

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	1
<b>2</b>	<b>Das <math>pVT</math>-Verhalten reiner Stoffe</b> .....	3
2.1	Das System .....	3
2.2	Grafische Darstellung des $pVT$ -Verhaltens .....	5
2.3	Das ideale Gas .....	9
2.4	Die Virialgleichung .....	13
2.5	Die Van-der-Waals-Gleichung .....	16
2.6	Das Korrespondenzprinzip .....	17
2.7	Zusammenfassung .....	23
2.8	Aufgaben .....	24
<b>3</b>	<b>Grundlegende Beziehungen der Gemisch-Thermodynamik</b> .	27
3.1	Zustandsänderungen im offenen System .....	27
3.2	$U, A, H$ und $G$ als Fundamentalgleichungen .....	30
3.3	Differentielle Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen .....	31
3.4	Gleichgewichte zwischen koexistierenden Phasen .....	34
3.5	Phasengleichgewichte von reinen Stoffen .....	37
3.6	Alternative Formulierungen für das Gleichgewicht .....	43
3.7	Stabilität .....	46
3.8	Zusammenfassung .....	50
3.9	Aufgaben .....	51
<b>4</b>	<b>Zustandsgleichungen</b> .....	53
4.1	Die Fundamentalgleichung $A(T, V, x_i)$ .....	53
4.1.1	Reine ideale Gase bei $T$ und $V$ .....	53
4.1.2	Reine ideale Gase bei $T^0$ und $p^0$ .....	56
4.1.3	Die Mischung idealer Gase .....	57
4.1.4	Die reale Mischung .....	60
4.1.5	Die Terme der Fundamentalgleichung $A(T, V, x_i)$ .....	61
4.1.6	Das chemische Potential .....	62

4.1.7	Fugazität und Fugazitätskoeffizient .....	66
4.1.8	Algorithmen zur Bestimmung ausgewählter Phasengleichgewichte .....	71
4.1.9	Darstellung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes .....	75
4.2	Modellgleichungen für Gemische .....	77
4.2.1	Mischungs- und Kombinationsregeln .....	77
4.2.2	Die Virialgleichung und ihre Modifikationen .....	80
4.2.3	Kubische Modifikationen der Van-der-Waals-Gleichung .	89
4.2.4	Nicht-kubische Modifikationen der vdW-Gleichung .....	96
4.3	Zum Lösen nicht-kubischer Zustandsgleichungen .....	104
4.4	Diskussion .....	109
4.5	Zusammenfassung .....	110
4.6	Aufgaben .....	110
<b>5</b>	<b><math>G^E</math>-Modelle .....</b>	<b>113</b>
5.1	Partielle molare Größen .....	114
5.2	Die Schritte in Abb. 5.1 .....	118
5.3	Phasengleichgewichte mit $G(T, p, x_i)$ .....	122
5.3.1	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte mit $G^E$ .....	128
5.3.2	Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte .....	133
5.3.3	Fest-Flüssig-Gleichgewichte .....	137
5.4	Modellgleichungen zur Beschreibung von $G^E$ .....	141
5.5	Algorithmen zur Berechnung von Phasengleichgewichten .....	151
5.6	Vergleich zwischen Zustandsgleichungen und $G^E$ -Modellen ...	154
5.7	Zusammenfassung .....	155
5.8	Aufgaben .....	155
<b>6</b>	<b>Die Messung thermodynamischer Größen .....</b>	<b>159</b>
6.1	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte .....	161
6.2	Konsistenztest .....	167
6.3	Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte .....	170
6.4	Mischungsenthalpien .....	172
6.5	$pVT$ -Verhalten .....	175
6.6	Zusammenfassung .....	177
6.7	Aufgaben .....	177
<b>7</b>	<b>Thermodynamisches Verhalten von Gemischen .....</b>	<b>179</b>
7.1	Darstellung der Phasengleichgewichte von Mehrkomponentensystemen .....	179
7.1.1	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte binärer Systeme ...	179
7.1.2	Kritisches VLE-Verhalten .....	184
7.1.3	Binäre azeotrope Gemische .....	188
7.1.4	Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte binärer Systeme .....	192
7.1.5	Heteroazeotrope Gemische .....	194
7.1.6	Dreiecks-Diagramme zur Darstellung ternärer Systeme .	198

