

# Thermodynamik der Gemische

Wolfgang Schmidt

Die Thermodynamik der Gemische behandelt die physikalischen Eigenschaften eines Gemisches, insbesondere das Phasengleichgewicht und die physikalischen Gemischdaten wie z.B. die Dichte. Wir beginnen mit den thermodynamischen Daten der Reinstoffe.

## Gase

**Ideales Gasgesetz** (Boyle-Mariotte und Gay-Lussac)

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$$

Darin ist  $p$  der Druck [bar],[atm],  $V$  das Volumen [m<sup>3</sup>], [l] und  $T$  die absolute Temperatur [K].

Fasst man die Variablen mit Index 0 zusammen erhält man

$$p = \frac{RT}{V}$$

**Allgemeine Gaskonstante R**

Mit  $p_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $V_0 = 22,414 \text{ l/mol}$  und  $T_0 = 273.15 \text{ K}$  erhält man R

$$R = 0,08206 \frac{\text{l.atm}}{\text{K.mol}} = 8,31447 \frac{\text{J}}{\text{K.mol}}$$

**Gasdichte:**

$$\rho = \frac{Mp}{RT}$$

Darin ist  $M$  die Molmasse

**Isotherme Gasenthalpie  $\Delta H$  [kJ]**

$$\Delta H = \int_{p_1}^{p_2} p dV$$

Das bedeutet, dass die Fläche unter der Isothermen PV-Kurve eine isotherme Enthalpieänderung darstellt.

### Spezifische isobare Wärmekapazität $C_p$ [kJ/kg.K]

Bei isobarer Temperaturänderung ergibt sich eine Enthalpieänderung und damit die spezifische Wärmekapazität  $C_p$ .

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p$$

### Spezifische isochore Wärmekapazität $C_v$ [kJ/kg.K]

Bei isochorer konstanter Temperaturänderung ergibt sich ein Enthalpieänderung und damit die spezifische Wärmekapazität

$$C_v = \left( \frac{dH}{dT} \right)_v$$

Druckeinheiten

Unit 1	Value	Unit 2	Value
psia	14.6959	kg/cm2	1.03323
atm	1	bar G	0
psig	0	kg/cm2 G	0
mmHg	760	torr	760.002
bar	1.01325	in-H2O	406.782
kPa	101.325	mm-H2O	10332.3
MPa	0.101325	mbar	1013.25
Pa	101325	MPa G	0

nach CHEMCAD, F6 Taste

## Reale Gase

### Die van der Waals Gleichung

Die van der Waals Gleichung (1873, Leiden) lautet

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Viele reale Gasgleichungen (Zustandsgleichungen) leiten sich von dieser Gleichung ab. Meist wird darin der Koeffizient  $a$  um  $\omega$ , dem azentrischen Faktor erweitert. Die bekanntesten, erweiterten Zustandsgleichungen sind SRK = Soave-Redlich- Kwong, PR = Peng-Robinson, GS = Grayson-Street, BWRS = Benedict-Webb-Rubin, Dieterici, Berthelot, Redlich, Beattie und Bridgeman sowie Virialgleichungen [Kortüm].

In der van der Waals Gleichung ist  $b$  das starre Eigenvolumen der Gasmoleküle und  $a$  der Anziehungskoeffizient der Moleküle untereinander. Gerade letzteres ist ein äußerst simpler Ansatz zur Beschreibung der komplexen zwischenmolekularen Kräfte und gilt nur für geringe Dichte, also nicht für Flüssigkeiten. Der Wert  $b$  ist offensichtlich temperaturabhängig, da die Moleküle umso näher zusammenstoßen, je höher die Temperatur ist. Dies ist in der van der Waals Gleichung nicht berücksichtigt.

Zur Ermittlung der Parameter  $a$  und  $b$  betrachtet man den kritischen Punkt (s. Grafik) und bildet die 1. und 2. Ableitung  $dp/dV$  und setzt diese = 0. Am kritischen Punkt hat die Isotherme eine horizontale Wendetangente hat. Dort gilt  $V=V_c$  und  $T=T_c$  sowie  $p=p_c$ .

Die 1. Ableitung:

$$\frac{dp}{dV} = \frac{2a}{V_c^3} - \frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = 0$$

Die 2. Ableitung:

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

Durch Division dieser Gleichungen erhält man

$$b = \frac{V_c}{3}$$

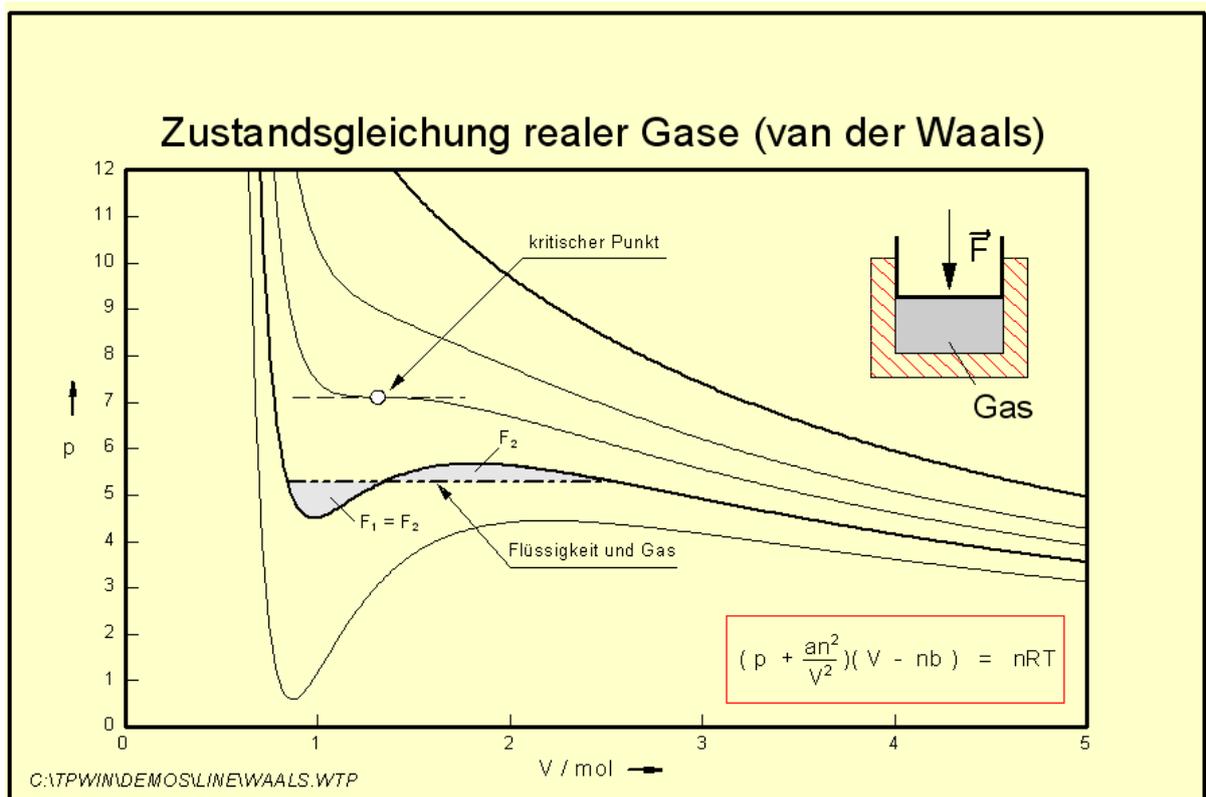
Einsetzen in 1. Ableitung bzw. Basisgleichung führt zu

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c}$$

und

$$b = \frac{1 R T_c}{8 p_c}$$

Grafische Darstellung einiger Isothermen nach van der Waals



Nach TechPlot

Für  $b$  gilt die atomare Näherung:

$$b = 4N_L \frac{4\pi}{3} r^3$$

Darin ist  $r$  = Molekülradius und  $N_L$  die Loschmidtzahl (Avogadro).  $N_L = 6,022 \cdot 10^{23}$

### Kompressibilitätsfaktor

$$Z = \frac{pV}{RT}$$

Am kritischen Punkt gilt mit den kritischen Daten  $V=V_c$  und  $T = T_c$  und  $p = p_c$ :

$$Z_c = s = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375$$

Experimentell findet man meist Werte zwischen 0,25 und 0,30. Der Kompressibilitätskoeffizient ist im VDI-Wärmeatlas grafisch dargestellt.

