

Karl Schwister  
Volker Leven



# Verfahrenstechnik für Ingenieure

Ein Lehr- und Übungsbuch



4., aktualisierte und erweiterte Auflage

HANSER



### **Ihr Plus – digitale Zusatzinhalte!**

Auf HanserPLUS finden Sie zu diesem Titel kostenloses digitales Zusatzmaterial.

Geben Sie dazu einfach diesen Code ein:

plus-uz85s-1k7gt

[plus.hanser-fachbuch.de](http://plus.hanser-fachbuch.de)



### **Bleiben Sie auf dem Laufenden!**

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

[www.hanser-fachbuch.de/newsletter](http://www.hanser-fachbuch.de/newsletter)



Karl Schwister

Volker Leven

# Verfahrenstechnik für Ingenieure

Lehr- und Übungsbuch

4., aktualisierte und erweiterte Auflage

HANSER

## Autoren:

Prof. Dr. rer. nat. Karl Schwister  
Hochschule Düsseldorf  
Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
Lehr- und Forschungsgebiet Chemie und Bioverfahrenstechnik

Dipl.-Ing Volker Leven  
Hochschule Düsseldorf  
Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
Lehr- und Forschungsgebiet Chemie und Bioverfahrenstechnik



Alle in diesem Buch enthaltenen Informationen wurden nach bestem Wissen zusammengestellt und mit Sorgfalt geprüft und getestet. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die im vorliegenden Buch enthaltenen Informationen mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autor(en, Herausgeber) und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Weise aus der Benutzung dieser Informationen – oder Teilen davon – entsteht.

Ebenso wenig übernehmen Autor(en, Herausgeber) und Verlag die Gewähr dafür, dass die beschriebenen Verfahren usw. frei von Schutzrechten Dritter sind. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches, oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) – auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2020 Carl Hanser Verlag München  
Internet: [www.hanser-fachbuch.de](http://www.hanser-fachbuch.de)

Lektorat: Dipl.-Ing. Natalia Silakova-Herzberg  
Herstellung: Anne Kurth  
Covergestaltung: Max Kostopoulos  
Coverkonzept: Marc Müller-Bremer, [www.rebranding.de](http://www.rebranding.de), München  
Satz: Kösel Media GmbH, Krugzell  
Druck und Bindung: Kösel, Krugzell  
Printed in Germany

Print-ISBN 978-3-446-46481-0

E-Book-ISBN 978-3-446-46500-8

# Vorwort

Das Lehr- und Übungsbuch *Verfahrenstechnik für Ingenieure* bietet eine kompakte, verständliche und an den Bedürfnissen der Praxis ausgerichtete Gesamtdarstellung über den vielfältigen und weit verzweigten Bereich der Verfahrenstechnik. Es gibt eine erste Einführung in die notwendigen Grundlagen wie Thermodynamik, Kinetik, Katalyse, Strömungstechnik sowie Statistik und behandelt natürlich die Grundverfahren der Mechanischen und Thermischen Verfahrenstechnik sowie die Chemische Reaktionstechnik. Neben den zahlreichen Übungsaufgaben und Exkursen wird auch dem Fachfremden ein Einstieg in diese wichtige Ingenieurdisziplin ermöglicht.

Die Abgrenzung der vier Teilbereiche erfolgt nach traditionellem Verständnis. Danach basieren die Grundoperationen der *Mechanischen Verfahrenstechnik* im Wesentlichen auf den Grundgesetzen der Mechanik. Hinzu kommen die in der *Thermischen Verfahrenstechnik* zusammengefassten Gesetzmäßigkeiten des Stoff- und Wärmetransports. Das komplexe Gebiet der *Chemischen Reaktionstechnik* beschäftigt sich mit chemischen Umsetzungen, für deren quantitative Beschreibung sowohl die Thermodynamik als auch die Kinetik benötigt wird. Bei der Anwendung der dargelegten Theorien und Berechnungsmethoden stoßen Studenten und Absolventen häufig auf Probleme, die den Einstieg in Lehrveranstaltungen, Seminare oder Praktika erschweren.

Die Zielsetzung des vorliegenden Lehr- und Übungsbuches besteht darin, den Studenten der Fach- und Vertiefungsrichtungen Verfahrenstechnik, Biotechnologie, Lebensmitteltechnologie, Pharma- und Kosmetikindustrie, Kunststoffindustrie, Metallverarbeitung, Bergbau und Hüttenwesen sowie einer Reihe von Industrie- und Umweltbereichen das nötige Grundwissen einerseits, aber auch eine Aufgabensammlung von Berechnungsbeispielen und Stoffdaten andererseits, zur schnellen und erfolgreichen Einarbeitung an die Hand zu geben.

Ausführliche Übungsbeispiele mit Lösungen sowie Stoffdaten, Glossar und Formeln sind auf [plus.hanser-fachbuch.de](http://plus.hanser-fachbuch.de) abrufbar. Weitere Informationen für den Download der Daten finden Sie auf S. 399.

Besonders bedanken möchten wir uns bei Frau Antje Kim Fraedrich für die Konzeption und Erstellung der Aufgabensammlung. Herrn Klaus Vogel-sang und Frau Janine Mater möchten wir für das Korrekturlesen danken.

Wie immer sind allein wir für die in diesem Buch enthaltenen Fehler verantwortlich.

Düsseldorf, im Juli 2020

Volker Leven und  
Karl Schwister



# Inhalt

<b>Vorwort</b> .....	<b>5</b>	<b>2.4 Fehlerfortpflanzung</b> .....	<b>32</b>
		2.4.1 Methode der oberen und unteren Grenze .....	32
<b>VTG – Verfahrenstechnische Grundlagen</b> ..	<b>13</b>	2.4.2 GAUSSsche Fehlerfortpflanzung .....	33
<b>1 Physikalische Größen und Einheitensysteme</b> .....	<b>14</b>	2.4.3 Lineare Fehlerfortpflanzung .	33
1.1 Größen und Größenarten .....	14	<b>2.5 Grafische Auswertung von Messdaten</b> ...	<b>34</b>
1.2 Größen- und Zahlenwertgleichungen ....	16	2.5.1 Lineare und nichtlineare Skalen .....	34
1.3 Zustandsgrößen und Prozessgrößen ....	17	2.5.2 Anfertigung einer grafischen Darstellung .....	35
1.4 Zustandsfunktionen .....	18	2.5.3 Grafische Auswertung linearer Zusammenhänge .....	36
1.5 Gehalts- und Konzentrationsangaben ...	19		
1.5.1 Massenanteil .....	20	<b>3 Aggregatzustände und Phasenlehre</b> .	<b>38</b>
1.5.2 Stoffmengenanteil .....	20	<b>3.1 Gasförmiger Zustand</b> .....	<b>38</b>
1.5.3 Volumenanteil .....	21	3.1.1 Ideales Gas .....	38
1.5.4 Massenkonzentration .....	21	3.1.2 Gasmische .....	40
1.5.5 Stoffmengenkonzentration ...	21	3.1.3 Reale Gase .....	42
1.5.6 Volumenkonzentration .....	21	<b>3.2 Flüssiger Zustand</b> .....	<b>45</b>
1.5.7 Molalität .....	22	3.2.1 Dichte und Volumenausdehnung .....	45
1.5.8 Aktivität .....	22	3.2.2 Viskosität von Flüssigkeiten .	47
1.6 Umrechnungen und Mischungsrechnung .....	22	3.2.3 Oberflächenspannung .....	48
		<b>3.3 Fester Zustand</b> .....	<b>49</b>
<b>2 Statistische Grundlagen</b> .....	<b>25</b>	3.3.1 Kristallgitter und Kristallsysteme .....	49
2.1 Fehlerarten .....	25	3.3.2 Methoden zur Ermittlung der Festkörperstruktur .....	51
2.1.1 Grobe Abweichung von Messwerten .....	25	<b>3.4 Phasenumwandlung von Reinstoffen</b> ...	<b>52</b>
2.1.2 Systematische Abweichung von Messwerten .....	25	3.4.1 Druck-Temperatur-Phasendiagramm .....	52
2.1.3 Zufällige Abweichung von Messwerten .....	26	3.4.2 CLAUDIUS-CLAPEYRON-Gleichung .....	54
2.2 Darstellung von Messreihen .....	26	3.4.3 Regel von TROUTON .....	55
2.3 Erfassung der Messwertabweichung ....	29	<b>3.5 Binäre Phasengleichgewichte</b> .....	<b>55</b>
2.3.1 Normalverteilung nach GAUSS .....	30	<b>3.6 Ternäre Phasengleichgewichte</b> .....	<b>59</b>
2.3.2 Standardabweichung .....	30		
2.3.3 Vertrauensbereich .....	31		



3.7	<i>Verdünnte Lösungen</i> .....	60	6.2.2	Erster Hauptsatz .....	92
3.7.1	Kolligative Eigenschaften ....	60	6.2.3	Standardenthalpien .....	93
3.7.2	Löslichkeit .....	62	6.2.4	Zweiter Hauptsatz .....	94
<b>4</b>	<b>Strömungstechnische Grundbegriffe</b> .....	<b>65</b>	6.2.5	Chemisches Gleichgewicht ..	96
4.1	<i>Allgemeine Grundlagen</i> .....	65	6.3	<i>Stoff- und Wärmebilanzen</i> .....	98
4.2	<i>Kontinuitätsgleichung</i> .....	66	6.3.1	Transportprozesse .....	99
4.3	<i>Strömung ohne Reibung</i> .....	67	6.3.2	Erhaltungssätze .....	100
4.3.1	Gleichung von BERNOULLI ....	67	<b>7</b>	<b>Kinetik chemischer Reaktionen</b> .....	<b>102</b>
4.3.2	Gleichung von TORRICELLI ...	69	7.1	<i>Reaktionsgeschwindigkeit</i> .....	102
4.4	<i>Strömung mit Reibung</i> .....	70	7.2	<i>Gesetze der Reaktionskinetik</i> .....	103
4.4.1	Viskosität .....	70	7.2.1	Differenzialgleichungen .....	104
4.4.2	Widerstandsbeiwert .....	71	7.2.2	Reaktionen nullter Ordnung	105
4.5	<i>Rohrströmung mit Reibung</i> .....	72	7.2.3	Reaktionen erster Ordnung ..	105
4.5.1	Laminare Strömung .....	72	7.2.4	Reaktionen zweiter Ordnung	107
4.5.2	Turbulente Strömung .....	73	7.2.5	Reaktionen dritter Ordnung ..	108
4.5.3	Druckverlust in Rohrleitungen	73	7.2.6	Molekularität einer Reaktion	109
4.5.4	Druckverlust in Formstücken und Armaturen .....	75	7.3	<i>Bestimmung von Reaktionsordnungen</i> ..	109
<b>5</b>	<b>Produktionstechnische Grundbegriffe</b> .....	<b>76</b>	7.3.1	Differenzialmethode .....	110
5.1	<i>Verfahrensentwicklung</i> .....	76	7.3.2	Methode der Anfangs- geschwindigkeiten .....	110
5.2	<i>Verfahrensinformationen</i> .....	77	7.3.3	Integrationsmethode .....	111
5.3	<i>Fliebschemata von Anlagen</i> .....	78	7.3.4	Halbwertszeitmethode .....	111
5.3.1	Grundfliebschema .....	79	7.3.5	Konzentrationsabhängige Messgrößen .....	111
5.3.2	Verfahrensfliebschema .....	79	7.3.6	Experimentelle Bestimmungs- methoden .....	112
5.3.3	Rohrleitungs- und Instrumentenfliebschema ...	80	7.4	<i>Kinetik komplexer Reaktionen</i> .....	113
5.3.4	Mess- und Regelschema .....	82	7.4.1	Gleichgewichtsreaktionen ...	114
5.4	<i>Stoffdaten und Verfahrensablauf</i> .....	82	7.4.2	Parallelreaktionen .....	115
5.4.1	Stoffdaten .....	82	7.4.3	Folgereaktionen .....	116
5.4.2	Sicherheitstechnische Daten .	83	7.5	<i>Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit</i> ..	117
5.4.3	Toxikologische Daten .....	84	7.5.1	Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ...	118
5.5	<i>Scale-up - Probleme</i> .....	84	7.5.2	Theorie des aktivierten Komplexes .....	120
<b>CRT - Chemische Reaktionstechnik</b> .....	<b>87</b>	<b>8</b>	<b>Aktivierung von Reaktionen und Katalyse</b> .....	<b>122</b>	
<b>6</b>	<b>Grundlagen der Reaktionstechnik</b> ...	<b>88</b>	8.1	<i>Aktivierung von Reaktionsprozessen</i> ....	123
6.1	<i>Einführung und Grundbegriffe</i> .....	88	8.1.1	Thermische Aktivierung ....	123
6.1.1	Klassifizierung chemischer Reaktionen .....	88	8.1.2	Katalytische Aktivierung ....	124
6.1.2	Beurteilungsgrößen und Definitionen .....	89	8.1.3	Aktivierung durch Initiator- zerfall .....	126
6.2	<i>Chemische Thermodynamik</i> .....	92	8.1.4	Biokatalytische Aktivierung .	126
6.2.1	Systeme und Zustandsgrößen	92	8.1.5	Fotochemische Aktivierung ..	128
			8.2	<i>Homogene und heterogene Systeme</i> .....	128

