

Gleichgewichtsthermodynamik

Andreas Heintz

Gleichgewichts- thermodynamik

Grundlagen und einfache Anwendungen

 Springer Spektrum

Prof. Dr. Andreas Heintz
Universität Rostock
Institut für Chemie
Rostock, Deutschland

ISBN 978-3-642-16889-5 (Hardcover)

ISBN 978-3-642-39676-2 (Softcover)

ISBN 978-3-642-16890-1 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-16890-1

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

© Springer Berlin Heidelberg 2011. Softcover 2013

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

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

Einbandentwurf: deblik, Berlin

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Springer ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media (www.springer.com)

Vorwort und Einleitung

Ich bin sehr beruhigt darüber zu hören, dass man die Welt erklären kann. Ich dachte schon, das Problem läge bei mir.

Woody Allen

Die naturwissenschaftliche Betrachtungsweise der Welt ist nicht die einzig gültige, aber sie ist die bisher erfolgreichste und zugleich folgenreichste in der menschlichen Geschichte gewesen. Einen wichtigen und besonderen Aspekt trägt dazu die Thermodynamik bei. Sie liefert eine umfassende und allgemeingültige Theorie der Materie unter den Bedingungen des thermischen und materiellen Gleichgewichtes. Die Zeit als physikalischer Parameter kommt in diesem Theoriegebäude zunächst nicht vor, und man wundert sich vielleicht, dass die Gleichgewichtsthermodynamik eine so große Rolle in Naturwissenschaften und Technik spielt, wo doch alle Prozesse der Natur gerade von der Zeit abhängen. Der Grund dafür ist, dass sich sehr viele Vorgänge in unserer natürlichen und technischen Welt relativ langsam abspielen und daher den Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts sehr nahe kommen. In anderen Situationen ist es genau umgekehrt: Prozesse laufen so schnell ab, dass sie fast augenblicklich ins Gleichgewicht gelangen. Kleine zeitliche Störungen bringen solche Systeme sehr rasch wieder in ein neues Gleichgewicht, so dass solche Prozesse sich praktisch immer im Gleichgewicht befinden.

Die Grundlagen der Gleichgewichtsthermodynamik sind weitgehend erforscht und bekannt. Die Bedeutung der Thermodynamik liegt heute vor allem in der großen Vielfalt ihrer Anwendungsgebiete. Dazu gehören neben der Chemie und der chemischen Verfahrenstechnik in wachsendem Ausmaß die Biochemie und Biologie, Geochemie und Geophysik, die Umweltchemie, die Meteorologie, die Medizintechnik, die Energietechnik, die Materialwissenschaften und in neuester Zeit auch die planetarische Physik und die Astrophysik. Der Charakter der Thermodynamik ist daher in vieler Hinsicht auch interdisziplinär geworden.

Die Lehrbücher der Vergangenheit werden dieser Entwicklung kaum gerecht, daher stehen in diesem Buch neben einer sorgfältigen Darlegung der theoretischen Grundlagen vor allem die vielfältigen Anwendungen in Form zahlreicher Beispiele aus den unterschiedlichsten Bereichen im Vordergrund.

Zum didaktischen Konzept des Buches ist Folgendes zu sagen. Die meisten moderneren Lehrbücher der Thermodynamik betonen nicht allein den

phänomenologischen Charakter der Thermodynamik, sondern entwickeln simultan einen mehr oder weniger großen Teil ihrer molekularstatistischen Grundlagen. Dies hat den Vorteil, dass der Leser gleichzeitig erfährt, wie die ungeheure Vielfalt der molekularen Bewegungen eines Systems mit über 10^{20} Teilchen bzw. seiner quantenmechanischen Mikrozustände mit den makroskopisch beobachtbaren, also phänomenologischen Gesetzmäßigkeiten verknüpft ist, und wie diese durch die Methode der statistischen Mechanik tiefer begründet werden können.

Selbstverständlich erhält die Thermodynamik erst dadurch ihre volle Bedeutung, dass die individuellen Eigenschaften eines makroskopischen Systems aufgrund seiner molekularen Dynamik und Struktur sowie seiner atomaren bzw. molekularen Wechselwirkungen verständlich werden. Im Zeitalter der immer rascher anwachsenden Rechenkapazitäten von Großrechnern ist absehbar, dass phänomenologische Eigenschaften molekularer Systeme mit immer zuverlässiger werdender Genauigkeit berechnet, d. h. vorausgesagt werden können. Die statistische Thermodynamik ist daher zweifellos ein immer wichtiger werdender Bestandteil der universitären Ausbildung.

Gerade deshalb ist es von Bedeutung, den richtigen Weg zu finden, der zu diesem Ausbildungsziel führt. Nach meiner Erfahrung sprechen gute Gründe dafür, zunächst die phänomenologische Thermodynamik zu behandeln, bevor ihre molekularstatistischen Grundlagen zur Sprache kommen. Die phänomenologische Thermodynamik ist eine in sich abgeschlossene und selbstkonsistente Theorie, die grundsätzlich nicht auf eine molekularstatistische Begründung angewiesen ist. Ihre formale Gestalt lässt sich allein aus den Hauptsätzen der Thermodynamik vollständig ableiten und der mathematische Aufwand, der dafür benötigt wird, ist gut überschaubar. Diese Einheitlichkeit, ihr formalästhetischer Reiz und ihre weitreichende Aussagekraft über das Verhalten der Materie im Gleichgewicht wird erfahrungsgemäß vom Anfänger nicht klar genug erkannt, wenn gleichzeitig Erläuterungen und Begründungen vermittelt werden, die nicht zwangsläufig zu einem Verständnis nötig sind. Das soll nicht bedeuten, dass auf einen molekularen Hintergrund vollständig verzichtet werden kann, aber es genügt, mit qualitativen Bildern der molekularen Struktur der Materie die didaktische Entwicklung der phänomenologischen Theorie zu unterstützen, um eine unnötige Abstraktheit zu vermeiden.

