

Fragenteil :

Aufgabe 1

Phasengleichgewichte (15 P)

a) Eine binäre Mischung wird in einer Verdampfereinheit kontinuierlich teilweise verdampft. Messtechnisch wurden für die Ausgangsströme der Temperatur, der Druck und die Zusammensetzung der beiden Phasen mit bekanntem Siedediagramm bestimmt. Lässt sich daraus die Zusammensetzung des Eingangstroms eindeutig rekonstruieren? Begründen Sie. (2 P)

*Aus diesen Informationen lässt sich der Eingangstrom **nicht** eindeutig rekonstruieren. Hierzu ist entweder noch die Angabe der Phasenanteile (Hebel) oder der Siedetemperatur des Eingangstroms notwendig.*

b) Gegeben ist das Phasendiagramm einer binären Mischung mit der überkritischen Komponente A. Beschreiben Sie die Kondensation entlang der Isobaren von Punkt 1 bis Punkt 5. Gehen Sie dabei auf die Stoffmengenanteile der beiden Phasen ein. In welchem Aggregatzustand befindet sich die Mischung im Punkt 5? Wie wird diese Art der Kondensation auch genannt? (5 P)

Kühlt man die Gasmischung (Punkt 1) isobar ab, so bildet sich beim Überschreiten der Kondensationslinie Flüssigkeit, deren Menge bei weiterer Abkühlung anteilmäßig zunimmt (Punkt 2) um schließlich ein Maximum (Punkt 3) zu erreichen. Bei weiterer Abkühlung sinkt der Anteil der Flüssigphase wieder (Punkt 4) um beim erneuten Überschreiten der Kondensationslinie wieder gasförmig (Punkt 5) vorzuliegen. Dieser Vorgang wird als retrograde Kondensation bezeichnet.

c) Die binäre Mischung Ethanol (A)-Toluol (B) bildet bei dem betrachteten Systemdruck ein Leichtsiederazeotrop aus. Skizzieren Sie den Prozessweg für die abgebildete fraktionelle Destillation, bestehend aus einem Verdampfer und $n = 2$ Kondensatoren in das beigefügte T, x -Diagramm ein. Berechnen Sie die fehlenden Werte. Welcher Wert ergibt sich für die Gas- bzw. Flüssigphasenzusammensetzung, wenn n gegen Unendlich geht? (8 P)

Die Zusammensetzung am Ausgang der 1. Verdampfereinheit (0) kann aus dem beigefügten T, x -Diagramm abgelesen werden zu

$$\begin{pmatrix} x'_A \\ x'_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 0.97 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} x''_A \\ x''_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.26 \\ 0.74 \end{pmatrix}$$

Die zugehörigen Stoffmengenanteile werden aus dem Konoden- bzw. Hebelgesetz bestimmt

$$\frac{n'}{n''} = \frac{4.65}{0.4} \rightarrow n' = 11.625 \cdot n''$$

Da die Gesamtstoffmenge $n' + n'' = 1$ mol bekannt sind, ergibt sich für die Stoffmenge der jeweiligen Phasen

$$n''(11.625 + 1) = 1 \rightarrow n'' = 0.086 \text{ mol} \rightarrow n' = 0.914 \text{ mol}$$

Über die, bereits bestimmte, Gasphasenzusammensetzung ergeben sich die Stoffmengen der beiden Komponenten in der Gasphase

$$\begin{pmatrix} n''_A \\ n''_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.022 \\ 0.064 \end{pmatrix} \text{ mol .}$$

Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen nach der 1. Kondensatorenstufe (1) wird wieder aus dem T, x -Diagramm bestimmt

$$\begin{pmatrix} x'_A \\ x'_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.25 \\ 0.75 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} x''_A \\ x''_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.66 \\ 0.34 \end{pmatrix}$$

Aus dem Hebelgesetz ergibt sich auch hier für die Phasenanteile

$$\frac{n'}{n''} = \frac{8.8}{0.3} \rightarrow n' = 29.33 \cdot n''$$

Die Gesamtstoffmenge in 2. Kondensator wurde bereits im vorherigen Schritt zu $n' + n'' = 0.086 \text{ mol}$ berechnet

$$n''(29.33 + 1) = 0.086 \text{ mol} \rightarrow n'' = 0.0028 \rightarrow n' = 0.0832$$

Aus der Gasphasenzusammensetzung ergibt sich somit für die Stoffmengenanteile der beiden Komponenten in der Gasphase

