

Kleines Repetitorium der klassischen Thermodynamik

G. Jeschke

ETH Zürich, Laboratorium für Physikalische Chemie

Gunnar.Jeschke@phys.chem.ethz.ch

HCI F227, Tel. 25702

6. Juni 2015

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Systeme, Zustände und Prozesse | 4 |
| 1.1 | Systeme und ihre Umgebung | 4 |
| 1.1.1 | Phasen und das Gibbs'sche Phasengesetz | 4 |
| 1.2 | Zustände, Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen | 5 |
| 1.2.1 | Satz von Schwarz | 6 |
| 1.2.2 | Kompensation von Zustandsänderungen | 6 |
| 1.2.3 | Der Standardzustand | 6 |
| 1.3 | Prozess und Prozessgrößen | 7 |
| 1.4 | Die thermische Zustandsgleichung | 7 |
| 1.4.1 | Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases | 8 |
| 1.4.2 | Virialgleichungen | 8 |
| 1.4.3 | Die van-der-Waals'sche Zustandsgleichung für reale Gase | 9 |
| 1.4.4 | Boyle-Temperatur | 9 |
| 1.4.5 | Der kritische Punkt | 10 |
| 1.4.6 | Die reduzierte <i>van-der-Waals</i> sche Zustandsgleichung | 10 |
| 1.5 | Mischphasen | 11 |
| 1.5.1 | Lösungen | 11 |
| 1.5.2 | Partielle molare Größen | 11 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1.5.3 | Zusammensetzungsgrößen | 11 |
| 1.6 | Chemische Reaktionen | 12 |
| 1.6.1 | Stöchiometrische Koeffizienten und Reaktionslaufzahl | 12 |
| 1.6.2 | Reaktionsgrößen | 12 |
| 2 | Arbeit, Wärme, Energie und der 1. Hauptsatz | 13 |
| 2.1 | Energieformen | 13 |
| 2.1.1 | Arbeit | 13 |
| 2.1.2 | Wärme | 14 |
| 2.2 | Die innere Energie u | 15 |
| 2.3 | Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik | 16 |
| 2.4 | Die Enthalpie h | 17 |
| 2.5 | Die kalorischen Zustandsgleichungen reiner Stoffe | 17 |
| 2.6 | Joule-Thomson-Effekt | 18 |
| 2.7 | Thermochemie | 19 |
| 2.7.1 | Der Satz von Hess | 19 |
| 2.7.2 | Bildungsenthalpie und Reaktionsenthalpie | 19 |
| 3 | Entropie und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik | 20 |
| 3.1 | Entropie | 20 |
| 3.2 | Carnot-Prozess und Entropie als Zustandsgrösse | 21 |
| 3.2.1 | Wirkungsgrad | 21 |
| 3.2.2 | Entropie als Zustandsgrösse | 22 |
| 3.2.3 | Clausius'sche Ungleichung | 22 |
| 3.3 | Das totale Differential der Entropie | 22 |
| 3.4 | Spezielle Entropien | 23 |
| 3.4.1 | Phasenumwandlungsentropie und Regel von Pictet- Trouton | 23 |
| 3.4.2 | Mischungsentropie | 23 |
| 3.4.3 | Das Nernst'sche Wärmetheorem und die Standardre- aktionsentropie | 24 |
| 3.5 | Die Maxwell'schen Gleichungen | 24 |
| 4 | Gleichgewichte | 24 |
| 4.1 | Freie Energie, freie Enthalpie und Gleichgewichtslage | 24 |
| 4.2 | Die Gibbs'schen Fundamentalgleichungen und das chemische Potential | 25 |
| 4.3 | Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials | 27 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.4 | Phasengleichgewichte | 27 |
| 4.4.1 | Phasendiagramm eines reinen Stoffes und Clausius- Clapeyron'sche Gleichung | 27 |
| 4.4.2 | Ordnung von Phasenübergängen | 29 |
| 4.4.3 | Dampfdruck von Mischungskomponenten | 29 |
| 4.4.4 | Kolligative Eigenschaften | 29 |
| 4.4.5 | Dampfdruckdiagramm eines idealen Zweikomponen- tensystems | 30 |
| 4.4.6 | Siedediagramme | 31 |
| 4.5 | Chemische Gleichgewichte | 32 |
| 4.5.1 | Gleichgewichtskonstanten | 32 |
| 4.5.2 | <i>Prinzip von Le Chatelier</i> | 34 |
| 4.5.3 | Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage | 34 |
| 5 | Symbole, Einheiten und Naturkonstanten | 36 |
| 5.1 | Bedeutung wichtiger Symbole und Korrespondenz zu gängigen Lehrbüchern | 36 |
| 5.2 | Einheiten und deren Umrechnung | 37 |
| 5.3 | Naturkonstanten | 37 |

1 Systeme, Zustände und Prozesse

1.1 Systeme und ihre Umgebung

Die Welt wird in das betrachtete *System* und dessen *Umgebung* unterteilt. Zwischen dem System und der Umgebung kann ein Austausch von Wärme, Arbeit, Energie und Stoff stattfinden:

- *abgeschlossenes System*: es findet kein Austausch irgendeiner Energieform oder von Materie zwischen System und Umgebung statt (*engl.* isolated)
- *geschlossenes System*: es kann Austausch von Wärme, Arbeit, oder Energie stattfinden, aber kein Stoffaustausch (*engl.* closed)
- *offenes System*: es kann sowohl Austausch von Wärme, Arbeit, oder Energie als auch Stoffaustausch stattfinden (*engl.* open)

Die Terminologie unterscheidet sich von derjenigen in der Quantenmechanik. Ein Quantensystem wird bereits als offen bezeichnet, wenn es Energie mit der Umgebung austauscht.

1.1.1 Phasen und das Gibbs'sche Phasengesetz

Ein System kann aus einer Phase (homogenes System) oder mehreren Phasen (heterogenes System) bestehen. Dabei gilt

- *Phase*: Ein reiner Stoff (reine Phase) oder ein Stoffgemisch (Mischphase) mit räumlich konstanten Eigenschaften (*engl.* phase).
- *Phasengrenze*: Eine Fläche, an der sich Eigenschaften unstetig ändern (*engl.* phase boundary).
- *Phasenübergang*: Der Übertritt eines Stoffes von einer Phase in eine andere, oft unter Wärmeaufnahme oder Wärmeabgabe (*engl.* phase transition).

Zwischen verschiedenen Phasen, in denen der gleiche Stoff enthalten ist, kann ein *Phasengleichgewicht* bestehen. Bei bestehendem Gleichgewicht kann nur eine bestimmte Zahl von Zustandsvariablen (siehe unten) frei gewählt werden. Diese Zahl F ist durch das *Gibbs'sche Phasengesetz* gegeben:

$$F = C - P + 2 . \quad (1)$$

In Gl. (1) ist P die Anzahl der koexistierenden Phasen und C die effektive Anzahl der Komponenten (reinen Stoffe) im System. Die effektive Anzahl der Komponenten ergibt sich aus der tatsächlichen Anzahl der Komponenten C_0 und der Anzahl zusätzlicher Einschränkungen E .

$$C = C_0 - E. \quad (2)$$

Solche Einschränkungen sind chemische Gleichgewichte zwischen Komponenten oder stöchiometrische Beziehungen, wenn Komponenten durch Dissoziation eines Stoffes entstanden sind.

1.2 Zustände, Zustandsgrößen und Zustandsgleichungen

Der Zustand eines Systems kann durch einen Satz physikalischer Größen definiert werden, die man als *Zustandsgrößen* oder auch Zustandsvariablen bezeichnet. Die Beziehung zwischen Zustand und Zustandsgröße ist wie folgt: Ist das System im gleichen Zustand, so ist der Wert *jeder* Zustandsgröße gleich. Sind *alle* Zustandsgrößen in einem kompletten Satz gleich, so befindet sich das System im gleichen Zustand. Was ein kompletter Satz von Zustandsgrößen ist, hängt von der Definition des Systems ab. Für ein reines Gas genügen z.B. der Druck p , die Temperatur T und die Stoffmenge n .

Im allgemeinen gibt es mehr Zustandsgrößen, als zur eindeutigen Definition des Zustands nötig sind, beim Gas z.B. zusätzlich das Volumen V oder die innere Energie u . Zusammenhänge zwischen Zustandsgrößen eines Systems werden durch *Zustandsgleichungen* ausgedrückt. Die allgemeine Form einer Zustandsgleichung ist das totale Differential einer Zustandsgröße als Funktion eines kompletten Satzes anderer Zustandsgrößen. Ein Beispiel ist die thermische Zustandsgleichung (siehe 1.4),

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,p} dn, \quad (3)$$

die z.B für ein reines Gas anwendbar ist.

Die einzelnen partiellen Differentialquotienten haben oft physikalisch-anschauliche Bedeutung.

1.2.1 Satz von Schwarz

Ein doppelter partieller Differentialquotient ist unabhängig von der Reihenfolge der Ableitung:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} \right)_{p,n} = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} \right)_{T,n} . \quad (4)$$

1.2.2 Kompensation von Zustandsänderungen

Wir betrachten für ein geschlossenes System ($dn = 0$) einen isochoren Prozess ($dV = 0$), bei dem sich die Volumenänderung infolge der Druckänderung dp und die Volumenänderung infolge der Temperaturänderung dT gegenseitig kompensieren müssen. Durch Umstellen von Gl. (3) folgt der partielle Differentialquotient für die Abhängigkeit der Temperatur vom Druck bei konstantem Volumen und konstanter Stoffmenge:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V,n} = - \frac{(\partial V / \partial p)_{T,n}}{(\partial V / \partial T)_{p,n}} \quad (5)$$

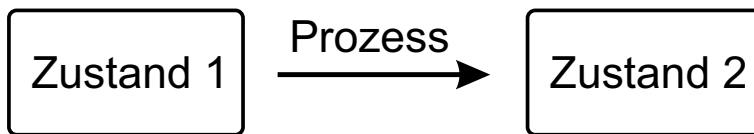


Abb. 1: Ein Prozess überführt ein System von einem Zustand 1 in einen anderen Zustand 2.

