

H. Labhart

Einführung in die Physikalische Chemie

Teil I

Chemische Thermodynamik

Zweite, neubearbeitete Auflage von

H. Moesta

Mit 38 Abbildungen

Springer-Verlag

Berlin Heidelberg New York Tokyo 1984

Professor Dr. Heinrich Labhart †

Professor Dr. Hasso Moesta
Physikalische Chemie
Universität Saarbrücken
6600 Saarbrücken

ISBN-13: 978-3-540-13732-0 e-ISBN-13: 978-3-642-69988-7
DOI: 10.1007/978-3-642-69988-7

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Labhart, Heinrich: Einführung in die physikalische Chemie / H. Labhart. – Berlin ; Heidelberg ; New York ; Tokyo : Springer (Hochschultext)

Teil 1. Chemische Thermodynamik. – 2., neubearb. Aufl. / von H. Moesta. – 1984.

ISBN-13: 978-3-540-13732-0

NE: Moesta, Hasso [Bearb.]

Teilw. mit d. Erscheinungsorten Berlin, Heidelberg, New York 30 ; 29

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Die Vergütungsansprüche des § 54 Abs. 2 UrhG werden durch die Verwertungsgesellschaft Wort, München, wahrgenommen.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1975, 1984

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen in Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

2152/3140-5 4 3 2 1 0

Vorwort zur zweiten Auflage

Der Bearbeiter der Neuauflage ist der Ansicht, daß ein beliebtes und vielgelesenes kleines Lehrbuch nur mit behutsamer Hand bearbeitet werden sollte. So sind die Auswahl des Stoffes und die didaktische Darbietung über weite Strecken unverändert geblieben, während eine Reihe von Wünschen der Rezensenten der ersten Auflage berücksichtigt wurden. Die Umrechnung der Daten von den alten in die neuen gesetzlichen Einheiten war selbstverständlich.

Die Darstellung der Hauptsätze jedoch wurde auch im didaktischen Konzept verändert. Die dem älteren Chemiker liebgelesene Darstellung mit Hilfe von Begriffen aus der Welt der Dampfmaschinen und Perpetua wird nach den Unterrichtserfahrungen des Bearbeiters vom heutigen Studenten nicht mehr richtig verstanden. Dieser scheint dagegen leichter mit etwas abstrakteren Formulierungen umgehen zu können. Die Hauptsätze wurden daher für die Neuauflage in engster Anlehnung an GUGGENHEIMS Lehrbuch der Thermodynamik entwickelt. Die damit mögliche klarere begriffliche Unterscheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Vorgängen erleichtert den Einstieg in weiterführende Themen wie die Thermodynamik irreversibler Prozesse oder die statistische Theorie der Materie.

Saarbrücken, August 1984

H. Moesta

Vorwort zur ersten Auflage

Die vorliegende "Einführung in die physikalische Chemie" ist aus Vorlesungen entstanden, welche an der Universität Zürich gehalten wurden. Der Kursus erstreckt sich jeweils über das dritte bis sechste Studiensemester. Einige Kenntnisse in allgemeiner Chemie, Physik und Mathematik aus Vorlesungen in den ersten zwei Semestern werden vorausgesetzt. Aus Gründen der Studienorganisation mußte der Stoff so eingeteilt werden, daß entweder mit Teil I oder mit Teil IV begonnen werden kann. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Teile I, Chemische Thermodynamik, II, Kinetik, und III, Molekülstatistik, vornehmlich die makroskopische Behandlung von Systemen umfassen, während die Teile IV, Molekülbau, und V, Molekülspektroskopie, der mikroskopischen Beschreibung gewidmet sind. Eine Vermischung dieser Betrachtungsweisen im Teil III war sachlich unvermeidbar.

Es wurde versucht, die Stoffauswahl so zu treffen, daß die Grundlagen möglichst vieler heute wichtiger physikalisch-chemischer Methoden behandelt werden, wodurch auch das Verständnis wenigstens eines Teils der modernen Originalliteratur ermöglicht wird.

Fast durchwegs wurde die deduktive Methode angewandt, indem - ausgehend von den physikalischen Prinzipien - deren Anwendung auf chemische Fragen dargestellt wurde. Auf diese Weise wurden die Notwendigkeit und die Natur von Approximationen und Modellvorstellungen deutlich. Ich hoffe, daß es gelungen ist, die Bedingtheit solcher Modellvorstellungen herauszustellen, ohne die entscheidende Förderung, welche die Chemie durch sie erfahren hat, zu verwischen.

Der vorliegende Teil bildet kein Nachschlagewerk. Das Hauptgewicht wurde auf die Darstellung der Gedankengänge verlegt. Tabellen wurden nur in dem Umfang aufgenommen, als sie zur Verdeutlichung der Ausführungen dienlich sind. Ergänzende Betrachtungen oder Ableitungen, welche den Rahmen dieser von allen Studierenden der Chemie belegten Vorlesung sprengen, wurden in Anhänge verlegt.

Meine Kollegen H. Fischer und G. Wagnière haben mich in den letzten Jahren wiederholt auf allzu eingehende Abschnitte, Unterlassungen, Möglichkeiten einfacherer Ableitungen oder Unstimmigkeiten in den als Skripten an die Studierenden ausgegebenen Vorläufern des vorliegenden Textes aufmerksam gemacht. Wesentliche Anregungen habe ich auch von

seiten meiner Assistenten und Studenten erhalten, die auf Schwierigkeiten in der Darstellung hinwiesen. Für alle diese aufbauende Kritik, die ich weitgehend berücksichtigen konnte, danke ich verbindlich. Ein besonderer Dank gebührt Frä. H. Böckli, welche das oft unansehnliche Manuskript in vorbildlicher Weise ins reine schrieb, und Herrn E. Spalinger für die zeichnerische Ausführung vieler Figuren.

