

# **Thermodynamik-Schnittstelle**

**für**

## **CAPE-Anwendungen**

Projekt der IK-CAPE

*Formelsammlung*

Version vom 28.09.98



<b>Gliederung</b>	<b>Seite</b>
<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1-1</b>
<b>2 BESCHREIBUNG DER TEMPERATURABHÄNGIGKEIT VON REINSTOFFDATEN</b>	<b>2-1</b>
2.1 Gleichungen	2-1
2.2 Extrapolationsgleichungen	2-3
<b>3 BERECHNUNG VON MITTELWERTEN</b>	<b>3-1</b>
<b>4 AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN</b>	<b>4-1</b>
4.1 NRTL-Ansatz	4-1
4.2 UNIQUAC-Ansatz	4-1
4.3 Wilson-Ansatz	4-2
4.4 Flory-Huggins-Ansatz	4-2
4.5 UNIFAC-Ansatz	4-2
<b>5 POYNTING-KORREKTUR</b>	<b>5-1</b>
<b>6 HENRY-KORREKTUR</b>	<b>6-1</b>
<b>7 ZUSTANDSGLEICHUNGEN</b>	<b>7-1</b>
7.1 Redlich-Kwong-Soave-Gleichung	7-1
7.2 Peng-Robinson-Gleichung	7-2
<b>8 FUGAZITÄTSKOEFFIZIENTEN</b>	<b>8-1</b>
8.1 Redlich-Kwong-Soave-Gleichung	8-1
8.2 Peng-Robinson-Gleichung	8-1
8.3 Virialgleichung	8-1
8.4 Assoziation in der Gasphase	8-2
<b>9 ENTHALPIE</b>	<b>9-1</b>
9.1 Die Enthalpie der Flüssigkeit mit Startphase in der Flüssigkeit	9-1
9.2 Die Enthalpie der Flüssigkeit mit Startphase im Gas	9-1

<b>9.3 Die Enthalpie des Gases mit Startphase in der Flüssigkeit</b>	<b>9-2</b>
<b>9.4 Die Enthalpie der Gases mit Startphase im Gas</b>	<b>9-2</b>
<b>9.5 Die Enthalpie des Feststoffes</b>	<b>9-2</b>
<b>9.6 Die Exzeßenthalpie</b>	<b>9-3</b>
9.6.1 NRTL-Ansatz	9-3
9.6.2 UNIQUAC-Ansatz	9-4
9.6.3 Wilson-Ansatz	9-4
9.6.4 Flory-Huggins-Ansatz	9-5
9.6.5 Redlich-Kister-Ansatz	9-5
<b>9.7 Die isotherme Druckabhängigkeit der Enthalpie im Gas</b>	<b>9-5</b>
9.7.1 Redlich-Kwong-Soave-Gleichung	9-5
9.7.2 Peng-Robinson-Gleichung	9-6
<b>9.8 Die Enthalpie im Gas unter Berücksichtigung der Assoziation</b>	<b>9-6</b>
<b>10 CHEMISCHE REAKTIONEN</b>	<b>10-1</b>
<b>10.1 Gleichgewichtsreaktionen</b>	<b>10-1</b>
<b>10.2 Kinetisch kontrollierte Reaktionen</b>	<b>10-2</b>
<b>10.3 Reaktionen allgemeiner Art</b>	<b>10-3</b>

# 1 Einleitung

In diesem Handbuch sollen alle in der Thermodynamik-Schnittstelle zur Verfügung stehenden Gleichungen dokumentiert werden.

Allgemeine Zeichenvereinbarungen:

$R$	Gaskonstante in J/kmol/K
$T$	Temperatur in Kelvin
$P$	Druck in Pascal
$T_c$	kritische Temperatur in Kelvin
$P_c$	kritischer Druck in Pascal
$v$	Volumen in m <sup>3</sup> /kmol
$x_i$	Molanteile in der Flüssigkeit
$y_i$	Molanteile im Dampf
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizienten
$\phi_i$	Fugazitätskoeffizienten



## 2 Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Reinstoffdaten

### 2.1 Gleichungen

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Reinstoffdaten stehen z.Zt. folgende Funktionen zur Verfügung:

- **POLY : Polynom**

$$f(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots + a_9T^9$$

- **EPOL : Polynom als Exponent**

$$f(T) = 10^{a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots + a_9T^9}$$

- **WATS : erweiterte Watson-Gleichung**

$$f(T) = a_0 (a_2 - T)^{a_1} + a_3$$

- **ANTO : Antoine-Gleichung**

$$\ln(f(T)) = a_0 - \frac{a_1}{T + a_2}$$

- **ANT1 : erweiterte Antoine-Gleichung**

$$\ln f(T) = a_0 + \frac{a_1}{T + a_2} + a_3T + a_4 \ln T + a_5T^{a_6}$$

- **KIRC : Kirchhoff-Gleichung**

$$\ln(f(T)) = a_0 - \frac{a_1}{T} + a_2 * \ln T$$

- **SUTH : Sutherland-Gleichung**

$$f(T) = \frac{a_0 \sqrt{T}}{1 + \frac{a_1}{T}}$$

- **WAGN : Wagner-Gleichung**

$$\ln f(T) = \ln a_1 + \frac{1}{T_r} * (a_2 \tau + a_3 \tau^{1.5} + a_4 \tau^3 + a_5 \tau^6)$$