8.3	<i>Heterogene Katalyse</i> .....	128	10.2.1	Verweilzeitspektrum und Verweilzeit-Summenfunktion	170
8.3.1	Heterogene Reaktionen mit Feststoffen .....	128	10.2.2	Messung der Verweilzeitverteilungen .....	171
8.3.2	Heterogene Reaktionen mit Fluiden .....	134	10.3	<i>Berechnung und Auswertung von Verweilzeitverteilungen</i> .....	172
8.3.3	Reaktionsablauf .....	135	10.3.1	Idealer kontinuierlicher Rührreaktor .....	172
8.4	<i>Homogene Katalyse</i> .....	136	10.3.2	Kaskade von kontinuierlich betriebenen idealen Rührreaktoren .....	173
8.4.1	Einphasige Reaktionssysteme	137	10.3.3	Laminar durchströmter Rohrreaktor .....	174
8.4.2	Säure- und Basenkatalyse ...	138	10.4	<i>Reaktoren mit realem Verhalten</i> .....	175
8.4.3	Enzymkatalytische Reaktionen	140	10.4.1	Dispersionsmodell .....	175
8.4.4	Reversible Hemmung von Enzymen .....	143	10.4.2	Kaskadenmodell .....	178
10.4.3	Berechnungsbeispiele .....	179	<b>MVT – Mechanische Verfahrenstechnik – Grundoperationen .....</b>		
<b>9</b>	<b>Ideale Reaktoren</b> .....	<b>146</b>	<b>11</b>	<b>Charakterisierung von Partikeln und dispersen Systemen</b> .....	<b>184</b>
9.1	<i>Klassifizierung von Reaktoren</i> .....	146	11.1	<i>Grundlagen</i> .....	184
9.1.1	Allgemeine Betriebsformen ..	146	11.2	<i>Partikelgrößen und Merkmale</i> .....	185
9.1.2	Vermischung im Reaktor ...	147	11.3	<i>Kenngrößen einer Verteilung</i> .....	187
9.1.3	Wärmetechnische Betriebsformen .....	148	11.3.1	Verteilungssumme .....	187
9.1.4	Grundtypen chemischer Reaktoren .....	150	11.3.2	Verteilungsdichte .....	188
9.1.5	Stoff- und Wärmebilanzen ...	151	11.4	<i>Verteilungsgesetze</i> .....	190
9.2	<i>Diskontinuierlich betriebener Rührkessel</i> .....	152	11.4.1	Potenzverteilung nach GATES-GAUDIN-SCHUMANN .....	191
9.2.1	Isotherm betriebener Rührkessel .....	153	11.4.2	GAUSSsche Normalverteilungsfunktion .....	191
9.2.2	Adiabat betriebener Rührkessel .....	154	11.4.3	Logarithmische Normalverteilung .....	192
9.2.3	Polytrop betriebener Rührkessel .....	155	11.4.4	RRSB-Verteilung .....	192
9.3	<i>Kontinuierliche Betriebsführung ohne Rückvermischung der Reaktionsmasse</i> ..	156	11.4.5	Vergleich der Verteilungen und Kennwerte .....	193
9.4	<i>Kontinuierliche Betriebsführung mit Rückvermischung der Reaktionsmasse</i> ..	159	11.5	<i>Messen einer Partikelgrößenverteilung</i> ..	195
9.5	<i>Rührkesselkaskade</i> .....	161	<b>12</b>	<b>Zerteilung von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen</b> .....	<b>198</b>
9.5.1	Gestaltung und stoffliche Bilanzierung .....	162	12.1	<i>Grundlagen</i> .....	198
9.5.2	Berechnung von Rührkesselkaskaden .....	163	12.2	<i>Zerkleinerung</i> .....	198
9.6	<i>Vergleichende Betrachtung der Reaktoren</i> .....	165	12.2.1	Näherungsformeln .....	200
<b>10</b>	<b>Reale Reaktoren und Verweilzeitverteilungen</b> .....	<b>168</b>	12.2.2	Zerkleinerungsgrad .....	201
10.1	<i>Abweichungen vom idealen Verhalten</i> ...	168			
10.2	<i>Verweilzeituntersuchungen zur Charakterisierung des Vermischungsverhaltens</i> .....	169			

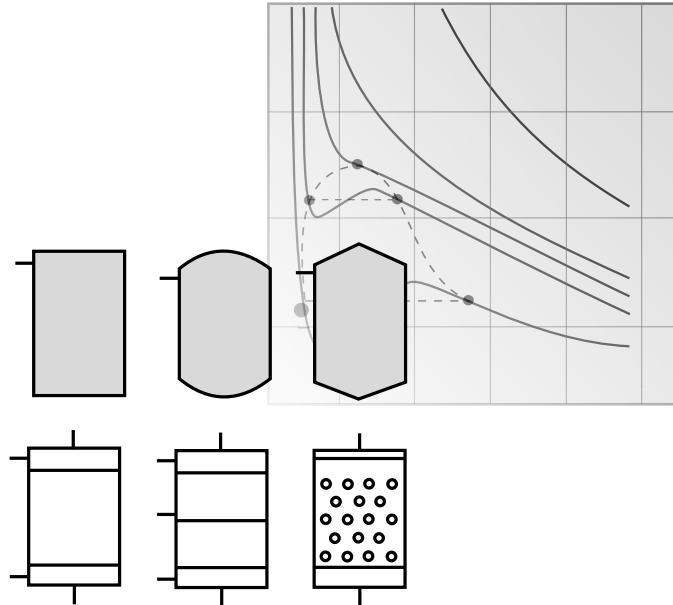
12.2.3	Bruchvorgang	201	16.2	Transport von Flüssigkeiten	260
12.2.4	Zerkleinerungsmaschinen	202	16.2.1	Verdrängungspumpen	261
12.3	Flüssigkeitserteilung	204	16.2.2	Zentrifugalpumpen	262
12.3.1	Berieselung	204	16.2.3	Strahlpumpen	263
12.3.2	Zerstäubung	204	16.2.4	Berechnungen	264
12.3.3	Zerspritzung	208	16.3	Transport von Gasen	268
12.4	Begasung	208	16.3.1	Lüfter und Gebläse	268
<b>13</b>	<b>Trennen disperser Systeme</b>	<b>211</b>	16.3.2	Verdichter	271
13.1	Grundlagen	211	16.4	Feststoffförderung	274
13.2	Absetzprozesse	211	16.4.1	Gurt-, Gliederbandförderer und Becherwerke	274
13.2.1	Sedimenter	215	16.4.2	Schnecken- und Spiralförderer	275
13.2.2	Trennschärfe und Abscheidegrad	217	16.4.3	Pneumatische Förderung	275
13.2.3	Zentrifuge	219	<b>TVT – Thermische Verfahrenstechnik – Grundoperationen</b>	<b>279</b>	
13.2.4	Zyklone	224	<b>17</b>	<b>Verdampfen und Kondensieren</b>	<b>280</b>
13.2.5	Koagulation und Flokkulation	227	17.1	Grundlagen	280
13.2.6	Flotation	227	17.1.1	Dampf	282
13.3	Filtrationsprozesse	228	17.1.2	Wärmeübertragung	283
13.3.1	Kuchenfiltration	229	17.1.3	Wärmeaustauscher	286
13.3.2	Querstromfiltration	233	17.2	Verdampfen und Eindampfen	288
13.3.3	Tiefenfiltration	235	<b>18</b>	<b>Kristallisation</b>	<b>290</b>
<b>14</b>	<b>Mischen</b>	<b>238</b>	18.1	Grundlagen	290
14.1	Grundlagen	238	18.2	Berechnungen zur Kristallisation	291
14.2	Mischen von Feststoffen	240	18.3	Technische Anwendung	294
14.3	Statisches Mischen von Fluiden	243	<b>19</b>	<b>Trocknen</b>	<b>295</b>
14.4	Dynamisches Mischen von Flüssigkeiten	245	19.1	Grundlagen	295
14.4.1	Laminarer Bereich	248	19.2	Trocknungsarten und Trocknungs- kurven	299
14.4.2	Turbulenter Bereich	249	19.3	Bauarten von Trocknern	301
14.4.3	Übergangsbereich	249	<b>20</b>	<b>Destillation und Rektifikation</b>	<b>302</b>
14.4.4	Rühren von nicht-NEWTON- schen Flüssigkeiten	250	20.1	Grundlagen	302
14.4.5	Scale-up – Maßstabs- übertragung	250	20.1.1	Ideales Zweistoffgemisch	302
14.4.6	Weitere Anwendungsgebiete	251	20.1.2	Reales Zweistoffgemisch	308
<b>15</b>	<b>Agglomerieren</b>	<b>254</b>	20.1.3	Mischungslücken	310
15.1	Grundlagen	254	20.2	Destillation	312
15.2	Einteilung der Agglomeration	255	20.2.1	Absatzweise (einfache) Destillation	312
15.2.1	Aufbauagglomeration (Pelletieren)	255	20.2.2	Fraktionierte Destillation	316
15.2.2	Pressagglomeration (Formpressen)	257	20.2.3	Kontinuierliche Destillation	317
<b>16</b>	<b>Transport von Stoffen</b>	<b>260</b>			
16.1	Arten der Förderung	260			

