

Aufgabe 1

Fragenteil :

A) Zweiparametrische Kubische Zustandsgleichungen

Wie lautet der allgemeine zweiparametrische Ansatz einer kubischen Zustandsgleichung

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2 + ub\tilde{v} + wb^2}$$

Wie läßt sich daraus die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases und die van-der-Waals Gleichung gewinnen, geben Sie beide an

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{v}} \quad , \quad b = a = u = w = 0$$

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2} \quad , \quad u = w = 0$$

Geben Sie die vollständige Reihenentwicklung der druckexpliziten Virialgleichung an

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{v}} + \mathcal{R}T \cdot \left[\sum_{k=2}^N \frac{B_k(T)}{\tilde{v}^k} \right]$$

Bewerten Sie die Anwendbarkeit dieser, bis zum 2. Virialkoeffizienten entwickelten, Virialgleichung für den Fall hoher Drücke und niedriger molarer Volumina. Was kann hierbei passieren ?

Die Lösung der Virialgleichung wird komplex und ist somit thermodynamisch nicht mehr interpretierbar.
Alternativ: Der Fehlerterm wird sehr groß.

B) Gibbssche Energie

In welchen Variablen ist die Gisschen Energie fundamental ?

G ist fundamental in T, p und n_j

Geben Sie das vollständige Differential dieser Funktion an

$$dG(T, p, n_j) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i$$

Finden Sie für die partiellen Ableitungen zweckmäßigere thermodynamische Beziehungen, aus der folgenden Aussage „Unser Vater findet tausend grüne Pilze hinterm Schrank“

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_j} = V \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_j} = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

Somit ergibt sich für das vollständige Differential

$$dG(T, p, n_j) = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

C) Chemisches Potential

Reinstoffe

$$\mu^{\text{rein,id.Gas}}(T, p) = \mu^{\text{rein,id.Gas}}(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

$$\mu^{\text{rein,real.Gas}}(T, p) = \mu^{\text{rein,id.Gas}}(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{f}{p_0}\right), \quad f = \phi \cdot p$$

$$\mu^{\text{rein,real.Gas}}(T, p) = \mu^{\text{rein,id.Gas}}(T, p) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{\phi}{p_0}\right)$$

Mischungen

$$\mu_i^{\text{mix,id.Gas}}(T, p, x_j) = \mu_i^{\text{rein,id.Gas}}(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right), \quad p_i = p \cdot x_i$$

$$\mu_i^{\text{mix,id.Gas}}(T, p, x_j) = \mu_i^{\text{rein,id.Gas}}(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \mathcal{R}T \ln(x_i)$$

$$\mu_i^{\text{mix,real.Gas}}(T, p, x_j) = \mu_i^{\text{mix,id.Gas}}(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{f_i}{p_0}\right), \quad f_i = \phi_i \cdot x_i \cdot p$$

$$\mu_i^{\text{mix,real.Gas}}(T, p, x_j) = \mu_i^{\text{mix,id.Gas}}(T, p_0) + \mathcal{R}T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \mathcal{R}T \ln(x_i) + \mathcal{R}T \ln(\phi_i)$$

$$\mu_i^{\text{mix,real.Gas}}(T, p, x_j) = \mu_i^{\text{mix,id.Gas}}(T, p, x_j) + \mathcal{R}T \ln(\phi_i)$$

D) Isobare Verdampfungsvorgänge

Worin besteht der Unterschied zwischen einem zeotropen und einem azeotropen Gemisch.

Ein Gemisch wird als zeotrop bezeichnet, wenn die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf im Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht stets unterschiedlich ist, demnach berühren sich die Tau- und Siedelinie in keinem Punkt. Bei azeotropen Gemischen berühren sich die beiden Linien in mindestens einem Punkt, sodass hier die Zusammensetzung in Dampf und Flüssigkeit gleich ist. Der Dampfdruck und die Siedetemperatur eines zeotropen Gemisches zeichnen sich dadurch aus, dass sie zwischen den Reinstoffdrücken bzw. -siedetemperaturen liegen. Bei azeotropen Gemischen, hingegen, treten Druckmaxima bzw. Temperaturminima auf, welche außerhalb des druch die Reinstoffe begrenzten Bereichs liegen.

