

Mischphasenthermodynamik

Klausur

05. August 2013

Umfang der Aufgabenstellung: 7 nummerierte Seiten

Keine Hilfsmittel außer Taschenrechner zugelassen. Bei notwendigen Berechnungen wird ggf. eine Formelsammlung zur Verfügung gestellt.

Geben Sie diese Aufgabenstellung bitte zusammen mit Ihren Lösungsblättern ab. Füllen Sie die Angaben zu Ihrer Person aus und versehen Sie jedes Lösungsblatt mit Ihrem Namen.

Name: _____

Vorname: _____

Matrikelnummer: _____

Unterschrift: _____

Angaben zur Korrektur

Aufgabe	Maximale Punktzahl	Erreichte Punkte	Korrektor
1	9		
2	10		
3	11		
Zwischensumme			
Zwischensumme (SÜ oder PC)			
Summe			
Bewertung			

Aufgabe 1: Fragenteil (9 Punkte)

- a) Was ist der Unterschied zwischen extensiven und intensiven Zustandsgrößen? Geben Sie zu beiden Typen je zwei Beispiele. (1 P)
- b) Gegeben sei eine homogene Mischung aus n_i Molen der Komponenten $i = 1 \dots N$. Wie sind folgende Größen definiert? (1 P)
- molares Volumen
 - partielles molares Volumen der Komponente i
- c) Skizzieren Sie den typischen Verlauf von v bzw. v^E in einer binären, flüssigen Mischung (1 P)
- d) Wie lautet das Henrysche Gesetz (in der einfachsten Form)? Welche Einheit hat die Henrykonstante? (2 P)
- e) Was besagt die „One-Fluid-Theory“ und das „Korrespondenzprinzip“? (2 P)
- f) Erläutern Sie den Unterschied zwischen Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizient? (1 P)
- g) Betrachtet wird ein binäres Gemisch der Komponenten A und B bei konstantem Druck. Es gilt $T_A^s < T_B^s$. Skizzieren Sie je ein T - x,y -Diagramm für ein: (1 P)
- Leichtsiederazeotrop
 - Schwersiederazeotrop

Aufgabe 2: (10 Punkte)

Zur Analyse des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts im Stoffsystem Ethylen+Propan+Ammoniak bei $T = 300$ K stehen folgende Angaben zur Verfügung:

	T_c	p_c	v_c	ω
	K	bar	l/mol	
Ethylen	282.34	50.41	0.1432	0.0863
Propan	369.83	42.48	0.2225	0.1523
Ammoniak	405.65	112.8	0.0919	0.2526

Außerdem wurden für jede binäre Mischung der Dampfdruck und die Zusammensetzung der Gasphase bei äquimolarer Zusammensetzung der flüssigen Phase gemessen:

Mischung (A+B)	p_s , bar	y_A mol/mol
Ethylen+Propan	33.55	0.75
Ethylen+Ammoniak	44.44	0.75
Propan+Ammoniak	12.55	0.58

- Berechnen Sie die Dampfdrücke der reinen Stoffe, die zur Analyse des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts nötig sind. (2 P)
- Skizzieren Sie die Phasendiagramme der drei Binärsysteme in die beigefügten Vorlagen für p - x,y -Diagramme. (6 P)
- Skizzieren Sie das Dreiecksdiagramm für die ternäre Mischung bei $T = 300$ K und $p = 20$ bar. Kennzeichnen Sie in den Diagrammen die Gebiete der homogenen Phasen (L = flüssig, G = gasförmig). Skizzieren Sie Konoden für die auftretenden Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte. (2 P)

Hinweise:

Die Dampfdrücke für reine Stoffe können mithilfe der Antoine-Gleichung berechnet werden: $p/\text{MPa} = \exp[A-B/(T/K+C)]$. Die Parameter A , B und C sind stoffspezifisch und sind in der folgenden Tabelle angegeben.

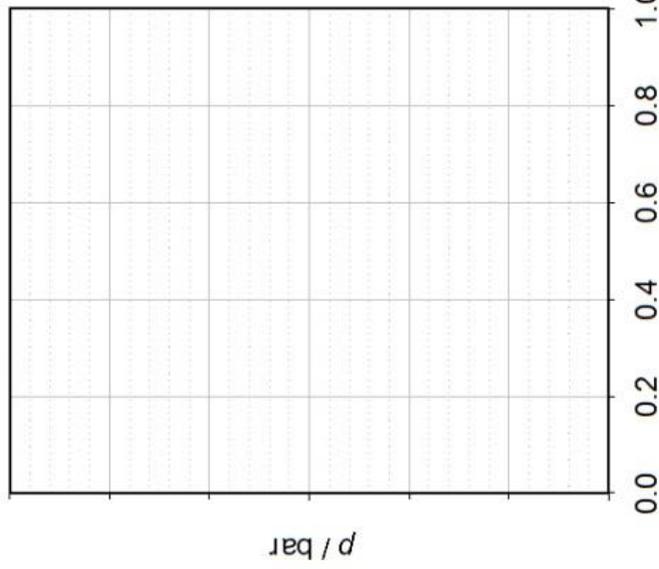
	Ethylen	Propan	Ammoniak
A	6.81	6.93	8.44
B	1400.96	1918.22	2297.84
C	-15.46	-22.90	-25.75

Größen, deren Zahlenwerte Sie kennen, sollen in beiden Aufgabenteilen quantitativ richtig in die Diagramme eingetragen werden.

