

Inhaltsverzeichnis

Liste der Formelzeichen	XV
A. Thermodynamik der Gemische	1
1. Grundbegriffe	3
1.1 Anmerkungen zur Nomenklatur von Mischphasen	4
1.2 Maße für die Zusammensetzung von Mischphasen	5
1.3 Beziehungen zwischen den verschiedenen Maßen für die Zusammensetzung	9
2. Gemische idealer Gase	17
2.1 Das Gesetz von Dalton	17
2.2 Zustandsgleichungen und Zustandsgrößen von Gemischen idealer Gase	19
3. Dampf-Gas-Gemische	23
3.1 Allgemeines	23
3.2 Das h, X -Diagramm der feuchten Luft nach Mollier	31
3.2.1 Enthalpieänderung bei gleichbleibender Wasserbeladung	34
3.2.2 Mischung zweier Luftmassen	34
3.2.3 Zusatz von Wasser	37
3.2.4 Feuchte Luft streicht über eine Wasser- oder Eisfläche	39
4. Phasengleichgewichte: Phänomenologie und Phasendiagramme	43
4.1 Gleichgewicht flüssiger und dampfförmiger Phasen binärer Gemische	44

4.1.1	<i>T,x-</i> und <i>p,x</i> -Phasendiagramme	44
4.1.2	Zustandsänderungen im kritischen Gebiet	53
4.1.3	Zustandsänderungen von Gemischen mit azeotropem Punkt	58
4.2	Gleichgewicht flüssiger Phasen binärer Gemische	61
4.3	Gleichgewicht fester und flüssiger Phasen binärer Gemische	66
4.4	<i>h,ξ</i> -Diagramme binärer Gemische	68
4.4.1	Mischungsgerade, Hebelgesetz und Isothermen von flüssigen Gemischen	72
4.4.2	Zweiphasige Zustandsbereiche	74
4.4.3	Schmelzen und Gefrieren	77
4.4.4	Zustandsänderungen im <i>h,ξ</i> -Diagramm	79
4.5	Phasendiagramme ternärer Systeme	88
5.	Konstitutive Größen und Gleichungen zur Beschreibung von Mischphasen	91
5.1	Die Fundamentalgleichung von Gemischen und das chemische Potential	91
5.1.1	Das chemische Potential	92
5.1.2	Die Gibbssche Fundamentalgleichung	95
5.1.3	Eigenschaften des chemischen Potentials	98
5.1.4	Das chemische Potential idealer Gase	102
5.2	Thermodynamische Potentiale	104
5.3	Eulersche Gleichungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem	115
5.3.1	Die Eulerschen Gleichungen	115
5.3.2	Die Gleichung von Gibbs-Duhem	120
5.4	Partielle molare Zustandsgrößen	123
5.4.1	Grundlegende Zusammenhänge	123
5.4.2	Berechnung der partiellen molaren Zustandsgrößen mit Hilfe des chemischen Potentials	131
5.5	Mischungs- und Exzessgrößen	134
5.5.1	Grundlegende Beziehungen	134
5.5.2	Mischungs-, Lösungs- und Verdünnungsenthalpien ..	137
5.5.3	Die molare und die spezifische Wärmekapazität von Gemischen	147

6. Thermodynamisches Gleichgewicht und Stabilität	153
6.1 Das Prinzip vom Minimum der Potentiale	153
6.2 Stabilität thermodynamischer Systeme	160
6.2.1 Die Bedingung für mechanische Stabilität	162
6.2.2 Die Bedingung für thermische Stabilität	164
6.2.3 Bedingung für die Stabilität hinsichtlich des Stoffaustausches	167
6.2.4 Metastabile Phasen am Beispiel von Einstoffsystmen	169
6.3 Das Phasengleichgewicht	170
6.4 Die Gibbssche Phasenregel	173
7. Das chemische Potential realer Fluide	179
7.1 Das ideale Gas als Referenz: Fugazität und Fugazitätskoeffizient	179
7.2 Die ideale Mischung als Referenz: Aktivität und Aktivitätskoeffizient	190
7.3 Die ideal verdünnte Lösung als Referenz: Rationelle Aktivitätskoeffizienten	192
7.4 Die Gleichung von Gibbs-Duhem für Fugazitäten und Aktivitäten	201
7.5 Exzessgrößen und ihr Zusammenhang mit dem chemischen Potential	204
8. Empirische Ansätze für Zustandsgrößen von Gemischen	211
8.1 Thermische Zustandsgleichungen	211
8.2 G^E -Modelle und Aktivitätskoeffizienten	220
9. Phasenzerfall und Phasengleichgewichte	243
9.1 Phasenzerfall von flüssigen oder festen Gemischen	243
9.2 Die Gesetze von Raoult und Henry	246
9.2.1 Die Gleichung von Duhem-Margules	246
9.2.2 Verdampfungsgleichgewichte, Raoultsches Gesetz ..	251
9.2.3 Zustand großer Verdünnung, Henrysches Gesetz	254
9.3 Die allgemeine Berechnung von Phasengleichgewichten	260
9.3.1 Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte	262
9.3.2 Löslichkeit von Feststoffen in Flüssigkeiten	279
9.3.3 Gleichgewicht zwischen nicht mischbaren flüssigen Phasen.	284