1.2.3 Der Standardzustand

In der Thermodynamik beziehen sich viele Grössen auf einen Standardzustand, der durch einen hochgestellten, durchgestrichenen Kreis ($^\ominus$) gekennzeichnet wird. Dieser Zustand entspricht einem *Standarddruck* $p^\ominus = 10^5$ Pa und Konzentrationen von $c^\ominus = 1$ mol L⁻¹. Wegen der Temperaturabhängigkeit von Konzentrationen erfordern sehr exakte Rechnungen eine Zusammensetzungsangabe mit Molalitäten, dann gilt $\hat{n}^\ominus = 1$ mol kg⁻¹. Die Temperatur ist im Standardzustand nicht festgelegt; häufig tabelliert man bei der *Normtemperatur* $T = 298.15$ K.

Im Standardzustand wird ideales Verhalten von Gasen und von Mischungen angenommen.

1.3 Prozess und Prozessgrößen

Ein Prozess ist eine Zustandsänderung (siehe Abb. 1). Bezüglich einer Zustandsvariablen kann er durch Integration des totalen Differentials (der Zustandsgleichung für diese Größe) mathematisch beschrieben werden. Dabei können die einzelnen Terme (partiellen Integrale) in beliebiger Reihenfolge berechnet werden, denn der Wert einer Zustandsgröße ist wegunabhängig. Während eines Prozesses findet oft ein Austausch von Wärme, Arbeit oder Energie zwischen dem System und seiner Umgebung statt. Die Aufteilung auf die einzelnen Energieformen, z.B. auf Wärme q und Arbeit w ist dabei wegababhängig. Man bezeichnet Wärme und Arbeit als *Prozessgrößen*. Prozessgrößen können nicht durch ein totales Differential berechnet werden. Die Berechnung von Prozessen vereinfacht sich und die Aufteilung der ausgetauschten Energie auf Wärme und Arbeit kann eindeutig werden, wenn bestimmte Zustandsvariablen konstant gehalten werden. Beispiele für solche speziellen Prozesse sind:

- *isothermer* Prozess: die Temperatur T bleibt konstant
- *isobarer* Prozess: der Druck p bleibt konstant
- *isochorer* Prozess: das Volumen V bleibt konstant.

Bei solchen Prozessen fällt eines der partiellen Differentiale in der Zustandsgleichung weg, weil z.B. $T = \text{const.}$ zugleich $dT = 0$ bedeutet.

Eine weitere Prozessführung mit eindeutiger Aufteilung der ausgetauschten Energie in Arbeit und Wärme ist der *adiabatische Prozess*, bei dem keine Wärme ausgetauscht wird, $dq = 0$. Ein solcher Prozess lässt sich in einem abgeschlossenen System erreichen oder wenn der Prozess sehr viel schneller ist als der Wärmeaustausch mit der Umgebung.

1.4 Die thermische Zustandsgleichung

Mit dem molaren Volumen

$$V_m = \frac{V}{n}, \quad (6)$$

dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} . \quad (7)$$

und dem Kompressibilitätskoeffizienten

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} . \quad (8)$$

nimmt die *thermische Zustandsgleichung* (3) die allgemeine Form

$$dV = \alpha V dT - \kappa_T V dp + V_m dn \quad (9)$$

an. Dabei sind V_m , α und κ_T selbst wiederum von Druck und Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit kann im Allgemeinen nicht in geschlossener Form angegeben werden, für das ideale Gas aber schon.

1.4.1 Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases

Für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des idealen Gases gilt

$$\alpha = \frac{1}{T} ; \quad (10)$$

der Kompressibilitätskoeffizient ist

$$\kappa_T = \frac{1}{p} . \quad (11)$$

Mit diesen Funktionen folgt aus Gl. (9) die thermische Zustandsgleichung idealer Gase in der extensiven Form

$$pV = nRT \quad (12)$$

und nach Normieren auf die Stoffmenge in der intensiven Form

$$pV_m = RT . \quad (13)$$

1.4.2 Virialgleichungen

Schwach reales Verhalten von Gasen, d.h. eine kleine Abweichung von idealem Verhalten, kann durch Virialgleichungen beschrieben werden. Diese erhält

man als Potenzreihenentwicklungen nach dem Druck

$$pV_m = RT + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots, \quad \langle T = \text{const.} \rangle, \quad (14)$$

oder dem inversen Molvolumen

$$pV_m = RT (1 + BV_m^{-1} + CV_m^{-2} + DV_m^{-3} + \dots) \cdot \langle T = \text{const.} \rangle. \quad (15)$$

Aus einer Betrachtung des Grenzwerts von $\left(\frac{\partial(pV_m)}{\partial p}\right)_T$ für $p \rightarrow 0$ folgt $B = B'$. Die Koeffizienten $B', C', D', B, C, D, \dots$ sind temperaturabhängig.

1.4.3 Die van-der-Waals'sche Zustandsgleichung für reale Gase

In der Zustandsgleichung des idealen Gases kann nach van der Waals eine Volumenkorrektur nb und eine Druckkorrektur an^2/V^2 angebracht werden, um näherungsweise die Abweichungen vom idealen Verhalten durch das Eigenvolumen der Gasteilchen und deren gegenseitige Anziehung zu beschreiben. Man erhält die extensive Form der van-der-Waals'schen Zustandsgleichung,

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (16)$$

und durch Normieren auf die Stoffmenge die intensive Form:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT. \quad (17)$$

Für kleine Abweichungen von idealem Verhalten kann diese Gleichung in eine nach dem linearen Glied abgebrochene Virialgleichung überführt werden, die als vereinfachte van-der-Waals'sche Zustandsgleichung bezeichnet wird:

$$pV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p. \quad (18)$$

1.4.4 Boyle-Temperatur

Als *Boyle-Temperatur* wird die Temperatur bezeichnet, bei der das lineare Glied der Virialgleichungen (14) und (15) verschwindet. Bei dieser Temperatur bleibt die Zustandsgleichung des idealen Gases bis hin zu moderaten Drücken eine gute Näherung. In der vereinfachten van-der-Waals'schen Zu-

standsgleichung verschwindet der im Druck lineare Korrekturterm bei

$$T_B = \frac{a}{bR}. \quad (19)$$

1.4.5 Der kritische Punkt

Erhitzt man in einem geschlossenen Gefäß eine ausreichende Menge eines flüssigen Stoffes und des mit ihm im Phasengleichgewicht stehenden Dampfes, so nimmt mit steigender Temperatur auch der Druck zu. Dabei nimmt in der flüssigen Phase die Teilchendichte ab, weil die thermische Ausdehnung die geringe Kompressibilität dominiert. In der Gasphase nimmt die Teilchendichte hingegen zu, weil dort die Kompressibilität dominiert. Bei einer kritischen Temperatur T_{cr} und einem kritischen Druck p_{cr} werden beide Teilchendichten gleich, so dass auch die Phasengrenze verschwindet. Diesem *kritischen Punkt* entspricht ein kritisches molares Volumen V_{cr} . Die Konstanten der van-der-Waals'schen Zustandsgleichung stehen mit der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck in den Beziehungen

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{\text{cr}}^2}{p_{\text{cr}}}, \quad (20)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_{\text{cr}}}{p_{\text{cr}}}. \quad (21)$$

1.4.6 Die reduzierte *van-der-Waalssche* Zustandsgleichung

Wenn man in der *van-der-Waalsschen* Zustandsgleichung die Konstanten a durch Gl. (20), b durch Gl. (21) und R durch $R = 8p_{\text{cr}}V_{\text{cr}}/3T_{\text{cr}}$ ersetzt, kann man diese Gleichung in die Form

$$(\Pi + 3/\Phi^2)(3\Phi - 1) = 8\Theta \quad (22)$$

mit dem reduzierten Druck $\Pi = p/p_{\text{cr}}$, dem reduzierten Molvolumen $\Phi = V_{\text{m}}/V_{\text{cr}}$ und der reduzierten Temperatur $\Theta = T/T_{\text{cr}}$ überführen. Im Rahmen der Gültigkeit der ursprünglichen *van-der-Waalsschen* Zustandsgleichung gilt dann das *Theorem der übereinstimmenden Zustände*: Verschiedene Gase haben vergleichbare Eigenschaften, wenn man ihre Zustände bei gleicher reduzierter Temperatur und gleichem reduziertem Druck betrachtet.

1.5 Mischphasen

Beim Mischen von Stoffen kann ein *Gemenge* entstehen, das ein heterogenes, mehrphasiges System ist. Die einzelnen Phasen können reine Stoffe oder Mischphasen sein, die einzige Phase einer homogenen Mischung ist immer eine Mischphase. In einer Mischphase im engeren Sinne (auch kurz: Mischung) ist der Referenzzustand für alle Komponenten der reine Stoff.

1.5.1 Lösungen

Wenn eine Komponente einer flüssigen oder festen Mischphase im grossen Überschuss vorliegt, spricht man von einer Lösung. Für die Überschusskomponente, das *Lösemittel*, ist der Referenzzustand der reine Stoff. Für alle anderen Komponenten ist der Referenzzustand der Zustand unendlicher Verdünnung in diesem Lösemittel. Wechselwirkungen zwischen gelösten Teilchen werden im Referenzzustand vernachlässigt.