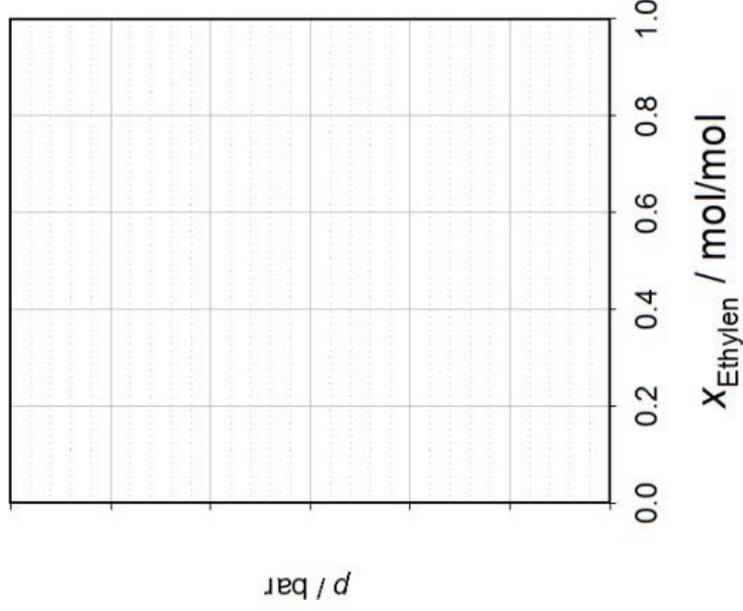
Alle Zusammensetzungen in den Diagrammen sind Molanteile.