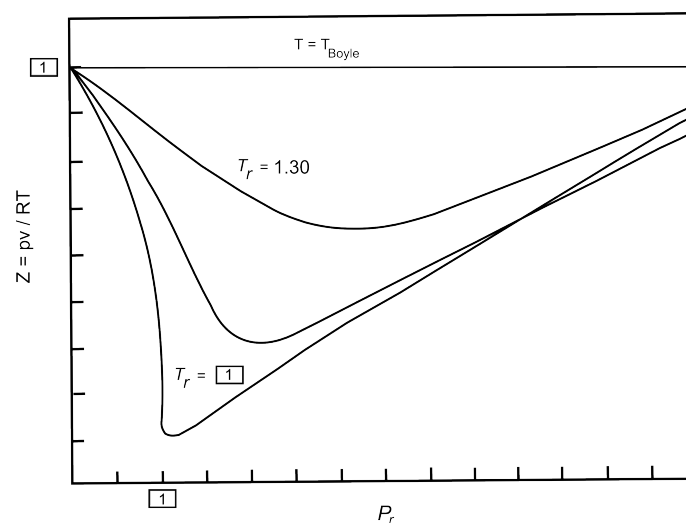
$$\begin{pmatrix} n''_A \\ n''_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.0019 \\ 0.0009 \end{pmatrix} \text{ mol.}$$

Man erkennt dass sich die Gasphase mit der Komponente A anreichert. Die gesuchte Temperatur der 2. Kondensatorenstufe ergibt sich aus dem Diagramm zu $T_2 = 350.6 \text{ K}$. Für die Zusammensetzung der Gas- und Flüssigphase im azeotropen Punkt ergibt sich schließlich

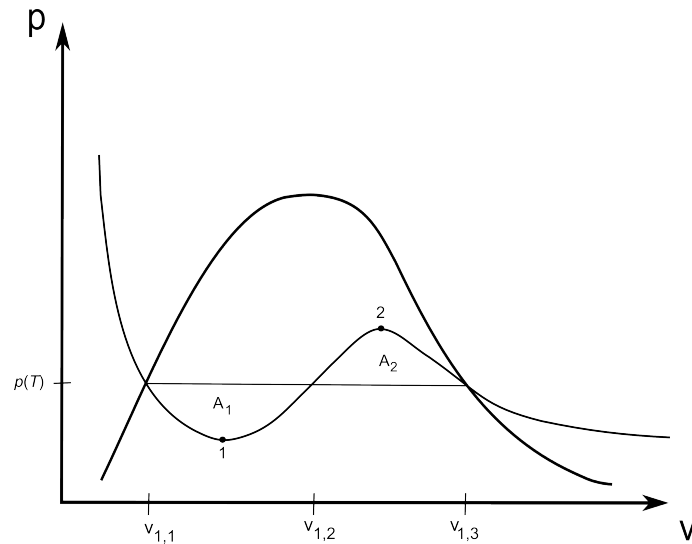
$$\begin{pmatrix} x''_A \\ x''_B \end{pmatrix}_\infty = \begin{pmatrix} x'_A \\ x'_B \end{pmatrix}_\infty = \begin{pmatrix} 0.8 \\ 0.2 \end{pmatrix}$$

Reale Fluide (4 P)

d) Über das Korrespondenzprinzip kann man das Realverhalten verschiedener Stoffe im dimensionslosen Koordinatensystem darstellen. Geben Sie die gesuchten Zahlenwerte an. In welchem Punkt befindet sich das globale Minimum der Kurvenscharen? Begründen Sie. Zeichnen Sie die Boyle-Isotherme qualitativ in das Schaubild ein. (2 P)



e) Zeichnen Sie den qualitativen Verlauf einer Isothermen gemäß einer kubischen Zustandsgleichung mit $T < T_c$ in das p, v -Diagramm ein. Gehen Sie davon aus, dass drei reelle Lösungen für den Dampfdruck existieren, zeichnen Sie diese in das Diagramm ein. Wie ist dadurch der thermodynamisch instabile Bereich gekennzeichnet? (2 P)



Die beiden Flächen A_1 und A_2 sind gleich groß (Maxwell-Bedingung). Der instabile Bereich liegt zwischen den Punkten 1 und 2. Von den drei Lösungen liegt $v_{1,2}$ im instabilen Bereich und somit sind die beiden physikalisch sinnvollen Lösungen festgelegt. Das molare Volumen der Gasphase ergibt sich zu $v_{1,1}$ und das der Flüssigphase zu $v_{1,3}$.