Mit der van der Waals Gleichung erhält man

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}$$

### Fugazitätskoeffizient:

$$\ln \varphi = \int_0^p (Z-1) \frac{dp}{p}$$

Für Drücke nahe 1 bar gilt näherungsweise

$$RT \ln \varphi = Bp$$

Darin ist  $B$  der 2. Virialkoeffizient der Zustandsgleichung in der Form

$$pV = RT + Bp$$

Mit der van der Waals Gleichung erhält man

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

Für niedrige Drücke ( $p \sim 1$  bar) erhält man aus obigen Gleichungen näherungsweise

$$\varphi = \frac{p}{p_{id}}$$

darin ist  $p$  der Druck z.B. nach van der Waals und  $p_{id}$  der Druck nach dem idealen Gasgesetz bei gleichen Bedingungen, [Kortüm].

Zur nahezu universellen, schnellen Ermittlung des Fugazitätskoeffizienten setzt man für den Druck  $p$  den reduzierten Druck  $p_r = p/p_c$ , d.h. den auf den kritischen Druck  $p_c$  bezogenen Druck  $p$  und erhält

$$\ln \varphi = \int_0^{p_r} \frac{Z-1}{p_r} dp_r$$

Trägt man nun  $\frac{Z-1}{p_r}$  über  $p_r$  auf, lässt sich der Fugazitätskoeffizient durch numerische Integration

ermitteln. Dieser Fugazitätskoeffizient lässt sich wiederum über den reduzierten Druck  $p_r$  mit der reduzierten Temperatur  $T_r = T/T_c$  als Isothermen-Parameter darstellen. Damit erhält man ein nahezu universelles Diagramm für Stoffe, die dem Theorem der übereinstimmenden Zustände gehorchen. Eine weitere, interessante Darstellung ist  $\ln \varphi$  über  $T_r$  mit  $p_r$  als Parameter.

In [Prausnitz, Poling, O'Connell, The Properties of Gases and Liquids] sind für die bekanntesten Zustandsgleichungen Gleichungen zur Berechnung des Fugazitätskoeffizienten angegeben. Diese werden in Chemcad verwendet.

### Joule-Thomson Effekt

Gase kühlen sich bei der Entspannung durch ein Ventil (adiabatisch, irreversibel) ab. Man nennt dies den Joule-Thomson Effekt oder isenthalpischen Drosseloeffekt. Interessant ist die Tatsache, daß Gase sich bei der Entspannung auch erwärmen können. Mit der Definition

$$\delta = \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_p}$$

erhält man den Joule-Thomson-Koeffizient. Darin ist  $\alpha$  der eindimensionale Ausdehnungskoeffizient. Für ideale Gase ist  $\alpha T$  stets = 1 und  $\delta=0$ . Für reale Gase gibt es an der Stelle  $\alpha T = 1$  eine Inversion der Gleichung, da  $\alpha T > 0$  und  $< 0$  werden kann. An dieser Stelle ist  $T = T_i$  die Inversionstemperatur und das Vorzeichen von  $\delta$  verändert sich vom Positiven ins Negative.

Mit der van der Waals Gleichung in der Virialform

$$pV = RT + Bp$$

erhält man für den Joule-Thomson Koeffizienten

$$\delta = \frac{1}{C_p} \left( \frac{2\alpha}{RT} - b \right)$$

Eine genauere Ableitung, die auch für höhere Drücke gute Werte liefert, lautet

$$\delta = \frac{1}{C_p} \left( \frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2 T^2} \right)$$

Für die Inversionstemperatur  $T_i$  liefert die Virialgleichung

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

Da die Koeffizienten  $a$  und  $b$  für alle Gase bekannt sind, sofern man deren kritische Parameter kennt, lässt sich deren Inversionstemperatur leicht berechnen.

Für He und H<sub>2</sub> erhält man  $T_i = 35^\circ\text{C}$ . Bei Raumtemperatur  $25^\circ\text{C}$  erwärmt sich daher H<sub>2</sub> bei der Entspannung durch ein Ventil.

Reale Zustandsgleichung nach SRK (Soave-Redlich-Kwong)

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{RT^{3/2}(v+b)}$$

$$a(T) = 0,42748 \frac{R^2 T_{kr}^2}{P_{kr}} \alpha(T)$$

$$\alpha(T) = \left[ 1 + (0,48 + 1,547\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right]^2$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_{kr}}{P_{kr}}$$

Darin ist  $\omega$ =azentrischer Faktor mit  $p_s$ , dem Sattedampfdruck,  $p_c$  dem kritischen Druck und  $T_r$  der reduzierten Temperatur  $T_r=T/T_c$ .

$$\omega = -\log_{10} \left( \frac{p_s}{p_c} \right)_{T_r=0,7} - 1$$

## Gasgemische

Die Koeffizienten a und b lassen sich für binäre Gasgemische nach den folgenden Näherungsgleichungen (Mischungsregeln) berechnen

$$a_{i,j} = \sqrt{a_i \cdot a_j} (1 - k_{i,j})$$

$$b_{i,j} = \frac{b_i + b_j}{2}$$

Damit werden die Mittelwerte  $a_m = x_i \cdot a_{i,j}$  und  $b_m = x_i \cdot b_{i,j}$ . Dies sind lediglich die geometrischen und arithmetischen Mittelwerte. Darin ist  $k_{i,j}$  der Kreuzkoeffizient, nicht zu verwechseln mit den echten BiPs in van Laar, Wilson und NRTL etc. Mit diesem Koeffizient  $k_{i,j}$  erfolgt üblicherweise eine Anpassung an Messdaten.

Diese Gleichungen gelten auch sinngemäß für Mehrkomponentengemische.

### Wichtige Definitionen

Zum Verständnis dient die o.e. van der Waals Graphik. Kritische Temperatur  $T_c$ : Dies ist die höchste Temperatur, bei der noch ein Zweiphasenzustand möglich ist.

**Kritischer Druck**  $P_c$ : Dies ist der höchste Druck, bei dem noch ein Zweiphasenzustand möglich ist.

**Kritisches Volumen**  $V_c$ : Dies ist das Volumen, welches am kritischen Punkt (kritische Temperatur und kritischer Druck) gilt

**Kondensationspunkt** bzw. Taupunkt: Wählt man eine unterkritische Isotherme und komprimiert das Gas, beginnend bei großem  $V_0$ , so gelangt man zu einer bestimmten Dichte, bzw. Volumen ( $V_1 < V_0$ ) bei der das Gas beginnt zu kondensieren. Dies geschieht aber nur partiell, d.h. am Taupunkt wird nur eine äußerst geringe Gasmenge flüssig werden, und die größere Gasmenge verbleibt.