$$T_r = \frac{T}{a_0}$$

$$\tau = 1 - T_r$$

$$a_0 = T_c$$

$$a_1 = P_c$$

- **CPL : Gleichung für die spezifische Wärmekapazität flüssig**

$$f(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + \frac{a_4}{T^2}$$

- **ICPL : Gleichung für die spezifische Wärmekapazität flüssig**

$$f(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 + \frac{a_5}{T}$$

- **VISC : Gleichung für die dynamische Viskosität**

$$f(T) = a_0 e^{\frac{a_1}{T}} + a_2$$

- **RACK : Rackett - Gleichung**

$$f(T) = \frac{a_0}{a_1^{1 + \left(\frac{T}{a_2}\right)^{a_3}}}$$

- **KIR1 : erweiterte Kirchhoff - Gleichung**

$$\ln(f(T)) = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2 \ln T + a_3 T^{a_4}$$

- **ALYL : Aly-Lee - Gleichung**

$$f(T) = a_0 + a_1 \left( \frac{\frac{a_2}{T}}{\sinh \frac{a_2}{T}} \right)^2 + a_3 \left( \frac{\frac{a_4}{T}}{\cosh \frac{a_4}{T}} \right)^2$$

- **DIP4 : DIPPR-Funktion für HVAP und ST**

$$f(T) = a_1 (1 - T_r)^h$$

mit

$$h = a_2 + a_3 T_r + a_4 T_r^2 + a_5 T_r^3$$

$$T_r = \frac{T}{a_0}$$

$$a_0 = T_c$$

- **DIP5 : DIPPR-Funktion für KVAP und VISV**

$$f(T) = \frac{a_0 T^{a_1}}{1 + \frac{a_2}{T} + \frac{a_3}{T^2}}$$

## 2.2 Extrapolationsgleichungen

Um unsinnige Ergebnisse oder Programmabstürze zu vermeiden, besteht die Möglichkeit, die Berechnung der oben angegebenen Reinstoff-Funktionen außerhalb des Temperaturbereichs über Extrapolationsvorschriften zu durchzuführen.

- **Lineare Extrapolation**

Für die lineare Extrapolation im  $f(T)$ -Diagramm gilt für den Fall  $T > T_{\text{oben}}$  und  $f'(T_{\text{oben}}) > 0$

$$f(T) = f'(T_{\text{oben}}) * (T - T_{\text{oben}}) + f(T_{\text{oben}})$$

$$f'(T) = f'(T_{\text{oben}})$$

und für den Fall  $T < T_{\text{unten}}$  und  $f'(T_{\text{unten}}) < 0$

$$f(T) = f'(T_{\text{unten}}) * (T - T_{\text{unten}}) + f(T_{\text{unten}})$$

$$f'(T) = f'(T_{\text{unten}})$$

- Extrapolation auf einen Wert B

Für  $T > T_{\text{oben}}$  und  $f'(T_{\text{oben}}) < 0$  gilt mit  $0 \leq B < f(T_{\text{oben}})$

$$f(T) = [f(T_{\text{oben}}) - B] \exp\left[\frac{f'(T_{\text{oben}})}{f(T_{\text{oben}}) - B} (T - T_{\text{oben}})\right] + B$$

$$f'(T) = f'(T_{\text{oben}}) \exp\left[\frac{f'(T_{\text{oben}})}{f(T_{\text{oben}}) - B} (T - T_{\text{oben}})\right]$$

Für  $T < T_{\text{unten}}$  und  $f'(T_{\text{unten}}) > 0$  gilt mit  $0 \leq B < f(T_{\text{unten}})$

$$f(T) = [f(T_{\text{unten}}) - B] \exp\left[\frac{f'(T_{\text{unten}})}{f(T_{\text{unten}}) - B} (T - T_{\text{unten}})\right] + B$$

$$f'(T) = f'(T_{\text{unten}}) \exp\left[\frac{f'(T_{\text{unten}})}{f(T_{\text{unten}}) - B} (T - T_{\text{unten}})\right]$$

- lineare Extrapolation im logarithmischen Diagramm

$$\ln f(T) = \left[ \frac{d \ln f(T)}{dT} \right]_{T=T_{\text{oben}}} (T - T_{\text{oben}}) + \ln f(T_{\text{oben}})$$

Für  $T > T_{\text{oben}}$  und  $f'(T_{\text{oben}}) < 0$  gilt ausgedrückt in  $f(T)$

$$f(T) = \exp\left[\frac{f'(T_{\text{oben}})}{f(T_{\text{oben}})} (T - T_{\text{oben}}) + \ln f(T_{\text{oben}})\right]$$

$$f'(T) = f(T) \frac{f'(T_{\text{oben}})}{f(T_{\text{oben}})}$$

- Extrapolation der Wagner-Gleichung für den Dampfdruck

$$a_0 = T_c$$

$$a_1 = P_c$$

Oberhalb des kritischen Punktes wird die Wagner-Gleichung linear im  $\ln p$ - $1/T$ -Diagramm extrapoliert

$$f(T) = a_1 e^{a_2 a_0 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{a_0} \right)}$$

$$f'(T) = -\frac{a_2 a_0}{T^2} f(T)$$

bei  $T > T_c$  stellt der Dampfdruck eine fiktive Größe dar.