	20.2.4	Trägerdampfdestillation . . . . .	318		21.2.4	Mechanismen der Adsorption	367
	20.2.5	Vakuumdestillation . . . . .	319		21.2.5	Bilanzierung von Adsorbenten	375
20.3	<i>Rektifikation</i> . . . . .			319	21.2.6	Wärmebilanz an einem Festbettadsorber . . . . .	378
	20.3.1	Grundlagen der Rektifikation	320		21.2.7	Technische Anwendungen und Bauformen . . . . .	379
	20.3.2	Bilanzen an einer Rektifikationskolonne . . . . .	323				
	20.3.3	Wärmebedarf und Heizleistung . . . . .	334				
	20.3.4	Füllkörper- und Packungskolonnen . . . . .	336				
	20.3.5	Rektifikationsverfahren . . . . .	338				
<b>21</b>	<b>Sorption</b> . . . . .			<b>342</b>	<b>22</b>	<b>Extraktion</b> . . . . . <b>381</b>	
21.1	<i>Absorption</i> . . . . .			342	22.1	<i>Flüssig-Flüssig-Extraktion</i> . . . . . 381	
	21.1.1	Grundlagen der Absorption ..	342		22.1.1	Schwerlösliche Flüssigkeiten	
	21.1.2	Bilanzierung und Berechnung	347		22.1.2	Bilanzierung (schwerlösliche Flüssigkeiten) . . . . .	
	21.1.3	NTU/HTU-Konzept für die Absorption . . . . .	353		22.1.3	Teilweise lösliche Flüssigkeiten . . . . .	
	21.1.4	Kenngrößen eines Absorbers	357		22.1.4	Bilanzierung von Prozessen mit teilweiser Löslichkeit der Flüssigkeiten . . . . .	
	21.1.5	Wärmebilanz bei der Absorption . . . . .	358	22.2	<i>Fest-Flüssig-Extraktion</i> . . . . . 393		
	21.1.6	Anwendung der Absorption ..	360	22.3	<i>Kontinuierlich arbeitende Extraktionsapparate</i> . . . . . 396		
21.2	<i>Adsorption</i> . . . . .			362		<b>Hinweise zum Zusatzmaterial</b> . . . . . <b>399</b>	
	21.2.1	Grundlagen der Adsorption ..	362			<b>Sachwortverzeichnis</b> . . . . . <b>400</b>	
	21.2.2	Adsorptionsmittel . . . . .	364				
	21.2.3	Beispiele einiger Adsorptionsmittel . . . . .	365				



# VTG

## Verfahrenstechnische Grundlagen



- 1 **Physikalische Größen und Einheitensysteme**
- 2 **Statistische Grundlagen**
- 3 **Aggregatzustände und Phasen**
- 4 **Strömungstechnische Grundbegriffe**
- 5 **Produktionstechnische Grundbegriffe**

In diesem Teil des Buches werden neben grundlegenden naturwissenschaftlichen Gesetzmäßigkeiten die verfahrenstechnischen Grundlagen besprochen. Es geht um Definitionen von Begriffen, um das Vergrößern von Laborverfahren in den Produktionsmaßstab (Scale-up) und um chemische Stoffumwandlungsprozesse in verschiedenen Reaktionsapparaten. Daneben werden Transportvorgänge von Fluiden, Wärme und Stoffen in ihren physikalischen Grundprinzipien dargestellt. Bei diesen drei Erscheinungsformen handelt es sich um Ausgleichsvorgänge auf submikroskopischer Ebene, bei denen Volumenelemente sich gegeneinander verschieben oder aneinander reiben können. Der Widerstand

einer Strömung, einer Wärmeübertragung oder des Stofftransports ist in allen Fällen mit der inneren und äußeren Reibung zu begründen. Bei der Übertragung der Wärme werden Teilchen mit hoher thermischer Bewegung Energie an benachbarte Teilchen abgeben. Strömungsimpulse entstehen, wenn schnelle auf langsame Teilchen treffen. Der Stofftransport entsteht, wenn Teilchen aufgrund ihrer kinetischen Bewegungsenergie in andere Bereiche vordringen. Alle Vorgänge, die auf eine submikroskopische Bewegung von Teilchen zurückzuführen sind, lassen sich mit mathematischen Gleichungen beschreiben.

# 1

# Physikalische Größen und Einheitensysteme

## 1.1 Größen und Größenarten

Ein wesentliches Ziel der naturwissenschaftlichen und technischen Forschung ist die Beschreibung der in der Natur ablaufenden Vorgänge bzw. der technischen Prozesse durch mathematische Gleichungen. Diese werden entweder durch Experimente oder durch theoretische Überlegungen erhalten. Diese Gleichungen stellen einen funktionalen Zusammenhang zwischen den für den betrachteten Prozess maßgeblichen erfassbaren Eigenschaften oder Erscheinungen des Systems her, die auch allgemein Einflussgrößen genannt werden. Solche Größen sind z. B. Länge, Masse, Zeit, Stromstärke, Konzentration, Arbeit oder Energie. Jede dieser **Größen**  $G$  lässt sich aufspalten in ein Produkt aus dem **Zahlenwert**  $\{G\}$  und der dazugehörigen **Einheit**  $[G]$ :

$$G = \{G\} \cdot [G] \quad (1-1)$$

Die Einheit ist eine willkürlich wählbare, aber vereinbarte Größe der gleichen Art wie die betrachtete Größe. Die physikalische Größe der Zeit  $t = 60 \text{ s}$  besteht beispielsweise aus dem Zahlenwert  $\{t\} = 60$  und der Einheit  $[t] = \text{s}$ . Statt der Einheit „Sekunde“ kann auch eine andere Zeiteinheit verwendet werden, z. B. „Minute“ oder „Stunde“.

Eine Gleichung zwischen verschiedenen Einflussgrößen (Größengleichung) beinhaltet immer die Arten (Einheiten) dieser Größe und deren Zahlenwerte. Größengleichungen sind daher im Unterschied zu den reinen Zahlenwertgleichungen (z. B.:  $4 \cdot 2 = 8$ ) auch Einheitengleichungen. Eine Größengleichung ist demzufolge auch nur dann erfüllt, wenn Zahlenwert und Einheit auf beiden Seiten übereinstimmen.

Gleichartige Größen werden unter dem Begriff **Größenarten** zusammengefasst. So stellen die Größen Arbeit und Wärme etwas grundsätzlich anderes dar, gehören jedoch beide der gemeinsamen Größenart Energie an. Der überwiegende Teil der physikalischen und chemischen Größenarten ist durch Naturgesetze miteinander verknüpft. Einige müssen jedoch unabhängig voneinander festgelegt werden. Sie werden als Grundgrößenarten oder **Basisgrößen** bezeichnet. Aus diesen Basisgrößen werden die abgeleiteten Größen definiert.

Bisher existierte eine Vielzahl von Einheitensystemen, z. B. das physikalische und das technische Einheitensystem u. v. a.; daneben kommen noch die britischen und US-Einheitensysteme. Die Gremien der Meterkonvention haben das sog. **Internationale Einheitensystem** (Système International d'Unités = SI) empfohlen. Durch das „Gesetz über Einheiten im Meßwesen“ vom 2. Juli 1969 wurde das Internationale Einheitensystem für die Bundesrepublik Deutschland gesetzlich vorgeschrieben. Die Basisgrößen, Basiseinheiten und Einheitenzeichen sind in Tabelle 1.1 gezeigt.

**Tabelle 1.1** SI-Basisgrößen und Basiseinheiten

Basisgröße	Basiseinheit Name	Einheitenzeichen
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Stromstärke	Ampere	A
Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol
Lichtstärke	Candela	cd

Die Basiseinheiten des Internationalen Einheitensystems sind gegenwärtig wie folgt definiert:

**1 Meter** ist gleich der Länge der Strecke, die Licht im Vakuum während der Dauer von  $1/299\,792\,458$  Sekunden durchläuft.

**1 Kilogramm** ist die Masse des Internationalen Kilogrammprototyps in Paris, einem Zylinder aus einer Pt-Ir-Legierung von 39 mm Höhe und gleichem Durchmesser.

**1 Sekunde** ist die Zeitdauer von  $9\,192\,631\,770$  Schwingungsperioden der Strahlung des  $^{133}\text{Cs}$ -Isotops.

**1 Ampere** ist die Stärke eines zeitlich unveränderlichen Stromes, der durch zwei im Vakuum parallel im Abstand von 1 m voneinander angeordnete, geradlinige, unendlich lange Leiter von vernachlässigbar kleinem Querschnitt fließend zwischen diesen Leitern elektrodynamisch eine längenbezogene Kraft von  $2 \cdot 10^{-7}$  Newton je 1 m Leiterlänge hervorgerufen würde.

**1 Kelvin** ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser genau definierter Isotopenzusammensetzung.

**1 Candela** ist die Lichtstärke einer monochromatischen Strahlungsquelle mit einer Frequenz von exakt  $540 \cdot 10^{12}$  Hz, deren Strahlstärke in die herausgegriffene Richtung  $1/683$  W/sr beträgt.

**1 Mol** ist die Stoffmenge eines Systems, das so viele Teilchen enthält, wie Atome in  $0,012$  kg des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$  enthalten sind. (Diese Zahl

$N_A = 6,022\,141 \cdot 10^{23}$  Atome/Mol heißt AVOGADRO-Konstante.)

Dezimale Vielfache und Teile von Einheiten werden durch Voransetzen von Präfixen ausgedrückt (vgl. Tabelle 1.2).

Die Vielzahl möglicher Größen lässt sich auf die sieben Basisgrößen zurückführen. Eine Basisgröße kann nicht weiter auf andere Größen reduziert werden. Daher gibt es für eine Basisgröße keine Definition, sondern nur eine Messvorschrift, mit der ihre Einheit festgelegt wird.

**Exkurs 1.1** Vom Urmeter bis zur Neudefinition der Längeneinheit Meter

Die **Längeneinheit Meter** ist seit Ende des 18. Jahrhunderts in Gebrauch. Der Ursprung ist ein Beschluss der französischen Nationalversammlung, ein einheitliches Längenmaß zu schaffen. Das Königreich Bayern trat 1870, noch vor der Reichsgründung, der Internationalen Meterkonvention bei und erhielt als einer der damals 27 beteiligten Staaten eine offizielle Kopie des Prototyps von 1889 aus einer Platin-Iridium-Legierung. Während des 3. Reiches musste Bayern ein Exemplar an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt Berlin abgeben.

Der **Meterprototyp** wurde erst 1960 abgelöst, als die Generalkonferenz für Maß und Gewicht das Meter als das  $1\,650\,763,73$ -fache der Wellenlänge der von Atomen des Nuklids Krypton-86 im Vakuum ausgesandten Strahlung definierte. Damit wurde eine etwas höhere Genauigkeit definiert.

Da die früheren Definitionen des Urmeters auf der Basis des internationalen Prototyps bzw. einer bestimmten Wellenlänge im Vergleich zur mit Atomuhren gemessenen SI-Basiseinheit Sekunde relativ ungenau waren, entschloss man sich, das Meter neu zu definieren. Seit 1983 ist die SI-Basiseinheit Meter wie folgt festgelegt:

**1 Meter** ist die Strecke, die das Licht im Vakuum in einer Zeit von  $1/299\,792\,458$  Sekunden durchläuft.

**Tabelle 1.2** Präfixe für dezimale Vielfache und Teile von Einheiten (DIN 1301, Auszug)

Präfixe	Kurzzeichen	Bedeutung der Präfixe
Exa	E	$10^{18}$ -Faches der Einheit
Peta	P	$10^{15}$ -Faches der Einheit
Tera	T	$10^{12}$ -Faches der Einheit
Giga	G	$10^9$ -Faches der Einheit
Mega	M	$10^6$ -Faches der Einheit
Kilo	k	$10^3$ -Faches der Einheit
Hekto	h	$10^2$ -Faches der Einheit
Deka	da	$10^1$ -Faches der Einheit
Dezi	d	$10^{-1}$ -Faches der Einheit
Zenti	c	$10^{-2}$ -Faches der Einheit
Milli	m	$10^{-3}$ -Faches der Einheit
Mikro	$\mu$	$10^{-6}$ -Faches der Einheit
Nano	n	$10^{-9}$ -Faches der Einheit
Piko	p	$10^{-12}$ -Faches der Einheit
Femto	f	$10^{-15}$ -Faches der Einheit
Atto	a	$10^{-18}$ -Faches der Einheit

Alle anderen Größen sind **abgeleitete Größen** und können entsprechend ihrer Definition als solche dargestellt werden. Als Beispiel einer abgeleiteten Größe soll die Kraft betrachtet werden. Für sie gilt das physikalische Gesetz:

$$\text{Kraft} = \text{Masse} \cdot \text{Beschleunigung}$$

$$F = m \cdot a$$

Mit der Masse  $m = 1$  kg als Basisgröße und der Beschleunigung  $a = 1$  m/s<sup>2</sup> als bereits abgeleitete Größenart ergibt sich:



$$F = m \cdot a = 1 \text{ kg} \cdot 1 \text{ m/s}^2 = 1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2 = 1 \text{ N}$$

Die abgeleitete Einheit  $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$  hat die neue Bezeichnung Newton erhalten. 1 N ist daher die Kraft  $F$ , die der Masse  $m = 1 \text{ kg}$  die Beschleunigung  $a = 1 \text{ m/s}^2$  erteilt.