**Verdampfungspunkt**: Führt man die isotherme Kompression fort, ist die Kondensation beim Volumen  $V_2$  vollständig beendet und die gesamte Gasmenge ist nun flüssig.

Dies ist der Zweiphasenbereich, in welchem Dampf und Flüssigkeit nebeneinander im Gleichgewicht bestehen. An dieser Stelle liefert die van der Waals Gleichung eine S-förmige Isotherme. Ein

Kompressionsverlauf entlang dieser Isothermen ist nicht möglich, da thermodynamisch instabil. Das liefert die Maxwellsche Beziehung. Sie ergibt sich durch Integration zwei flächengleiche Bereiche. Diese kennzeichnen den isothermen Kondensations- bzw. Verdampfungsbereich.

Während dieses Vorgangs bleibt die Temperatur konstant. Dies ergibt sich natürlich aus der Tatsache, dass die Kompression isotherm durchgeführt wurde. Aber auch bei der isobaren Kondensation bleibt die Temperatur konstant.

Der zugehörige Druck während der Kondensation bzw. Verdampfung ist der Satttdampfdruck.

Bei einem Reinstoff sind Kondensations- und Siedetemperatur identisch, bei einem Gemisch sind diese zusätzlich von der Zusammensetzung abhängig.

### **Aggregatzustände**

**Gase:**  $T > T_c$ . Gase können demnach per Definition nicht kondensieren.  $p < p_c$  und  $p > p_c$ .

Beispiel: Für Luft bei 25°C und 1 bar gilt  $p < p_c$

**Dämpfe:**  $T < T_c$  und  $p < p_c$ .  $V > V_c$ . Dies ist der Bereich rechts vom Zweiphasengebiet. Dämpfe können daher kondensieren.

**Flüssigkeit:**  $T < T_c$  und  $p < p_c$ .  $V < V_c$ . Dies ist der Bereich links vom Zweiphasengebiet. Flüssigkeiten können verdampfen.

**Fluid:**  $T \leq T_c$  und  $p \geq p_c$ . Dies ist der Bereich links vom kritischen Punkt, oberhalb  $p_c$ , aber unterhalb  $T_c$ .

### **Flüssigkeiten**

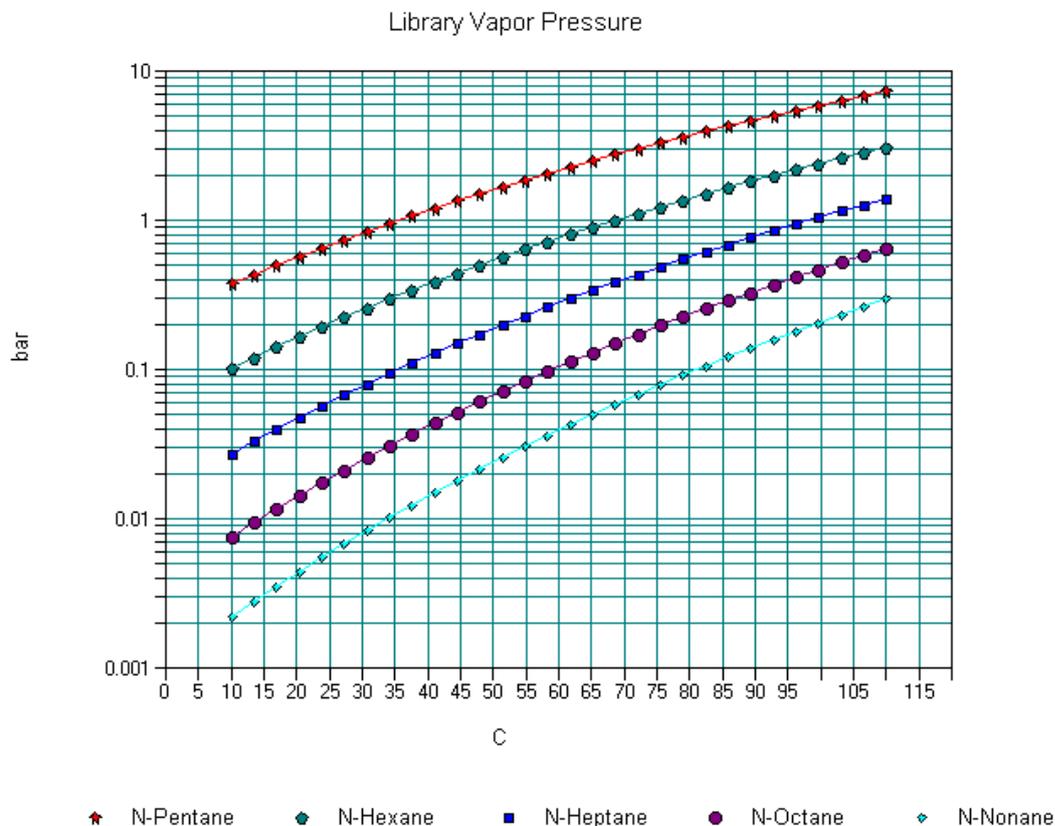
#### **Dampfdruck**

Dies ist der (Satttdampf-) Druck, der bei einer gegebenen Temperatur sich über einer Flüssigkeit einstellt. Der Dampfdruck eines Stoffes ist druckabhängig.

Gesetz von Clausius- Clapeyron (August)

$$\ln p = A - \frac{B}{T}$$

Diese Beziehung lässt sich leicht aus der Gibbs'schen Fundamentalgleichung sowie aus der o.g. Maxwell'schen Beziehung und einem Kreisprozess ableiten.



Dampfdrücke 5 verschiedener Alkane mit Chemcad 6.2

### Verdampfungsenthalpie:

Dies ist die Enthalpie, welche notwendig ist, eine bestimmte Menge Flüssigkeit zu verdampfen. Meist wird diese auf 1 kg oder 1 kmol bezogen.

### Flüssigdichte:

Mit Hilfe der van der Waal'sche Gleichung ( $s = 0,375$ ) läßt sich die Flüssigdichte nur für die wenigen Stoffe, die dem Theorem der übereinstimmenden Zustände (Edelgase, niedrige Alkane,  $s=0,29$ ) näherungsweise ermitteln. Für polare Stoffe wie z.B. Wasser ergibt sich eine Abweichung der Flüssigdichte von 30%,  $s = ???$ . Für ein besseres Ergebnis müsste neben  $T_c$  und  $p_c$  auch  $V_c$  angepasst werden.

### Phasengleichgewichte:

#### Partialdruck

Dies ist der Dampfdruckanteil eines Stoffes in einem Gasgemisch. Nach Dalton gilt in der Gasphase

$$p_i = y_i P$$

Beispiel:

Luft besteht zu 21 mol% aus Sauerstoff, 78 mol% aus Stickstoff und 1 mol% aus Argon (CO<sub>2</sub> kann mit 0,03 mol% vernachlässigt werden). Der Partialdruck aller Stoffe bei 1 bar lautet:

