

---

Christa Lüdecke · Dorothea Lüdecke

# Thermodynamik

Physikalisch-chemische Grundlagen  
für Naturwissenschaftler und Ingenieure  
der thermischen Verfahrenstechnik

2., aktualisierte und überarbeitete Auflage

 Springer Vieweg

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Grundlagen der Thermodynamik</b>	<b>1</b>
1.1	Grundbegriffe	2
1.1.1	System	2
1.1.2	Zustandsgrößen	4
1.1.3	Zustandsgleichungen	5
1.1.4	Mathematische Eigenschaften von Zustandsgrößen	6
1.1.5	Prozessgrößen	10
1.2	Der nullte und der erste Hauptsatz der Thermodynamik	15
1.2.1	Nullter Hauptsatz	15
1.2.2	Erster Hauptsatz und innere Energie	16
1.2.3	Enthalpie	19
1.2.4	Wärmekapazität	21
1.2.5	Berechnung kalorischer Zustandsgrößen	27
1.3	Das ideale Gas	31
1.3.1	Thermische Zustandsgleichung	32
1.3.2	Kalorische Zustandsgleichungen	36
1.3.3	Wärmekapazität	37
1.3.4	Isotherme Zustandsänderung	41
1.3.5	Isochore Zustandsänderung	44
1.3.6	Isobare Zustandsänderung	46
1.3.7	Adiabate Zustandsänderung	48
1.3.8	Polytrope Zustandsänderung	57
1.4	Der zweite und der dritte Hauptsatz der Thermodynamik	60
1.4.1	Reversibilität und Irreversibilität	60
1.4.2	Reversible und irreversible Arbeit und Wärme	64
1.4.3	Carnotscher Kreisprozess	68
1.4.4	Definition der Entropie	78
1.4.5	Entropieänderung des idealen Gases	82
1.4.6	$T, S$ -Diagramm	83
1.4.7	Zweiter Hauptsatz	88

1.4.8	Exergie und Anergie	96
1.4.9	Statistische Deutung der Entropie	99
1.4.10	Dritter Hauptsatz	106
1.4.11	Temperaturabhängigkeit der Entropie	108
1.5	Thermodynamische Potentiale	112
1.5.1	Fundamentalgleichungen	113
1.5.2	Gibbs-Helmholtz-Gleichungen	120
1.5.3	Maxwell-Relationen	121
1.5.4	Thermodynamische Potentiale als Funktion thermischer Zustandsgrößen	126
1.5.5	Richtung spontaner Prozesse und Gleichgewicht	134
1.5.6	Freie Energie und freie Enthalpie als Exergie der inneren Energie und Enthalpie	138
	Literatur	141
<b>2</b>	<b>Thermodynamische Eigenschaften reiner Fluide</b>	<b>143</b>
2.1	Reale Fluide	143
2.1.1	Kompressibilitätsfaktor (Realgasfaktor)	146
2.1.2	Realanteil	148
2.1.3	Fugazität und Fugazitätskoeffizient	152
2.2	Thermische Zustandsgleichungen	156
2.2.1	Virialgleichung	158
2.2.2	Modifizierte Virialgleichungen	171
2.2.3	Van-der-Waals-Gleichung	173
2.2.4	Kritischer Punkt	178
2.2.5	Empirische kubische Zustandsgleichungen	185
2.2.6	Korrespondenzprinzip und generalisierte Zustandsgleichungen	193
2.3	Der Joule-Thomson-Effekt	203
2.3.1	Überströmversuch von Gay-Lussac	203
2.3.2	Joule-Thomson-Versuch	204
2.3.3	Linde-Verfahren	208
2.3.4	Messung thermodynamischer Zustandsgrößen	210
2.4	Phasengleichgewichte	212
2.4.1	Verflüssigung und Verdampfung	212
2.4.2	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht	218
2.4.3	Siedeverzug und Unterkühlung	220
2.4.4	$p, V, T$ -Diagramm	222
2.4.5	$p, V$ -Diagramm	225
2.4.6	$p, T$ -Diagramm	226
2.4.7	Gibbssches Phasengesetz	229
2.4.8	Hebelgesetz	231
2.4.9	Clausius-Clapeyronsche Gleichung	234