### 3 Berechnung von Mittelwerten

- **MOLA: molanteilige Mittelung**

$$\text{Mittel} = \sum_i x_i \cdot \text{Stoffwert}_i$$

- **MASS: gewichtsanteilige Mittelung**

$$\text{Mittel} = \frac{\sum_i x_{\text{gew},i} \cdot \text{Stoffwert}_i}{\sum_i x_{\text{gew},i}}$$

- **MOLG: molanteilige-logarithmische Mittelung**

$$\ln(\text{Mittel}) = \sum_i x_i \cdot \ln(\text{Stoffwert}_i)$$

- **MALG: gewichtsanteilig-logarithmische Mittelung**

$$\ln(\text{Mittel}) = \frac{\sum_i x_{\text{gew},i} \cdot \ln(\text{Stoffwert}_i)}{\sum_i x_{\text{gew},i}}$$

- **LAMB: Mittelung für die Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen**

$$\lambda_m = 0.5 \cdot \left( \sum_i x_i \cdot \lambda_i + \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{\lambda_i}} \right)$$

- **VISC: Mittelung für die Viskosität von Gasgemischen**

$$\eta_m = \frac{\sum_i x_i \cdot \sqrt{M_i} \cdot \eta_i}{\sum_i x_i \cdot \sqrt{M_i}}$$

- **VOLU:**Mittelung für die Dichte über das Volumen

$$\rho_m = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{\rho_i}}$$

- **WILK:**Mittelung nach Wilke für die Viskosität des Gases

$$\text{Mittel} = \sum_i \frac{y_i \text{Stoffwert}_i}{\sum_j y_j F_{i,j}}$$

$$F_{i,j} = \frac{\left[ 1 + \sqrt{\frac{\text{Stoffwert}_i}{\text{Stoffwert}_j}} \sqrt[4]{\frac{\text{Mol}_j}{\text{Mol}_i}} \right]^2}{\sqrt{8 \left( 1 + \frac{\text{Mol}_i}{\text{Mol}_j} \right)}}$$

- **WAMA:**Mittelung nach Wassiljewa, Mason, Saxena für die Wärmeleitfähigkeit des Gases

$$\text{Mittel} = \sum_i \frac{y_i \text{Stoffwert}_i}{\sum_j y_j F_{i,j}}$$

$$F_{i,j} = \frac{\left[ 1 + \sqrt{\frac{\eta_i}{\eta_j}} \sqrt[4]{\frac{\text{Mol}_j}{\text{Mol}_i}} \right]^2}{\sqrt{8 \left( 1 + \frac{\text{Mol}_i}{\text{Mol}_j} \right)}}$$

$\eta = \text{Gasviskosität}$

- **DIST:**Mittelung für die Oberflächenspannung nach DIPPR

$$\text{Mittel} = \left[ \frac{\sum_i x_i \text{Vol}_i \sqrt[4]{\text{Stoffwert}_i}}{\sum_i x_i \text{Vol}_i} \right]^4$$

- DIKL:Mittelung für die Wärmeleitfähigkeit Flüssig nach DIPPR

$$Mittel = \sum_i \sum_j \frac{2 x_i x_j}{\frac{1}{Stoffwert_i} + \frac{1}{Stoffwert_j}}$$

$$x_i = \frac{x_i Vol_i}{\sum_j x_j Vol_j}$$



## 4 Aktivitätskoeffizienten

### 4.1 NRTL-Ansatz

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{j,i} G_{j,i} x_j}{\sum_k G_{k,i} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{i,j}}{\sum_k G_{k,j} x_k} \left( \tau_{i,j} - \frac{\sum_l \tau_{l,j} G_{l,j} x_l}{\sum_k G_{k,j} x_k} \right)$$

$$G_{j,i} = e^{-S_{j,i} \tau_{j,i}}$$

$$\tau_{j,i} = a_{j,i} + \frac{b_{j,i}}{T} + e_{j,i} \ln T + f_{j,i} T$$

$$S_{j,i} = c_{j,i} + d_{j,i} (T - 273.15)$$

### 4.2 UNIQUAC-Ansatz

Der Volumenanteil ergibt sich als:

$$V_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

Der Oberflächenanteil ist definiert als:

$$F_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \text{und} \quad F'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j}$$

Für den Aktivitätskoeffizienten gilt:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

mit

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{V_i}{x_i} + \frac{KZ}{2} q_i \ln \frac{F_i}{V_i} + l_i - \frac{V_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

und

$$\ln \gamma_i^R = q'_i \left( 1 - \ln \sum_j F'_j \tau_{j,i} - \sum_j \frac{F'_j \tau_{i,j}}{\sum_k F'_k \tau_{k,j}} \right)$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$\tau_{j,i} = e^{a_{j,i} + \frac{b_{j,i}}{T} + c_{j,i} \ln T + d_{j,i} T}$$

