

**Fragenteil :**

**Aufgabe 1**

**Phasengleichgewichte (10 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? Begründe. (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) Die binäre Mischung Ethanol (A) -Toluol (B) bildet bei dem betrachteten Systemdruck ein Leichtsiederazeotrop aus. Skizziere den Prozessweg für die abgebildete fraktionale Destillation, bestehend aus einem Verdampfer und  $n = 2$  Kondensatoren in das beigefügte  $T, x$ - Diagramm. Berechne die fehlenden Werte. Welcher Wert ergibt sich für die Gas- bzw. Flüssigphasenzusammensetzung, wenn  $n$  gegen Unendlich geht? (8 P)

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

$$\begin{pmatrix} x'_A \\ x'_B \end{pmatrix}_0 = \begin{pmatrix} 0.03 \\ 0.97 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} x''_A \\ x''_B \end{pmatrix}_0 = \begin{pmatrix} 0.26 \\ 0.74 \end{pmatrix}$$

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

$$\frac{n'_0}{n''_0} = \frac{x''_{A_0} - x'_E}{x'_E - x'_{A_0}} = \frac{0.26 - 0.05}{0.05 - 0.03} = 10.5 \rightarrow n'_0 = 10.5 \cdot n''_0$$

Da die Gesamtstoffmenge  $n'_0 + n''_0 = 1$  mol bekannt ist, ergibt sich für die Stoffmenge der jeweiligen Phasen

$$n''_0(10.5 + 1) = 1 \rightarrow n''_0 = 0.087 \text{ mol} \rightarrow n'_0 = (1 - 0.087) \text{ mol} = 0.913 \text{ mol}$$

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

$$\begin{pmatrix} n''_A \\ n''_B \end{pmatrix}_0 = n''_0 \cdot \begin{pmatrix} x''_A \\ x''_B \end{pmatrix}_0 = \begin{pmatrix} 0.023 \\ 0.064 \end{pmatrix} \text{ mol}.$$

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

$$\begin{pmatrix} x'_A \\ x'_B \end{pmatrix}_1 = \begin{pmatrix} 0.25 \\ 0.75 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} x''_A \\ x''_B \end{pmatrix}_1 = \begin{pmatrix} 0.66 \\ 0.34 \end{pmatrix}$$

Aus dem Hebelgesetz ergibt sich auch hier für die Phasenanteile

$$\frac{n'_1}{n''_1} = \frac{x''_{A_1} - x''_{A_0}}{x''_{A_0} - x'_{A_1}} = \frac{0.66 - 0.26}{0.26 - 0.25} = 40 \rightarrow n'_1 = 40 \cdot n''_1$$

Die Gesamtstoffmenge im 1. Kondensator wurde bereits, im vorherigen Schritt, zu  $n_1' + n_1'' = n_0'' = 0.087$  mol bestimmt

$$n_1''(40 + 1) = 0.087 \text{ mol} \quad \rightarrow \quad n_1'' = 0.0021 \text{ mol} \quad \rightarrow \quad n_1' = 0.087 - 0.0021 = 0.0849 \text{ mol}$$

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

$$\begin{pmatrix} n_A'' \\ n_B'' \end{pmatrix} = n_1'' \cdot \begin{pmatrix} x_A'' \\ x_B'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.0014 \\ 0.0007 \end{pmatrix} \text{ mol} .$$

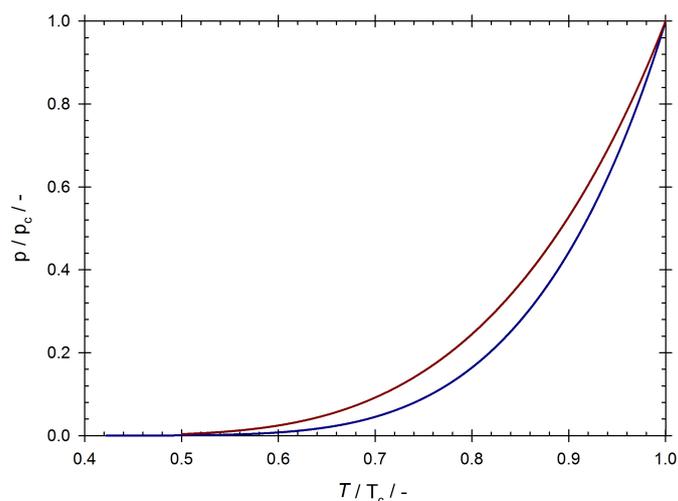
Man erkennt dass sich die Gasphase mit der Komponente A anreichert. Die gesuchte Temperatur der 2. Kondensatorenstufe ergibt sich aus dem Diagramm zu  $T_2 = 350.6 \text{ K}$ . Für die Zusammensetzung der Gas- und Flüssigphase im azeotropen Punkt ergibt sich schließlich