Zürich, Februar 1975

H. Labhart

Bemerkungen zu Teil I

In vielen Lehrbüchern der physikalischen Chemie werden die thermodynamischen Gedankengänge anhand von molekularen Vorstellungen ergänzt und veranschaulicht. Obschon dieses Verfahren hie und da die Verständlichkeit unterstützt, wurde hier darauf verzichtet, um den Charakter der Thermodynamik als makroskopische Theorie zu wahren und ihre Aussagekraft als solche zu demonstrieren. Die Beziehung zwischen makroskopischen Eigenschaften und molekularen Größen bildet den Inhalt von Teil III dieser Reihe.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1. Begriffe der Thermodynamik	3
1.1. Zustandsgrößen	3
1.2. Gleichgewichtszustände	4
1.3. Zustandsgleichungen	5
1.4. Thermodynamische Prozesse	7
1.5. Thermodynamische Systeme	8
2. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	10
2.1. Wärme und Arbeit	10
2.1.1. Wärme	10
2.1.2. Arbeit	11
2.1.3. Äquivalenz von Wärme und Arbeit	13
2.2. Der erste Hauptsatz	14
2.3. Folgerungen aus dem 1. Hauptsatz und Anwendungen	16
2.3.1. Wärmekapazität bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck	16
2.3.2. Reversible isotherme Volumenänderung	18
2.3.3. Adiabatische Volumenänderung	19
2.3.4. Der Spezialfall des idealen Gases	19
2.3.5. Wärmetönungen	25
2.3.6. Abhängigkeit der Wärmetönungen von Temperatur, Druck und Volumen	27
2.3.7. Der Satz von Hess, Bildungsenthalpien	29
3. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	31
3.1. Qualitative Fassung	31
3.2. Quantitative Fassung	32
3.3. Definition der Gleichgewichtsbedingung	33
3.4. Die Richtung des Wärmeflusses	34
3.5. Carnot'scher Kreisprozeß und Wirkungsgrad	36
3.6. Berechnung von Entropiedifferenzen	39
3.6.1. Isotherme reversible Volumenänderung	39
3.6.2. Adiabatische Volumenänderung	40
3.6.3. Isobare und isochore reversible Temperatur- änderungen	40
3.6.4. Irreversible adiathermische Volumenänderung	40
3.6.5. Entropieänderung bei einer Phasenumwandlung 1. Art	41
3.6.6. Die isotherme Mischungsentropie idealer Gase	41
3.7. Gleichgewichtsbedingungen	42
3.7.1. Allgemeines	42
3.7.2. Gleichgewicht in einem isotherm-isochoren System	43
3.7.3. Gleichgewicht in einem isotherm-isobaren System .	44
3.8. Thermodynamische Potentiale	45
3.9. Die Gibbs-Helmholtz-Beziehung	47
3.10. Das chemische Potential	47
3.11. Gleichgewicht in heterogenen Systemen	49
3.12. Die Gibbssche Phasenregel	50
3.13. Reaktionsarbeit	51

4.	Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik	53
4.1.	Qualitative Formulierung des 3. Hauptsatzes	53
4.2.	Praktische Berechnung von absoluten Entropien	55
4.3.	Prüfung des 3. Hauptsatzes	56
4.4.	Folgerungen aus dem 3. Hauptsatz	58
4.4.1.	Wärmekapazität beim absoluten Nullpunkt	58
4.4.2.	Thermische Ausdehnung am absoluten Nullpunkt ...	58
5.	Anwendungen der Thermodynamik	59
5.1.	Einphasige Einkomponentensysteme	59
5.1.1.	Der Binnendruck	59
5.1.2.	Kalorische Zustandsgrößen	60
5.1.3.	Reale Gase	61
5.1.4.	Kondensierte Stoffe	69
5.1.5.	Erzeugung tiefer Temperaturen	72
5.2.	Zweiphasige Einkomponentensysteme	76
5.2.1.	Die Gleichung von Clausius und Clapeyron	76
5.2.2.	Dampfdrucke	77
5.2.3.	Abhängigkeit des Dampfdruckes von einem zusätz- lichen Druck auf die kondensierte Phase	80
5.2.4.	Übergang zwischen kondensierten Phasen	82
5.2.5.	Arten von Phasenübergängen	84
5.3.	Einphasige Mehrkomponentensysteme	86
5.3.1.	Konzentrationsmaße	86
5.3.2.	Mittlere spezifische und molare Eigenschaften ..	87
5.3.3.	Partielle molare Eigenschaften	87
5.3.4.	Mischeffekte	89
5.3.5.	Binäre Phasen ohne chemische Reaktion	90
5.3.6.	Ideale binäre Lösungen	92
5.3.7.	Nicht ideale binäre Lösungen	95
5.3.8.	Systeme, in denen eine chemische Reaktion ablaufen kann	97
5.3.9.	Gleichgewichte in idealen Gasgemischen	100
5.3.10.	Gleichgewichte in verdünnten Lösungen	104
5.3.11.	Zum Gebrauch thermodynamischer Tafelwerke	105
5.4.	Mehrphasige Zweikomponentensysteme	110
5.4.1.	Dampfdruck über Lösungen	110
5.4.2.	Siedediagramme	113
5.4.3.	Schmelzdiagramme binärer Systeme	119
5.4.4.	Zur Bestimmung von Phasendiagrammen	123
5.4.5.	Kolligative Phänomene	125
5.5.	Elektrochemische Vorgänge	130
5.5.1.	Die Chlor-Wasserstoff-Zelle	131
5.5.2.	Übersicht über verschiedene Typen von Halbzellen	135
Anhang	Mathematische Hilfsmittel der Thermodynamik	141
	Sachverzeichnis	146