### 4.3 Wilson-Ansatz

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j x_j \Lambda_{i,j} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{k,i}}{\sum_j x_j \Lambda_{k,j}}$$

$$\Lambda_{i,j} = e^{a_{i,j} + \frac{b_{i,j}}{T} + c_{i,j} \ln T + d_{i,j} T}$$

### 4.4 Flory-Huggins-Ansatz

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln \frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{\bar{r}} + (1 - \varphi_1) \sum_{2i} \varphi_{2i} \chi_{1,2i}$$

$$\ln \gamma_{2k} = 1 + \ln \frac{r_{2k}}{\bar{r}} - \frac{r_{2k}}{\bar{r}} + \varphi_1 r_{2k} \left( \chi_{1,2k} - \sum_{2i} \varphi_{2i} \chi_{1,2i} \right)$$

mit

$$\varphi_1 = \frac{x_1}{\bar{r}}$$

$$\varphi_{2i} = \frac{r_{2i} x_{2i}}{\bar{r}}$$

$$\bar{r} = x_1 + \sum_{2i} x_{2i} r_{2i}$$

$$\chi_{1,2i} = \chi_{1,2i}^0 + \chi_{1,2i}^1 \frac{1}{T}$$

- $r_i$  Segmentzahl der Komponente i
- $\varphi_i$  Volumenbruch der Komponente i
- $\chi_{1,2i}$  Wechselwirkungsparameter  
Lösungsmittel(1)-gelöste Spezies(2i)

### 4.5 UNIFAC-Ansatz

Der Volumenanteil ergibt sich als:

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$r_i = \sum v_k^{(i)} R_k$$

Der Oberflächenanteil ist definiert als:

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} Q_k$$

Für den Aktivitätskoeffizienten gilt:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

mit dem kombinatorischen Anteil

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right)$$

und dem Restanteil, der die Wechselwirkungen zwischen den Strukturgruppen berücksichtigt.

$$\ln \gamma_i^R = \sum v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{km} \right) - \sum_n \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right]$$

Hierin ist  $\Theta_m$  der Oberflächenanteil der Strukturgruppen m

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}$$

mit dem Molanteil  $X_m$  der Strukturgruppe m.

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j}$$

Der Parameter  $\Psi_{ji}$  enthält den Gruppenwechselwirkungskoeffizienten zwischen den Gruppen j und i :

$$\Psi_{j,i} = e^{-\frac{a_{j,i}}{T}}$$



## 5 Poynting-Korrektur

$$\ln F_{p,i} = \frac{v_i^L(P - P_i^s)}{RT}$$



## 6 Henry-Korrektur

$$\ln H_i = \frac{\sum_j x_j \ln H_{i,j}}{\sum_j x_j}$$

wobei bedeutet:

i        Index der Henry-Komponenten  
j        Index der nicht Henry-Komponenten

$$\ln H_{i,j} = a + \frac{b}{T} + c \ln T + d T$$



# 7 Zustandsgleichungen

## 7.1 Redlich-Kwong-Soave-Gleichung

Die Fugazitätskoeffizienten werden aus folgender Beziehung erhalten:

$$\ln \varphi_i = \frac{B_i}{b_m} (z_m - 1) - \ln z_m + \ln \frac{v_m}{v_m - b_m} - \frac{a_m}{b_m RT} \left( 2 \frac{as_i}{a_m} - \frac{B_i}{b_m} \right) \ln \frac{v_m + b_m}{v_m}$$

mit folgenden Mischungsregeln:

$$a_m = \sum_i x_i \sum_j x_j a_{i,j}$$

$$as_i = \sum_j x_j a_{i,j}$$

und

$$B_i = 2bs_i - b_m$$

$$b_m = \sum_i x_i \sum_j x_j b_{i,j}$$

$$bs_i = \sum_j x_j b_{i,j}$$

Hierbei gilt:

$$a_{i,j} = \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{i,j})$$

$$b_{i,j} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - k_{bi,j})$$

Die Reinstoffparameter a, b erhält man aus:

$$A_i(T) = a_i \alpha_i$$

$$\alpha_i = \left[ 1 + m_i (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$

$$m_i = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

$$a_i = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b_i = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c}$$

## 7.2 Peng-Robinson-Gleichung

Druckexplizite Darstellung:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$$

Normalform der kubischen Gleichung für die volumenexplizite Darstellung:

$$v^3 + \left(b - \frac{RT}{P}\right)v^2 - \frac{3Pb^2 + 2RTb - a}{P}v + \left(\frac{Pb^3 + RTb^2 - ab}{P}\right) = 0$$

Die Berechnung der Kompressibilität:

$$z_m = \frac{Pv_m}{RT}$$

$$z_m = \frac{v_m}{v_m - b_m} - \frac{a_m v_m}{RT[v_m(v_m + b_m) + b_m(v_m - b_m)]}$$

mit folgenden Mischungsregeln:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{i,j}$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i$$