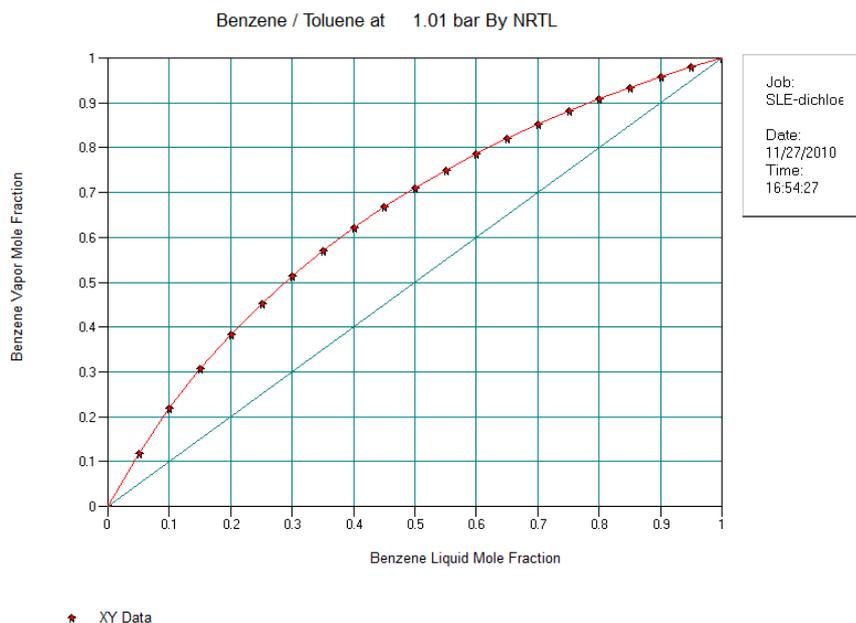
Sauerstoff:  $p_1 = 0,21 * 1 \text{ bar} = 0,21 \text{ bar}$

Stickstoff:  $p_2 = 0,78 \text{ bar}$

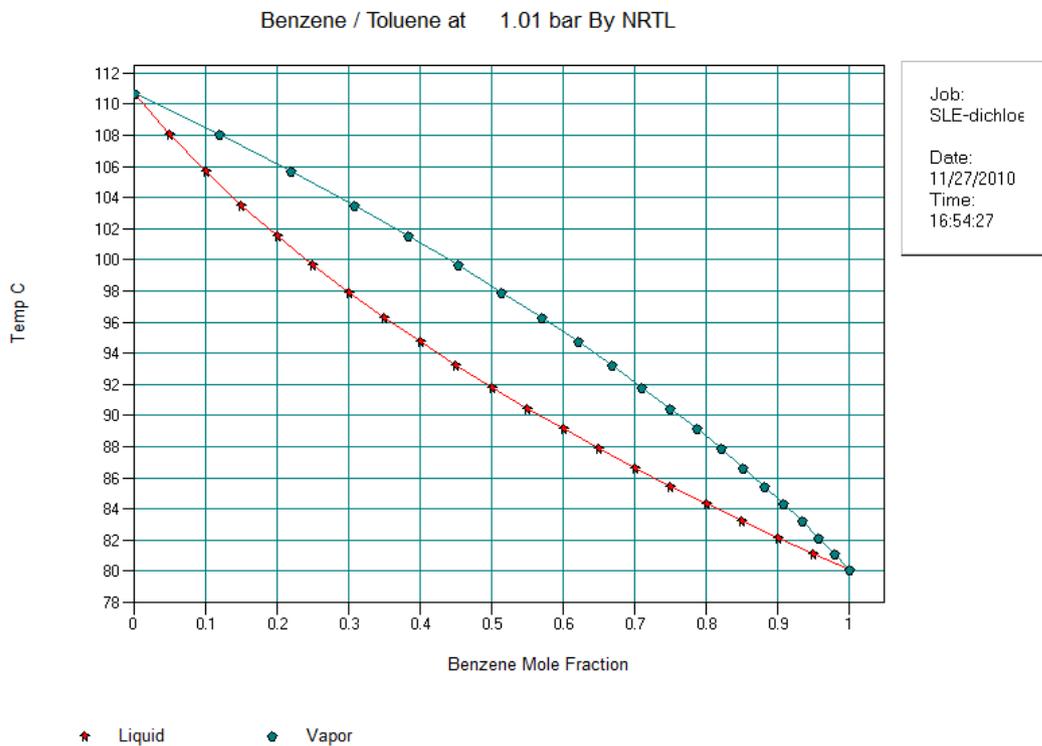
Argon  $p_3 = 0,01 \text{ bar}$

Es gilt  $p = \sum p_i$ , d.h.  $p = p_1 + p_2 + p_3 = 0,21 + 0,78 + 0,01 = 1 \text{ bar}$

### Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE)



McCabeThiele (xy, isobar) Diagramm des binären Gemisches Benzol-Toluol (nahezu ideal)



Txy-(isobar) Diagramm mit Kondensations- und Taukurve des binären Gemisches Benzol-Toluol

### Raoult'sches Gesetz:

Der Partialdruck berechnet sich aus der Flüssigphase

$$P_i = x_i P_{s,i} \gamma_{i,j}$$

Ist  $\gamma=1$ , liegt das ideale Raoult'sche Gesetz vor.  $\gamma$  ist der Aktivitätskoeffizient,  $x$  der Molenbruch in der Flüssigphase,  $P_s$  der Satttdampfdruck,  $i$  die betrachtete Komponente (Stoff).

### Aktivitätskoeffizient:

Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  ergibt sich aus den zwischenmolekularen Wechselwirkungen innerhalb einer Flüssigkeit.

## Dalton'sches Gesetz

Der Partialdruck in der Gasphase berechnet sich zu

$$P_i = y_i P \varphi_i$$

Ist  $\varphi=1$ , liegt das ideale Dalton'sche Gesetz vor.  $\varphi$  ist der Fugazitätskoeffizient,  $y$  der Molenbruch in der Gasphase,  $P$  der Betriebsdruck. Der Fugazitätskoeffizient  $\varphi$  ergibt sich aus der Realen Gasgleichung (z.B. van der Waals.)

## K-Wert (k-value)

Der K-Wert ist das Verhältnis der Molanteile Gas- zu Flüssigphase.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

## Flüchtigkeit (volatility)

Die Flüchtigkeit ist das Verhältnis der K-Werte

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j}$$

Sind die Gasphase und die Flüssigphase ideal, werden  $\varphi = 1$  und  $\gamma = 1$  und damit  $y_i = P_i/P$  sowie  $x_i = P_i/P_{s,i}$  und man erhält

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_{s,i}}{P}$$

Bei idealen Phasen ergibt sich daher der K-Wert aus dem Verhältnis des Sattedampfdrucks zum Betriebsdrucks.

Für eine ideale Flüchtigkeit ist die Flüchtigkeit wie folgt definiert:

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{P_{s,i}}{P_{s,j}}$$

Die ideale Flüchtigkeit ist daher das Verhältnis zweier Sattedampfdrücke.

Bei einem Dreistoffgemisches gilt nach Dalton  $p_1 = P^* y_1$  umgeformt

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1}{p_1 + p_2 + p_3}$$

Nach Raoult gilt für den Partialdampfdruck, Molbruch und Satttdampfdruck

$$P_1 = x_1 P_{1,S}$$

Eingesetzt erhält man

$$y_1 = \frac{x_1 P_{1,S}}{x_1 P_{1,S} + x_2 P_{2,S} + x_3 P_{3,S}}$$

Setzt man darin die o.e. Flüchtigkeit, bezogen auf den 3. Stoff als Schwersieder ein, erhält man

$$y_1 = \frac{x_1 \alpha_{1,3}}{x_1 \alpha_{1,3} + x_2 \alpha_{2,3} + x_3 \alpha_{3,3}}$$

Diese Gleichung läßt sich auf beliebige Mehrstoffgemische übertragen und es gilt

$$y_i = \frac{x_i \alpha_{i,n}}{\sum_{j=1}^{j=n} x_j \alpha_{j,n}}$$

Die Flüchtigkeit  $\alpha_{3,3}$  bzw.  $\alpha_{n,n}$  wurde nur der Vollständigkeit erwähnt und ist natürlich = 1 zu setzen. Die Flüchtigkeit lässt sich aus den Dampfdrücken der beteiligten Stoffe berechnen. Setzt man für die Satttdampfdrücke die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung ein, erhält man die Abhängigkeit der idealen Flüchtigkeit von der Temperatur.