Dieser Weg der Darstellung der Thermodynamik wird hier verfolgt.

Das Buch gliedert sich in zwei Teilbände. Im ersten, hier vorliegenden Band, werden die Grundlagen der Gleichgewichtsthermodynamik behandelt und im Wesentlichen auf Reinstoffsysteme angewandt. Nach einem *einleitenden Kapitel* zu Grundbegriffen, wie der Definition von thermodynamischen Systemen, der empirischen Temperatur und dem idealen Gasgesetz, wird im *zweiten Kapitel* zunächst die notwendige Mathematik zur quantitativen Formulierung der Thermodynamik bereitgestellt, bevor im *dritten Kapitel* das Volumen als Zustandsgröße ausführlich behandelt wird. Wegen seiner Anschaulichkeit ist das Volumen dazu am besten geeignet. Es wird hier auch (im Vorgriff auf die Mischphasenthermodynamik) bereits der Begriff der partiellen molaren Größen eingeführt. Im *vierten Kapitel* folgt der erste Hauptsatz, wobei hier besonderer Wert auf die begriffliche Unterscheidung von Wärme und dissipierter Arbeit gelegt wird. Innere Energie und Enthalpie liefern die

Grundlagen der Kalorimetrie sowie der chemischen Reaktionsenthalpien. Sie stellen die energetischen Prinzipien der Thermodynamik unter Beachtung des Energieerhaltungssatzes dar, der auch äußere Energieformen wie kinetische und potentielle Energie des Systems und seiner Umgebung mit einschließen kann.

Der zweite Hauptsatz bereitet bekanntlich die größeren Verständnisschwierigkeiten als der erste. Daher wird im *fünften Kapitel* zunächst eine sorgfältige Unterscheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen getroffen, bevor die Entropie als Zustandsgröße auf Grundlage der reversiblen Prozesse eingeführt wird und mit ihr die absolute Temperatur. Mehrere Wege, die zu diesem Ziel führen, werden diskutiert und ihre Äquivalenz aufgezeigt. Die „Doppelnatur“ der Entropie als Zustandsgröße, die bei reversiblen Prozessen eine Erhaltungsgröße von System plus Umgebung ist, und die andererseits bei realen, d. h. teilweise oder vollständig irreversibel ablaufenden Prozessen, nur anwachsen kann, gehört zu den schwierigsten Verständnisproblemen der Thermodynamik und unterliegt den meisten Missverständnissen und Fehlinterpretationen. Ein konsequenter Weg, hier möglichst Klarheit zu schaffen, erscheint mir das *Axiom des stets positiven Vorzeichens der dissipierten Arbeit* bei partieller oder vollständiger Irreversibilität eines thermodynamischen Prozesses zu sein, da es hierzu eine Reihe anschaulicher Beispiele gibt, die die Allgemeingültigkeit dieses Axioms überzeugend nahelegen. Daraus folgt, dass es immer einen Anteil der Entropieänderung geben muss, der stets positiv oder Null ist, nämlich die *sog. innere Entropieproduktion* eines Systems. Diese Darstellungsweise des zweiten Hauptsatzes hat zudem den Vorteil, dass sie sich leicht auf offene Systeme im stationären Zustand erweitern lässt und damit gleichzeitig ein Weg zur „Thermodynamik irreversibler Prozesse“ gewiesen wird, einem eigenen Wissenschaftsgebiet, das in diesem Buch nicht weiter behandelt wird. Mit dem so erreichten Wissensstand sollte es dem Leser keine größeren Probleme bereiten, den sich anschließenden Unterabschnitten über thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen und die Notwendigkeit der Einführung der Zustandsgrößen „Freie Energie“ und „Freie Enthalpie“ folgen zu können. Die Kriterien der thermodynamischen Stabilität werden mit Hilfe einer neuartig formulierten Methode aus den besonderen Eigenschaften der Legendre-Transformationen abgeleitet. Der Rest des fünften Kapitels ist der Gibbs'schen Fundamentalgleichung, den thermodynamischen Potentialen, der Ableitung des Phasengesetzes und seiner Anwendung auf Phasenübergänge in Reinstoffsystemen gewidmet sowie der Darstellung einiger Beispiele von offenen stationären Systemen.

Den Abschluss des ersten Bandes bildet ein eigenes Kapitel über die *Thermodynamik der Wärmestrahlung*. Auch hier ist eine weitgehend rein phänomenologische Behandlung möglich, die alle wesentlichen Kenntnisse vermittelt und so den Zugang zu den vielfältigen Anwendungsgebieten verschafft, die durch entsprechende Aufgaben und Beispiele vorgestellt werden.

Wie bereits angedeutet, spielen Übungsaufgaben und Anwendungsbeispiele in diesem Buch eine dominante Rolle. Sicherheit im Verständnis und im Umgang mit dem Erlernten wird bekanntlich erst durch Lösen konkreter Probleme erworben. Die Lösungen der Aufgaben werden alle ausführlich besprochen. Es bleibt der Selbstdisziplin des Lesers überlassen, eigenständige Lösungswege zu finden und

sie zu kontrollieren. Viele Aufgaben sind nicht trivial, und sie beschäftigen sich häufig mit über den Text hinausgehenden Problemen. Das gilt noch mehr für die Abschnitte „Weiterführende Beispiele und Anwendungen“. Hier soll der Leser seine Kenntnisse erweitern können und die Vielfalt der Thematik aus allen Bereichen der Naturwissenschaft kennenlernen, wo thermodynamische Fragestellungen eine Rolle spielen bis hin zu interessanten Phänomenen des Alltagslebens. Das Buch ist daher sowohl zum Selbststudium wie auch als Begleiter zu Vorlesungen geeignet. Es werden durchgehend für physikalische Größen SI-Einheiten verwendet (s. Anhang J).