Hierbei gilt:

$$a_{i,j} = \sqrt{A_i(T)A_j(T)}(1 - k_{i,j})$$

Die Reinstoffparameter erhält man aus:

$$A_i(T) = a_i \alpha_i$$

$$\alpha_i = \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{Tc_i}} \right) \right]^2$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$$

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T c_i^2}{P c_i}$$

$$b_i = 0.07780 \frac{R T c_i}{P c_i}$$



## 8 Fugazitätskoeffizienten

### 8.1 Redlich-Kwong-Soave-Gleichung

$$\varphi_i = \frac{\varphi_i^0}{\varphi_i^v}$$

$$\ln \varphi_i^0 = z_i - 1 - \ln \frac{P_i^s}{RT} (v_i - b_i) - \frac{A_i(T)}{b_i RT} \ln \left( \frac{v_i + b_i}{v_i} \right)$$

und

$$\ln \varphi_i^v = \frac{B_i}{b_m} (z_m - 1) - \ln z_m + \ln \frac{v_m}{v_m - b_m} - \frac{a_m}{b_m RT} \left( 2 \frac{as_i}{a_m} - \frac{B_i}{b_m} \right) \ln \frac{v_m + b_m}{v_m}$$

Die Mischungsregeln sind im Kapitel Zustandsgleichungen angegeben.

### 8.2 Peng-Robinson-Gleichung

$$\varphi_i = \frac{\varphi_i^0}{\varphi_i^v}$$

mit

$$\ln \varphi_i^0 = z_i - 1 - \ln \left[ \frac{P_i^s}{RT} (v_i - b_i) \right] - \frac{A_i(T)}{2\sqrt{2}b_i RT} \ln \left[ \frac{v_i + (1 + \sqrt{2})b_i}{v_i + (1 - \sqrt{2})b_i} \right]$$

für einen Reinstoff bei Sättigungsdampfdruck

und

$$\ln \varphi_i^v = \frac{b_i}{b_m} (z_m - 1) - \ln \left[ \frac{P}{RT} (v_m - b_m) \right] - \frac{a_m}{2\sqrt{2}b_m RT} \left( \frac{2}{a_m} \sum_j x_j a_{i,j} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left[ \frac{v_m + (1 + \sqrt{2})b_m}{v_m + (1 - \sqrt{2})b_m} \right]$$

für eine Komponente im Gemisch

### 8.3 Virialgleichung

$$\varphi_i = \frac{\varphi_i^0}{\varphi_i^v}$$

$$\varphi_i^0 = \frac{e^{\frac{2}{v} B_{i,i}}}{1 + \frac{B_{i,i}}{v}}$$

$$v = \frac{RT}{2P_i^0} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{4P_i^0 B_{i,i}}{RT}} \right)$$

$$\varphi_i^v = \frac{e^{\frac{2}{v} \sum_j y_j B_{i,j}}}{1 + \frac{B_m}{v}}$$

$$v = \frac{RT}{2P} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{4PB_m}{RT}} \right)$$

$$B_m = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{i,j}$$

$$z_m = 1 + \frac{B_m}{v}$$

mit

$B_{i,i}$  = Reinstoffvirialkoeffizient

$B_{i,j}$  = Kreuzvirialkoeffizient

## 8.4 Assoziation in der Gasphase

### Voraussetzungen:

- Gasphase verhält sich ideal, Temperatur, Druck und Konzentrationen werden vorgegeben
- bis zu 5 Stoffe können di-, tetra- und hexamerisieren sowie untereinander Mischdimerisate bilden
- beliebig viele Inerte sind zugelassen

### Bezeichnungen:

"wahre" Konzentrationen

$z_{in}$

$i, j \dots$  Komponenten

$n$  Assoziationsgrad  $n=1,2,4,6$  für  $i \leq 5$

$z_{i2} = z_{i4} = z_{i6} = 0$  für  $i > 5$

Mischdimerisate

$z_{Mij}$   $i, j \leq 5$

### Gleichgewichtskonstanten:

Zu jeder Assoziationsreaktion

$n \cdot (i) \leftrightarrow (i)_n$

$(i) + (j) \leftrightarrow (ij)$

werden Gleichgewichtskonstanten

$$K_{in} = \frac{z_{in}}{z_{i1}^n P^{n-1}}$$

$$K_{Mij} = \frac{z_{Mij}}{z_{i1} z_{j1} P}$$

gebildet. Für sie wird angesetzt:

$$\ln K_{in} = A_{in} + \frac{B_{in}}{T}$$

$$K_{Mij} = 2 \sqrt{K_{i2} K_{j2}}$$

Gleichungssystem zur Ermittlung der wahren Monomerkonzentration:

Mengenbilanz:

$$\sum_i \sum_n K_{in} z_{i1}^n P^{n-1} = 1$$

Mengenverhältnisse für jede Komponente i:

$$\frac{\sum_n n K_{in} z_{i1}^n P^{n-1} + \sum_{j \neq i, j \leq 5} K_{Mij} z_{i1} z_{j1} P}{\sum_n n K_{1n} z_{11}^n P^{n-1} + \sum_{j \neq i, j \leq 5} K_{M1j} z_{11} z_{j1} P} = \frac{y_i}{y_1}$$

→ iterativ zu lösendes Gleichungssystem für die Variablen  $z_{in}$ . Danach können alle  $z_{in}$  und  $z_{Mij}$  bestimmt werden.

