
Inhaltsverzeichnis

Liste der Formelzeichen	XV
Thermodynamik der Gemische	1
A Grundbegriffe und Gemische idealer Gase	1
1 Grundbegriffe: Komponenten, Phasen, Konzentrationen	1
1.1 Beziehungen zwischen den verschiedenen Maßen für die Zusammensetzung	4
2 Gemische idealer Gase	6
2.1 Das Gesetz von Dalton	6
2.2 Zustandsgleichungen und Zustandsgrößen von Gemischen idealer Gase	8
3 Dampf-Gas-Gemische	11
3.1 Allgemeines	11
3.2 Das h,x -Diagramm der feuchten Luft nach Mollier	17
a) Enthalpieänderung bei gleichbleibendem Wassergehalt	19
b) Mischung zweier Luftmengen	19
c) Zusatz von Wasser oder Dampf	22
d) Feuchte Luft streicht über eine Wasser- oder Eisfläche	23
B Das chemische Potential und der erste Hauptsatz	26
4 Die Fundamentalgleichung von Gemischen und das chemische Potential	26
4.1 Das chemische Potential	27
4.2 Die Gibbsche Fundamentalgleichung	29
4.3 Eigenschaften des chemischen Potentials	33
4.3.1 Das chemische Potential idealer Gase	36
5 Der erste Hauptsatz für Systeme mit veränderlicher Stoffmenge und der Zusammenhang zwischen Entropie und Wärme	39

C	Zustandsgleichungen, die Eulersche Gleichung und die Gleichung von Gibbs-Duhem	42
6	Die Zustandsgleichungen	42
6.1	Die thermische Zustandsgleichung von realen Gasgemischen	43
7	Die Eulersche Gleichung	52
8	Die Gleichung von Gibbs-Duhem	56
8.1	Die Gleichung von Duhem-Margules	58
8.2	Einige spezielle Lösungen der Gleichung von Duhem-Margules	63
a)	Verdampfungsgleichgewichte, Raoult'sches Gesetz	63
b)	Lösung der Gleichung von Duhem-Margules durch Reihenansatz	65
c)	Zustand großer Verdünnung, Henry'sches Gesetz	67
D	Die Phasenregel und Phasendiagramme	72
9	Die Gibbs'sche Phasenregel	72
10	Phasendiagramme	77
10.1	Phasendiagramme binärer Systeme	78
10.2	Zustandsänderungen im kritischen Gebiet binärer Gemische	85
10.3	Binäre Gemische mit azeotropem Punkt	89
10.4	Binäre Gemische mit Mischungslücke	92
10.5	Schmelzen und Erstarren von binären Gemischen	96
10.6	Phasendiagramme ternärer Systeme	99
E	Thermodynamische Potentiale und Größen zur Kennzeichnung von Gemischen	101
11	Thermodynamische Potentiale	101
a)	Das Helmholtz-Potential oder die freie Energie	106
b)	Die Enthalpie als thermodynamisches Potential	108
c)	Das Gibbs'sche Potential oder die freie Enthalpie	109
11.1	Das Prinzip vom Minimum der Potentiale	112
11.2	Bemerkungen über die Stabilität thermodynamischer Systeme	118
a)	Die Bedingung für mechanische Stabilität	119
b)	Die Bedingung für thermische Stabilität	122
c)	Bedingung für die Stabilität hinsichtlich des Stoffaustausches	124

12	Partielle molare Zustandsgrößen	126
12.1	Berechnung der partiellen molaren Zustandsgrößen mit Hilfe des chemischen Potentials	136
12.2	Das chemische Potential realer Fluide	138
a)	Fugazität und Fugazitätskoeffizient	138
b)	Aktivität und Aktivitätskoeffizient	150
c)	Die Gleichung von Gibbs-Duhem für Fugazitäten, Aktivitäten, Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten . . .	152
d)	Rationelle Aktivitätskoeffizienten	155
13	Mischungs- und Zusatzgrößen	158
13.1	Mischungsgrößen	158
13.2	Mischungs-, Lösungs- und Verdünnungsenthalpien	161
13.3	Die molare und die spezifische Wärmekapazität von Gemischen	172
13.4	Zusatzgrößen und ihr Zusammenhang mit dem chemischen Potential	173
13.5	Empirische Ansätze für die Zustandsgrößen von Flüssigkeitsgemischen	179
a)	Der Ansatz von Redlich und Kister	179
b)	Der Ansatz von van Laar	182
c)	Der Ansatz von Flory und Huggins	183
d)	Das Prinzip der lokalen Zusammensetzung. Die Gleichung von Wilson und die NRTL-Gleichung . . .	184
e)	Die UNIQUAC-Gleichung	190
f)	Die Methode der Gruppenbeiträge und die UNIFAC-Gleichung	193
F	Phasenzерfall und Phasengleichgewichte	199
14	Phasenzерfall von flüssigen oder festen Gemischen	199
15	Die Berechnung von Phasengleichgewichten	202
15.1	Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte	204
a)	Allgemeine Beziehungen	204
b)	Phasengleichgewichte bei mäßigem Druck	207
c)	Gasphase ideal, flüssige Phase real	209
d)	Gasphase ideal, flüssige Phase ideal	210
e)	Grenzfall unendlicher Verdünnung in der flüssigen Phase	213
15.2	Löslichkeit von Feststoffen in Flüssigkeiten	220
15.3	Gleichgewicht zwischen nicht mischbaren flüssigen Phasen. Das Prinzip der Extraktion	225
15.4	Prüfung von Gleichgewichtsdaten auf thermo- dynamische Konsistenz	228

