

# Inhaltsverzeichnis

1.	<b>Einleitung</b> . . . . .	10
2.	<b>Berechnung thermodynamischer Funktionen zur Beschreibung von Gemischen</b> . . . . .	11
2.1.	Anwendung verschiedener Konzentrationsmaße . . . . .	11
2.2.	Zustandsfunktionen von Gemischen, Mischungs-, Ideal- und Exzeßfunktionen . . . . .	15
2.2.1.	Beschreibung idealer Gemische . . . . .	16
2.2.2.	Beschreibung realer Gemische . . . . .	17
2.2.3.	Bilanzgleichungen für Gemische . . . . .	23
2.3.	Ermittlung partieller molarer Größen . . . . .	26
2.3.1.	Grafische Methoden . . . . .	28
2.3.2.	Numerische Methoden . . . . .	29
2.4.	Berechnung von Fugazitätskoeffizienten . . . . .	30
2.4.1.	Fugazitätskoeffizienten gasförmiger Stoffe . . . . .	33
2.4.1.1.	Verwendung von experimentellen $pv$ - $p$ -Daten und generalisierten Diagrammen . . . . .	34
2.4.1.2.	Berechnung mit Hilfe von Zustandsgleichungen (Virialgleichung) . . . . .	36
2.4.2.	Fugazitätskoeffizienten reiner Stoffe in kondensierten Phasen . . . . .	38
2.4.3.	Anwendung von Fugazitätskoeffizienten zur Berechnung thermodynamischer Funktionen realer Gase . . . . .	40
2.5.	Berechnung von Aktivitätskoeffizienten . . . . .	42
2.5.1.	Eigenschaften der Aktivitätskoeffizienten, ihre Abhängigkeit von Zusammensetzung, Temperatur und Druck. . . . .	42
2.5.2.	Modellgleichungen zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten und ihre Anwendung auf binäre Systeme . . . . .	44
2.5.3.	Berechnung der Aktivitätskoeffizienten in Drei- und Mehrstoffsystemen . . . . .	51
2.5.4.	Besonderheiten der auf unendlich verdünnte Lösung normierten Aktivitätskoeffizienten . . . . .	54
2.6.	Berechnung von Zustandsfunktionen chemisch reagierender Systeme und Reaktionsgrößen . . . . .	55
2.6.1.	Abhängigkeit von Temperatur und Druck . . . . .	56
2.6.2.	Abhängigkeit vom Reaktionsfortschritt . . . . .	60
3.	<b>Berechnung chemischer Reaktionsgleichgewichte in homogenen und heterogenen Systemen</b> . . . . .	67
3.1.	Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von Temperatur und Druck; ULICHsche Näherungen, Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN . . . . .	67

