
Inhalt

1 Grundlagen der Thermodynamik	1
1.1 Grundbegriffe	2
1.1.1 Das System	2
1.1.2 Zustandsgrößen	6
1.1.3 Zustandsgleichungen	7
1.1.4 Mathematische Eigenschaften von Zustandsgrößen	10
1.1.5 Prozeßgrößen	19
1.2 Nullter und erster Hauptsatz der Thermodynamik	27
1.2.1 Nullter Hauptsatz	27
1.2.2 Erster Hauptsatz und innere Energie	29
1.2.3 Enthalpie	33
1.2.4 Wärmekapazität	39
1.2.5 Berechnung kalorischer Zustandsgrößen	50
1.3 Das ideale Gas	58
1.3.1 Thermische Zustandsgleichung	58
1.3.2 Kalorische Zustandsgleichungen	64
1.3.3 Wärmekapazität	66
1.3.4 Isotherme Zustandsänderung	75
1.3.5 Isochore Zustandsänderung	78
1.3.6 Isobare Zustandsänderung	81
1.3.7 Adiabate Zustandsänderung	83
1.3.8 Polytrope Zustandsänderung	99
1.4 Zweiter und dritter Hauptsatz der Thermodynamik	103
1.4.1 Reversibilität und Irreversibilität	104
1.4.2 Reversible und irreversible Arbeit und Wärme	109
1.4.3 Carnotscher Kreisprozeß	114
1.4.4 Definition der Entropie	127
1.4.5 Entropieänderung des idealen Gases	131
1.4.6 T,S-Diagramm	135
1.4.7 Zweiter Hauptsatz	142
1.4.8 Exergie und Anergie	156
1.4.9 Statistische Deutung der Entropie	160
1.4.10 Dritter Hauptsatz	169
1.4.11 Temperaturabhängigkeit der Entropie	173

1.5	Thermodynamische Potentiale	180
1.5.1	Fundamentalgleichungen	181
1.5.2	Gibbs-Helmholtz-Gleichungen	189
1.5.3	Maxwell-Relationen	190
1.5.4	Thermodynamische Potentiale als Funktion thermischer Zustandsgrößen	198
1.5.5	Richtung spontaner Prozesse und Gleichgewicht	209
1.5.6	Freie Energie und freie Enthalpie als Exergie der inneren Energie und Enthalpie	214
1.6	Zusammenfassung	218
2	Thermodynamische Eigenschaften reiner Fluide	240
2.1	Reale Fluide	240
2.1.1	Kompressibilitätsfaktor (Realgasfaktor)	243
2.1.2	Realanteil	246
2.1.3	Fugazität und Fugazitätskoeffizient	251
2.2	Thermische Zustandsgleichungen	257
2.2.1	Virialgleichung	259
2.2.2	Modifizierte Virialgleichungen	278
2.2.3	Van-der-Waals-Gleichung	280
2.2.4	Der kritische Punkt	290
2.2.5	Empirische kubische Zustandsgleichungen	299
2.2.6	Korrespondenzprinzip und generalisierte Zustands- gleichungen	311
2.3	Joule-Thomson-Effekt	330
2.3.1	Überströmversuch von Gay-Lussac	331
2.3.2	Joule-Thomson-Versuch	332
2.3.3	Linde-Verfahren	338
2.3.4	Messung thermodynamischer Zustandsgrößen	341
2.4	Phasengleichgewichte	342
2.4.1	Verflüssigung und Verdampfung	343
2.4.2	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht	350
2.4.3	Siedeverzug und Unterkühlung	352
2.4.4	p,V,T-Diagramm	354
2.4.5	p,V-Diagramm	358
2.4.6	p,T-Diagramm	359
2.4.7	Gibbssches Phasengesetz	362
2.4.8	Hebelgesetz	363
2.4.9	Clausius-Clapeyronsche Gleichung	366
2.4.10	Dampfdruckgleichungen	369
2.4.11	Verdampfungsenthalpie	376
2.4.12	Gleichgewichtsdruckkurven	383
2.4.13	Dampf tafel	390
2.4.14	Fugazität der kondensierten Phase	394
2.5	Zusammenfassung	398

