

Kapitel 7

Anhänge

A Drei mathematische Sätze über die Existenz und Eigenschaften integrierender Nenner. Existenznachweis der Entropie als Zustandsgröße¹³

Wir wollen drei Sätze über die Existenz und Eigenschaften integrierender Nenner für die Pfaff'sche Differentialform beweisen, um die Aussagen über die Entropie in Kap. 5, Abschn. 1 zu begründen.

Satz 1:

Die Pfaff'sche Differentialform

$$\delta Q = \sum_{i=1}^n Z_i dv_i \quad (\text{A.1})$$

besitzt dann und nur dann einen integrierenden Nenner τ , wenn für die sog. Pfaff'sche Differentialgleichung

$$\sum_{i=1}^n Z_i dv_i = 0 \quad (\text{A.2})$$

eine Lösung der Form

$$\sigma(v_1, v_2, \dots, v_n) = \sigma = \text{const} \quad (\text{A.3})$$

existiert.

Beweis:

Abbildung A.1 zeigt einen geometrischen Beweis, der der Anschaulichkeit halber für 2 unabhängige Variable v_1 und v_2 geführt wird. Um den Beweis zu erbringen,

¹³ Die Darstellung orientiert sich an: A. Münster „Chemische Thermodynamik“, Verlag Chemie (1968).

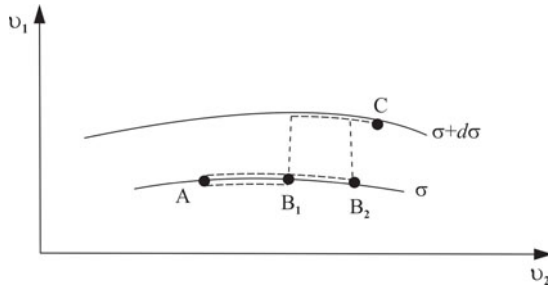


Abb. A.1 Integrationswege für δQ auf den Wegen $A B_1 C$ und $A B_2 C$

wird die Existenz von σ vorausgesetzt. In Abb. A.1 sind zwei sehr dicht (infinitesimal dicht) beieinander liegende Kurven in der Ebene von v_1 und v_2 dargestellt mit $\sigma = \text{const}$, also $v_1 = v_1(v_2)$ und $\sigma + d\sigma = \text{const}$.

Wir gehen von Punkt A nach C, einmal über B_1 und einmal über B_2 (gestrichelte Verläufe).

Auf jeder der beiden Kurven σ und $\sigma + d\sigma$ ist definitionsgemäß $\delta Q = 0$ und $d\sigma = 0$ (Gln. (A.2) und (A.3)).

Da aber die differentielle Wärme δQ kein vollständiges Differential und damit vom Weg abhängig ist, muss auf dem Wegstück $d\sigma$ senkrecht zu σ bzw. $\sigma + d\sigma$ der Wert für δQ vom Punkt B auf der Kurve σ abhängig sein, d. h., δQ hat bei B_1 und B_2 i. a. verschiedene Werte. B_1 und B_2 werden durch die zugehörigen Wertepaare $(v_1, v_2)_{B_1}$ und $(v_1, v_2)_{B_2}$ festgelegt, es gilt also:

$$\delta Q = \tau(B) \cdot d\sigma = \tau(v_1, v_2) \cdot d\sigma \quad (\text{A.4})$$

Bei 3 Variablen v_1, v_2, v_3 werden die Kurven σ bzw. $\sigma + d\sigma$ zu Flächen im Raum, bei beliebiger Zahl von Variablen (v_1, v_2, \dots, v_n) zu Hyperflächen. Die Argumentation bleibt davon unberührt.

Nun ist σ eine Zustandsfunktion von v_1, v_2, \dots, v_n , und $d\sigma$ ein totales Differential:

$$d\sigma = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v_i} \right)_{v_j \neq v_i} dv_i$$

also gilt, dass $\delta Q / \tau(v_1, v_2, \dots, v_n)$ ebenfalls ein totales Differential sein muss, da dieser Ausdruck ja gleich $d\sigma$ ist nach Gl. (A.4).

Damit ist bewiesen, dass $\tau(v_1, v_2, \dots, v_n)$ genau dann ein integrierender Nenner ist, wenn die Pfaff'sche Differentialgleichung lösbar ist, also wenn σ eine Zustandsfunktion ist.

Für den uns interessierenden Fall lautet die Pfaff'sche Differentialgleichung:

$$\delta Q = dU + p dV - \sum \lambda_i d l_i = 0$$

oder

$$dU = -pdV + \sum \lambda_i dl_i \tag{A.5}$$

Gleichung (A.5) hat auf jeden Fall eine Lösung, da dU ein totales Differential ist. Daher existiert auf jeden Fall ein integrierender Nenner τ und die Existenz der Entropie als Zustandsfunktion ist bewiesen. Sie folgt also bereits aus dem 1. Hauptsatz und damit aus der Tatsache, dass U eine Zustandsfunktion ist. Die Einführung der Entropie als Zustandsgröße benötigt *kein* zusätzliches Axiom.

Satz 2:

Wenn der „Nullte“ Hauptsatz gilt, ist der integrierende Nenner T , der die Entropie definiert, allein eine Funktion der gasthermometrischen Temperatur T^ und hängt nicht von irgendwelchen anderen thermodynamischen Variablen, wie z. B. dem Volumen V , ab.*

Beweis:

Wir betrachten zwei unabhängige, i. a. verschiedene Systeme 1 und 2, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden und durch eine „diathermische“ Wand voneinander getrennt sind. Dann gilt:

$$\begin{aligned} dQ_1 &= \tau_1(V_1, T^*) \cdot d\sigma_1(V_1, T^*) \\ dQ_2 &= \tau_2(V_2, T^*) \cdot d\sigma_2(V_2, T^*) \end{aligned} \tag{A.6}$$

Nun gilt nach dem „Nullten“ Hauptsatz:

$$dQ = dQ_1 + dQ_2 = \tau(V_1, V_2, T^*) \cdot d\sigma(V_1, V_2, T^*)$$

Daraus folgt:

$$\tau \cdot d\sigma = \tau_1 \cdot d\sigma_1 + \tau_2 \cdot d\sigma_2 \tag{A.7}$$

Als unabhängige Variable wählen wir jetzt statt V_1 und V_2 die Variablen σ_1 und σ_2 ($V_1 = V_1(\sigma_1, T^*)$, $V_2 = V_2(\sigma_2, T^*)$), d. h., $\tau_1 = \tau_1(T^*, \sigma_1)$, $\tau_2 = \tau_2(T^*, \sigma_2)$, $\tau = \tau(T^*, \sigma_1, \sigma_2)$.

Da $d\sigma$ ein totales Differential ist, folgt aus Gl. (A.7):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_1} = \frac{\tau_1}{\tau}; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma_2} = \frac{\tau_2}{\tau}; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial T^*} = 0 \tag{A.8}$$

Die Funktion σ hängt also nicht von T^* ab, und man kann schreiben:

$$\sigma = \sigma(\sigma_1, \sigma_2)$$

Nach Gl. (A.7) muss demnach auch gelten:

$$\frac{\partial}{\partial T^*} \left(\frac{\tau_1}{\tau} \right) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial T^*} \left(\frac{\tau_2}{\tau} \right) = 0 \quad (\text{A.9})$$

Die Ausführung der Differentiation von Gl. (A.9) nach der Quotientenregel ergibt:

$$\frac{1}{\tau_1} \frac{\partial \tau_1}{\partial T^*} = \frac{1}{\tau_2} \frac{\partial \tau_2}{\partial T^*} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \tau}{\partial T^*} \quad (\text{A.10})$$

Da τ_1 nur von σ_1 und T^* , τ_2 nur von σ_2 und T^* abhängen, kann das linke Gleichheitszeichen in Gl. (A.10) nur gelten, wenn die linke und rechte Seite weder von σ_1 (links) noch von σ_2 (rechts) abhängen, sondern *nur* von T^* . Anderenfalls wäre nämlich eine beliebige Wahl $\sigma_1 \neq \sigma_2$, die auf jeden Fall immer möglich ist, mit dem Gleichheitszeichen nicht vereinbar!

Aus denselben Gründen kann in Gl. (A.10) $(\partial \tau / \partial T^*) \cdot \tau^{-1}$ weder von σ_1 noch σ_2 abhängen. Somit gilt:

$$\frac{\partial \ln \tau_1}{\partial T^*} = \frac{\partial \ln \tau_2}{\partial T^*} = \frac{\partial \ln \tau}{\partial T^*} = f(T^*) \quad (\text{A.11})$$

Bei der Integration von Gl. (A.11) können die Variablen σ_1 und σ_2 nur in den Integrationskonstanten auftauchen.

$$\begin{aligned} \ln \tau &= \int f(T^*) dT^* + \ln C(\sigma_1, \sigma_2) \\ \ln \tau_1 &= \int f(T^*) dT^* + \ln C_1(\sigma_1) \\ \ln \tau_2 &= \int f(T^*) dT^* + \ln C_2(\sigma_2) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

oder man schreibt:

$$\begin{aligned} \tau &= \exp \left[\int f(T^*) dT^* \right] \cdot C(\sigma_1, \sigma_2) \\ \tau_1 &= \exp \left[\int f(T^*) dT^* \right] \cdot C_1(\sigma_1) \\ \tau_2 &= \exp \left[\int f(T^*) dT^* \right] \cdot C_2(\sigma_2) \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Wir definieren jetzt T :

$$T = A \cdot \exp \left[\int f(T^*) dT^* \right] \quad (\text{A.14})$$

wobei A eine frei wählbare Konstante ist. Dann ergibt sich:

$$\begin{aligned} dQ_1 &= \tau_1 d\sigma_1 = T \frac{C_1}{A} d\sigma_1 \\ dQ_2 &= \tau_2 d\sigma_2 = T \frac{C_2}{A} d\sigma_2 \end{aligned} \tag{A.15}$$

Wir definieren jetzt die Funktionen S_1 und S_2 :

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{A} \int C_1(\sigma_1) d\sigma_1 + \text{const}_1 \\ S_2 &= \frac{1}{A} \int C_2(\sigma_2) d\sigma_2 + \text{const}_2 \end{aligned} \tag{A.16}$$

Die beiden Konstanten const_1 und const_2 sind unbestimmte Größen.

Also ergibt sich mit Gln. (A.14) und (A.15):

$$\begin{aligned} \delta Q_1 &= T \cdot dS_1 \\ \delta Q_2 &= T \cdot dS_2 \end{aligned} \tag{A.17}$$

Das entspricht genau der Definition der Entropien von System 1 und 2, d. h.,

$$S_1 = \text{Entropie von System 1}, \quad S_2 = \text{Entropie von System 2}$$

und T ist der integrierende Nenner für δQ_1 bzw. δQ_2 . T ist nach Gl. (A.14) allein eine Funktion von T^* .

Der Vergleich von Gl. (A.17) mit Gl. (A.16) zeigt übrigens auch, dass es nicht nur einen bestimmten integrierenden Nenner τ_1 bzw. τ_2 gibt, sondern beliebig viele integrierende Nenner, abhängig von der Art der Funktionen $C_1(\sigma_1)$ und $C_2(\sigma_2)$, die beliebig definiert sein können.

Die abgeleiteten Gln. (A.14), (A.16) und (A.17) besagen:

1. T ist eine Funktion, die nur von T^* abhängt.
2. S_1 und S_2 sind die Entropien der beiden Systeme im thermischen Gleichgewicht.

Wie die Funktion $f(T^*)$ in den Gln. (A.12)–(A.14) bestimmt werden kann, ergibt sich aus Abschn. 5.4. Das dort auf Basis der Zustandsgleichung für ideale Gase abgeleitete Ergebnis $T = \text{const} \cdot T^*$, legt $f(T^*) = 1/T^*$ fest (s. Gl. (A.14)).

Satz 3:

Für die in Satz 2 definierten Entropien S_1 , S_2 und S gilt:

$$S = S_1 + S_2 \tag{A.18}$$

d. h., die Entropie ist eine extensive Zustandsgröße.

Um Gl. (A.18) zu beweisen, gehen wir aus von Gl. (A.17). Für das Gesamtsystem 1 + 2 muss gelten:

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = \delta Q = T(dS_1 + dS_2)$$

oder:

$$\delta Q = T(d(S_1 + S_2)) = T dS \quad (\text{A.19})$$

Daraus folgt sofort:

$$S = S_1 + S_2 \quad (\text{A.20})$$

Die Behauptung ist damit schon bewiesen.

Wir wollen noch zeigen, dass die Abhängigkeit von σ_1 und σ_2 durch die Abhängigkeit von nur *einer* Variablen σ ausgedrückt werden kann.

Es gilt ja nach Gln. (A.16) und (A.18):

$$C \cdot d\sigma = C_1 d\sigma_1 + C_2 d\sigma_2$$

bzw.

$$d\sigma = \frac{C_1}{C} d\sigma_1 + \frac{C_2}{C} d\sigma_2 = \frac{1}{C} (dS_1 + dS_2)$$

Da $dS_1 + dS_2 = dS$, folgt:

$$\int C d\sigma + \text{const} = S$$

C hängt also nur von *einer* Variablen ab: $C = C(\sigma)$

B Einführung der absoluten Temperatur nach Lord Kelvin

Ausgangspunkt ist das Ergebnis des Carnot-Kreisprozesses, der nach Abschn. 5.3 in allgemeiner Form lautet:

$$\frac{-W_{\text{Carnot}}}{Q_{12}} = 1 - \frac{|Q_{34}|}{|Q_{12}|}$$

Dieses Ergebnis sieht man in ganz allgemeiner und einfacher Weise folgendermaßen ein. Im ganzen Kreisprozess wird dem System bei T_1^* die Wärme Q_{12} zugeführt, und bei T_3^* wird Q_{34} entzogen. Also gilt für den ganzen Kreisprozess:

$$\Delta Q = |Q_{12}| - |Q_{34}|$$

Im Kreisprozess ist $\Delta U = 0$, also gilt

$$\Delta U = 0 = \Delta W + \Delta Q$$

und damit ergibt sich für den Carnot'schen Wirkungsgrad η_C :

$$\eta_C = -\frac{\Delta W}{|Q_{12}|} = 1 - \frac{|Q_{34}|}{|Q_{12}|}$$

mit $\Delta W = W_{\text{Carnot}}$.

ΔW ist negativ, wenn das System Arbeit leistet, und damit gilt: $1 > \eta_C > 0$.

Unabhängig vom Arbeitsmedium, mit dem dieser Kreisprozess durchgeführt wird, ist offensichtlich, dass Q_{34}/Q_{12} nur eine Funktion der beiden empirischen Temperaturen T_1^* (warmes Bad) und T_3^* (kaltes Bad) sein kann. Daher lässt sich ganz allgemein schreiben:

$$\frac{|Q_{34}|}{|Q_{12}|} = f(T_1^*, T_3^*) \tag{B.1}$$

Gesucht ist der funktionale Zusammenhang $f(T_1^*, T_3^*)$.

Dazu betrachten wir Abb. B.1. Zwei Carnot-Kreisprozesse I und II sind so miteinander verbunden, dass die Temperatur T_3^* des kälteren Bades von Kreisprozess I gleichzeitig die Temperatur des wärmeren Bades für den Kreisprozess II ist. Für den Kreisprozess II gilt also:

$$\frac{|Q_{56}|}{|Q_{34}|} = f(T_3^*, T_5^*) \tag{B.2}$$

Andererseits gilt für den zusammengesetzten Kreisprozess I + II ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 1$):

$$\frac{|Q_{56}|}{|Q_{12}|} = f(T_1^*, T_5^*) \tag{B.3}$$

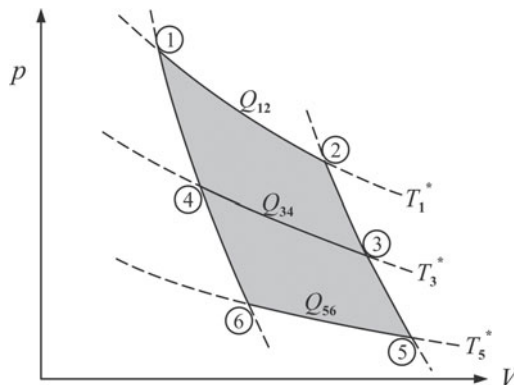


Abb. B.1 Koppelung von zwei Carnot'schen Kreisprozessen zur Definition der absoluten Temperatur

Multipliziert man Gln. (B.1) mit (B.2) und vergleicht das Ergebnis mit Gl. (B.3), so findet man:

$$f(T_1^*, T_3^*) \cdot f(T_3^*, T_5^*) = f(T_1^*, T_5^*)$$

Offensichtlich hängt die rechte Seite der Gleichung *nicht* von T_3^* ab. Das ist aber nur möglich, wenn $f(T_1^*, T_3^*)$ und $f(T_3^*, T_5^*)$ die Strukturen

$$f(T_1^*, T_3^*) = \frac{T(T_3^*)}{T(T_1^*)} \quad \text{und} \quad f(T_3^*, T_5^*) = \frac{T(T_5^*)}{T(T_3^*)}$$

haben. Die Funktion $T(T^*)$ heißt definitionsgemäß die *absolute Temperatur*:

Der Vergleich mit dem Carnot-Prozess eines idealen Gases ergibt bekanntlich (s. Abschn. 5.3):

$$f^{id.Gas}(T_1^*, T_3^*) = \frac{T_3^*}{T_1^*}$$

Damit ist der gesuchte Zusammenhang von absoluter Temperatur T und empirischer (gasthermometrischer) Temperatur gefunden:

$$\frac{T_3}{T_1} = \frac{T_3^*}{T_1^*}$$

Die absolute Temperatur T ist also bis auf einen konstanten Faktor identisch mit der empirischen (gasthermometrischen) Temperatur T^* :

$$T = b \cdot T^*$$

b wird gleich 1 gesetzt. Dieses Ergebnis ist in der Tat mit dem in Abschn. 5.4 nach der Methode des integrierenden Nenners abgeleiteten Resultat identisch.

