

CHEMISCHE THERMODYNAMIK

VON

VALENTIN FREISE

WISSENSCHAFTLICHER RAT UND PROFESSOR
AN DER UNIVERSITÄT FRANKFURT AM MAIN



BIBLIOGRAPHISCHES INSTITUT
MANNHEIM/ZÜRICH

HOCHSCHULTASCHENBÜCHER-VERLAG

INHALTSVERZEICHNIS

Einführung11
Verzeichnis häufig gebrauchter Symbole.12
<i>Erster Teil: Allgemeine chemische Thermodynamik</i>	
I. Mathematische Grundlagen	
a) Differential und erste Näherung bei einer Variablen	17
b) Differential und Differentialquotient bei mehreren Variablen.18
c) Implizite Funktionen.19
d) Differentialquotient in vorgegebener Richtung.	20
e) PrAPrsche Formen und Kurvenintegrale Exaktes und nicht exaktes Differential.	20
f) Funktionen von drei Variablen.	23
g) Integrierender Nenner.	23
h) Homogene Funktionen.	27
II. Thermodynamische Grundbegriffe und der nullte Hauptsatz	
a) Systeme.	29
b) Die empirische Temperatur und die Zustandsgleichungen	33
c) Der nullte Hauptsatz.	36
d) Mischungen und Lösungen.	37
e) Das partielle Molvolumen als Beispiel einer partiellen molaren Größe.	39
III. Der erste Hauptsatz	
a) Die Energie.	43
b) Die partiellen Differentialquotienten der inneren Energie	46
*c) Die innere Energie und das Modell des idealen Gases	48
d) Die reversible Wärme.	50
e) Die Enthalpie.	51
f) Anwendung auf chemische Reaktionen.	54
IV. Der erste Teil des zweiten Hauptsatzes	
a) Absolute Temperatur und Entropie.61
b) Die thermodynamischen Funktionen und ihre natürlichen Variablen.65
c) Die thermodynamischen Zustandsgleichungen.69

d) Der Zusammenhang zwischen Arbeit, Energie und Entropie	73
*e) Der JouLE-THOMSON-Effekt	75
f) Das chemische Potential	77
g) Die chemischen Potentiale bei Mischungen	80
*V. Nichtideale Systeme	
a) Reale Gase und die Fugazität	87
b) Aktivität und GiBBS-DuHEMsche Gleichung	89
c) Die thermodynamischen Eigenschaften von Mischungen	92
VI. Der zweite Teil des zweiten Hauptsatzes	
a) Zustandsänderungen und der quasistatische Prozeß	96
b) Reversible und irreversible Vorgänge in adiabatisch abgeschlossenen Systemen	98
*c) Entropie und Wahrscheinlichkeit	103
d) Entropie und Gleichgewicht	105
e) Das Zweiphasengleichgewicht	107
f) Die Gleichgewichtsbedingung bei konstanter Temperatur	110
g) Die Gleichgewichtsbedingung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck	112
VII. Gleichgewichte in druck- und temperaturkonstanten Systemen mit dem Volumen als einziger Arbeitskoordinate	
a) Das Mehrphasengleichgewicht eines reinen Stoffes	117
b) Die Gleichung von CLAUSIUS und CLAPEYRON	119
c) Gleichgewichte in Mehrphasen-Mischsystemen	124
d) Das GiBBSsche Phasengesetz	126
e) Der NERNSTsche Verteilungssatz und das Gesetz von HENRY und DALTON	129
f) Dampfdruckerniedrigung und Dampfdruckerhöhung	130
g) Der osmotische Druck	133
h) Gefrierpunkterniedrigung und Siedepunktserhöhung	138
i) „Anschauliche“ Deutung der osmotischen Phänomene	143
j) Das Massenwirkungsgesetz	146
k) Das GiBBSsche Phasengesetz bei chemisch reagierenden Bestandteilen	152
*l) Das LE-CHATELIER-BRAUNsche Prinzip	154
VIII. Gleichgewichte bei Anwesenheit von Grenzflächen	
a) Die Oberflächenspannung	159
b) Elementare Oberflächengleichgewichte	161
c) Dampfdruck kleiner Tropfen	166
d) Die GiBBSsche Adsorptionsisotherme	167

*e) Die GIBBS-DuHEMsche Beziehung bei Systemen mit Grenzflächen. 169

IX. Gleichgewichte in Feldern

a) Elementare Ableitung der barometrischen Höhenformel . 174
 **b) Ableitung der barometrischen Höhenformel mit Hilfe der Variationsrechnung 177
 c) Das elektrochemische Potential. 179

X. Elektrochemische Gleichgewichte

a) Elektroden erster Art 181
 b) Elektroden zweiter Art 184
 c) Redoxpotentiale. 185
 d) Die Wasserstoffelektrode. 186
 e) Das DoNNAN-Potential. 188
 f) Galvanische Ketten. 190
 g) Standardpotentiale. 195
 h) Die GIBBS-HELMHOLTzsche Gleichung in der Elektrochemie 198
 i) Zur Messung der elektromotorischen Kraft 201

XI. Der dritte Hauptsatz

a) Zur experimentellen Bestimmung der thermodynamischen Funktionen. 203
 *b) Die Poissosrsche Gleichung. 206
 c) Formulierungen des dritten Hauptsatzes. 208
 d) Die ursprüngliche Formulierung des NsRNSTschen Wärmesatzes. 210
 e) Folgerungen aus dem dritten Hauptsatz. 213
 f) Die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes 214
 g) Experimentelle Überprüfung des dritten Hauptsatzes . . 216
 h) Die Anwendung des dritten Hauptsatzes auf Gase und Gasreaktionen. 218

Zweiter Teil: Systematische Behandlung des zweiten Hauptsatzes und der Gleichgewichtsbedingungen

XII. Die Unmöglichkeitsaxiome und die Entropie

a) Der reversible Prozeß 221
 b) Das Perpetuum mobile zweiter Art 224
 c) Der CABNOTsche Kreisprozeß. 226
 d) Kreisprozeß und Entropie. 234
 e) Irreversible Vorgänge und die Entropieerzeugung 236
 f) Vorgänge in adiabatischen Systemen und die Formulierung von CARATHBODORY. 240

XIII. Die allgemeinen Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichtes	
a) Das Gleichgewicht in adiabatisch abgeschlossenen Systemen	244
b) Vorgänge in materiell und mechanisch geschlossenen Systemen	245
c) Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen für ein mechanisch und materiell geschlossenes System	247
*d) Das Prinzip der virtuellen Arbeit	250
e) Die Gleichgewichtsfunktionen für das materiell geschlossene System	254
**f) Partiiell geschlossene und thermisch inhomogene Systeme	257
XIV. Zusammenfassung	261
Register.	267