Aus  $\ln P = A + B/T$  wird

$$P_s = e^{(A+B/T)}$$

Daraus ergibt sich die Aussage, dass die Flüchtigkeit nur dann temperaturunabhängig ist, wenn die Steigungen beider Dampfdruckkurven identisch sind. Das ist auch bei idealen Gemischen durchaus nicht immer der Fall. Deshalb sind die Flüchtigkeiten über den betrachteten Bereich zu mitteln. Anstelle dem arithmetischen Mittel wird meist des geometrische Mittel verwendet:

$$\alpha = [\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3]^{1/3}$$

Löst man die o.g. Gleichung nach x auf erhält man

$$x_i = y_i \frac{\sum \alpha_i x_i}{\alpha_i}$$

Die Indices für  $\alpha$  sind hier vereinfacht dargestellt. Setzt man diese Gleichung in die folgenden Gleichung ein (Beispiel Dreistoffgemisch)

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

erhält man

$$y_1 \frac{\sum \alpha_1 x_1}{\alpha_1} + y_2 \frac{\sum \alpha_2 x_2}{\alpha_2} + y_3 \frac{\sum \alpha_3 x_3}{\alpha_3} = 1$$

Umgestellt ergibt sich

$$\frac{y_1}{\alpha_1} + \frac{y_2}{\alpha_2} + \frac{y_3}{\alpha_3} = \frac{1}{\sum \alpha_i x_i}$$

Daraus ergibt sich für den allgemeinen Fall die Summenformel

$$\sum \alpha_i x_i = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\alpha_i}}$$

Setzt man diesen Ausdruck oben ein erhält man

$$x_i = y_i \frac{\sum \frac{y_i}{\alpha_i}}{\alpha_i}$$

Mit dieser Gleichung kann aus der Zusammensetzung eines Dampfgemisches die Zusammensetzung der damit im Gleichgewicht stehenden Flüssigkeitszusammensetzung berechnet werden, also genau umgekehrt wie die obige Gleichung.

Reale Flüssigkeiten, Aktivitätskoeffizient

In der Praxis hat man es überwiegend mit realen Flüssiggemischen zu tun. Diese zeichnen sich durch aus, daß im Raoult'schen Gesetz der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  zu berücksichtigen ist. Dieser läßt sich aus dem Gibbs Duhem Gesetz, in welchem die Beziehung für  $\gamma$  und  $G$ , der Gibbs'schen Enthalpie definiert ist, herleiten. Für die Gibbs'sche Enthalpie (von manchen Autoren auch Gibbs'sche Energie genannt) gilt

$$G = H - TS$$

Darin ist H die Enthalpie und S die Entropie.

Für das chemische Potenzial gilt:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)$$

Das chemische Potenzial ergibt sich daher aus der partiellen Änderung der Gibbs'schen Enthalpie durch Änderung der Molmenge. Aus dem chemischen Potenzial erhalten wir

$$\mu = RT \ln \gamma$$

Damit gewinnen wir den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$ . Dieser kommt in der Raoult'schen Gleichung vor

$$P = x P_s \gamma$$

Darin ist P der Partialdruck, x der Molbruch in der Flüssigphase und  $P_s$  der Satttdampfdruck bei der Gleichgewichtstemperatur. Nun müssen wir eine Beziehung für G finden.

Für die Gibbs'sche Enthalpie G einer Mischung gilt:

$$G_{\text{real}} = G_{\text{ideal}} + G^E$$

$G^E$  = Excess-Enthalpie. Das ist der Realanteil der Gibbs'schen Enthalpie.

Es gilt generell

$$G = n_T \cdot g$$

Darin ist  $n_T$  die Molmenge.

Für den Aktivitätskoeffizient gilt

$$RT \ln \gamma_i = \frac{\partial G_i^E}{\partial n_i}$$

Für 1 mol gilt

$$RT \ln \gamma_i = n_T \frac{\partial g_i^E}{\partial n_i}$$

Es gilt nun, einen Energieansatz für  $g^E$  zu finden. Der einfachste ist der Porter Ansatz  $g^E = RT A x_1 x_2$

Oder in anderer Schreibweise

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2$$

Darin ist A der Porter Koeffizient. Man findet in der Literatur auch die vereinfachte Schreibweise:

$$g^E = Ax_1x_2$$

Es gilt (s.o.)

$$G^E = n_T g^E$$

Für ein binäres Gemisch gilt

$$n_T = n_1 + n_2$$

Eingesetzt erhält man

$$G^E = (n_1 + n_2)g^E = (n_1 + n_2)RTAx_1x_2$$

Es gilt

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{und} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Nach dem Einsetzen erhält man

$$G^E = RTA \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

Mit Hilfe der Substitution  $G = u \cdot v$  und der Quotientenregel

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{u}{v} \right) = \frac{u'v - v'u}{v^2}$$

bzw. der Produktregel

$$\frac{d}{dx}(uv) = u'v + uv'$$

erhält man nach Ausmultiplizieren des Zählers und Einführung des Molbruches

$$\frac{\partial G^E}{\partial n_1} = RTA \frac{n_2(n_1 + n_2) - n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} = RTAx_2$$

Für  $n_2$  ergibt sich ein analoges Ergebnis

Mit der obigen Gibbs-Duhem-Gleichung

$$RT \ln \gamma_i = \frac{\partial G_i^E}{\partial n_i}$$

wird

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad \text{und} \quad \ln \gamma_2 = Ax_1^2$$

Dies ist der einfachste Ansatz, der die Gibbs-Duhem Gleichung erfüllt und grundsätzlich näherungsweise für viele thermodynamische Betrachtungen verwendet werden kann. Immerhin lassen sich damit Azeotrope und Mischungslücken in der Flüssigphase berechnen. Für die Praxis ist er aber zu ungenau.

Für ein Mehrstoffgemisch gilt

$$g^E = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n A_{ij} x_i x_j$$

Die Bildung einer solchen Doppelsumme erfordert etwas mehr mathematische Aufmerksamkeit. Darin ist  $n$  die Summe der Stoffe. Die Variablen  $i$  und  $j$  sind nicht identisch. Ist z.B.  $n = 3$  wird zunächst  $i = 1$ , dann wird  $j = 1, 2, 3$ . Die Summe über  $j$  (die zweite Summe) ist dann  $A_{11}x_1x_1 + A_{12}x_1x_2 + A_{13}x_1x_3$ . Dann wird  $i = 2$  und  $j = 1, 2, 3$ . Die Summe über  $j$  ist also  $A_{21}x_2x_1 + A_{22}x_2x_2 + A_{23}x_2x_3$ . Dann wird  $i = 3$  und  $j = 1, 2, 3$ . Die Summe über  $j$  ist mit  $i = 3$   $A_{31}x_3x_1 + A_{32}x_3x_2 + A_{33}x_3x_3$ . Die Summe über  $i$  (erste Summe) wird nun gebildet aus den drei Summen über  $j$ . Damit ist die Doppelsumme fertig. Es ist zu beachten dass  $A_{11} = 0$  und  $A_{22} = 0$  und  $A_{33} = 0$  sind.

### Entmischung:

Entmischung bedeutet, dass sich zwei Flüssigkeiten nicht mischen wie z.B. Öl-Wasser. Damit dieser Zustand existieren kann, muss dieser energetisch günstiger sein, als die totale Vermischung, z.B. Ethanol-Wasser. Das lässt sich mit der Gibbs-Duhem-Gleichung und dem Porter Ansatz ableiten.