Beschreiben Sie, für das beigelegte Siedediagramm, einen vollständigen, isobaren Verdampfungsvorgang und orientieren Sie sich dabei an den vorgegebenen Zahlen.

Die Flüssigkeit wird isobar erwärmt dabei steigt die Gemischtemperatur bis zur Siedelinie an. Am Punkt 2 entsteht die erste Dampfblase, mit der Zusammensetzung, gegeben über Punkt 3. Die Gasphase enthält dabei mehr von Komponente 1 (Leichtsieder), als Komponente 2 (Schwersieder). Bei weiterer Erwärmung verarmt die Flüssigkeit an Komponente 1 und wird dadurch reicher an Komponente 2. Durch weitere Erwärmung verdampft schließlich die letzte Flüssigkeit im Punkt 6 und der Dampf enthält wieder die selbe Zusammensetzung wie die ursprüngliche Flüssigkeit.

E) Reale Fluide

Was ist der Realgasfaktor und wie lässt er sich berechnen.

Der Realgasfaktor gibt das veränderte Verhalten des realen Fluides bezüglich des thermisch idealen Gases an. Für den Fall des thermisch idealen Gases degeneriert dieser zu 1.

$$Z = \frac{p\tilde{v}}{\mathcal{R}T}$$

Entwickeln Sie diesen Faktor, als Funktion der Temperatur und der molaren Dichte, in eine Taylorreihe

$$Z(T, \tilde{\rho}) = Z(T, \tilde{\rho}_0) + \left(\frac{\partial Z}{\partial \tilde{\rho}} \right) \Big|_{T, \tilde{\rho}=\tilde{\rho}_0} \cdot (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \tilde{\rho}^2} \right) \Big|_{T, \tilde{\rho}=\tilde{\rho}_0} \cdot (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)^2 + \mathcal{O}((\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)^3)$$

Alternativ

$$Z(T, \tilde{\rho}) = 1 + B(T) \cdot (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0) + C(T) \cdot (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)^2 + \dots$$

Welcher Entwicklungspunkt wird hierbei stets gewählt

$$\tilde{\rho}_0 = 0 \quad , \quad Z(T, 0) = 1$$

Rechenteil :

Aufgabe 2

Im Folgenden soll ein Partialverdampfungsprozess betrachtet werden. Hierzu werden zwei Fluide (Reinstoffe), in Tanks von 100.000 dm^3 Fassungsvermögen, zunächst vermischt, um anschließend in einer Verdampferinheit, nach vorgegebenem Verdampfungsgrad, thermodynamisch getrennt zu werden (Mischung).

Hinweis: Die Fluide im jeweiligen Tank befinden sich stets im thermodynamischen Gleichgewicht. Das Puffergas kann als thermisch ideales Gas betrachtet werden.

A) Tank

1.) Die beiden Tanks sind nur zu 95% mit Flüssigkeit befüllt. Das Restvolumen wird von einem Puffergas eingenommen. Bei der Anlieferung wird in jedem Tank eine Temperatur von $T = 17^\circ\text{C}$ und ein Druck von $p = 25 \text{ bar}$ gemessen. Die Masse in Tank 1 soll nun abgeschätzt werden. Verwenden Sie für die Flüssigkeit die Redlich-Kwong-Soave Gleichung

ideales Gas

$$n_i = \frac{p \cdot V_i}{R \cdot T} \quad , \quad m_i = M_i \cdot n_i \quad , \quad m_g = \sum_i m_i$$
$$n_{pg} = 5.181,450 \text{ mol} \quad , \quad m_{pg} = 77,722 \text{ kg}$$

