropiesatz oder der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>86</b>
5.1 Die Richtung des Ablaufs von natürlichen Prozessen . . . . .	86
5.1.1 Ordnung und Entropie . . . . .	88
5.1.2 Irreversibilität und Entropie . . . . .	90
5.1.3 Der Zweite Hauptsatz . . . . .	94
5.2 Die Entropie als Zustandsfunktion . . . . .	95
5.2.1 Einkomponentensysteme . . . . .	96
5.2.2 Mehrkomponentensysteme . . . . .	98
5.2.3 Das Problem Entropienullpunkt . . . . .	101
5.2.4 Die Entropiebilanz eines etwas komplizierteren Prozesses: ein Beispiel . . . . .	104
5.3 Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	105
5.4 Freie Energie und Freie Enthalpie . . . . .	107
5.4.1 Einkomponentensysteme . . . . .	108
5.4.2 Mehrkomponentensysteme . . . . .	109
5.4.3 Das Nullpunktsproblem . . . . .	112
5.5 Das chemische Potential . . . . .	113
5.5.1 Die Abhängigkeit des chemischen Potentials von den Zustandsvariablen . . . . .	117
5.5.2 Bezugszustände für das chemische Potential . . . . .	120
5.5.3 Ionen in Lösung . . . . .	123
5.6 Zusammenfassung . . . . .	133
<b>Anwendung der Thermodynamik auf Gleichgewichtssysteme</b>	<b>135</b>
6.1 Phasengleichgewicht . . . . .	135
6.1.1 Phasengleichgewichte mit einer Art durchtrittsfähiger Teilchen . . . . .	137
6.1.2 Phasengleichgewichte mit zwei oder mehreren Arten durchtrittsfähiger Teilchen . . . . .	153
6.2 Chemisches Gleichgewicht . . . . .	168
6.2.1 Thermodynamische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes . . . . .	169
6.2.2 Die Beeinflussung von Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten . . . . .	176
6.2.3 Das Beispiel Ammoniaksynthese . . . . .	180
6.2.4 Das Prinzip des kleinsten Zwangs . . . . .	185
6.3 Elektrochemisches Gleichgewicht . . . . .	185
6.3.1 Potentialdifferenzen an Phasengrenzen . . . . .	186
6.3.2 Das Problem der Potentialmessung . . . . .	193
6.3.3 Galvanische Elemente . . . . .	195
6.3.4 Potentiometrische Messungen . . . . .	210
6.4 Zusammenfassung . . . . .	217

7 Rückblick	218
A Stoffkennwerte	221
B Innendruck, Innerer Druck, Außendruck, Umgebungsdruck	227
Sachwortverzeichnis	229