

Fragenteil :

Aufgabe 1

Zweiparametrische kubische Zustandsgleichung

a) Wie lautet der allgemeine zweiparametrische Ansatz einer kubischen Zustandsgleichung

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2 + ub\tilde{v} + wb^2}$$

b) Wie läßt sich daraus die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases und die van der Waals Gleichung gewinnen, geben Sie beide an

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{v}} \quad , \quad b = a = u = w = 0$$

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2} \quad , \quad u = w = 0$$

c) Geben Sie die **vollständige** Reihenentwicklung der druckexpliziten Virialgleichung an

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{v}} + \mathcal{R}T \cdot \left[\sum_{k=2}^N \frac{B_k(T)}{\tilde{v}^k} \right]$$

d) Bewerten Sie die Anwendbarkeit dieser, bis zum 2. Virialkoeffizienten entwickelten, Virialgleichung für den Fall hoher Drücke und niedriger molarer Volumina. Was kann hierbei passieren ?

Die Lösung der Virialgleichung wird komplex und ist somit thermodynamisch nicht mehr interpretierbar.
Alternativ: Der Fehlerterm wird sehr groß.

Thermodynamische Potentiale

e) Was sind die wesentlichen Eigenschaften einer Fundamentalgleichung ?

Eine Fundamentalgleichung enthält alle Informationen der thermischen sowie der kalorischen Zustandsgleichung

f) In welchen Variablen ist die innere Energie fundamental ?

Die innere Energie ist in den Variablen (S, V, n_j) fundamental

g) Über welchen Formalismus sind die innere Energie und die Enthalpie in ihren fundamentalen Variablen verknüpft

Über die Legendre Transformation

$$U(S, V, n_j) \xrightarrow{\text{Legendre}} H(S, p, n_j) .$$

Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

h) Was versteht man unter einem thermodynamischen Gleichgewicht?

Thermodynamisches Gleichgewicht ist der Oberbegriff über mechanisches, thermisches und stoffliches Gleichgewicht

i) Nennen Sie den wesentlichen Unterschied zwischen dem stofflichen und den anderen beiden Gleichgewichten

Das stoffliche Gleichgewicht gilt komponentenweise, wohingegen die anderen Gleichgewichte für die gesamte Flüssig- bzw. Gasphasen gelten

j) Ordnen Sie diese Gleichgewichte nach ihren Relaxationszeiten unter normalen Bedingungen

$$\tau_{\text{mech}} \ll \tau_{\text{term}} \ll \tau_{\text{stoff}}$$

k) Nennen Sie eine Zustandsgröße die sich beim Phasenübergang von flüssig zu gasförmig ändert?

Es ändert sich z.B. die Dichte $\rho' \neq \rho''$ aber auch Enthalpie $h' \neq h''$ oder die Entropie $s' \neq s''$.

Symmetrische Phasengleichgewichtsbedingung

l) Formulieren Sie das chemische Potential der Gas- und Flüssigphase, der *i*-ten Komponente, welches auf die Isofugazitäts- bzw. auf die Isoaktivitätsbeziehung führt

$$\begin{aligned}\mu'_i(T, p, x'_j) &= \mu_i^{\text{rein.id.Gas}}(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{f'_i(T, p, x'_j)}{p_0}\right) \\ \mu''_i(T, p, x''_j) &= \mu_i^{\text{rein.id.Gas}}(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{f''_i(T, p, x''_j)}{p_0}\right)\end{aligned}$$

somit folgt die Isofugazitätsbeziehung

$$f'_i(T, p, x'_j) = f''_i(T, p, x''_j).$$

aus der stofflichen Gleichgewichtsbedingung. Selbige Überlegung gilt für die Beschreibung über Aktivitäten,

$$\begin{aligned}\mu'_i(T, p, x'_j) &= \mu_i^{\text{rein.liq.}}(T, p) + \mathcal{R}T \ln(a'_i(T, p, x'_j)) \\ \mu''_i(T, p, x''_j) &= \mu_i^{\text{rein.liq.}}(T, p) + \mathcal{R}T \ln(a''_i(T, p, x''_j))\end{aligned}$$

somit folgt die Isoaktivitätsbeziehung

$$a'_i(T, p, x'_j) = a''_i(T, p, x''_j).$$

m) Worin besteht, demnach, der wesentliche Unterschied zwischen der Beschreibung über Fugazitäten und Aktivitäten ?

Der Unterschied liegt in den verschiedenen Normierungspunkten. Für die Beschreibung über Fugazitäten wird der Reinstoff als ideales Gas in einem Referenzzustand T, p_0 angesetzt. In der Beschreibung über Aktivitäten wird der Reinstoff als Flüssigkeit im Systemzustand T, p verstanden.

Asymmetrische Phasengleichgewichtsbedingung

n) Welche Referenzzustände werden, gemäß des Raoult'schen Gesetzes, für die Flüssig- bzw. die Gasphase verwendet ?