Nicht alles, was in der Thermodynamik wichtig ist und Anspruch darauf hätte, in einem Lehrbuch Platz zu finden, kann tatsächlich gebührend behandelt werden. Eine gewisse Auswahl zu treffen und Schwerpunkte setzen zu müssen, geschieht nicht nur aus Platzgründen, sondern ist auch didaktisch geboten. So werden z. B. aus dem Bereich der technischen Thermodynamik nur geeignete Fallbeispiele behandelt ohne jeden Anspruch auf Systematik und Vollständigkeit. Auch finden im ersten Band, z. B., die Methode der Jacobi-Determinanten, Phasenübergänge höherer Ordnung, kritische Phänomene oder metastabile Zustände nur am Rande oder gar nicht Erwähnung.

Benutzte Quellenliteratur ist an den entsprechenden Stellen des Textes angegeben. Eine Liste empfehlenswerter, das vorliegende Buch ergänzender Lehrbücher, ist in Anhang K zusammengestellt.

Dem hier vorliegenden ersten Band folgt ein zweiter Band, der die Darstellung der phänomenologischen Thermodynamik zum Abschluss bringt. Dieser zweite Band „Thermodynamik in Mischphasen und äußeren Feldern“ wird die Themen Phasengleichgewichte in Mehrkomponentensystemen, homogene und heterogene Reaktionsgleichgewichte, das Nernst'sche Wärmetheorem, Elektrolytlösungen, Elektrochemie, biochemische Thermodynamik, Grenzflächenphänomene, Gleichgewichte in elektrischen und magnetischen Feldern sowie in Gravitations- und Zentrifugalfeldern behandeln. Auch hier stehen neben den Grundlagen in besonderer Weise Aufgaben und Anwendungsbeispiele aus allen naturwissenschaftlichen und technischen Bereichen mit Bezug zu modernen und aktuellen Fragestellungen im Vordergrund.

Ich habe einer Reihe von Personen zu danken, deren Hilfe mir beim Verfassen des Buches unentbehrlich war. Frau Sabine Kindermann hat die langwierige Schreibarbeit des Textes und seiner zahlreichen Korrekturen zuverlässig und mit viel Geduld bewältigt. Frau Margitta Prieß hat die meisten der Abbildungen angefertigt und Herr Dr. Eckard Bich hat etliche numerische Berechnungen durchgeführt sowie bei der Formatierung des Gesamttextes wichtige Unterstützung geleistet. Ich danke auch allen Kollegen und Mitarbeitern, deren Anregungen zum Inhalt sowie Hinweise auf kleinere Irrtümer im Manuskripttext sehr wertvoll für mich waren.

Schließlich gilt mein Dank Frau Dr. Marion Hertel und Frau Beate Siek vom Springer-Verlag in Heidelberg für die reibungslose und verständnisvolle Zusammenarbeit bei der Herausgabe des Buches.

Inhaltsverzeichnis

1	Grundbegriffe	1
1.1	Thermodynamische Systeme und Zustandsgrößen	1
1.2	Maße für Stoffmengen und stoffliche Zusammensetzungen. Molare Größen	4
1.3	Thermisches Gleichgewicht und der „Nullte Hauptsatz der Thermodynamik“. Ideales Gasgesetz	5
1.4	Gelöste Übungsaufgaben und Anwendungsbeispiele	10
1.4.1	Berechnung von Molarität, Molalität, Molenbruch und Gewichtsbruch	10
1.4.2	Umrechnung von Molenbruch in Gewichtsbruch	11
1.4.3	Molekülzahl im Hochvakuum	11
1.4.4	Airbags in Autos	11
1.4.5	Zusammensetzung einer Gasmischung aus Druck- und Massenbestimmung	12
1.4.6	Bestimmung der Molmasse von Trimethylamin	12
1.4.7	Kalibrierung eines Platin-Widerstandsthermometers	13
1.4.8	Funktionsweise eines Gasthermometers	14
1.4.9	Balance und Stabilität von Gaskolben auf einer Balkenwaage	15
1.4.10	Bestimmung des Anteils von Argon in der Luft	17
1.4.11	Zusammenhang von Molenbruch und Molalität	18
1.4.12	Mittlere Dichte eines heterogenen Systems am Beispiel der Erde	19
1.4.13	Berechnung der inneren Struktur des Saturn-Mondes Titan	20
1.4.14	Die Zahl verborgener Goldmünzen	20
1.4.15	Bergung einer im Meer versunkenen Gasdruckflasche	21
1.4.16	Anstieg des Meeresspiegels durch Schmelzwasser des Grönlandeis	22
1.4.17	Verdampfungsvolumen eines Metalls	22
1.4.18	Balance von schwimmenden Eiswürfeln	22
1.4.19	Die Masse der Erdatmosphäre	24

1.4.20	Szenario der Freisetzung des gesamten Kohlenstoffs der Erdoberfläche als CO ₂	24
1.4.21	Emission von Benzindämpfen aus Pkw's in Deutschland	25
1.4.22	Analyse des Versuches der „Magdeburger Halbkugeln“	26
2	Mathematische Grundlagen zur Behandlung von thermodynamischen Zustandsfunktionen	29
2.1	Totales Differential, Wegunabhängigkeit des Integrals	29
2.2	Variablentransformationen	32
2.3	Der Schwarz'sche Satz	33
2.4	Homogene Funktionen und Euler'sche Gleichung	34
2.5	Legendre-Transformationen	36
2.6	Die Pfaff'sche Differentialform und der integrierende Nenner	38
2.7	Die Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren	40
2.8	Kombinatorik und Binominaltheorem	43
2.9	Gelöste Übungsaufgaben und Anwendungsbeispiele	46
2.9.1	Nachweis der Homogenität einer Funktion vom Grad 1	46
2.9.2	Homogenität von Funktionen mit mehreren Variablen	47
2.9.3	Legendre-Transformation und Rücktransformation einer Beispielfunktion	48
2.9.4	Ermittlung des integrierenden Nenners einer Differentialform	48
2.9.5	Wegunabhängigkeit der Integration einer Funktion mit 2 Variablen	49
2.9.6	Homogene Funktionen und Legendretransformation	49
2.9.7	Beispiel für die Anwendung von Gl. (2.1)	50
2.9.8	Kürzester Abstand zum Ort der Funktion $y \cdot x = a$	50
2.9.9	Beispiel für die Maximierung einer Funktion mit N Variablen unter Nebenbedingungen	51
2.9.10	Das letzte gemeinsame Mittagessen von 8 Freunden	52
2.9.11	Zahl der Gestaltungsmöglichkeiten eines Turms aus LEGO-Bausteinen	52
2.9.12	Wie viel Fleisch ist in der Mensasuppe?	53
3	Das Volumen als Zustandsfunktion	55
3.1	Thermische Zustandsgleichung, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität	55
3.2	Die van der Waals-Zustandsgleichung	58
3.3	Die verallgemeinerte Zustandsgleichung durch Virialentwicklung	62