Die allgemeine Gleichung der molaren Gibbs'schen Energie dazu lautet

$$g^{\text{real}} = g^{\text{id}} + g^E$$

dies ist die Summe der idealen molaren Gibbs'schen Enthalpie + Excess Gibbs'schen Enthalpie. Mit den Gleichungen für

$$g^{\text{id}} = RT \times \ln x$$

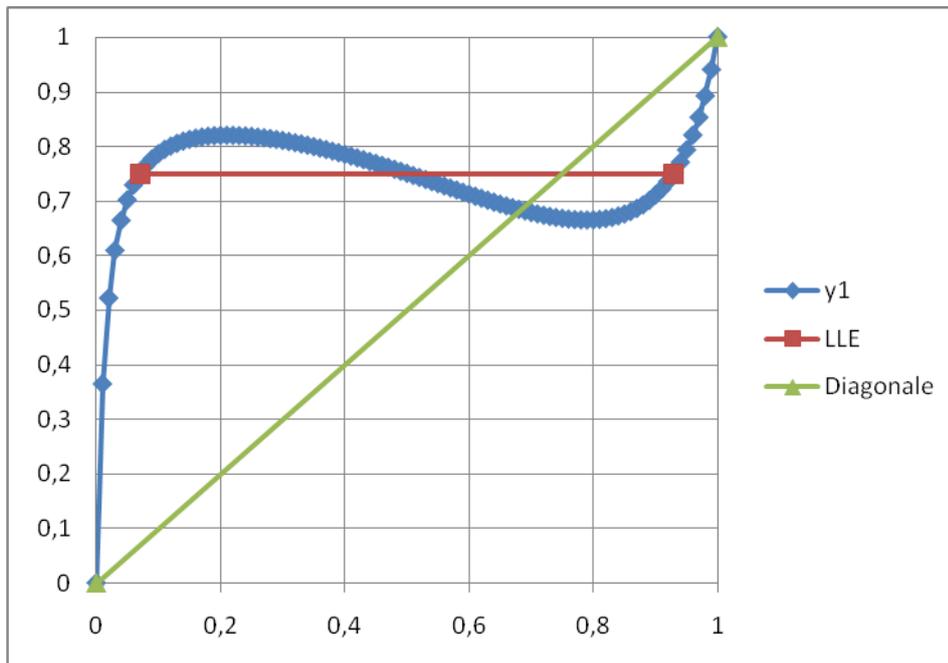
und

$$g^E = RTx \ln \gamma$$

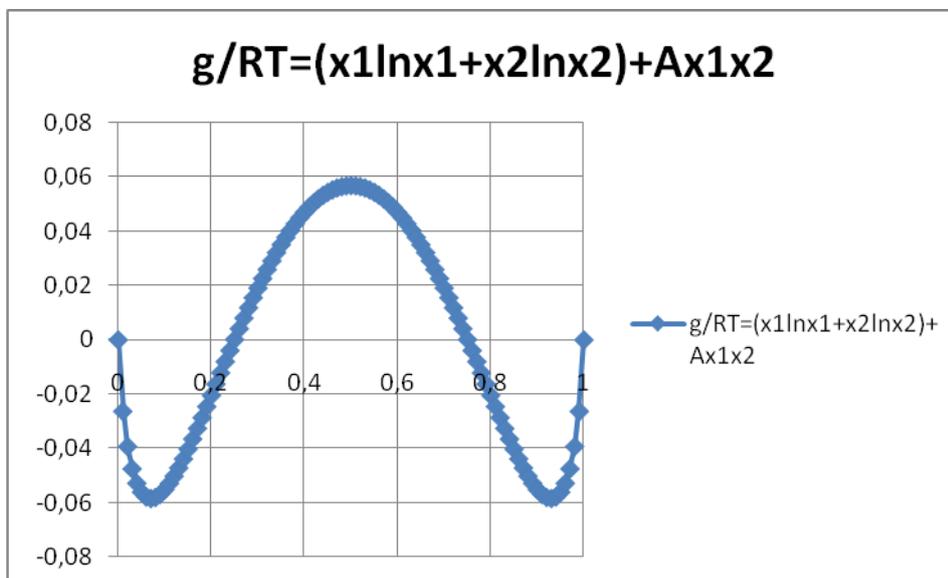
erhält man

$$g^{\text{real}} = RTx \ln x + RTx \ln \gamma$$

Setzt man darin die Gleichung von Porter ein, kann man tatsächlich nachweisen, dass ab einem Porter Parameter  $A > 2$  Entmischung thermodynamisch nachzuweisen ist. Diese entsteht dadurch, daß sich 2 Minima bilden. Diese entsprechen den 2 Mischungslücken. Am Beispiel Öl-Wasser bedeutet das mit dem Portermodell, dass sich genauso viel Öl in Wasser wie sich Wasser im Öl löst. Die einfache Porter-Gleichung liefert hierfür eine symmetrische Lösung der Löslichkeitskonzentrationen. In der Realität gibt es diese Symmetrie allerdings nur bei wenigen Systemen. Daher genügt der Porteransatz nur zur qualitativen Betrachtung.



xy-Phasen-Diagramm mit Entmischung nach Porter



$g^E = f(x)$  nach Porter

$$g/RT = f(x)$$

Weitere  $g^E$  Modelle:

Eine der ältesten Ansätze ist die van Laar Gleichung. Diese lautet für binäre Mischungen

$$g^E/RT = \frac{A_{12} x_1 x_2}{x_1 (A_{12}/A_{21}) + x_2}$$

Daraus erhält man mit der Gibbs-Duhem-Gleichung wie oben am Beispiel des Porter Modells gezeigt das Ergebnis

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left( \frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$$

Für Mehrstoffgemische lautet die van Laar Gleichung

Für binäre Gemische lautet die Margules-Gleichung

$$g^E/RT = x_1 x_2 [A_{21} x_1 + A_{12} x_2]$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2 (A_{21} - A_{12}) x_1]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2 (A_{12} - A_{21}) x_2]$$

Für Mehrstoffgemische lautet die Margules-Gleichung

Für binäre Gemische lautet die Wilson-Gleichung

$$g^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right)$$

Für Mehrstoffgemische lautet die Wilson-Gleichung

Für binäre Gemische lautet die UNIQUAC-Gleichung

$$g^{EC}/RT = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \cdot \left( q_1 x_1 \ln \frac{\vartheta_1}{\varphi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\vartheta_2}{\varphi_2} \right)$$

$$g^{ER}/RT = -q_1 x_1 \ln(\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\vartheta_2 + \vartheta_1 \tau_{12})$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R$$

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\vartheta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right)$$

$$\ln \gamma_1^R = -q_1 \ln(\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}) + \vartheta_2 q_1 \cdot \left( \frac{\tau_{21}}{\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\vartheta_1 \tau_{12} + \vartheta_2} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\vartheta_2}{\varphi_2} + \varphi_1 \left( l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right)$$

$$\ln \gamma_2^R = -q_2 \ln(\vartheta_1 \tau_{12} + \vartheta_2) + \vartheta_1 q_2 \cdot \left( \frac{\tau_{12}}{\vartheta_1 \tau_{12} + \vartheta_2} - \frac{\tau_{21}}{\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}} \right)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10$$

Für Mehrstoffgemische lautet die UNIQUAC-Gleichung

Für binäre Gemische lautet die NRTL-Gleichung

$$g^E/RT = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

Für Mehrstoffgemische lautet die NRTL-Gleichung:

$$G^E = RT \sum_{j=1}^k x_j \frac{\sum_{i=1}^k x_i G_{ij} \tau_{ij}}{\sum_{i=1}^k x_i G_{ij}}$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right)$$

mit

$$\tau_{ji} = A_{ji} + B_{ji}/T + C_{ji} \cdot \ln(T) + D_{ji} \cdot T$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

$T$  = Temperature in Kelvin

Dasselbe gilt auch für den Doppelindex ij.