C Berechnung der Joule-Thomson-Inversionskurve beim v. d. Waals-Fluid

Aus der v. d. Waals-Gleichung

$$p = \frac{n \cdot RT}{V - n \cdot b} - \frac{a \cdot n^2}{V^2}$$

wird zunächst $(\partial T / \partial V)_p$ berechnet. Bei $p = \text{const}$ gilt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_p = 0 = \frac{n \cdot R}{V - n \cdot b} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - \frac{n \cdot RT}{(V - nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}$$

Daraus folgt:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{(V - nb)} - \frac{2an^2}{V^3} \frac{(V - nb)}{n \cdot RT}$$

Auf der Inversionskurve gilt (s. Gl. (4.7)):

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{V}$$

somit ergibt sich:

$$\frac{1}{(V - nb)} - \frac{2an^2}{V^3} \frac{(V - nb)}{n \cdot RT} = \frac{1}{V} \quad \text{bzw.} \quad \frac{2an^2}{V^2} \frac{(V - nb)^2}{n \cdot RT} = n \cdot b$$

$$\boxed{\frac{2a}{RT} \left(\frac{V - nb}{V} \right)^2 - b = 0}$$

Aus dieser Gleichung berechnet sich die Inversionskurve folgendermaßen. Zunächst ergibt die Auflösung nach V :

$$V = \frac{n \cdot b}{1 - \sqrt{\frac{1}{2} \frac{b}{a} RT}}$$

Einsetzen von V in die v. d. Waals-Gleichung ergibt (Abkürzung: $x = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{b}{a} RT}$):

$$p = \frac{n \cdot RT}{\frac{n \cdot b}{1-x} - nb} - \frac{an^2}{n^2 b^2} (1-x)^2 = \frac{n \cdot RT}{n \cdot b \left(\frac{1}{1-x} - 1 \right)} - \frac{an^2}{n^2 b^2} (1-x)^2$$

$$p = \frac{1}{b^2} \cdot 2a \left(\frac{RT}{a} \frac{b}{2} \right) \frac{1-x}{x} - \frac{a}{b^2} (1-x)^2$$

$$\boxed{p = \frac{2a}{b^2} x \cdot (1-x) - \frac{a}{b^2} (1-x)^2}$$

Das ist die Joule-Thomson-Inversionskurve $p(x)$ mit $x = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{b}{a} RT}$ (bzw. $p(T)$) nach der v. d. Waals Zustandsgleichung. Damit lassen sich beide Inversionstemperaturen nach der v. d. Waals-Gleichung berechnen, dort gilt $p = 0$:

$$p = 0 = \frac{2a}{b^2}x \cdot (1-x) - \frac{a}{b^2}(1-x)^2$$

Auflösen nach x ergibt:

$$2x(1-x) = (1-x)^2$$

Eine Lösung ist offensichtlich $x_1 = 1$.

Damit ergibt sich für die obere Inversionstemperatur

$$T_{i,1} = \frac{2a}{Rb}$$

Die zweite Lösung ergibt sich aus $2x = 1 - x$:

$$x_2 = \frac{1}{3}$$

Damit ergibt sich für die untere Inversionstemperatur

$$T_{i,2} = \frac{1}{9} \frac{2a}{Rb}$$

Das Maximum der Inversionskurve (p_{\max}) lässt sich ebenfalls berechnen:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dx} = 0 &= \frac{2a}{b^2}(1-2x) - \frac{a}{b^2}2(1-x) \cdot (-1) \\ 1-2x &= -2(1-x) \\ x_{\max} &= \frac{3}{4} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{b}{a} \cdot RT_{\max}} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für T_{\max} :

$$T_{\max} = \frac{9}{8} \frac{a}{R \cdot b}$$

und für p_{\max} :

$$p_{\max} = \frac{2a}{b^2} \frac{3}{4} \left(1 - \frac{3}{4}\right) - \frac{a}{b^2} \left(1 - \frac{3}{4}\right)^2$$

$$p_{\max} = \frac{a}{b^2} \cdot \frac{5}{16}$$

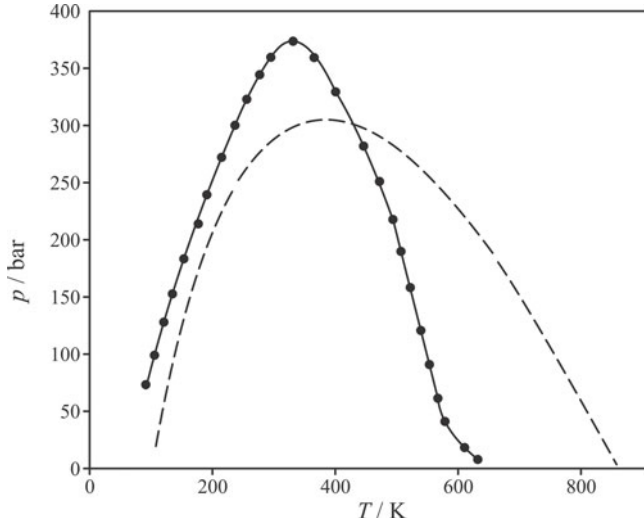


Abb. C.1 Inversionskurve für N₂ - - - - v. d. Waals-Theorie, - ● - ● - Experiment

Abbildung C.1 zeigt die Inversionskurve von N₂ mit $a = 0,1370 \text{ J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$ und $b = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ nach der van der Waals-Theorie im Vergleich zu den experimentellen Daten. Die quantitative Übereinstimmung ist nicht befriedigend.

D Thermodynamische Stabilitätsbedingungen nach der Fluktuationstheorie

Wir betrachten ein System unter den Randbedingungen, dass das Gesamtvolumen V konstant ist und die Gesamtentropie S ebenfalls. Unter diesen Voraussetzungen gilt nach den Ausführungen in Abschn. 5.8. (Gl. (5.35)):

$$dU_{S,V} \leq 0$$

Die innere Energie muss also bei konstantem Volumen und konstanter Entropie in irgendwelchen Ungleichgewichtssituationen im Inneren des Systems immer einem Minimum zustreben.

Umgekehrt gilt: wenn das System bei $S = \text{const}$ und $V = \text{const}$ - verursacht durch irgendwelche Prozesse im Inneren - dieses Gleichgewicht verlässt, kann damit nur eine Zunahme von U verbunden sein, und das System wird bestrebt sein, wieder zum Minimum von U zurückzukehren. Wir hatten in Abschn. 5.7 spontane Prozesse im Inneren eines Systems durch interne Parameter charakterisiert, die im Gleichgewicht einen bestimmten Wert einnehmen. Solche Prozesse, die das System kurzzeitig aus dem Gleichgewicht bringen, in das es spontan wieder zurückkehrt, können Schwankungen, sog. Fluktuationen, eines inneren Parameters der folgen-

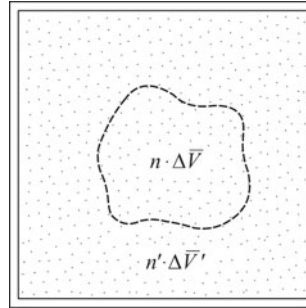


Abb. D.1 Ein System mit $(n + n')$ Teilchen bestehend aus einem äußeren Untersystem ($n' \cdot \Delta \bar{V}'$) und einem inneren Untersystem ($n \cdot \Delta \bar{V}$)

den Art sein. Wir denken uns das System in zwei Untersysteme aufgeteilt, deren jeweilige Teilchenzahl n und n' festliegt, deren Volumina und deren Entropien jedoch unabhängig voneinander etwas hin und her schwanken können. Die masselose Trennwand zwischen den Untersystemen (man denke etwa an eine sehr dünne Kunststoffolie) soll sich also etwas hin und her bewegen können und auch ein gewisser Entropieaustausch soll durch die Trennwand hindurch aufgrund der möglichen Fluktuationen stattfinden können (s. Abb. D.1). Ein Teilchenaustausch zwischen den Untersystemen ist jedoch nicht möglich. Da das Gesamtvolumen konstant bleiben muss, gilt:

$$\Delta V = n \Delta \bar{V} + n' \Delta \bar{V}' = 0 \quad (\text{D.1})$$

wobei $\Delta \bar{V}$ die Änderung des Molvolumens im inneren Untersystem und $\Delta \bar{V}'$ die im äußeren Untersystem bedeuten. Der innere Parameter ist also $\Delta \bar{V} = (-n'/n) \Delta \bar{V}'$.

Ähnlich gilt dann für den Entropieaustausch:

$$\Delta S = n \Delta \bar{S} + n' \Delta \bar{S}' = 0 \quad (\text{D.2})$$

mit dem inneren Parameter $\Delta \bar{S} = -n'/n \Delta \bar{S}'$.

Wir entwickeln jetzt die innere Energie des inneren Untersystems in eine Taylorreihe bis zu quadratischen Gliedern nach den Abweichungen von $\Delta \bar{V}$ und $\Delta \bar{S}$ um den Gleichgewichtswert (Index „eq“):

$$\begin{aligned} \frac{\Delta U}{n} = \Delta \bar{U} &= \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{S}} \right)_{\text{eq}} \Delta \bar{S} + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}} \right)_{\text{eq}} \Delta \bar{V} \\ &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}^2} \right)_{\text{eq}} (\Delta \bar{S})^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S} \cdot \partial \bar{V}} \right)_{\text{eq}} \Delta \bar{S} \cdot \Delta \bar{V} + \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{V}^2} \right)_{\text{eq}} (\Delta \bar{V})^2 \right] + \dots \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

Dasselbe tun wir auch für das äußere Untersystem, wobei die Bedingungen von Gln. (D.1) und (D.2) bereits berücksichtigt werden, also:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{V}' &= -\frac{n}{n'} \cdot \Delta V \\ \Delta\bar{S}' &= -\frac{n}{n'} \cdot \Delta S\end{aligned}$$

Dann erhält man für das äußere Untersystem:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta U'}{n'} = \Delta\bar{U}' &= -\frac{n}{n'} \left[\left(\frac{\partial\bar{U}}{\partial\bar{V}} \right)_{\text{eq}} \Delta\bar{S} + \left(\frac{\partial\bar{U}}{\partial\bar{V}} \right)_{\text{eq}} \Delta\bar{V} \right] \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{n}{n'} \right)^2 \left[\left(\frac{\partial^2\bar{U}}{\partial\bar{S}^2} \right)_{\text{eq}} (\Delta\bar{S})^2 + 2 \left(\frac{\partial^2\bar{U}}{\partial\bar{S}\partial\bar{V}} \right)_{\text{eq}} \cdot \Delta\bar{S} \cdot \Delta\bar{V} \right. \\ &\left. + \left(\frac{\partial^2\bar{U}}{\partial\bar{V}^2} \right)_{\text{eq}} (\Delta\bar{V})^2 \right] + \dots\end{aligned}\quad (\text{D.4})$$

Für die Abweichungen ΔU_{Gesamt} des Gesamtsystems aus dem Minimum von U gilt nun bei *stabilen* Systemen, dass die Abweichungen nur positiv sein dürfen:

$$\Delta U_{\text{Gesamt}} = n\Delta\bar{U} + n' \cdot \Delta\bar{U}' > 0 \quad (\text{D.5})$$

Einsetzen von Gln. (D.3) und (D.4) in Gl. (D.5) ergibt:

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{Gesamt}} &= \frac{(n+n') \cdot n}{2n'} \left[\left(\frac{\partial^2\bar{U}}{\partial\bar{S}^2} \right)_{\text{eq}} (\Delta\bar{S})^2 + 2 \left(\frac{\partial^2\bar{U}}{\partial\bar{S}\partial\bar{V}} \right)_{\text{eq}} \cdot \Delta\bar{S} \cdot \Delta\bar{V} \right. \\ &\left. + \left(\frac{\partial^2\bar{U}}{\partial\bar{V}^2} \right)_{\text{eq}} (\Delta\bar{V})^2 \right] + \dots > 0\end{aligned}\quad (\text{D.6})$$

Da $\Delta\bar{S}$ und $\Delta\bar{V}$ unabhängig voneinander entweder positiv oder negativ sein können, sind jetzt für die eckige Klammer Bedingungen zu finden, die garantieren, dass $\Delta U_{\text{Gesamt}} > 0$ immer gültig bleibt.

Dazu schreiben wir mit $(\Delta\bar{S}) = y$ und $(\Delta\bar{V}) = x$ sowie für die zweiten Ableitungen in Gl. (D.6) jeweils a , b und c :

$$a \cdot y^2 + 2b \cdot x \cdot y + c \cdot x^2 > 0$$

Diese quadratische Form lässt sich auch folgendermaßen schreiben, wie man durch Ausmultiplizieren leicht nachprüft:

$$a \left[\left(y + \frac{b}{a} \cdot x \right)^2 + \frac{ac - b^2}{a^2} \cdot x^2 \right] > 0 \quad (\text{D.7})$$

Damit Gl. (D.7) immer größer als Null ist, muss ganz offensichtlich gelten:

$$\begin{aligned} a &> 0 \\ c &> 0 \\ ac - b^2 &> 0 \end{aligned}$$

oder, bezogen auf Gl. (D.6):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}^2} \right)_{\text{eq}} &> 0 \\ \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{V}^2} \right)_{\text{eq}} &> 0 \\ \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}^2} \right)_{\text{eq}} \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{V}^2} \right)_{\text{eq}} - \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S} \partial \bar{V}} \right)_{\text{eq}}^2 &> 0 \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

Gl. (D.8) stellt die *Stabilitätsbedingungen* des Gesamtsystems dar.

Die Ausdrücke in Gl. (D.8) lassen sich umformen. Es gilt ausgehend von Gl. (5.46):

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{S}} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad (\text{D.9})$$

Ferner gilt ebenfalls ausgehend von Gl. (5.46) unter Beachtung der Definition von κ_S (s. Abschn. 5.5):

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{V}^2} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}} \right)_S = \frac{1}{\kappa_S \bar{V}} > 0 \quad (\text{D.10})$$

sowie

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S} \partial \bar{V}} \right) = \frac{\partial}{\partial \bar{V}} \left[\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{S}} \right)_{\bar{V}} \right]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{V}} \right)_{\bar{S}} = - \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{V}} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial \bar{S}} \right)_V = -\beta \frac{T}{C_V} = -\frac{\alpha_p \cdot T}{\kappa_T \cdot C_V} \quad (\text{D.11})$$

Mit Gln. (D.9), (D.10) und (D.11) ergibt sich dann:

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S}^2}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{V}^2}\right)_S - \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial \bar{S} \cdot \partial \bar{V}}\right)^2 = \frac{T}{\kappa_T \bar{V} \cdot \bar{C}_V} > 0 \quad (\text{D.12})$$

wobei von $\bar{C}_p - \alpha^2 \cdot \bar{V} \cdot T / \kappa_T = \bar{C}_V$ (s. Gl. (5.21)) sowie $\kappa_S = \bar{C}_V \cdot \kappa_T / \bar{C}_p$ (s. Gl. (5.23)) Gebrauch gemacht wurde.

Da T und \bar{V} immer größer als Null sind, folgt aus Gl. (D.9) die *thermische Stabilitätsbedingung*:

$$\bar{C}_V > 0 \quad (\text{D.13})$$

Aus Gl. (D.10) folgt als mechanische Stabilitätsbedingung:

$$\kappa_S > 0 \quad (\text{D.14})$$

und aus Gl. (D.12):

$$\kappa_T > 0 \quad (\text{D.15})$$

als weitere *mechanische Stabilitätsbedingung*.

Damit ist klar, dass nach Gl. (5.22) $\bar{C}_p > \bar{C}_V$ sein muss, und es folgt als weitere thermische Stabilitätsbedingung:

$$\bar{C}_p > 0 \quad (\text{D.16})$$

Wegen $\kappa_S = \bar{C}_V \cdot \kappa_T / \bar{C}_p$ (s. Gl. (5.22)) folgt ferner:

$$\kappa_T > \kappa_S \quad (\text{D.17})$$

Die Stabilitätsbedingungen Gln. (D.13) bis (D.17) sind damit identisch mit den in Abschn. 5.9 hergeleiteten. Sie wurden hier allerdings ohne die Annahme erhalten, dass das ideale Gasgesetz für $p \rightarrow 0$ und $T > 0$ für alle Materie gilt.