3.4	Andere Zustandsgleichungen	64
3.5	Volumina von Mischungen, partielles molares Volumen	68
3.6	Partielle molare Volumina in realen Gasmischungen	72
3.7	Gelöste Übungsaufgaben und Anwendungsbeispiele	74
3.7.1	Temperaturabhängigkeit der Molarität	74
3.7.2	Bestimmung des partiellen molaren Volumens in einer flüssigen Mischung	74
3.7.3	Thermischer Ausdehnungskoeffizient eines v. d. Waals-Gases am kritischen Punkt	75
3.7.4	Kompressibilität eines v. d. Waals-Gases am kritischen Punkt	76
3.7.5	Thermischer Druckkoeffizient eines v. d. Waals-Gases am kritischen Punkt	76
3.7.6	Zweiter Virialkoeffizient nach der RK-Gleichung	77
3.7.7	Beweis der Formel für die Carnahan-Starling- Gleichung	77
3.7.8	Schwebezustand eines Heißluftballons	78
3.7.9	Zusammenhang von α_p und κ_{T^*}	79
3.7.10	Berechnung von α_p und κ_{T^*} einer Modellflüssigkeit	79
3.7.11	Berechnung des Gasdrucks in einer geschlossenen Stahlflasche	80
3.7.12	v.d.Waals-Parameter aus Messdaten des zweiten Virialkoeffizienten von Neon	81
3.7.13	Bestimmung des 2. Mischvirialkoeffizienten in einer realen Gasmischung	82
3.7.14	Druck- und Temperaturverlauf in der Erdkruste	84
3.7.15	Thermische Stabilität einer Bimetall-Münze	85
3.7.16	Die Dieterici-Zustandsgleichung	86
3.7.17	Zusammenhang zwischen Meeresspiegel und Meerwasser-Kompressibilität	88
3.7.18	Eine photometrische Bestimmungsmethode der isothermen Kompressibilität von Flüssigkeiten	89
3.7.19	Thermisches Verhalten von Eisenbahnschienen	89
3.7.20	Thermische Ausdehnung eines stromdurchflossenen Aluminiumdrahtes	90
3.7.21	Formulierung der partiellen molaren Volumina in der Molalitätsskala	91
3.7.22	Das Galilei-Thermometer	92
3.7.23	Thermische Ausdehnung von Wasser in Tee-, Wein- und Sektgläsern	94
3.7.24	Das Bimetallthermometer	96
3.7.25	Thermische Ausdehnung eines Überschall-Flugzeuges im Flug	97
3.7.26	Thermische Gangkorrektur von Pendeluhren	98

- 3.7.27 Speicherung und Entsorgung von CO₂ in der Tiefsee? 101
- 3.7.28 Umrechnung von Volumen- in Druck-Virialkoeffizienten 103
- 3.7.29 Ein thermodynamisches Szenario des atmosphärischen Wassergehaltes in der frühen Erdgeschichte 104
- 3.7.30 Das Prinzip der korrespondierenden Zustände 106

4 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik 109

- 4.1 Der Zusammenhang von Arbeit, Wärme und innerer Energie 109
- 4.2 Die Enthalpie als Zustandsgröße. Der Joule-Thomson-Prozess 118
- 4.3 Enthalpieberechnungen und Exzessenthalpien fluider Mischungen 126
- 4.4 Reaktionsenthalpien chemischer Reaktionen 129
- 4.5 Standardbildungsenthalpien 134
- 4.6 Weiterführende Beispiele und Anwendungen 136
 - 4.6.1 Brennwert und Heizwert am Beispiel von „Wodka“ 136
 - 4.6.2 Der Born-Haber’sche Kreisprozess 138
 - 4.6.3 Thermodynamik von Sprengstoffen an einem Beispiel 141
 - 4.6.4 Können Steine verbrennen? 144
 - 4.6.5 Das Eiskalorimeter nach Bunsen 145
 - 4.6.6 Thermodynamik der Akkretion und Massendifferenzierung bei der Entstehung von Planeten 147
 - 4.6.7 Optimierung der CO₂-Reduktion beim Biogasreaktor ... 151
- 4.7 Gelöste Übungsaufgaben 153
 - 4.7.1 Einschlag eines Eisenmeteoriten auf Grönland 153
 - 4.7.2 Erwärmung eines Wasserteichs durch Sonnenstrahlung 154
 - 4.7.3 Beweis einer thermodynamischen Identität für die Druckabhängigkeit der Molwärme 154
 - 4.7.4 Molwärme von Quecksilber und von Ammoniak bei höherem Druck 155
 - 4.7.5 Bestimmung von \overline{C}_V für Argon 156
 - 4.7.6 Wasserkühlung bei der Produktion von Vinylchlorid ... 156
 - 4.7.7 Standardreaktionsenthalpie der Wassergasreaktion 157
 - 4.7.8 Standardreaktionsenthalpie für die Bildung von Fe₃O₄ aus Fe₂O₃ und Fe 158
 - 4.7.9 Thermochemische Bestimmung der Delokalisierungsenergie der π -Elektronen in Benzen 158
 - 4.7.10 Standardbildungsenthalpie von Ethanol 159
 - 4.7.11 Wärmehaushalt des menschlichen Körpers 160