Aus Stephan, Mayinger, Band 2 „Thermodynamik“ wurden die nachfolgenden Herleitungen entnommen.

In einer binären Mischung zweier Flüssigkeiten ordnen sich die Moleküle entweder rein zufällig oder strukturiert an. Zufällig ordnen sie sich dann an, wenn es keine zwischenmolekularen Wechselwirkungen d.h. Potentiale gibt, wie man das am ehesten bei Edelgasen vorfindet. Eine strukturierte Anordnungen finden man am ehesten bei polaren Molekülen wie z.B. bei Wasser untereinander und bei Ethanol untereinander. In einem Gemisch z.B. Wasser-Ethanol gilt für die Molekülverteilung folgender Ansatz

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} g_{ji}/R_m T)}{x_i \exp(-\alpha_{ji} g_{ii}/R_m T)}$$

Damit wird das Verhältnis der Konzentration z.B.  $x_{21}$  zu  $x_{11}$  berechnet, d.h. binär zu gleichartig. Darin sind  $g_{ij}$  und  $g_{ji}$  die Wechselwirkungspotentiale und  $\alpha$  ein Maß für die nicht zufällige Verteilung. Daraus erhält man durch Umformen

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp[-\alpha_{ji}(g_{ji} - g_{ii})/R_m T]$$

Da die Summe über alle  $x_i$  und alle  $x_j = 1$  ist gilt

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp[-\alpha_{ji}(g_{ji} - g_{ii})/R_m T]}{\sum_{l=1}^K x_l \exp[-\alpha_{li}(g_{li} - g_{ii})/R_m T]}$$

Für den Realanteil des chemischen Potentials gilt

$$\mu_i^E = \sum_{j=1}^K x_{ji}(g_{ji} - g_{ii})$$

Damit erhält man den Realanteil der freien Enthalpie

$$\bar{G}^E = \sum_{k=1}^K x_k \mu_k^E = \sum_{k=1}^K x_k \sum_{j=1}^K x_{jk}(g_{jk} - g_{kk})$$

Die obige Gleichung eingesetzt ergibt

$$\frac{\bar{G}^E}{R_m T} = \sum_{k=1}^K x_k \sum_{j=1}^K \frac{x_j \exp[-\alpha_{jk}(g_{jk} - g_{kk})/R_m T]}{\sum_{l=1}^K x_l \exp[-\alpha_{lk}(g_{lk} - g_{kk})/R_m T]}$$

Mit den Abkürzungen

$$C_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$$

wobei meist  $g_{ii} = 0$  und  $G_{jj} = 0$  gesetzt werden, und

$$\tau_{ji} = C_{ji}/R_m T$$

und

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$$

lässt sich der Realteil der freien Enthalpie wie folgt schreiben

$$\bar{G}^E = R_m T \sum_{k=1}^K x_k \frac{\sum_{j=1}^K x_j G_{jk} \tau_{jk}}{\sum_{l=1}^K x_l G_{lk}}$$

Mit der Gibbs-Duhem Gleichung

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n} = RT \ln \gamma$$

erhalten wir den Aktivitätskoeffizienten durch Ableitung obiger  $G^E$  - Gleichung

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^K x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^K x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^K \frac{x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^K x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^K x_l G_{lj} \tau_{lj}}{\sum_{k=1}^K x_k G_{kj}} \right)$$

Alle diese Modelle benötigen binäre Koeffizienten zur Berechnung des Phasengleichgewichts. Diese Koeffizienten lassen sich nicht vorausberechnen und müssen vermessen werden. Immerhin können sie auf dieser Basis sogar Mehrstoffphasengleichgewichte berechnen. Nicht vermessene Koeffizienten lassen sich mit dem Unifac Modell abschätzen.

Das Unifac Modell (**U**niversal **Q**uasichemical **F**unctional **G**roup **A**ctivity Coefficient) wurde von Fredenslund, Gmehling, Prausnitz und Rasmussen entwickelt und berechnet die Aktivitätskoeffizienten auf der Basis von Molekülabschnitten, sog. Inkrementen. Dieses Modell ist nicht besser als die o.g., jedoch sehr hilfreich für den Fall, wenn keine Meßdaten vorliegen.

Neuere Modell wie EDS und SAFT sehen vielversprechend aus, haben sich in der Praxis aber noch nicht bewährt.

Das z.Z. in der Praxis am meisten gebräuchliche Modell ist NRTL. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens 3 Koeffizienten verwendet. Diese sind  $B_{ij}$  und  $B_{ji}$  und  $\alpha$ , die Zahl der Koeffizienten kann auf 9 Koeffizienten ausgebaut werden kann, und damit sehr komplexe Systeme berechnen kann.

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten binärer Gemische aller hier genannten Modelle einschließlich Unifac stehen Excel-VBA Programme zur Verfügung, ebenso für Mehrstoffgemische mit dem NRTL-Modell.

Wie wir oben gesehen haben, besteht die NRTL Gleichung für Mehrkomponentengemische aus mehreren Summen.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right)$$

In einem Dreistoffgemisch beträgt  $i = 1-3$ . Zur Berechnung von Gamma 1 setzt man  $i = 1$  und berechnet jede der Summen, wobei  $i$  konstant = 1 ist. Es sei  $x_1 = 0,3$ ,  $x_2 = 0,5$  und  $x_3 = 0,3$  weiterhin gilt  $B$ . Um das Prinzip der Summenberechnung zu verstehen, betrachten wir die Summe im Zähler des ersten Bruches

$$\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j$$

$i = 1$  und  $j$  wird 1, 2 und 3. Daher lautet der Doppelindex  $ji$  in dieser Summe wie folgt: 11, 21, und 31. Und damit lautet die Summe im einzelnen

$$\text{Summe} = \tau_{11} G_{11} x_1 + \tau_{21} G_{21} x_2 + \tau_{31} G_{31} x_3$$

Darin ist  $\tau_{11} = 0$  und  $G_{11} = 0$ .

Wir berechnen daher  $\tau_{21}$  und  $\tau_{31}$  sowie  $G_{21}$  und  $G_{31}$ . Die Gleichung für  $\tau$  lautet

$$\tau_{ji} = A_{ji} + B_{ji}/T + C_{ji} \cdot \ln(T) + D_{ji} \cdot T$$

Für die meisten binären Gemische existieren nur Daten für  $B$  und  $\alpha$ . Dann gilt für  $\tau$

$$\tau_{ji} = \frac{B_{ji}}{T}$$

Für B gilt die Tabelle

I	J	B <sub>ij</sub>	B <sub>ji</sub>	alpha <sub>ij</sub>	alpha <sub>ji</sub>
1	2	-155,498	190,058	0,3053	0,3053
1	3	-24,4933	307,166	0,3001	0,3001
2	3	-55,1681	670,441	0,30331	0,30331

Beispiel: B<sub>11</sub>=0, B<sub>12</sub> = -155,498, B<sub>31</sub> = 307,166. Für alpha gilt alpha<sub>ij</sub> = alpha<sub>ji</sub>.