**Tabelle 1.3** Einige abgeleitete Größenarten und Einheiten des Internationalen Einheitensystems

Größenart	Einheit	physikal. Gleichung	Einheitengleichung
Kraft	N (Newton)	$F = m \cdot a$	$\text{N} = \text{kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2$
Druck	Pa (Pascal)	$p = F / A$	$\text{Pa} = \text{kg} / (\text{m} \cdot \text{s}^2)$
Energie	J (Joule)	$W = F \cdot s$	$\text{J} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2$
Leistung	W (Watt)	$P = W / t$	$\text{W} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^3$
Frequenz	Hz (Herz)	$f = 1/t$	$\text{Hz} = 1/\text{s}$

Viele der häufig verwendeten Einheiten sind keine SI-Einheiten. Sie sind jedoch Vielfache von SI-Einheiten, wie z. B. die Einheit Liter ( $1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$ ). In der folgenden Tabelle 1.4 sind einige gebräuchliche Umrechnungsfaktoren für übliche Einheiten zusammengestellt.

**Tabelle 1.4** Umrechnungsfaktoren häufig verwendeter Einheiten

Basisgröße	Basiseinheit Name	Einheitenzeichen
Zeit ( $t$ )	Minute (min)	1 min = 60 s
	Stunde (h)	1 h = 3 600 s
	Tag (d)	1 d = 86 400 s
	Jahr (a)	1 a = 31 536 000 s
Länge ( $l$ )	Ångström (Å)	1 Å = $10^{-10} \text{ m}$
Volumen ( $V$ )	Liter (l)	1 l = $10^{-3} \text{ m}^3$
Druck ( $p$ )	Bar (bar)	1 bar = 100 000 Pa
Energie ( $E$ )	Elektronvolt (eV)	1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

## 1.2 Größen- und Zahlenwertgleichungen

Größengleichungen sind im Unterschied zu den früher häufig verwendeten Zahlenwertgleichungen unabhängig von den verwendeten Einheiten und enthalten daher auch keine Umrechnungsfaktoren. Es

ist daher zweckmäßig, Definitionen und Gesetze stets als Größengleichungen anzugeben.

**Größengleichungen** sind Gleichungen zwischen physikalischen Größen. Sie enthalten nur die Symbole der physikalischen Größen und Zahlenwerte, die aus mathematischen Operationen entstanden sind. Andere Zahlenwerte oder Zeichen, die aus der Umrechnung unterschiedlicher Einheiten stammen, enthalten sie nicht.

In Größengleichungen ist die physikalische Größe vollständig angegeben, also als Produkt aus Zahlenwert und Einheit. Folgendes Beispiel soll diesen Sachverhalt verdeutlichen:

$$\text{Kraft} = \text{Masse} \cdot \text{Beschleunigung}$$

$$F = m \cdot g$$

Bei einer Masse von  $m = 90 \text{ kg}$  sind der Zahlenwert  $\{m\} = 90$  und die Einheit  $[m] = \text{kg}$  in die Größengleichung einzusetzen. Mit der Fallbeschleunigung von  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$  ist ebenso zu verfahren. Im Internationalen Einheitensystem ergibt sich:

$$F = m \cdot g = 90 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 = 882,9 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$$

Mit  $1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2 = 1 \text{ N}$  ist die Kraft  $F = 882,9 \text{ N}$ .

Im Technischen Einheitensystem wäre

$$m = \frac{F}{g} = \frac{90 \text{ kp}}{9,81 \text{ m/s}^2} = 9,17 \frac{\text{kp} \cdot \text{s}^2}{\text{m}}$$

Wird die Kraft  $F = 882,9 \text{ N}$  in die Krafteinheit des Technischen Einheitensystems umgerechnet, so ergibt sich mit  $1 \text{ kp} = 9,81 \text{ N}$ :

$$F = 882,9 \text{ N} = 882,9 \text{ N} \cdot (1/9,81) \cdot \text{kp/N} = 90 \text{ kp}$$

Mathematische Beziehungen zwischen reinen Zahlen werden **Zahlenwertgleichungen** genannt. Sie werden nur in Sonderfällen verwendet, z. B. bei der Umrechnung verschiedener Temperatureinheiten. Die gebräuchlichste Einheit ist Grad Celsius. In den USA ist auch die Einheit degree Fahrenheit in Gebrauch. Die meistverwendete Einheit für wissenschaftliche Zwecke ist das Kelvin.

Die Zahlenwerte der unterschiedlichen Einheiten sind durch Zahlenwertgleichungen verknüpft. Die Umrechnung einer Temperaturangabe von Fah-

renheit in Celsius ist in dem folgenden Beispiel gezeigt:

$$\{\vartheta_C\} = 0,5556 \cdot (\{\vartheta_F\} - 32) \quad (1-2)$$

Nach Gleichung (1-2) lässt sich der Zahlenwert der Celsius-Temperatur errechnen. Für die Temperatur nach der Fahrenheit-Skala ist der reine Zahlenwert einzusetzen. Für 140 °F ergibt sich beispielsweise:

$$\{\vartheta_C\} = 0,5556 \cdot (140 - 32) = 60$$

Weitere Temperaturumrechnungsformeln sind in Tabelle 1.5 zusammengestellt.

**Tabelle 1.5** Temperaturumrechnungsformeln häufig verwendete Einheiten wie Grad Celsius (°C), Grad Fahrenheit (°F), Kelvin (K), Grad Rankine (°Ra) und Grad Réaumur (°Re)

Umrechnungsformeln	
$\{\vartheta_C\} = 0,5556 \cdot (\{\vartheta_F\} - 32)$ $\{\vartheta_F\} = (1,80 \cdot \{\vartheta_C\}) + 32$	Grad Celsius ↔ Grad Fahrenheit
$\{\vartheta_C\} = \{T\} - 273,15$ $\{T\} = \{\vartheta_C\} + 273,15$	Grad Celsius ↔ Kelvin
$\{\vartheta_C\} = 0,5556 \cdot (\{\vartheta_{Ra}\} - 491,67)$ $\{\vartheta_{Ra}\} = (1,80 \cdot \{\vartheta_C\}) + 491,67$	Grad Celsius ↔ Grad Rankine
$\{\vartheta_C\} = 1,25 \cdot \{\vartheta_{Re}\}$ $\{\vartheta_{Re}\} = 0,80 \cdot \{\vartheta_C\}$	Grad Celsius ↔ Grad Réaumur

Neben diesen wichtigsten Temperaturskalen gibt es noch eine Reihe veralteter Skalen, wie die nach DELISLE, NEWTON oder RØMER.

## 1.3 Zustandsgrößen und Prozessgrößen

Eine **Zustandsgröße (Zustandsvariable)** ist eine physikalische Größe oder ein Parameter in einer Zustandsgleichung, die nur vom aktuellen Zustand eines betrachteten Systems abhängt. Der Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wurde, ist daher nicht von Interesse. Eine Zustandsgröße beschreibt nur eine Eigenschaft des Systems in diesem Zustand.

Temperatur, Druck, Masse, Dichte, Energie und Entropie sind Beispiele von Zustandsgrößen.

In der Thermodynamik wird ein System eindeutig beschrieben, beispielsweise durch Angabe der Zustandsgrößen Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Volumen  $V$ , Stoffmenge  $n$  bzw. Masse  $m$ , Enthalpie  $H$  und Entropie  $S$ . Diese Zustandsgrößen bleiben konstant, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Physikalische Größen, die den Zustand eines thermodynamischen Systems beschreiben, werden thermodynamische Zustandsgrößen genannt. Es wird unterschieden:

**Thermische Zustandsgrößen:** Temperatur  $T$ , Volumen  $V$  und Druck  $p$ .

**Kalorische Zustandsgrößen:** Innere Energie  $U$ , Enthalpie  $H$ , Entropie  $S$  und weitere.

**Spezifische Zustandsgrößen:** Physikalische Größen, die in der Regel auf die Masse eines Stoffes oder Körpers oder auf Raumdimensionen eines Systems (Volumen, Flächeninhalt, Länge) bezogen sind. Nach DIN-Norm ist der Begriff spezifisch jedoch nur für den Massenbezug reserviert. Spezifische Größen werden mit Kleinbuchstaben bezeichnet (Ausnahmen: Masse  $m$  und Stoffmenge  $n$ ). Beispiel: Spezifisches Volumen  $v = V/m$ .

**Molare Zustandsgrößen:** Auf die Stoffmenge  $n$  (Substanzmenge, Molmenge) bezogene Zustandsgrößen, auch stoffmengenbezogene Zustandsgrößen genannt. Sie werden durch den Index  $m$  gekennzeichnet. Beispiel: Molares Volumen  $V_m = V/n$ .

**Extensive Zustandsgrößen:** Physikalische Größen, die zur Teilchenzahl proportional sind. Der Wert einer solchen Zustandsgröße ändert sich mit der Größe des betrachteten Systems. Beispiele sind Masse  $m$ , Stoffmenge  $n$ , Volumen  $V$ , Enthalpie  $H$  und Entropie  $S$ . Das Pendant der extensiven Größe ist die intensive Größe.

**Intensive Zustandsgrößen:** Physikalische Größen, die sich bei unterschiedlicher Größe des betrachteten Systems nicht ändern. Es werden **systemeigene intensive Größen** wie beispielsweise Temperatur  $T$  und Druck  $p$  und **stoffeigene intensive Größen** wie alle spezifischen und molaren Größen unterschieden.

Es ist natürlich auch möglich, extensive in intensive Größen umzuwandeln, indem diese auf eine

**Exkurs 1.2** Beispiele von wegunabhängigen Zustandsgrößen

Das Volumen einer definierten Gasmenge Luft wird durch Änderung des Druckes und der Temperatur von einem bestimmten Anfangswert  $V_A$  zu einem bestimmten Endwert  $V_E$  gebracht. Experimentell lässt sich feststellen, dass die Reihenfolge, in der die Druck- und Temperaturänderung vorgenommen wurde, keinen Einfluss auf die Volumenänderung  $\Delta V$  hat. Die Änderung des Volumens ist immer gleich groß und unabhängig vom Weg.

Ein Bergsteiger hat auf einem Berggipfel eine bestimmte, von der Höhe des Berges abhängige potenzielle Energie. Es ist gleichgültig, auf welchem Weg der Bergsteiger den Gipfel erreicht hat. Die Arbeit hingegen, die der Bergsteiger aufzuwenden hat, um auf den Gipfel zu gelangen (Energie), hängt natürlich vom zurückgelegten Weg ab.

bestimmte Masse (spezifische Größe) oder auf eine bestimmte Stoffmenge (molare Größe) bezogen werden. Das Volumen ist daher eine extensive Größe, während das molare Volumen im Unterschied hierzu eine intensive Größe darstellt.

Im Unterschied zu Zustandsgrößen beschreiben **Prozessgrößen** einen Prozessschritt zwischen zwei Zuständen. Sie stellen keine Eigenschaften des Systems dar, sondern beschreiben einen Austauschprozess zwischen zwei Systemen oder zwischen einem System mit seiner Umgebung. Prozessgrößen sind **wegabhängig**, also abhängig davon, wie der Prozess geführt wird.

## 1.4 Zustandsfunktionen

Zustandsgleichungen stellen einen funktionalen Zusammenhang zwischen thermodynamischen Zustandsgrößen her, mit deren Hilfe sich der Zustand eines thermodynamischen Systems beschreiben lässt. Eine der Zustandsgrößen wird als **Zustandsfunktion** gewählt und die anderen von ihr abhängigen Zustandsgrößen als **Zustandsvariablen**. Mit Zustandsgleichungen lassen sich Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten, Fluidgemischen und Feststoffen beschreiben.