1.5.2 Partielle molare Grössen

Jede extensive Zustandsgrösse y einer Mischphase lässt sich eindeutig auf die einzelnen Komponenten aufteilen. Dazu definiert man die entsprechende *partielle molare Grösse* Y_i :

$$Y_i = \left(\frac{\partial y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} . \quad (23)$$

Die partielle molare Grösse Y_i ist allgemein von Temperatur, Druck und der Zusammensetzung der Mischphase abhängig. Im totalen Differential einer Zustandsgrösse wird dann über die Komponenten summiert. Zum Beispiel lautet die thermische Zustandsgleichung für eine Mischphase

$$(dV)_{T,p} = \sum_{i,j \neq i} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i . \quad (24)$$

1.5.3 Zusammensetzungsgrössen

Die Zusammensetzung einer Mischphase kann durch Angabe der Stoffmengen n_i oder Massen m_i aller C Komponenten eindeutig definiert werden. Gegenüber einer solchen extensiven Beschreibung hat die intensive Beschreibung den Vorteil, mit $C - 1$ Zusammensetzungsgrössen auszukommen. Intensive Zusammensetzungsgrössen sind

- der *Molenbruch* $x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$ mit $\sum_i x_i = 1$
- der *Massenbruch* $w_i = \frac{m_i}{m}$ mit $\sum_i w_i = 1$
- der *Volumenbruch* $\phi_i = \frac{V_i}{V}$ mit $\sum_i \phi_i = 1$ (auch *Volumenkonzentration*)
- der *Partialdruck* $p_i = x_i p$ mit $\sum_i p_i = p$
- die *Molalität* $\hat{m}_i = \frac{n_i}{m_{\text{LM}}}$
- die molare *Konzentration* $c_i = \frac{n_i}{V}$ (auch *Molarität*)

Von diesen Grössen sind der Molenbruch, der Massenbruch und die Molalität (mit der Masse m_{LM} des Lösemittels) temperaturunabhängig und unabhängig von Volumenänderungen beim Mischen. In nichtidealen Mischungen ist die Aufteilung des Gesamtvolumens oder Gesamtdrucks auf die einzelnen Komponenten rein formal.

1.6 Chemische Reaktionen

1.6.1 Stöchiometrische Koeffizienten und Reaktionslaufzahl

In der allgemeinen *Reaktionsgleichung*



sind die *stöchiometrischen Koeffizienten* ν_i für Ausgangsstoffe negativ und für Endprodukte positiv. Für die verbrauchten oder gebildeten Stoffmengen gilt bei differentiellem Umsatz

$$dn_i = \nu_i d\xi, \quad (26)$$

wobei die *Reaktionslaufzahl* ξ der Objektmenge an Formelumständen entspricht. Die gleiche Beschreibung kann formal auf Phasenübergänge angewendet werden.

1.6.2 Reaktionsgrößen

Die Änderung einer jeden extensiven Zustandsgrösse y während einer Reaktion kann auf die Reaktionslaufzahl normiert werden. Dabei ist zu beachten, dass Zustandsgrößen allgemein abhängig von der Zusammensetzung,

der Temperatur und dem Druck sind. Man definiert deshalb eine *partielle molare Reaktionsgröße*

$$\Delta_{\text{R}}Y = \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i Y_i . \quad (27)$$

2 Arbeit, Wärme, Energie und der 1. Hauptsatz

2.1 Energieformen

2.1.1 Arbeit

Viele Prozesse in der Chemie, Physik und Biologie sind mit Austausch von Wärme q und Arbeit w zwischen dem betrachteten System und seiner Umgebung verbunden. Ohne spezielle Vorrichtungen kann Arbeit nur als *Volumenarbeit*

$$dw_{\text{vol}} = -pdV \quad (28)$$

ausgetauscht werden. Der Austausch von Volumenarbeit kann für kondensierte (flüssige und feste) Phasen in der Regel vernachlässigt werden, ist aber wichtig für Prozesse, an denen Gasphasen beteiligt sind.

Unter isobaren Bedingungen lässt sich Gl. (28) leicht integrieren:

$$w_{\text{vol}} = -p_{\text{ex}} (V_{\text{E}} - V_{\text{A}}) = -p_{\text{ex}} \Delta V \langle \text{isobar} \rangle , \quad (29)$$

wobei p_{ex} der äussere Druck ist.

Läuft ein Vorgang reversibel ab, so ist der äussere Druck stets durch die thermische Zustandsgleichung gegeben. Für die Volumenarbeit eines idealen Gases findet man

$$w_{\text{vol}} = -nRT \ln \left(\frac{V_{\text{E}}}{V_{\text{A}}} \right) \langle \text{ideale Gase , isotherm} \rangle . \quad (30)$$

Wenn das System mit Elektroden versehen wird oder wenn es Phasengrenzen gibt, an denen ein elektrischer Potentialunterschied U auftritt, kann auch *elektrische Arbeit*

$$w_{\text{el}} = I_{\text{el}} U_{\text{el}} t \quad (31)$$

ausgetauscht werden. Ein wichtiger Spezialfall sind biologische Membranen, an denen oft ein solcher Potentialunterschied zwischen dem Inneren und Äusseren einer Zelle oder Organelle auftritt. In feindispersen Systemen oder

Systemen mit grosser innerer Oberfläche muss der Austausch von *Oberflächenarbeit*

$$dw_{\text{surf}} = \gamma d\sigma \quad (32)$$

berücksichtigt werden, wobei γ die Oberflächenspannung und $d\sigma$ eine differentielle Änderung der Oberfläche ist.

Allgemein entspricht Arbeit geordneter Teilchenbewegung.

2.1.2 Wärme

Wärme q entspricht ungeordneter (thermischer) Teilchenbewegung. Oft wird durch Austausch von Wärme die thermische Energie eines Systems verändert, wodurch sich auch die Temperatur ändert, die ein Mass für die mittlere thermische Energie ist. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Temperaturänderung und ausgetauschter Wärme ist die Wärmekapazität c

$$dq = cdT, \quad (33)$$

die allgemein wegabhängig ist, weil die Wärme selbst eine wegabhängige Prozessgrösse ist.

Wenn das Volumen konstant bleibt, wird die Wärme unmittelbar und vollständig in thermische Energie umgewandelt, weil keine Volumenarbeit ausgetauscht werden kann.¹ Die *molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen*

$$C_V = \frac{c_V}{n} \quad (34)$$

ist daher eine wohldefinierte Grösse. Bei konstantem Druck p ist die Volumenarbeit durch das Produkt aus Druck und Volumenänderung definiert, wobei die Volumenänderung mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α und dem Kompressibilitätskoeffizienten κ_T berechnet werden kann. Daher ist auch die *molare Wärmekapazität bei konstantem Druck*

$$C_p = \frac{c_p}{n} \quad (35)$$

eine wohldefinierte Grösse.

¹Wir vernachlässigen die Möglichkeit eines Austausches von elektrischer Arbeit oder Oberflächenarbeit.

Die Differenz dieser beiden molaren Wärmekapazitäten ist

$$C_p - C_V = TV_m \frac{\alpha^2}{\kappa_T} . \quad (36)$$

Für ideale Gase ($\alpha = 1/T$, $\kappa_T = 1/p$) folgt

$$C_p - C_V = R \text{ (ideale Gase) } . \quad (37)$$

Bei Phasenumwandlungen kann ein System Wärme austauschen, ohne dass sich die Temperatur ändert. Eine solche *latente Wärme* ist unter isobaren Bedingungen durch

$$dq = \Delta_{\text{trans}} H d\xi \quad (38)$$

gegeben, wobei $\Delta_{\text{trans}} H$ die molare Phasenumwandlungsenthalpie (siehe Abschnitt 2.4).

Wenn das System hinreichend wärmeisoliert ist oder der Prozess viel schneller stattfindet als die Wärmeleitung zwischen System und Umgebung, kann sich die Temperatur des Systems ohne Wärmeaustausch ändern. Man spricht von einem *adiabatischen Prozess* ($dq = 0$).

Bei adiabatischen Volumenänderungen idealer Gase gilt mit dem Poisson-Koeffizienten $\gamma = C_p/C_V$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const. (ideales Gas, reversibel, } dq = 0) \quad (39)$$

sowie das *Poissonsche Gesetz*

$$pV^\gamma = \text{const. (ideales Gas, reversibel, } dq = 0) . \quad (40)$$

2.2 Die innere Energie u

Die Gesamtheit der Energie in einem System wird als innere Energie u bezeichnet. Die innere Energie ist eine Zustandsgröße.

Die Hauptbestandteile der inneren Energie sind die *Kernernergie* (Bindungsenergie zwischen Protonen und Neutronen im Atomkern), die *chemische Energie* (Energieinhalt, der sich bei Wandlungen chemischer Bindungen oder von schwachen Wechselwirkungen zwischen Molekülen äußert) und die *thermische Energie* (Translation, Rotation und Oszillation von Teilchen, bei hohen Temperaturen auch Elektronenanregung).

2.3 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Aus der Homogenität der Zeit folgt der Energieerhaltungssatz. In einem geschlossenen System folgt daraus wiederum

$$du = dw + dq, \text{ (geschlossenes System)} \quad (41)$$

Weil die innere Energie eine Zustandsgrösse ist, muss deshalb auch gelten

$$\oint du = \oint dw + \oint dq = 0, \quad (42)$$

d.h. die Summe aus der in einem Kreisprozess ausgetauschten Arbeit und Wärme muss Null sein.

Daraus folgt unmittelbar, dass man keine Maschine konstruieren kann, die nichts weiter tut als fortlaufend Arbeit zu verrichten. Ein solches *Perpetuum mobile 1. Art* ist durch den 1. Hauptsatz der Thermodynamik ausgeschlossen. Eine exakte Formulierung ist:

- **1. Hauptsatz der Thermodynamik:** Wenn ein System eine Zustandsänderung erfährt, so ist die Summe der verschiedenen Energieänderungen, ausgetauschte Wärme, verrichtete Arbeit u.s.w. unabhängig vom Weg, auf dem diese Zustandsänderung erreicht wird. Die Summe der Energieänderungen hängt ausschließlich vom Anfangs- und Endzustand ab. Die innere Energie u ist daher eine Zustandsgröße.