Umgekehrt kann aus Gln. (D.13) bis (D.17) natürlich geschlossen werden, dass die Legendre-Transformationen für thermodynamische Potentiale wirklich existieren.

Man kann übrigens dieselben Stabilitätsbedingungen auch erhalten, wenn man statt von $dU_{S,V} \leq 0$ von $dS_{U,V} \geq 0$ oder $dH_{S,p} \leq 0$, $dF_{T,V} \leq 0$ oder $dG_{p,T} \leq 0$ ausgeht (s. Gln. (5.33), (5.35), (5.37), (5.39)). Wir verzichten auf eine Ableitung, da sie zu denselben Resultaten führt.

E Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie

Eine genaue Betrachtung der Integration der Clapeyron'schen Gleichung (Gl. (5.84)) ergibt folgendes. Entlang der Koexistenzkurve existiert ja ein funktionaler Zusammenhang zwischen p und T , der gerade durch die Clapeyron'sche

Gleichung zum Ausdruck kommt. Für das totale Differential einer Zustandsgröße X (z. B. H , S oder V) gilt ja allgemein:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_T dp$$

entlang der Koexistenzkurve gilt dann aber

$$\left(\frac{dX}{dT} \right)_{\text{koex}} = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_T \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{koex}}$$

Mit $\bar{X} = \bar{H}_{\text{gas}}$ bzw. \bar{H}_{fl} und $\Delta \bar{H}_V = \bar{H}_g - \bar{H}_{\text{fl}}$ folgt dann:

$$\left(\frac{d\Delta \bar{H}_V}{dT} \right)_{\text{koex}} = \left(\frac{\partial \Delta \bar{H}_V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \Delta \bar{H}_V}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{\Delta \bar{H}_V}{T \cdot \Delta \bar{V}_V}$$

Wegen $(\partial \bar{H} / \partial T)_p = \bar{C}_p$ und wegen $(\partial \bar{H} / \partial p)_T = \bar{V} - T (\partial \bar{V} / \partial T)_p$ (s. Gl. 5.66) ergibt sich dann mit $\Delta \bar{C}_p = \bar{C}_{p,g} - \bar{C}_{p,\text{fl}}$:

$$\boxed{\left(\frac{d\Delta \bar{H}_V}{dT} \right)_{\text{koex}} = \Delta \bar{C}_p + \left(\Delta \bar{V}_V - T \left(\frac{\partial \Delta \bar{V}_V}{\partial T} \right)_p \right) \cdot \frac{\Delta \bar{H}_V}{T \cdot \Delta \bar{V}_V}}$$

Wenn nun bei niedrigen Drücken gilt:

$$\Delta \bar{V}_V = \bar{V}_g - \bar{V}_{\text{fl}} \approx \bar{V}_g \approx \frac{RT}{p}$$

folgt damit

$$\left(\frac{d\Delta \bar{H}_V}{dT} \right)_{\text{koex}} \cong \Delta \bar{C}_p + \left(\frac{RT}{p} - \frac{RT}{p} \right) \frac{\Delta \bar{H}_V}{T \cdot \Delta \bar{V}_V} = \Delta \bar{C}_p$$

Damit gilt *näherungsweise*:

$$\boxed{\Delta \bar{H}_V(T) \cong \Delta \bar{H}_V(T_0) + \Delta \bar{C}_p(T - T_0)}$$

Wenn eine T -Abhängigkeit von $\Delta \bar{C}_p$ vernachlässigt wird. Das ist nur bei kleinen Drücken in einem beschränkten Temperaturintervall $T - T_0$ zulässig.

Da $\Delta \bar{C}_p < 0$ und $T > T_0$, nimmt die Verdampfungsenthalpie $\Delta \bar{H}_V(T)$ mit der Temperatur ab.

Damit ergibt die Integration der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung (s. Gl. (5.85)):

$$\begin{aligned}
 R \ln \frac{p}{p_0} &= \int_{T_0}^T \frac{\Delta \bar{H}_V(T_0) + \Delta \bar{C}_p(T - T_0)}{T^2} dT \\
 &= \Delta \bar{H}_V(T_0) \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta \bar{C}_p}{T} dT - T_0 \int_{T_0}^T \frac{\Delta \bar{C}_p}{T^2} dT \\
 &= -\Delta \bar{H}_V(T_0) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \Delta \bar{C}_p \ln \frac{T}{T_0} - T_0 \cdot \Delta \bar{C}_p \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)
 \end{aligned}$$

Umstellen und Integration ergibt:

$$p = p_0 \cdot \exp \left[-\frac{\Delta \bar{H}_V(T_0) + \Delta \bar{C}_p \cdot T_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\Delta C_p/R}$$

Das ist die verbesserte Dampfdruckformel. Auch sie gilt nur in einem beschränkten Temperaturbereich um T_0 herum bei niedrigen Dampfdichten.

F Tabellen: Thermodynamische Stoffdaten (Auswahl)¹⁴

F.1 Siedetemperaturen und kritische Daten

Tabelle F.1 Siedetemperaturen T_B (in K), kritische Temperaturen T_c (in K), kritischer Druck p_c (in bar) und kritisches Volumen V_c (in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

	T_B/K	T_c/K	p_c/bar	$V_c/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
H ₂	20,4	33,2	13,0	65,0
D ₂	23,7	38,4	16,6	60,3
N ₂	77,4	126,2	33,9	89,5
O ₂	90,2	154,6	50,4	73,4
NO	121,4	180,0	64,8	58,0
CO ₂	194,7	304,2	73,5	94,0
CO	81,7	132,9	35,1	93,1
N ₂ O	184,7	309,6	72,4	97,4
HCl	188,1	324,6	85,1	81,0

¹⁴ Daten entnommen aus: JANAF, Thermochemical Tables, 2nd Ed. (1971). TRC Thermodynamic Tables, Texas A & M University, College Station (1969) and (1976). R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood: The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, New York (1977).

Tabelle F.1 (Fortsetzung)

	T_B/K	T_c/K	p_c/bar	$V_c/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
NH ₃	239,7	405,6	112,7	72,5
SO ₂	263,0	430,8	78,8	122,0
SO ₃	318,0	491,0	82,1	130,0
H ₂ O	373,2	647,3	220,5	56,0
He	27,0	44,4	27,6	41,7
Ar	87,3	150,8	48,4	74,9
Kr	119,8	209,4	55,0	91,2
Xe	165,0	289,7	58,4	118,0
Methan (CH ₄)	111,7	190,6	46,0	99,0
Ethan (C ₂ H ₆)	184,5	305,4	48,8	148,0
Ethylen (C ₂ H ₄)	169,4	282,4	50,3	129,0
Azetylen (C ₂ H ₂)	189,2	308,3	61,0	113,0
Cyclopropan (C ₃ H ₆)	240,4	397,8	54,9	170,0
Propan (C ₃ H ₈)	231,1	369,8	42,4	203,0
Propen (C ₃ H ₆)	255,4	365,0	46,2	181,0
n-Butan (C ₄ H ₁₀)	272,7	425,2	38,0	255,0
iso-Butan (C ₄ H ₁₀)	261,3	408,1	36,5	263,0
1-Buten (C ₄ H ₈)	266,9	419,6	40,2	240,0
n-Pentan (C ₅ H ₁₂)	309,2	469,6	33,7	304,0
n-Hexan (C ₆ H ₁₄)	341,6	507,4	29,7	370,0
n-Oktan (C ₈ H ₁₈)	398,8	568,8	24,8	492,0
n-Decan (C ₁₀ H ₂₂)	447,3	617,6	21,1	603,0
Methanol (CH ₃ OH)	337,8	512,6	80,9	118,0
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	351,5	516,2	63,8	167,0
Azeton (C ₂ H ₆ O)	329,4	508,1	47,0	209,0
Dimethylether (C ₂ H ₆ O)	250,2	400,0	53,7	178,0
Tetrahydrofuran (C ₄ H ₈ O)	339,1	540,2	51,8	224,0
Dioxan (C ₄ H ₈ O ₂)	374,5	587,0	52,1	238,0
Azetonitril (CH ₃ CN)	354,8	548,0	48,3	173,0
HCN	298,9	456,8	53,9	139,0
H ₂ S	212,8	373,2	89,4	98,5
HBr	206,4	363,2	85,5	100,0
CF ₄	145,2	227,6	37,4	140,0
CHCl ₃	334,3	536,4	54,7	239,0
CH ₃ Cl	248,9	416,3	66,8	139,0
Benzol	353,3	562,1	48,9	259,0
Cyclohexan (C ₆ H ₁₂)	353,9	553,4	40,8	308,0
Toulol (C ₇ H ₈)	383,8	591,7	41,2	316,0

F.2 Molwärmen

Tabelle F.2 Empirische Molwärmen \bar{C}_{p0} von Gasen (korrigiert auf den idealen Gaszustand) zwischen 300 und 1.500 K in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Die Werte von \bar{C}_{p0} bei 298,15 K sind gesondert angegeben.
 $\bar{C}_{p0} = a + bT + cT^2 + dT^3$

Gas	Formel	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$	$\bar{C}_p^0(298)$
Wasserstoff	H ₂	29,066	-0,837	2,012		28,824
Deuterium	D ₂	28,577	0,879	1,958		

Tabelle F.2 (Fortsetzung)

Gas	Formel	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$	$\bar{C}_p^0(298)$
Sauerstoff	O ₂	25,723	12,979	-3,862		29,355
Stickstoff	N ₂	27,296	5,230	-0,004		29,125
Chlor	Cl ₂	31,698	10,142	-4,038		33,907
Brom	Br ₂	35,242	4,075	-1,487		36,02
Chlorwasserstoff	HCl	28,167	1,810	1,547		29,12
Bromwasserstoff	HBr	27,522	3,996	0,662		29,142
Wasserdampf	H ₂ O	30,359	9,615	1,184		33,577
Kohlenstoffmonoxid	CO	26,861	6,966	-0,820		29,166
Kohlendioxid	CO ₂	21,556	63,697	-40,505	9,678	37,11
Distickstoffmonoxid	N ₂ O	27,317	43,995	-14,941		38,45
Schwefeldioxid	SO ₂	25,719	57,923	-38,087		39,87
Schwefeltrioxid	SO ₃	15,075	151,921	-120,616	36,187	50,67
(bis 1.200 K)						
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	28,719	16,117	3,284	-2,653	34,23
Cyanwasserstoff	HCN	24,995	42,710	-18,062		
Ammoniak	NH ₃	25,895	32,581	-3,046		35,06
Methan	CH ₄	17,451	60,459	1,117	-7,205	35,309
Ethan	C ₂ H ₆	5,351	177,669	-68,701	8,514	52,63
Propan	C ₃ H ₈	-5,058	308,503	-161,779	33,309	73,51
<i>n</i> -Butan	C ₄ H ₁₀	-0,050	387,045	-200,824	40,610	97,45
<i>n</i> -Pentan	C ₅ H ₁₂	0,414	480,298	-255,002	52,815	
<i>n</i> -Hexan	C ₆ H ₁₄	1,790	570,497	-306,009	63,994	143,09
<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	3,125	661,013	-357,435	75,324	
<i>n</i> -Octan	C ₈ H ₁₈	4,452	751,492	-408,768	86,605	188,87
Ethylen	C ₂ H ₄	11,322	122,005	-37,903		43,56
Benzol	C ₆ H ₆	-39,656	501,787	-337,657	85,462	81,67
Toluol	C ₇ H ₈	-37,363	573,346	-362,669	87,056	103,64
<i>o</i> -Xylol	C ₈ H ₁₀	-16,276	599,442	-350,933	78,948	
<i>m</i> -Xylol	C ₈ H ₁₀	-31,941	639,943	-386,321	89,144	
<i>p</i> -Xylol	C ₈ H ₁₀	-29,501	624,395	-367,569	82,705	
Mesitylen	C ₉ H ₁₂	-25,154	692,084	-390,451	84,157	
(bis 1.000 K)						
Pyridin	C ₅ H ₅ N	-12,619	368,539	-161,774		
Methanol	CH ₃ OH	18,401	101,562	-28,681		43,89
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	14,970	208,560	-71,090		65,44
Azeton	(CH ₃) ₂ CO	8,468	269,454	-143,448	29,631	

F.3 Thermodynamische Standardbildungsgrößen

Bildungsenthalpien $\Delta^f \bar{H}^0(298)$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und Freie Bildungsenthalpien $\Delta^f \bar{G}^0(298)$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus den Elementen unter Standardbedingungen $p = 1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$ bei $298,15 \text{ K}$ in kJ mol^{-1} sowie konventionelle molare Entropien $\bar{S}^0(298)$. Standardbedingungen $p = 1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$ bei $298,15 \text{ K}$ in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ (g = gasförmig; fl = flüssig; f = fest; aq = in idealisierter wässriger Lösung; $\tilde{m} = 1 \text{ mol/l kg Wasser}^1$). $\bar{C}_p^0(298)$ ist die Molwärme bei konstantem Druck von $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$ bei $T = 298,15$ in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Tabelle F.3 Anorganische Stoffe

Stoff	Aggregatzustand	$\Delta^f \bar{H}^0$ (298)	\bar{S}^0 (298)	$\Delta^f \bar{G}^0$ (298)	\bar{C}_p^0 (298)
<i>Aluminium</i> Al	f	0	28,32	0	24,4
Al ⁺⁺⁺	aq	-524,7	-313,4	-481,2	
α Al ₂ O ₃ (Korund)	f	-1675,27	50,94	-1581,88	79,0
AlCl ₃	f	-705,64	109,29	-630,06	91,8
<i>Argon</i> Ar	g	0	154,72	0	20,8
<i>Arsen</i> As	f	0	35,2	0	24,6
As ₂ O ₅	f	-914,6	105,4	-772,4	
AsCl ₃	fl.	-335,6	233,5	-295,0	
AsCl ₃	g	-261,5	327,2	-248,9	75,7
<i>Barium</i> Ba	f	0	64,9	0	28,1
Ba ⁺⁺	aq	-538,36	12,6	-561,28	
BaSO ₄	f	-1465,2	132,2	-1353,73	101,8
<i>Bismut</i> Bi	f	0	56,9	0	25,5
BiCl ₃	f	-379,11	189,5	-318,95	105,0
BiCl ₃	g	-270,70	356,9	-260,2	
<i>Blei</i> Pb	f	0	64,79	0	26,4
Pb ⁺⁺	aq	1,63	21,34	-24,31	
PbO	f	-219,27	65,24	-188,84	
PbO ₂	f	-270,06	76,47	-212,42	64,5
PbCl ₂	f	-360,66	135,98	-315,42	
PbS	f	-94,31	91,2	-92,68	49,5
PbSO ₄	f	-918,39	147,3	-811,24	
<i>Bor</i> B	f	0	5,87	0	
B ₂ H ₆	g	41,00	233,09	91,80	
BF ₃	g	-1135,62	254,24	-1119,30	
BF ₄ ⁻	aq	-1527,2	167,4	-1435,1	
BCl ₃	g	-402,96	290,07	-387,98	
BCl ₃	fl.	-427,2	206,3	-387,4	106,7
BN	f	-250,91	14,79	-225,03	19,7
<i>Brom</i> Br ₂	fl	0	152,08	0	
Br ₂	g	30,91	245,38	3,13	36,01
Br	g	111,88	174,91	82,42	20,8
Br ⁻	aq	-120,92	80,71	-102,93	
HBr	g	-36,44	198,59	-53,49	29,142
BrCl	g	-14,64	239,90	-0,95	
BrF	g	-93,8	229,0	-109,2	33,0
<i>Cadmium</i> Cd	f	0	51,76	0	26,0
Cd ⁺⁺	aq	-72,38	-61,09	-77,66	
CdSO ₄	f	-926,17	137,2	-819,94	99,6
CdSO ₄ · H ₂ O	f	-1231,64	172,0	-1066,17	
<i>Cäsium</i> Cs	f	0	85,15	0	
Cs ⁺	aq	-247,7	133,1	-281,58	
CsH	g	121,3	214,43	-102,1	
CsF	f	-553,5	92,8	-525,5	51,1
CsBr	f	-394,6	121,3	-382,8	
CsI	f	-336,8	129,7	-333,0	

Tabelle F.3 (Fortsetzung)

