

## Anhang

### Mathematische Hilfsmittel der Thermodynamik

In der Thermodynamik hat man es mit makroskopischen Größen zu tun, welche von mehreren anderen abhängen können. Der Zusammenhang zwischen den wichtigsten dieser Größen, den Zustandsgrößen, ist mindestens bereichsweise eindeutig. Mathematisch kann man dies dadurch ausdrücken, daß man eine bestimmte Größe  $z$  als Funktion mehrerer Variablen, z.B.  $x$  und  $y$ , betrachtet, so daß

$$z = z(x, y) \quad (\text{A1})$$

oder auch dadurch, daß man implizit ohne Bevorzugung einer der Größen durch

$$\varphi(x, y, z) = 0 \quad (\text{A2})$$

ausdrückt, daß ein funktionaler Zusammenhang zwischen  $x$ ,  $y$  und  $z$  besteht. Solche Beziehungen zwischen Zustandsgrößen werden Zustandsfunktionen genannt.

Außer an besonderen Stellen (z.B. am Schmelzpunkt) und so weit die Beobachtungsgenauigkeit reicht, können Zustandsfunktionen als stetig und differenzierbar betrachtet werden. Der Wert einer Zustandsgröße ändert sich beliebig wenig, wenn man die Änderung einer anderen genügend klein wählt.

Eine differentielle Änderung der Größe  $z$  kann durch eine differentielle Änderung von  $x$  oder  $y$  hervorgerufen werden. Deshalb ist

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (\text{A3})$$

wobei  $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$  die partielle Ableitung von  $z$  nach  $x$  bedeutet, welche man berechnet, indem man bei der Differentiation  $y$  als Konstante betrachtet.  $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$  ist analog definiert.

Wenn der Zusammenhang zwischen den Variablen in impliziter Form gegeben ist, sind die folgenden Beziehungen nützlich:

$$d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_{x,y} dz = 0 \quad (\text{A4})$$

woraus bei konstantem  $y$  folgt

$$\left(\frac{dz}{dx}\right)_y = - \frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_{x,y}} \quad (\text{A5})$$

Wegen (A3) gilt bei konstantem  $y$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{dz}{dx}\right)_y \quad (\text{A6})$$

Ebenso findet man bei konstantem  $x$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = - \frac{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_{x,z}}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_{x,y}} \quad (\text{A7})$$

Wenn  $z$  eine Zustandsfunktion von  $x$  und  $y$  ist, so muß das Linienintegral

$$\int_{x_1 y_1}^{x_2 y_2} dz = z(x_2, y_2) - z(x_1, y_1) \quad (\text{A8})$$

vom Weg, auf welchem das System vom Zustand  $x_1, y_1$  in den Zustand  $x_2, y_2$  gebracht wird, unabhängig sein. Würde es nämlich vom Weg abhängen, so könnte es, wenn man von  $x_1, y_1$  ausgeht, im Punkt  $x_2, y_2$  je nach dem eingeschlagenen Weg verschiedene Werte erhalten, was der geforderten Eindeutigkeit von  $z$  widerspricht.

Das Differential einer Zustandsgröße hat somit eine besondere Eigenschaft und wird als totales Differential bezeichnet. Insbesondere folgt aus (A8) sofort, daß das Linienintegral über einen geschlossenen Weg verschwinden muß.

Begegnet man einem Ausdruck der Form

$$dz = f(x, y) dx + g(x, y) dy \quad (\text{A9})$$

so kann man entscheiden, ob  $dz$  ein totales Differential ist. Vergleicht man (A9) mit (A3), so gilt im Falle eines totalen Differentials

$$f(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{und} \quad g(x, y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (\text{A10})$$

Bei stetigen Funktionen, welche zweimal stetig differenzierbar sind, spielt die Reihenfolge der Ableitung nach x und y keine Rolle (vgl. z.B. Courant, Differential- und Integral-Rechnung, Vol. II). Also gilt

$$\left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right)_y \quad (\text{A11})$$

(A9) ist deshalb ein totales Differential, wenn

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \quad (\text{A12})$$

Umgekehrt kann man (A12) zur Herleitung neuer Beziehungen verwenden, wenn man weiß, daß dz ein totales Differential ist.

Ist dz kein totales Differential, so existiert in gewissen Fällen eine solche Funktion  $h(x,y)$ , daß

$$h(x,y) dz = dw = h(x,y) f(x,y) dx + h(x,y) g(x,y) dy$$

ein totales Differential ist.  $h(x,y)$  wird dann als integrierender Faktor bezeichnet. Zum Beispiel ist

$$dz = 3y dx + 2x dy$$

kein totales Differential. Ein integrierender Faktor ist  $x^2 y$ , wie man sich leicht anhand von (A12) angewandt auf

$$x^2 y dz = 3x^2 y^2 dx + 2x^3 y dy$$

überzeugt.