Henrysche und Raoult'sche Gesetz (9 P)

Für die folgenden Betrachtungen verhalten sich sowohl die Gas- wie auch die Flüssigphase vollständig ideal.

f) Im Folgenden soll die Löslichkeit von Kohlenstoffmonoxid in Wasser betrachtet werden. Berechnen Sie die Stoffmengen der beiden Komponenten in der Gas- und Flüssigphase, sowie die jeweilige Zusammensetzung. Bewerten Sie zudem, ob in diesem Beispiel die Annahmen der idealen Gas- oder Flüssigphase sinnvoll sind. (5 P)

Der Molenbruch der jeweiligen Komponente kann entweder über die angegebenen Partialdrücke oder alternativ über die angegebenen molaren Partialdichten berechnet werden

$$x''_{CO} = \frac{p_{CO}}{p_{CO} + p_{H_2O}} = \frac{\rho_{CO}}{\rho_{CO} + \rho_{H_2O}} = 0.944 \text{ mol/mol},$$

$$x''_{H_2O} = 0.056 \text{ mol/mol}.$$

Um den Molenbruch des Kohlenstoffdioxid in der Flüssigphase zu berechnen, soll das Henry'sche Gesetz verwendet werden

$$x'_{CO} = x''_{CO} \cdot \frac{p}{H_{CO, H_2O}} = 0.944 \cdot \frac{1}{64109,2351} = 1,473 \cdot 10^{-5} \text{ mol/mol}.$$

Der Molenbruch des Wasser in der Flüssigkeit ergibt sich einfach aus der Molenbruch-Schließbedingung

$$x'_{H_2O} = 1 - 0.00001473 = 0.999853.$$

Die Stoffmenge des Kohlenstoffmonoxid ergibt sich aus der Definition des Molenbruchs

$$x'_{CO} = \frac{n'_{CO}}{n'_{CO} + n'_{H_2O}}$$
$$n'_{CO} = \frac{x'_{CO} \cdot n'_{H_2O}}{1 - x'_{CO}} = 0.000409 \text{ mol.}$$

g) Das vereinfachte Raoult'sche Gesetz beschreibt den Gesamtdruck eines binären Dampf-Flüssig Gleichgewichts der Komponenten A und B über die Geradengleichung $p_{\text{Ges.}}(x'_A) = m x'_A + c$. Wie lassen sich m und c bei Kenntnis der Reinstoffdampfdrücke berechnen? (3 P)

$$p_{\text{Ges.}}(x'_A) = (p_A^0 - p_B^0) \cdot x'_A + p_B^0$$

Mit dem Partialdruck der i -ten Komponente im Gas p_i und dem Dampfdruck der i -ten Reinstoffkomponente p_i^0 .

h) Das Henry'sche Gesetz kann in das Raoult'sche Gesetz umgeschrieben werden. Welchen Wert muss die Henry-Konstante $H_{i,LM}(T)$ annehmen? (1 P)

$$p_i^0 \cdot x'_i = p \cdot x''_i$$
$$H_{i,LM}(T) \cdot x'_i = p \cdot x''_i \quad \rightarrow \quad H_{i,LM}(T) \stackrel{!}{=} p_i^0(T)$$

Rechenteil :

Aufgabe 2

Im Folgenden soll die Gasphasenzusammensetzung der biiären Mischung Ethanol (A) und Wasser (B) im Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht bei $T=232.5^\circ\text{C}$ berechnet werden. Aufgrund des hohen Systemdrucks von 50 bar kann die Gasphase nicht als ideal betrachtet werden. Zur Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung wird folgender Lösungsansatz vorgeschlagen. Der Fugazitätskoeffizient der i -ten Gaskomponente kann über eine Virialgleichung bestimmt werden. Entwickelt man bis zum 2. Virialkoeffizienten, so ergibt sich folgender Zusammensetzung:

$$\mathcal{R}T \ln(\varphi_i) = p \cdot \left(-B^{mix} + 2 \cdot \sum_{j=1}^2 x_j'' B_{ij} \right)$$

a) Berechnen Sie aus den angegebenen Stoffdaten das chemische Potential des Ethanols in der Flüssigphase. (2 P)