9.3.4 Prüfung von Gleichgewichtsdaten auf thermodynamische Konsistenz	287
9.4 Die Differentialgleichungen der Phasengrenzkurven	292
9.4.1 Isobare Siedepunktserhöhung und isobare Gefrierpunktserniedrigung	295
9.4.2 Isotherme Dampfdruckerniedrigung	301
9.4.3 Der osmotische Druck	303
10. Grenzflächenbestimmte Systeme und spontane Phasenübergänge	307
10.1 Thermodynamisches Gleichgewicht in dispersen Systemen ..	309
10.1.1 Disperse Flüssigphase im Gleichgewicht mit einer Gasphase	309
10.1.2 Verallgemeinerte Gibbs-Thomson-Gleichungen für Gemische am Beispiel einer dispersen Flüssigphase ..	314
10.1.3 Kelvin-Gleichung für Einstoffsysteme und Betrachtungen zur Stabilität	317
10.1.4 Gasblasen in einer Flüssigkeit	319
10.2 Spontane Phasenübergänge	320
B. Thermodynamik chemischer Reaktionen	327
11. Grundlagen und das chemische Gleichgewicht	329
11.1 Formale Beschreibung chemischer Reaktionen	329
11.2 Das chemische Gleichgewicht	331
11.3 Homogene Reaktionen in Gasen	336
11.4 Homogene Reaktionen in der flüssigen Phase	339
11.5 Heterogene Reaktionen	340
11.6 Chemisches Gleichgewicht und Stoffbilanz	342
12. Energieumsatz bei chemischen Reaktionen und Standardgrößen	347
12.1 Die Energiebilanz für chemisch reagierende Systeme	347
12.2 Standardgrößen für die Enthalpie, Entropie und freie Enthalpie	353
12.3 Berechnung von Gleichgewichtskonstanten	359

12.4 Die Gleichgewichtskonstante als Funktion von Temperatur und Druck	361
12.5 Triebkraft einer chemischen Reaktion	364
12.6 Entropieerzeugung und maximal gewinnbare Arbeit	367
12.6.1 Entropieerzeugung bei Systemen ohne Nutzarbeit...	367
12.6.2 Nutzarbeit bei reversiblen chemischen Reaktionen ..	368
13. Gleichgewichtsreaktionen in der Gasphase	371
13.1 Der Gasgenerator zur Kohlenmonoxidherzeugung	371
13.2 Die Dissoziation von Kohlendioxid und Wasserdampf	374
13.3 Das Wassergasgleichgewicht und die Zersetzung von Wasserdampf durch glühende Kohle	379
14. Gleichgewichtsreaktionen in Elektrolytlösungen	387
14.1 Grundbegriffe und Aktivitätskoeffizienten	387
14.2 Gleichgewichte in schwachen Elektrolytlösungen	394
14.2.1 Die Dissoziation des Wassers und der pH-Wert	394
14.2.2 Dampfdrücke über schwachen Elektrolytlösungen ..	396
C. Prozesse	405
15. Stoff- und Energiebilanzen für die Prozessberechnung	407
16. Verbrennungsprozesse	411
16.1 Verbrennungerscheinungen	411
16.2 Grundlegende Reaktionsgleichungen	419
16.3 Brennstoffzusammensetzung, Heiz- und Brennwerte	420
16.3.1 Zusammensetzung fester, flüssiger und gasförmiger Brennstoffe	420
16.3.2 Heiz- und Brennwerte	427
16.4 Stoff- und Energiebilanzen bei vollständiger Verbrennung ..	430
16.4.1 Sauerstoff- und Luftbedarf	431
16.4.2 Abgaszusammensetzung	435
16.4.3 Verbrennungstemperatur und Wärmeabgabe	436
16.5 Unvollständige Verbrennung	442

17. Prozesse zur Stofftrennung	443
17.1 Eindampfen	443
17.2 Destillation.....	452
17.3 Rektifikation	457
17.4 Extraktion.....	476
17.5 Kristallisation	484
17.6 Absorption	494
17.7 Partielles Verdampfen und Kondensieren von Mehrstoffgemischen	498
Anhang	503
Lösungen der Übungsaufgaben	505
Namen- und Sachverzeichnis	531