Stoff	Aggregatzustand	$\Delta^f \bar{H}^0(298)$	$\bar{S}^0(298)$	$\Delta^f \bar{G}^0(298)$	$\bar{C}_p^0(298)$
<i>Calcium</i> Ca	f	0	41,56	0	25,9
Ca ⁺⁺	aq	-542,96	-55,2	-553,04	
Ca H ₂	f	-188,7	41,8	-149,8	41,0
CaF ₂	f	-1225,91	68,57	-1173,53	67,0
CaCl ₂	f	-795,4	108,4	-748,8	72,9
CaSO ₄ , Anhydrid	f	-1432,6	106,7	-1320,5	99,7
CaSO ₄ · H ₂ O	f	-2021,3	193,97	-1795,8	
CaC ₂	f	-62,8	70,3	-67,8	62,7
CaCO ₃ , Calcit	f	-1207,1	92,9	-1128,8	83,5
CaCO ₃ , Aragonit	f	-1207,13	88,7	1127,75	82,3
CaO	f	-635,5	39,7	-604,2	42,0
CaSiO ₃ , α	f	-1579,0	87,4	-1495,4	
<i>Chlor</i> Cl ₂	g	0	222,96	0	33,907
Cl	g	121,01	165,08	105,03	21,8
Cl ⁻	aq	-167,46	55,10	-131,17	
ClO ₄ ⁻	aq	-131,42	182,0	-10,75	
Cl ₂ O	g	87,86	267,86	105,04	
HCl	g	-92,31	186,79	-95,30	29,12
ClF	g	-50,79	217,84	-52,29	32,1
ClF ₃	g	-158,87	281,50	-118,90	
<i>Chrom</i> Cr	f	0	23,85	0	23,4
Cr ₂ O ₃	f	-1128,4	81,17	-1046,8	118,7
CrO ₄ ²⁻	aq	-863,2	38,5	-706,3	
HCrO ₄ ⁻	aq	-890,4	69,0	-742,7	
Cr ₂ O ₇ ²⁻	aq	-1460,6	213,8	-1257,3	
<i>Eisen</i> Fe	f	0	27,32	0	25,1
Fe ⁺⁺	aq	-87,9	-113,4	-84,94	
Fe ⁺⁺⁺	aq	-47,7	-293,3	-10,54	
Fe ₃ C	f	25,1	104,6	20,1	105,9
FeO	f	-272,04	60,75	-251,45	
FeS	f	-95,06	67,40	-97,57	50,5
Fe ₂ O ₃	f	-825,5	87,40	-743,58	103,9
Fe ₃ O ₄	f	-1120,9	145,3	-1017,51	143,4
FeS ₂ , Pyrit	f	-177,9	53,1	-166,69	62,2
FeSO ₄	f	-928,4	107,5	-820,8	100,6
<i>Fluor</i> F ₂	g	0	202,70	0	31,3
F	g	78,91	158,64	61,83	22,7
F ⁻	aq	-329,11	-9,6	-276,5	
HF	g	-272,55	173,67	-274,64	
<i>Gold</i> Au	f	0	47,36	0	
Au Cl ₄ ⁻	aq	-325,5	255,2	-235,1	
Au (CN) ₂	aq	244,3	414,2	215,5	
<i>Helium</i> He	g	0	126,05	0	20,8
<i>Iod</i> I ₂	f	0	116,14	0	
I	g	106,85	180,68	70,29	20,8
I ₂	g	62,44	260,58	19,38	
I ⁻	aq	-55,94	109,37	-51,67	
I ₃ ⁻	aq	-51,9	173,6	-51,51	

Tabelle F.3 (Fortsetzung)

Stoff	Aggregatzustand	$\Delta^f H^0(298)$	$S^0(298)$	$\Delta^f G^0(298)$	$\bar{C}_p^0(298)$
IO ₃ ⁻	aq	-230,1	115,9	-135,6	
HI	g	26,36	206,48	1,57	
ICl	g	17,51	247,46	-5,72	
IBr	g	40,88	258,84	-22,43	
<i>Kalium</i> K	f	0	64,67	0	29,6
K	g	89,16	160,23	60,67	20,8
K ⁺	aq	-251,21	102,5	-282,04	
KH	g	125,5	197,9	105,23	
KHF ₂	f	-927,7	104,3	-859,7	76,9
KF	f	-562,58	66,57	-532,87	49,0
KCl	f	-436,68	82,55	-408,78	51,3
KBr	f	-393,80	95,94	-380,43	52,3
KI	f	-327,90	106,39	-323,03	52,9
K ₂ CO ₃	f	-1151,0	155,5	-1063,5	114,4
KMnO ₄	f	-813,4	171,71	-713,58	117,6
KNO ₃	f	-492,71	132,93	-392,88	
Kohlenstoff, Graphit	f	0	5,69	0	8,5
Kohlenstoff, Diamant	f	1,90	2,45	2,88	6,1
C	g	714,99	157,99	669,58	20,8
C ₂	g	831,9	199,4	775,9	43,2
CO	g	-110,53	197,54	-137,16	29,166
CO ₂	g	-393,52	213,69	-394,40	37,11
CO ₃ ²⁻	aq	-676,26	-53,1	-528,10	
HCO ₃ ⁻	aq	-691,11	95,0	-587,06	
CF ₄	g	-933,20	261,31	-888,54	
CCl ₄	fl	-139,3	214,43	-68,6	
CCl ₄	g	-95,98	309,70	-53,67	
CS ₂	fl	87,9	151,04	63,6	76,4
CS ₂	g	117,07	237,79	66,91	
COS	g	-138,41	231,47	-165,64	
CN ⁻	aq	151,0	118,0	165,7	
HCN	fl	105,44	112,84	121,34	
HCN	g	135,14	201,72	124,71	
C ₂ N ₂ (Dicyan)	g	309,07	241,46	297,55	
<i>Krypton</i> Kr	g	0	163,97	0	20,8
<i>Kupfer</i> Cu	f	0	33,11	0	24,4
Cu ⁺⁺	aq	64,39	-98,7	64,98	
Cu ⁺	aq	51,9	-26,4	50,2	
CuO	f	-155,85	42,61	-128,12	
CuCO ₃	f	-595,0	87,9	-518,0	
Cu ₂ S	f	-79,5	120,9	-86,2	76,3
CuSO ₄	f	-769,9	113,4	-661,9	
CuSO ₄ · 5H ₂ O	f	-2277,98	305,4	-1879,9	
CuS	f	-48,5	66,5	-49,0	
[Cu(NH ₃) ₄] ⁺⁺	aq	-334,3	806,7	-256,1	
<i>Lithium</i> Li	f	0	29,10	0	24,8
Li ⁺	aq	-278,45	14,2	-293,76	
LiH	f	-90,63	20,04	-68,46	27,9
LiF	f	-616,93	35,66	-588,67	

Tabelle F.3 (Fortsetzung)

Stoff	Aggregatzustand	$\Delta^f \bar{H}^0(298)$	$\bar{S}^0(298)$	$\Delta^f \bar{G}^0(298)$	$\bar{C}_p^0(298)$
LiCl · H ₂ O	f	-712,58	103,8	-632,6	
Li ₂ CO ₃	f	-1215,62	90,37	-1132,36	
<i>Magnesium</i> Mg	f	0	32,69	0	24,9
Mg ⁺⁺	aq	-461,96	-118,0	-455,97	
MgO	f	-601,24	26,94	-568,96	37,2
Mg(OH) ₂	f	-924,66	63,14	-833,7	
MgCl ₂	f	-641,62	89,63	-592,12	
MgCl ₂ · 6H ₂ O	f	-2499,61	366,1	-2115,60	
MgCO ₃	f	-1112,9	65,7	-1029,3	75,5
MgSiO ₃	f	-1548,92	67,77	-1462,07	
MgH ₂	f	-75,3	31,1	-35,9	35,4
<i>Mangan, α</i> Mn	f	0	32,01	0	26,3
MnO	f	-384,9	60B, 2	-363,2	
Mn ⁺⁺	aq	-218,8	-83,7	-223,4	
MnO ₄ ⁻	aq	-518,4	190,0	425,1	
<i>Natrium</i> Na	f	0	51,47	0	28,2
Na	g	107,76	153,61	77,30	20,8
Na ⁺	aq	-239,66	60,2	-261,88	
NaH	g	125,02	187,99	103,68	
NaH	f	-56,3	40,0	-33,5	36,4
NaOH · H ₂ O	f	-732,91	84,5	-623,42	
NaF	f	-575,38	51,21	-545,09	46,9
NaCl	f	-411,12	72,12	-384,04	50,5
NaBr	f	-361,1	86,8	-349,0	51,4
Na I	f	-287,8	98,5	-286,1	52,1
NaHF ₂	f	-920,3	90,9	-852,2	75,0
Na ₂ CO ₃	f	-1130,77	138,80	-1048,08	112,3
NaHCO ₃	f	-947,7	102,1	-851,9	
NaBH ₄	f	-191,84	101,39	-127,11	
<i>Neon</i> Ne	g	0	146,22	0	20,8
<i>Nickel</i> Ni	f	0	-29,9	0	26,1
NiO	f	-244,3	38,58	-216,3	
Ni ⁺⁺	aq	64,0	-159,4	-46,4	
NiSO ₄	f	-872,9	92,0	-759,7	138,0
NiSO ₄ · 6H ₂ O, blau	f	-2688,2	305,9	-2221,7	
<i>Palladium</i> Pd	f	0	37,2	0	
<i>Phosphor, rot</i> P	f	0	22,80	0	21,2
P	g	333,86	163,09	292,03	
P ₂	g	178,57	218,03	127,16	
P ₄	g	128,75	279,88	72,50	
PH ₃	g	22,89	210,20	25,41	37,1
PCl ₃	g	-271,12	311,57	-257,50	
PCl ₅	g	-342,72	364,19	-278,32	
POCl ₃	g	-542,38	325,35	-502,31	
<i>Platin</i> Pt	f	0	41,8	0	
PtCl ₄ ⁻⁻	aq	-516,3	175,7	-384,5	
PtCl ₆ ⁻⁻	aq	-700,4	220,1	-515,1	

Tabelle F.3 (Fortsetzung)

Stoff	Aggregatzustand	$\Delta^f \bar{H}^0$ (298)	\bar{S}^0 (298)	$\Delta^f \bar{G}^0$ (298)	\bar{C}_p^0 (298)
<i>Quecksilber</i> Hg	fl	0	76,03	0	
Hg	g	61,30	174,87	31,84	20,8
HgO, rot	f	-90,71	71,96	-58,91	44,1
Hg ₂ Cl ₂	f	-264,93	192,54	-210,52	
<i>Rubidium</i> Rb	f	0	76,23	0	
Rb ⁺	aq	-246,4	124,3	-280,3	
RbBr	f	-389,1	108,28	-376,35	
RbI	f	-328,4	118,03	-323,4	
<i>Sauerstoff</i> O ₂	g	0	205,03	0	29,355
O	g	249,19	160,95	231,77	21,9
O ₃	g	142,67	238,82	163,16	39,2
OH	g	39,46	183,59	34,76	29,9
OH ⁻	aq	-229,95	-10,54	-157,32	
H ₂ O	fl	-285,84	69,94	-237,19	75,3
H ₂ O	g	-241,83	188,72	-228,60	33,577
H ₂ O ₂	fl	-187,78	109,6	120,35	89,1
HO ₂	g	10,5	229,0	22,6	34,9
<i>Schwefel</i> , rhomb. S	f	0	31,93	0	22,6
S, monoklin	f	0,30	32,55	0,10	
S	g	278,99	167,72	238,50	20,8
S ₂	g	129,03	228,07	80,07	32,5
SO ₂	g	-296,84	248,10	-300,16	39,87
SO ₃	g	-395,76	256,66	-371,07	50,67
H ₂ SO ₄	fl	-814,0	156,9	-690,0	138,9
SO ₃ ²⁻	aq	-624,3	43,5	-497,1	
SO ₄ ²⁻	aq	-907,5	17,2	-741,99	
S ₂ O ₃ ²⁻	aq	-644,3	121,3	-532,2	
H ₂ S	g	-2042	205,65	-33,28	34,23
HS ⁻	aq	-17,66	61,1	12,59	
HSO ₃ ⁻	aq	-627,98	132,38	-527,31	
HSO ₄ ⁻	aq	-885,75	126,86	-752,87	
SF ₆	g	-1220,85	291,68	-1116,99	97,0
<i>Silber</i> Ag	f	0	42,70	0	25,4
Ag ⁺	aq	105,90	73,93	77,11	
Ag ₂ O	f	-30,57	121,71	-10,82	
AgF	f	202,9	83,7	-184,9	
AgCl	f	-127,04	96,11	-109,72	50,8
AgBr	f	-995,0	107,11	-96,11	52,4
AgI	f	-62,38	114,2	-66,32	
AgNO ₃	f	-123,14	140,92	-32,17	
AgCN	f	146,19	83,7	164,01	
Ag(CN) ₂ ⁻	aq	269,9	205,0	301,46	
<i>Silicium</i> Si	f	0	18,82	0	
SiO ₂ , Quarz	f	-910,86	44,59	-856,48	44,4
SiO ₂ , Kristobalit, β	f	-905,49	50,05	-853,67	
SiO ₂ , Tridymit	f	-856,88	43,35	-802,91	
SiH ₄	g	+32,64	204,13	+55,16	42,8
SiF ₄	g	-1614,94	282,14	-1572,58	

Tabelle F.3 (Fortsetzung)

Stoff	Aggregatzustand	$\Delta^f \bar{H}^0$ (298)	\bar{S}^0 (298)	$\Delta^f \bar{G}^0$ (298)	\bar{C}_p^0 (298)
SiCl ₄	fl	-687,0	239,32	-619,8	145,3
SiCl ₄	g	-657,31	330,83	-617,38	
Si(CH ₃) ₄	fl	-264,0	277,3	-100,1	
SiC (hexag.) α	f	-71,55	16,48	-69,15	26,9
<i>Stickstoff</i> N ₂	g	0	191,50	0	29,125
N	g	472,65	153,19	455,51	20,8
N ₂ O	g	82,05	219,85	104,16	38,45
NO	g	90,29	210,65	86,60	29,84
NO ₂	g	33,10	239,92	51,24	37,2
N ₂ O ₄	g	9,08	304,28	97,72	77,28
NO ₃ ⁻	aq	-206,56	146,4	-110,50	
NH ₃	g	-45,90	192,60	16,38	35,06
NH ₄ ⁺	aq	-132,8	112,84	-79,50	
NH ₄ Cl	f	-315,39	94,6	-203,89	84,1
N ₂ H ₄ (Hydrazin)	fl	50,6	121,2	149,3	98,9
NOCl	g	51,76	261,61	66,11	
NOBr	g	82,13	273,41	82,42	
HNO ₃	fl	-174,1	155,6	-80,7	109,9
(NH ₄) ₂ SO ₄	f	-1179,30	220,29	-900,35	187,5
(NH ₄)NO ₃	f	-365,6	151,1	-183,9	139,3
<i>Titan</i> , α Ti	f	0	30,65	0	
TiO ₂ , Rutil	f	-944,75	50,34	-889,49	
TiCl ₄	fl	-804,16	252,40	-737,33	
FeTiO ₃	f	-1207,08	105,86	-1125,08	
<i>Uran</i> U	f	0	50,33	0	
UO ₂	f	-1129,7	77,80	-1075,3	63,6
UO ₂ ⁺	aq	-1035,1	50,2	-994,2	
UO ₂ ²⁺	aq	-1047,7	-71,1	-989,1	
UO ₃	f	-1263,6	98,62	-1184,1	
UF ₆	f	-2163,1	227,82	-2033,4	166,8
UF ₆	g	-2112,9	379,74	-2029,2	
UO ₂ (NO ₃) ₂	f	-1377,4	276,1	-1142,7	
<i>Wasserstoff</i> H ₂	g	0	130,57	0	28,824
H	g	217,99	114,61	203,28	20,8
H ⁺	aq	0	0	0	
D ₂	g	0	144,78	0	
D	g	221,68	123,24	206,51	20,8
HD	g	0,16	143,68	-1,64	
OH	g	39,46	183,59	34,76	
OH ⁻	aq	-229,95	-10,54	-157,32	
H ₂ O	fl	-285,84	69,94	-237,19	75,3
H ₂ O	g	-241,83	188,72	-228,60	33,577
D ₂ O	fl	-294,61	75,99	-243,53	
D ₂ O	g	-249,21	198,23	-234,58	
HDO	fl	-290,34	79,29	-242,36	
HDO	g	-245,75	199,41	-233,58	
<i>Wolfram</i> W	f	0	32,66	0	
<i>Xenon</i> Xe	g	0	169,58	0	20,8

Tabelle F.3 (Fortsetzung)

Stoff	Aggregatzustand	$\Delta^f \bar{H}^0$ (298)	\bar{S}^0 (298)	$\Delta^f \bar{G}^0$ (298)	\bar{C}_p^0 (298)
Zink Zn	f	0	41,63	0	25,4
Zn	g	130,50	160,87	94,93	20,8
Zn ⁺⁺	aq	-152,42	-106,48	-147,28	
ZnO	f	-348,28	43,64	-318,30	
ZnS	f	-202,9	57,7	-198,3	
Zinn, weiß Sn	f	0	51,42	0	27,0
Sn, grau	f	2,5	44,8	4,6	25,8
SnO	f	-286,2	56,5	-257,3	
SnCl ₄	fl	-545,2	258,6	-474,0	
SnO ₂	f	-580,7	52,3	-519,7	