4.7.12	Molare Enthalpie von Kalium	161
4.7.13	Standardbildungsenthalpie von Glyzin aus der Verbrennungsenthalpie	161
4.7.14	Berechnung von Mischungstemperaturen	162
4.7.15	Molare Exzessenthalpie einer Modellmischung	163
4.7.16	Standardreaktionsenthalpien von Hydrazin mit B_2H_6 und N_2O_4	164
4.7.17	Wärmeproduktion beim Umsatz von Schießpulver	164
4.7.18	Thermodynamik beim Bleigießen an Silvester	165
4.7.19	Die Reaktionsenthalpie der Zersetzung von Ozon	166
4.7.20	Temperaturänderung beim Mischen von Trimethylamin und Chloroform	167
4.7.21	Selbstwärmender Kaffee und selbstkühlende Komresse	168
4.7.22	Thermodynamik des Thermit-Verfahrens	169
4.7.23	Vergleich der Wärmeproduktion und CO_2 -Bildung verschiedener fossiler Energieträger	170
4.7.24	Temperaturänderung in einem Wasserstrahl	171
4.7.25	Anwendung des Hess'schen Satzes zur Ermittlung der Umwandlungsenthalpie mineralischer Reaktionen	172
4.7.26	Thermodynamik des Zusammenstoßes zweier Himmelskörper	173
4.7.27	Druckabhängigkeit der Enthalpie aus einem Joule-Thomson-Experiment	174
4.7.28	Umwandlung der Rotationsenergie wassergefüllter Zylinder in innere Energie	175
4.7.29	Aufheizung von Blei durch radioaktiven Zerfall von ^{32}P	176
4.7.30	Titrationkalorimetrie und integrale Lösungsenthalpie	177
4.7.31	Thermodynamik einer Dampflokomotive	180
4.7.32	Chemische Fixierung von CO_2 in Polypropylencarbonat	182
4.7.33	Die Flammentemperatur von Erdgas-/Luft- Gemischen	183
5	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	187
5.1	Quasistatische thermodynamische Prozesse: Isothermen und Adiabaten	188
5.2	Die Verallgemeinerung von reversiblen (quasistatischen) Prozessführungen: polytrope Prozesse	192
5.3	Der Carnot'sche Kreisprozess und die Definition der absoluten Temperatur	195
5.4	Die Entropie als Zustandsfunktion und die Definition der absoluten Temperatur	201

5.5	Aus der Entropie abgeleitete thermodynamische Beziehungen	208
5.6	Dissipierte Arbeit und irreversible Prozesse	212
5.7	Entropieproduktion und dissipierte Arbeit	217
5.8	Kriterien für das thermodynamische Gleichgewicht. Die Zustandsgrößen freie Energie und freie Enthalpie	220
5.9	Gibbs'sche Fundamentalgleichung, Thermodynamische Potentiale	227
5.10	Thermodynamische Stabilitätsbedingungen	232
5.11	Thermodynamisches Gleichgewicht in heterogenen Systemen ohne chemische Reaktionen. Phasengleichgewichte und Gibbs'sches Phasengesetz	236
5.12	Die Maxwell-Konstruktion und Phasenumwandlungen reiner Stoffe	241
5.13	Freie Standardbildungsenthalpien	251
5.14	Thermodynamische Prozesse in offenen Systemen	255
5.14.1	Austritt eines komprimierten Gases aus einem Hochdruckbehälter	258
5.14.2	Aufheizung eines Raumes	259
5.14.3	Befüllung eines evakuierten Volumens unter adiabatischen Bedingungen	261
5.14.4	Analyse des Joule-Thomson-Prozesses als stationäres offenes System	263
5.14.5	Stationärer Ausströmungsprozess eines Gases durch eine Düse	264
5.14.6	Strömungsverhalten inkompressibler Flüssigkeiten. Die Bernoulli-Gleichung.	270
5.15	Weiterführende Beispiele und Anwendungen	271
5.15.1	Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen im isolierten System: Maximierung der Entropie	271
5.15.2	Bestimmung des Adiabatenkoeffizienten mit der Methode der schwingenden Kugel	273
5.15.3	Thermodynamik in Planetenatmosphären	276
5.15.4	Thermodynamik der Dehnung von Kautschukbändern und Metalldrähten	278
5.15.5	Wie weit fliegt eine Kanonenkugel?	286
5.15.6	Der fallende Kolben als irreversibler Prozess	289
5.15.7	Kompressoren und Luftpumpen	291
5.15.8	Verbrennungsmotoren als Kreisprozesse: der Otto-Motor, der Diesel-Motor, der Stirling-Motor	293
5.15.9	Energieeffizienz beim Raumheizen	299
5.15.10	Eine exotische Wärmekraftmaschine: Das Minto-Rad. . .	301
5.15.11	Berechnung des 2-Phasenbereiches Dampf-Flüssigkeit für Cyclohexan mit verschiedenen thermischen Zustandsgleichungen	303