Die bekanntesten Zustandsgleichungen dienen der Beschreibung von Gasen und Flüssigkeiten. Die wichtigste und zugleich auch einfachste Zustandsgleichung dieser Art ist die **allgemeine Gasgleichung**.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1-3)$$

$p$  Druck,  $V$  Volumen,  $n$  Stoffmenge,  $T$  Temperatur,  $R$  allgemeine Gaskonstante

Es konnte experimentell gezeigt werden, dass diese Gleichung (1-3) auf viele Gase näherungsweise bei geringen Drücken und hohen Temperaturen anwendbar ist. Bei kleinen spezifischen Volumina und hohen Drücken treten zu große Abweichungen von der durch die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases gegebene Gesetzmäßigkeit auf. Diese können dann nicht mehr vernachlässigt werden.

Eine Möglichkeit zur Berücksichtigung der Abweichungen besteht darin, die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases durch einen Realgasfaktor  $Z$  zu korrigieren:

$$p \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T \quad (1-4)$$

$p$  Druck,  $V$  Volumen,  $Z$  Realgasfaktor,  $n$  Stoffmenge,  $T$  Temperatur,  $R$  allgemeine Gaskonstante

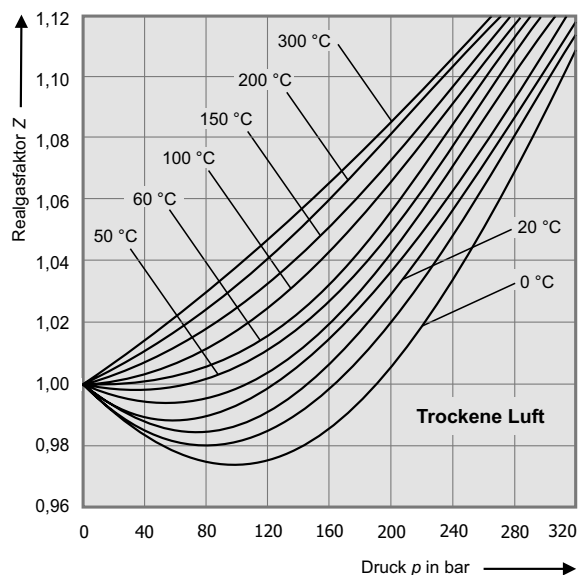
Für ideale Gase ist  $Z = 1$ , für reale Gase werden **Virialkoeffizienten** (Kräfte zwischen den Molekülen) angehängt, die experimentell, in manchen Fällen auch rechnerisch, zu ermitteln sind:

$$Z = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} \quad (1-5)$$

Der Realgasfaktor ist vom physikalischen Zustand abhängig.  $B(T)$ ,  $C(T)$ ,  $D(T)$  usw. sind die Virialkoeffizienten. In Bild 1.1 ist die Abhängigkeit des Realgasfaktors  $Z$  für trockene Luft vom Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  gezeigt.

Der holländische Physiker **VAN DER WAALS** entwickelte eine historisch interessante Gleichung, welche die Kräfte zwischen den Molekülen als Ursache für die Abweichung berücksichtigte. Die Zustandsgleichung enthält außer den bekannten Größen zwei Parameter  $a$  und  $b$ , die man experimentell für ein gegebenes Gas bestimmen muss. Parameter  $a$  ist ein Maß für die Stärke des anziehenden Teils des **intermolekularen Potentials**, und  $b$  ist ein Maß für das **Mindestvolumen**, das die Moleküle in Anspruch nehmen können.

Zustandsgleichungen realer Gase werden am besten als empirische Gleichungen angesehen, de-



**Bild 1.1** Realgasfaktor  $Z$  für trockene Luft

ren Funktionsform gewählt wurde, um experimentell gefundene  $p$ - $V$ - $T$ -Daten wiederzugeben.

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \quad (1-6)$$

$p$  Druck,  $n$  Stoffmenge,  $R$  allgemeine Gaskonstante,  $T$  Temperatur,  $V$  Volumen,  $a$  Stoffkonstante,  $b$  Stoffkonstante

Die VAN-DER-WAALS-Zustandsgleichung basiert zwar auf nicht sehr genauen Korrekturkonstanten, ist aber die am häufigsten verwendete Gleichung. Eine weitere nützliche Zustandsgleichung ist die REDLICH-KWONG-Zustandsgleichung:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - \frac{n^2 \cdot a}{\sqrt{T} \cdot V \cdot (V + n \cdot b)} \quad (1-7)$$

$p$  Druck,  $n$  Stoffmenge,  $R$  allgemeine Gaskonstante,  $T$  Temperatur,  $V$  Volumen,  $a$  Stoffkonstante,  $b$  Stoffkonstante

Obwohl in beiden Gleichungen dieselben Symbole für die Korrekturkonstanten  $a$  und  $b$  verwendet werden, haben sie für ein gegebenes Gas unterschiedliche Werte.

## 1.5 Gehalts- und Konzentrationsangaben

Eine Mischphase ist eine Phase, die aus mehreren Stoffen, den Komponenten, besteht. Sie kann gasförmig, flüssig oder fest sein. Gasförmige Mischphasen werden auch **Gasgemische** genannt, flüssige Mischungen auch **Lösungen** und feste Mischphasen auch **Mischkristalle** oder feste Lösungen. Gemenge sind im Unterschied zu Gemischen keine Mischphasen, sondern heterogene Mehrphasensysteme.

Ein **ideales Gemisch** liegt vor, wenn sich bei isothermer ( $T = \text{konst.}$ ) und isobarer ( $p = \text{konst.}$ ) Reaktionsführung bei der Gemischbildung das Volumen, die innere Energie, die Enthalpie und die Wärmekapazität als Summe der jeweiligen Einzelstoffe ergeben. Viele Fluide (Gase und Flüssigkeiten) lassen sich so betrachten. Bei **realen Gemischen** stellen sich dagegen Mischungseffekte ein, d. h., das Volumen der Mischung ist nicht unbedingt gleich der Summe der Volumina der beiden Reinstoffe vor der Mischung. Mischt man beispielsweise 1,0 Liter Wasser mit 1,0 Liter Ethanol, so ist das Volumen des Gemisches mit ca. 1,9 Liter kleiner als die Summe der Einzelvolumina (**negatives Exzessvolumen, Volumenkontraktion**). Auch der umgekehrte Effekt ist bekannt und wird als **positives Exzessvolumen (Volumendilatation)** bezeichnet.

Hat ein Gemisch an allen Stellen die gleichen Eigenschaften, so wird es **homogen** genannt, es bildet eine Phase. Ist die Mischbarkeit jedoch begrenzt, so bilden sich mehrere Phasen wie z. B. Öl/Wasser- oder Wasser/Luft-Systeme (**heterogene Gemische**). Bei Flüssigkeiten ist von einer Lösung die Rede, wenn druck- und temperaturabhängig in Wasser nur wenig Öl oder in Öl nur wenig Wasser löslich ist.

Zur Beschreibung einer homogenen Mischphase lässt sich für jeden einzelnen Stoff  $i$  eine der folgenden Größen verwenden: die Masse  $m_i$ , das Volumen  $V_i$  oder die Stoffmenge  $n_i$ .  $V_i$  ist das Volumen, das der Stoff  $i$  allein bei gegebener Temperatur und Druck und vorliegendem Aggregatzustand einnehmen würde.

Im Internationalen Einheitensystem ist die **Stoffmenge** eine Basisgröße, deren Basiseinheit das Mol

ist (vgl. Abschn. 1.1). Die Stoffmenge von 1 mol eines Stoffes besteht aus ebenso vielen Einzelteilchen (Atome, Moleküle oder Ionen), wie Atome in  $12 \cdot 10^{-3}$  kg des Kohlenstoffnuklids  $^{12}\text{C}$  enthalten sind. Bei der Verwendung der Basisgröße Stoffmenge müssen daher die einzelnen Teilchen des Systems genau spezifiziert sein. Es darf nicht heißen 1 mol Sauerstoff, sondern es muss zum Ausdruck gebracht werden, ob es sich um Sauerstoffatome (O), Sauerstoffmoleküle ( $\text{O}_2$ ) oder Ozon ( $\text{O}_3$ ) handelt. Es muss daher geschrieben werden: 1 mol O  $\hat{=}$  16 g, 1 mol  $\text{O}_2$   $\hat{=}$  32 g bzw. 1 mol  $\text{O}_3$   $\hat{=}$  48 g.

Eine Mischphase wird durch die Materiemenge (Masse, Stoffmenge oder Molvolumen) jeder Komponente beschrieben. Von Interesse ist im Allgemeinen nur der intensive, d. h. von der Größe des Systems unabhängige Zustand. Bei den Einzelmengen wird auf eine extensive Zustandsgröße bezogen, d. h. eine zur Materiemenge proportionale Größe, wie Masse, Stoffmenge oder Molvolumen (vgl. Abschn. 1.3). Die Einzelmengen bestimmen die Zusammensetzung der Mischphase. Zusätzlich werden zwei voneinander unabhängige intensive Zustandsgrößen benötigt, z. B. Druck und Temperatur.

Um die Menge des gelösten Stoffes im Lösungsmittel zu charakterisieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- Angabe des Massenanteils  $w$
- Angabe des Stoffmengenanteils  $x$
- Angabe des Volumenanteils  $\varphi$
- Angabe der Massenkonzentration  $\beta$
- Angabe der Stoffmengenkonzentration  $c$
- Angabe der Volumenkonzentration  $\sigma$

Soll die Anteilsgröße angegeben werden, so werden stets Quotienten gleicher Größen wie Masse, Volumen oder Stoffmenge verwendet. Bei der Angabe einer Konzentration wird die Menge des gelösten Stoffes als Masse, Volumen oder Stoffmenge auf das Volumen der Flüssigkeit bezogen. Konzentrationsangaben gelten immer nur für eine gegebene Temperatur.

### 1.5.1 Massenanteil

Der Massenanteil (Formelzeichen  $w$ ) einer Komponente an einem Stoffgemisch ist die anteilige Masse dieser Komponente an der Gesamtmasse des Stoffgemisches. Berechnet wird der Massenanteil der Komponente  $i$  als Quotient aus der Masse der Komponente  $m_i$  und der Summe aller Massen des Stoffgemisches aus  $k$  Komponenten.

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^k m_j} \quad (1-8)$$

Der Massenanteil einer Komponente des Gemisches liegt zwischen 0 und 1:

$$0 \leq w_i \leq 1 \quad (1-9)$$

Die Massenanteile aller  $k$  Bestandteile eines Stoffgemisches addieren sich zu 1.

$$\sum_{i=1}^k w_i = 1 \quad (1-10)$$

Multipliziert man den Massenanteil mit 100%, so kann man ihn auch als prozentuale Größe angeben, also Gewichtsprozent (Gew.-%) bzw. Massenprozent. Dies sollte nach DIN 1 310 jedoch vermieden werden.

### 1.5.2 Stoffmengenanteil

Der Stoffmengenanteil (Formelzeichen  $x$ ) einer Komponente an einem Stoffgemisch ist die relative Anzahl der Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) dieser Komponente an der Gesamtteilchenzahl des Stoffgemisches. Im Unterschied dazu beschreibt das **Stoffmengenverhältnis** die relative Anzahl an Teilchen der Komponenten zueinander.

Berechnet wird der Stoffmengenanteil der Komponente  $i$  als Quotient aus der Stoffmenge der Komponente  $n_i$  und der Summe aller Stoffmengen des Stoffgemisches aus  $k$  Komponenten.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j} \quad (1-11)$$

Der Stoffmengenanteil einer Komponente des Gemisches liegt zwischen 0 und 1:

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad (1-12)$$

Die Stoffmengenanteile aller  $k$  Bestandteile eines Stoffgemisches addieren sich zu 1.

