
Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik

Marcus Elstner

Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Karlsruhe
Deutschland

Die Darstellung von manchen Formeln und Strukturelementen war in einigen elektronischen Ausgaben nicht korrekt, dies ist nun korrigiert. Wir bitten damit verbundene Unannehmlichkeiten zu entschuldigen und danken den Lesern für Hinweise.

ISBN 978-3-662-55363-3 ISBN 978-3-662-55364-0 (eBook)
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-55364-0>

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer-Verlag GmbH Deutschland 2017

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

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

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Planung: Rainer Münz

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Spektrum ist Teil von Springer Nature

Die eingetragene Gesellschaft ist Springer-Verlag GmbH Deutschland

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin, Germany

Vorwort

„If the Lord Almighty had consulted me before embarking upon the creation, I should have recommended something simpler“

(Alphonso X, Spanischer Monarch (1221–1284))

In diesem Buch werden die grundlegenden Konzepte der Thermodynamik und Kinetik eingeführt, wie sie in vielen Grundlagenvorlesungen zur physikalischen Chemie in den ersten Semestern des Chemie-Bachelorstudiums gelehrt werden. Obwohl Kinetik und Thermodynamik ein ähnliches mathematisches Anspruchsniveau haben, die Kinetik verwendet Differenzialgleichungen, die Thermodynamik vollständige Differenziale, scheint die Thermodynamik sowohl bei Studierenden als auch bei Lehrenden notorisch unbeliebter zu sein, so der generelle Eindruck in Prüfungen und bei Gesprächen unter Kollegen.

Was ist der Unterschied?

- Die Kinetik handelt von direkt erfahrbaren Dingen, ihr zentraler Gegenstand sind Stoffkonzentrationen und deren zeitliche Entwicklung, die unmittelbar zugänglich sind. Etwas verändert seine Farbe, wird weniger, ändert den Aggregatzustand etc. Die zentralen Größen der Thermodynamik dagegen, Temperatur, Energie und Entropie, sind sogenannte verborgene Größen, theoretische Konzepte, die erst durch Mathematik und indirekte Messverfahren erschließbar sind.
- Während es bei der Kinetik direkt zur Sache – den chemischen Reaktionen – geht, benötigt die Thermodynamik mindestens 50–100 Seiten Text, bis chemische Phänomene wie Mischen von Stoffen oder Reaktionsgleichgewichte zum Thema werden.

Aber das ist nicht die ganze Wahrheit. Die Thermodynamik wurde im 19. Jahrhundert in ihren Grundlagen entwickelt, von Max Planck in seinem berühmten Lehrbuch *Vorlesungen über Thermodynamik* am Anfang des 20. Jahrhunderts in prägender Weise zusammengefasst und seither meist mit dem gleichen argumentativen Aufbau vermittelt.

Sie ist jedoch von Anfang an mit konzeptionellen Probleme geplagt, wie etwa in dem bekannten Zitat von Arnold Sommerfeld prägnant auf den Punkt gebracht

Thermodynamik ist ein komisches Fach. Das erste Mal, wenn man sich damit befasst, versteht man nichts davon. Beim zweiten Durcharbeiten denkt man, man hätte nun alles verstanden, mit Ausnahme von ein oder zwei kleinen Details. Das dritte Mal, wenn man den Stoff durcharbeitet, bemerkt man, dass man fast gar nichts davon versteht, aber man hat sich inzwischen so daran gewöhnt, dass es einen nicht mehr stört?

Woran liegt das? Zum einen irritiert die in den Darlegungen verwendete Mathematik,

As anyone who has taken a course in thermodynamics is well aware, the mathematics used in proving Clausius theorem [i.e. the Second Law] is of a very special kind, having only the most tenuous relation to that known to mathematicians. (Brush)

wohl vor allem auch Mathematiker,¹

Every mathematician knows it is impossible to understand an elementary course in thermodynamics.

was man noch weitertreiben kann mit einem Zitat von Truesdell²

Clausius verbal statement of the second law makes no sense [. . .]. All that remains is a Mosaic prohibition; a century of philosophers and journalists have acclaimed this commandment; a century of mathematicians have shuddered and averted their eyes from the unclean.

