

# Eine neue Fundamentalgleichung in Form der Helmholtz Energie für Hexamethyldisiloxan

M. Thol, G. Rutkai, R. Lustig, J. Vrabec and R. Span

Thermodynamik-Kolloquium 2013, Hamburg

## Molekulares Modell

- 9 Lennard-Jones(LJ)-sites, 3 Ladungen
- Parameter für LJ-sites ( $\text{CH}_3$  und O) und Ladungen aus Literatur [1-3]
- Parameter für Si LJ-site an experimentelle Siededichte  $\rho^*$  und Dampfdruck  $p_s$  [3] angepasst
- Abweichungen für das angepasste Modell: ca. 0,3% für  $\rho^*$  und 2,5% für  $p_s$

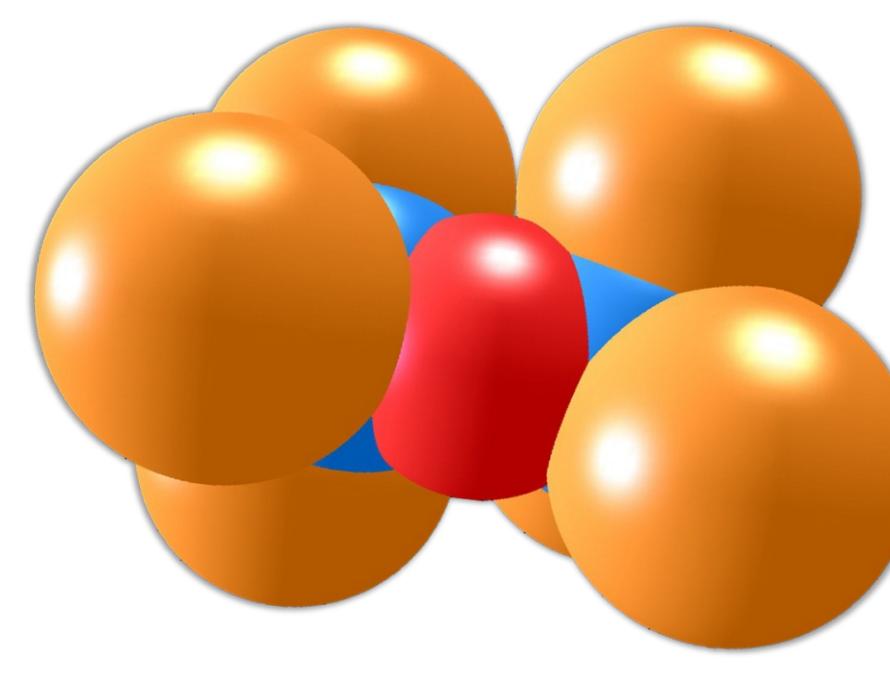


Bild 1: Molekulares Modell für Hexamethyldisiloxan (MM)

## Neue Zustandsgleichung

Die neue Zustandsgleichung (ZGL) ist in der reduzierten Helmholtz Energie ausgedrückt:

$$\alpha(\tau, \delta) = \frac{a(T, \rho)}{RT} = \alpha^\circ(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta) \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{T_r}{T}, \delta = \frac{\rho}{\rho_r},$$

wobei die Reduzierungsparameter  $T_r$  und  $\rho_r$  den kritischen Parametern  $T_c$  und  $\rho_c$  entsprechen.

Der **Idealteil** kann mit Hilfe von Polynom- und Planck-Einstein Termen (angepasst an spektroskopische Daten) beschrieben werden:

$$\alpha^\circ = \ln(\delta) + c_0 \ln(\tau) + \sum_{i=1}^3 b_i \tau^{t_i} + \sum_{i=4}^7 m_i \ln[1 - \exp(-\Theta_i \tau)]$$

Der **Residualteil** wird mit Polynom-, Exponential- und Gauß-Glocken Termen beschrieben:

$$\alpha^r = \sum_{i=1}^5 n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=6}^{10} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp[-\gamma \delta^{p_i}] + \sum_{i=11}^{14} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp[-\eta_i (\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i (\tau - \gamma_i)^2]$$

- Die ZGL wurde mit Hilfe eines nicht-linearen Anpassungsalgorithmus an experimentelle Stoffdaten sowie an Daten aus der molekularen Simulation angepasst.
- Neben den Parametern der ZGL wurde auch die kritische Dichte  $\rho_c = \rho_r$  in die Anpassung mit einbezogen.
- Kritische Parameter:  
 $T_c = 518,75 \text{ K}$ ,  $\rho_c = 1,66 \text{ mol/dm}^3$ ,  $p_c = 1,936 \text{ MPa}$
- Gültigkeitsbereich:
  - mit experimentellen Daten abgedeckt:  
 $T = 270 \text{ K} - 580 \text{ K}$ ,  $p_{\max} = 130 \text{ MPa}$
  - Erweiterung anhand von Simulationsdaten:  
 $T = 270 \text{ K} - 1200 \text{ K}$ ,  $p_{\max} = 600 \text{ MPa}$
  - Das Extrapolationsverhalten ist physikalisch sinnvoll.
- Die Zustandsgleichung kann zur Berechnung aller thermodynamischen Stoffeigenschaften genutzt werden.