2.4.10	Dampfdruckgleichungen . . . . .	236
2.4.11	Verdampfungsenthalpie . . . . .	241
2.4.12	Gleichgewichtsdruckkurven . . . . .	245
2.4.13	Dampf tafeln . . . . .	249
2.4.14	Fugazität der kondensierten Phase . . . . .	251
	Literatur . . . . .	254
<b>3</b>	<b>Thermodynamische Eigenschaften homogener Mischungen . . . . .</b>	<b>255</b>
3.1	Beschreibung von Mischungen . . . . .	255
3.1.1	Komponenten, Phasen, Konzentrationsmaße . . . . .	256
3.1.2	Gibbssche Fundamentalgleichungen für offene Systeme . . . . .	259
3.1.3	Mischungsgrößen . . . . .	262
3.1.4	Partielle molare Größen . . . . .	265
3.1.5	Gibbs-Duhem-Gleichung . . . . .	270
3.1.6	Achsenabschnittsmethode . . . . .	274
3.1.7	Das chemische Potential . . . . .	276
3.2	Mischung idealer Gase . . . . .	277
3.2.1	Gesetz von Dalton . . . . .	277
3.2.2	Chemisches Potential und Mischungsgrößen . . . . .	278
3.3	Ideale Mischung von Flüssigkeiten und von Festkörpern . . . . .	283
3.3.1	Gesetz von Raoult . . . . .	283
3.3.2	Mischungsgrößen . . . . .	287
3.4	Nichtideale Mischung realer Fluide . . . . .	291
3.4.1	Henrysches Gesetz . . . . .	291
3.4.2	Fugazität und Fugazitätskoeffizient . . . . .	294
3.4.3	Aktivität und Aktivitätskoeffizient . . . . .	297
3.4.4	Mischungsgrößen und Exzessgrößen . . . . .	303
3.4.5	Aktivitätskoeffizienten aus Exzessgrößen . . . . .	308
3.4.6	Berechnung von Aktivitätskoeffizienten . . . . .	315
3.4.7	Modell von Porter . . . . .	318
3.4.8	Margules-Gleichung . . . . .	319
3.4.9	Van-Laar-Gleichung . . . . .	321
3.4.10	Wilson-Gleichung . . . . .	322
3.4.11	NRTL-Gleichung . . . . .	324
3.4.12	UNIQUAC-Gleichung . . . . .	326
3.4.13	UNIFAC-Gleichung . . . . .	329
3.4.14	Flory-Huggins-Gleichung . . . . .	334
3.4.15	Fugazität aus Exzessfunktionen . . . . .	336
3.4.16	Thermische Zustandsgleichungen und Mischungsregeln . . . . .	337
3.4.17	Fugazität und Realanteile aus Zustandsgleichungen . . . . .	341
	Literatur . . . . .	345

<b>4</b>	<b>Phasengleichgewichte mehrkomponentiger Systeme</b>	<b>347</b>
4.1	Heterogene Gleichgewichte	347
4.1.1	Gleichgewichtsbedingungen für heterogene Systeme	348
4.1.2	Gibbssches Phasengesetz	352
4.1.3	Phasendiagramme	354
4.1.4	Hebelgesetz	359
4.2	Gleichgewicht zwischen flüssigen Phasen	361
4.2.1	Entmischung und Mischungslücke	362
4.2.2	Nernstscher Verteilungssatz	372
4.2.3	Phasengleichgewichte in ternären Systemen	377
4.2.4	Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten	385
4.3	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht	388
4.3.1	Dampfdruckdiagramm, Siedediagramm, Gleichgewichtsdiagramm	388
4.3.2	Destillation	394
4.3.3	Heteroazeotrope Systeme	398
4.3.4	Grundgleichungen für die Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten	405
4.3.5	Berechnung binärer Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte	410
4.3.6	Berechnung binärer Dampf-Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichte	421
4.3.7	Binäre Gleichgewichte im kritischen Gebiet	424
4.3.8	Konsistenztest	429
4.4	Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten	433
4.4.1	Gleichgewichtsbedingung	433
4.4.2	Ideale Gaslöslichkeit	435
4.4.3	Henry-Konstante	435
4.4.4	Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit	438
4.4.5	Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeitsgemischen	441
4.4.6	Einfluss chemischer Reaktionen auf die Gaslöslichkeit	443
4.5	Feststoff-Flüssigkeits-Gleichgewicht	444
4.5.1	Schmelzdiagramme	444
4.5.2	Berechnung der Löslichkeit von Feststoffen in Flüssigkeiten	449
4.6	Dampf-Feststoff- und Dampf-Flüssigkeits-Feststoff-Gleichgewicht	458
4.7	Kolligative Eigenschaften verdünnter Lösungen	461
4.7.1	Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung	462
4.7.2	Osmose	470
	Literatur	475

<b>Anhang</b> . . . . .	477
A.1 Kompendium . . . . .	477
A.1.1 Grundlagen der Thermodynamik . . . . .	477
A.1.2 Thermodynamische Eigenschaften reiner Fluide . . . . .	490
A.1.3 Thermodynamische Eigenschaften homogener Mischungen . . . . .	507
A.1.4 Phasengleichgewichte mehrkomponentiger Systeme . . . . .	521
A.2 Verzeichnis der Symbole, ihrer deutschen und englischen Begriffe und Einheiten . . . . .	535
A.3 Physikalische Konstanten, Einheiten und Umrechnungsfaktoren . . . . .	540
A.4 Mathematische Beziehungen und Formelsammlung . . . . .	541
A.5 Thermodynamische Daten . . . . .	544
A.5.1 Spezifische isobare Wärmekapazität . . . . .	545
A.5.2 Adiabatenexponent . . . . .	546
A.5.3 Temperaturabhängigkeit der molaren isobaren Wärmekapazität . . . . .	546
A.5.4 Virialkoeffizienten . . . . .	553
A.5.5 Van-der-Waals-Konstanten . . . . .	558
A.5.6 Molmasse, kritische Daten und azentrischer Faktor . . . . .	560
A.5.7 Gruppenbeiträge nach Lydersen . . . . .	563
A.5.8 $z^{(0)}$ - und $z^{(1)}$ -Funktionen von Lee und Kesler . . . . .	565
A.5.9 Antoine-Konstanten . . . . .	570
A.5.10 Wasserdampf tabel . . . . .	572
A.5.11 Siedetemperatur und Verdampfungsenthalpie, Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie . . . . .	574
A.5.12 Ebullioskopische und kryoskopische Konstanten . . . . .	577
A.5.13 Binäre Wechselwirkungsparameter für die Margules- und van-Laar-Gleichung . . . . .	578
A.5.14 Löslichkeit von Gasen in Wasser . . . . .	579
<b>Weiterführende Literatur</b> . . . . .	581
<b>Stichwortverzeichnis</b> . . . . .	585