5.15.12	Molwärme im 2-Phasengebiet Flüssig-Dampf bei konstantem Volumen	307
5.15.13	Verdampfungskühlung zur Erzeugung tiefer Temperaturen	310
5.15.14	Zur Wirkungsweise von Geysiren	312
5.15.15	Stabilität von Proteinen als Funktion von Temperatur und Druck. Anwendungen in der Nahrungsmittelindustrie	314
5.15.16	Eis kann Felsen sprengen und Berge bewegen	317
5.15.17	Korrespondierende Zustände: der kritische Punkt und kritische Exponenten	320
5.15.18	Eine reale Carnot-Maschine.	324
5.15.19	Der Abwehrmechanismus des Bombardierkäfers – thermodynamische Aspekte eines biologischen Phänomens	327
5.15.20	Die Dampfstrahlrakete	330
5.15.21	Das freie Volumen nach der Carnahan Starling-Gleichung	332
5.15.22	Wie bewegen sich Tintenfische?	333
5.15.23	Überschallströmung mit Laval-Düsen	335
5.15.24	Entropieproduktion bei Wärmeleitung und viskosem Fluss	338
5.16	Gelöste Übungsaufgaben	341
5.16.1	Quasistatische Arbeit im Grenzfall adiabatisch → isotherm	341
5.16.2	Berechnung von \bar{C}_V aus \bar{C}_p für Quecksilber mit Hilfe von pVT -Daten.	342
5.16.3	Zusammenhang von adiabatischer und isothermer Kompressibilität aus der Adiabatengleichung	342
5.16.4	Berechnung der inneren Energieänderung beim adiabatischen Prozess aus der Adiabatengleichung	343
5.16.5	Ableitung der Gibbs'schen Fundamentalgleichung $U(S, V)$ für zwei Beispiele	344
5.16.6	Verdampfungskalorimetrische Bestimmung der inneren Energie und der Molwärme von Eisen	345
5.16.7	Bildungsenthalpie der Benzoesäure in der Gasphase aus Verbrennungsenthalpie und Dampfdruckmessungen	346
5.16.8	Temperaturänderung beim isobaren quasistatischen Prozess	348
5.16.9	Unterschied zwischen arithmetischem und geometrischem Mittelwert	348
5.16.10	Wärmekapazität entlang $p = aV^b$	349
5.16.11	Aufstieg einer Methan-Blase im Meerwasser	350

5.16.12	Temperaturerhöhung von Flusswasser durch Kraftwerke	351
5.16.13	Gewinnung nutzbarer Energie aus einem geothermischen Lager endlicher Größe	352
5.16.14	Kühlleistung eines Kühlschranks	352
5.16.15	Berechnung des Wirkungsgrades eines speziellen Kreisprozesses	353
5.16.16	Isotherme quasistatische Arbeit in Flüssigkeiten und Festkörpern	354
5.16.17	Entropieänderung von Kupfer bei tiefen Temperaturen	355
5.16.18	$\overline{C}_p - \overline{C}_V$ in Festkörpern bei tiefen Temperaturen	356
5.16.19	Entropie- und Enthalpieänderung von Quarz bei hohen Temperaturen und Drücken	356
5.16.20	Bestimmung der Tiefe eines Brunnens	358
5.16.21	Bestimmung der Molwärme von Ethanol aus Dichte- und Schallgeschwindigkeitsmessung	359
5.16.22	Gay-Lussac-Koeffizient eines v. d. Waals Gases am Beispiel von CO_2	359
5.16.23	Abkühlung von N_2 im Joule-Thomson-Prozess	360
5.16.24	Schallgeschwindigkeitsmessung als Tieftemperaturthermometer	361
5.16.25	$\overline{C}_p - \overline{C}_V$ auf der Inversionskurve eines Fluids	362
5.16.26	Beispiel für die Anwendung der Maxwell-Relation zur Berechnung von $(\partial \overline{C}_V / \partial \overline{V})_T$ und $(\partial \overline{C}_p / \partial p)_T$	363
5.16.27	Innere Energie und Molwärme eines v. d. Waals- und eines RK-Fluids	364
5.16.28	Entropie, $\overline{C}_p - \overline{C}_V$ und Adiabatangleichung nach der v. d. Waals-Theorie	365
5.16.29	Adiabatangleichung und Adiabatenarbeit für Wasser bei 0°C	367
5.16.30	Thermodynamische Bilanzen beim Mischen von Eis mit flüssigem Wasser	369
5.16.31	Beispiel-Berechnung der inneren Energie aus einer hypothetischen thermischen Zustandsgleichung	371
5.16.32	Verdampfungsenthalpie von Wasser aus der Antoine-Gleichung	371
5.16.33	Verdampfungsprozess von CCl_4 im zylindrischen Rohr	373
5.16.34	Siedetemperaturen von Wasser als Funktion der Höhe über dem Meeresspiegel	375
5.16.35	Schmelzpunkt von Eis unter Druck	376
5.16.36	Umwandlung von Graphit zu Diamant unter Berücksichtigung der Kompressibilitäten	376
5.16.37	Phasenumwandlung von WF_6 im festen Zustand	378

5.16.38	Berechnung des Dampfdruckes aus Standardbildungsgrößen am Beispiel von Br_2 und UF_6	379
5.16.39	Überprüfung der Phasengleichgewichtsbedingungen von Zustandsgleichungen mit dem Carnahan-Starling-Term	381
5.16.40	Mechanische Stabilitätsbedingung aus der Legendre-Transformation von F nach G	382
5.16.41	Ableitung des Phasengesetzes aus der Gibbs-Duhem-Gleichung	382
5.16.42	Dissipierte Arbeit im geteilten Zylinder mit beweglichem Kolben	384
5.16.43	Die Methode von Clement und Desormes zur Bestimmung von Adiabatenkoeffizienten	386
5.16.44	Enthalpie- und Entropieänderung von flüssigem Benzol mit dem Druck	388
5.16.45	Regelung der Temperatur eines Kühlraumes (Joule-Prozess)	389
5.16.46	Bestimmung des Schmelzvolumens von Bismut	392
5.16.47	Kräftegleichgewicht im 2-Zylindersystem mit Doppelkolben	392
5.16.48	Entropieproduktion eines Turmspringers	394
5.16.49	Schallgeschwindigkeit in realen Gasen	394
5.16.50	Berechnung der freien Bildungsenthalpie von NH_3 bei 400 K und 1,5 bar	396
5.16.51	Ein Beispiel für die Bestimmung experimentell unzugänglicher partieller molarer Größen	397
5.16.52	Der Schnellkochtopf	398
5.16.53	Entropieproduktion beim Erstarren von unterkühltem Wasser	400
5.16.54	Funktionsweise von Saugtrichtern und Wasserstrahlpumpen	402
5.16.55	Berechnung der Verdampfungsenthalpie von Methanol vom Schmelzpunkt bis zum kritischen Punkt	405
6	Thermodynamik der Wärmestrahlung	407
6.1	Der allgemeine Zusammenhang zwischen Strahlung und Materie	407
6.2	Strahlungsdruck und Energiedichte der Wärmestrahlung	409
6.3	Thermodynamische Zustandsgrößen des Photonengases	413
6.4	Thermodynamische Prozesse des Photonengases	415
6.5	Strahlungsintensität und ihre spektrale Verteilung	417
6.6	Strahlungsgleichgewicht und Kirchhoff'sches Strahlungsgesetz ...	422
6.7	Stationäre Nichtgleichgewichte der Wärmestrahlung	423