## Literatur

- [1] T. Schnabel, A. Srivastava, J. Vrabec, H. Hasse. *J. Phys. Chem. B*, 111, 9871-9878 (2007).
- [2] J. Vrabec, J. Stoll, H. Hasse. *J. Phys. Chem. B*, 105, 170-178 (2001).
- [3] R.L. Rowley, W.V. Wilding, J.L. Oscarson, Y. Yang, N.A. Zundel, T.E. Daubert, R.P. Danner, The DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties. Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York (2006).
- [4] P. Colonna, N.R. Nannan, A. Guardone. *Fluid Phase Equilibria*, 263, 115-130 (2006).

## Danksagung

Dieses Projekt wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziert.

## Vergleich mit Stoffdaten

- Die eingeschränkte experimentelle Datenlage wird durch Simulationsdaten erweitert.

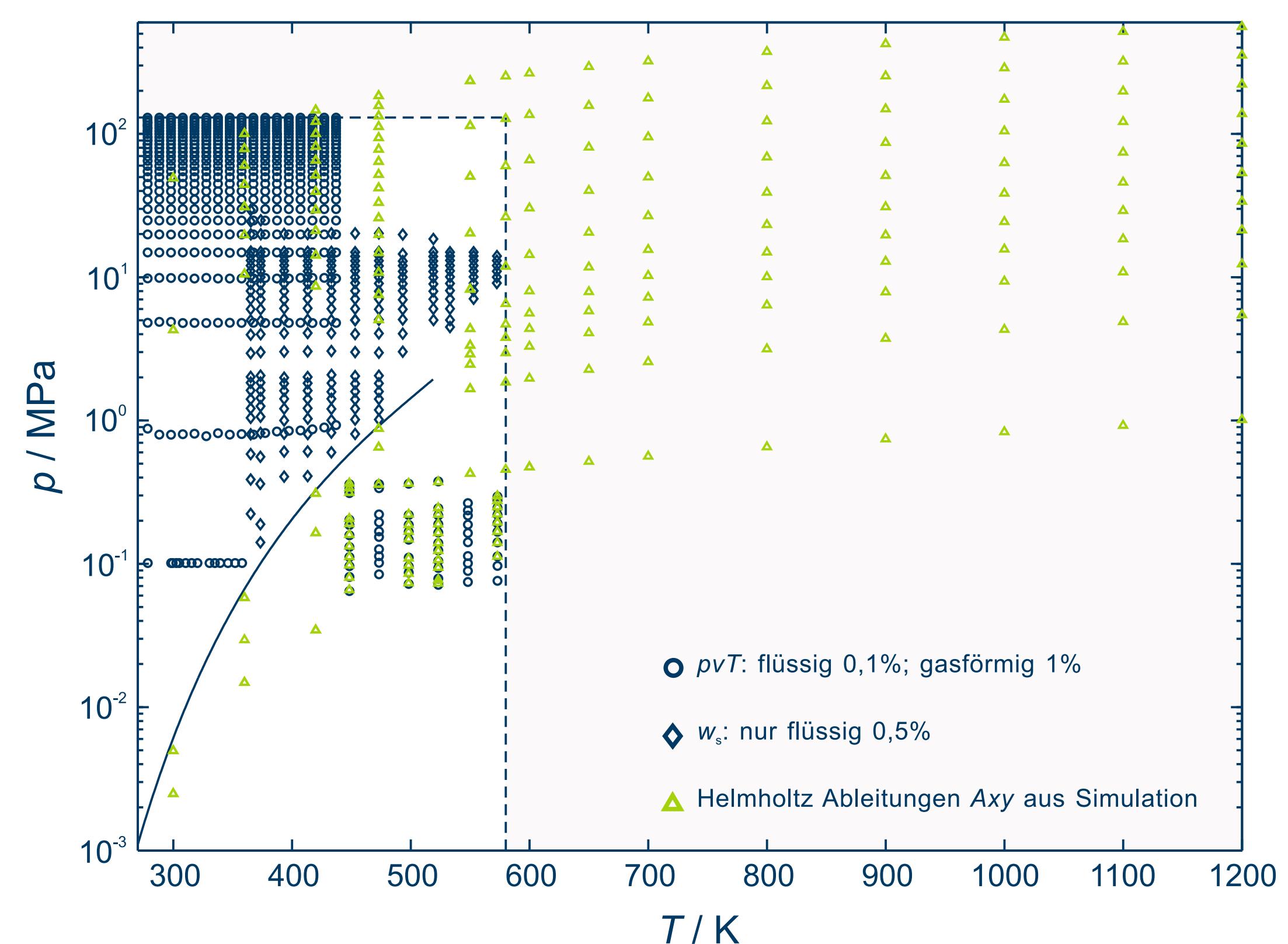


Bild 2: Verfügbare homogene Daten für MM. In weiß ist der Gültigkeitsbereich der ZGL basierend auf experimentellen Stoffdaten gekennzeichnet; in grau ist der erweiterte Gültigkeitsbereich dargestellt.