$$\begin{aligned} \mu'_{\text{Eth}}(T, p, \underline{x}') &= \mu_{\text{Eth}}^{\text{rein.liq.}}(T, p) + \mathcal{R}T \ln(x'_i \cdot \gamma'_i) \\ \mu'_{\text{Eth}}(T, p, \underline{x}') &= -4755 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot 505.65 \text{K} \ln(0.419 \cdot 1.375) \\ \mu'_{\text{Eth}}(T, p, \underline{x}') &= -7073.34 \frac{\text{J}}{\text{mol}}. \end{aligned}$$

b) Formulieren Sie das chemische Potential des Ethanols in der Gasphase als Funktion und verwenden Sie dabei die angegebene Näherung des Fugazitätskoeffizienten. (2 P)

$$\mu''_{\text{Eth}}(T, p, \underline{x}'') = \mu_{\text{Eth}}^0(T, p) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p \cdot x''_{\text{Eth.}} \cdot \varphi''_{\text{Eth.}}}{p_0}\right).$$

c) Die Phasengleichgewichtsbedingung führt, unter der Näherung $\ln(x_i) \approx x_i - x_i^2/2$, auf eine quadratische Gleichung der Form $ax_A^2 + bx_A + c = 0$. Bestimmen Sie die Koeffizienten a, b, c und damit dann die gesuchte Gasphasenzusammensetzung. (10 P)

$$\begin{aligned} \mu''_{\text{Eth}}(T, p, \underline{x}'') &= \mu_{\text{Eth}}^0(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \mathcal{R}T \ln(x''_{\text{Eth.}}) + \mathcal{R}T \ln(\varphi_{\text{Eth.}}(T, p, \underline{x}'')) \\ \mu''_{\text{Eth}}(T, p, \underline{x}'') &= \mu_{\text{Eth}}^0(T, p_0) + \mathcal{R}T \left(\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \ln(x''_{\text{Eth.}}) \right) + p \cdot \left[2 \left(x''_{\text{Eth.}} B_{11} + x''_{\text{Was.}} B_{12} \right) - B^{\text{Mix.}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B^{\text{Mix.}} &= x_{\text{Eth.}}^{\prime\prime 2} B_{11} + 2x''_{\text{Eth.}} x''_{\text{Was.}} B_{12} + x_{\text{Was.}}^{\prime\prime 2} B_{22} \\ x''_{\text{Was.}} &= 1 - x''_{\text{Eth.}} \end{aligned}$$

$$\mathcal{R}T \ln(x''_{\text{Eth.}}) \approx -\mathcal{R}T \left(x''_{\text{Eth.}} + \frac{x_{\text{Eth.}}^{\prime\prime 2}}{2} \right)$$

$$\mu''_{\text{Eth}}(T, p, \underline{x}'') = \mu'_{\text{Eth}}(T, p, \underline{x}')$$

$$x_{\text{Eth.}}''_2 \cdot \left(-pB_{11} + 2pB_{12} - pB_{22} - \frac{\mathcal{R}T}{2} \right) + x_{\text{Eth.}}'' \cdot 2p \left(B_{11} - 2B_{12} + B_{22} - \frac{\mathcal{R}T}{2p} \right) \\ p \left(2B_{12} - B_{22} \right) + \mathcal{R}T \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + \mu_{\text{Eth.}}^0(T, p_0) - \mu'_{\text{Eth.}}(T, p, \underline{x}') = 0$$

$$a \cdot x_{\text{Eth.}}''_2 + b \cdot x_{\text{Eth.}}'' + c = 0,$$

$$a = -p \left(B_{11} - 2B_{12} + B_{22} + \frac{\mathcal{R}T}{2p} \right) = -2059.664 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$b = 2p \left(B_{11} - 2B_{12} + B_{22} - \frac{\mathcal{R}T}{2p} \right) = -4289.127 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$c = p \left(2B_{12} - B_{22} \right) + \mathcal{R}T \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + \mu_{\text{Eth.}}^0(T, p_0) - \mu'_{\text{Eth.}}(T, p, \underline{x}') = 2886.933 \frac{\text{J}}{\text{mol}}.$$

$$x_{\text{Eth.},1}'' = \frac{4289.127 + \sqrt{4289.127^2 + 4 \cdot 2059.664 \cdot 2886.933}}{-2 \cdot 2059.664} = -2.618$$

$$x_{\text{Eth.},2}'' = 0.535 \quad \rightarrow \quad x_{\text{Was.}}'' = 0.465.$$