$$\begin{pmatrix} x_A'' \\ x_B'' \end{pmatrix}_\infty = \begin{pmatrix} x_A' \\ x_B' \end{pmatrix}_\infty = \begin{pmatrix} 0.8 \\ 0.2 \end{pmatrix}$$

### Reale Fluide (11 P)

c) In der Abbildung sind die jeweiligen Dampfdruckkurven von Wasser (blau) und Stickstoff (rot) gegeben. Welche Aussage macht das einfache Korrespondenzprinzip und wie sehen diese Dampfdruckkurven, unter Berücksichtigung der Daten für den Tripel- und kritischen Punkt aus. Zeichne die Lösung in ein Schaubild ein. Welchen Ansatz schlägt Pitzer für diesen Fall vor? Stelle auch diese Lösung qualitativ in einem Schaubild dar. (3 P)

Das einfache Korrespondenzprinzip bildet die Dampfdruckkurven der jeweiligen Stoffe in einem Einheitsraum ab. Die Transformation in diesen Einheitsraum erhält man über den kritischen Zustand  $T^* = T/T_c$  and  $p^* = p/p_c$ . Demnach berühren sich alle Dampfdruckkurven im Punkt  $T^* = 1, p^* = 1$ . Diese können aber auseinanderlaufen, besonders dann wenn sich die betrachteten Stoffe in ihrer chemischen Struktur stark unterscheiden.



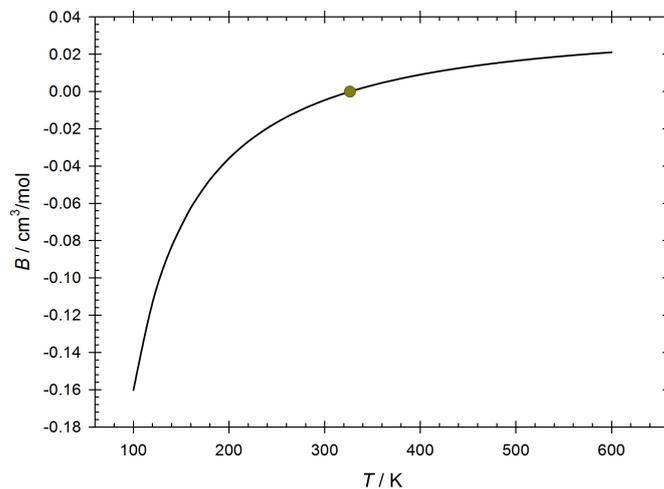
Beim Lösungsvorschlag nach Pitzer, über den azentrischen Faktor  $\omega$ , werden die Dampfdruckkurven gezwungen sich bei  $T^* = 0.7$  zu berühren.

d) Die Abbildung zeigt den Verlauf des zweiten Virialkoeffizienten von Stickstoff über der Temperatur. Welche Aussage lässt sich über die zwischenmolekularen Wechselwirkungen für die drei Fälle  $B < 0$ ,  $B = 0$  und  $B > 0$  machen. Diskutiere am Beispiel der bis zum zweiten Virialkoeffizienten entwickelten druckexpliziten Virialgleichung. Bestimme zusätzlich die Boyle Temperatur. (4 P)

Die Boyle Temperatur kennzeichnet den Punkt an dem sich das Gas scheinbar ideal verhält und somit wird der Bereich bestimmt indem die attraktive in die repulsive Wechselwirkung übergeht. Deutlich wird dies bei Betrachtung der druckexpliziten Virialgleichung, entwickelt bis zum 2. Virialkoeffizienten

$$p = \tilde{\rho} \mathcal{R} T \left( 1 + B(T) \tilde{\rho} \right). \quad (1)$$