Aus dem 1. Hauptsatz folgt, dass die unter isochoren Bedingungen ($dV = 0 \Rightarrow dw_{\text{vol}} = 0$) ausgetauschte Wärme q_V gleich der Änderung der inneren Energie u ist, sofern das System keine andere Arbeit als Volumenarbeit austauschen kann.

Der Temperaturkoeffizient der inneren Energie ist daher die Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{V,n} = c_V = nC_V. \quad (43)$$

Der Volumenkoeffizient kann durch Anwendung des Schwarz'schen Satzes auf das totale Differential der freien Energie erhalten werden und ist:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_{T,n} = T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p, \quad (44)$$

während die Abhängigkeit von der Stoffmenge durch die molare innere Energie beschrieben werden kann:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{T,V} = U . \quad (45)$$

2.4 Die Enthalpie h

In vielen Fällen ist die isobar ausgetauschte Wärme q_p von grösserem Interesse als die isochor ausgetauschte. Auch q_p kann als Änderung einer Zustandsgrösse aufgefasst werden. Diese Zustandsgrösse ist die Enthalpie h :

$$h = u + pV . \quad (46)$$

Der Temperaturkoeffizient der Enthalpie ist daher die Wärmekapazität bei konstantem Druck:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_{p,n} = c_p = nC_p . \quad (47)$$

Der Volumenkoeffizient kann durch Anwendung des Schwarz'schen Satzes auf das totale Differential der freien Enthalpie erhalten werden und ist:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{T,n} = V(1 - T\alpha) , \quad (48)$$

während die Abhängigkeit von der Stoffmenge durch die molare Enthalpie beschrieben werden kann:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial n}\right)_{T,p} = H . \quad (49)$$

2.5 Die kalorischen Zustandsgleichungen reiner Stoffe

Die kalorischen Zustandsgleichungen reiner Stoffe haben die Form

$$u = u(T, V, n) , \quad (50)$$

$$h = h(T, p, n) , \quad (51)$$

$$(52)$$

wobei die in den totalen Differentialen von u und h benötigten Koeffizienten in den Abschnitten 2.3 und 2.4 eingeführt wurden.

Es folgt

$$du = nC_V dT + \left(T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p \right) dV + U dn , \quad (53)$$

$$dh = nC_p dT + V (1 - T\alpha) dp + H dn . \quad (54)$$

Für den reversiblen Wärmeaustausch eines reinen homogenen Stoffes bei Änderung von T und V folgt aus diesen kalorischen Zustandsgleichungen

$$dq_{\text{rev}} = c_V dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = nC_V dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} T dV \quad (55)$$

und für den reversiblen Wärmeaustausch bei Änderung von T und p

$$dq_{\text{rev}} = c_p dT + \left[\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T - V \right] dp = nC_p dT - \alpha V T dp . \quad (56)$$

2.6 Joule-Thomson-Effekt

Die Drosselentspannung eines Gases ist in erster Näherung ein isenthalpischer Prozess ($dh = \text{const.}$). Der Differentialquotient der Temperatur nach dem Druck bei diesem Prozess ist der *Joule-Thomson-Koeffizient*:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{V_m}{C_p} (T\alpha - 1) . \quad (57)$$

Für ideale Gase ist der Joule-Thomson-Koeffizient wegen $\alpha = 1/T$ Null. Für reale Gase wird der Joule-Thomson-Koeffizient nur bei einer Inversionstemperatur T_i Null, die mit der vereinfachten van-der-Waals'schen Zustandsgleichung näherungsweise angegeben werden kann. Aus

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \quad (58)$$

folgt

$$T_i = \frac{2a}{Rb} , \quad (59)$$

wobei der Joule-Thomson-Koeffizient für $T > T_i$ negativ und für $T < T_i$ positiv. Ein positiver Joule-Thomson-Koeffizient entspricht einer Abkühlung des Gases ($\partial T < 0$) bei einer Entspannung ($\partial p < 0$).

2.7 Thermochemie

2.7.1 Der Satz von Hess

Weil die Enthalpie ein Zustandsgrösse ist, gilt der Satz von Hess:

- Für alle Reaktionsfolgen, die bei gleicher Temperatur und gleichem Druck von den selben Ausgangsstoffen zu den selben Endprodukten führen, ist die Summe der molaren Standardreaktionsenthalpien die gleiche.

Auf der Basis dieses Satzes kann ein System entwickelt werden, in dem Enthalpien unbekannter Prozessschritte oder unbekannter Reaktionen aus bekannten Enthalpien berechnet werden.

2.7.2 Bildungsenthalpie und Reaktionsenthalpie

Die molare Bildungsenthalpie $\Delta_{\text{B}}H$ ist die Enthalpie der Bildungsreaktion für ein Mol eines Stoffes aus den reinen Elementen in der bei Standardbedingungen stabilsten Modifikation.² Meist kann diese Grösse nicht direkt gemessen werden. Bei organischen Substanzen genügt es, auf die Verbrennungsenthalpie den Satz von Hess anzuwenden, da die Verbrennungsenthalpien der Elemente bekannt sind. Aus der Definition folgt auch, dass die Bildungsenthalpien der Elemente Null sind.

Aus den molaren Bildungsenthalpien kann die Reaktionsenthalpie berechnet werden:

$$\Delta_{\text{R}}H^{\ominus} = \sum_i \nu_i \Delta_{\text{B}}H^{\ominus}(\text{J}_i) , \quad (60)$$

wobei J_i für einen Ausgangsstoff (stöchiometrischer Koeffizient $\nu_i < 0$) oder ein Reaktionsprodukt ($\nu_i > 0$) stehen kann.

Die partielle Ableitung der Reaktionsenthalpie nach der Temperatur ist die Änderung der Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck während der Reaktion (*Kirchhoff'sches Gesetz*),

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{R}}H}{\partial T} \right)_p = \Delta_{\text{R}}C_p , \quad (61)$$

mit

$$\Delta_{\text{R}}C_p = \sum_i \nu_i C_p(\text{J}_i) . \quad (62)$$

²Bei Phosphor aus weissem Phosphor

Bei der Integration von Gl. (61) muss die Temperaturabhängigkeit der $C_p(J_i)$ beachtet werden. Die Koeffizienten A, B, C, D, E der Shomate-Gleichung,

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2}, \quad (63)$$

sind tabelliert (P. J. Linstrom, W. G. Mallard (Hrsg.), *NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69*, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA. <http://webbook.nist.gov>).

3 Entropie und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Erfahrung zeigt, dass man keine Maschine konstruieren kann, *die nichts weiter tut*, als Wärme in Arbeit umzuwandeln (Perpetuum mobile 2. Art).

- **2. Hauptsatz der Thermodynamik:** Ein Prozess, bei dem einem Reservoir Wärme entzogen und diese vollständig in Arbeit umgewandelt wird, ist unmöglich.

Da ein solcher Prozess nicht im Widerspruch zum 1. Hauptsatz stünde, muss es eine weitere Zustandsgrösse geben, die Kreisprozesse verbietet, bei denen Wärme vollständig in Arbeit umgewandelt wird. Diese Zustandsgrösse ist die *Entropie s*. Weil Arbeit sehr wohl vollständig in Wärme umgewandelt und diese an ein Reservoir abgegeben werden kann, legen der 2. Hauptsatz und die Entropie eine Richtung freiwillig ablaufender Prozesse fest.

3.1 Entropie

Die Entropie ist ein Zustandsgrösse, die in einem abgeschlossenen System ausschliesslich wachsen kann (freiwilliger bzw. spontaner Prozess) oder konstant bleibt (Gleichgewicht). Daraus folgt bereits, dass ein abgeschlossenes System nach einer Zustandsänderung niemals in seinen Ausgangszustand zurückkehren kann.

In der Praxis sind geschlossene Systeme von grösserer Bedeutung. Für geschlossene Systeme kann die Entropieänderung über die auf reversiblen Weg mit der Umgebung ausgetauschte Wärme q_{rev} definiert werden:

$$ds = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}. \quad (64)$$

Im reversiblen Fall sind die Reservoirtemperatur (Umgebungstemperatur) und die Temperatur des geschlossenen Systems zu jedem Zeitpunkt gleich, bzw. nur differentiell voneinander verschieden.

3.2 Carnot-Prozess und Entropie als Zustandsgrösse

3.2.1 Wirkungsgrad

Welcher Anteil der aus einem Reservoir entzogenen Wärme q_{res} in Arbeit w umgewandelt werden kann, drückt der *Wirkungsgrad* ϵ aus:

$$\epsilon = \frac{|w|}{|q_{\text{res}}|} . \quad (65)$$

Aus dem 2. Hauptsatz folgt $\epsilon < 1$.

Der Carnot-Prozess ist ein Kreisprozess, in dem ein Gas reversible isotherme und adiabatische Expansionen und Kompressionen durchläuft. Der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses muss davon unabhängig sein, ob ein ideales oder reales Gas verwendet wird. Anderenfalls könnte durch Kopplung zweier Carnot-Prozesse, die in entgegengesetzte Richtung laufen, der 2. Hauptsatz umgangen werden. Weil alle Prozessschritte reversibel sind, kann Gl. (64) unmittelbar angewendet werden.