Redlich-Kwong-Soave

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2 + b\tilde{v}}$$
$$\tilde{v}^3 - \tilde{v}^2 \frac{\mathcal{R}T}{p} - \tilde{v} \left(b^2 + b \frac{\mathcal{R}T}{p} - \frac{a}{p} \right) - b \frac{a}{p} = 0$$
$$r = \frac{\mathcal{R}T}{p}$$
$$r = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \cdot \frac{290.15\text{K}}{25 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}} = 0.000965 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$
$$s = b^2 + b \cdot \frac{\mathcal{R}T}{p} - \frac{a}{p}$$
$$s = \left(4.56 \cdot 10^{-5} \right)^2 + 4.56 \cdot 10^{-5} \cdot 8.3145 \cdot \frac{290.15}{25 \cdot 10^5} - \frac{0.958}{25 \cdot 10^5} = -3.3712 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2}$$
$$t = b \cdot \frac{a}{p}$$
$$t = \frac{0.958}{25 \cdot 10^5} \cdot 4.56 \cdot 10^{-5} = 1.747 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^9}{\text{mol}^3}$$
$$n_i = \frac{V_i}{\tilde{v}_i} \quad , \quad m_i = n_i \cdot M_i$$
$$n_i = \frac{V_i}{\tilde{v}_i} = \frac{95\text{m}^3}{0.0000531 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} = 1.789.077,213 \text{ mol}$$
$$m_{fl} = 1.789.077,213 \text{ mol} \cdot 25 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 44.726,93 \text{ kg}$$
$$m_{ges} = m_{fl} + m_{pg} \quad , \quad m_{ges} = 44.804,652 \text{ kg}$$

2.) Aus Kostengründen sind die Tanks nicht thermisch isoliert. Der Betriebspunkt soll nun bei $T = 22^\circ C$ und $p = 25 \text{ bar}$ liegen. Berechnen Sie die Volumenzunahme im Tank, als Folge der thermischen Ausdehnung der Fluide. Die Volumenänderung des Tanks selbst ist vernachlässigbar klein. Wie groß ist hierbei die Masse Puffergas die an die Umgebung abgegeben werden muss ?

$$V_i(T, p_0) = V_i(T_0, p_0) \cdot \exp(\alpha_i \cdot (T - T_0))$$

Alternativ

$$V_i(T, p_0) \approx V_i(T_0, p_0) \cdot (1 + \alpha \Delta T)$$

$$V_1(T, p_0) = 95,572 \text{ m}^3 \quad , \quad V_{pg}(T, p_0) = 5,085 \text{ m}^3 \quad , \quad V_{pg_{\text{aus}}} = 0,657 \text{ m}^3$$

$$m_{pg_{\text{aus}}} = \frac{p_0 \cdot V_{pg_{\text{aus}}} M_{pg}}{\mathcal{R}T} \quad , \quad m_{pg_{\text{aus}}} = 10,040 \text{ kg}$$

B) Mischer

In einer Vermischereinheit werden zwei Eingangsströme *stationär, isotherm, isobar* gemischt, dabei sind die Tanks so gestaltet, dass nur Flüssigkeit kein Puffergas in den Mischer gelangt. Da die Vermischung in der x, y -Ebene erfolgt kann stets $v_{e,i} = v_a$ angenommen werden. Berechnen Sie den abzuführenden Wärmestrom in der Vermischereinheit.

3.) Zur Lösung gehen Sie wie folgt vor. Beschreiben Sie das Problem über einen stationären Fließprozess, unter den zugelassenen Vereinfachungen. Kennzeichnen Sie hierbei eindeutig was Reinstoff- und Mischungsströme sind.

$$0 = \dot{Q} + \dot{H}_{e,1}^{\text{rein}}(T_e, p_e) + \dot{H}_{e,2}^{\text{rein}}(T_e, p_e) - \dot{H}_a^{\text{mix}}(T_e, p_e, x_1)$$

Zerlegen Sie die Enthalpieströme so, dass nur noch molare Größen in der Gleichung auftreten und beziehen Sie alle Größen auf den Stoffstrom der Mischung

$$0 = \dot{Q} + \dot{n}_{e,1}^{\text{rein}} \cdot \tilde{h}_{e,1}^{\text{rein}} + \dot{n}_{e,2}^{\text{rein}} \cdot \tilde{h}_{e,2}^{\text{rein}} - \dot{n}_a^{\text{mix}} \cdot \tilde{h}_a^{\text{mix}}$$
$$0 = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}^{\text{mix}}} + x_1 \cdot \tilde{h}_{e,1}^{\text{rein}} + x_2 \cdot \tilde{h}_{e,2}^{\text{rein}} - \tilde{h}_a^{\text{mix}}$$

Welcher Wert würde sich für den Wärmestrom ergeben, könnte man die Fluide als kalorisch ideale Gase beschreiben

$$\tilde{h}_{\text{id.Gas}_a}^{\text{mix}} = x_1 \cdot \tilde{h}_{\text{id.Gas}_{e,1}}^{\text{rein}} + x_2 \cdot \tilde{h}_{\text{id.Gas}_{e,2}}^{\text{rein}}$$
$$\dot{Q} = 0$$