Tabelle F.4 Organische Stoffe

Stoff	Aggregatzustand	$\Delta^f \bar{H}^0$ (298)	\bar{S}^0 (298)	$\Delta^f \bar{G}^0$ (298)	\bar{C}_p^0 (298)
Methan CH ₄	g	-78,87	186,15	-50,81	35,31
Methyl CH ₃	g	145,7	194,2	147,9	38,8
Methylen CH ₂	g	390,4	194,9	372,9	33,8
Ethan C ₂ H ₆	g	-84,68	229,49	-32,89	52,63
Propan C ₃ H ₈	g	-103,85	269,91	-23,47	73,51
<i>n</i> -Butan C ₄ H ₁₀	g	-124,73	310,03	-15,69	97,45
2-Methylpropan C ₄ H ₁₀	g	-131,59	294,64	-17,99	
<i>n</i> -Pentan C ₅ H ₁₂	g	-146,44	348,40	-8,20	
<i>n</i> -Pentan C ₅ H ₁₂	fl	-173,05	262,71	-9,25	
2-Methylbutan C ₅ H ₁₂	g	-154,47	343,00	-14,64	
2-Methylbutan C ₅ H ₁₂	fl	-179,28	261,00	-15,02	
<i>n</i> -Hexan C ₆ H ₁₄	g	-167,19	386,81	0,21	143,09
<i>n</i> -Hexan C ₆ H ₁₄	fl	-198,82	294,30	-381	
<i>n</i> -Heptan C ₇ H ₁₆	g	-187,82	425,26	8,74	
<i>n</i> -Heptan C ₇ H ₁₆	fl	-224,39	326,02	1,76	
<i>n</i> -Octan C ₈ H ₁₈	g	-208,45	463,67	17,32	188,87
<i>n</i> -Octan C ₈ H ₁₈	fl	-249,95	357,73	7,41	254,6
2,2,3-Trimethylpentan C ₈ H ₁₈	g	-220,12	425,18	17,11	
<i>n</i> -Dekan C ₁₀ H ₂₂	g	-249,66	540,53	34,43	
<i>n</i> -Eicosan C ₂₀ H ₄₂	g	-455,76	924,75	120,12	
Cyclopentan C ₅ H ₁₀	g	-77,24	292,88	38,62	
Cyclohexan C ₆ H ₁₂	g	-123,14	298,24	31,76	
Ethylen C ₂ H ₄	g	52,3	219,45	68,12	43,56
Propylen C ₃ H ₆	g	20,42	266,94	62,72	
1-Buten C ₄ H ₈	g	-0,13	305,60	71,50	
<i>cis</i> 2-Buten C ₄ H ₈	g	-6,99	300,83	65,86	
<i>trans</i> -2-Buten C ₄ H ₈	g	-11,17	296,48	62,97	
2-Methyl-2-Propen C ₄ H ₈ (Isobuten)	g	-16,90	293,59	58,07	
1,3-Butadien C ₄ H ₆	g	111,92	278,74	152,42	
Acetylen C ₂ H ₂	g	226,73	200,83	209,20	43,9
Methylacetylen C ₃ H ₄	g	185,43	248,11	193,76	
Dimethylacetylen C ₄ H ₆	g	147,99	283,30	187,15	
Benzol C ₆ H ₆	g	82,93	269,20	129,66	81,67
Benzol C ₆ H ₆	fl	49,04	172,80	124,52	136,3

Tabelle F.4 (Fortsetzung)

Stoff	Aggregatzustand	$\Delta^f H^0$ (298)	S^0 (298)	$\Delta^f G^0$ (298)	\bar{C}_p^0 (298)
Toluol C ₇ H ₈	g	50,00	319,74	122,30	103,64
Toluol C ₇ H ₈	fl	12,01	219,58	114,14	157,3
Ethylbenzol C ₈ H ₁₀	g	29,79	360,45	130,58	
Ethylbenzol C ₈ H ₁₀	fl	-12,47	255,18	119,70	
<i>o</i> -Xylol C ₈ H ₁₀	g	19,00	372,75	122,09	
<i>o</i> -Xylol C ₈ H ₁₀	fl	-24,43	246,48	110,33	
<i>m</i> -Xylol C ₈ H ₁₀	g	17,24	357,69	118,67	
<i>m</i> -Xylol C ₈ H ₁₀	fl	-25,44	252,17	107,65	
<i>p</i> -Xylol C ₈ H ₁₀	g	17,95	352,42	121,13	
<i>p</i> -Xylol C ₈ H ₁₀	fl	-24,43	247,36	110,08	
Mesitylen C ₉ H ₁₂	g	16,07	385,56	117,86	
Mesitylen C ₉ H ₁₂	fl	-63,51	273,42	103,89	
Styrol C ₈ H ₈	g	147,78	345,10	213,80	
Naphtalin C ₁₀ H ₈	f	77,9	167,4		165,7
Biphenyl C ₁₂ H ₁₀	f	99,4	209,4		198,4
Methanol CH ₃ OH	g	-201,17	237,65	-161,88	43,89
Methanol CH ₃ OH	fl	-238,57	126,78	-166,23	81,1
Ethanol C ₂ H ₅ OH	g	-235,31	282,00	-168,62	65,44
Ethanol C ₂ H ₅ OH	fl	-277,65	160,67	-174,77	112,3
Glykol (CH ₂ OH) ₂	fl	-454,30	166,94	-322,67	
Ethylenoxid C ₂ H ₄ O	g	-51,00	243,09	-11,67	
Formaldehyd CH ₂ O	g	-115,90	218,66	-110,04	
Acetaldehyd C ₂ H ₄ O	g	-166,36	265,68	-133,72	
Ameisensäure HCOOH	g	-362,63	251,04	-335,72	
Ameisensäure, dimer (HCOOH) ₂	g	-785,34	347,69	-685,34	
Ameisensäure HCOOH	fl	-409,20	128,95	-346,02	
Formiat-Ion HCOO ⁻	aq	-410,03	91,63	-334,72	
Essigsäure CH ₃ COOH	fl	-487,02	159,83	-392,46	123,3
Essigsäure CH ₃ COOH	g	-432,8	282,50	-374,5	66,5
Oxalsäure (COOH) ₂	fl	-826,76	120,08	-697,89	91,0
Oxalat-Ion C ₂ O ₄ ²⁻	aq	-824,25	51,04	-674,88	
Hydrogenoxalat HC ₂ O ₄ ⁻	aq	-817,97	153,55	-699,15	
Hydrogenoxalat-Ion HC ₂ O ₄ ⁻	aq	-817,97	153,55	-699,15	
Dimethylether (CH ₂) ₂ O	g	-185,35	266,60	-114,22	64,4
Aceton (C ₃ H ₆ O)	fl	-248,1	200,4	-155,4	124,7
Phenol C ₆ H ₆ O	f	-165,1	144,0		127,4
Tetrafluormethan CF ₄	g	-933,20	261,31	-888,54	
Chlormethan CH ₃ Cl	g	-86,44	234,25	-62,95	40,8
Trichlormethan CHCl ₃	g	-103,18	295,51	-70,41	
Trichlormethan CHCl ₃	fl	-131,80	202,92	-71,55	114,2
Tetrachlormethan CCl ₄	g	-95,98	309,70	53,67	
Tetrachlormethan CCl ₄	fl	-139,33	214,43	-68,62	
Chlorethan C ₂ H ₅ Cl	g	-105,02	275,73	-53,14	
1,2-Dichlorethan C ₂ H ₄ Cl ₂	fl	-166,10	208,53	-80,33	
Chlordifluormethan CHClF ₂	g	-482,6	280,9		
Tetrachlorethylen C ₂ Cl ₄	fl	-50,6	266,9	3,0	143,4
1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-difluormethan, C ₂ Cl ₄ F ₂	g	-489,9	382,9	-407,0	123,4
Cyanwasserstoff HCN	g	135,14	201,72	124,71	
Cyanwasserstoff HCN	fl	105,44	112,84	121,34	70,6

Tabelle F.4 (Fortsetzung)

Stoff	Aggregatzustand	$\Delta^f \bar{H}^0(298)$	$\bar{S}^0(298)$	$\Delta^f \bar{G}^0(298)$	$\bar{C}_p^0(298)$
Cyanid-Ion CN^-	aq	151,04	117,99	165,69	
Methylamin CH_3NH_2	g	-28,03	241,63	27,61	
Dimethylamin $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$	g	-18,5	273,17	68,5	70,7
Trimethylamin $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	g	-46,02	288,78	76,73	
Nitromethan CH_3NO_2	fl	-89,04	171,96	9,46	
Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	f	-333,17	104,60	-197,15	
Azetonitril $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	g	87,86	243,43	105,44	
Azetonitril $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	fl	53,14	144,35	100,42	91,4

G Allgemeines zum Konzept des freien Volumens

Das freie Volumen eines Fluids ist der freie Raum, der den Molekülen verbleibt, um sich darin wie quasiideale Gasteilchen zu bewegen. Nach der v. d. Waals-Gleichung gilt z. B. für das auf ein Mol bezogene freie Volumen $v_f \cong \bar{V} - b$ (b = Eigenvolumen pro Mol).

Wir wollen zeigen, wie man v_f unabhängig von einem Modell definieren und experimentell zugänglich machen kann.

Für die freie Energie F gilt:

$$F = U - T \cdot S$$

und für ideale Gase mit Bezug auf T_0 und V_0 :

$$\bar{F}(V, T) - \bar{F}(\bar{V}_0, T_0) = \bar{U}(T) - \bar{U}(T_0) - RT \ln \frac{\bar{V}}{\bar{V}_0}$$

Für reale Fluide führt man statt \bar{V} jetzt v_f ein und addiert eine attraktive Wechselwirkungsenergie φ , die nur von V abhängt (z. B. $\varphi(\bar{V}) = a/\bar{V}$ wie bei v. d. Waals). Für die molare freie Energie \bar{F} des realen Fluids gilt dann formal:

$$\bar{F} = [\bar{F}(\bar{V}_0, T_0) - \bar{U}(T_0) + \bar{U}(T)]_{\text{id. Gas}} - RT \ln \frac{v_f}{\bar{V}_0} - \varphi(V)$$

Die thermische Zustandsgleichung $P(T, \bar{V})$ ergibt sich dann aus:

$$-\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{V}}\right)_T = p = RT \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial \bar{V}}\right)_T + \frac{d\varphi}{d\bar{V}}$$

Wir verwenden jetzt unter der Annahme, dass $(d\varphi/d\bar{V})$ unabhängig von T ist:

Tabelle G.1 Daten für Flüssigkeiten (298,15 K)

	$\alpha_p \cdot 10^5$	$\kappa_T \cdot 10^{11}$	$\bar{V} \cdot 10^6$	$\nu_f \cdot 10^6$	$\frac{\nu_f}{\bar{V}} \cdot 100$
Glyzerin	50	20	73	3,3	4,5
Brom Br ₂	111	60	51	4,5	8,8
Hg	20	3,8	15	15	10,7
CCl ₄	114	105	97	7,7	7,9
Heptan	126	144	147	9,5	6,5
Cyclohexan	115	113	109	8,2	7,5
Methanol	149	124	41	6,9	16,8
Ethanol	112	115	59	8,5	14,4
Hexanol	86	84	125	8,1	6,5
Benzol	115	96	90	7,0	7,8

$$\frac{\alpha_p}{\kappa_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\bar{V}} = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{V}} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 \bar{F}}{\partial T \partial \bar{V}} \right) = R \frac{1}{\nu_f} \frac{d\nu_f}{d\bar{V}}$$

Um ν_f aus experimentellen α_p - und κ_T -Daten abzuschätzen, setzen wir als Beispiel $d\nu_f/d\bar{V} = 1$ (nach v. d. Waals gilt das korrekt wegen $\nu_F = \bar{V} - b$) und erhalten:

$$\frac{\alpha_p}{\kappa_T} \cong \frac{R}{\nu_f} \quad \text{bzw.} \quad \nu_f \cong R \left(\frac{\kappa_T}{\alpha_p} \right) \tag{G.1}$$

ν_f ist hier das auf 1 Mol bezogene freie Volumen.

Tabelle G.1 zeigt einige Daten für Flüssigkeiten bei 298,15 K. α_p in K^{-1} , κ_T in Pa^{-1} , \bar{V} und ν_f in $m^3 \cdot mol^{-1}$

Man sieht, dass das freie Volumen von verschiedenen Flüssigkeiten zwischen 5% und 15 des Gesamtvolumens liegt. Das ist natürlich nur eine grobe Abschätzung, trifft aber die richtige Größenordnung und zeigt, dass in Flüssigkeiten die Moleküle dicht gepackt sind.

Für Wasser funktioniert die Methode übrigens nicht, da die Wassermoleküle im flüssigen Zustand durch H-Brückenbildung hoch strukturiert sind und die einfachen Voraussetzungen, die der Ableitung von Gl. (G.1) zu Grunde liegen, beim Wasser nicht erfüllt sind.

Auch die Werte für Glyzerin, Methanol und Ethanol fallen etwas heraus, da hier H-Brückenbindungen ebenfalls eine gewisse Rolle spielen. Das gilt eigentlich auch für Hexanol, aber der Einfluss ist hier nur noch sehr gering.

H Schallgeschwindigkeit in fluiden Medien

Die Ausbreitung von Schall beruht auf lokalen und zeitlichen Schwankungen des Druckes p und der Massendichte ρ in einem fluiden oder festen Medium. Zwei grundsätzliche Gleichungen werden zur Beschreibung dieses Vorgangs benötigt. Wir wählen die x-Achse als Ausbreitungsrichtung für den Schall und betrachten

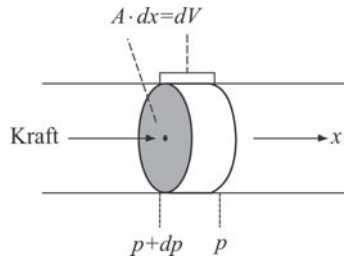


Abb. H.1 Zur Schallausbreitung in fluiden Systemen (s. Text)

dazu Abb. H.1. Die Kraft (pro Einheitsvolumen) in x -Richtung, die auf ein Volumenelement $A \cdot dx$ wirkt, ist in ihrer Richtung entgegengesetzt dem Gradienten des Drucks. Die Summe der an dV angreifenden Kräfte muss Null sein, denn dV als Ganzes bleibt ja in Ruhe. Wendet man das Newton'sche Kraftgesetz (Kraft = Masse mal Beschleunigung) hier bezogen auf ein Volumenelement des betrachteten Mediums an, so ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_t + \rho \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_x = 0 \quad (\text{H.1})$$

wobei v die Geschwindigkeit des lokalen Massenelementes im Volumenelement ist. Andere Kräfte, wie Reibungskräfte, werden vernachlässigt.

Eine zweite Gleichung sorgt dafür, dass die Masse im Volumenelement erhalten bleibt (Massenbilanzgleichung):

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_x + \frac{\partial}{\partial x} [\rho \cdot v]_t = 0 \quad (\text{H.2})$$

d. h., die zeitliche Änderung der lokalen Dichte im Volumenelement $A \cdot dx$ muss durch die Bilanz des Massenflusses $\rho \cdot v_{x+dx} - (\rho \cdot v)_x$ gerade kompensiert werden.

Für Änderungen der lokalen Werte von p und ρ gegenüber dem kräftefreien Zustand p_0 und ρ_0 gilt:

$$\begin{aligned} p &= p_0 + \Delta p(x, t) \\ \rho &= \rho_0 + \Delta \rho(x, t) \end{aligned}$$

Einsetzen in Gln. (H.1) und (H.2) ergibt:

$$\left(\frac{\partial \Delta p}{\partial x}\right)_t + (\rho_0 + \Delta \rho) \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_x \approx \left(\frac{\partial \Delta p}{\partial x}\right)_t + \rho_0 \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_x = 0 \quad (\text{H.3})$$

und

$$\left(\frac{\partial \Delta \rho}{\partial t}\right)_x + \frac{\partial}{\partial x} [(\rho_0 + \Delta \rho) \cdot v] \approx \left(\frac{\partial \Delta \rho}{\partial t}\right)_x + \rho_0 \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_t = 0 \quad (\text{H.4})$$

wobei wegen $\Delta \rho \ll \rho_0$ der Wert von $\Delta \rho$ neben ρ_0 in guter Näherung vernachlässigt werden darf.

Mit den Gln. (H.3) und (H.4) liegen zwei gekoppelte Differentialgleichungen für die 3 Unbekannten Δp , $\Delta \rho$ und v vor. Eine weitere Beziehung erhält man aus einem funktionalen Zusammenhang zwischen Δp und $\Delta \rho$ bzw. p und ρ . Um diesen zu erhalten, nehmen wir an, dass Kompression und Dilatation, also $\rho(p)$ unter *adiabaten und quasistatischen* Bedingungen stattfinden. Das wird umso besser erfüllt sein, je geringer die Störungen Δp und $\Delta \rho$ sind. Das System, das kleinen und kurzzeitigen Schwankungen um die Ruhewerte p_0 und ρ_0 unterworfen ist, hat keine Zeit, Wärme δQ mit der Umgebung auszutauschen. Wenn Kräftegleichheit herrscht (Gl. (H.1)) und alle Prozesse nahezu reibungsfrei ablaufen, ist $\delta W_{\text{diss}} = 0$ (quasistatischer Prozess). Diese Voraussetzung ist schon in Gl. (H.1) enthalten, wo ja Reibungskräfte in der Kräftebilanz vernachlässigt wurden. Mit anderen Worten: die Schallausbreitung findet in der betrachteten Näherung unter *isentropen* Bedingungen statt ($S = \text{const}$, $dS = 0$).

