

Dr.-Ing. Hans Hasse, Kaiserslautern

Anwendungen der Spektroskopie in thermodynamischen Untersuchungen fluider Mischungen

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **458**

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Formelzeichen	VIII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Zwischenmolekulare Wechselwirkungen und chemische Reaktionen	3
2.2 Physikalisch-chemische Modellierung fluider Mischungen	5
2.2.1 Chemische Theorie	6
2.2.2 Physikalische Theorie	12
2.3 Spektroskopie	16
2.3.1 Elektromagnetische Strahlung und Spektren	16
2.3.2 Überblick über spektroskopische Techniken	18
2.3.3 Lambert-Beersches Gesetz	20
2.3.4 UV-VIS-Spektroskopie	22
2.3.5 Fluoreszenzspektroskopie	24
2.3.6 IR-Spektroskopie	26
2.3.7 Ramanspektroskopie	28
2.3.8 NMR-Spektroskopie	30
2.4 Laserlichtstreuung	33
2.4.1 Klassische Lichtstreuung	33
2.4.2 Dynamische Lichtstreuung	36
3 Untersuchungen assoziierender Mischungen	38
3.1 Vorbemerkung und Überblick	38
3.2 IR-spektroskopische Untersuchung der Assoziation von Alkoholen	43
3.2.1 Alkohole in inerten Lösungsmitteln	44
3.2.2 Reine Alkohole	52
3.2.3 Alkohole in solvatisierenden Lösungsmitteln	53

3.3	NMR-spektroskopische Untersuchung der Assoziation von Alkoholen	55
3.4	Anwendung spektroskopischer Daten in der thermodynamischen Modellierung	57
3.4.1	Assoziationsmodelle	58
3.4.2	Einbeziehung physikalischer Wechselwirkungen	59
3.4.3	Assoziations-Zustandsgleichungen	61
3.4.4	Assoziations- G^E -Modelle	61
3.4.4.1	Arbeiten aus der Literatur	62
3.4.4.2	Eigene Arbeiten	66
4	Untersuchungen zur Reaktivextraktion organischer Säuren	73
5	Untersuchungen chemisch reagierender Mischungen	77
5.1	Formaldehydhaltige Mischungen	77
5.1.1	NMR-spektroskopische Untersuchung	79
5.1.2	Anwendung spektroskopischer Daten in der thermodynamischen Modellierung	86
5.2	Wäßrige Lösungen saurer und basischer Gase	93
6	Solvatochrome Parameter	95
6.1	Solvatochrome Skalen π^* , α und β	95
6.2	Linear Solvation Energy Relationships	97
6.3	Thermodynamische Anwendungen	99
6.3.1	Berechnung von Verteilungskoeffizienten	100
6.3.2	Berechnung von Grenzaktivitätskoeffizienten	102
7	Untersuchung der lokalen Zusammensetzung von Flüssigkeiten	104
8	Untersuchungen überkritischer Fluide	108
8.1	Solvatochrome Parameter überkritischer Fluide	108
8.2	Spektroskopische Untersuchung lokaler Eigenschaften	110
8.2.1	Lokale Dichte	110

8.2.2	Lokale Zusammensetzung	112
8.2.3	Solute-Solute Wechselwirkungen	114
8.3	H-Brückenbindungen in überkritischen Fluiden	114
8.3.1	Solvatation	115
8.3.2	Assoziation	115
8.4	Anwendung spektroskopischer Daten in der thermodynamischen Modellierung	118
8.4.1	Chemische Theorie des Entrainereffekts	118
8.4.2	SAFT- und LFHB-Modell	120
9	Untersuchungen wäßriger Polymerlösungen	125
9.1	Anmerkungen zur Bestimmung osmotischer Virialkoeffizienten	125
9.2	Untersuchung wäßriger Lösungen von Poly(ethylenglykol)en	127
10	Zusammenfassung	133
	Literaturverzeichnis	135