Da  $\tilde{\rho}$ ,  $\mathcal{R}$ ,  $T$  stets größer als Null sind bestimmt das Vorzeichen des 2. Virialkoeffizienten  $B(T)$ , ob der Druck des realen Gases kleiner oder größer dem Idealgasdruck ist. Das ideale Gas stellt den Sonderfall interaktionsfreier Partikel (Atome oder Moleküle) dar. Das Gas ist demnach bei  $B(T) = 0$  wechselwirkungsfrei. Für den Fall  $B(T) < 0$  ergibt sich aus (1) ein geringerer Druck, als beim interaktionsfreien Idealgasfall, was auf eine im Mittel attraktive Wechselwirkung schließen lässt. Da der Druck für den Fall  $B(T) > 0$  größer dem Idealgasfall ist kann auf eine im Mittel repulsive Wechselwirkung geschlossen werden. Die



Boyle-Temperatur lässt sich aus der Abbildung zu  $T_{Boyle} \approx 326 \text{ K}$  bestimmen.

e) Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt der Tauline (schwarz) von Ethanol in einem  $p, \rho$  Diagramm. Weiter ist der Verlauf der tatsächlichen  $T = 500 \text{ K}$  Isotherme (blau) sowie die Approximation nach der druckexpliziten Virialgleichung (rot) dargestellt. Für den gesuchten Zustandspunkt ist der zweite Virialkoeffizient bekannt. Berechne, mit Hilfe dieser Virialgleichung, die Dichte des Fluids am gesuchten Zustandspunkt. Zeichne die Lösung(en) eindeutig in das Schaubild ein und erkläre warum sich die beiden Isothermen am Zustandspunkt nicht berühren. (4 P)

$T / \text{K}$	$p / \text{MPa}$	$B(T) / \text{dm}^3/\text{mol}$
500	4	-0.22658

Zur Lösung soll die erneut die druckexplizite Virialgleichung Verwendung finden

$$p = \tilde{\rho} \mathcal{R} T \left( 1 + \tilde{\rho} B(T) \right). \quad (2)$$

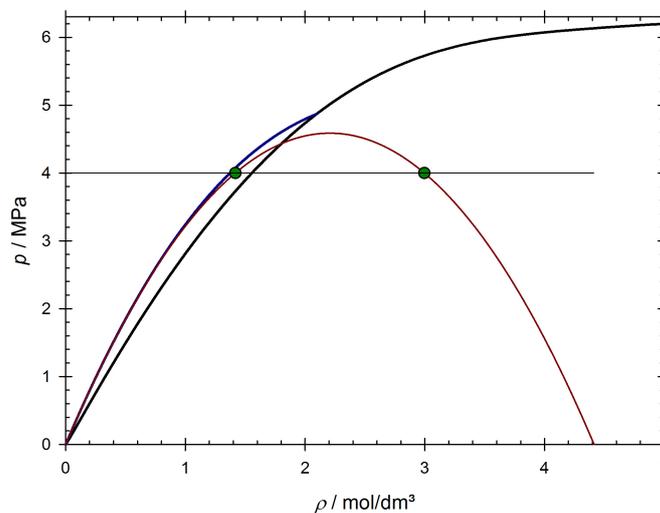
Stellt man diese Gleichung nach der gesuchten Dichte um, so ergibt sich

$$\tilde{\rho}^2 + \frac{1}{B(T)} \tilde{\rho} - \frac{p}{\mathcal{R} T B(T)} = 0, \quad (3)$$

was eine quadratische Gleichung in der Dichte darstellt. Mit bekanntem Lösungsschema

$$\tilde{\rho}_{1,2} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + \frac{4pB(T)}{\mathcal{R}T}}}{2B(T)}, \quad (4)$$

ergibt sich für die beiden gesuchten Lösungen  $\tilde{\rho}_1 = 1.417 \text{ dm}^3/\text{mol}$  und  $\tilde{\rho}_2 = 2.996 \text{ dm}^3/\text{mol}$ . Da diese Virialgleichung mathematisch eine Korrektur der Idealgasdichte, unter Berücksichtigung der molekularen Wechselwirkung darstellt, kann nur  $\tilde{\rho}_1$  die physikalisch sinnvolle Lösung sein. Die Virialgleichung stellt eine unendliche Reihe dar, bricht man die Reihenentwicklung nach einer bestimmten Ordnung ab, so bleibt ein Fehler übrig. Dieser ist vom thermodynamischen Zustand abhängig und am gesuchten Zustandspunkt bereits beobachtbar groß. Abhilfe würde hier eine Reihenentwicklung bis zum 3. Virialkoeffizienten  $C(T)$  schaffen.