Differenziert man Gl. (H.3) partiell nach x und Gl. (H.4) partiell nach t und subtrahiert diese Ausdrücke voneinander, erhält man:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2}\right)_t - \left(\frac{\partial^2 \Delta \rho}{\partial t^2}\right)_x = 0 \quad (\text{H.5})$$

Jetzt berücksichtigen wir den isentropen Zusammenhang zwischen p und ρ . Es gilt ja (s. Abschnitt 5.5):

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \quad (\text{H.6})$$

wobei κ_S die isentrope Kompressibilität ist. Für Gl. (H.6) kann man auch schreiben:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = \frac{1}{\kappa_S \cdot \rho}$$

oder wegen der Kleinheit von Δp und $\Delta \rho$:

$$\Delta p \cong \frac{1}{\kappa_S \cdot \rho_S} \cdot \Delta \rho$$

Eingesetzt in Gl. (H.5) ergibt das:

$$\boxed{\frac{1}{\kappa_S \rho_0} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}\right)_t = \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2}\right)_x}$$

wobei wir $p = p_0 + \Delta p$ und $\rho = \rho_0 + \Delta \rho$ statt Δp und $\Delta \rho$ schreiben können, da ja p_0 und ρ_0 konstante Größen sind.

Diese partielle Differentialgleichung 2. Ordnung heißt *Wellengleichung*. Ihre allgemeine Lösung lautet:

$$\rho(x, t) = f_1(x + c_S \cdot t) + f_2(x - c_S \cdot t)$$

wobei $f_1(z)$ und $f_2(\tilde{z})$ beliebige, mindestens zweimal differenzierbare Funktionen von $z = x + c_S \cdot t$ bzw. $\tilde{z} = x - c_S \cdot t$ sind. Die Lösung überprüft man durch Einsetzen:

$$\frac{1}{\kappa_S \rho_0} \left[\frac{\partial^2 f_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 f_2}{\partial \tilde{z}^2} \right] = v_S^2 \left[\frac{\partial^2 f_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 f_2}{\partial \tilde{z}^2} \right]$$

f_1 und f_2 sind also Schallwellen, denn unter Beibehaltung ihrer funktionalen Abhängigkeit von x verschieben sie sich mit der Geschwindigkeit v_S in positiver bzw. negativer x -Richtung. Es gilt also für die *Schallgeschwindigkeit* v_S :

$$v_S = (\kappa_S \cdot \rho_0)^{-1/2}$$

in Übereinstimmung mit Gl. (5.25), da M/\bar{V} identisch mit ρ_0 ist.

I Weitere thermodynamische Potentiale

Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung in integrierter Form lautet entsprechend Gl. (5.48):

$$U(V, S, l_j, n_i) = TS - pV + \sum_j \lambda_j l_j + \sum_i \mu_i n_i$$

Davon ausgehend ergeben sich durch Legendre-Transformationen die anderen thermodynamischen Potentiale, die wir bereits kennengelernt hatten:

$$H(p, S, l_j, n_i) = U + pV = U - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i, l_j} + \sum_j \lambda_j l_j + \sum_i \mu_i n_i$$

$$F(V, T, l_j, n_i) = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i, l_j} + \sum_j \lambda_j l_j + \sum_i \mu_i n_i$$

$$G(p, T, l_j, n_i) = U + pV - TS = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i, l_j} + \sum_j \lambda_j l_j + \sum_i \mu_i n_i$$

$$= F + pV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i, l_j} + \sum_j \lambda_j l_j + \sum_i \mu_i n_i$$

Dieses Verfahren der Legendre-Transformationen lässt sich ohne weiteres fortsetzen. So lassen sich z. B. weitere thermodynamische Potentiale definieren:

$$I(V, S, \mu_i, l_j) = U - \sum_i \mu_i n_i = TS - pV + \sum_j \lambda_j l_j$$

$$K(p, S, \mu_i, l_j) = H - \sum_i \mu_i n_i = TS + \sum_j \lambda_j l_j$$

$$J(T, V, \mu_i, l_j) = F - \sum_i \mu_i n_i = -pV + \sum_j \lambda_j l_j$$

$$L(T, p, \mu_i, l_j) = G - \sum_i \mu_i n_i = \sum_j \lambda_j l_j$$

Mit

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \lambda_j dl_i$$

folgt für die totalen Differentiale:

$$dI = dU - \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i n_i d\mu_i = TdS - pdV - \sum_i n_i d\mu_i + \sum_j \lambda_j dl_j$$

und entsprechend dem bekannten Verfahren:

$$dK = TdS + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i + \sum_j \lambda_j dl_j$$

$$dJ = -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i + \sum_j \lambda_j dl_j$$

$$dL = -SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i + \sum_j \lambda_j dl_j$$

für die partiellen Differentialquotienten gilt dann z. B.:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V, \mu_i, l_j} = -S, \quad \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T, \mu_i, l_j} = -p, \quad \left(\frac{\partial J}{\partial \mu_i}\right)_{T, \mu_{k \neq i}, l_j} = -n_i$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial l_j}\right)_{T, \mu_i, l_{k \neq j}} = \lambda_j$$

Das thermodynamische Potential $J(T, V, \mu_i, l_j)$ heißt das *große Potential*, es spielt in der statistischen Thermodynamik bei der Definition der sog. großkanonischen Gesamtheit (grand canonical ensemble) eine zentrale Rolle.

Man sieht dieser Verallgemeinerung des Verfahrens der Legendre-Transformation an, dass es noch viele Möglichkeiten gibt, andere thermodynamische Potentiale zu definieren. Nur wenige haben jedoch Bedeutung und praktische Anwendung gefunden.

Wir erwähnen noch zwei weitere thermodynamische Potentiale, die sich aus der Entropiedarstellung der integrierten Gibbs'schen Fundamentalgleichung ergeben:

$$S = \frac{U}{T} + V \frac{p}{T} + \sum_j \frac{\lambda_j}{T} l_j + \sum_i \frac{\mu_i}{T} \cdot n_i$$

$$\Phi \left(\frac{1}{T}, V, n_i, l_j \right) = S - \frac{U}{T} = -\frac{F}{T} \quad (\text{Massieu - Funktion})$$

$$\Psi \left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, n_i, l_j \right) = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} = -\frac{G}{T} \quad (\text{Planck - Funktion})$$

Die Funktion Φ wurde schon im Jahr 1869 als erstes thermodynamisches Potential von Massieu eingeführt, Ψ von Planck um das Jahr 1885. Beide Funktionen sind Legendre-Transformationen der Entropie. Die Massieu-Funktion spielt in der Theorie der „Thermodynamik der irreversiblen Prozesse“ eine wichtige Rolle.

Die totalen Differentiale von Φ und Ψ erhält man durch Einsetzen der Gibbs'schen Fundamentalgleichung in der differentiellen Entropie-Form:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i - \sum_j \frac{\lambda_j}{T} dl_j$$

in

$$d\Phi = dS - \frac{dU}{T} - Ud \left(\frac{1}{T} \right)$$

und in

$$d\Psi = dS - \frac{dU}{T} - Ud \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{p}{T} dV - Vd \left(\frac{p}{T} \right)$$

mit dem Ergebnis:

$$d\Phi = -U \cdot d \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i - \sum_j \frac{\lambda_j}{T} dl_j$$

$$d\Psi = -U \cdot d \left(\frac{1}{T} \right) - Vd \left(\frac{p}{T} \right) - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i - \sum_j \frac{\lambda_j}{T} dl_j$$

Daraus lassen sich wieder durch Koeffizientenvergleich die partiellen Differentiale von Φ nach $1/T$, V , n_i und l_j bzw. von Ψ nach $1/T$, p/T , n_i , l_j sofort angeben, also z. B.

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{\frac{1}{T}, n_i, l_j} = \frac{p}{T}$$

oder

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\frac{p}{T}, n_i, l_j} = -U$$

Wir verzichten auf eine vollständige Darstellung, da sie offensichtlich ist.

Alle hier erwähnten thermodynamischen Potentiale (I, K, J, L, Φ, Ψ) sind U, S, F und G völlig äquivalent. Sie enthalten alle thermodynamischen Informationen eines gegebenen Systems und aus ihren Ableitungen nach den entsprechenden Variablen können kalorische und thermische Zustandsgleichungen erhalten werden. Alle thermodynamischen Potentiale sind in adäquater Weise geeignet, thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen und Stabilitätsbedingungen abzuleiten.

So lässt sich, z. B., die Planck-Funktion Ψ genauso wie G zur Formulierung der chemischen Reaktionsgleichgewichtsbedingungen verwenden. Sind alle $dl_j = 0$, so ergibt sich:

$$d\Psi = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) - Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

Wenn jetzt $dn_i = v_i d\xi$ gesetzt wird, folgt bei $T = \text{const}$ und $p = \text{const}$:

$$d\Psi = - \sum_i \mu_i \frac{v_i}{T} d\xi = -\frac{1}{T} \left(\sum v_i \mu_i\right) d\xi = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} \cdot d\xi$$

Da $(\partial G/\partial \xi)_{T,p} = 0$ im chemischen Gleichgewicht ist, gilt auch $d\Psi_{1/T,p/T} = 0$ bzw. $(\partial \Psi/\partial \xi)_{1/T,p/T} = 0$.

J SI-Einheiten physikalischer Größen und Fundamentalkonstanten

SI-Einheiten für physikalische Größen und Fundamentalkonstanten sind nach internationaler Übereinkunft verbindlich für die wissenschaftliche Literatur und Lehrbücher. Dennoch finden sich, vor allem in der älteren Literatur, auch nicht mehr zulässige Einheiten. Neben den SI-Einheiten sind daher nachfolgend auch Umrechnungsfaktoren für nicht mehr gebräuchliche Einheiten angegeben.

Temperatureinheit

1 Kelvin (K), statt der Kelvinskala ist auch die Celsius-Skala zulässig: $T(\text{K}) = \vartheta(^{\circ}\text{C}) - 273,15$.

Zeiteinheit

Eine Sekunde (s)

Längeneinheit

Ein Meter (m). Entsprechend sind Flächen in m^2 und Volumen in m^3 anzugeben.

Zulässig sind auch: 1 Zentimeter (cm) = 10^{-2} m, 1 Millimeter (mm) = 10^{-3} m,

1 Micrometer (μm) = 10^{-6} m, 1 Nanometer (nm) = 10^{-9} m, 1 Kilometer (km) = 10^3 m.

Masseinheiten

Das Kilogramm (kg). Zulässig sind auch: 1 g = 10^{-3} kg, 1 mg = 10^{-6} kg, 1 μg = 10^{-9} kg, 1 ng = 10^{-12} kg, 1 Tonne = 10^3 kg.

Mengeneinheiten

Die Einheit ist das Mol (mol). 1 mol enthält N_L (Lohschmidt-Zahl, auch Avogadro-Zahl genannt) = $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen).

Elektrische und magnetische Einheiten

Elektrische Ladung: 1 Coulomb (C)

elektrische Spannung: 1 Volt (V) = $1 \text{ C} \cdot \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

elektrische Feldstärke: $1 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$

elektrische Stromstärke: 1 Ampere (A) = $\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$

elektrische Stromdichte: $1 \text{ C} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$

elektrischer Widerstand: 1 Ohm (Ω) = $1 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{C}^{-1}$

magnetische Feldstärke: 1 Tesla (T) = $1 \text{ kg} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Kraft und Druck

Krafteinheit: 1 Newton (N) = $1 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

Druckeinheit: 1 Pascal (Pa) = $1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, zulässig ist auch: 1 bar = 10^5 Pa

Energie

1 Joule (J) = $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 1 \text{ A} \cdot \text{V} \cdot \text{s}$.

Zulässig sind auch: 1 Kilojoule (kJ) = 10^3 J, 1 Microjoule (μJ) = 10^{-6} J.

Leistung

Watt (W) = $1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \cdot \text{A} \cdot \text{V}$. Zulässig ist auch: 1 Kilowatt (kW) = 10^3 W.

Umrechnungsfaktoren

1 Å	1 atm	1 torr	1 cal	1 kWh	1 eV	1 Liter (L)	1 Stunde (h)
10^{-10} m	1,01325 · 10^5 Pa	133,32 Pa	4,184 J	3600 kJ	1,60218 · 10^{-19} J	10^{-3} m ³	3600 s

Wichtige Fundamentalkonstanten

Größe	Symbol	Zahlenwert	Einheit
Lichtgeschwindigkeit	c	$2,99792 \cdot 10^8$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Elementarladung	e	$1,602176 \cdot 10^{-19}$	C
Faraday-Konstante	$F = N_L \cdot e$	96485	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	k_B	$1,30807 \cdot 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Gaskonstante	$R = N_L \cdot k_B$	8,3145	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Planck'sches Wirkungsquantum	h	$6,62608 \cdot 10^{-34}$	$\text{J} \cdot \text{s}$
Lohschmidt-Zahl	N_L	$6,02214 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Stefan-Boltzmann-Konstante	σ_{SB}	$5,6705 \cdot 10^{-8}$	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
Gravitations-Konstante	G	$6,673 \cdot 10^{-11}$	$\text{N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$

K Ergänzende und weiterführende Literatur

Die folgende Liste enthält eine Auswahl von Büchern, die die allgemeine Thermodynamik behandeln mit Betonung der phänomenologischen Grundlagen. Bücher, die ausschließlich oder ganz überwiegend statistische Thermodynamik oder irreversible Thermodynamik zum Thema haben, sind hier nicht aufgeführt.

Klassiker der chemischen und allgemeinen Thermodynamik

- Prigogine I, Defay R (1954) Chemical thermodynamics. Longmans
Ein exzellent geschriebenes Standardwerk, das das Wissen seiner Zeit umfasst und bereits den Begriff der Entropieproduktion mit einbezieht. Manche der „Topics“ sind allerdings veraltet und nicht mehr aktuell.
- Guggenheim EA (1967) Thermodynamics. North-Holland Publishing Company
Sehr klare Diskussion der Grundlagen. Enthält auch gleichzeitig grundlegende Aspekte der statistischen Thermodynamik und knappe Kapitel über Wärmestrahlung und Thermodynamik in äußeren Feldern sowie eine kurze Einführung in die irreversible Thermodynamik
- Callen HB (1985) Thermodynamics and introduction to thermostatics. John Wiley + Sons
Sorgfältige und kompetente Darlegung der Grundlagen mit Übungsaufgaben. Betont die Bedeutung der Gibbs'schen Fundamentalgleichung. Enthält auch Kapitel zur statistischen und irreversiblen Thermodynamik.
- Haase R (1956) Thermodynamik der Mischphasen. Springer
Eine umfassende Darstellung der Mischphasenthermodynamik, die alles enthält, was Grundlegendes zu diesem Thema zu sagen ist. Auch heute noch eine wichtige Quelle der Information.
- Münster A (1968) Chemische Thermodynamik. Verlag Chemie
Ein kurzgefasstes Lehrbuch, aber auf hohem Niveau. Enthält vor allem eine sehr gründliche Entwicklung der phänomenologisch-theoretischen Grundlagen.

Grundlagenbücher

- Levine IN (2003) Physical chemistry, 5th edn. McGraw-Hill
Allein die Hälfte des Buches ist der phänomenologischen Thermodynamik gewidmet. Die Darstellung ist klar, korrekt und gut verständlich, ergänzt durch viele nützliche Übungsaufgaben. Empfehlenswert für Anfänger.
- Kortüm G, Lachmann H (1981) Einführung in die chemische Thermodynamik, Verlag Chemie
Ein Lehrbuch mit Einführungscharakter, aber dennoch einer recht detaillierten Behandlung. Gut zum ernsthaften Studium der Grundlagen geeignet. Enthält auch einen kurzen, separaten Abschnitt über statistische Thermodynamik.
- Kondepudi D, Prigogine I (1998) Modern thermodynamics. John Wiley + Sons Ein didaktisch gut aufbereitetes Lehrbuch für Anfänger, das sich auf die wesentlichen Aspekte konzentriert und auch eine Einführung in die lineare irreversible Thermodynamik bietet sowie neuere Ergebnisse zu nichtlinearen Systemen vorstellt.
- Weingärtner H (2003) Chemische Thermodynamik. Teubner
Behandelt in klarer, aber recht knapper Form die Grundlagen der chemischen Thermodynamik. Gut geeignet als Begleiter für Vorlesungen. Kombiniert phänomenologische und molekularstatistische Grundlagen.
- Schreiter W (2010) Chemische Thermodynamik. de Gruyter
Ein Buch mit Schwerpunkt auf Übungen und Aufgaben für Anfänger, die einen recht weiten Anwendungsbereich abdecken. Tiefergehende und systematische Grundlagen der Thermodynamik werden nicht vermittelt.

Schwerpunkte Verfahrenstechnik und technische Thermodynamik

- Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, de Azevedo EG (1998) Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Prentice Hall PTR
Gut lesbares und didaktisch wertvolles Buch. Konzentriert sich im Wesentlichen auf Phasengleichgewichte und deren Anwendung. Geschickte Kombination von phänomenologischer und molekularer Interpretation. Enthält gute Übungsaufgaben.
- Hahne E (1992) Technische Thermodynamik. Addison-Wesley
Ausführliche Darstellung der verfahrenstechnischen Grundlagen der Thermodynamik mit vielen Beispielen und Übungsaufgaben aus dem Bereich der technischen Thermodynamik.
- Stephan K, Mayinger F (1988) Thermodynamik. Springer, 2 Bände: I. Einstoffsysteme, II. Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen.
Standardwerk der Thermodynamik für Verfahreningenieure. Enthält zahlreiche Aufgaben mit Lösungen aus dem Bereich der Verfahrenstechnik.
- Gmehling J, Kolbe B (1992) Thermodynamik. Verlag Chemie
Klar strukturiertes Buch, das sich vor allem der Berechnung von Phasengleichgewichten mit Gruppenbeitragsmodellen widmet. Enthält auch Beispielrechnungen.