7.1.7	Ternäre Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte .....	199
7.2	Makroskopische Auswirkungen molekularer Wechselwirkungen	200
7.2.1	Molekülgeometrie .....	202
7.2.2	Van-der-Waals-Wechselwirkungen .....	208
7.2.3	Polare Komponenten .....	210
7.2.4	Wasserstoffbrückenbindungen .....	214
7.2.5	Ionen .....	215
7.2.6	Reinstoffe .....	216
7.2.7	Flüssige Mischungen .....	223
7.3	Polymere .....	227
7.3.1	Die ideale Mischung .....	228
7.3.2	Die Flory-Huggins-Mischungsentropie .....	229
7.3.3	Der osmotische Druck .....	233
7.4	Elektrolyte .....	239
7.4.1	Elektroneutralität und ionengemittelte Größen .....	239
7.4.2	Das Debye-Hückel-Modell .....	241
7.5	Zusammenfassung .....	247
7.6	Aufgaben .....	248
<b>8</b>	<b>Phasengrenzen</b> .....	<b>251</b>
8.1	Grenzflächenspannung .....	251
8.2	Benetzung .....	257
8.3	Thermodynamik der Phasengrenze .....	259
8.4	Elektrostatische Eigenschaften einer Phasengrenze .....	263
8.5	Wechselwirkung zwischen Phasen und Phasengrenzen .....	272
8.6	Adsorption an Phasengrenzen .....	282
8.7	Zusammenfassung .....	290
8.8	Aufgaben .....	292
<b>9</b>	<b>Chemische Reaktionen</b> .....	<b>295</b>
9.1	Das chemische Gleichgewicht .....	296
9.2	Gibbs'sche Phasenregel .....	299
9.3	Chemisches Gleichgewicht realer Komponenten .....	300
9.3.1	Auswertung mit Zustandsgleichungen .....	301
9.3.2	Auswertung mit $G^E$ -Modellen .....	303
9.4	Chemisches Gleichgewicht idealer Gase .....	305
9.5	$p$ - und $T$ -Abhängigkeit des Gleichgewichts .....	305
9.6	Gesetz der konstanten Energiesummen .....	307
9.7	Heterogene Reaktionen .....	308
9.8	Simultane Reaktionen .....	309
9.9	Kinetik chemischer Reaktionen .....	310
9.10	Zusammenfassung .....	317
9.11	Aufgaben .....	317

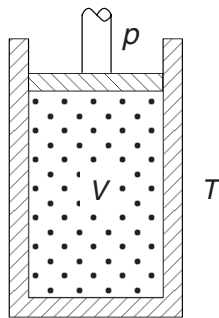
X	Inhaltsverzeichnis	
A	Konzentrationsmaße zur Beschreibung der Gemisch- Zusammensetzung	319
B	Differentiale: Grundlagen und Rechenregeln	321
C	Der Euler'sche Satz über homogene Funktionen	325
D	Zusammenhang zwischen $\bar{Z}_i$ und $Z$	327
E	Lösungen zu den Übungen	329
F	Zusammenstellung der wichtigsten Formeln	351
	F.1 Grundlagen	351
	F.2 Realanteile	353
	F.3 Partiiell molare Größen	354
	F.4 Mischungsgrößen	355
	F.5 Exzessgrößen	355
	F.6 Zustandsgleichungen	356
	F.7 Fugazität	359
	F.8 Aktivität	362
	F.9 Elektrolyte	366
	F.10 Phasengleichgewichte	367
	F.11 Chemische Reaktionen	371
	Literaturverzeichnis	375
	Sachregister	389

## Das $pVT$ -Verhalten reiner Stoffe

Bevor das Gleichungsgebäude der Gemisch-Thermodynamik in Kapitel 3 hergeleitet wird, sollen im Folgenden zunächst möglichst anschaulich die Grundbegriffe und einfache Zusammenhänge vorgestellt werden. Dies geschieht am einfachsten für reine Stoffe. Ziel ist es dabei auch, ein erstes Verständnis für das prinzipielle Verhalten von Stoffen aufzubauen. Dabei wird zum Schluss gezeigt, dass ohne das Gleichungsgebäude komplexe Aussagen, z. B. zu Phasengleichgewichten gar nicht möglich sind.