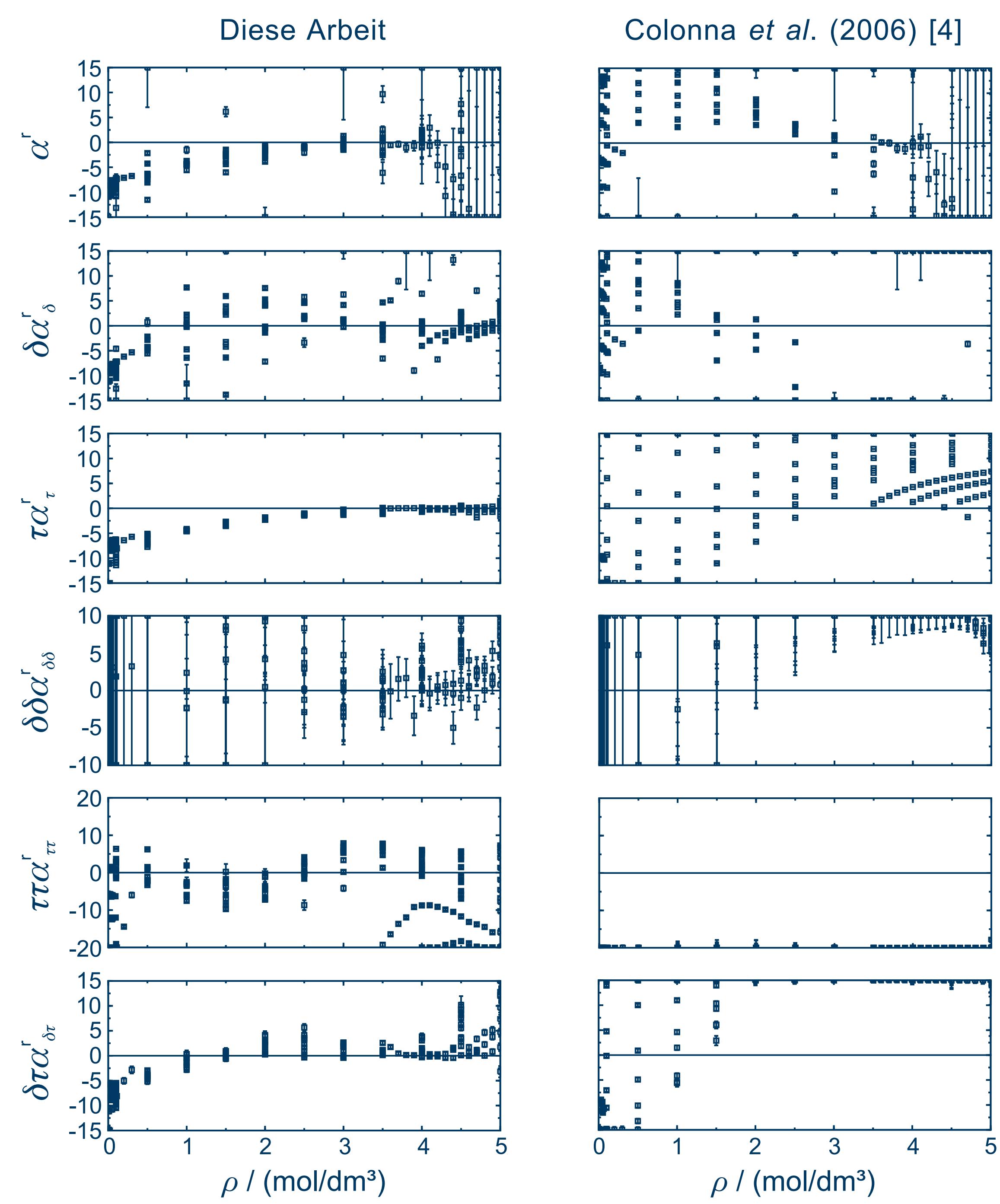


Bild 3: Prozentuale Abweichung,  $100 \cdot (z_{\text{SIM}} - z_{\text{ZGL}}) / z_{\text{SIM}}$ , der Simulationsdaten von der neuen ZGL und der ZGL von Colonna et al. (2006) [4] aufgetragen über der Dichte.

$$\delta\alpha_\delta^r = \delta(\alpha^r / \delta\delta), \tau\alpha_r^r = \tau(\alpha^r / \delta\tau), \delta\tau\alpha_\delta^r = \delta\tau(\alpha^r / \delta\delta\delta\tau), \dots$$

## Fazit

- Die neue ZGL erweitert den Gültigkeitsbereich der bisherigen ZGL von Colonna et al. (2006) und ist in der Wiedergabe der Stoffeigenschaften überlegen.
- Das Einbeziehen der Simulationsdaten erweitert den Gültigkeitsbereich und verbessert das Extrapolationsverhalten.
- Das molekulare Modell ist in der Nähe der Phasengrenze besser als im übrigen homogenen Gebiet.

→ Nächster Schritt: Verbesserung des molekularen Modells durch Anpassung an alle verfügbaren experimentellen Stoffdaten.