Weiterführende Literatur

- de Groot, S.R.: Thermodynamik irreversibler Prozesse (Hochschul-  
taschenbücher). Bibl. Inst., Mannheim 1960
- de Groot, S.R., Mazur, P.: Non-Equilibrium Thermodynamics. North-  
Holland, Amsterdam 1960
- Guggenheim, E.A.: Thermodynamics. North-Holland, Amsterdam (versch.  
Auflagen)
- Haase, R.: Thermodynamik der Mischphasen. Berlin 1956
- Kortüm, G.: Einführung in die chemische Thermodynamik. Vandenhoeck  
und Ruprecht, Göttingen (versch. Auflagen)
- Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie. Verlag Chemie, Weinheim  
(versch. Auflagen)

Größe	Einheit	Einheitszeichen (Beziehung zur Basiseinheit)	Beziehungen zu alten Einheiten
Kraft	Newton	N ( $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ )	1 N = $10^5$ dyn = 0,10197 kp
Druck	Pascal	Pa ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ )	1 Pa = $10^{-5}$ bar = $0,987 \cdot 10^{-5}$ atm = 0,0075 Torr
Arbeit (Energie)	Joule	J ( $\text{N} \cdot \text{m} \equiv \text{W} \cdot \text{s}$ )	1 J = 0,2390 cal = $2,778 \cdot 10^{-7}$ kW · h = $10^7$ erg
Leistung	Watt	W ( $\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ≡ J · s <sup>-1</sup> ≡ V · A	1 W = 859,8 cal · h <sup>-1</sup> = $1,25962 \cdot 10^{-3}$ PS
-----			
Größe	Symbol	Zahlenwert	SI-Einheit
Gaskonstante	R	8,3143	J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
-----			
Standard-Atmosphärendruck		atm	$1,013250 \cdot 10^5$ Pa ≅ 1013 hPa ≅ $1,013250 \cdot 10^6$ dyn cm <sup>-2</sup>
Temperatur des Tripelpunkts des Wassers		T <sub>tp</sub>	273,16 K
Standard-Molvolumen eines Gases		V <sub>m</sub> <sup>0</sup>	0,0224136 m <sup>3</sup> (22,41 l)

# Sachverzeichnis

- Abwärme 13,38
- Adiabaten 19,21
- adiabatisch 7
- Äquivalenzprinzip 13
- Affinität 96
- Aktivität 96
  - ,Bestimmung 112
- Ammoniak-Synthese 106
- Arbeit 10,12,14
  - s.a. elektrochem. Vorgänge
- Ausdehnungskoeffizient 6
- Austausch (mit Umgebung) 14
- azeotrop 114
  
- Bildungsarbeit 51
- Bildungsenthalpie 29
- Bildungsentropie 52
- Binnendruck 59
- Boyle-Temperatur 64
  
- Carnot, Sidi 1
- Carnot'scher Kreisprozeß 36
- chemisches Potential 47
- Chinhydronelektrode 136
- Chlor-Wasserstoff-Zelle 131
- Clausius-Clapeyron'sche Gleichung 76
- $C_p, C_v$  16 ff.
- $C_p - C_v$ , am absoluten Nullpunkt 58
- ,ideales Gas 20,60
- ,kondensierte Phasen 70
  
- Dampfdruck 77
  - unter Fremdgasdruck 80
  - kleiner Tröpfchen 81
- Dampfdruck-Osmometer 127
- Daniell-Element 138
- Destillation 113
  - ,Kolonne 114
- Dulong-Petit'sche Regel 70
- Dyestoffe 122
  
- ebullioskopische Konstante 126
- Eigenschaften, partielle molare 87
- elektrochemische Vorgänge 130
- Elektroden, Standardpotentiale 134,140
  - ,Typen von 137 ff.
- elektromotorische Kraft (EMK) 131
- endotherm 26
  
- Energieumwandlung 131
- Enthalpie 17
  - ,Freie 45
  - ,Standard- 29
- Entmagnetisierung, adiabatische 75
- s. tiefe Temperaturen
- Entropie 32 ff.
  - ,absolute 55
  - ,Mischungs- 41,93
- Entropiedifferenzen 39
- Eutektikum 120
- Expansion, adiabatische 24
  - ,irreversible 23
  - ,isotherme 21
  