6.8	Verallgemeinerter Strahlungsaustausch	426
6.9	Weiterführende Beispiele und Anwendungen	430
6.9.1	Sonnenlichtkollektoren als Wärmespeicher und Energiequellen	430
6.9.2	Druckerhöhung in einem Flüssiggas-Tank bei Sonneneinstrahlung	434
6.9.3	Leistung, Fadentemperatur und Lichtausbeute einer Glühlampe	435
6.9.4	Sonnensegel im interplanetaren Raum	437
6.9.5	Superwärmesolation	440
6.9.6	Schwarze Löcher im Kosmos – eine thermodynamische Analyse	443
6.9.7	Infrarot-Fotografie	449
6.10	Übungsaufgaben	451
6.10.1	Alternative Ableitung der Entropie des Photonengases	451
6.10.2	Enthalpie des Photonengases	451
6.10.3	Das isentrope Photonengas	451
6.10.4	Adiabatenkoeffizient des Photonengases	452
6.10.5	Bedingung der Druckgleichheit von Photonengas und Ionenplasma	452
6.10.6	Irreversible Expansion des Photonengases	453
6.10.7	Thermodynamik eines Goldkorns im Gleichgewicht mit dem Photonengas	454
6.10.8	Volumenkontraktion des Weltalls bei 300 K der kosmischen Hintergrundstrahlung	455
6.10.9	Volumenspezifische Wärmekapazität des Photonengases	456
6.10.10	Sonnenabstand eines Chondriten bei seinem Schmelzpunkt	456
6.10.11	Die Planck'sche Strahlungsformel als Funktion der Wellenlänge λ	456
6.10.12	Schwarzkörperstrahlung als Thermometer	457
6.10.13	Maximal mögliche Leistung der Sonneneinstrahlung auf der Erde	458
6.10.14	Thermische Halbwertszeit eines Hg-Thermometers beim Wärmestrahlungsaustausch	459
6.10.15	Strahlungsenergie- und -entropie-Transport unterschiedlich temperierter konzentrischer Rohre	460
6.10.16	Strahlungskorrektur bei Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Gasen	461
6.10.17	Eigenschaften der Atmosphäre des Neptun-Mondes Triton	463
6.10.18	Schallgeschwindigkeit im Photonengas	465

6.10.19	Die innere Wärmeproduktion der Planeten Jupiter und Saturn	466
6.10.20	Thermodynamik der Paarbildung aus Photonen	467
6.10.21	Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung für das Photonengas	468
6.10.22	Carnotprozess des Photonengases	469
6.10.23	Bedingung für den Zerfall schwarzer Löcher im Weltall	470
6.10.24	Vereinigung zweier schwarzer Löcher	471
6.10.25	Temperaturschwankungen der Planeten auf ihrer Umlaufbahn um die Sonne	472
6.10.26	Unterschiedlicher Energieverlust bei Säugetieren durch Wärmestrahlung	473
7	Anhänge	475
A	Drei mathematische Sätze über die Existenz und Eigenschaften integrierender Nenner. Existenznachweis der Entropie als Zustandsgröße	475
B	Einführung der absoluten Temperatur nach Lord Kelvin	480
C	Berechnung der Joule-Thomson-Inversionskurve beim v. d. Waals-Fluid	482
D	Thermodynamische Stabilitätsbedingungen nach der Fluktuationstheorie	485
E	Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie	489
F	Tabellen: Thermodynamische Stoffdaten (Auswahl)	491
	F.1 Siedetemperaturen und kritische Daten	491
	F.2 Molwärmen	492
	F.3 Thermodynamische Standardbildungsgrößen	493
G	Allgemeines zum Konzept des freien Volumens	502
H	Schallgeschwindigkeit in fluiden Medien	503
I	Weitere thermodynamische Potentiale	506
J	SI-Einheiten physikalischer Größen und Fundamentalkonstanten	509
K	Ergänzende und weiterführende Literatur	511
	Klassiker der chemischen und allgemeinen Thermodynamik	511
	Grundlagenbücher	512
	Schwerpunkte Verfahrenstechnik und technische Thermodynamik	512
	Schwerpunkt Biochemie	513
	Schwerpunkt Physik	513
	Schwerpunkt: kondensierter Zustand	513
	Sachverzeichnis	515

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Die häufiger im Buchtext verwendeten Symbole für physikalische Größen und Parameter einschließlich ihrer teils mehrfachen Bedeutung sind hier aufgelistet. Wenn nicht zusätzlich gekennzeichnet, werden alle Größen in SI-Einheiten verwendet (s. Anhang J).