### Mehrphasige Systeme (7 P)

f) Eine Gasphase bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser steht mit einer Flüssigphase bestehend aus denselben Komponenten, bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $p = 1 \text{ bar}$ , im thermodynamischen Gleichgewicht. Im Folgenden soll die Zusammensetzung der Phasen näher untersucht werden. Bekannt sind die molaren Partialdichten  $\rho_i''$  der Komponenten in der Gasphase, sowie die jeweiligen Henry-Konstanten  $H_{i,H_2O}$ . Berechne die fehlenden Werte der Tabelle. (5 P)

Zunächst können die fehlenden Molebrüche aus den Partialdichten  $\tilde{\rho}_i$  berechnet werden

$$x_i'' = \tilde{\rho}_i / \sum_{i=1}^3 \tilde{\rho}_i. \quad (5)$$

Die Stoffmenge des gasförmigen Wassers in der Phase können leicht über die Bestimmungsgleichung des Molenbruchs berechnet werden

$$x_{H_2O}'' = \frac{n_{H_2O}''}{n_{N_2}'' + n_{O_2}''}, \quad (6)$$

was eine Gleichung mit der gesuchten Unbekannten ist

$$n_{H_2O}''(1 - x_{H_2O}'') = x_{H_2O}''(n_{N_2}'' + n_{O_2}''). \quad (7)$$

Durch eine weitere algebraische Manipulation erhält man dann die gesuchte Größe über

$$n''_{H_2O} = \frac{n''_{N_2} + n''_{O_2}}{\left(\frac{1}{x''_{H_2O}} - 1\right)}. \quad (8)$$

Gasphase	$T / ^\circ\text{C}$	$\rho_i / \text{mol/dm}^3$	$x''_i / \text{mol/mol}$	$n''_i / \text{mol}$	$H_{i,H_2O} / \text{bar}$
Stickstoff	25	0.0315	0.780	0.158	87000
Sauerstoff	25	0.0076	0.188	0.038	44000
Wasser	25	0.0013	0.032	0.007	-
$\Sigma$	25	0.0404	1	0.203	-

Um die fehlenden Angaben in der Flüssigphase zu vervollständigen bedarf es einem Zusammenhang zwischen den Molenbrüchen einer Komponente in den beiden Phasen. Das Henrysche Gesetz beschreibt gerade den gesuchten Zusammenhang und lässt sich für den Fall einer idealen Gas und Flüssigkeit, wie folgt darstellen

$$x'_i = x''_i \cdot \left(\frac{p}{H_{i,H_2O}(T)}\right). \quad (9)$$

Die Stoffmenge des Sauerstoffs in der Flüssigphase ergibt sich analog zur Argumentation in (8) zu

$$n'_{O_2} = \frac{n'_{N_2} + n'_{H_2O}}{\left(\frac{1}{x'_{O_2}} - 1\right)} \quad (10)$$

Flüssigphase	$T / ^\circ\text{C}$	$\rho_i / \text{mol/dm}^3$	$x'_i / \text{mol/mol}$	$n'_i / \text{mol}$
Wasser	25	55.345	0.9999867	276.725
Stickstoff	25	0.0005	0.0000090	0.0025
Sauerstoff	25	0.0002	0.0000043	0.0012
$\Sigma$	25	55.346	1	276.729

g) Es soll nun das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht von reinem Wasser betrachtet werden. Dargestellt sind die Tau- und die Siedelinie in einem  $p, \rho$  Diagramm sowie Ausschnitte aus dem Verlauf der  $T = 200^\circ\text{C}$  und  $T = 290^\circ\text{C}$  Isothermen (rot, blau). Zeichne den Zustand der flüssigen sowie gasförmigen Phase, für die beiden Temperaturen, eindeutig in das Schaubild ein. In welche Richtung wird sich die Flüssigkeitsoberfläche bewegen, wenn man  $m = 500 \text{ g}$  Wasser in einem  $V = 1 \text{ dm}^3$  Gefäß von  $T = 200^\circ\text{C}$  auf  $T = 290^\circ\text{C}$  erwärmt. Begründe (2 P)