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1 \quad (1-13)$$

Multipliziert man den Stoffmengenanteil mit 100 %, so kann man ihn als prozentuale Größe angeben, also Stoffmengenprozent oder Molprozent (Mol-%).

### 1.5.3 Volumenanteil

Der Volumenanteil (Formelzeichen  $\varphi$ ) einer Komponente an einem Stoffgemisch ist das anteilige Volumen dieser Komponente an der Summe der Volumina aller Komponenten des Stoffgemisches. Berechnet wird der Volumenanteil der Komponente  $i$  als Quotient aus dem Volumen der Komponente  $V_i$  und der Summe aller Volumina des Stoffgemisches aus  $k$  Komponenten.

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^k V_j} \quad (1-14)$$

Der Volumenanteil einer Komponente des Gemisches liegt zwischen 0 und 1:

$$0 \leq \varphi_i \leq 1 \quad (1-15)$$

Die Volumenanteile aller  $k$  Bestandteile eines Stoffgemisches addieren sich zu 1.

$$\sum_{i=1}^k \varphi_i = 1 \quad (1-16)$$

Multipliziert man den Volumenanteil mit 100 %, so kann man ihn auch als prozentuale Größe angeben, also Volumenprozent (Vol-%). Bei der Zusammensetzung von Gasen oder bei der Festlegung von Explosionsgrenzen ist diese Angabe üblich.

### 1.5.4 Massenkonzentration

Die Massenkonzentration (Formelzeichen  $\beta$ ) ist eine Gehaltsangabe, bei der die Masse  $m_i$  eines Stoffes  $i$  auf das Volumen  $V$  eines Stoffgemisches oder einer Lösung bezogen angegeben wird.

$$\beta_i = \frac{m_i}{V} \quad (1-17)$$

Die SI-Einheit lautet  $[\beta] = \text{kg/m}^3$ . Bei Arbeiten im Labor wird meistens die Einheit g/l verwendet.

### 1.5.5 Stoffmengenkonzentration

Die Stoffmengenkonzentration (Formelzeichen  $c$ ) ist eine Gehaltsangabe, bei der die Stoffmenge  $n_i$  eines Stoffes  $i$ , bezogen auf das Volumen  $V$  eines Stoffgemisches oder einer Lösung, angegeben wird.

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (1-18)$$

Die SI-Einheit lautet  $[c] = \text{mol/m}^3$ . Bei Arbeiten im Laboratorium wird meistens die Einheit mol/l verwendet.

### 1.5.6 Volumenkonzentration

Die Volumenkonzentration (Formelzeichen  $\sigma$ ) ist eine Gehaltsangabe für Mischphasen, insbesondere von Lösungen, bei der das Volumen  $V_i$  eines Stoffes  $i$ , bezogen auf das Gesamtvolumen  $V$  eines Stoffgemisches oder einer Lösung, angegeben wird.

$$\sigma_i = \frac{V_i}{V} \quad (1-19)$$

Die SI-Einheit lautet  $[\sigma] = \text{m}^3/\text{m}^3$ . Bei Arbeiten im Laboratorium wird meistens die Einheit l/l verwendet. Die Volumenkonzentration unterscheidet sich von der Gehaltsangabe Volumenanteil, da bei der Volumenkonzentration eine mögliche Volumenkontraktion mit berücksichtigt ist.

### 1.5.7 Molalität

Die Molalität (Formelzeichen  $b$ ) ist der Quotient aus der Stoffmenge  $n_i$  des gelösten Stoffes  $i$  und der Masse  $m_{\text{Lsgm}}$  des Lösungsmittels.

$$b = \frac{n_i}{m_{\text{Lsgm}}} \quad (1-20)$$

Die SI-Einheit lautet  $[b] = \text{mol/kg}$ .

### 1.5.8 Aktivität

Aufgrund interionischer Wechselwirkungen in konzentrierten Lösungen ist die **wirksame Konzentration** oder Aktivität der Lösung kleiner als die tatsächliche Konzentration. Die Abweichungen sind umso größer, je höher die Konzentrationen der Stoffe sind.

$$a = f \cdot \frac{c}{c^\circ} \quad (1-21)$$

$a$  Aktivität,  $f$  Aktivitätskoeffizient,  $c$  Stoffmengenkonzentration,  $c^\circ$  Standard-Stoffmengenkonzentration (1 mol/l)

## 1.6 Umrechnungen und Mischungsrechnung

Im Laboratorium werden mitunter Lösungen hergestellt, indem zwei Lösungen unterschiedlichen Massenanteils zu einer neuen Lösung vermischt werden. Manchmal wird auch eine Lösung hergestellt, indem eine höherkonzentrierte Lösung mit Lösungsmittel (z. B. Wasser) verdünnt wird. Die Mengen bzw. die Massenanteile werden mit der **Mischungsrechnung** berechnet:

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 + \dots = (m_1 + m_2 + \dots) w_{\text{Mischung}} \quad (1-22)$$

$m_1$  Masse der Lösung 1,  $m_2$  Masse der Lösung 2,  
 $w_1$  Massenanteil der Lösung 1,  $w_2$  Massenanteil der Lösung 2,  
 $w_{\text{Mischung}}$  Massenanteil der entstandenen Mischung

Benutzt man zum Verdünnen einer Lösung reines Lösungsmittel, so beträgt der Massenanteil des reinen Lösungsmittels  $w_2 = 0$ .

**Beispiel 1.1:** Es sollen 2,5 kg Schwefelsäure mit  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15\%$  aus einer konzentrierten Schwefelsäure ( $w = 95\%$ ) mit Wasser hergestellt werden. Welche Masse an konz. Schwefelsäure und welche Masse an Wasser sind abzuwiegen?

1. Zunächst wird die Mischungsgleichung aufgestellt und werden die Daten der Aufgabe definiert:

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 = (m_1 + m_2) \cdot w_{\text{Mischung}}$$

$$m_1 = \text{Schwefelsäure, } w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 95\%$$

$$m_2 = \text{Wasser}$$

Beide Massen ergeben zusammen nach dem Mischen 2 500 g Lösung ( $m_1 + m_2 = 2\,500\text{ g}$ )

$$m_2 = 2\,500\text{ g} - m_1$$

$$w_1 = 95\%$$

$$w_2 = 0\%$$

$$w_{\text{Mischung}} = 15\%$$

2. Die Daten werden in die Mischungsgleichung eingesetzt:

$$m_1 \cdot 95\% + (2\,500\text{ g} - m_1) \cdot 0\% = 2\,500\text{ g} \cdot 15\%$$

Für  $m_1$  ergibt sich nach Umstellung der Gleichung:

$$m_1 = 395\text{ g Schwefelsäure mit } w = 95\%.$$

3. Die Menge an Wasser kann aus der Gesamtmenge herzustellender Schwefelsäure berechnet werden. Masse der 95%-Schwefelsäure und Masse Wasser ergeben zusammen 2 500 g.

$$m_2 = 2\,500\text{ g} - m_1 = 2\,500\text{ g} - 395\text{ g} = 2\,105\text{ g Wasser}$$

4. Es werden 2 105 g Wasser vorgelegt und langsam darin 395 g Schwefelsäure mit  $w = 95\%$  eingerührt. Man erhält 2,5 kg Schwefelsäure mit einer Konzentration von 15%.

In der Praxis muss schnell gerechnet werden. Formt man die Mischungsgleichung (1-22) für zwei Komponenten um, dann erhält man:

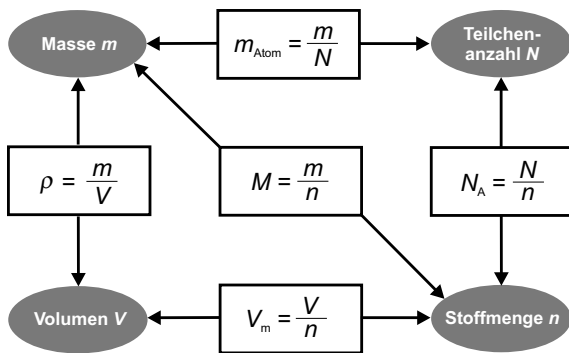
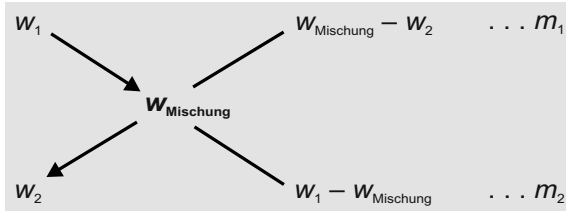
$$m_1 w_1 + m_2 w_2 = (m_1 + m_2) w_{\text{Mischung}}$$

$$m_1 w_1 - m_1 w_{\text{Mischung}} = m_2 w_{\text{Mischung}} - m_2 w_2$$

$$m_1 (w_1 - w_{\text{Mischung}}) = m_2 (w_{\text{Mischung}} - w_2)$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{w_{\text{Mischung}} - w_2}{w_1 - w_{\text{Mischung}}} \quad (1-23)$$

Die Differenzen ( $w_{\text{Mischung}} - w_2$ ) zu ( $w_1 - w_{\text{Mischung}}$ ) verhalten sich wie die Massen der beiden Komponenten. Dieses Verhältnis lässt sich in Form eines Kreuzes, dem **Mischungskreuz** (Andreas-Kreuz), darstellen und damit das Massenverhältnis berechnen:



**Bild 1.2** Umrechnungsformeln von Masse  $m$  in Teilchenanzahl  $N$ , Volumen  $V$  und Stoffmenge  $n$  mit der Dichte  $\rho$  und der molaren Masse  $M$

Zur schnellen Umrechnung von Stoff- und Gehaltsgrößen können die Gleichungen in Bild 1.2 genutzt werden.

**Beispiel 1.2:** Welche Masse an Natriumchloridlösung mit einem Massenanteil von  $w(\text{NaCl}) = 18\%$  muss zu 500 g einer Lösung mit einem Massenanteil von  $w(\text{NaCl}) = 8\%$  gegeben werden, damit eine Mischung mit  $w(\text{NaCl}) = 10\%$  entsteht?

- Zunächst werden die Daten der Aufgabe definiert:  $w_1 = 18\%$ ,  $w_2 = 8\%$  und  $w_{\text{Mischung}} = 10\%$  und entsprechend dem Mischungskreuz eingesetzt.
- Aus der Differenzbildung ergibt sich:  
 $w_{\text{Mischung}} - w_2 = 10\% - 8\% = 2\% \Rightarrow m_1 = 2$   
 $w_1 - w_{\text{Mischung}} = 18\% - 10\% = 8\% \Rightarrow m_2 = 8$   
 Die beiden Kochsalzlösungen sind daher im Verhältnis 2 zu 8 bzw. 1 zu 4 miteinander zu mischen.

- Da 500 g einer 8%-NaCl-Lösung mit einer 18%-NaCl-Lösung gemischt werden sollen, erfolgt der nächste Rechenschritt als Dreisatz:  
 4 Teile entsprechen 500 g NaCl ( $w = 8\%$ )  
 1 Teil entspricht x g NaCl ( $w = 18\%$ )  
 $x = 1/4 \cdot 500 \text{ g} = 125 \text{ g NaCl}$  ( $w = 18\%$ )
- Es werden 125 g der 18%-Kochsalzlösung benötigt, um mit 500 g der 8%-Kochsalzlösung eine Mischkonzentration von 10%-NaCl zu erhalten.