Im Carnot-Prozess wird Wärme q_w bei einer hohen Temperatur T_w aus einem Reservoir (z.B. einem Heizkessel) entnommen und zur Arbeitsleistung durch isotherme und anschliessende adiabatische Expansion verwendet. Um das Gas jedoch wieder in den Ausgangszustand zu bringen, muss ein Teil der Arbeit wieder für Kompressionen aufgewendet werden und dabei wird Wärme q_k an ein Reservoir mit niedrigerer Temperatur T_k abgegeben. Für den Wirkungsgrad eines solchen Prozesses gilt

$$\epsilon = 1 - \frac{|q_k|}{|q_w|} , \quad (66)$$

weil die geleistete Arbeit nach dem 1. Hauptsatz die Differenz aus aufgenommener und abgegebener Wärme sein muss.

Durch Berechnung der ausgetauschten Wärme und Arbeit für ein ideales Gas kann man zeigen, dass

$$\epsilon_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_k}{T_w} \quad (67)$$

gilt. Wärmekraftmaschinen, für die der Carnot-Prozess ein Modell ist, haben also einen um so grösseren Wirkungsgrad, je höher das Verhältnis der absoluten Temperatur bei Zuführung der Wärme zur absoluten Temperatur bei Abgabe der Wärme ist.

3.2.2 Entropie als Zustandsgrösse

Für die gesamte Entropieänderung

$$\Delta s = \oint ds = \frac{q_w}{T_w} + \frac{q_k}{T_k} \quad (68)$$

folgt aus den beiden Gleichungen für den Wirkungsgrad und dem unterschiedlichen Vorzeichen von zugeführter und abgegebener Wärme

$$\oint ds = 0 . \quad (69)$$

Weil man beliebige Kreisprozess unendlich genau durch infinitesimal kleine Carnot-Prozesse annähern kann, muss Gl. (69) auch für beliebige Kreisprozesse gelten. Daraus folgt, dass die über Gl. (64) definierte Entropie tatsächlich ein Zustandsgrösse ist.

3.2.3 Clausius'sche Ungleichung

Die Beziehung zwischen der Entropie s eines geschlossenen Systems und der bei einem beliebigen Prozess *tatsächlich* mit der Umgebung ausgetauschten Wärme q ist durch die *Clausius'sche Ungleichung* gegeben:

$$ds \geq \frac{dq}{T} . \quad (70)$$

Der Entropiezuwachs ist also mindestens so gross wie auf dem reversiblen Weg (oder eine eventuelle Entropieabnahme des Systems höchstens so gross), bei irreversiblen Prozessen tritt generell ein zusätzlicher Entropiezuwachs auf.

3.3 Das totale Differential der Entropie

Um das totale Differential der Entropie eines reinen Stoffes auszudrücken, wählt man zweckmässig die Temperatur T , den Druck p , und die Stoffmenge

n als Variablen:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial s}{\partial n} \right)_{T,p} dn . \quad (71)$$

Mit Gl. (55) erhält man

$$ds = c_p d \ln T - \alpha V dp + S_* dn , \quad (72)$$

wobei S_* die molare Entropie des reinen Stoffes ist.

In Mischphasen ist S_* durch die Summe der partiellen molaren Entropien $\sum_i S_i$ zu ersetzen mit

$$S_i = \left(\frac{\partial s}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} . \quad (73)$$

3.4 Spezielle Entropien

3.4.1 Phasenumwandlungsentropie und Regel von Pictet-Trouton

Bei einer Phasenumwandlung führt der Austausch der latenten Wärme mit der Umgebung zu einer Entropieänderung. Die *molare Phasenumwandlungsentropie* eines reinen Stoffes ist durch

$$\Delta_{\text{trans}} S_* = \frac{\Delta_{\text{trans}} H_*}{T_{\text{trans}}} . \quad (74)$$

gegeben, wobei $\Delta_{\text{trans}} H_*$ die molare Phasenumwandlungsenthalpie und T_{trans} die Phasenumwandlungstemperatur ist.

Für viele Flüssigkeiten ist die *molare Verdampfungsentropie* bei ihrer Siedetemperatur unter Normaldruck ähnlich und durch die empirische Regel von Pictet und Trouton gegeben

$$\Delta_v S_* \approx 84 \dots 92 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} . \quad (75)$$

3.4.2 Mischungsentropie

Die partielle molare Mischungsentropie in idealen Mischungen ist

$$\Delta_M S_i = -R \ln x_i . \quad (76)$$

woraus für eine Gesamtstoffmenge n der Mischung folgt

$$\Delta_{\text{M}}s = -nR \sum_i x_i \ln x_i = -R \sum_i n_i \ln x_i . \quad (77)$$

3.4.3 Das Nernst'sche Wärmetheorem und die Standardreaktionsentropie

Das Nernst'sche Wärmetheorem besagt, dass bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt Entropiedifferenzen verschwinden:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta s = 0 . \quad (78)$$

Daher kann man für reine Stoffe die Entropie am absoluten Nullpunkt als Null definieren und Absolutwerte von Entropien bei jeder gewünschten Temperatur beim Standarddruck als S_i^\ominus tabellieren. Daraus kann man wiederum Standardreaktionsentropien berechnen

$$\Delta_{\text{R}}S^\ominus = \sum_i \nu_i S_i^\ominus . \quad (79)$$

3.5 Die Maxwell'schen Gleichungen

Die partiellen Ableitungen der Entropie nach Druck und Volumen bei konstanter Temperatur und konstanten Stoffmengen werden durch *Maxwell'sche Gleichungen* beschrieben

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T, n_i} &= -\alpha V \\ \left(\frac{\partial s}{\partial V} \right)_{T, n_i} &= \frac{\alpha}{\kappa_T} , \end{aligned} \quad (80)$$

die mit dem Schwarz'schen Satz aus den in Abschnitt 4.2 eingeführten Gibbs'schen Fundamentalgleichungen folgen.

4 Gleichgewichte

4.1 Freie Energie, freie Enthalpie und Gleichgewichtslage

Die Entropieänderung gibt nur für *abgeschlossene* Systeme Auskunft über die bevorzugte Richtung eines Prozesses oder die Gleichgewichtslage. Für

isotherm-isochores Prozesse in *geschlossenen* Systemen kann diese Information aus der Änderung der freien Energie (*engl.* Helmholtz free energy)

$$f = u - Ts \quad (81)$$

abgeleitet werden. Es gilt:

$$(df)_{T,V} \left\{ \begin{array}{l} < 0 & \text{freiwilliger Prozess} \\ = 0 & \text{Gleichgewicht} \\ > 0 & \text{erzwungener Prozess} \end{array} \right\} \quad (82)$$

Für isotherm-isobare Prozesse kann analog die freie Enthalpie (*engl.* Gibbs free energy)

$$g = h - Ts \quad (83)$$

verwendet werden. Es gilt:

$$(dg)_{T,p} \left\{ \begin{array}{l} < 0 & \text{freiwilliger Prozess} \\ = 0 & \text{Gleichgewicht} \\ > 0 & \text{erzwungener Prozess} \end{array} \right\} \quad (84)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage muss über die Temperaturabhängigkeit von f bzw. g behandelt werden und wird durch die Entropieänderung während des Prozesses bestimmt. Eine eventuelle Druckabhängigkeit wird über die Druckabhängigkeit von g behandelt und durch die Volumenänderung während des Prozesses bestimmt.

4.2 Die Gibbs'schen Fundamentalgleichungen und das chemische Potential

Die totalen Differentiale von innerer Energie u , Enthalpie h , freier Energie f und freier Enthalpie g in Mischphasen werden durch die Gibbs'schen Fundamentalgleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned} du &= Tds - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dh &= Tds + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \\ df &= -sdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

$$dg = -sdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i . \quad (85)$$

Die Abhängigkeit von den Stoffmengen der einzelnen Stoffe wird in allen Gleichungen durch die gleiche Grösse μ_i beschrieben, die als chemisches Potential des Stoffes i aufgefasst wird. Das chemische Potential ist die partielle molare freie Enthalpie:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} . \quad (86)$$

Daher wird die freie Enthalpie kleiner, wenn sich bei konstanter Stoffmenge ein chemisches Potential verringert. Das entspricht einem freiwilligen isotherm-isobaren Prozess ($dg < 0$), so dass Stoffe immer den Zustand anstreben, in dem ihr chemisches Potential minimal ist.

Für Änderungen der chemischen Potentiale von Mischungskomponenten gilt die *Gibbs-Duhem-Gleichung*:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 . \quad (87)$$

Die stöchiometrische Summe der chemischen Potentiale ist die molare freie Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i . \quad (88)$$

Entsprechend liegt das Reaktionsgleichgewicht bei $\Delta_R G = 0$, weil an diesem Punkt ein Minimum der freien Enthalpie g als Funktion der Reaktionslaufzahl ξ vorliegt.

Die gleiche Grösse kann auch aus der Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie berechnet werden:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S . \quad (89)$$

Die freie molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\ominus$ bezieht sich dagegen auf einen Referenzzustand reiner Stoffe und enthält keinen Beitrag aus der Mischungsentropie. In der Regel ist $\Delta_R G^\ominus$ ungleich Null. Die Reaktion verläuft dann bis zu einem Gleichgewichtszustand, in dem der Beitrag der Mischungsentropie gerade die freie molare Standardreaktionsenthalpie kompensiert. Die Mischungsentropie äussert sich in einer Konzentrationsabhängigkeit

des chemischen Potentials.

4.3 Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials

In idealen Gasmischungen kann die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials mit den Partialdrücken p_i ausgedrückt werden:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (90)$$

Abweichungen vom idealen Verhalten können durch Fugazitätskoeffizienten beschrieben werden, die man empirisch ermitteln muss. Zu beachten ist, dass auch das chemische Potential eines *reinen* Gases vom chemischen Standardpotential μ_i^\ominus abweicht, sofern das Gas *nicht* unter Standarddruck steht.

Für beliebige Stoffe in idealen Mischphasen gilt

$$\mu_i = \mu_{*i}^\ominus + RT \ln x_i . \quad (91)$$

Nichtideales Verhalten kann durch Aktivitätskoeffizienten beschrieben werden, die man ebenfalls empirisch ermitteln muss.