Zunächst einmal muss geklärt werden ob diese isochore Zustandsänderung links oder rechts der kritischen Isochoren verläuft. Hierzu wird die mittlere Dichte des Systems aus den Angaben bestimmt

$$\rho^* = \frac{500\text{g}}{1\text{dm}^3} = 500\text{g/dm}^3. \quad (11)$$

Durch den Vergleich mit dem angegebenen  $p, \rho$  Diagramm wird ersichtlich, dass die Zustandsänderung rechts der kritischen Isochoren verläuft und daraus ist ersichtlich, dass sich die Flüssigkeitssäule vergrößern wird. Dies lässt sich auch rechnerisch sehr einfach zeigen. Hierzu berechnet man erst einmal den Dampfvolumentgehalt  $\omega^*$  bei  $T = 200^\circ\text{C}$

$$\omega^* = \frac{\rho^* - \rho_l}{\rho_v - \rho_l} = \frac{500 - 864.66}{7.861 - 864.66} = 0.435, \quad (12)$$

und daraus lässt sich dann sehr leicht das Volumen der Flüssigkeit berechnen

$$V'(T = 200^\circ\text{C}) = (1 - \omega^*) \cdot V_0 = 0.565\text{dm}^3 . \quad (13)$$

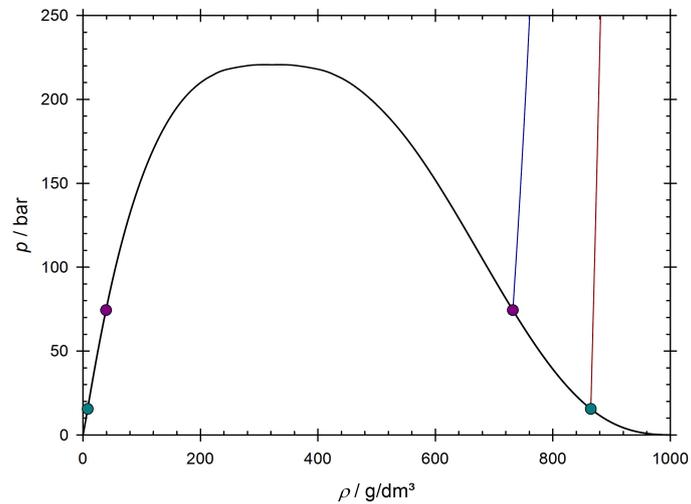
Somit steht die Flüssigkeitssäule etwas oberhalb der Gefäßmitte. Erwärmt man nun das System, so folgt für den Dampf volumengehalt

$$\omega^* = \frac{500 - 731.91}{39.132 - 731.91} = 0.335 , \quad (14)$$

und für das Volumen der Flüssigkeit

$$V'(T = 290^\circ\text{C}) = (1 - 0.335) \cdot 1\text{dm}^3 = 0.665\text{dm}^3 . \quad (15)$$

Es ist also deutlich zu erkennen, dass die Flüssigkeitssäule ansteigt. Bewegt man sich hingegen auf einer isochoren links der kritischen Isochore ist die Lösung umgekehrt, dann sinkt der Flüssigkeitsspiegel ab.



## 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) Berechne 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) Formuliere das chemische Potential des Ethanols in der Gasphase als Funktion und verwende dabei die angegebene Näherung des Fugazitätskoeffizienten. (2 P)

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

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

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

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

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

$$x''_{\text{Eth.},2} \cdot \left( -pB_{11} + 2pB_{12} - pB_{22} - \frac{\mathcal{R}T}{2} \right) + x''_{\text{Eth.},1} \cdot 2p \left( B_{11} - 2B_{12} + B_{22} - \frac{\mathcal{R}T}{2p} \right) \\ p \left( 2B_{12} - B_{22} \right) + \mathcal{R}T \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) + \mu_{\text{Eth.}}^0(T, p_0) - \mu'_{\text{Eth.}}(T, p, \underline{x}') = 0$$

$$a \cdot x''_{\text{Eth.},2} + b \cdot x''_{\text{Eth.},1} + c = 0,$$

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

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

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

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

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