Lateinische Buchstaben

a	v. d. Waals Parameter, allg. Parameter
A	Oberfläche oder Grenzfläche, Albedo
B	Zweiter Virialkoeffizient
b	v. d. Waals Parameter, allg. Parameter
c, const	allg. Parameter, variablenunabhängiger konstanter Wert
c_i	Molarität, Konzentration
C_V	Wärmekapazität bei $V = \text{const}$
C_p	Wärmekapazität bei $p = \text{const}$
\overline{C}_V	Molwärme = molare Wärmekapazität bei $\overline{V} = \text{const}$
\overline{C}_p	Molwärme = molare Wärmekapazität bei $p = \text{const}$
c_{sp}	spezifische Wärmekapazität
d	Durchmesser, Länge, Dicke
E	Energie allg.
E_{pot}	potentielle Energie
E_{kin}	kinetische Energie
$F, \overline{F}, \overline{F}_M$	freie Energie, molare freie Energie, molare freie Energie einer Mischung
$G, \overline{G}, \overline{G}_M$	freie Enthalpie, molare freie Enthalpie, molare freie Enthalpie einer Mischung
$\Delta_R \overline{G}$	molare freie Reaktionsenthalpie
$\Delta^f \overline{G}^0$	molare freie Standardbildungsenthalpie
h	Höhe
$H, \overline{H}, \overline{H}_M, \overline{H}_i$	Enthalpie, molare Enthalpie, Enthalpie einer Mischung, partielle molare Enthalpie
$\Delta_R \overline{H}$	molare Reaktionsenthalpie

$\Delta^f \bar{H}^0$	molare Standardbildungsenthalpie
$\Delta \bar{H}_V$	molare Verdampfungsenthalpie
$\Delta \bar{H}_S$	molare Schmelzenthalpie
I, I'	Trägheitsmoment, elektrische Stromstärke
J	allgemeine Strahlungsintensität
J_S	Solarkonstante
J'	gerichtete Strahlungsintensität
K	Temperatureinheit Kelvin, Kraft
L	Leistung, Länge
l	Länge
l_i	Arbeitskoordinate
m	Masse
M	Masse, molare Masse
\tilde{m}	Konzentration: Molalität
N, N_i	Teilchenzahl
N_L	Lohschmidt-Zahl
n, n_i	Molzahl
p	Druck
\tilde{p}	reduzierter Druck
p_C	kritischer Druck
\dot{Q}	Wärme
\dot{Q}	Wärme pro Zeit = Wärmeleistung
R	allg. Gaskonstante, Radius
r	Radius
$S, \bar{S}, \bar{S}_M, \bar{S}_i$	Entropie, molare Entropie, molare Entropie einer Mischung, partielle molare Entropie
$\Delta \bar{S}_V$	molare Verdampfungsentropie
$\Delta \bar{S}_S$	molare Schmelzentropie
s	Strecke
T^*	empirische Temperatur
T	absolute Temperatur ($T = T^*$)
\tilde{T}	reduzierte Temperatur
T_c	kritische Temperatur
t	Zeit (Sekunde, Minute, Tage, Jahre)
$U, \bar{U}, \bar{U}_M, \bar{U}_i$	innere Energie, molare innere Energie, molare Energie einer Mischung, partielle molare innere Energie
$V, \bar{V}, \bar{V}_M, \bar{V}_i$	Volumen, molares Volumen, molares Volumen einer Mischung partielles molares Volumen
\bar{V}_c	kritisches molares Volumen
$\Delta \bar{V}_S$	molares Schmelzvolumen
v	Geschwindigkeit, allg. Variable
v_S	Schallgeschwindigkeit
v_{sp}	spezifisches Volumen
\tilde{v}	reduziertes Volumen

v_f	freies Volumen
w	Gewichtsbruch , Geschwindigkeit
W	physikalische Arbeit
\dot{W}	Arbeitsleistung (Arbeit pro Zeit)
x_i	Molenbruch in kondensierter Phase
x	allg. Variable, Raumkoordinate (x -Richtung)
y	allg. Variable, Raumkoordinate (y -Richtung)
y_i	Molenbruch in Gas- oder Dampfphase
z	allg. Variable, Raumkoordinate (z -Richtung)
Z	Zustandsfunktion

Griechische Buchstaben

α	Strahlungsabsorptionskoeffizient
α_p	thermischer Ausdehnungskoeffizient (kubisch)
α'_p	thermische Ausdehnungskoeffizient (linear)
$\tilde{\alpha}$	relative Längenänderung l/l_0
β	thermischer Druckkoeffizient ($\beta = \alpha_p/\kappa_T$)
γ	Adiabatenkoeffizient
$\tilde{\gamma}$	Treibhausfaktor
Δ	Differenzzeichen
Δ_K	isodynamischer Längenausdehnungskoeffizient
δ	Differentialzeichen für unvollständiges Differential
δ_{JT}	differentieller Joule-Thomson-Koeffizient
δ_{GL}	differentieller Gay-Lussac-Koeffizient
ε	Polytropenkoeffizient, Strahlungsemissionskoeffizient
η	Energiewirkungsgrad, Viskosität
ϑ	Winkel
ϑ°	Temperatur in $^\circ\text{C}$
κ_T	isotherme Kompressibilität
κ_S	isentropie Kompressibilität
λ	Wärmeleitfähigkeit
λ_i	Arbeitskoeffizient, Lagrange-Parameter
μ_i	chemisches Potential
μ_i^0	chemisches Standardpotential
ν	Frequenz
ν_i	stöchiometrischer Faktor
ξ	Winkel, Reaktionslaufzahl
π	Zahl $\pi = 3, 14159\dots$, osmotischer Druck
ρ	Massendichte
ρ_e	spezifischer elektrischer Widerstand
\sum	Summenzeichen
σ	Grenzflächenspannung, Moleküldurchmesser
σ_{SB}	Stefan-Boltzmann-Konstante

τ	Lebensdauer, Schubspannung, verallgemeinerte Temperaturfunktion (Anhang A)
Φ	elektrische Spannung
φ	Winkel, potentielle Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Molekülen
χ	Winkel
ψ	Winkel, Lichtausbeute
Ψ	Auslauffunktion bei Düsenströmungen
$\dot{\omega}$	Kreisfrequenz = $2\pi \cdot \nu$