- Formelumsatz 26
- Freie Energie 43
  - Enthalpie 45
- Freies Gleichgewicht 44
- Freiheitsgrad 9,51
- Fugazität 67,110
  
- Gas, ideales 19
- Gase, Isothermen 62
  - ,reale 61
  - ,Virialkoeffizienten 63
  - ,Zustandsgleichungen 73
  - ,reduzierte 67
- Gasgleichgewichte 100
- Gaskonstante R 5
- Gefrierpunktserniedrigung 127
- Gibbs-Duhem-Gleichung 89
- Gibbs-Helmholtz-Beziehung 47
- Gibbs-Phasenregel 50
- Gleichgewicht 3,4,34
  - ,isobares 44
  - ,isotherm-isochores 43
- Gleichgewichte in Gasreaktionen 100
  - ,heterogene Systeme 49
  - in verdünnten Lösungen 104
- Gleichgewichtsbedingung 33,42 ff.
  - ,chemisches Potential 48,50
  - ,Gleichgewichtskonstante 98
  - ,Ulrich'sche Näherungen 105
  
- Haber 101
- Halbzellen, Typen von 135
- Hauptsatz I 14 ff.
- Hauptsatz II 31 ff.
- Hauptsatz III 53 ff.
- ,Prüfung 57

- Hebelgesetz 116  
Hemmung 34  
Henrysches Gesetz 112  
Hess, Satz von 29
- Innere Energie 14  
Integral, Kreis- 15  
Inversions-Temperatur 74  
isentropisch 40  
Isotope, Mischungsentropie 42
- Joule-Thomson-Effekt 72
- Keimbildung 81  
Kelvin-Skala 38  
Kirchhoff, Satz von 27  
kolligative Phänomene 125  
Komponente 8  
  s.a. Systeme  
Kompressibilität 6  
Kompression, adiabatische 22  
-, isotherme 20  
Kondensat 113  
Konzentrationsmaße 86  
Kraftwerk 13  
Kreisprozeß 4,36  
kryoskopische Konstante 128
- Liquiduskurve 119  
Lösungen, binäre reale 95  
-, ideale 94,114  
Löten 120
- Maschine, zyklische 4,15  
mathematische Hilfsmittel 141  
Maxwellsche Relation 46  
- -, Anwendungen 59  
- -, Aussagen am absoluten Nullpunkt 58  
Mayer, Robert 4  
Mischeffekte 89  
Mischungsentropie 41,93  
Mischungslücke 116  
Molvolumen 4  
Molwärme 11,18  
-, Festkörper 70  
-, Summenregel 28  
- s.  $C_p, C_v, C_p - C_v$
- Nernst'sche Gleichung 134  
Neumann, Kopp 71  
Normalpotentiale 133  
Nullpunkt der Entropie 55  
-, Unerreichbarkeit des absoluten  
  53
- Oberflächenenergie 81  
Osmometer 127  
osmotischer Druck 129
- Partialvolumen 91  
Peritektikum 122  
Phase 8  
-, kondensierte 69  
Phasendiagramm 123  
Phasenregel 50  
Phasenübergänge 84  
Phasenumwandlung 41  
Platinelektrode 131  
Potential, chemisches 47,61  
-, -, feste Körper 72  
-, -, ideales Gas 61  
-, -, reales Gas 66  
-, thermodynamisches 42  
Poyntingsche Gleichung 81  
Prinzip von Braun und Le Chatelier  
  98  
Prozesse an Elektroden 130 ff.  
-, irreversibel 23,33  
-, Klassifikation 7  
-, reversibel 33  
P-V-Diagramm, reale Gase 62
- Raoult'sches Gesetz 110  
Reaktion, chemische 25  
- s. Gleichgewichte  
Reaktionswärme 30  
Regel v. Dulong-Petit 70  
- v. Neumann u. Kopp 71  
-, Summen von Molwärmern 28  
- v. Trouton 78
- Schmelzdiagramm 119  
Schmelztemperatur 119  
Siedediagramme 113  
- mit Mischungslücke 117  
Siedepunktserhöhung 125  
Siedeverzug 82  
Soliduskurve 119  
Standard 105  
Standard-Bildungsarbeit 51  
Standard-Bildungsentropie 52  
Standard-Elektroden-Potentiale  
  134,140  
Standard-Enthalpie 29  
Systeme 8,10  
- mit chemischen Reaktionen 97  
-, einphasig, eine Komponente 59  
-, -, mehrere Komponenten 86  
-, zweiphasig, eine Komponente 76
- Temperatur, Begriff 3  
Temperaturskala 4