4.) Welcher Wert ergibt sich, im Betriebspunkt, für den Wärmestrom \dot{Q} , wenn die Stoffmengenströme der beiden Reinkomponenten $\dot{n}_1 = \dot{n}_2 = 10 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$ betragen

Annahme: Die zweiten Virialkoeffizienten der volumenexpliziten Form können über $B'_{,i}(T) \approx \frac{B_{0,i}}{\mathcal{R}T}$ und der Mischungsterm über $B'_{,12}(T) = 0$ angenähert werden.

$$\dot{Q} = \dot{n}^{\text{mix}} \mathcal{R}T^2 p \cdot (x_1 - x_1^2) \cdot \frac{\partial}{\partial T} (B'_{,1} + B'_{,2} - 2B'_{,12})$$
$$\dot{Q} \approx \dot{n}^{\text{mix}} T^2 p \cdot (x_1 - x_1^2) \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B_{0,1}}{T} + \frac{B_{0,2}}{T} \right)$$
$$\dot{Q} \approx -(\dot{n}_1 + \dot{n}_2) p \cdot (x_1 - x_1^2) \cdot (B_{0,1} + B_{0,2})$$
$$\dot{Q} \approx -20 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot 25 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{4} \cdot 180 \cdot 10^6 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$
$$\dot{Q} \approx -2.250 \text{ W}$$

Alternative Punkte

$$\frac{B_{0,1}}{\mathcal{R}T} = 0.04075 \frac{\text{cm}^3}{\text{J}}$$
$$\frac{B_{0,2}}{\mathcal{R}T} = 0.03260 \frac{\text{cm}^3}{\text{J}}$$

C) Verdampfer

Die flüssige Mischung der beiden Komponenten 1 und 2 soll nun kontinuierlich in einer Partialverdampfereinheit, durch die Zufuhr eines Wärmestroms, mit einem Verdampfungsgrad von $z = 0,25$ verdampft werden.

5.) Bestimmen Sie, aus dem beigefügten Siedediagramm, die Siedetemperatur T_S , die Ausgangstemperatur T_A , sowie die Zusammensetzung der Flüssig- und Gasphase am Ausgang der Einheit x'_{1a}, x''_{1a} bei gefordertem Verdampfungsgrad.

$$T_S = 23^\circ C \quad , \quad T_A = 24^\circ C$$
$$x'_{1a} = 0.4 \quad , \quad x''_{1a} = 0.8 \quad , \quad x'_{2a} = 0.6 \quad , \quad x''_{2a} = 0.2$$

6.) Beschreiben Sie den Vorgang über einen stationären Fließprozess und Kennzeichnen Sie dabei deutlich die flüssigen und gasförmigen Anteile. Berechnen Sie anschließend den dem Verdampfer zuzuführenden Wärmestrom.

$$0 = \dot{Q} + \sum_{i=1}^2 \dot{n}'_{i,e} \tilde{h}_{\text{liq},i}^{\text{Mix}}(T_e, p_e) - \sum_{i=1}^2 \dot{n}'_{i,a} \tilde{h}_{\text{liq},i}^{\text{Mix}}(T_a, p_e) - \sum_{i=1}^2 \dot{n}''_{i,a} \tilde{h}_{\text{vap},i}^{\text{Mix}}(T_a, p_e)$$

Hierzu können Sie direkt die Bestimmungsgleichung verwenden

$$\sum_{i=1}^2 x'_{i,e} \tilde{c}_{\text{pliq},i}^{\text{rein}} (T_S - T_e) + (1 - z) x'_{i,a} \tilde{c}_{\text{pliq},i}^{\text{rein}} (T_a - T_S) + z \cdot x''_{i,a} \tilde{c}_{\text{vap},i}^{\text{rein}} (T_a - T_S) + z \cdot x''_{i,a} \Delta_v \tilde{h}_i^{\text{rein}} = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_{\text{ges}}}$$
$$\dot{Q} = 175,18 \cdot 10^3 \text{ W}$$

Welche Annahme, bezüglich der Enthalpien haben Sie hierbei getroffen ?

sämtliche Exzeßenthalpien wurden vernachlässigt !