### Massenanteil in Stoffmengenanteil

$$w_i = \frac{x_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k x_i \cdot M_i} \quad (1-24)$$

$$x_i = \frac{w_i}{M_i \cdot \sum_{i=1}^k \frac{w_i}{M_i}} \quad (1-25)$$

$w_i$  Massenanteil der Komponente  $i$  in %,  $x_i$  Stoffmengenanteil der Komponente  $i$  in %,  $M_i$  molare Masse der Komponente  $i$  in g/mol

### Massenanteil in Stoffmengenkonzentration

$$w_i = \frac{c_i \cdot M_i}{\rho \cdot 10} \quad (1-26)$$

$$c_i = \frac{\rho \cdot w_i \cdot 10}{M_i} \quad (1-27)$$

$w_i$  Massenanteil der Komponente  $i$  in %,  $c_i$  Stoffmengenkonzentration der Komponente  $i$  in mol/l,  $\rho$  Dichte des Lösung in g/ml,  $M_i$  molare Masse der Komponente  $i$  in g/mol

### Massenanteil in Volumenanteil

$$w_i = \frac{\sigma_i \cdot \rho_i}{\rho} \quad (1-28)$$

$$\sigma_i = \frac{w_i \cdot \rho}{\rho_i} \quad (1-29)$$

$w_i$  Massenanteil der Komponente  $i$  in %,  $\sigma_i$  Volumenanteil der Komponente  $i$  in %,  $\rho_i$  Dichte des reinen Stoffes in g/ml,  $\rho$  Dichte der Lösung in g/ml

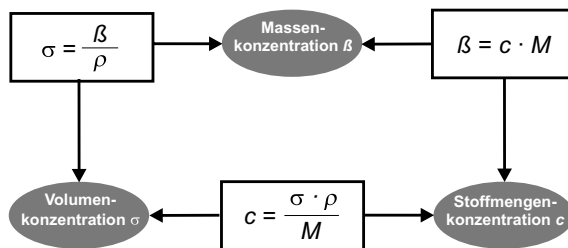


### Massenanteil in Massenkonzentration

$$w_i = \frac{\beta_i}{\rho \cdot 10} \quad (1-30)$$

$$\beta_i = 10 \cdot \rho \cdot w_i \quad (1-31)$$

$w_i$  Massenanteil der Komponente  $i$  in %,  $\beta_i$  Massenkonzentration in g/l,  $\rho$  Dichte des Lösung in g/ml



**Bild 1.3** Umrechnungsformeln von der Massenkonzentration  $\beta$  in die Stoffmengenkonzentration  $c$  und in die Volumenkonzentration  $\sigma$  mit der Dichte  $\rho$  und der molaren Masse  $M$

## 2.1 Fehlerarten

Unter einem Fehler verstand man lange Zeit die Abweichung von einem festgelegten Zustand oder Verfahren in einem bezüglich seiner Funktionen determinierten System. Mittlerweile wurde jedoch diese Definition verändert. Das Deutsche Institut für Normung (DIN) definiert **Fehler** als einen „Merkmalswert, der die vorgegebenen Forderungen nicht erfüllt“ und als „Nichterfüllung einer Anforderung“. Die Anforderung wird dabei definiert als „Erfordernis oder Erwartung, die festgelegt, üblicherweise vorausgesetzt oder verpflichtend ist“.

Grundsätzlich ist jede Messung einer physikalischen Größe mit Fehlern behaftet, wobei man nach DIN 1319 nicht mehr von Fehlern, sondern von **Abweichungen der Messwerte** und von Unsicherheiten bei den Messergebnissen sprechen sollte. Die Empfehlung unterstreicht, dass mit dem Wort Fehler im Zusammenhang mit Messergebnissen nicht ein falsches Ergebnis gemeint ist, sondern die **Streuung der Messwerte** um den „wahren“ Wert der Messgröße, der in der Regel unbekannt ist.

In den üblichen Konventionen wird ein Messergebnis für eine Größe  $x$  wie folgt angegeben:

$$x = x_w \pm \Delta x \quad (2-1)$$

Dabei ist  $x_w$  der „wahrscheinlichste“ oder „beste“ Schätzwert für das Messergebnis und  $\Delta x$  die Messunsicherheit. Die Angabe bedeutet, dass das Messergebnis mit einer gewissen Sicherheit im Intervall  $x_w - \Delta x \leq x \leq x_w + \Delta x$  liegt.  $\Delta x$  wird bei dieser Schreibweise auch als **absolute Messunsicherheit** bezeichnet.

Es sind drei Arten verschiedener Abweichungen von Messwerten (Fehlern) zu unterscheiden, die in

den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden:

- grobe Abweichung von Messwerten,
- systematische Abweichung von Messwerten,
- zufällige Abweichung von Messwerten.

### 2.1.1 Grobe Abweichung von Messwerten

Grobe Abweichungen sind vermeidbare Abweichungen und sollten durch sorgfältiges Arbeiten, kritisches Überprüfen und Kontrollieren der Ergebnisse vermieden werden. Mögliche Ursachen sind:

- Unachtsamkeit
- ungeeignetes Messverfahren
- falsche Bedienung der Messgeräte
- Messbedingungen sind ungeeignet
- Fehler bei der Protokollierung und Auswertung der Messwerte

Treffen eine oder mehrere Ursachen zu, sind die Messungen oder Auswertungen falsch und müssen wiederholt werden. Grobe Abweichungen von Messwerten werden durch keine Fehlertheorie erfasst.

### 2.1.2 Systematische Abweichung von Messwerten

Bei einer systematischen Abweichung von Messwerten wird das Messergebnis unter gleichen Messbedingungen stets in gleichem Sinne beeinflusst. Bei der Wiederholung der Messung unter gleichen Bedingungen sind die Abweichungen gleich und können somit weder erkannt noch verhindert werden. Beispiele für systematische Abweichungsquellen sind:

- Verwendung falscher Messgeräte
- Alterung der Messgeräte
- ungültige physikalische Gesetze
- Einfluss äußerer Parameter (z. B. Druck, Temperatur, Störfelder)

Systematische Abweichungen lassen sich ganz oder teilweise ausschalten durch Veränderung der Messbedingungen oder Kalibrierung der Messgeräte. Eine Berücksichtigung der systematischen Fehler in der Fehlerrechnung oder der zahlenmäßigen Angabe im Ergebnis (vgl. Gl. 2-1) findet jedoch nicht statt.

### 2.1.3 Zufällige Abweichung von Messwerten

Selbst bei vollständiger Eliminierung aller systematischen Abweichungen erhält man bei wiederholter Messung der gleichen physikalischen Größe selten übereinstimmende Messergebnisse. Die Messwerte werden immer um den „wahren“ Wert streuen. Diese Abweichung wird als zufällig bezeichnet und lässt sich mit den Gesetzen der Statistik beschreiben. Einige Beispiele für mögliche Ursachen sind im Folgenden gezeigt.

- Messgröße hat einen Zufallscharakter (z. B. radioaktiver Zerfall)
- zufällige und nicht vorhersehbare Einflüsse
- Ableseabweichungen (Parallaxenfehler)
- Schätzungen und Interpolationen auf Mess-Skalen
- unterschiedliche Reaktionszeiten des Experimentators (Stoppuhr)

Zufällige Abweichungen von Messwerten sind nicht vermeidbar. Sie lassen sich jedoch durch Wiederholungsmessungen verringern.

## 2.2 Darstellung von Messreihen

Bei einer Befragung von 150 Hörern einer Verfahrenstechnik-Vorlesung wurden folgende Daten ermittelt:

- (1) Familienstand
- (2) Studienrichtung
- (3) Interesse an der Vorlesung
- (4) Anzahl der Geschwister
- (5) Anzahl der Hochschulsemeister
- (6) Körpergröße
- (7) Entfernung von der Uni zur Wohnung

Die Gesamtheit aller Hörer der Vorlesung nennt man **Beobachtungsmenge**, den einzelnen Hörer **Beobachtungseinheit**. Die in dem Beispiel erfragten Eigenschaften oder Sachverhalte heißen **Beobachtungsmerkmale**. Bei der Beobachtung werden folgende Merkmalstypen unterschieden:

- qualitative Merkmale (vgl. 1 und 2)
- Rangmerkmale (vgl. 3)
- quantitativ diskrete Merkmale (vgl. 4 und 5)
- quantitativ stetige Merkmale (vgl. 6 und 7)

Im Folgenden werden wir uns hauptsächlich mit quantitativen Merkmalen befassen, da in den Naturwissenschaften und der Technik Daten in erster Linie durch Messen oder Zählen gewonnen werden. Es ist daher zunächst davon auszugehen, dass zu jeder Beobachtungseinheit ein quantitatives Merkmal gehört oder dass die verschiedenen Merkmale getrennt voneinander untersucht werden sollen.

### Beispiel 2.1: Häufigkeitsverteilungen einer Stichprobe

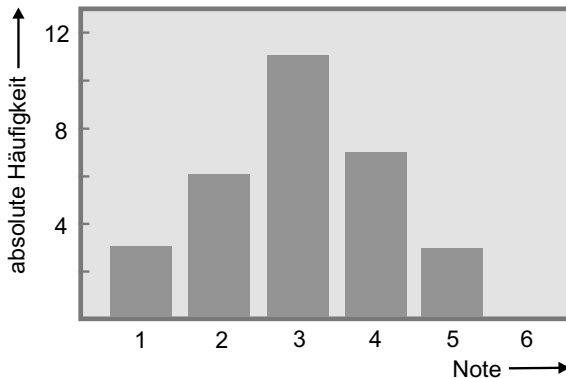
30 Studenten in einem Vorkurs Mathematik erhielten in der Reihenfolge ihrer Matrikelnummer folgende Noten für die Abschlussklausur: 3, 2, 5, 3, 4, 3, 5, 4, 3, 2, 3, 4, 2, 3, 3, 2, 3, 4, 5, 1, 3, 2, 1, 4, 4, 3, 2, 1, 4, 3.

In Tabelle 2.1 sind der Zahlenwerte dieser zunächst völlig ungeordneten Liste als Strichliste oder Häufigkeitstabelle dargestellt. Die Anzahl der einzelnen Striche ergibt die absoluten Häufigkeiten der jeweiligen Noten.

**Tabelle 2.1** Strichliste einer Häufigkeitstabelle

Note	Strichliste	absolute Häufigkeit	relative Häufigkeit	Anteil in %
1		3	0,100	10,0
2		6	0,200	20,0
3		11	0,367	36,7
4		7	0,233	23,3
5		3	0,100	10,0
6		–	–	–
		$n = 30$	$\Sigma = 1,000$	$\Sigma = 100$

Eine grafische Darstellung kann die Übersichtlichkeit noch weiter erhöhen. Es kommen Stabdiagramme, Häufigkeitspolygone oder Histogramme infrage. Ein **Histogramm** besteht aus Rechtecken, deren Grundseiten die verschiedenen Noten als Mittelpunkt besitzen. Die Größen der Balken bilden die absoluten Häufigkeiten der entsprechenden Noten ab, da bei der Bewertung einer Arbeit die Gesamtnote im Allgemeinen aus mehreren Einzelbewertungen ermittelt wird. Liegt dieser Durchschnitt zum Beispiel zwischen 1,5 und 2,5, so erhält der Student die Note 2. Es findet somit bereits hier eine **Klasseneinteilung** statt, d. h., mehrere Werte werden zu einer Klasse zusammengefasst.

**Bild 2.1** Histogramm-Darstellung

Dividiert man die absoluten Häufigkeiten durch die Anzahl der Studenten (Messwerte), so erhält man die relativen Häufigkeiten (vgl. 4. Spalte in Tabelle 2.1), deren Gesamtsumme den Wert 1,000 ergibt. Die Multiplikation der relativen Häufigkeit mit 100 ergibt die prozentualen Anteile (vgl. 5. Spalte in Tabelle 2.1). Die grafischen Darstellungen der absoluten Häufigkeiten haben den Nachteil, dass die ent-

sprechenden Höhen der Balken mit der Anzahl der Beobachtungswerte steigen. Im Unterschied zu den absoluten Häufigkeiten können die relativen Häufigkeiten nie größer als eins werden und bieten sich somit bei immer demselben Maßstab zur grafischen Auswertung an.