Bemängelt wird eine konzeptionelle Unklarheit und mathematische Schlampigkeit in der traditionellen Formulierung der Thermodynamik, die das Verstehen massiv erschwert. Von Physikern ist mehrfach angemerkt worden, dass die klassische Darstellung der Thermodynamik eine eigenartige Verquickung von Empirie, Definition und mathematischer Form aufweist, der genuin physikalische Gehalt der Theorie scheint durch die Darstellung verschleiert, so schreibt Max Born:³

... Fragt man weiter, welche Formen und Sätze der Mathematik es eigentlich sind, die bei den thermodynamischen Schlußweisen gebraucht werden, so wird man diese schwer als solche kennzeichnen können; sie sind eben der physikalischen Lehre, deren Darstellung sie dienen sollen, so spezifisch eigentümlich, dass nach Abzug des physikalischen Inhalts nichts übrig zu bleiben scheint. Und doch kann das nicht der Fall sein; denn die Thermodynamik gipfelt in einer typisch mathematischen Behauptung, nämlich der Existenz einer gewissen Funktion der Zustandsparameter, der Entropie, und gibt Vorschriften zur Berechnung derselben. Man wird zugeben müssen, dass die Thermodynamik in ihrer traditionellen Form das logische Ideal der Scheidung des physikalischen Inhalts von der mathematischen Darstellung noch nicht verwirklicht hat.

¹Arnold VI (1989) Contact geometry: The geometrical method of Gibbs's thermodynamics. Proceedings of the Gibbs Symposium, Yale University.

²von Brush DZ und Truesdell, zitiert nach Uffink (2001) Bluff your way into the second law of thermodynamics. STUD HIST PHILOS SCI Part B: Stud Hist Philos Mod Phys, 32: 305.

³Born M (1921) Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik, Physik. Z XXII: 249.

Ganz ähnlich A. Lande:⁴

Diese in der traditionellen Thermodynamik übliche Schlussweise ist gekennzeichnet durch die Verwendung von mehr oder weniger komplizierten und idealisierten Gedankenexperimenten. [...] so leidet doch die formale Geschlossenheit des Beweisgangs und die Übersicht über seine notwendigen und hinreichenden Voraussetzungen, und die Trennlinie zwischen mathematisch-logischen und physikalischen Beweisstücken wird verwischt. [...] Die hier nötige Arbeit, alle unwesentlichen Elemente auszuschalten und der Thermodynamik eine der Mechanik ebenbürtige Begründung *more geometrico* zu geben ist von C. CARATHEODORY geleistet worden, und zwar in sehr allgemein umfassender und abstrakter Weise.

Lande markiert das Problem, und eine Hauptmotivation dieses Buch zu schreiben war die Vermutung, dass die oben geschilderten Probleme nicht nur abstrakte Begründungsprobleme einer physikalischen Theorie sind, sondern massive Lernprobleme schaffen, die für die universitäre Lehre relevant sind. In der Thermodynamik tauchen an verschiedenen Stellen Schlüsselkonzepte auf, die, wie die Zitate oben teilweise genüsslich ausbreiten, offensichtlich nicht mit genügender Klarheit und Verständlichkeit dargelegt werden. Dies ist auch in Schriften zur Physikdidaktik verschiedentlich angemerkt worden, ohne sich jedoch sichtbar in den Lehrbüchern niederzuschlagen.

Die von C. Caratheodory 1909 publizierte Arbeit *Über die Grundlagen der Thermodynamik* ist der erste Versuch einer Klärung der Grundbegriffe und des zu verwendenden mathematischen Apparats. Es wurde versucht, die Voraussetzungen als Axiome, den physikalischen Gehalt und die Mathematik in klarer Weise darzulegen. In der Folge wurde dies aufgegriffen und in mehreren Stufen weiterentwickelt, u. a. von Buchdahl (1958), Giles (1964) und jüngst von Lieb und Yngvason (1999) in der Arbeit *The Physics and the Mathematics of the Second Law of Thermodynamics*. Die Autoren behaupten *Our formulation offers a certain clarity and rigor that goes beyond most textbook discussions of the second law*, was erstaunlich erscheint nach fast 200 Jahren seit der Einführung der Entropie durch Carnot.