- Pfennig A (2004) *Thermodynamik der Gemische*. Springer
Ein informatives Buch mit Betonung auf thermischen Zustandsgleichungen und sog. G^E -Modellen, wie sie vor allem Chemieingenieure benötigen. Enthält Übungsaufgaben zum Thema und nützliche zusammenfassende Tabellen.

Schwerpunkt Biochemie

- Klotz IM, Rosenberg RM (2000) *Chemical thermodynamics*. Wiley + Sons
Vermittelt recht ausführlich allgemeine Grundlagen mit Betonung auf wässrigen Lösungen und biochemischen Aspekten. Es wird bevorzugt von der Planck'schen Funktion Gebrauch gemacht.
- Alberty RA (2003) *Thermodynamics of biochemical reactions*. Wiley
Grundlagen in Kurzform werden vorangestellt. Der Inhalt konzentriert sich auf wässrige Systeme mit biochemischen Reaktionen, die teilweise sehr ausführlich behandelt werden. Enthält auch reichhaltiges Datenmaterial und Rechenprogramme zur biochemischen Thermodynamik.
- Haynie DT (2008) *Biological thermodynamics*. Cambridge University Press
Ein elementares Buch, das einen Überblick über biochemische Systeme gibt. Gut geeignet zum Nachschlagen, weniger zum quantitativen Verständnis der biochemischen Thermodynamik.

Schwerpunkt Physik

- Kluge G, Neugebauer G (1994) *Grundlagen der Thermodynamik*. Spektrum-Verlag
Gutes Lehrbuch in konzentrierter Darstellung. Betont den Standpunkt der Physik. Bringt Aufgaben und Beispiele aus diesem Bereich. Enthält auch ein relativ langes Kapitel zur irreversiblen Thermodynamik. Phänomenologische und statistische Thermodynamik wird teilweise simultan vermittelt.
- Müller I (1994) *Grundzüge der Thermodynamik*. Springer
Eine sehr individuelle und originelle Behandlung des Themas mit interessanten Beispielen aus verschiedenen wissenschaftlichen Bereichen. Betont die physikalischen und verfahrenstechnischen Grundlagen. Enthält auch Kapitel zur statistischen Thermodynamik.

Schwerpunkt: kondensierter Zustand

- Rowlinson JS, Swinton FL (1982) *Liquids and liquid mixtures*. Butterworths
Hervorragende Behandlung der phänomenologischen Thermodynamik des flüssigen Zustands einschließlich einer recht ausführlichen Diskussion von Phasengleichgewichten in Mischungen. Enthält auch einen Abschnitt über Flüssigkeits-

struktur und statistische Mechanik des flüssigen Zustands, der allerdings etwas veraltet ist.

- Stolen S, Grande T (2003) Chemical thermodynamics of materials. John Wiley + Sons

Informatives, aber recht spezifisches Lehrbuch zur Thermodynamik von flüssigen und vor allem festen Systemen mit Hinblick auf die Materialwissenschaften. Enthält auch Diskussionen vom Standpunkt der Molekularstatistik aus. Sporadisch werden auch Grenzflächenphänomene mitbehandelt.

Sachverzeichnis

A

Absorptionskoeffizient, 422–423, 438, 473
Adiabat, 188, 206
Adiabatengleichung, 190, 342–343, 350, 365–369
Adiabatenkoeffizient, 269, 273, 277, 386, 411, 452
Adiatisch-reversibel, 264–265, 273, 337, 390
Aggregatzustand
 stabil, 135
Airbag, 11
Akkretion, 147–148
Albedo, xxi, 425–426, 463–464
Aluminiumdraht, 89–90
Ammoniak, 125, 155
Antiteilchen, 467–468
Antoine-Gleichung, 310, 371
Arbeit, xxiii, 109–112, 116–117, 121, 143, 150, 160, 175, 180, 188, 197, 199, 206–207, 213–217, 219, 259, 261, 277, 285, 294–295, 297, 302, 320, 327, 339–340, 352–353, 369, 390, 392, 417, 435, 453–454, 458–459, 481
 dissipiert, 112, 115–116, 212–215, 217, 226, 256, 332, 370, 384, 458–459
 quasistatisch, 190, 214, 341, 354, 416
Arbeitskoeffizient, 111, 188, 204, 215
Arbeitskoordinate, xxii, 111, 215, 221, 232, 279
Arbeitsprozess
 isobar quasistatisch, 191
Argon, 18
 Bestimmung, 156
Argon in der Luft, 17
Aufheizung
 Raum, 259
Ausdehnungskoeffizient
 linear, 97

thermisch, xxiii, 57, 74–75, 79, 84, 91, 93–96, 208–209, 234, 307, 342, 356, 373

Ausflussfunktion, 267, 269, 337

Ausströmungsprozess, 264–265

Azeton, 70, 492–493

B

Benedikt-Webb-Rubin-Gleichung, 101–102
Benzen, 158–159
Benzindämpfe, 25
Benzoesäure, 133, 346–347
Bernoulli-Gleichung, 270–271, 333, 402–403
Bildungsenthalpie, 139, 142, 164, 167, 169, 183, 252, 346–347, 380, 396, 493
Bimetall-Münze, 85
Bimetallthermometer, 96
Binnendruck, 59
Binominaltheorem, 43
Binominalverteilung, 45–46
Biogasreaktor, 151
Blei, 20–21, 165, 176–177, 494
Bleigießen, 165
Bombardierkäfer, 327, 329
Bombenkalorimeter, 131, 133, 161
Born-Haber'scher Kreisprozess, 138, 140
Bornitrid, 249
Brennwert, 136–138

C

Carnahan-Starling-Gleichung, 77, 303, 332, 381
Carnot'scher Kreisprozess, 195, 326
Carnot-Kühlmaschine, 198, 200
Carnot-Maschine, 197–200, 217, 298, 324–327, 352
Carnot-Prozess, 198, 200, 206–207, 298, 324, 353, 469, 482
Carnot-Wärmepumpe, 198, 200

- Chloroform, 70, 167
 Chondrit, 456
 Clapeyron'sche Gleichung, 246, 250, 308, 316, 372, 405, 490
 Clausius-Clapeyron'sche Gleichung, 247, 372, 374–375, 379–380, 392, 400, 464, 491
 Clement und Desormes, 386, 388
 CO₂, 3, 24–25, 60, 67, 101–102, 106, 132–133, 136, 151–153, 159, 162, 164, 170–171, 182–184, 247–248, 286, 288, 347, 359–360, 386, 491, 493
 Cyclohexan, 158–159, 303–304, 306, 492, 500, 503
 Cyclohexen, 158–159
- D**
- Dampfdruck, 10, 22, 25, 125, 142, 180, 240, 302, 309–311, 313, 329, 331, 346, 361, 372, 379–380, 399, 433–434, 463–464, 491
 Dampfdruckkurve, 243–244, 246–248, 250–251, 278, 306–307, 309, 378, 405
 Dampflokomotive, 180
 Dampfphase, 60, 241, 302, 311, 373
 Dampfstrahlrakete, 330
 Daten
 kritisch, 67, 304, 491
 Dewar-Gefäß, 145, 167
 Diamant, 249, 254–255, 376–377, 496
 Diatherm, 113, 128
 Dichte
 mittlere, 19–20, 22, 84, 92–93, 313, 350
 Dichteschwankungen, 322
 Diesel-Motor, 293, 295, 297
 Dieterici-Gleichung, 86–87
 Differential
 total, 32, 35, 37, 41, 55, 68, 110, 113, 118–119, 222, 228, 253, 280, 490
 vollständig, 39–40, 49, 110, 112–113, 476
 Differentialkoeffizient
 partiell, 29, 227
 Dissoziationsenergie, 139
 Druck
 konstant, 118–119, 126
 Druck-Virialkoeffizient
 Volumen, 103
 Druckabhängigkeit, 124, 154, 174, 208, 255
 Druckkoeffizient
 thermisch, xxiii, 56, 76, 79
 Düsenstrahl, 265
- E**
- Edukt, 130, 132, 136, 165, 183
 Eisen, 26, 153, 170, 345, 407, 423, 456, 495
 Eisenbahnschienen, 89–90
 Eisenmeteorit, 153
 Eiskalorimeter, 145–146
 Elektrolytlösung, viii, 241
 π -Elektronen
 Delokalisierungsenergie, 158–159
 Elektronenaffinität, 139
 Emission, 25, 182, 407, 421
 Emissionskoeffizient, 422–423, 430–431, 473
 Endotherm, 126, 163, 169
 Energie
 freie, xxi, 72, 220, 222–223, 225, 280, 365, 414, 502
 innere, xxii, 3–5, 72, 109, 113–114, 121, 126, 138, 147–150, 173, 175, 188, 190, 221–222, 227, 238, 263, 272, 274, 293, 311, 345, 364, 371, 384–385, 409, 411, 413, 445, 454, 468, 471, 485–486
 Energieänderung
 innere, 343
 Energiedichte, 408–409, 412–413, 417, 419, 422, 466
 Energieeffizienz, 299
 Energieerhaltung, 113, 173
 Energieträger
 fossil, 170
 Enthalpie, 118–119, 121, 126–127, 129–130, 135–136, 138–139, 144, 159, 161, 165, 170, 174
 freie, xxi, 72, 220, 222–223, 238, 252, 414
 partiell molar, 119, 126, 172
 Enthalpieänderung, 119, 128, 139, 154, 165, 254, 318, 356–357, 388, 400
 Entropie, 3, 5, 40, 123, 200–201, 204–206, 208–209, 211, 217, 219–222, 231, 246, 249, 252, 256, 280, 365, 388, 394, 414, 417, 445, 448, 451–454, 468, 471, 475, 477, 479, 485–486, 493, 508
 Maximierung, 271
 Entropieänderung, vii, 218–219, 254, 272, 355, 357, 370, 388, 401, 449, 454, 471
 Entropieerzeugung, 219, 460
 Entropieproduktion, 217–219, 325, 338–339, 394, 400, 448, 458–459, 511
 differentielle, 187
 innere, vii
 Entsorgung
 CO₂, 101
 Erdatmosphäre, 24, 106, 182, 278, 419
 Erdbeschleunigung, 24, 27, 78, 84, 98, 214, 226, 274, 302, 358

- Erde, 2, 19–20, 22, 103–105, 147–149, 151, 153, 214, 220, 226, 276, 278, 415, 423–426, 433, 437, 439–440, 444, 451, 455, 458, 463, 472–473
- Erdgas, 24, 170–171, 183
- Erdgeschichte
thermodynamisches Szenario, 104, 106
- Erdkruste, 24, 84, 144, 149
- Erdoberfläche, 22, 24–25, 84, 105, 313, 424–425, 458
- Ethanol, 137–138, 159, 250, 503
- Euler'sche Gleichung, 34–35, 47, 68, 114, 227, 280
- Exotherm, 126, 142, 144–145, 167–169, 173, 183
- Experiment
Joule-Thomson, 174
- Exponenten
kritisch, 320, 322
- Exzessenthalpie, 126–127, 163, 178
molar, 127, 163, 179
partiell molar, 126–127
- F**
- Faktor
integrierender, 39
- Feld
elektrisch, viii, 3
magnetisch, viii, 3
- Feldspat, 144
- Feldstärke
elektrisch, 510
magnetisch, 510
- Festkörper, 58, 120, 123–126, 141, 209, 345, 354, 356
- Fixierung
chemisch, 182
- Flachkollektor, 430
- Flammentemperatur, 183, 185
- Flugbahn
parabelförmig, 289
- Fluktuationstheorie, 485
- Fluss
viskoser, 338
- Flüssiggas, 302, 434
- Flüssigkeit
inkompressibel, 88, 270–271, 333
- Flüssigkeitsausdehnung, 92, 94
- Flüssigkeitsthermometer, 9
- Flusswasser, 351
- Freiheitsgrad, 142
- Fundamentalkonstante, 509, 511
- Funktion
homogen, 34–35, 38, 47, 49, 55, 68–69, 114, 119, 206
- Funktion 1. Ordnung, 55, 206
- G**
- Galilei-Thermometer, 91–92
- Gangkorrektur
thermisch, 98
- Gas
ideal, 8, 57, 120, 132, 190, 199–200, 206, 225, 232–233, 254, 265, 277, 344, 367, 382, 385, 388, 479, 502
- Gasgesetz
ideales, 5
- Gaskonstante
allgemeine, 8
- Gasmischung, 8
real, 72–73, 82
- Gasnebel, 415, 429
- Gasphase, 60, 129, 132, 139, 240, 243, 310–312, 346–347, 372, 380
- Gasthermometer, 8–9, 14, 200
- Gay-Lussac, xxiii, 117, 120–121, 209–210, 359, 454
- Gemische
Ethanol+Wasser, 137–138
- Gesamtsystem, 2, 255–256, 273, 369, 409, 415, 448, 454–455, 479, 487–488
- Gestein, 144, 147–149
- Gewichtsbruch, xxiii, 4, 10–11
- Geysir, 312–313
- Gibbs'sche Fundamentalgleichung, 227, 237, 256, 279, 468, 506
- Gibbs'sches Phasengesetz, 4, 236, 239–240, 382–383
- Gibbs-Duhem-Gleichung, 228, 382–383
- Gibbs-Helmholtz-Gleichung, 230, 252, 254
- Glühlampe, 320, 353, 435, 437
- Gleichgewicht
materiell, 238
mechanisch, 238
thermisch, 5–6, 116, 200, 238
- Gleichgewichtsbedingung
hydrostatisch, 88
- Glyzin, 161–162
- Graphit, 132, 157, 170–171, 249, 254–255, 376–377, 496
- Gravitationsenergie, 173
- Gravitationsfeld, viii, 3, 276
- Grenzflächenphänomen, viii

- Größe
 extensiv, 5–6, 280
 intensiv, 6, 72, 111, 227
 molare, 4–5
 molare partielle, 229
- Grönland, 153
- Grundgleichung
 hydrostatisch, 277
- Guggenheim, 65, 107, 323
- H**
- Halbwertszeit, 177, 429, 459
- Hauptsatz
 erster, vi, 6, 130, 133–134, 217, 257, 294, 384, 477
 nullter, 6, 200, 477
 zweiter, vii, 187, 217, 220, 444, 449, 458, 469–470
- Hauptsatz der Thermodynamik
 erster, 6, 108, 113–114
 nullter, 5–6
 zweiter, 6, 186–187
- Hawking-Strahlung, 444, 470
- Hebelgesetz, 16, 243
- Heißluftballon, 78
- Heißluftmaschine, 392
- Heizung
 Gas, 299–300
 Öl, 299–300
 Strom, 299–300
- Heizwert, 136–138
- Helium, 269, 312, 441–442, 495
- Helmholtz'sche Gleichung, 230
- Hess'scher Satz, 134, 144
- Hexan, 82–83, 503
- Hintergrundstrahlung
 kosmisch, 415–416, 455, 470
- Hochvakuum, 11
- Höhenformel
 barometrisch, 24, 465
- Hydrazin, 164
- I**
- Impulserhaltungssatz, 174, 330
- Infrarot
 Fotografie, 449
 Kamera, 449–451
- Integrationsweg, 30, 126, 345, 476
- Inversionskurve, 122, 211, 362, 482–485
- Ionenkristall, 138–140
- Ionenplasma, 452
- Ionierungsenergie, 138
- Isenthalpe, 122
- Isentrop, xxiii, 202, 211–212, 221, 233, 265, 273–274, 277, 282, 337–338, 390, 451–452, 466, 470, 505
- Isochor, 115, 193–195, 293–298, 349, 354, 466
- Isolierung
 thermisch, 112
- Isothermen, 8, 60, 188
- J**
- Joule-Prozess, 389, 392
- Joule-Thomson-Prozess, 263, 360–361
- Jupiter, 426, 437, 439, 466–467, 472–473
- K**
- Kaffee
 selbstwärmend, 168–169
- Kalium, 161
- Kanonenkugel, 286–288
- Kautschuk, 278–285
- Kelvin-Skala, 7–8, 10
- Kirchhoff'sches Strahlungsgesetz, 422–423
- Koeffizient
 Gay-Lussac, xxiii, 117, 209–210, 359
 Joule, 117
 Joule-Thomson, 122
 kritisch, 61, 86–87
- Kollektor
 fokussierend, 431, 433
- Kombinatorik, 43
- Komponente
 freie, 241
- Kompresse
 selbstkühlend, 168–169
- Kompressibilität, 376
 adiabatisch, 342
 isentrop, xxiii, 211–212, 233, 265, 466, 505
 isotherm, xxiii, 56–57, 79, 89, 234, 316, 342, 354, 377
- Kompressionsvolumen, 295
- Kompressor, 291
- Kontinuitätsgleichung, 266, 336, 402
- Konvektionsbewegung, 277
- Konzentration
 molale, 5
 molare, 4, 24, 89, 102
- Korrespondierende Zustände
 Prinzip, 106–107, 320, 322
- Kräftegleichgewicht, 23, 105, 274, 319, 392–393, 400, 438
 statisch, 212, 214
- Kraft
 elektromotorisch, 111
- Kraftwerk, 299, 351