- Thermoanalyse 123  
thermodynamische Funktionen  
  42 ff.  
- Potentiale 45  
- Tafelwerke 105  
tiefe Temperaturen 72  
Trennfaktor 114
- Ulich'sche Näherung 105  
Umwandlungswärme 82
- van der Waals-Gleichung 73  
- und Joule-Thomson-Effekt 74  
van't Hoff'sche Gleichung 98  
Variable, intensive 50  
Virialkoeffizienten 63  
Volumenänderung, adiabatisch  
  19,40  
-,isobar, isochor 40  
-,isotherm reversibel 18,39
- Wärme 10,14  
-,latente 11
- ,Umwandlungs- 11  
Wärmefluß 34  
Wärmekapazität 10  
- am absoluten Nullpunkt 58  
Wärmekraftmaschine 38  
Wärmepumpe 39  
Wärmetönung 25 ff.  
-,Abhängigkeit von Temperatur,  
  Druck und Volumen 27  
Wassergas-Reaktion 101  
Wasserstoffelektrode 131  
Wirkungsgrad 38
- Zelle, galvanische 138  
Zustandsdiagramm, reduziertes 67  
Zustandsgleichung 5  
-,Dieterici 66  
-,ideales Gas 5  
-,kondensierte Phasen 69  
-,reale Gase 63  
-,van der Waals 64  
Zustandsgrößen 3  
-,intensiv, extensiv 4  
-,kalorische 60  
-,reduzierte 66



---

**H. Labhart**

# **Einführung in die Physikalische Chemie**

Teil 5

## **Molekülspektroskopie**

2., neu bearbeitete Auflage von E. Haselbach

Hochschultext

1984. 58 Abbildungen. XI, 156 Seiten.

Broschiert DM 24,80. ISBN 3-540-12983-9

**Inhaltsübersicht:** Einleitung. – Magnetische Kernresonanz. – Elektronenspinresonanz. – Übergänge zwischen Rotationszuständen. – Übergänge zwischen Vibrationszuständen. – Übergänge zwischen Elektronenzuständen. – Photoelektronen-Spektroskopie. – Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie. – Mössbauer-Spektroskopie. – Elektronenstoß-Spektroskopie. – Anhang I: Zur quantenmechanischen Behandlung der Wechselwirkung von Strahlung mit Molekülen. – Anhang II: Berechnung von Übergangsmomenten für zweiatomige Moleküle. – Sachverzeichnis.



Springer-Verlag  
Berlin  
Heidelberg  
New York  
Tokyo

Teil 4

## **Molekülbau**

Hochschultext

1975. 45 Abbildungen. X, 171 Seiten

Broschiert DM 18,50. ISBN 3-540-07284-5

**Inhaltsübersicht:** Die Postulate der Quantenmechanik. – Einige Einteilchenprobleme. – Allgemeine Sätze und Näherungsverfahren bei Mehrteilchenproblemen. – Atome. – Zweiatomige Moleküle. – Mehratomige Moleküle. – Empirische Moleküleigenschaften. – Anhang.

---

---

# H. Labhart

# Einführung in die Physikalische Chemie

Teil 3

## Molekülstatistik

Hochschultext

1975. 19 Abbildungen. XI, 126 Seiten

Broschiert DM 16,-. ISBN 3-540-07283-7

**Inhaltsübersicht:** Grundlagen der Molekülstatistik. – Gase. – Flüssigkeiten. – Festkörper. – Anhang A 1. Anhang A 2.

Dieser Band ist Teil 3 einer Vorlesung für Physikalische Chemie, die an der Universität Zürich gehalten wird. Dieser Teil vermittelt die Beziehungen zwischen makroskopischer und mikroskopischer Theorie. Die Stoffauswahl ist so getroffen worden, daß die Grundlagen möglichst vieler, heute wichtiger physikalisch-chemischer Methoden behandelt werden. Tabellen wurden aufgenommen, soweit sie zur Verdeutlichung der Ausführungen dienlich sind.

Teil 2

## Kinetik

Hochschultext

1975. 23 Abbildungen, 6 Tabellen. X, 105 Seiten

Broschiert DM 16,-. ISBN 3-540-07348-5

**Inhaltsübersicht:** Einleitung. – Charakterisierung von chemischen Reaktionen. – Experimentelle Bestimmung des zeitlichen Verlaufs von Reaktionen. – Analyse der Kinetik homogener, isothermer Reaktionen. – Gekoppelte homogene Reaktionen. – Empirische Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten homogener Reaktionen. – Transporterscheinungen. – Zur Theorie der kinetischen Konstanten. – Anhang. – Sachverzeichnis.



Springer-Verlag  
Berlin  
Heidelberg  
New York  
Tokyo

---