INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort 7

Verzeichnis der verwendeten thermodynamischen Symbole und ihre Bedeutung 8

Einleitung 9

1 Reaktionswärme und innere Energie 11

1.1 Chemische Reaktionen und Energie 11

1.2 Chemische Systeme 12

1.3 Beschreibung von chemischen Systemen 14

1.3.1 Zustandsänderungen 14

1.3.2 Zustandsgrößen des idealen Gases 15

1.4 Erster Hauptsatz der Thermodynamik 16

1.5 Innere Energie 17

1.5.1 Innere Energie als Zustandsgröße 17

1.5.2 Deutung der inneren Energie 18

1.6 Messung der Änderung der inneren Energie (Bestimmung von ΔU) 19

1.7 Die Volumenarbeit 21

1.8 Aufgaben zu Kapitel 1 24

2 Enthalpie 25

2.1 Reaktionswärme bei konstantem Druck 25

2.2 Beispiele für die Größe der beiden Reaktionswärmen 27

2.3 Standardbildungsenthalpien 29

2.4 Berechnung der Reaktionswärme aus Bildungsenthalpien . . . 30

2.5 Enthalpiediagramme 31

2.6 Aktivierungsenthalpie 32

2.6.1 Modell der Aktivierungsenthalpie 32

2.6.2 Erklärung der Katalysatorwirkung 33

2.6.3 Weitere Enthalpiediagramme 34

2.7 Experimentelle Bestimmung von Enthalpieänderungen 35

2.7.1 Eichung eines Kalorimeters (Bestimmung des Wasserwertes) 35

2.7.2 Experimentelle Bestimmung der Bildungsenthalpie von Eisensulfid (Versuchsbeispiel) 39

2.7.3 Experimentelle Bestimmung der Neutralisationsenthalpie 40

2.8 Der Satz von Hess (Satz der konstanten Wärmesummen) und seine Anwendung 43

2.9 Standardbildungsenthalpie als Maß für thermische Stabilität und chemische Affinität 46
2.9.1 Bedeutung von «Stabilität» in der Chemie 46
2.9.2 Standardbildungsenthalpie als Maß für thermische Stabilität 47
2.9.3 Richtung des Ablaufes chemischer Reaktionen 48
2.9.4 Chemische Affinität (Prinzip von Thomsen und Berthelot) 49
2.10 Bindungsenthalpie 51
2.11 Der Born-Habersche Kreisprozeß (Bildung von Ionenverbindungen) 53
2.12 Aufgaben zu Kapitel 2 54

3 Freie Enthalpie 56
3.1 Die Dimension der Affinität 56
3.2 Die maximale Arbeitsverrichtung eines Systems 56
3.2.1 Mechanisches System 56
3.2.2 Chemisches System 58
3.3 Bestimmung von Enthalpieänderungen 65
3.4 Vergleich der Enthalpieänderung eines Systems (ΔH) mit seiner Arbeitsfähigkeit (ΔG) 66
3.5 Arbeitsverrichtung von Systemen, die keine Enthalpieänderung erfahren. Größe von ΔG bei freiwillig ablaufenden Reaktionen 68
3.6 Die freie Enthalpie 69
3.7 Temperaturabhängigkeit der Änderung der freien Enthalpie (ΔG) 71
3.8 Aufgaben zu Kapitel 3 73

4 Entropie 75
4.1 Richtung von Zustandsänderungen 75
4.2 Berechnung der Wahrscheinlichkeit einer räumlichen Verteilung 77
4.2.1 Definition des Wahrscheinlichkeitsbegriffes 77
4.2.2 Expansion eines Gases ins Vakuum 78
4.3 Berechnung der Wahrscheinlichkeit einer Energieverteilung . . 81
4.3.1 Quantelung der Energie 81
4.3.2 Modellsystem «Regal» 81
4.3.3 Modellsystem mit 30 kleinsten Teilchen 84
4.4 Ableitung der Gleichung zur Berechnung der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten einer bestimmten Verteilung 87
4.4.1 Modellsystem mit 1 kleinsten Teilchen pro Term . . . 87
4.4.2 Modellsystem mit mehreren kleinsten Teilchen pro Term 89
4.4.3 Anwendung der Gleichung auf eine räumliche Verteilung 91

4.5 Die Berechnung der wahrscheinlichsten Verteilung in einem isolierten System 92
4.6 Abhängigkeit der Besetzungszahlen der Energieniveaus von der Temperatur 93
4.6.1 Temperaturabhängigkeit 93
4.6.2 Energieverteilung am absoluten Nullpunkt 94
4.7 Die Entropie 94
4.8 Zusammenhang zwischen Entropie und Realisierungsmöglichkeiten 95
4.9 Experimentelle Bestimmung der Größe der Entropie eines Systems 97
4.10 Nullpunkt der Entropie und Standardentropie 100
4.11 Faktoren, von denen die Größe der Reaktionsentropie abhängt 102
4.12 Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik 104
4.13 Entropie und Leben 105
4.14 Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung 105
4.15 Aufgaben zu Kapitel 4 106

5 Der Gleichgewichtszustand 108
5.1 Qualitative Betrachtung des Gleichgewichtszustands 108
5.1.1 Phasengleichgewichte 108
5.1.2 Gleichgewicht bei chemischen Reaktionen 109
5.1.3 Einstellzeit des chemischen Gleichgewichts 110
5.1.4 Lage des chemischen Gleichgewichts 111
5.1.5 Kinetik des chemischen Gleichgewichts 112
5.2 Beeinflussung des Gleichgewichts (Prinzip vom kleinsten Zwang) 113
5.2.1 Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichts 113
5.2.2 Druckabhängigkeit des Gleichgewichts 114
5.2.3 Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts 115
5.2.4 Ausbeuteerhöhung bei technischen Reaktionen, Katalyse 116
5.3 Quantitative Betrachtung des chemischen Gleichgewichts . . . 117
5.3.1 Unterschied zwischen qualitativer und quantitativer Betrachtung 117
5.3.2 Das Prinzip vom Minimum der freien Enthalpie 117
5.3.3 Ableitung des Massenwirkungsgesetzes (MWG) 119
5.3.4 Gleichgewichtskonstante und Lage des Gleichgewichts 125
5.3.5 Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (Ausbeuteerhöhung) 127
5.4 Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und freier Reaktionsenthalpie 129

5.4.1 Zusammenhang unter Standardbedingungen 129
5.4.2 Zusammenhang unter beliebigen Bedingungen 132
5.5 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten 135
5.6 Fließgleichgewichte 136
5.7 Aufgaben zu Kapitel 5 138

6 Chemische Affinität 140
6.1 Exergonische und endergonische Reaktionen 140
6.2 Gibbs-Helmholtz-Gleichung 140
6.3 Berechnung der chemischen Affinität 142
6.4 Gültigkeitsbereich des Prinzips von Thomsen und Berthelot . . 145
6.5 Endergonische biochemische Reaktionen (Phosphorylierung) . 146
6.6 Aufgaben zu Kapitel 6 148

7 Zusammenfassung 149
Chemische Affinität – Warum laufen chemische Reaktionen ab? . 149

8 Thermodynamische Werte wichtiger Elemente und Verbindungen 150

9 Thermodynamische Werte wichtiger organischer Verbindungen . . . 160

10 Literaturverzeichnis 167