4.4 Phasengleichgewichte

4.4.1 Phasendiagramm eines reinen Stoffes und Clausius-Clapeyron'sche Gleichung

Allgemein können reine Stoffe in verschiedenen festen Modifikationen vorliegen, die verschiedenen Phasen entsprechen. Mitunter können sogar verschiedene flüssige Phasen vorliegen, man spricht dann von Flüssigkristallen. Wir betrachten hier nur den einfachsten Fall, in dem je eine feste, flüssige und gasförmige Phase vorliegen. Die Existenzbereiche dieser Phasen sind schematisch im Phasendiagramm in Abb. 2 dargestellt.

Es gibt nur einen Punkt, in dem alle drei Phasen im Gleichgewicht sind, den *Tripelpunkt*. Jenseits des kritischen Punkts können die flüssige Phase und Gasphase nicht mehr unterschieden werden. Es gibt dann nur noch eine fluide Phase, die als überkritisch (*engl.* supercritical) bezeichnet wird.

Die *Phasengrenzlinien* können ausgehend vom Tripelpunkt konstruiert werden, sofern ihre Steigung bekannt ist. Sie ist durch die *Clapeyron'sche Gleichung*

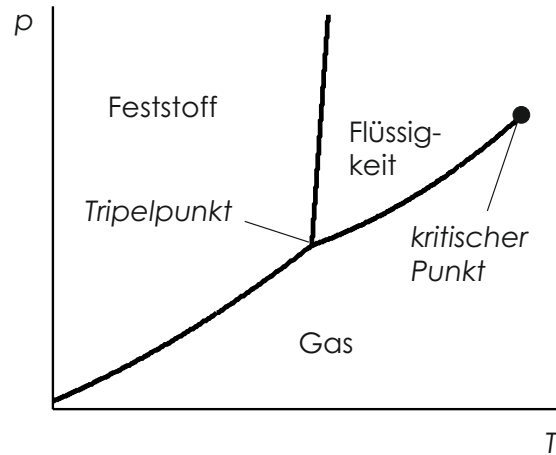


Abb. 2: Schematisches Phasendiagramm eines reinen Stoffes.

chung gegeben:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V_m}. \quad (92)$$

Für die Phasengrenzlinien mit der Gasphase kann man diese Gleichung weiter vereinfachen, indem man das Verhalten eines idealen Gases annimmt und die Phasenumwandlungsentropie durch Gl. (74) ausdrückt. So folgt die *Clausius-Clapeyron'sche Gleichung* für das Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Phase und der Gasphase:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}. \quad (93)$$

Eine analoge Gleichung für das Gleichgewicht zwischen einer festen Phase und der Gasphase ergibt sich, indem die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H$ durch die molare Sublimationsenthalpie ersetzt wird.

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks in einem Bereich, in dem $\Delta_v H$ als temperaturunabhängig betrachtet werden kann, ergibt sich als

$$p = p_0 e^{-\chi}, \quad (94)$$

mit

$$\chi = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (95)$$

4.4.2 Ordnung von Phasenübergängen

Phasenübergänge erster Ordnung sind solche, bei denen eine latente Wärme auftritt. Bei Änderungen des Aggregatzustandes trifft das generell zu. Die Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Temperatur weist dann einen Knick auf, d.h. die erste Ableitung hat einen Sprung. Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung hat nur die zweite Ableitung des chemischen Potentials einen Sprung. Beispiele dafür sind Änderungen der elektronischen bzw. Spinstruktur eines Festkörpers, wie der Übergang in eine supraleitende oder ferromagnetische Phase.

4.4.3 Dampfdruck von Mischungskomponenten

In idealen Mischungen folgt aus einer Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials das *Raoult'sche Gesetz* für den Dampfdruck einer Mischungskomponente

$$p_i = x_i p_{*,i} , \quad (96)$$

wobei x_i der Molenbruch der Komponente in der flüssigen Mischphase und $p_{*,i}$ der Dampfdruck dieser Komponente als reine Flüssigkeit ist.

In ideal verdünnten Lösungen gilt für die Unterschusskomponente analog das *Henry'sche Gesetz*:

$$p_i = x_i K_i , \quad (97)$$

wobei die Konstante K_i lösemittelabhängig ist und experimentell ermittelt werden muss.

4.4.4 Kolligative Eigenschaften

Weil das chemische Potential einer Komponente in einer idealen Mischung nur vom Molenbruch abhängt, gibt es Eigenschaften eines Lösemittels, die nur von der *Zahl* der gelösten Teilchen abhängig sind. Durch Einwaage einer gewissen Masse des löslichen Stoffes und Bestimmung der Teilchenzahl durch die Messung einer solchen *kolligativen Eigenschaft* kann man die Molmasse des gelösten Stoffes ermitteln.

Es kommt zu einer Siedepunktserhöhung:

$$\Delta T = K_e \hat{m}_B \quad (98)$$

mit der ebullioskopischen Konstante

$$K_e = \left(\frac{RT_*^2 M}{\Delta_v H} \right), \quad (99)$$

und zu einer Gefrierpunktserniedrigung:

$$\Delta T = K_k \hat{m}_B \quad (100)$$

mit der kryoskopischen Konstante

$$K_k = \left(\frac{RT_*^2 M}{\Delta_f H} \right). \quad (101)$$

In beiden Fällen ist M die molare Masse des Lösemittels, auf das sich auch die Phasenumwandlungsenthalpien $\Delta_v H$ und $\Delta_f H$ beziehen, während \hat{m}_B die Molalität des gelösten Stoffes ist.

Wenn eine Lösung durch eine Membran von reinem Lösemittel getrennt ist und diese membran für das Lösemittel durchlässig, den gelösten Stoff aber undurchlässig ist, bildet sich ein *osmotischer Druck* aus

$$\Pi = c_B RT \quad (102)$$

aus, der proportional zur Konzentration c_B des gelösten Stoffes ist.

4.4.5 Dampfdruckdiagramm eines idealen Zweikomponentensystems

In einer idealen Mischung ist der gesamte Dampfdruck eine lineare Funktion der Molenbrüche in der flüssigen Phase (rote Linie in Abb. 3))

$$p(x_A) = p_{*,B} + x_A(p_{*,A} - p_{*,B}), \quad (103)$$

wobei $p_{*,A}$ und $p_{*,B}$ die Dampfdrücke der reinen Komponenten sind. Eine etwas kompliziertere Funktion ergibt sich für die Abhängigkeit des gesamten Dampfdrucks vom Molenbruch y_A einer Komponente in der Gasphase (blaue Kurve in Abb. 3):

$$p = \frac{p_{*,A} p_{*,B}}{p_{*,A} + (p_{*,B} - p_{*,A}) y_A} \quad (104)$$

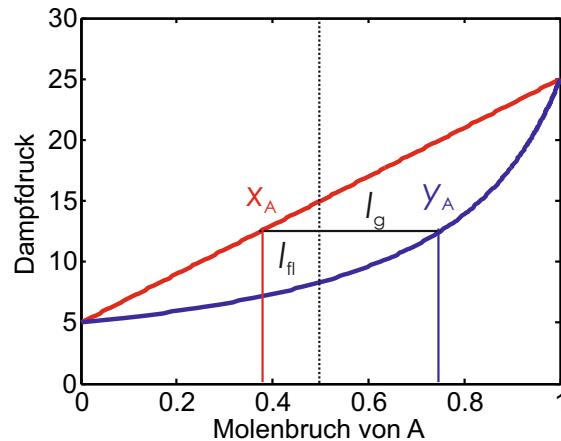


Abb. 3: Abhängigkeit des Dampfdrucks einer idealen Mischung von der Zusammensetzung der flüssigen Phase (rote Linie) und der Dampfphase (blaue Linie). Die waagerechte schwarze Linie ist eine Konnode, sie entspricht einem vorgegebenen Druck p . Die senkrechte, gepunktete schwarze Linie kennzeichnet die Zusammensetzung des Gesamtsystems und die senkrechte rote und blaue Linie die Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase. Das Verhältnis der Längen der Konnodenabschnitte l_{fl} und l_g ist das Mengenverhältnis von gasförmiger zu flüssiger Phase.

Das Mengenverhältnis der beiden Phasen wird durch das *Hebelgesetz*

$$n_{fl}l_{fl} = n_g l_g \quad (105)$$

beschrieben, wobei l_{fl} und l_g die Längen der Konnodenabschnitte sind. Die Konnode ist die waagerechte Linie, die einem bestimmten Dampfdruck entspricht.

4.4.6 Siedediagramme

Das Phasengleichgewicht flüssig-gasförmig eines Zweikomponentensystems kann auch bei konstantem Druck p durch die Abhängigkeit der Siedetemperatur von den Zusammensetzungen der flüssigen Phase und Gasphase beschrieben werden. Ein solches *Siedediagramm* ist für eine ideale Mischung in Abb. 4 dargestellt.