3	Thermodynamische Eigenschaften homogener Mischungen	424
3.1	Beschreibung von Mischungen	424
3.1.1	Komponenten, Phasen, Konzentrationsmaße	425
3.1.2	Gibbssche Fundamentalgleichungen für offene Systeme	431
3.1.3	Mischungsgrößen	435
3.1.4	Partielle molare Größen	440
3.1.5	Gibbs-Duhem-Gleichung	446
3.1.6	Achsenabschnittsmethode	451
3.1.7	Das chemische Potential	454
3.2	Mischung idealer Gase	456
3.2.1	Gesetz von Dalton	456
3.2.2	Chemisches Potential und Mischungsgrößen	458
3.3	Ideale Mischung von Flüssigkeiten und von Festkörpern	465
3.3.1	Gesetz von Raoult	465
3.3.2	Mischungsgrößen	471
3.4	Nichtideale Mischung realer Fluide	475
3.4.1	Henrysches Gesetz	476
3.4.2	Fugazität und Fugazitätskoeffizient	479
3.4.3	Aktivität und Aktivitätskoeffizient	482
3.4.4	Mischungsgrößen und Exzeßgrößen	489
3.4.5	Aktivitätskoeffizienten aus Exzeßgrößen	496
3.4.6	Berechnung von Aktivitätskoeffizienten	505
3.4.7	Modell von Porter	506
3.4.8	Margules-Gleichung	508
3.4.9	van-Laar-Gleichung	511
3.4.10	Wilson-Gleichung	511
3.4.11	NRTL-Gleichung	517
3.4.12	UNIQUAC-Gleichung	519
3.4.13	UNIFAC-Gleichung	523
3.4.14	Flory-Huggins-Gleichung	538
3.4.15	Fugazität aus Exzeßfunktionen	540
3.4.16	Thermische Zustandsgleichungen und Mischungsregeln	542
3.4.17	Fugazität und Realanteile aus Zustandsgleichungen	546
3.5	Zusammenfassung	552
4	Phasengleichgewichte mehrkomponentiger Systeme	570
4.1	Heterogene Gleichgewichte	571
4.1.1	Gleichgewichtsbedingungen für heterogene Systeme	571
4.1.2	Gibbssches Phasengesetz	576
4.1.3	Phasendiagramme	578
4.1.4	Hebelgesetz	583
4.2	Gleichgewicht zwischen flüssigen Phasen	586
4.2.1	Entmischung und Mischungslücke	587
4.2.2	Nernstscher Verteilungssatz	598
4.2.3	Phasengleichgewichte in ternären Systemen	604
4.2.4	Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten	612

4.3	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht	617
4.3.1	Dampfdruckdiagramm, Siedediagramm, Gleichgewichts- diagramm	617
4.3.2	Fraktionierte Destillation	623
4.3.3	Heteroazeotrope Systeme	627
4.3.4	Grundgleichungen für die Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten	634
4.3.5	Berechnung binärer Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte . .	640
4.3.6	Berechnung binärer Dampf-Flüssigkeits-Flüssigkeits- Gleichgewichte	654
4.3.7	Binäre Gleichgewichte im kritischen Gebiet	658
4.3.8	Konsistenztest	665
4.4	Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten	675
4.4.1	Gleichgewichtsbedingung	675
4.4.2	Ideale Gaslöslichkeit	676
4.4.3	Henry-Konstante, Bunsenscher und Ostwaldscher Absorp- tionskoeffizient, technischer Löslichkeitskoeffizient	679
4.4.4	Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit . .	687
4.4.5	Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeitsgemischen	695
4.4.6	Einfluß chemischer Reaktionen auf die Gaslöslichkeit . . .	696
4.5	Gleichgewicht zwischen Feststoffen und Flüssigkeiten	696
4.5.1	Schmelzdiagramme	697
4.5.2	Berechnung der Löslichkeit von Feststoffen in Flüssigkeiten	703
4.6	Dampf-Feststoff- und Dampf-Flüssigkeits-Feststoff-Gleichgewicht	713
4.7	Kolligative Eigenschaften verdünnter Lösungen	717
4.7.1	Dampfdruckerniedrigung, Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung	717
4.7.2	Osmose	730
4.8	Zusammenfassung	735

A Anhang

A.1	Verzeichnis der Symbole, ihrer englischen Begriffe und Einheiten	751
A.2	Physikalische Konstanten, Einheiten und Umrechnungsfaktoren	757
A.3	Mathematische Beziehungen und Formelsammlung	760
A.4	Thermodynamische Daten	765
A.4-1	Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität	765
A.4-2	Virialkoeffizienten	771
A.4-3	Van-der-Waals-Konstanten	775
A.4-4	Molmasse, kritische Daten und azentrischer Faktor	777
A.4-5	Gruppenbeiträge nach Lydersen	780
A.4-6	$z^{(0)}$ - und $z^{(1)}$ -Funktionen von Lee und Kesler	783
A.4-7	Antoine-Konstanten	787
A.4-8	Wasserdampf tabel	789
A.4-9	Siedetemperatur und Verdampfungsenthalpie, Schmelz- temperatur und Schmelzenthalpie	791
A.4-10	Ebullioskopische und kryoskopische Konstanten	793

A.4-11 Binäre Wechselwirkungsparameter für die Margules- und van-Laar-Gleichung	794
A.4-12 Binäre Wechselwirkungsparameter für die Wilson-, NRTL- und UNIQUAC-Gleichung	795
A.4-13 Reinstoffparameter der UNIQUAC-Gleichung	797
A.4-14 Oberflächen- und Volumenparameter der Strukturgruppen für die UNIFAC-Gleichung	798
A.4-15 Wechselwirkungsparameter für die UNIFAC-Gleichung . .	802
A.4-16 Löslichkeiten von Gasen in Wasser	808
A.5 Literatur	809
Sachverzeichnis	813

Thermodynamik

Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen
Verfahrenstechnik

Lüdecke, D.; Lüdecke, C.

2000, XXVI, 826 S., Hardcover

ISBN: 978-3-540-66805-3