3.2.	Homogene Reaktionsgleichgewichte . . . . .	70
3.3.	Heterogene Reaktionsgleichgewichte . . . . .	77
<b>4.</b>	<b>Berechnung von Phasengleichgewichten . . . . .</b>	<b>80</b>
4.1.	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht reiner Stoffe . . . . .	80
4.1.1.	Dampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	81
4.1.2.	Druckabhängigkeit der Siedetemperatur . . . . .	85
4.1.3.	Verdampfungsenthalpien und -entropien als Funktion von Temperatur und Druck. . . . .	85
4.2.	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht in Mehrstoffsystemen . . . . .	87
4.2.1.	Problemstellungen für Mehrstoffsysteme . . . . .	87
4.2.2.	Dampf- und Kondensationsdrücke in idealen Systemen unter isothermen Bedingungen. . . . .	90
4.2.3.	Siede- und Tautemperaturen in idealen Systemen unter isobaren Bedingungen . . . . .	97
4.2.4.	Isobares Gleichgewichtsdiagramm binärer idealer Systeme . . . . .	102
4.2.5.	Varianten der Flash-Berechnung für ideale Systeme (Anwendung des Hebelgesetzes) . . . . .	104
4.2.6.	Verdampfungs- und Kondensationsenthalpien idealer Systeme. . . . .	107
4.2.7.	Berechnungsprinzipien für V-L-Gleichgewichte realer Systeme . . . . .	110
4.2.8.	Vereinfachte Berechnungen der Gleichgewichtsdaten realer Systeme . . . . .	112
4.2.8.1.	Ideales flüssiges Gemisch – reale Gasphase . . . . .	112
4.2.8.2.	Reales flüssiges Gemisch – ideale Gasphase . . . . .	114
4.2.9.	Azeotropie und Schlußfolgerungen für die Destillation . . . . .	117
4.2.9.1.	Charakterisierung des Siedeverhaltens binärer und ternärer Systeme . . . . .	117
4.2.9.2.	Vorhersage der Azeotropie in binären Systemen. . . . .	120
4.2.9.3.	Beurteilung und Beeinflussung des Trennverhaltens . . . . .	123
4.2.9.4.	Prinzipien der Selektivdestillation . . . . .	124
4.2.10.	Nutzung der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte zur Ermittlung von Aktivitätskoeffizienten und Modellparametern . . . . .	126
4.3.	Berechnung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten (Absorptionsgleichgewicht) . . . . .	132
4.3.1.	Löslichkeit verschiedener Gase in Abhängigkeit vom Druck . . . . .	133
4.3.2.	Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit, die Absorptionenthalpie. . . . .	135
4.4.	Berechnung von Gleichgewichtsdaten in partiell mischbaren Systemen	136
4.4.1.	Verteilungsgleichgewicht zwischen nichtmischbaren flüssigen Phasen, Anwendung des NERNSTschen Verteilungssatzes . . . . .	137
4.4.2.	Empirische grafische und grafisch-numerische Bearbeitung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten in partiell mischbaren Systemen . . . . .	139
4.4.2.1.	Darstellungsprinzipien für Mischungslücken . . . . .	139
4.4.2.2.	Konnodeninter- und -extrapolation . . . . .	140
4.4.3.	Verteilungs- (Gleichgewichts-) -Kurven . . . . .	144
4.4.4.	Verteilungskoeffizient (Kapazität), relative Löslichkeit und Selektivität . . . . .	145
4.4.5.	Berechnung der durch Extraktion erzielbaren Stoffanreicherung . . . . .	147
4.4.6.	Prinzipien der thermodynamischen Modellierung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten . . . . .	149
4.4.6.1.	Parameterermittlung für die Aktivitätskoeffizienten . . . . .	149
4.4.6.2.	Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzungen . . . . .	150

4.4.7.	Dampfdruck über heterogenen flüssigen Systemen, Trägerdampfdestillation . . . . .	153
4.5.	Berechnung von Fest-Flüssig-Gleichgewichten . . . . .	155
4.5.1.	Schmelzgleichgewichte reiner Stoffe . . . . .	156
4.5.2.	Schmelz- und Erstarrungsgleichgewichte von Gemischen . . . . .	157
4.5.3.	Löslichkeitsgleichgewichte von Feststoffen . . . . .	164
4.6.	Berechnung kolligativer Eigenschaften . . . . .	167
4.7.	Berechnungen zu den Membrangleichgewichten . . . . .	170
4.7.1.	Berechnung des osmotischen Druckes . . . . .	170
4.7.2.	Stofftrennung durch Reversosmose . . . . .	173
<b>5.</b>	<b>Berechnung von Phasengrenzflächenerscheinungen und Adsorptionsgleichgewichten . . . . .</b>	<b>175</b>
5.1.	Grenzflächenspannung, Grenzflächenenergie und -entropie von Flüssigkeiten . . . . .	175
5.2.	Dampfdruck kleiner Tröpfchen und Kapillardruck . . . . .	177
5.3.	Grenzflächenspannung flüssiger Gemische . . . . .	178
5.4.	Adsorptionsgleichgewicht an festen Körpern . . . . .	179
5.4.1.	Adsorption aus flüssigen Lösungen . . . . .	179
5.4.2.	Adsorption aus der Gasphase . . . . .	180
5.4.3.	AdsorptionSENTHALPIE . . . . .	183
	Übungsaufgaben . . . . .	185
	Lösungen der Aufgaben . . . . .	191
	Literaturverzeichnis . . . . .	194