### 2.1 Das System

Ein zentraler Begriff der Thermodynamik ist der des Systems. Ein System ist abstrakt definiert durch seine Grenzen, die es von seiner Umgebung trennen. Diese Grenzen müssen nicht starr, sondern können beweglich sein. Ein in der Thermodynamik häufig verwendetes Beispielsystem ist ein Zylinder, der durch einen Kolben abgegrenzt wird. Ein solches System ist in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abb. 2.1.** Ein thermodynamisches Beispielsystem

Die Grenzen eines Systems können unterschiedliche Eigenschaften bezüglich Materie- und Wärmedurchlässigkeit aufweisen. Die verschiedenen Möglichkeiten, die üblicherweise unterschieden werden, sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

**Tabelle 2.1.** Eigenschaften der Systemgrenzen

System	Grenzen
offen	materiedurchlässig
geschlossen	materieundurchlässig
adiabat	wärmeundurchlässig
abgeschlossen, isoliert	wärme- und materieundurchlässig

Außerdem unterscheidet man homogene und heterogene Systeme. In einem homogenen System sind die Eigenschaften unabhängig vom Ort, d. h. sie sind überall im System gleich. Einen homogenen Bereich eines Systems bezeichnet man auch als Phase. In einem heterogenen System liegen zwei oder mehr Phasen gleichzeitig vor. Die Phasen sind durch Phasengrenzen voneinander getrennt, an denen sich die Stoffeigenschaften sprunghaft ändern.

In Abbildung 2.1 sind einige thermodynamische Variablen eingetragen, die das System charakterisieren: der Druck  $p$ , die Temperatur  $T$  und das Gesamtvolumen des Systems  $V$ . Bei konstantem  $p$  und  $T$  ist das Gesamtvolumen abhängig von der eingeschlossenen Stoffmenge. Wird die Stoffmenge des Systems beispielsweise verdoppelt, so verdoppelt sich auch das Gesamtvolumen. Eine thermodynamische Größe, die diese Eigenschaft aufweist, wird extensive Zustandsgröße genannt. In der Thermodynamik der Gemische verwendet man vorzugsweise so genannte intensive Zustandsgrößen, die auf die Stoffmenge oder die Masse des Systems bezogen sind. Die Aussagen der Thermodynamik werden dadurch unabhängig von der Größe des betrachteten Systems.

Aus thermodynamischer Sicht sind beide Möglichkeiten gleichwertig: der Bezug auf die Stoffmenge und der auf die Masse. In der Gemisch-Thermodynamik wird aber häufig auf die Stoffmenge bezogen. Dies ist vorteilhaft, da dann die Gaskonstante  $R$  unabhängig von der betrachteten Substanz ist. Würde dagegen auf die Masse bezogen, so müsste bei der Ermittlung der Gaskonstanten die molare Masse der reinen Komponente  $M$  bzw. die mittlere molare Masse des Gemisches berücksichtigt werden.

Die Nomenklatur der unterschiedlichen Größen ist hier und im Folgenden an die Vorschläge der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) angelehnt [71, 92]. Ein großer Buchstabe charakterisiert dabei zunächst die extensiven Größen im Gesamtsystem. In dem Beispiel in Abbildung 2.1 ist dies  $V$ . Die spezifische, d. h. auf die Masse des Systems bezogene Größe, wird mit einem kleinen Buchstaben bezeichnet, also z. B.

$$\frac{V}{m} = v, \quad (2.1)$$



<http://www.springer.com/978-3-540-02776-8>

Thermodynamik der Gemische

Pfennig, A.

2004, X, 394 S., Hardcover

ISBN: 978-3-540-02776-8