

# Inhaltsverzeichnis

## Thermodynamik der Gemische

<b>1</b>	<b>Grundbegriffe</b>	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	8
1.4	Beispiele und Aufgaben	13
<b>2</b>	<b>Gemische idealer Gase</b>	15
2.1	Das Gesetz von Dalton	15
2.2	Zustandsgleichungen und Zustandsgrößen von Gemischen idealer Gase	17
2.3	Beispiele und Aufgaben	19
<b>3</b>	<b>Dampf-Gas-Gemische</b>	23
3.1	Allgemeines	23
3.2	Das $h, X$ -Diagramm der feuchten Luft nach Mollier	28
3.2.1	Enthalpieänderung bei gleichbleibender Wasserbeladung	33
3.2.2	Mischung zweier Luftmassen	33
3.2.3	Zusatz von Wasser	35
3.2.4	Feuchte Luft streicht über eine Wasser- oder Eisfläche	36
3.3	Beispiele und Aufgaben	39
<b>4</b>	<b>Phasengleichgewichte: Phänomenologie und Phasendiagramme</b>	45
4.1	Gleichgewicht flüssiger und dampfförmiger Phasen binärer Gemische	46
4.1.1	$T, x$ - und $p, x$ -Phasendiagramme	46
4.1.2	Zustandsänderungen im kritischen Gebiet	54
4.1.3	Zustandsänderungen von Gemischen mit azeotropem Punkt	58
4.2	Gleichgewicht flüssiger Phasen binärer Gemische	60

4.3	Gleichgewicht fester und flüssiger Phasen binärer Gemische . . . . .	65
4.4	$h$ , $\xi$ -Diagramme binärer Gemische . . . . .	67
4.4.1	Mischungsgerade, Hebelgesetz und Isothermen von flüssigen Gemischen . . . . .	70
4.4.2	Zweiphasige Zustandsbereiche . . . . .	72
4.4.3	Schmelzen und Gefrieren . . . . .	74
4.4.4	Zustandsänderungen im $h$ , $\xi$ -Diagramm . . . . .	77
4.5	Phasendiagramme ternärer Systeme . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Konstitutive Größen und Gleichungen zur Beschreibung von Mischphasen</b> . . . . .	<b>87</b>
5.1	Die Fundamentalgleichung von Gemischen und das chemische Potential . . . . .	87
5.1.1	Das chemische Potential . . . . .	88
5.1.2	Die Gibbssche Fundamentalgleichung . . . . .	90
5.1.3	Eigenschaften des chemischen Potentials . . . . .	93
5.1.4	Das chemische Potential idealer Gase . . . . .	96
5.2	Thermodynamische Potentiale . . . . .	98
5.3	Eulersche Gleichungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem . . . . .	107
5.3.1	Die Eulerschen Gleichungen . . . . .	107
5.3.2	Die Gleichung von Gibbs-Duhem . . . . .	110
5.4	Partielle molare Zustandsgrößen . . . . .	113
5.4.1	Grundlegende Zusammenhänge . . . . .	113
5.4.2	Berechnung der partiellen molaren Zustandsgrößen mit Hilfe des chemischen Potentials . . . . .	119
5.5	Mischungs- und Exzessgrößen . . . . .	121
5.5.1	Grundlegende Beziehungen . . . . .	121
5.5.2	Mischungs-, Lösungs- und Verdünnungsenthalpien . . . . .	124
5.5.3	Die molare und die spezifische Wärmekapazität von Gemischen . . . . .	132
5.6	Beispiele und Aufgaben . . . . .	134
<b>6</b>	<b>Thermodynamisches Gleichgewicht und Stabilität</b> . . . . .	<b>143</b>
6.1	Das Prinzip vom Minimum der Potentiale . . . . .	143
6.2	Stabilität thermodynamischer Systeme . . . . .	149
6.2.1	Die Bedingung für mechanische Stabilität . . . . .	151
6.2.2	Die Bedingung für thermische Stabilität . . . . .	153
6.2.3	Bedingung für die Stabilität hinsichtlich des Stoffaustausches . . . . .	155
6.2.4	Metastabile Phasen am Beispiel von Einstoffsystemen . . . . .	157
6.3	Das Phasengleichgewicht . . . . .	158
6.4	Die Gibbssche Phasenregel . . . . .	160
6.5	Beispiele . . . . .	164