Aber Lande markiert auch ein zweites Problem, denn mit der behaupteten Klarheit über die Grundlagen geht in diesen Arbeiten eine Abstraktion und mathematisches Niveau einher, das für die Lehre völlig ungeeignet ist. Die oben zitierten Arbeiten von Born und Lande waren erste Versuche, die Einsichten verständlicher darzulegen, ohne durchschlagenden Erfolg. Ab der Mitte des 20. Jahrhunderts wurde das aufgegriffen, so wurden dann in der Zeitschrift *American Journal of Physics* vereinfachte Darstellungen publiziert, *Simplification of Caratheodory's Treatment of Thermodynamics* (L. Turner), *A Simplified Version of Caratheodory Thermodynamics* (T. Marshal) oder *A Simplified Simplification of Caratheodory's Treatment of Thermodynamics* (F. Sears), die die konzeptionelle Klarheit dieses Zugangs darstellen wollen, ohne das mathematische Anspruchsniveau zu hoch zu treiben. Dieses

⁴Lande A (1926) Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Caratheodory. In: Bennewitz K, Byk A, Henning F, Herzfeld KF, Jäger G, Jaeger W, Landé A, Smekal A, Handbuch der Physik, Theorien der Wärme, Springer.

Buch möchte diese Ansätze weiterentwickeln, die Grundidee aufgreifen und für die Lehre in der physikalischen Chemie fruchtbar machen. Dabei wird aber mit einem Prinzip der Tradition gebrochen: die Darstellung greift den schönen, intuitiven Zugang zur Entropie von Caratheodory auf, entwickelt diesen aber am Beispiel des idealen Gases, denn sonst bleibt das Konzept zu abstrakt. Wenn man das Modell des idealen Gases verwendet steht die Entropie sofort da und man sieht was sie bedeutet: sie ist ein Maß für die Unumkehrbarkeit von Vorgängen – nicht mehr und nicht weniger.

Für die Chemie wurde der Zugang von Caratheodory schon von A. Münster in dem Buch *Chemische Thermodynamik* (Verlag Chemie 1969) aufgegriffen, allerdings auf einem formal wesentlich anspruchsvolleren Niveau. Die hier vorliegenden Ausführungen verdanken diesem Werk wichtige Impulse, vor allem auch den Übergang in die chemische Thermodynamik betreffend bei der Einführung der chemischen Potentiale, die konzeptionell einleuchtend über Ausgleichsprozesse formuliert werden.

Die ersten sechs Kapitel beschäftigen sich mit den Grundlagen der Thermodynamik. Das betrachtete System ist einphasig, hat eine Arbeitskoordinate, d. h. das Volumen kann expandiert oder komprimiert werden und es kann Wärme und Arbeit mit der Umgebung austauschen. Hier werden, den Gedanken Caratheodorys folgend, Temperatur, innere Energie und Entropie eingeführt. Zentrales Konzept für die Chemie ist jedoch das der inneren Freiheitsgrade, gegeben durch Stoffmengen die ineinander umgewandelt werden können. Daher ist der Angelpunkt dieser Darstellung [Kap. 7](#), in dem Ausgleichsprozesse dargestellt werden, und in [Kap. 8](#) werden die entwickelten Extremalprinzipien explizit auf diese Prozesse bezogen. Der Übergang zur chemischen Thermodynamik ist dann mit Einführung der chemischen Potentiale gegeben, ein nicht-trivialer Schritt, da bisher die thermodynamischen Funktionen von Arbeitsvariablen abhingen, die Stoffmengen n_i sich aber nicht umstandslos als solche auffassen lassen. Der Schritt in die Gibbs'sche Formulierung ist also ein weiteres Schlüsselkonzept, den man explizit machen kann.

Neben der Einführung des mathematischen Formalismus ist natürlich das Verständnis der Begriffe und Konzepte wichtig. Es ist eine Ironie der Geschichte, dass das Konzept der Entropie immer noch als nebulös gilt, so wie der Mathematiker von Neumann einmal bemerkte⁵

... no one knows what entropy really is, so in a debate you will always have the advantage.

Irgendwann hat sich als Interpretation das Konzept der *Unordnung* eingeschlichen und bleibt hartnäckig, obwohl seit langem als dys-funktionales Konzept in der Physikdidaktik gebrandmarkt (z. B. von F. Lambert, H. Leff oder A. Ben-Naim). Es ist eigenartig, Unordnung ist ein so deutlich subjektives Konzept das sich der Quantifizierbarkeit kategorisch verschließt, es lässt nicht einmal eine qualitativ konsistente Beschreibung des Naturgeschehen zu, während es mit dem

⁵Zitiert nach Uffink (2001) Bluff your way into the second law of thermodynamics. *Stud Hist Philos Sci Part B: Stud Hist Philos Mod Phys*, 32: 305.