Für die Flüssigphase wird die Beschreibung über Aktivitäten, d.h. als Normzustand dient die Flüssigkeit des Reinstoffs im Systemzustand T, p

$$\mu'_i(T, p, x'_j) = \mu_i^{\text{rein.liq.}}(T, p) + \mathcal{R}T \ln(a'_i(T, p, x'_j)) .$$

Für die Gasphase wird die Beschreibung über Fugazitäten gewählt, d.h. der Normierungszustand ist der Zustand des idealen Gases für den Reinstoff im Referenzzustand T, p_0

$$\mu''_i(T, p, x''_j) = \mu_i^{\text{rein.id.Gas}}(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{f''_i(T, p, x''_j)}{p_0}\right) .$$

o) Welchen Grenzwert nimmt der Aktivitätskoeffizient bei „unendlicher Verdünnung“, d.h. $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i$, nach Henry bzw. nach Raoult normiert an ?

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1 \quad , \quad \text{Henry}$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty \quad , \quad \text{Raoult}$$

p) Welchen Wert nimmt der Aktivitätskoeffizient der i -ten Komponente, nach Raoult, beim Grenzwertübergang zum Reinstoff an ?

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 .$$

Allgemeine Mischungen

q) Wie viele chemische Potentiale sind in einer N -Komponenten Mischung bei isothermer, isobarer Betrachtung frei vorgebar? Aus welcher Gleichung folgt dieser Zusammenhang ?

Es sind $N - 1$ chemische Potentiale vorgebar. Der Zusammenhang folgt aus der **Gibbs-Duhem Gleichung**.

r) Die Komponenten im Gemisch Ethanol-Wasser verhalten sich überwiegend repulsiv, bildet das Gemisch demnach einen Leichtsieder- oder Schwersiederazeotrop aus ?

Das Gemisch Ethanol-Wasser bildet einen Leichtsiederazeotrop aus

s) Bei welcher Zusammensetzung der Komponenten eines binären Gemisches tritt, gemäß Porteransatz, ein Maximum in der Exzeßgröße auf ? Wie ist dies zu erklären ?

Wenn die Komponenten im selben Verhältniss, d.h. $x_1 = x_2 = 0.5$, gemischt werden, da hier die maximale Abweichung vom jeweiligen Reinstoffverhalten zu erwarten ist.

Rechenteil :

Aufgabe 2

Im Folgenden soll ein vollständiger Vermischungsprozeß betrachtet werden. Hierzu werden zwei Gase (Reinstoffe), in Tanks von 50.000 dm^3 Fassungsvermögen in einer Mischereinheit vermischt.

A) Tank

1.) Der Tank 1 ist vollständig mit Gas 1 befüllt. Der thermodynamische Zustand im Tank wurde messtechnisch zu $T = 15^\circ\text{C}$ und $p = 25 \text{ bar}$ bestimmt. Zur Abschätzung der Masse soll die druckexplizite Form der Virialgleichung, entwickelt bis zum 2. Virialkoeffizienten, verwendet werden. Dieser Virialkoeffizient lässt sich aus den van der Waals Konstanten bestimmen. Zur Lösung des Problems ist wie folgt vorzugehen:

Zunächst bestimmt man die van der Waals Konstanten aus den gegebenen kritischen Größen (siehe Tabelle)

$$a = \frac{27}{64} \mathcal{R}^2 \frac{T_c^2}{p_c} = 0.136182 \frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2}$$
$$b = \frac{1}{8} \mathcal{R} \frac{T_c}{p_c} = 0.000038516 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}},$$

der Virialkoeffizient berechnet sich über und zu

$$B(T) = b - \frac{a}{\mathcal{R}T} = -0.0000183254 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = -18.3254 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}. \quad (1)$$

Damit kann dann das molare Volumen \tilde{v} , aus der Leidenform der Virialgleichung, bestimmt werden

$$\tilde{v}^2 - \frac{\mathcal{R}T}{p} \tilde{v} - \frac{\mathcal{R}T}{p} B(T) = 0$$
$$\tilde{v}_{1,2} = 1/2 \cdot \left[\frac{\mathcal{R}T}{p} \pm \sqrt{\left(\frac{\mathcal{R}T}{p}\right)^2 + 4 \frac{\mathcal{R}T}{p} B(T)} \right]$$
$$\tilde{v}_1 = 0.00094 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$
$$\tilde{v}_2 = 0.0000187 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}},$$

welches direkt zur Bestimmung der Masse des Gases führt

$$m = \frac{V}{\tilde{v}_1} \cdot M = \frac{50 \text{m}^3}{0.00094 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} \cdot 28 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} = 1489.362 \text{ kg} \quad , \quad m_{\text{RefProp}} = 1469.95 \text{ kg}.$$

Die Temperatur bei der der 2. Virialkoeffizient zu Null wird nennt sich Boyle-Temperatur. Welcher Zusammenhang besteht demnach zwischen dieser Temperatur und den van der Waals Konstanten

$$T_{\text{Boyle}} = \frac{a}{b \cdot \mathcal{R}} = \frac{0.136182 \frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2}}{0.000038516 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \cdot 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{molK}}} = 425.25 \text{ K}.$$

Welche Aussage lässt sich über die Beschreibung des Gases an der Boyle Temperatur machen ?