---

<b>7</b>	<b>Das chemische Potential realer Fluide</b>	167
7.1	Das ideale Gas als Referenz: Fugazität und Fugazitätskoeffizient	167
7.2	Die ideale Mischung als Referenz: Aktivität und Aktivitätskoeffizient	174
7.3	Die ideal verdünnte Lösung als Referenz: Rationelle Aktivitätskoeffizienten	177
7.4	Die Gleichung von Gibbs-Duhem für Fugazitäten und Aktivitäten	183
7.5	Exzessgrößen und ihr Zusammenhang mit dem chemischen Potential	186
7.6	Beispiele und Aufgaben	191
<b>8</b>	<b>Empirische Ansätze für Zustandsgrößen von Gemischen</b>	199
8.1	Thermische Zustandsgleichungen	199
8.2	$G^E$ -Modelle und Aktivitätskoeffizienten	206
8.3	Beispiele und Aufgaben	222
<b>9</b>	<b>Phasenzerfall und Phasengleichgewichte</b>	229
9.1	Phasenzerfall von flüssigen oder festen Gemischen	229
9.2	Die Gesetze von Raoult und Henry	231
9.2.1	Die Gleichung von Duhem-Margules	231
9.2.2	Verdampfungsgleichgewichte, Raoultsches Gesetz	236
9.2.3	Zustand großer Verdünnung, Henrysches Gesetz	238
9.3	Die allgemeine Berechnung von Phasengleichgewichten	242
9.3.1	Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte	244
9.3.2	Löslichkeit von Feststoffen in Flüssigkeiten	255
9.3.3	Gleichgewicht zwischen nicht mischbaren flüssigen Phasen.	260
9.3.4	Prüfung von Gleichgewichtsdaten auf thermodynamische Konsistenz	262
9.4	Die Differentialgleichungen der Phasengrenzkurven	265
9.4.1	Isobare Siedepunktserhöhung und isobare Gefrierpunktserniedrigung	268
9.4.2	Isotherme Dampfdruckerniedrigung	273
9.4.3	Der osmotische Druck	275
9.5	Beispiele und Aufgaben	277
<b>10</b>	<b>Grenzflächenbestimmte Systeme und spontane Phasenübergänge</b>	289
10.1	Thermodynamisches Gleichgewicht in dispersen Systemen	291
10.1.1	Disperse Flüssigphase im Gleichgewicht mit einer Gasphase	291
10.1.2	Verallgemeinerte Gibbs-Thomson-Gleichungen für Gemische am Beispiel einer dispersen Flüssigphase	295

10.1.3 Kelvin-Gleichung für Einstoffsysteme und Betrachtungen zur Stabilität . . . . .	298
10.1.4 Gasblasen in einer Flüssigkeit . . . . .	299
10.2 Spontane Phasenübergänge . . . . .	301

## Thermodynamik chemischer Reaktionen

<b>11 Grundlagen und das chemische Gleichgewicht . . . . .</b>	<b>307</b>
11.1 Formale Beschreibung chemischer Reaktionen . . . . .	307
11.2 Das chemische Gleichgewicht . . . . .	309
11.3 Homogene Reaktionen in Gasen . . . . .	313
11.4 Homogene Reaktionen in der flüssigen Phase . . . . .	315
11.5 Heterogene Reaktionen . . . . .	316
11.6 Chemisches Gleichgewicht und Stoffbilanz . . . . .	318
11.7 Beispiele und Aufgaben . . . . .	322
<b>12 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen und Standardgrößen . . . . .</b>	<b>325</b>
12.1 Die Energiebilanz für chemisch reagierende Systeme . . . . .	325
12.2 Standardgrößen für die Enthalpie, Entropie und freie Enthalpie . . . . .	330
12.3 Berechnung von Gleichgewichtskonstanten . . . . .	335
12.4 Die Gleichgewichtskonstante als Funktion von Temperatur und Druck . . . . .	337
12.5 Triebkraft einer chemischen Reaktion . . . . .	339
12.6 Entropieerzeugung und maximal gewinnbare Arbeit . . . . .	341
12.6.1 Entropieerzeugung bei Systemen ohne Nutzarbeit . . . . .	341
12.6.2 Nutzarbeit bei reversiblen chemischen Reaktionen . . . . .	342
12.7 Beispiele und Aufgaben . . . . .	343
<b>13 Gleichgewichtsreaktionen in der Gasphase . . . . .</b>	<b>351</b>
13.1 Der Gasgenerator zur Kohlenmonoxidherstellung . . . . .	351
13.2 Die Dissoziation von Kohlendioxid und Wasserdampf . . . . .	354
13.3 Das Wassergleichgewicht und die Zersetzung von Wasserdampf durch glühende Kohle . . . . .	358
<b>14 Gleichgewichtsreaktionen in Elektrolytlösungen . . . . .</b>	<b>365</b>
14.1 Grundbegriffe und Aktivitätskoeffizienten . . . . .	365
14.2 Gleichgewichte in schwachen Elektrolytlösungen . . . . .	372
14.2.1 Die Dissoziation des Wassers und der pH-Wert . . . . .	372
14.2.2 Dampfdrücke über schwachen Elektrolytlösungen . . . . .	373
14.3 Beispiele und Aufgaben . . . . .	378

**Prozesse**

<b>15 Verbrennungsprozesse . . . . .</b>	385
15.1 Verbrennungerscheinungen . . . . .	385
15.2 Grundlegende Reaktionsgleichungen . . . . .	391
15.3 Brennstoffzusammensetzung, Heiz- und Brennwerte . . . . .	393
15.3.1 Zusammensetzung fester, flüssiger und gasförmiger Brennstoffe .	393
15.3.2 Heiz- und Brennwerte . . . . .	394
15.4 Stoff- und Energiebilanzen bei vollständiger Verbrennung . . . . .	402
15.4.1 Sauerstoff- und Luftbedarf . . . . .	402
15.4.2 Abgaszusammensetzung . . . . .	406
15.4.3 Verbrennungstemperatur und Wärmeabgabe . . . . .	407
15.5 Unvollständige Verbrennung . . . . .	411
15.6 Beispiele und Aufgaben . . . . .	411
<b>16 Prozesse zur Stofftrennung . . . . .</b>	415
16.1 Eindampfen . . . . .	415
16.2 Destillation . . . . .	423
16.3 Rektifikation . . . . .	425
16.4 Extraktion . . . . .	442
16.5 Kristallisation . . . . .	448
16.6 Absorption . . . . .	456
16.7 Partielles Verdampfen und Kondensieren von Mehrstoffgemischen . . . . .	459
16.8 Beispiele und Aufgaben . . . . .	462
<b>Anhang . . . . .</b>	471
<b>Lösungen der Aufgaben . . . . .</b>	473
<b>Namen- und Sachverzeichnis . . . . .</b>	509