$T = 300 \text{ K}$

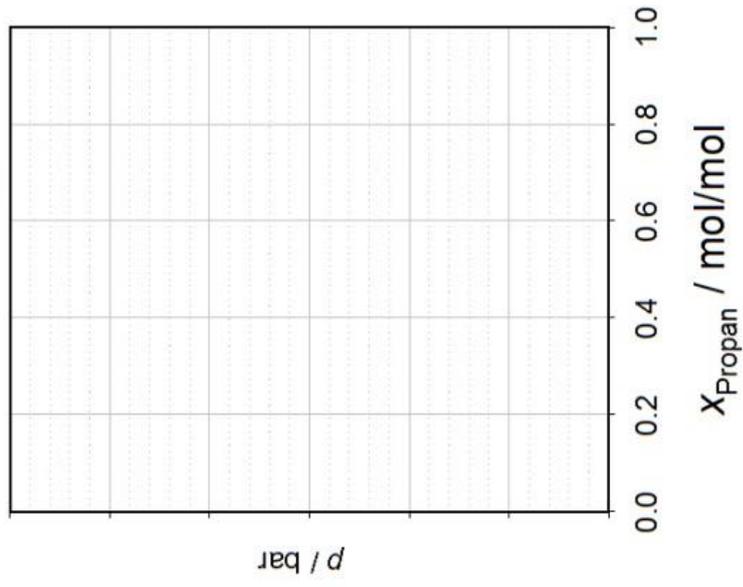
Propan+Ammoniak



Ammoniak+Ethylen

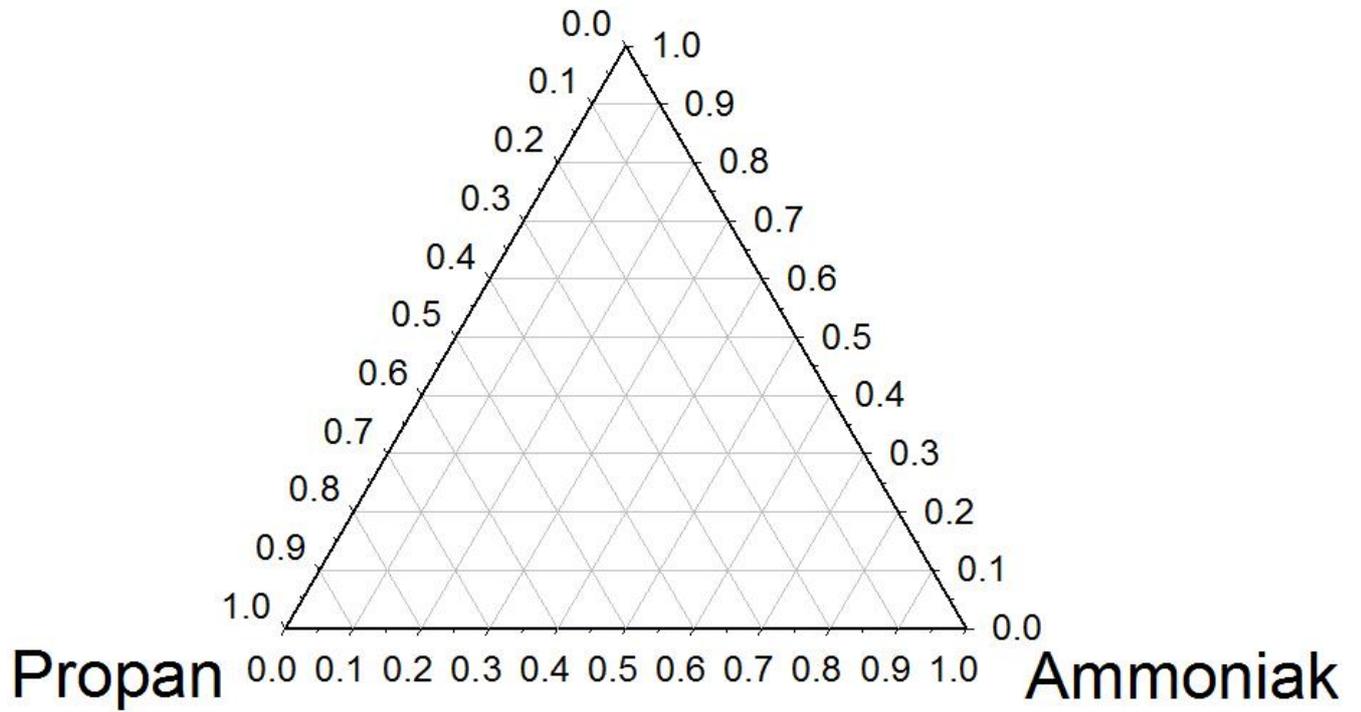


Ethylen+Propan



$p = 20 \text{ bar}, T = 300 \text{ K}$

Ethylen



Aufgabe 3 (11 Punkte):

Bestimmen Sie die Dichte der Mischung Argon+Methan bei 100 K und 1 bar mit Hilfe der Van-der-Waals-Zustandsgleichung (vgl. folgende Seite). Der Molanteil von Argon x_{Ar} in der Mischung beträgt 0,6 mol/mol.

Stoffdaten und Hinweise:

	T_c	p_c	v_c	ω
	K	bar	cm ³ /mol	
Argon	150.86	48.98	74.9	0.0001
Methan	190.55	46.41	99.2	0.011

Lösen Sie die Aufgabe iterativ. Berechnen Sie dafür den Startwert mit Hilfe des idealen Gasgesetzes.

Der binäre Parameter kann bei der Berechnung vernachlässigt werden.

Kubische Zustandsgleichungen

Viele der gebräuchlichen zweiparametrischen kubischen Zustandsgleichungen können durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} .$$

p : Druck

v : molares Volumen

T : Temperatur in Kelvin

R : universelle Gaskonstante ($R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Reinstoffe

Die Werte a und b werden häufig aus den kritischen Daten T_c und p_c und dem Azentritätsfaktor ω berechnet.

Gleichung	u	w	b	a
van der Waals	0	0	$\frac{RT_c}{8 p_c}$	$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c}$
Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0,08664 RT_c}{p_c}$	$\frac{0,42748 R^2 T_c^{2.5}}{p_c T^{1/2}}$
Redlich-Kwong-Soave	1	0	$\frac{0,08664 RT_c}{p_c}$	$\frac{0,42748 R^2 T_c^2}{p_c} [1 + f(\omega)(1 - T_r^{1/2})]^2$ mit $f(\omega) = 0,48 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0,07780 RT_c}{p_c}$	$\frac{0,45724 R^2 T_c^2}{p_c} [1 + f(\omega)(1 - T_r^{1/2})]^2$ mit $f(\omega) = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2$

T_r reduzierte Temperatur: $T_r = \frac{T}{T_c}$

ω azentrischer Faktor: $\omega = -\log_{10} \frac{p^s(T_r = 0,7)}{p_c} - 1$

Mischungen

Häufig verwendete Mischungsregeln:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{mit} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i^{\text{rein}} a_j^{\text{rein}}} ,$$

$$b = \sum_i x_i b_i^{\text{rein}} .$$

Hierbei ist k_{ij} ein anpaßbarer binärer Parameter mit $k_{ii} = 0$ und $k_{ij} = k_{ji}$.

a_i^{rein} , b_i^{rein} gemäß obiger Tabelle.