Gegeben seien  $n$  Beobachtungswerte (Zahlen)  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , dann wird das  $n$ -Tupel  $x = x_1, x_2, \dots, x_n$  eine Stichprobe vom Umfang  $n$  genannt. Die einzelnen Zahlen  $x_i$  nennt man Stichprobenwerte. Die in der Stichprobe vorkommenden verschiedenen Werte heißen Merkmalswerte; sie werden mit  $x^*_1, x^*_2, \dots, x^*_N$  bezeichnet. Die Anzahl des Auftretens von  $x^*_k$  in einer Stichprobe wird **absolute Häufigkeit** von  $x^*_k$  genannt und wird mit  $h_k = h(x^*_k)$  bezeichnet. Den Quotienten  $r_k = h_k/n$  nennt man **relative Häufigkeit** von  $x^*_k$  in der Stichprobe für  $k = 1, 2, \dots, N$ .

Für die absoluten und relativen Häufigkeiten gelten folgende Eigenschaften:

$$\sum_{k=1}^N h_k = n$$

$$0 \leq r_k \leq 1 \quad \text{für alle } k; \quad \sum_{k=1}^N r_k = 1$$

Die Summe der absoluten Häufigkeiten der Merkmalswerte, die nicht größer als  $x^*_i$  sind, werden **absolute Summenhäufigkeit** des Merkmalswertes  $x^*_i$  genannt und mit  $H_i$  bezeichnet. Es gilt daher

$$H_i = \sum_{k=1}^i h_k \quad (2-2)$$

Die absoluten Summenhäufigkeiten aus Beispiel 2.2 sind in der 3. Spalte der Tabelle 2.2 dargestellt. Mit den relativen Häufigkeiten  $r_i$  erhält man als **relative Summenhäufigkeit**

$$R_i = \sum_{k=1}^i r_k \quad (2-3)$$

den relativen Anteil der Merkmalswerte, die nicht größer als  $x^*_i$  sind. In Tabelle 2.2 sind die relativen Summenhäufigkeiten für das Beispiel 2.2 in der letzten Spalte berechnet. In Bild 2.2 (unten) sind über den Merkmalswerten die relativen Summen-

häufigkeiten (Punkte) eingezeichnet. Daraus ergibt sich die sog. **empirische Verteilungsfunktion**  $F$  als eine Treppenfunktion, deren Treppenstufen in den eingezeichneten Punkten enden. An der Stelle  $x^*_i$  ist der Funktionswert  $F(x^*_i)$  gleich der relativen Summenhäufigkeit  $R_i$ . Die Verteilungsfunktion besitzt nur an den Stellen  $x^*_i$  Sprünge der jeweiligen Höhen  $r_i$ . Die Sprunghöhen der Treppenfunktion entsprechen den Längen der Stäbe in Bild 2.2 (oben) des Stabdiagramms für die relativen Häufigkeiten.

### Beispiel 2.2: Quantitativ-diskretes Merkmal

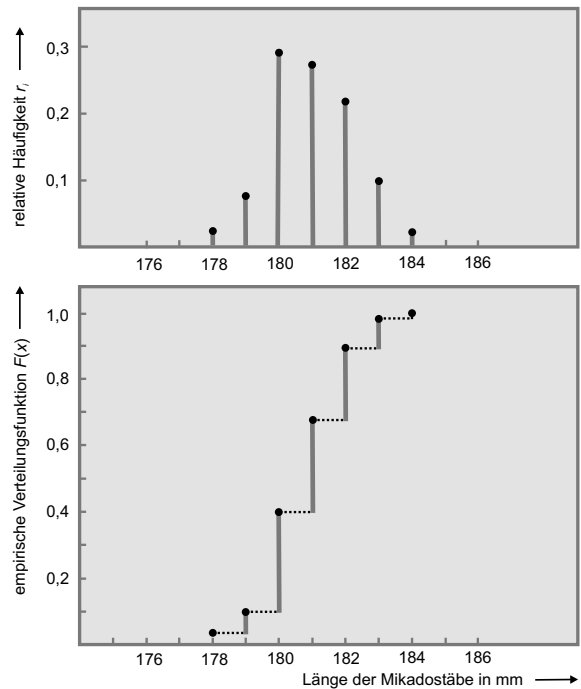
Ein Mikadospiel besteht aus 41 Stäben mit einer Länge von ca. 180 mm und einer Dicke von ca. 3 mm. Die Enden der Stäbe sind zugespitzt. Die Stäbe sollten absolut gerade und gleich dick sein. Genauere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass dies nur bedingt der Fall ist. Es hat sich folgende Messreihe zur Länge der Mikadostäbchen ergeben (Angaben in mm):

182, 178, 180, 180, 181, 181, 180, 182, 182, 183, 181, 181, 180, 183, 181, 182, 181, 180, 182, 183, 179, 182, 180, 182, 180, 181, 180, 183, 181, 180, 182, 180, 179, 180, 179, 184, 181, 180, 182, 181, 181.

**Tabelle 2.2** Absolute und relative Häufigkeit unterschiedlicher Mikadostäbchen in Bezug auf ihre Länge

Länge der Stäbe $x^*_i$	absolute Häufigkeit $h_i$	absolute Summenhäufigkeit $H_i$	relative Häufigkeit $r_i$	relative Summenhäufigkeit $R_i$
178 mm	1	1	0,024	0,024
179 mm	3	4	0,073	0,098
180 mm	12	16	0,293	0,390
181 mm	11	27	0,268	0,659
182 mm	9	36	0,220	0,878
183 mm	4	40	0,098	0,976
184 mm	1	41	0,024	1,000

In Bild 2.2 ist die empirische Verteilungsfunktion gezeigt, deren Sprungstellen die Werte der Messreihe sind. Die jeweiligen Sprunghöhen stellen die relativen Häufigkeiten der Messwerte aus der obigen Messreihe dar.



**Bild 2.2** Stabdiagramm der relativen Häufigkeit und empirischen Verteilungsfunktion

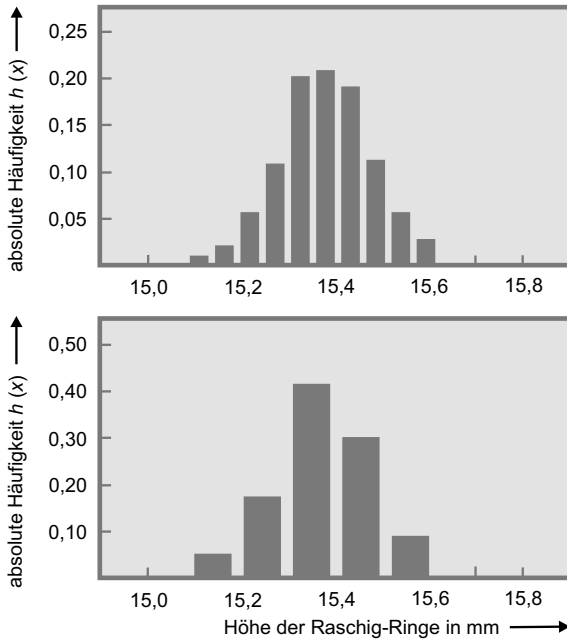
### Beispiel 2.3: Quantitativ-stetiges Merkmal

Es wurde von 150 Raschig-Ringen der Durchmesser bestimmt. Alle Zahlenwerte der Messreihe  $x_1, \dots, x_n$  lagen in dem vorgegebenen Intervall (15,10 ... 15,60 mm). Die Werte wurden in Klassen mit einer Klassenbreite von 0,05 mm eingeteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 dargestellt.

**Tabelle 2.3** Absolute und relative Klassenhäufigkeit der Messreihe, bestehend aus 150 Raschig-Ringen

Größe des Intervalls in mm	absolute Klassenhäufigkeit	relative Klassenhäufigkeit
15,11 ... 15,15	1	0,007
15,16 ... 15,20	3	0,020
15,21 ... 15,24	9	0,060
15,26 ... 15,30	17	0,113
15,31 ... 15,34	30	0,200
15,36 ... 15,40	32	0,213
15,41 ... 15,44	27	0,180
15,46 ... 15,50	18	0,120
15,51 ... 15,54	9	0,060
15,56 ... 15,60	4	0,027

In Bild 2.3 ist das dazugehörige Histogramm in der oberen Hälfte gezeigt. Bei der Darstellung der doppelten Klassenbreite (vgl. Bild 2.3, untere Hälfte) ist darauf zu achten, dass der Maßstab (Ordinate) entsprechend geändert wurde. Die relativen Klassenhäufigkeiten sind dann: 0,027, 0,173, 0,413, 0,300 und 0,087.



**Bild 2.3** Histogramme der Durchmesser- und Raschig-Ring-Verteilung bei unterschiedlicher Klassenbreite

## 2.3 Erfassung der Messwertabweichung

Wird eine **Messgröße**  $x$  nur einmal gemessen, so lässt sich aufgrund statistischer Überlegungen keine Aussage über die Abweichung von Messwerten machen. In einem solchen Fall ist man auf die Angabe der geschätzten größtmöglichen Ungenauigkeit angewiesen. Sie ergibt sich aus der Ablesegenauigkeit auf der verwendeten Skala, aus der Genauigkeitsklasse oder aus anderen Informationen.

Beim Ablesen einer Skala vergleicht man die Lage eines Messpunktes oder eines Zeigers mit den

Teilstrichen der Skala. Handelt es sich um eine fein unterteilte Skala (Millimeterunterteilung eines Lineals), so nimmt man den nächstgelegenen Teilstrich als **Bestwert** und schätzt die **Unsicherheit** mit  $\pm$  (halbe Intervallbreite) ab. Bei gröber geteilten Skalen kann man die Lage des Zeigers zwischen zwei Teilstrichen interpolieren und als Dezimalstelle angeben. Die Unsicherheit wird dann zu  $\pm$  (1 Zehntelbruchteil) angenommen. Bei Digitalanzeigen beträgt die Unsicherheit  $\pm 1$  in der letzten Stelle der Anzeige. Bei Messungen, bei denen Unsicherheiten schwieriger zu schätzen sind, lässt sich durch Wiederholung der Messungen die Messunsicherheit bestimmen.

Häufig ist man an einer knappen Beschreibung einer Messreihe interessiert, beispielsweise durch Angabe einer typischen Eigenschaft der Häufigkeitsverteilung. Diese soll Auskunft darüber geben, wo sich die **Mitte** der beobachteten Messwerte befindet und wie groß der **Bereich** ist, über den sich die Werte erstrecken. Die Statistik unterscheidet daher zwischen der Lage und den Streuungsmaßzahlen.

Betrachtet man eine Messreihe  $x_1, \dots, x_n$ , so wird

$$\bar{x} = \frac{1}{n}(x_1 + \dots + x_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-4)$$

**arithmetisches Mittel** (oder empirischer Mittelwert) der Messreihe genannt.

Werden die Zahlen der Messreihe  $x_1, \dots, x_n$  jedoch der Größe nach geordnet, so lautet die entstandene Messreihe:

$$x_1, \dots, x_n \quad (2-5)$$

mit  $x_1 \leq x_i \leq x_n$ . Die Zahl

$$\begin{aligned} \tilde{x} &= x_{(n+1)/2} && \text{falls } n \text{ ungerade} \\ \tilde{x} &= x_{(n/2)} && \text{falls } n \text{ gerade} \end{aligned} \quad (2-6)$$

wird (**empirischer**) **Median** der Messreihe  $x_1, \dots, x_n$  genannt. Der Median stellt eine Grenze zwischen zwei Hälften von Beobachtungen dar. Er hat gegenüber dem arithmetischen Mittelwert den Vorteil, unempfindlicher gegenüber Ausreißern zu sein (vgl. Beispiel 2.4).