Entropiebegriff gelungen ist, irreversible Vorgänge in der Natur quantitativ zu fassen. Ordnungsphänomene wie spontane Phasentrennung (z. B. Öl in Wasser), selbstassemblierende Phänomene in der Biologie oder Nanotechnologie sind entropiegetrieben, der Unordnungsbegriff ist daher absolut ungeeignet. Dies markiert einen weiteren Schwerpunkt dieses Buches, der Versuch den entwickelten Begriffen von Anfang an eine klare Bedeutung zu geben. Daher sind an einigen Stellen die Schwerpunkte etwas anders gesetzt. So werden bei der Einführung der Temperatur, der Energie und der Entropie die grundlegenden Konzepte etwas breiter diskutiert und, wo möglicherweise hilfreich, auf den historischen Kontext verwiesen. Als Resultat sind die Teile zu den Grundlagen der Theorie etwas länger als gewöhnlich geworden, da es das erklärte Ziel war, alle Voraussetzungen, Definitionen und konzeptionelle Überlegungen explizit auszubuchstabieren. Ich hoffe, dass sich das auszahlt und nicht als Ballast empfunden wird.

Das mathematische Anspruchsniveau orientiert sich an den traditionell an der TH Karlsruhe (jetzt KIT) gehaltenen Vorlesungen, die Mathematik aber ist in diesem Rahmen so einfach wie möglich gehalten. Es wird versucht, nichts ohne Beweis einzuführen, die Beweise sind aber zum Teil am Ende des Abschnitts zu finden, so dass sie beispielsweise beim ersten Lesen übersprungen werden können. Konzepte werden an der Stelle eingeführt, an der sie sich am leichtesten durch den Formalismus darstellen lassen. Am Beispiel der Zustandsgleichungen für die innere Energie U und Enthalpie H und ihr Bezug auf Materialkonstanten: Dies geschieht erst nach [Kap. 8](#), da dort mit Hilfe der Maxwellrelationen der Formalismus so weit entwickelt wurde, dass dies mit dem geringsten mathematischen Aufwand durchführbar ist. Ein Großteil der Organisation des Buches ist solchen Überlegungen geschuldet.

Das Buch resultiert aus den Vorlesungen, die ich seit 2010 am KIT in Karlsruhe an der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften abhalte. Zuerst als Vorlesungsskript abgefasst folgte es in der inhaltlichen Auswahl im Wesentlichen den Vorlesungen, wie sie von Prof. M. Kappes, Prof. W. Freyland und PD Dr. P. Weis in Karlsruhe gehalten wurden. Die Kollegen Kappes und Weis haben mir zum Einstieg ihre Vorlesungsunterlagen zur Verfügung gestellt, die sehr hilfreich und inspirierend waren, und wofür ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte. Danken möchte ich auch den Kolleginnen und Kollegen Prof. K. Hauser, Prof. U. Nienhaus, Prof. M. Olzmann und Prof. R. Schuster für die vielfältigen interessanten Diskussionen zu physikalisch-chemischen Fragestellungen die Lehre betreffend. Frau Vega Perez Wohlfeil danke ich für die Anfertigung der Abbildungen und Hilfe bei der Fertigstellung des Buchmanuskripts.

Inhaltsverzeichnis

Teil I Grundlagen der Thermodynamik

1 Grundlagen	3
1.1 Druck und mechanisches Gleichgewicht	4
1.2 Thermodynamische Systeme	5
1.3 Arbeit	8
1.3.1 Arbeit in der Mechanik	8
1.3.2 Gase komprimieren und expandieren	9
1.4 Quasistatische Prozesse	13
1.5 Reversible Arbeitsspeicher	15
1.6 Reversible und irreversible Prozesse	16
1.6.1 Arbeit und Wärme	18
1.6.2 Spezielle Schreibweise der infinitesimalen Arbeit	18
1.7 Zusammenfassung	19
2 Temperatur und Zustandsgleichungen	21
2.1 Wie „warm“?	21
2.2 Die Temperatur	23
2.2.1 Ein empirisches Vorgehen	23
2.3 0. Hauptsatz der Thermodynamik: Thermisches Gleichgewicht	26
2.3.1 Die Existenz von Zustandsgleichungen $T(V,p)$	28
2.3.2 Zustandsgleichungen, empirische Temperatur und Materialkonstanten	31
2.4 Das ideale Gas	32
2.5 Reales Gas	35
2.6 Reale Materialien	39
2.6.1 Zustandsgleichungen und vollständige Differentiale	40
2.6.2 Relationen zwischen den Materialkonstanten	42
2.7 Absolute Temperatur	43
2.8 Zustandsfunktionen und vollständige Differentiale	43
2.9 Zusammenfassung	46