16 Die Differentialgleichungen der Phasengrenzkurven	232
16.1 Isobare Siedepunktserhöhung und isobare Gefrierpunktserniedrigung	236
16.2 Isotherme Dampfdruckerniedrigung	241
16.3 Der osmotische Druck	242
Thermodynamische Prozesse	245
1 Enthalpie-Konzentrationsdiagramm	245
1.1 Mischungsgerade, Hebelgesetz und Isothermen von flüssigen Gemischen	248
1.2 Zweiphasige Zustandsbereiche	250
1.3 Schmelzen und Gefrieren	253
1.4 Zustandsänderungen im h,w -Diagramm	254
a) Verdampfung im geschlossenen System	256
b) Verdampfung im offenen System	257
c) Kondensation und Absorption	260
d) Drosselung	262
2 Technische Trennprozesse	263
2.1 Entspannungsverdampfung und Partialkondensation	264
a) Isotherme Entspannungsverdampfung und Partialkondensation	265
b) Berechnung von Siede- und Taupunkten mit Hilfe der Gleichgewichtswerte	270
c) Adiabate Entspannungsverdampfung	272
2.2 Destillation	272
2.3 Rektifikation	276
a) Bestimmung der theoretischen Bodenzahl mit dem McCabe-Thiele-Diagramm	279
b) Bestimmung der theoretischen Bodenzahl mit dem Enthalpie-Konzentrationsdiagramm	285
c) Teilkondensation im Dephlegmator	291
2.4 Extraktion	294
a) Gas-Flüssig-Extraktion, Absorption	296
b) Flüssig-Flüssig-Extraktion	303
2.5 Kristallisation	308
a) Löslichkeit, Keimbildung und Kristallwachstum	309
b) Kristallisationsprozesse	314
Die Verbrennungserscheinungen und die Verbrennungsrechnung	320
1 Einleitung und Ablauf der Verbrennung	320
2 Grundgleichungen der Verbrennung, Heiz- und Brennwerte	327

3	Sauerstoff- und Luftbedarf der vollkommenen Verbrennung, Menge und Zusammensetzung der Rauchgase	337
4	Die Abhängigkeit der Verbrennungsenthalpie von Temperatur und Druck	341
5	Verbrennungstemperatur und Enthalpie der Rauchgase	343
6	Das \bar{H}, t -Diagramm und die näherungsweise Berechnung der Verbrennungsvorgänge	346
7	Unvollkommene Verbrennung	350
Einführung in die Thermodynamik der chemischen Reaktionen		351
1	Einleitung	351
2	Energieumsatz bei chemischen Reaktionen	351
3	Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenergien	357
4	Das Gesetz der konstanten Energiesummen	359
5	Das chemische Gleichgewicht	361
5.1	Homogene Reaktionen in Gasen und das Massen- wirkungsgesetz	365
a)	Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur und vom Druck. Die Gleichung von van't Hoff	368
b)	Kinetische Deutung des Massenwirkungsgesetzes	371
c)	Die praktische Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten	373
5.2	Heterogene Reaktionen	378
6	Der Gasgenerator zur Kohlenmonoxiderzeugung	386
7	Die Dissoziation von Kohlendioxid und Wasserdampf	388
8	Das Wassergasgleichgewicht und die Zersetzung von Wasserdampf durch glühende Kohle	392
9	Die Dissoziation der Verbrennungsgase eines Kohlenwasserstoffs	398
Anhang		402
1	Bedeutung der Indizes	402
2	Herleitung der Gln. (165) und (166)	403
Lösungen der Übungsaufgaben		405
Namens- und Sachverzeichnis		435