Kreisprozess, 30, 138–139, 195, 197–200,
202, 206–207, 291–294, 297, 324–326,
353–354, 394, 480–481
Carnot, 206–207, 216, 324, 480–481
Diesel, 295
Otto, 293–295
reversibel, 353–354
Stirling, 297
Kristall
ideal, 281
Kugel
schwingend, 273
Kühlmaschine, 198
Kühlschrank, 198, 352–353
Kühltemperatur, 312
Kupfer, 355, 423, 496

L

Ladung
elektrisch, 111
Lager
geothermisch, 352
Lagrange'scher Multiplikator, 40, 43, 50
Lambert-Beer'sches Gesetz, 89
Laval-Düse, 269, 335–337
Legendre-Transformation, vii, 36–38, 48,
232–233, 235, 280, 382, 489, 506–508
Leistungsziffer, 198
Lichtausbeute, xxiv, 435, 437
Lichtintensität, 418, 421–422, 424
Lohschmidt-Zahl, xxii, 3, 510–511
Lord Kelvin, 204, 480
Lösungsenthalpie, 172, 177–178
Luftpumpe, 291

M

Masse
reduziert, 174
Massenbilanzgleichung, 504
Massenbruch, 4
Massendifferenzierung, 147, 149–151
Massenfluss, 265, 269, 330, 402, 504
Massieu-Funktion, 508
Maxwell-Konstruktion, 241–242, 304–305,
321, 381
Maxwell-Relation, 34
Meeresspiegel, 22, 88, 375
Meerwasser, 22, 88, 101, 350
Dichte, 21, 23, 101
Meerwasser-Kompressibilität, 88
Metalldraht, 278, 281–285
Metallfaden, 99–100
Metastabil, viii, 254, 314, 400
Methan-Blase, 350

Methanol, 405–406, 492–493, 501, 503
Minto-Rad, 301–302
Mischung
molare Energie, 114
Mischungstemperatur, 162
Mischvirialkoeffizient, 73, 82
Molalität, xxii, 5, 10, 18, 91
Molalitätsskala, 90
Molarität, xxi, 4, 10, 74
Molenbruch, 4, 10, 18
Molwärme, xxi, 3, 115, 117, 119, 123–125,
142, 153–155, 165, 167–168, 177,
183–184, 252, 254, 288, 307, 310, 329,
345, 350–351, 355–356, 359–360, 364,
370, 492–493

N

Nachtsichtgerät, 451
Nahrungsmittelindustrie, 314
Natriumazid, 11
n-Butan, 250, 492–493, 500
Nenner
integrierende, 38–40, 48, 201–203,
477, 479
Neon, 10, 81–82, 497
Newton'sches Gravitationsgesetz, 147
Nichtgleichgewicht, 220–224, 226,
271–272, 423

O

Oberfläche
 pVT , 111–112, 190, 192, 243–244, 249,
251, 307
Oberflächenarbeit, 215–216
Oberflächentemperatur, 424, 426, 429, 451,
463–464, 472–473
Otto-Motor, 293, 295, 297
Ozon
Zersetzung, 166

P

Paarbildung, 467
Parameter
innerer, 221–223
Peltier-Element, 128
Pendelgleichung, 98
Pendeluhr, 98
Pfaff'sche Differentialform, 38, 475
Phase
denaturiert, 314, 316
flüssige, 60, 241, 243, 247–249, 302, 307,
309, 311
naturiert, 314, 316
2-Phasenbereich, 60, 243–244, 303

- 2-Phasengebiet, 251, 307, 322
 Phasenübergang, 60, 243, 245
 Phasendiagramm, 247, 249
 Bornitrid, 249
 H₂O, 247, 317
 Hochdruck, 248
 Kohlenstoff, 249
 Phasengesetz, vii, 241, 382
 Phasengleichgewicht, viii, 236, 241–243, 246, 249, 254–255, 303, 305–307, 315, 321, 381, 405, 512–513
 Dampf-Flüssig, 305
 Phasengrenze, 2, 248, 250, 255
 Phasenumwandlung, 241, 245, 249, 378
 Phasenumwandlung 1. Ordnung, 245, 250
 Photonen, 407–412, 414–419, 422, 437–438, 452–453, 466–467, 471
 Photonengas, 408–409, 412–417, 419–422, 451–456, 465–466, 468–469
 Druck, 409, 411–412
 Expansion, 453, 455
 Planck'sche Strahlungsformel, 456
 Planck'sches Wirkungsquantum, 511
 Planck-Funktion, 508–509
 Planet, 147–149, 151
 Planetenatmosphäre, 276
 Polypropylen, 182
 Polytropenkoeffizient, 193, 350
 Potential
 chemisch, xxiii, 227, 229, 238, 241, 245, 254–255, 257, 272–273, 304, 381, 414, 468
 großes, 507
 thermodynamisch, 227, 230, 232, 489, 506–508
 Produkt, 118, 130, 132, 136, 142, 144, 165, 183–184
 Propylenoxid, 182–183
 Protein, 314–315
 Prozess
 adiabatisch, 194, 199, 287, 298, 343, 416, 451
 adiabatisch-reversibel, 287
 Carnot, 298
 irreversibel, vii, 112, 187, 212, 214, 216, 218–219, 221, 223, 227, 289, 448, 454
 isenthalp, 121
 isentrop, 202
 isobar, 191, 195, 283
 isobar quasistatisch, 348
 isochor, 195
 isodynamisch, 283
 isotherm, 298
 Joule-Thomson, 118, 121–122
 polytrop, 192, 194
 quasistatisch, 110, 113, 121, 213, 326, 343, 348, 505
 reversibel, vii, 188, 191–192, 202, 212, 217, 219, 282, 350, 388, 470
 Stirling, 298
 Punkt
 kritisch, 60–61, 66–67, 75–76, 86, 243–244, 247, 250–251, 304, 307, 320–322, 365–366, 405
Q
 Quarz, 10, 172–173, 356–357, 498
 Quasistatisch, 188, 192, 216–217, 236, 454, 505
 Quecksilber, 9–10, 57, 99–100, 145–146, 155, 342, 498
 Quecksilberthermometer, 428–429
R
 Raketengleichung, 330
 Raumheizen, 299
 Reaktion
 endotherm, 130
 exotherm, 130
 Reaktionen
 mineralisch, 144, 172
 Reaktionsenthalpie, 129, 132, 134, 142–145, 159, 166, 168–169, 172, 182–183, 185
 differentiell, 130
 exotherm, 142, 168, 183
 freie, 252
 integral, 130–131
 molar, 130, 142, 164, 166, 169, 173, 183
 Reaktionsgleichgewicht, viii, 226, 239–241, 383
 Reaktionslaufzahl, 129, 133
 Redlich-Kwong, 80
 Redlich-Kwong-Gleichung, 66–67, 77, 81, 101, 303, 364
 Reduktion
 CO₂, 151
 Reibungskoeffizient, 180, 182
 Reibungskraft, 180, 182, 214, 324, 334
 Reibungsverlust, 97, 289, 326–327
 Reibungswiderstand, 289
 Reversibel, 111, 188, 214, 219, 385, 401
 Rotationsenergie, 148–149, 175–176
S
 Saturn, 20, 426, 439–440, 466–467, 472–473
 Saturn-Mond Titan, 20
 Saugtrichter, 402

- Sättigungsdampfdruck, 8, 25, 278, 312–313, 375, 379
 Säugetier, 473
 Schallgeschwindigkeit, xxii, 97, 211–212, 268–269, 330, 335, 337–338, 358–359, 361–362, 394–395, 465–466, 503, 506
 Schießpulver, 164–165
 Schmelzdruckkurve, 243–244, 246–249, 318
 Schmelzpunkt, 7, 57, 149, 161, 376, 378, 400, 405, 433, 436, 456–457
 Schmelzvolumen, xxii, 249, 318, 392
 Schnellkochtopf, 398–399
 Schwarz'scher Satz, 33
 Schwarzes Loch, 444–446, 448–449, 470–471
 Schwarzpulver, 287
 Schwingung
 harmonisch, 275
 Schwingungsdauer, 98–99
 SI-Einheit, viii, xxi, 27, 81, 94, 367, 509
 Siedetemperatur, 245, 345, 362, 373, 375, 441, 491
 Solarkraftwerk, 433, 459
 Sonnenlichtkollektor, 430
 Sonnensegel, 437–440
 Spannung
 elektrisch, xxiv, 91, 111, 115, 510
 Sprengstoff, 141–143, 164, 286
 Stabilität, vii, 15, 85, 142, 232–233, 235–236, 278, 313–314
 Stabilitätsbedingung, 57, 233–234, 382, 485, 488–489, 509
 mechanisch, 233–234, 382, 489
 thermisch, 232–234, 489
 Standardbedingung, 134–135, 140, 159, 182
 Standardbildungsenthalpie, 134–137, 140, 158–159, 161, 170, 251–252, 377
 freie, xxi, 251
 molare, xxii, 162
 Standardbildungsgröße, 379, 493
 Standardreaktionsenthalpie, 134–136, 144–145, 157–158, 164, 170
 molar, 130
 Standuhren, 100
 Stefan-Boltzmann-Konstante, xxiii, 421, 425, 436, 511
 Stefan-Boltzmann'sches Strahlungsgesetz, 413, 422, 449
 Stern, 194, 415, 420, 429, 445, 452, 471
 Stirling-Motor, 293, 297, 299, 301
 Strahler
 farbig, 420, 422–423
 grau, 413, 420, 422–423
 schwarz, 413, 419–425, 430–431
 Strahlungsaustausch, 426
 Strahlungsdruck, 409, 415
 Strahlungsgleichgewicht, 408, 421–422, 426, 453
 Strahlungsintensität, xxii, 417–419, 422, 424, 426, 436, 444–446, 457
 Sublimationsdruckkurve, 243–244, 246–247, 378
 Superwärmeisolation, 440
 System
 geschlossenes, 1–3, 115, 130, 133, 187, 201, 217, 220–221, 238–239, 255, 257, 259, 279, 388
 heterogenes, 1–2, 4, 19, 236, 240–241
 homogenes, 1–4
 isoliertes, 1, 3, 220, 256, 271–272, 448–449
 offenes, vii, 1–3, 114, 119, 129, 160, 227, 237, 255–257, 259, 263–264, 270, 383, 387–388
 real, 65, 72
 thermodynamisches, vi, 1, 264, 269
- T**
 Tank
 Flüssiggas, 434
 Teilchenzahlerhaltung, 409
 Temperatur
 absolut, 195, 200–201, 204, 480–481
 empirische, vi, xxii, 3, 5–9
 gasthermometrisch, 187, 203–204, 477
 Temperaturabhängigkeit, 66, 74, 312, 489
 Theorem
 Clausius, 218
 Theorie
 van der Waals, 67, 81–82, 360, 365, 485
 Thermodynamik
 biochemische, viii
 irreversible, 511–513
 phänomenologische, vi, 512
 statistische, vi, 206, 281, 411, 507, 511–513
 Thermometer, 6, 9–10, 14, 91, 94, 96, 115, 117, 200, 361, 429, 457, 459–460
 Tiefsee, 101, 350
 Tintenfisch, 333–335
 Titan, 20, 276, 499
 Titrationskalorimetrie, 177
 Trimethylamin, 12, 167, 502
 Tripelpunkt, 7, 10, 240, 243, 247–249, 317, 463
 Triton, 463–465
 Turbine, 352, 433

U

- Überschall-Flugzeug, 97
- Überschallströmung, 335
- Umgebung, vii, 1, 7, 9, 94, 110, 112–113, 115, 118, 128, 143, 148, 150, 160, 163, 175, 188, 194, 198, 218–220, 256, 261, 294–295, 318, 320, 324, 401, 415, 428, 434–435, 473, 505
- Umwandlungsenthalpie, 172
- Umwandlungstemperatur, 245, 378
- Untersystem, 2, 255, 486–487

V

- van der Waals-Gleichung, 58, 60–67, 72, 75–76, 80–81, 86–87, 101, 106, 125, 155, 210–211, 242–243, 303–304, 306–307, 320, 322, 360, 366–367, 394, 482
- Variable
 - intensive, 69, 228
- Variablentransformation, 32–33
- Verbrennungsenthalpie, 131, 133, 136–138, 157–159, 161–162, 182
- Verbrennungsmotor, 198, 293, 297
 - Otto, 293
- Verdampfungsenthalpie, xxii, 136–139, 160, 181, 246, 250, 302, 308, 310–311, 345, 371–373, 375, 380, 400, 405–406, 434, 442, 489–490
- Verdampfungskühlung, 310
- Verdampfungsvolumen, 22, 251, 312
- Verdichtungsverhältnis, 295, 297
- Verfahren
 - Thermit, 169
- Versuch
 - Gay-Lussac, 117, 120–121
 - Joule-Thomson, 121–123
- Vinylchlorid, 156–157
- Virialentwicklung, 62, 65, 106
- Virialgleichung, 62–65, 72, 103, 124, 210–211
- Virialkoeffizient, xxii, 62–65, 72, 77, 81–82, 103–104, 106–107, 124, 155, 210–211, 320, 361–362, 372, 394
- Volumen, 115, 127, 132, 140, 145, 153–155, 175–176
 - frei, 59, 67, 332–333, 502–503
 - konstant, 115, 131, 156
 - partiell molar, xxii, 68, 74
- Volumenarbeit, 109, 112, 188, 195, 201, 215, 223, 257, 341

Volumenkontraktion, 455

- Volumenpolarisation
 - elektrische, 111
 - magnetische, 111

W

- Wand
 - diatherme, 6
- Wanduhren, 100
- Wärme, vi, xxii, 5–6, 109, 113, 115–116, 118–119, 126, 128, 131, 143, 150, 160, 163, 166, 168, 171, 175, 188, 197–199, 206–207, 219, 261, 277, 293, 295, 297, 302–303, 308, 324, 339, 352–353, 390, 392, 408–409, 417, 429, 431, 441, 453, 460, 476, 480, 505
- Wärmehaushalt, 160
- Wärmekapazität, xxi, 126, 133, 148, 156, 160, 173, 175, 184, 194, 224, 274, 307–308, 349, 352, 390, 431, 446, 456
 - molar, 115, 156, 169, 311
- Wärmekraftmaschine, 197, 301, 352
- Wärmeleitfähigkeit, xxiii, 339, 461
- Wärmeleitung, 177, 261, 338–339, 426, 436, 443, 460
- Wärmepumpe, 198, 207, 299–300
- Wärmespeicher, 430
- Wärmestrahlung, vii, 160, 177, 407, 409, 415, 423, 425–426, 430–431, 435, 441, 444, 448, 457–458, 461, 466, 473, 511
 - stationär, 423
- Wärmethorem
 - Nernst'sches, viii, 252, 254, 446
- Wasser, 7–8, 10, 18–19, 22–23, 25, 57, 88, 92, 94–95, 104–106, 133, 135–137, 144–145, 153–154, 157, 160, 165–166, 168–169, 171–172, 175–176, 180–182, 226, 241, 248, 250, 278, 302–303, 310, 312–314, 317–320, 329, 331–334, 351–352, 367–372, 375–376, 392, 398–400, 431, 474, 493, 503
- Wassergasreaktion, 157
- Wasserkühlung, 156
- Wasserstoffperoxidase, 329
- Wasserstrahlpumpe, 402–403
- Wegabhängigkeit, 110
- Wegunabhängigkeit, 29, 49, 133, 144
- Wellengleichung, 506
- Weltall, 220, 415–417, 429, 445, 455, 470–471
- Wendepunkt, 61
- Widerstandsthermometer, 9, 13

- Wirkungsgrad, 180, 197, 199–200, 207,
294–296, 298–299, 303, 324–326, 332,
351–354, 433, 470, 481
thermodynamisch, 197, 302, 353, 469
Wolkenbildungsgrenze, 278
- Y**
Yellowstone Nationalpark, 312
- Z**
Zentrifugalfeld, viii
Zerfall
radioaktiv, 176–177
Zugkraft, 111, 216
Zustandsfunktion, xxiii, 3, 6, 28–29, 34–36, 40,
55, 138, 201–202, 209, 345, 476–477
Zustandsgleichung, 50, 59, 62, 64–68, 72,
79–80, 84, 86, 106, 112, 192, 197, 210,
381, 413, 479
kalorisch, 230–231, 371
thermische, 55–56, 59, 62, 64, 86, 101,
103, 106, 230, 232, 276, 280–281, 303,
305, 344, 371, 409, 415, 502, 509,
513
van der Waals, 483
Zustandsgröße
extensive, 4, 68, 72, 227, 479
intensive, 4, 240
kalorisch, 115, 119
thermisch, 115
Zustandsvariable, 3, 5, 114, 133