3	Energie und Wärme: 1. Hauptsatz der Thermodynamik	49
3.1	Die Energie in der Mechanik	50
3.2	Die innere Energie U	51
3.2.1	Reversible adiabatische Volumenänderung	51
3.2.2	Erwärmung durch Arbeitsleistung	53
3.2.3	Das Wärmeäquivalent	54
3.2.4	Definition der Wärme ΔQ	56
3.2.5	Die Wärmekapazität	57
3.2.6	Was ist Wärme?	57
3.3	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	59
3.4	Zustandsgleichungen für U	61
3.4.1	Das ideale Gas	62
3.4.2	Reale Materialien	63
3.5	Zusammenfassung	65
4	Thermodynamische Prozesse und Kreisprozesse	67
4.1	Einfache Zustandsänderungen	67
4.1.1	Isochore Zustandsänderungen	68
4.1.2	Isobare Zustandsänderungen	69
4.1.3	Isotherme Zustandsänderungen	70
4.1.4	Adiabatische Zustandsänderungen	70
4.2	Thermodynamische Kreisprozesse	72
4.2.1	Der Carnot-Prozess	72
4.2.2	Carnot rückwärts: Wärmepumpe und maximaler Wirkungsgrad	74
4.2.3	Absolute Temperatur	76
4.3	Reversible und irreversible Prozesse	76
4.3.1	Irreversible Expansion	77
4.3.2	Irreversible Erwärmung	78
4.4	Zusammenfassung	80
5	Enthalpie H und Thermochemie	83
5.1	Die Enthalpie	83
5.2	Reaktionsenthalpie	84
5.3	Standardbildungsenthalpie	86
5.4	Messung von Reaktionsenthalpien	87
5.5	Zusammenfassung	88
6	Der zweite Hauptsatz: Entropie	89
6.1	Der Weg zur Entropie	90
6.1.1	Etwas fehlt	90
6.1.2	Mehrere Wege nach Rom	91
6.1.3	Wie bringt man etwas auf einen Begriff?	92
6.2	Irreversible Prozesse und Entropie für das ideale Gas	93
6.2.1	Abbildung im Zustandsraum	93

6.2.2	Adiabatische Erreichbarkeit: welche Prozesse sind möglich?	94
6.2.3	Die Entropiefunktion	95
6.2.4	Warum der Logarithmus?	97
6.2.5	Änderung der Entropie	98
6.2.6	Thermodynamische Prozesse	99
6.2.7	Umkehrung irreversibler Prozesse	100
6.3	Der dritte Hauptsatz.....	101
6.4	Interpretation	103
6.4.1	Entropiezunahme als Umverteilung der Energie	103
6.4.2	Reale Prozesse	105
6.4.3	Die drei Bedeutungen des Entropieprinzips	105
6.5	Das Entropieprinzip für den generellen Fall	108
6.5.1	Einführung der Entropie über einen Kreisprozess	111
6.5.2	Integrierender Faktor nach Caratheodory	114
6.6	Zusammenfassung.....	116
7	Ausgleichsprozesse und Prinzip der maximalen Entropie	119
7.1	Extensive und intensive Größen.....	120
7.2	Einfache Ausgleichsprozesse	121
7.2.1	Temperatenausgleich	121
7.2.2	Druckausgleich	123
7.2.3	Druck- und Temperatenausgleich	123
7.3	Hemmungen: Innere Freiheitsgrade.....	124
7.3.1	Druckausgleich	124
7.3.2	Temperatenausgleich	125
7.4	Der Weg ins Gleichgewicht	125
7.4.1	Das Maximum der Entropie	127
7.4.2	Innere Freiheitsgrade	129
7.5	Mischen.....	129
7.5.1	Gibbs'sches Paradoxon	130
7.5.2	Entropie und Unordnung	132
7.6	Relevanz für die chemische Thermodynamik	133
7.7	Was der 2. Hauptsatz aussagt	133
7.8	Zusammenfassung.....	135
8	Extremalprinzipien und thermodynamische Potenziale.....	137
8.1	Natürliche Variable, Maximumsprinzip und Potenziale.....	137
8.1.1	Natürliche Variable	138
8.1.2	Maximums- und Minimumsprinzip	139
8.1.3	Die freie Energie und freie Enthalpie	142
8.2	Thermodynamische Potenziale und Maxwell-Relationen	145
8.2.1	Die innere Energie U	146
8.2.2	Die Enthalpie H	147
8.2.3	Die Freie Energie F	148