Die Fugazitätskoeffizienten berechnen sich dann als:

$$\varphi_i = \frac{z_{i1}}{y_i}$$



## 9 Enthalpie

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

$h_i^0$	Referenzenthalpie Reinstoff
$h_i^l$	Enthalpie der Flüssigkeit Komponente i
$h_i^v$	Enthalpie des Dampfes Komponente i
$r_i$	Verdampfungsenthalpie Komponente i
$cp_i$	spez. Wärmekapazität ideales Gas Komponente i
$\Delta h$	$\int_0^{p^s(T)} \left( \frac{\partial h^v}{\partial p} \right) dp$

### **9.1 Die Enthalpie der Flüssigkeit mit Startphase in der Flüssigkeit**

Die Enthalpie der Flüssigkeit ergibt sich als :

$$h_l = h^E + \sum_i x_i h_i^l$$

mit

$$h_i^l = h_i^0 + \int_{T_{0,i}}^T c l_i dT$$

### **9.2 Die Enthalpie der Flüssigkeit mit Startphase im Gas**

Die Enthalpie der Flüssigkeit ergibt sich als :

$$h_l = h^E + \sum_i x_i h_i^l$$

Wird die Phasenumwandlungstemperatur gleich der Systemtemperatur gesetzt, ergibt sich für die Reinstoffenthalpie folgender Ausdruck:

$$h_i^l = h_i^0 + \int_{T_{0,i}}^T c p_i dT - \int_{p_i^s(T)}^0 \left( \frac{\partial h_i^v}{\partial p} \right) dp - r_i(T)$$

Bei vorgegebener Phasenumwandlungstemperatur, wird die Reinstoffenthalpie wie folgt berechnet:

$$h_i^l = h_i^0 + \int_{T_{0,i}}^{T_{ui}} c p_i dT - \int_{p_i^s(T_{ui})}^0 \left( \frac{\partial h_i^v}{\partial p} \right) dp - r_i(T_{ui}) + \int_{T_{ui}}^T c l_i dT$$

### 9.3 Die Enthalpie des Gases mit Startphase in der Flüssigkeit

Die Enthalpie des Gases ergibt sich als :

$$h_v = \int_0^p \left( \frac{\partial h_v}{\partial p} \right) dp + \sum_i y_i h_i^v$$

Wird die Phasenumwandlungstemperatur gleich der Systemtemperatur gesetzt, ergibt sich für die Reinstoffenthalpie folgender Ausdruck:

$$h_i^v = h_i^0 + \int_{T_{0,i}}^T c_{l,i} dT + r_i(T) + \int_{p_i^s(T)}^0 \left( \frac{\partial h_i^v}{\partial p} \right) dp$$

Bei vorgegebener Phasenumwandlungstemperatur, wird die Reinstoffenthalpie wie folgt berechnet:

$$h_i^v = h_i^0 + \int_{T_{0,i}}^{T_{ui}} c_{l,i} dT + r_i(T_{ui}) + \int_{p_i^s(T_{ui})}^0 \left( \frac{\partial h_i^v}{\partial p} \right) dp + \int_{T_{ui}}^T c_{p,i} dT$$

### 9.4 Die Enthalpie der Gases mit Startphase im Gas

Die Enthalpie des Gases ergibt sich als :

$$h_v = \int_0^p \left( \frac{\partial h_v}{\partial p} \right) dp + \sum_i y_i h_i^v$$

mit

$$h_i^v = h_i^0 + \int_{T_{0,i}}^T c_{p,i} dT$$

### 9.5 Die Enthalpie des Feststoffes

Die Enthalpie der Feststoffes ergibt sich als :

$$h_s = \sum_i s_i h_i^s$$

mit

$$h_i^s = h_i^0 + \int_{T_{0,i}}^T c_{s,i} dT$$

## 9.6 Die Exzeßenthalpie

$$h^E = -T^2 \frac{\partial \frac{g^E}{T}}{\partial T} = -RT^2 \sum_i x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) = -RT^2 \sum_i x_i \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial T}$$

Die Exzeßenthalpie kann nach verschiedenen Methoden berechnet werden.

### 9.6.1 NRTL-Ansatz

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j G_{j,i} \tau_{j,i}}{\sum_j x_j G_{j,i}}$$

$$h^E = -T^2 R \sum_i x_i \frac{A_i' B_i - B_i' A_i}{B_i^2}$$

mit

$$A_i = \sum_j x_j G_{j,i} \tau_{j,i}$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial T} = A_i' = \sum_j x_j (G_{j,i}' \tau_{j,i} + G_{j,i} \tau_{j,i}')$$

$$B_i = \sum_j G_{j,i} x_j$$

$$\frac{\partial B_i}{\partial T} = B_i' = \sum_j x_j G_{j,i}'$$

$$G_{j,i} = e^{-S_{j,i} \tau_{j,i}}$$

$$S_{j,i} = c_{j,i} + d_{j,i} (T - 273.15)$$

$$\tau_{j,i} = a_{j,i} + \frac{b_{j,i}}{T} + e_{j,i} \ln T + f_{j,i} T$$

$$\frac{\partial G_{j,i}}{\partial T} = G_{j,i}' = -G_{j,i} \left( \frac{\partial S_{j,i}}{\partial T} \tau_{j,i} + \frac{\partial \tau_{j,i}}{\partial T} S_{j,i} \right)$$

$$\frac{\partial \tau_{j,i}}{\partial T} = \tau_{j,i}' = -\frac{b_{j,i}}{T^2} + \frac{e_{j,i}}{T} + f_{j,i}$$

$$\frac{\partial S_{j,i}}{\partial T} = d_{j,i}$$

### 9.6.2 UNIQUAC-Ansatz

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln V_i + 5 \sum_i q_i x_i \ln \frac{F_i}{V_i} - \sum_i q'_i x_i \ln \sum_j x_j F'_j \tau_{j,i}$$

$$h^E = RT^2 \sum_i q'_i x_i \left[ \frac{A'_i}{A_i} + \sum_j F'_j \frac{\frac{\partial \tau_{i,j}}{\partial T} A_j - \tau_{i,j} A'_j}{A_j^2} \right]$$

mit

$$A_i = \sum_j F'_j \tau_{j,i}$$

$$A'_i = \sum_j F'_j \frac{\partial \tau_{j,i}}{\partial T}$$

$$F'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_j q'_j x_j}$$

und

$$\tau_{j,i} = e^{a_{j,i} + \frac{b_{j,i}}{T} + c_{j,i} \ln T + d_{j,i} T}$$

### 9.6.3 Wilson-Ansatz

$$\frac{g^E}{T} = -R \sum_i x_i \ln \sum_j x_j \Lambda_{i,j}$$

$$h^E = RT^2 \sum_i x_i \left( \frac{\eta'_i}{\eta_i} + \sum_j x_j \frac{\Lambda'_{j,i} \eta_j - \Lambda_{j,i} \eta'_j}{\eta_j^2} \right)$$

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial T} = \eta'_i = \sum_j x_j \Lambda'_{i,j}$$

$$\eta_i = \sum_j x_j \Lambda_{i,j}$$

$$\frac{\partial \Lambda_{i,j}}{\partial T} = \Lambda'_{i,j} = \Lambda_{i,j} \left( -\frac{b_{i,j}}{T^2} + \frac{c_{i,j}}{T} + d_{i,j} \right)$$

$$\Lambda_{i,j} = e^{a_{i,j} + \frac{b_{i,j}}{T} + c_{i,j} \ln T + d_{i,j} T}$$

### 9.6.4 Flory-Huggins-Ansatz

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \sum_{2i} x_{2i} \ln \frac{\phi_{2i}}{x_{2i}} + x_1 \sum_{2i} \phi_{2i} \chi_{1,2i}$$

$$h^E = RT x_1 \sum_{2i} \phi_{2i} \chi_{1,2i}$$

### 9.6.5 Redlich-Kister-Ansatz

$$h^E = 0,5 \sum_i \sum_j h_{i,j}^E$$

$$h_{i,j}^E = \frac{x_i x_j}{x_i + x_j} \left( A(T) + B(T)x_d + C(T)x_d^2 + D(T)x_d^3 + E(T)x_d^4 + F(T)x_d^5 \right)$$

$$x_d = x_i - x_j$$

Die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten läßt sich zumeist mit einem Polynom gut beschreiben:

$$A(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 \dots$$

## 9.7 Die isotherme Druckabhängigkeit der Enthalpie im Gas

### 9.7.1 Redlich-Kwong-Soave-Gleichung

Die Druckabhängigkeit der reinen Komponente wird beschrieben durch:

$$\Delta h_i = RT(z-1) + \frac{T \frac{da_i}{dT} - a_i}{b_i} \ln \left( 1 + \frac{b_i p_i^s}{zRT} \right)$$

Die Druckabhängigkeit des Gemisches:

$$\Delta h_m = RT(z-1) + \frac{T \frac{da_m}{dT} - a_m}{b_m} \ln \left( 1 + \frac{b_m p}{zRT} \right)$$

## 9.7.2 Peng-Robinson-Gleichung

Die Enthalpieabweichung der reinen Komponente wird beschrieben durch:

$$\Delta h_i = RT(z_i - 1) - \frac{1}{2\sqrt{2}b_i} \left( A_i(T) - T \frac{\partial A_i(T)}{\partial T} \right) \ln \left( \frac{v_i + (1 + \sqrt{2})b_i}{v_i + (1 - \sqrt{2})b_i} \right)$$

mit

$$A_i(T) = a_i \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{Tc_i}} \right) \right]^2$$

$$\frac{\partial A_i(T)}{\partial T} = \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{Tc_i}} \right) \right] \frac{-a_i m_i}{\sqrt{Tc_i T}}$$

Die Enthalpieabweichung des Gemisches:

$$\Delta h_m = RT(z_m - 1) - \frac{1}{2\sqrt{2}b_m} \left( a_m - T \frac{\partial a_m}{\partial T} \right) \ln \left( \frac{v_m + (1 + \sqrt{2})b_m}{v_m + (1 - \sqrt{2})b_m} \right)$$

mit

$$\frac{\partial a_m}{\partial T} = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{i,j}) \frac{1}{2\sqrt{A_i(T)A_j(T)}} \left( A_i(T) \frac{\partial A_j(T)}{\partial T} + A_j(T) \frac{\partial A_i(T)}{\partial T} \right)$$

## 9.8 Die Enthalpie im Gas unter Berücksichtigung der Assoziation

$$h_v = RE + \sum_i y_i h_i^v$$

$$RE = \frac{\sum_i \sum_n z_{in} \Delta h_{in} + \sum_i \sum_{j \neq i} z_{Mij} \Delta h_{Mij}}{\sum_i \sum_n n z_{in} + 2 \sum_i \sum_{j \neq i} z_{Mij}}$$

$$\Delta h_{in} = -RB_{in}$$

$$\Delta h_{Mij} = -\frac{R}{2} (B_{i2} + B_{j2})$$

# 10 Chemische Reaktionen

## 10.1 Gleichgewichtsreaktionen

$$\ln f(T) = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2 \ln T + a_3 T + a_4 T^2 + a_5 T^3$$

- **EQLM**

$$\prod_i x_i^{v_i} = f(T)$$

- **EQVM**

$$\prod_i y_i^{v_i} = f(T)$$

- **EQLC**

$$\prod_i \left( \frac{x_i}{V} \right)^{v_i} = f(T)$$

$$V = \sum_i \frac{x_i}{\rho_i}$$

- **EQVC**

$$\prod_i \left( \frac{y_i}{V} \right)^{v_i} = f(T)$$

$$V = \frac{z \cdot R \cdot T}{P}$$

- **EQLA**

$$\prod_i (\gamma_i x_i)^{v_i} = f(T)$$

- **EQVP**

$$\prod_i (P y_i)^{v_i} = f(T)$$

- **EQLF**

$$\prod_i \left( \frac{\varphi_i^0 P_i^s \gamma_i F p_i}{f^0} x_i \right)^{v_i} = f(T)$$

- **EQVF**

$$\prod_i \left( \frac{\varphi_i^v P}{f^0} y_i \right)^{v_i} = f(T)$$

## 10.2 Kinetisch kontrollierte Reaktionen

$$\ln f(T) = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2 \ln T + a_3 T$$

$$\ln \varphi(T) = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2 \ln T + a_3 T$$

- **KILM**

$$\zeta = V \left( \sum_k f_k \prod_i x_i^{\alpha_{i,k}} \right) \left( \prod_l \left( 1 + \varphi_l \sum_i \gamma_{i,l} x_i \right) \right)$$

- **KIVM**

$$\zeta = V \left( \sum_k f_k \prod_i y_i^{\alpha_{i,k}} \right) \left( \prod_l \left( 1 + \varphi_l \sum_i \gamma_{i,l} y_i \right) \right)$$

- **KILC**

$$\zeta = V \left( \sum_k \frac{f_k}{V_S \sum \alpha_{i,k}} \prod_i x_i^{\alpha_{i,k}} \right) \left( \prod_l \left( 1 + \frac{\varphi_l}{V_S} \sum_i \gamma_{i,l} x_i \right) \right)$$

$$V_S = \sum_i \frac{x_i}{\rho_i}$$

- **KIVC**

$$\zeta = V \left( \sum_k \frac{f_k}{V_S \sum \alpha_{i,k}} \prod_i y_i^{\alpha_{i,k}} \right) \left( \prod_l \left( 1 + \frac{\varphi_l}{V_S} \sum_i \gamma_{i,l} y_i \right) \right)$$

$$V_S = \frac{zRT}{P}$$

- **KILW**

$$\zeta = V\rho_m V_S \left( \sum_k \frac{f_k}{V_S \sum \alpha_{i,k}} \prod_i x_i^{\alpha_{i,k}} \right) \left( \prod_l \left( 1 + \frac{\varphi_l}{V_S} \sum_i \gamma_{i,l} x_i \right) \right)$$

$$V_S = \sum_i x_i M_{W_i}$$

- **KIVW**

$$\zeta = V\rho_m V_S \left( \sum_k \frac{f_k}{V_S \sum \alpha_{i,k}} \prod_i y_i^{\alpha_{i,k}} \right) \left( \prod_l \left( 1 + \frac{\varphi_l}{V_S} \sum_i \gamma_{i,l} y_i \right) \right)$$

$$V_S = \sum_i y_i M_{W_i}$$

$$\rho_m = \frac{zRT}{P}$$

### 10.3 Reaktionen allgemeiner Art

- **COOR**

$$\zeta = \text{Wert}$$

- **CONV**

$$\text{Anteil} * M_{ref} = -\zeta_r v_{ref}$$

- **STAT**

$$\text{Anteil} * M_{ref} = \zeta_r v_{ref} (\text{Anteil} - 1)$$