Das reale Gas zeigt dann über einen weiten Druckbereich scheinbar ideales Verhalten

B) Mischer

In einer Vermischereinheit werden zwei Eingangsströme *stationär, isotherm, isobar* gemischt. Die Änderungen der potentiellen und kinetischen Energien können vernachlässigt werden. Berechnen Sie den ab- bzw. zuzuführenden Wärmestrom in der Vermischereinheit.

3.) Zur Lösung des Problems sind ein paar Vorbetrachtungen notwendig.

g) Beschreiben Sie das Problem unter den zugelassenen Vereinfachungen über einen stationären Fließprozess und **kennzeichnen** Sie dabei eindeutig was Reinstoff- und was Mischstoffströme sind.

$$0 = \dot{Q} + \dot{H}_{e,1}^{\text{rein}}(T_e, p_e) + \dot{H}_{e,2}^{\text{rein}}(T_e, p_e) - \dot{H}_a^{\text{mix}}(T_e, p_e, x_1)$$

h) **Zerlegen** Sie die Enthalpieströme so, dass nur noch molare Größen in der Gleichung auftreten und **beziehen** Sie alle Größen auf den Gesamtstoffstrom der Mischung.

$$0 = \dot{Q} + \dot{n}_{e,1}^{\text{rein}} \cdot \tilde{h}_{e,1}^{\text{rein}} + \dot{n}_{e,2}^{\text{rein}} \cdot \tilde{h}_{e,2}^{\text{rein}} - \dot{n}_a^{\text{mix}} \cdot \tilde{h}_a^{\text{mix}}$$

$$0 = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_{\text{mix}}} + x_1 \cdot \tilde{h}_{e,1}^{\text{rein}} + x_2 \cdot \tilde{h}_{e,2}^{\text{rein}} - \tilde{h}_a^{\text{mix}}$$

i) Welcher Wert würde sich für den Wärmestrom \dot{Q} ergeben, könnte man die Fluide als kalorisch ideale Gase beschreiben?

$$\tilde{h}_{\text{id.Gas}_a}^{\text{mix}} = x_1 \cdot \tilde{h}_{\text{id.Gas}_{e,1}}^{\text{rein}} + x_2 \cdot \tilde{h}_{\text{id.Gas}_{e,2}}^{\text{rein}}$$

$$\dot{Q} = 0$$

4.) Welcher Wert ergibt sich im Betriebspunkt, $T = 15^\circ\text{C}$ und $p = 25$ bar, für den Wärmestrom \dot{Q} , wenn

j) die Stoffströme der beiden reinen Komponenten $\dot{n}_1 = 6.5 \text{ mol/s}$ und $\dot{n}_2 = 3.5 \text{ mol/s}$ betragen ?

Annahme : Die zweiten Virialkoeffizienten der volumenexpliziten Form können über $B'_i(T) \approx \frac{B_{0,i}}{\mathcal{R}T}$ und der Mischungsterm über $B'_{12}(T) = 0$ (*Daltons Gesetz*) angenähert werden.

$$\dot{Q} = \dot{n}^{\text{mix}} \mathcal{R} T^2 p \cdot (x_1 - x_1^2) \cdot \frac{\partial}{\partial T} (B'_1 + B'_2 - 2B'_{12})$$

$$\dot{Q} \approx \dot{n}^{\text{mix}} T^2 p \cdot (x_1 - x_1^2) \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B_{0,1}}{T} + \frac{B_{0,2}}{T} \right)$$

$$\dot{Q} \approx -(\dot{n}_1 + \dot{n}_2) \cdot p \cdot (x_1 - x_1^2) \cdot (B_{0,1} + B_{0,2})$$

$$\dot{Q} \approx -10 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot 25 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \cdot (0.65 - 0.65^2) \cdot (22.5 + 25) \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\dot{Q} \approx -270.15625 \text{ W}$$

Demnach muss der Wärmestrom abgeführt werden

k) Welcher Wert würde sich für \dot{Q} ergeben, wenn man für den Interaktionsterm den arithmetischen Mittelwert zwischen den Virialkoeffizienten der Reinstoffe, d.h.

$$B'_{12} = \frac{1}{2} (B'_1 + B'_2), \quad \text{wählt} \quad (\text{Amagats Gesetz}).$$

In diesem Fall ergibt sich, wie im Fall des kalorisch idealen Gases, $\dot{Q} = 0$.

Bonusfrage

7.) Die Gasverflüssigung kann verfahrenstechnisch recht kostengünstig realisiert werden

l) Welches Verfahren lässt sich zur Verflüssigung von Gasen verwenden ?

Zur Verflüssigung von Gasen, im Speziellen aber von Luft, wird das Linde Verfahren eingesetzt.

m) Welcher Effekt wird dabei ausgenutzt ?

Der Joule-Thompson Effekt

n) Nutzt man ein solches Verfahren aus, so muss die Prozesstemperatur unterhalb welcher speziellen Temperatur liegen ?

Die Prozeßtemperatur muss unterhalb der Inversionstemperatur liegen