8.2.4	Freie Enthalpie G	148
8.3	Materialkonstanten, Zustandsgleichungen und Stabilität	150
8.3.1	Zustandsgleichungen für U	150
8.3.2	Relationen zwischen Materialkonstanten	152
8.3.3	Unerreichbarkeit des absoluten Temperaturnullpunkts	152
8.3.4	Potenziale und thermodynamische Stabilität	153
8.4	Zusammenfassung.....	156

Teil II Chemische Thermodynamik

9	Thermochemie II: Zustandsgleichungen für H und G	159
9.1	Zustandsgleichungen für die Enthalpie H	160
9.1.1	Temperaturabhängigkeit	161
9.1.2	Temperatur- und Druckabhängigkeit	161
9.2	Temperatur- und Druckabhängigkeit von G	162
9.2.1	Temperaturabhängigkeit	162
9.2.2	Druckabhängigkeit	163
9.3	Anwendung: Joule-Thomson-Versuch und Gasverflüssigung	166
9.4	Zusammenfassung.....	168
10	Das chemische Potenzial	171
10.1	Besonderheit der Molzahl	172
10.2	Teilchenaustausch: das chemische Potenzial.....	175
10.2.1	Gibbs'sche Fundamentalgleichung	177
10.2.2	Druckabhängigkeit von μ für ideales und reales Gas	178
10.3	Stoffausgleich: Extremalprinzipien für die Chemie	179
10.4	Zusammenfassung: „Was geht“ in der Thermodynamik	180
11	Mischungen	183
11.1	Ideale Mischungen	184
11.1.1	Ideales Gas	184
11.1.2	Flüssigkeiten	188
11.2	Reale Mischungen.....	189
11.2.1	Partielles molares Volumen	189
11.2.2	Enthalpische Effekte	191
11.3	Zusammenfassung.....	197
12	Reaktionsgleichgewichte	199
12.1	Reaktionslaufzahl.....	199
12.2	Chemisches Gleichgewicht.....	201
12.2.1	Diskussion	202
12.2.2	Gasreaktionen	204
12.2.3	Lösungen	206
12.2.4	Was bedeutet das?	207
12.3	Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	207
12.4	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	209

12.5	Beispiel: Das Haber-Bosch Verfahren	210
12.6	Zusammenfassung	210
13	Phasengleichgewichte bei Reinstoffen	213
13.1	Qualitative Trends: $\mu(T)$	213
13.2	Qualitative Trends: $\mu(p)$	215
13.3	Quantitativ: Clausius-Clapeyron-Gleichung	216
13.4	Gibbs'sche Phasenregel	219
13.5	Zusammenfassung	219
14	Phasengleichgewichte in Mischungen	221
14.1	Gesetz von Raoult und Henry	221
14.1.1	Aktivität einer Lösung	223
14.1.2	Die Gibbs'sche Phasenregel	224
14.2	Flüssig-Gas-Gleichgewichte in Zweistoffsystemen	226
14.2.1	Die Hebelgesetze	228
14.3	Destillation	229
14.3.1	Azeotrope	231
14.4	Flüssig-flüssig-Phasendiagramme	232
14.5	Siedepunktverzögerung und Schmelzpunkterniedrigung	232
14.6	Osmose	235
14.7	Zusammenfassung	236
15	Elektrochemie	239
15.1	Elektrochemische Zellen	239
15.2	Der thermodynamische Zugang	242
15.2.1	Elektrische Arbeit	242
15.2.2	Gleichgewicht für offenen oder geschlossenen Stromkreis	243
15.2.3	Maximale nicht-Volumenarbeit: Chemische und elektrische Energie	245
15.2.4	Nernst'sche Gleichung	247
15.2.5	Chemische Potenziale	247
15.3	Die mikroskopische Sicht	248
15.3.1	Ladungstrennung an den Elektroden: Galvani-Potenzial ..	248
15.3.2	Die elektromotorische Kraft	252
15.4	Standardpotenziale	253
15.5	Zusammenfassung	255
16	Mikroskopische Theorie	257
16.1	Ideales Gas	258
16.1.1	Druck und Gleichverteilungssatz	259
16.1.2	Temperatur und Maxwell-Boltzmann-Verteilung	262
16.1.3	3-dimensionale Geschwindigkeitsverteilung von Maxwell und Boltzmann	266