Siedediagramme erlauben es, die Anzahl der Destillationsstufen zu ermitteln, die man benötigt, um eine Komponente der Mischung bis zu einem gewünschten Anteil anzureichern. In nichtidealen Mischungen können sich Siedkurve und Kondensationskurve in einem *azeotropen Punkt* berühren

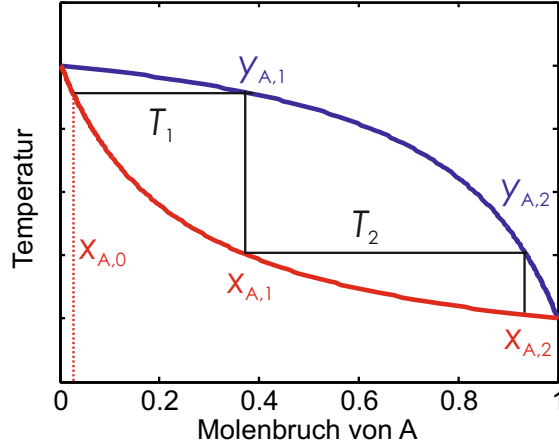


Abb. 4: Schematisches Siedediagramm einer idealen Mischung. Die rote Kurve entspricht der Siedetemperatur der flüssigen Phase und die blaue Kurve der Kondensationstemperatur der Dampfphase mit der gegebenen Zusammensetzung. Die schwarzen Linien stellen die Anreicherung der Komponente A durch eine Destillation in zwei Schritten dar. Das ursprüngliche Gemisch mit dem Molenbruch $x_{A,0}$ (rote gepunktete Linie) siedet bei der Temperatur T_1 . Die Dampfphase bei dieser Temperatur ist reicher an A und kann zu einer flüssigen Phase mit dem Molenbruch $x_{A,1}$ kondensiert werden. Ein weiterer Destillationsschritt liefert schließlich eine flüssige Phase mit dem Molenbruch $x_{A,2}$.

(siehe Abb. 5). Ein azeotroper Punkt setzt der Anreicherung einer Komponente eine Grenze.

4.5 Chemische Gleichgewichte

4.5.1 Gleichgewichtskonstanten

Aus der Gleichgewichtsbedingung $\Delta_R G = 0$ folgt eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante

$$K^\dagger(T) = \prod_i (\alpha_i^{\nu_i})_{\text{eq}} = \left(\frac{\alpha_C^{|\nu_C|} \alpha_D^{|\nu_D|} \dots}{\alpha_A^{|\nu_A|} \alpha_B^{|\nu_B|} \dots} \right)_{\text{eq}}. \quad (106)$$

bei der die Mischungsentropie gerade die freie molare Standardreaktionsentropie $\Delta_R G^\ominus$ kompensiert. Entsprechend gilt:

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \ln K^\dagger. \quad (107)$$

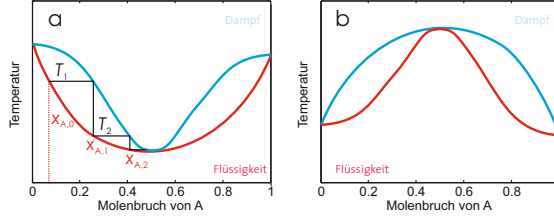


Abb. 5: Schematisches Siedediagramm für zwei Komponenten A und B, die ein azeotropes Gemisch mit einem Siedepunktminimum bilden. Analog zu Abb. 4 ist eine mehrstufige Destillation, ausgehend von einem Unterschuss der Komponente A, eingezeichnet. Es wird deutlich, dass die Anreicherung von A im Destillat nur bis zur Zusammensetzung des azeotropen Gemischs möglich ist.

Daher ist für exergonische Reaktionen ($\Delta_R G^\ominus < 0$) die thermodynamische Gleichgewichtskonstante grösser als Eins (Produktseite bevorzugt), während für endergonische Reaktionen ($\Delta_R G^\ominus > 0$) die thermodynamische Gleichgewichtskonstante kleiner als Eins ist und die Seite der Ausgangsstoffe bevorzugt ist.

Zu beachten ist, dass K^\dagger bei beliebigen Temperaturen definiert ist, sich aber immer auf den Standarddruck p^\ominus bezieht. Die Konzentrationsgrössen α_i sind dimensionslos und schliessen in nichtidealen Mischungen Aktivitäts- bzw. Fugazitätskoeffizienten ein. Vernachlässigt man diese Komplikation, so kann man konventionelle Gleichgewichtskonstanten aus K^\dagger berechnen.

Die auf Partialdrücke p_i bezogene konventionelle Gleichgewichtskonstante K_p ist:

$$K_p = \prod_i (p_i^{\nu_i})_{\text{eq}} = K_x p^{\sum \nu_i(\text{g})} \approx K^\dagger \left(p^\ominus \right)^{\sum \nu_i(\text{g})}, \quad (108)$$

wobei die auf Molenbrüche x_i bezogene Konstante

$$K_x = \prod_i (x_i^{\nu_i})_{\text{eq}} \approx K^\dagger \left(\frac{p^\ominus}{p} \right)^{\sum \nu_i(\text{g})} \quad (109)$$

beim Standarddruck mit K^\dagger übereinstimmt. Während K_p nicht druckabhängig ist, gilt für die Druckabhängigkeit von K_x

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_R V}{RT}. \quad (110)$$

Für die auf Konzentrationen c_i und Molalitäten \hat{m} bezogenen Gleichgewichtskonstanten gilt:

$$K_c \approx K^\dagger V_{\text{LM},*}^{-\sum \nu_i}, \quad (111)$$

mit dem molaren Volumen $V_{\text{LM},*}$ des reinen Lösemittels und

$$K_{\hat{m}} \approx K^\dagger M_{\text{LM}}^{-\sum \nu_i}, \quad (112)$$

mit der molaren Masse M_{LM} des Lösemittels.

4.5.2 Prinzip von Le Chatelier

- Übt man auf ein System im Gleichgewicht eine Störung aus, so reagiert das System so, dass die Wirkung der Störung möglichst gering bleibt.

Bei einer Druckerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht also auf die Seite, auf der das Volumen der Reaktanden geringer ist. Bei einer Gasreaktion ist das die Gleichgewichtsseite, auf der die Summe der Beträge der stöchiometrischen Koeffizienten gasförmiger Reaktanden kleiner ist. Ist sie auf beiden Seiten gleich, so hängt die Zusammensetzung im Gleichgewicht nicht vom Druck ab. Eine solche Druckunabhängigkeit findet man in guter Näherung auch, wenn kein Reaktand gasförmig ist (Reaktion in kondensierter Phase).

Für die Temperaturabhängigkeit gilt:

- für *exotherme Reaktionen* ($\Delta_{\text{R}}H^\ominus < 0$) verschiebt sich durch eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe
- für *endotherme Reaktionen* ($\Delta_{\text{R}}H^\ominus > 0$) verschiebt sich durch eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zugunsten der Reaktionsprodukte

4.5.3 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage

Quantitativ wird die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage bei konstantem Druck durch die *van't Hoff'sche Reaktionsisobare* beschrieben:

$$\frac{d \ln K^\dagger}{dT} = \frac{\Delta_{\text{R}}H^\ominus}{RT^2}. \quad (113)$$

In einem kleinen Temperaturbereich, in dem $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$ als konstant betrachtet werden kann, gilt:

$$\ln K_2^{\dagger} = \ln K_1^{\dagger} - \frac{\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (114)$$

5 Symbole, Einheiten und Naturkonstanten

5.1 Bedeutung wichtiger Symbole und Korrespondenz zu gängigen Lehrbüchern

Für die Erklärung der Symbole siehe Tabellen 1-4. Bei mehrdeutigen Symbolen ist die Hauptbedeutung fett gekennzeichnet. Die Symbolkorrespondenz ist für die wichtigsten Symbole, bei mehrdeutigen Symbolen nur für die Hauptbedeutung, in den Tabellen 5-7 verzeichnet.

Tabelle 1: Liste der Symbole, ihrer Bedeutung und der Einheit der entsprechenden Größen. Teil 1: Sonderzeichen und Großbuchstaben

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|-----------------|--|-----------------------------------|
| * | tiefgestellter Index für den Zustand reiner Stoffe | – |
| ⊖ | hochgestellter Index für den Standardzustand | – |
| A | Affinität | J K^{-1} |
| A | Fläche (selten) | m^2 |
| C | Anzahl der Komponenten | 1 |
| C_p | molare Wärmekapazität bei konstantem Druck | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| C_V | molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| E | Anzahl der Einschränkungen | 1 |
| F | molare freie Energie | J mol^{-1} |
| F | thermodynamische Kraft | K^{-1} |
| F | mechanische Kraft (selten) | kg m s^{-2} |
| F | Anzahl der Freiheitsgrade | 1 |
| G | molare freie Enthalpie | J mol^{-1} |
| H | molare Enthalpie | J mol^{-1} |
| I | elektrischer Strom | A |
| J_x | thermodynamischer Fluss der Energiegröße x | J s^{-1} |
| K_e | ebullioskopische Konstante | K kg mol^{-1} |
| K_c | Konzentrations-Gleichgewichtskonstante | <i>variabel</i> |
| K_k | kryoskopische Konstante | K kg mol^{-1} |
| K_p | Gleichgewichtskonstante in Druckeinheiten | <i>variabel</i> |
| K_x | Molenbruch-Gleichgewichtskonstante | 1 |
| K^\dagger | thermodynamische Gleichgewichtskonstante | 1 |
| M | molare Masse | kg mol^{-1} |
| P | Anzahl der Phasen | 1 |
| S | molare Entropie | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| T | Temperatur | K |
| T_{cr} | kritische Temperatur | K |
| T_i | Inversionstemperatur | K |
| U | molare innere Energie | J mol^{-1} |
| U_{el} | elektrische Spannung | V |
| V | Volumen | m^3, L |
| V_{cr} | kritisches Volumen | m^3 |
| V_m | Molvolumen | $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ |
| V_{sp} | spezifisches Volumen | $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ |

Tabelle 2: Liste der Symbole, ihrer Bedeutung und der Einheit der entsprechenden Größen. Teil 2: Kleinbuchstaben

