
Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Das pVT-Verhalten reiner Stoffe	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
3	Grundlegende Beziehungen der Gemisch-Thermodynamik .	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
4	Zustandsgleichungen	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
5	G^E-Modelle.....	113
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
6	Die Messung thermodynamischer Größen.....	159
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
7	Thermodynamisches Verhalten von Gemischen	179
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
8	Phasengrenzen	251
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
9	Chemische Reaktionen	295
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.

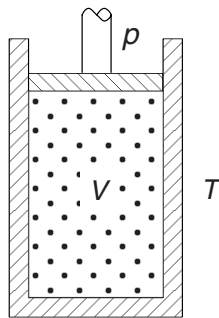


Abb. 2.1. Ein thermodynamisches Beispielsystem

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.

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