16.1.4	Mittelwerte der 3-dimensionalen Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung	269
16.1.5	Fazit ideales Gas	270
16.2	Reales Gas: Punktteilchen mit Coulomb- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen (VdW).....	271
16.3	Bewegungsformen der Materie.....	273
16.3.1	Reale Moleküle in Gasform: innere Freiheitsgrade	274
16.3.2	Flüssigkeiten	276
16.3.3	Festkörper	277
16.4	Gleichverteilungssatz, Entropieprinzip und mehr	278
16.5	Quantisierung: die Boltzmann-Verteilung	280
16.6	Zusammenfassung.....	282

Teil III Kinetik

17	Grundlagen der Kinetik	287
17.1	Grundbegriffe.....	288
17.1.1	Definition der Rate (Reaktionsgeschwindigkeit)	288
17.1.2	Ratengleichung, Ratenkonstanten und Reaktionsordnung	289
17.1.3	Elementarreaktionen	291
17.2	Zeitgesetze einfacher Reaktionen.....	291
17.2.1	Reaktion 0. Ordnung: $m = 0$	292
17.2.2	Reaktion 1. Ordnung: $m = 1$	293
17.2.3	Halbwertszeit und Zeitkonstante	294
17.2.4	Reaktion 2. Ordnung: $m = 2$	295
17.2.5	Reaktion 3. Ordnung: $m = 3$	297
17.3	Methoden zur Bestimmung der Reaktionsordnung.....	298
17.4	Temperaturabhängigkeit: Arrhenius-Gleichung.....	300
17.5	Zusammenfassung.....	302
18	Erweiterungen und wichtige Konzepte	305
18.1	Komplexe Reaktionen	305
18.1.1	Reaktion 1. Ordnung mit Rückreaktion	305
18.1.2	Parallelreaktionen	308
18.1.3	Folgereaktionen	311
18.2	Näherungen	314
18.2.1	Quasistationaritätsprinzip	315
18.2.2	Vorgelagertes Gleichgewicht	316
18.3	Experimentelle Techniken.....	317
18.3.1	Langsame Reaktionen	317
18.3.2	„stopped-flow“-Technik	317
18.3.3	Relaxationsmethoden	318
18.3.4	Blitzlichtphotolyse	319
18.4	Zusammenfassung.....	320

19 Komplexe Kinetiken	321
19.1 Unimolekulare Reaktionen	321
19.2 Kettenreaktionen	323
19.2.1 Kettenreaktion ohne Verzweigung	324
19.2.2 Radikalische Polymerisation	326
19.2.3 Kettenreaktion mit Verzweigung: Explosion	327
19.3 Katalyse	330
19.3.1 Enzymatische Katalyse	331
19.3.2 Heterogene Katalyse	334
19.4 Fotochemie	337
19.5 Zusammenfassung	340
20 Das mikroskopische Bild: kinetische Gastheorie	341
20.1 Stoßzahl	341
20.2 Mittlere Relativgeschwindigkeit	343
20.3 Mindestenergie	347
20.4 Energieabhängiger Stoßparameter	347
20.5 Zusammenfassung	350
 Teil IV Transportphänomene	
21 Transportgleichungen	355
21.1 Binäre Systeme	355
21.2 Kontinuierliche Systeme	358
21.3 Phänomenologische Transportgleichungen	360
21.4 Berechnung der Transportkoeffizienten mit der kinetischen Gastheorie	361
21.4.1 Kinetische Gastheorie	362
21.4.2 Diffusion	363
21.4.3 Wärmeleitung	365
21.4.4 Viskosität	366
21.5 Diffusion in Flüssigkeiten	368
21.5.1 Thermodynamische Kräfte und Stokes-Einstein-Beziehung	368
21.5.2 Diffusionskontrollierte Reaktionen	370
21.6 Nichtstationärer Transport	371
21.7 Zusammenfassung	373
Literaturempfehlungen	375
Sachverzeichnis	379