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|-------------------|---|---------------------------------|
| a | Binnendruck | $\text{m}^6 \text{Pa mol}^{-2}$ |
| a_i | Aktivität (nichtideale Konzentration) der Komponente i | mol L^{-1} |
| $a_{x,i}$ | Molenbruchaktivität der Komponente i | 1 |
| b | Kovolumen | $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ |
| c | Wärmekapazität | J K^{-1} |
| c_i | Konzentration der Komponente i | mol L^{-1} |
| d_{eS} | differentielle mit der Umgebung ausgetauschte Entropie | J K^{-1} |
| d_{eS} | differentielle im System produzierte Entropie | J K^{-1} |
| f | freie Energie | J |
| f_i | Aktivitätskoeffizient /Fugazitätsfaktor der Komponente i | 1 |
| g | freie Enthalpie | J |
| h | Enthalpie | J |
| m | Masse | kg |
| n | Objektmenge, Stoffmenge | mol |
| \hat{m}_i | Molalität der Komponente i | mol kg^{-1} |
| p_{cr} | kritischer Druck | Pa |
| p_i | Partialdruck der Komponente i | 1 |
| q | Wärme | J |
| q_{el} | elektrische Ladung | A s, C |
| q_{rev} | reversibel ausgetauschte Wärme | J |
| r | Reaktionsgeschwindigkeit | mol s^{-1} |
| s | Entropie (des betrachteten Systems) | J K^{-1} |
| s' | Entropie der Umgebung | J K^{-1} |
| \bar{s} | Entropiedichte | $\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3}$ |
| t | Zeit | s |
| u | innere Energie | J |
| \tilde{u} | Dichte der inneren Energie | J m^{-3} |
| w | Arbeit | J |
| w_i | Massenbruch der Komponente i | 1 |
| w_{el} | elektrische Arbeit | J |
| w_{surf} | Oberflächenarbeit | J |
| w_{vol} | Volumenarbeit | J |
| x_i | Molenbruch der Komponente i | 1 |

5.2 Einheiten und deren Umrechnung

Die in der Thermodynamik und Elektrochemie verwendeten SI-Einheiten, gültigen SI-fremden Einheiten und Umrechnungen veralteter Einheiten in SI-Einheiten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

5.3 Naturkonstanten

Die in der Thermodynamik wichtigsten Naturkonstanten sind in Tabelle 9 definiert.

Tabelle 3: Liste der Symbole, ihrer Bedeutung und der Einheit der entsprechenden Größen. Teil 3: Griechische Großbuchstaben

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|--------------|--|-----------------------------------|
| $\Delta_R G$ | (molare) freie Reaktionsenthalpie | J mol^{-1} |
| $\Delta_R H$ | (molare) Reaktionsenthalpie | J mol^{-1} |
| $\Delta_R S$ | (molare) Reaktionsentropie | $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| Γ | Oberflächenkonzentration | mol m^{-2} |
| Φ | reduziertes Molvolumen | 1 |
| Π | reduzierter Druck | 1 |
| Π | osmotischer Druck | Pa |
| Π | Oberflächendruck | $\text{Pa m} (\text{J m}^{-2})$ |
| Θ | reduzierte Temperatur | 1 |
| Θ | Bedeckungsgrad einer Oberfläche | 1 |

Tabelle 4: Liste der Symbole, ihrer Bedeutung und der Einheit der entsprechenden Größen. Teil 4: Griechische Kleinbuchstaben

| Symbol | Bedeutung | Einheit |
|------------|--|--------------------|
| α | thermischer Ausdehnungskoeffizient | K^{-1} |
| α | Dissoziationsgrad | 1 |
| γ | Poisson-Koeffizient C_p/C_V | 1 |
| γ | Oberflächenspannung | J m^{-2} |
| ϵ | Wirkungsgrad | 1 |
| ϕ | elektrisches Potential | V |
| ϕ_i | Fugazität der Komponente i | 1 |
| κ_T | Kompressibilitätskoeffizient | Pa^{-1} |
| μ_i | chemisches Potential der Komponente i | |
| ν_i | stöchiometrischer Koeffizient des Reaktionspartners i | 1 |
| θ | Temperatur | $^{\circ}\text{C}$ |
| ρ | Dichte | kg m^{-3} |
| ρ_i | Massenkonzentration der Komponente i | kg L^{-1} |
| σ | Oberfläche | m^2 |
| ξ | Reaktionslaufzahl | mol |
| ψ_i | Fugazität (nichtidealer Partialdruck) der Komponente i | Pa |

Tabelle 5: Symbolkorrespondenz. Teil 1: Sonderzeichen und Großbuchstaben

| Skript | * | \ominus | A | C_p | C_V | F | G | H | J_x | K_p | K^\dagger | M | S | T | V | V_m |
|-------------------|---|-----------|-----|-----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------------|-----|-------|-----|-----|-------|
| <i>Atkins</i> | * | \ominus | A | $C_{p,m}$ | $C_{V,m}$ | F_m | G_m | H_m | J_i | – | K | M | S_m | T | V | V_m |
| <i>Engel/Reid</i> | * | \circ | – | $C_{p,m}$ | $C_{V,m}$ | F_m | G_m | H_m | – | – | K_p | M | S_m | T | V | V_m |
| <i>Wedler</i> | * | \ominus | – | c_p | c_V | f | g | h | – | $K_{(p)}$ | K | M | s | T | V | v |
| <i>Kondepudi</i> | * | 0 | A | C_{mp} | C_{mV} | F_m | G_m | H_m | J_k | – | K | M | S_m | T | V | V_m |

Tabelle 6: Symbolkorrespondenz. Teil 2: Kleinbuchstaben. Die in *Kondepudi*, 1998 verwendete lokale Stoffmengenichte n_k ist gleich der lokalen Konzentration c_k .

| Skript | a | a_i | b | c | c_i | f | f_i | g | h | m | \widehat{m} | n | p | q | q_{el} | s | w | x_i |
|-------------------|-----|-------|-----|-----|-------|-----|------------|-----|-----|-----|---------------|-----|-----|-----|----------|-----|-----|-------|
| <i>Atkins</i> | a | a_X | b | -- | -- | F | γ_i | G | H | m | m | n | p | q | -- | S | w | x_i |
| <i>Engel/Reid</i> | a | a_i | b | -- | c_i | F | γ_i | G | H | m | -- | n | p | q | Q | S | w | x_i |
| <i>Wedler</i> | a | a_i | b | C | c_i | F | f_i | G | H | m | m | n | p | Q | Q | S | W | x_i |
| <i>Kondepudi</i> | a | a_k | b | C | c_k | F | -- | G | H | -- | m_k | N | p | Q | -- | S | W | x_k |

Tabelle 7: Symbolkorrespondenz. Teil 3: Griechische Buchstaben

| Skript | Γ | Π | Θ | α | γ | ϵ | ϕ | ϕ_i | κ_T | μ_i | ν_i | θ | ρ | σ | ξ |
|-------------------|----------|-------|----------|----------|----------|------------|--------|----------|------------|---------|----------|----------|--------|----------|-------|
| <i>Atkins</i> | -- | Π | θ | α | γ | ϵ | ϕ | f_i | κ_T | μ_i | $\nu(X)$ | -- | -- | σ | ξ |
| <i>Engel/Reid</i> | -- | π | θ | β | γ | ϵ | ϕ | f_i | κ | μ_i | $\nu(X)$ | -- | -- | -- | ξ |
| <i>Wedler</i> | Γ | Π | θ | α | γ | η | ϕ | f_i | κ | μ_i | ν_i | θ | ρ | A | ξ |
| <i>Kondepudi</i> | -- | π | -- | α | γ | η | ϕ | f_k | κ_T | μ_k | ν_j | -- | ρ | Σ | ξ |

Beachten Sie: Der Standarddruck ist in älteren Lehrbüchern noch als $1.01325 \cdot 10^5$ Pa angegeben.

Tabelle 8: Basiseinheiten des Internationalen Einheitensystems SI (fett) wichtige abgeleitete Einheiten und einige häufig verwendete alte Einheiten.

| Größe | SI-Einheiten | Gültige SI-fremde Einheiten | veraltete Einheiten |
|------------------------------------|--|---|--|
| Länge | m | | 1 Å = $1 \cdot 10^{-10}$ m |
| Volumen | m^3 | 1 L = $1 \cdot 10^{-3}$ m^3 | |
| Zeit | s | 1 min = 60 s 1 h = 3600 s 1 d = 86400 s | |
| Masse | kg | 1 t = 10^3 kg | |
| Kraft | $1 \text{ N} = 1 \text{ m kg s}^{-2}$ | | 1 p = $0.980665 \cdot 10^{-2}$ N 1 dyn = $1 \cdot 10^{-5}$ N |
| Druck | $1 \text{ Pa} = 1 \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-2}$ | 1 bar = $1 \cdot 10^5$ Pa | 1 atm = 101325 Pa 1 at = 98066.5 Pa 1 Torr = 133.3224 Pa |
| Energie, Arbeit, Wärme | $1 \text{ J} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$ | 1 eV = $1.60219 \cdot 10^{-19}$ J | 1 erg = $1 \cdot 10^{-7}$ J 1 cal = 4.1868 J Btu = 1055.06 J |
| Temperatur | K | °C | 1 grd = 1 K |
| Stoffmenge | mol | | |
| Elektrische Stromstärke | A | | |
| Elektrische Ladung | $1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$ | | |
| Elektrische Spannung | $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$ $= 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-3} \text{ A}^{-1}$ | | |
| Lichtstärke | cd | | |

Tabelle 9: Wichtige Naturkonstanten und Definitionen für die Thermodynamik.

| Größe | Symbol (Gleichung) | Wert |
|-----------------------------|--------------------|---|
| Universelle Gaskonstante | R | $8.31451 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| Nullpunkt der Celsius-Skala | T_0 | 273.15 K |
| Standarddruck | p^\ominus | 10^5 Pa |
| Boltzmann-Konstante | $k = R/N_A$ | $1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ |
| Avogadro-Konstante | N_A | $6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Faraday-Konstante | $F = N_A e$ | $9.648456 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ |
| Elementarladung | e | $1.602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ |
| Plancksches Wirkungsquantum | h | $6.626176 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ |