

Mischphasenthermodynamik

Prüfung

23. 02. 2015

Umfang der Aufgabenstellung : 6 nummerierte Seiten

Dauer der Prüfung : 60 min.

Alle Unterlagen zu Vorlesung und Übung sowie Lehrbücher und Taschenrechner sind als Hilfsmittel zugelassen.

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	20		
2	14		
Bonus	3		
Zwischensumme			
Zwischensumme (SÜ oder PC)			
Summe			
Bewertung			

Aufgabe 1 (20 Punkte)

Zweiparametrische kubische Zustandsgleichungen

- a) Wie lautet der allgemeine Ansatz einer zweiparametrischen kubischen Zustandsgleichung? (0.5 P)
- b) Wie lässt sich daraus die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases und die van der Waals Gleichung gewinnen, geben Sie beide an. (1 P)
- c) Geben Sie die vollständige Reihenentwicklung der druckexpliziten Virialgleichung an. (0.5 P)
- d) Bewerten Sie die Anwendbarkeit dieser, bis zum 2. Koeffizienten entwickelten, Virialgleichung für den Fall hoher Drücke und niedriger molarer Volumina. Was kann hierbei passieren? (1 P)

Thermodynamische Potentiale

- e) Wann nennt man eine Zustandsgleichung eine Fundamentalgleichung? (1 P)
- f) In welchen Variablen ist die innere Energie fundamental? (1 P)
- g) Über welchen Formalismus sind die innere Energie und die Enthalpie in ihren fundamentalen Variablen verknüpft? (1 P)

Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht

- h) Was versteht man unter einem thermodynamischen Gleichgewicht? (1 P)
- i) Nennen Sie den wesentlichen Unterschied zwischen dem stofflichen und den anderen beiden Gleichgewichten. (1 P)
- j) Ordnen Sie diese drei Gleichgewichte nach ihren Relaxationszeiten unter normalen Bedingungen. (1 P)
- k) Nennen Sie eine Zustandsgröße die sich beim Phasenübergang von flüssig zu gasförmig ändert? (1 P)

Symmetrische Phasengleichgewichtsbedingung

- l) Formulieren Sie das chemische Potential jeweils für die Gas- und Flüssigphase der i -ten Komponente und wie diese auf die Isofugazitäts- bzw. auf die Isoaktivitätsbeziehung führen. (2 P)
- m) Worin besteht demnach der wesentliche Unterschied zwischen der Beschreibung über Fugazitäten und der Beschreibung Aktivitäten? (1 P)

Asymmetrische Phasengleichgewichtsbedingungen

- n) Welche Referenzzustände werden, gemäß des Raoult'schen Gesetzes, für die Flüssig- bzw. die Gasphase verwendet? (1 P)
- o) Welchen Grenzwert nimmt der Aktivitätskoeffizient bei „unendlicher Verdünnung“, d.h. $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i$, jeweils nach Henry bzw. nach Raoult normiert an? (1 P)
- p) Welchen Wert nimmt der Aktivitätskoeffizient der i -ten Komponente, nach Raoult, beim Grenzwertübergang zum Reinstoff an? (1 P)

Allgemeine Mischungen

- q) Wie viele chemische Potentiale sind in einer homogenen N -Komponenten Mischung bei isothermer, isobarer Betrachtung frei vorgebar? Aus welcher Gleichung folgt dieser Zusammenhang? (2 P)
- r) Die molekularen Wechselwirkungen der Komponenten im Gemisch Ethanol-Wasser verhalten sich überwiegend repulsiv, bildet dieses Gemisch demnach einen Leichtsieder- oder einen Schwertsiederazeotrop aus? (1 P)
- s) Bei welcher Zusammensetzung der Komponenten eines binären Gemischs tritt, gemäß Porteransatz, ein Maximum in der Exzeßgröße auf? Wie ist dies zu erklären? (1 P)

Aufgabe 2 (17 Punkte):

Im Folgenden soll ein Vermischungsprozess betrachtet werden. Hierzu werden zwei Gase (Reinstoffe), in Tanks von 50.000 dm³ Fassungsvermögen in einer Mischereinheit vermischt.

Hinweis: Die Fluide im jeweiligen Tank befinden sich stets im thermodynamischen Gleichgewicht.

A) Tank

1) Der Tank 1 ist vollständig mit Gas 1 gefüllt. Der thermodynamische Zustand in beiden Tanks wurde messtechnisch zu T=15°C und p=25 bar bestimmt. Zur Abschätzung der Masse soll die druckexplizite Form der Virialgleichung, entwickelt bis zum 2. Virialkoeffizienten, verwendet werden. Der 2. Virialkoeffizient lässt sich aus den van der Waals-Konstanten bestimmen. Zur Lösung des Problems ist wie folgt vorzugehen:

a) Bestimmen Sie zunächst die van der Waals-Koeffizienten aus den gegebenen kritischen Größen des Reinstoffs in Tank 1.

b) Bestimmen Sie den Virialkoeffizient, welcher gemäß

$$B(T) = b - \frac{a}{R_m T}$$

aus den van der Waals-Koeffizienten berechnet werden kann.

c) Bestimmen Sie das molare Volumen und letztlich die gesuchte Masse in Tank 1.

(4 P)

2) Die Temperatur bei der der 2. Virialkoeffizient Null ist, wird Boyle Temperatur genannt.

d) Welcher Zusammenhang besteht demnach zwischen dieser Temperatur und den van der Waals-Koeffizienten?

e) Berechnen Sie die Boyle Temperatur für das Gas 1.

f) Welche Aussage lässt sich über die Beschreibung des Gases im Zustand der Boyle Temperatur machen?

(3 P)

B) Mischer

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

3) Zur Lösung des Problems sind einige Vorbetrachtungen notwendig.

- g) Beschreiben Sie das Problem über einen stationären Fließprozess, unter den genannten Vereinfachungen, und **kennzeichnen** Sie dabei eindeutig was Reinstoff- und Mischungsströme sind.
- 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.
- i) Welcher Wert ergibt sich für den Wärmestrom \dot{Q} , wenn die Fluide als kalorisch ideale Gase beschrieben werden?

(3 P)

4) Welcher Wert ergibt sich im Betriebspunkt, $T=15^\circ\text{C}$ und $p=25\text{ bar}$, 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? Beachten Sie dazu die Angaben unter **Annahme**. Muss der Wärmestrom zu- oder abgeführt werden?
- k) Welcher Wert ergibt sich für \dot{Q} , wenn Sie für den Interaktionsterm den arithmetischen Mittelwert zwischen den Virialkoeffizienten der Reinstoffe, d.h. $B'_{12} = \frac{1}{2}(B'_1 + B'_2)$, wählen?

(4 P)

Annahme: Die zweiten Virialkoeffizienten der volumenexpliziten Form können über

$B'_i \approx \frac{B_{0i}}{RT}$ (siehe **Tabelle**) angenähert werden. Für den Interaktionsterm kann $B'_{12} \approx 0$ angesetzt werden.

Bonusfrage:

7.) Die Gasverflüssigung kann verfahrenstechnisch recht kostengünstig realisiert werden.

- l) Welches Verfahren wird häufig zur Verflüssigung von Gasen verwendet?
- m) Welcher Effekt wird dabei ausgenutzt?
- n) Nutzt man ein solches Verfahren, so muss die Prozesstemperatur unterhalb welcher speziellen Temperatur liegen?

(3 P)

Angaben:

Betrachten Sie die folgenden Daten als konstant im interessierenden Druck- und Temperaturbereich

Universelle Gaskonstante : $R_m = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Fluid	$\frac{M}{\text{g mol}^{-1}}$	$\frac{T_c}{\text{K}}$	$\frac{p_c}{\text{bar}}$	$\frac{B_0}{\text{cm}^{-3} \text{ mol}}$
1	28	126	34	22.5
2	32	155	51	25