

Inhaltsverzeichnis

Thermodynamik der Gemische

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	8
1.4	Beispiele und Aufgaben	13
2	Gemische idealer Gase	15
2.1	Das Gesetz von Dalton	15
2.2	Zustandsgleichungen und Zustandsgrößen von Gemischen idealer Gase	17
2.3	Beispiele und Aufgaben	19
3	Dampf-Gas-Gemische	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
4	Phasengleichgewichte: Phänomenologie und Phasendiagramme	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, ξ -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, ξ -Diagramm	77
4.5	Phasendiagramme ternärer Systeme	84
5	Konstitutive Größen und Gleichungen zur Beschreibung von Mischphasen	87
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
6	Thermodynamisches Gleichgewicht und Stabilität	143
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

7	Das chemische Potential realer Fluide	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
8	Empirische Ansätze für Zustandsgrößen von Gemischen	199
8.1	Thermische Zustandsgleichungen	199
8.2	G^E -Modelle und Aktivitätskoeffizienten	206
8.3	Beispiele und Aufgaben	222
9	Phasenerfall und Phasengleichgewichte	229
9.1	Phasenerfall 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, Raoult'sches 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
10	Grenzflächenbestimmte Systeme und spontane Phasenübergänge	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

11 Grundlagen und das chemische Gleichgewicht	307
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
12 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen und Standardgrößen	325
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
13 Gleichgewichtsreaktionen in der Gasphase	351
13.1 Der Gasgenerator zur Kohlenmonoxiderzeugung	351
13.2 Die Dissoziation von Kohlendioxid und Wasserdampf	354
13.3 Das Wassergasgleichgewicht und die Zersetzung von Wasserdampf durch glühende Kohle	358
14 Gleichgewichtsreaktionen in Elektrolytlösungen	365
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

15	Verbrennungsprozesse	385
15.1	Verbrennungserscheinungen	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
16	Prozesse zur Stofftrennung	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
	Anhang	471
	Lösungen der Aufgaben	473
	Namen- und Sachverzeichnis	509