Mit T = 298 K erhalten wir mit i = 1

$$\tau_{21} = B_{21}/T = 190,058/298 = 0,63777,$$

$$\tau_{31} = B_{31}/T = 307,166/298 = 1,0307$$

Für G gilt

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji})$$

das bedeutet

$$G_{ij} = e^{(-\alpha_{ji}*\tau_{ji})}$$

Damit erhalten wir

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{21} * \tau_{21}) = \exp(-0,3053*0,63777)=0,82307,$$

$$G_{31} = \exp(-\alpha_{31}*\tau_{31}) = \exp(-0,3001 * 1,0307) = 0,73393$$

$$\text{Daher lautet die Summe} = 0,63777*0,82307*0,5 + 1,0307*0,73395*0,2 = 0,41377$$

So mühsam die manuelle Berechnung von Summen ist, umso einfacher ist die Programmierung in Excel-VBA.

Eine Besonderheit hat die NRTL Formel. Während im ersten Teil nur der Index j verändert wird, wird im zweiten Teil in der Summe

$$\sum_{j=1}^m$$

welche sich vor dem Bruch befindet, j verändert und in den folgenden untergeordneten Summen i in Form von l und n verändert. Auch das lässt sich auf einfache Weise in VBA verwirklichen, so dass uns das mühsame manuelle Rechnen erspart bleibt.

**Feststoffgleichgewicht, Solid-Liquid-Equilibrium (SLE)**

Es gilt

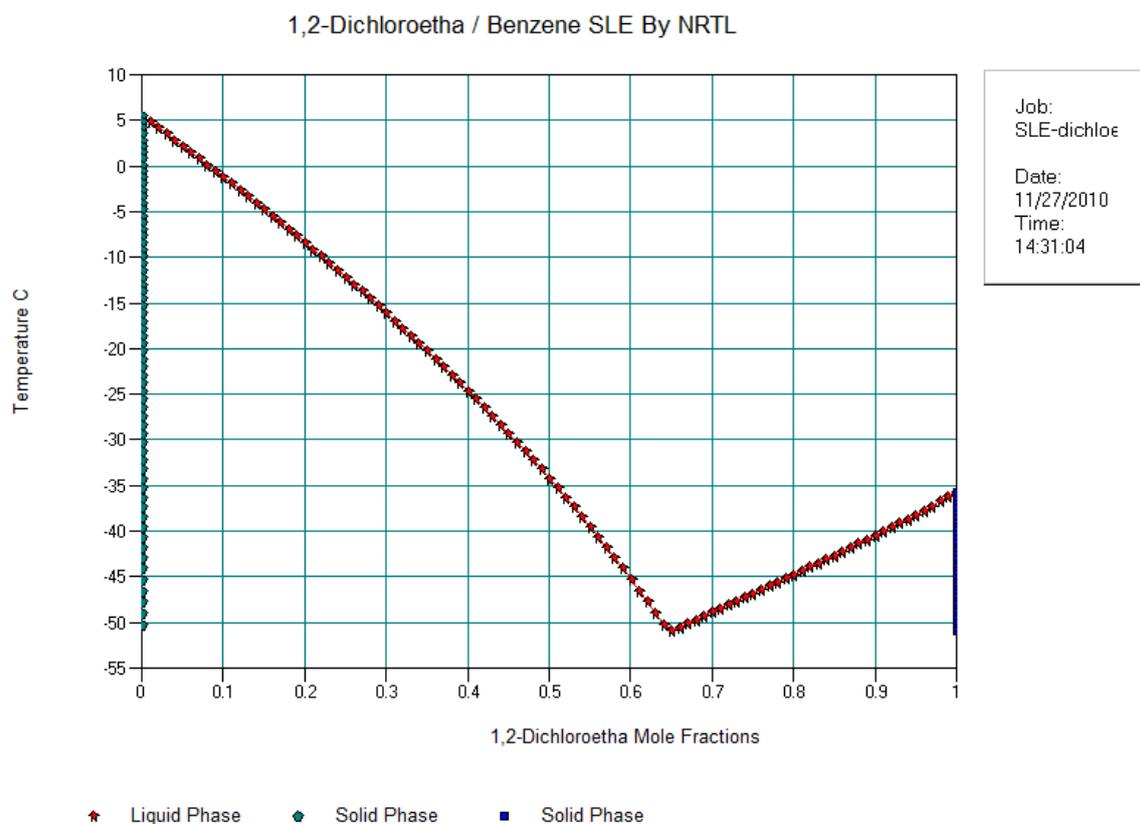
$$\ln x_i \gamma_i = -\frac{\Delta h_{m,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right)$$

Darin ist  $h_m$  die Schmelzenthalpie (Heat of fusion) und  $T_m$  die Schmelztemperatur (meltingpoint). Es gilt die Näherung, dass die  $C_p$ -Werte beider Stoffe identisch sind.

### Beispiel 1,2-Dichlorethan (1) und Benzol (2)

Die charakteristischen Daten sind:  $h_{m,1}=2090$  cal/mol,  $h_{m,2}= 2378,6$  cal/mol,  $T_{m,1} = -35,5$  °C,  $T_{m,2} = 5,53$  °C

Daraus erhält man bei  $T=-10^{\circ}\text{C}$   $x_1 = 0,75$  und bei  $-50^{\circ}\text{C}$   $x_2=0,75$ . Berechnet man die Löslichkeiten von den jeweiligen Schmelzpunkten aus, so treffen sich in diesem Beispiel die Löslichkeitskurven am Eutektikum, dem niedrigsten Schmelzpunkt.



### Schmelzdiagramm nach CHEMCAD 6.3.1 mit NRTL Parametern

NRTL Parameters:  $T_{ij} = A_{ij} + B_{ij}/T + C_{ij} * \ln(T) + D_{ij} * T$  (T Deg K)

I	J	B <sub>ij</sub>	B <sub>ji</sub>	Alpha	A <sub>ij</sub>	A <sub>ji</sub>	C <sub>ij</sub>	C <sub>ji</sub>	D <sub>ij</sub>	D <sub>ji</sub>
1	2	-61.10	70.65	0.305	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

In dieser Berechnung ist die Reinstoffkristallisation unterstellt. Die Mischkristallbildung ist darin nicht explizit enthalten.

### Fest-Festgleichgewichte SSE:

Ein Mischkristallsystem (z.B. Eisen-Kohlenstoffdiagramm) kann man sich wie 2 SLE zusammengesetzt vorstellen. Dabei prüft man, welche Mischungen beiden Systemen gemeinsam sind und teilt die Berechnung auf beide Systeme aus, wobei die gemeinsamen Mischungen identisch sein müssen.

### Partielle molare Größe:

Die physikalische Eigenschaft eines idealen Gemisches setzt sich aus den molaren Anteilen der Reinstoffeigenschaften  $Z_i$  zusammen.

$$Z = \sum x_i Z_i$$

Darin ist  $Z_i$  die partielle molare Größe und  $Z$  die Eigenschaft selbst. Für ein reales Gemisch verwendet man den Gibbs-Duhem Ansatz

$$Z = Z^{id} + Z^E$$

Mit  $Z^E$  dem Exzeßanteil der Eigenschaft. Daraus lassen sich die Gleichungen

$$Z_1 = Z + (1 - x_1) \left( \frac{\partial Z}{\partial x_1} \right)$$

$$Z_2 = Z - x_1 \left( \frac{\partial Z}{\partial x_1} \right)$$

definieren.

Darin ist  $Z$  die Mischungsgröße. Es gilt weiterhin

$$\Delta Z = Z - \sum x_i Z_i$$

Darin ist  $\Delta Z$  die Differenz zwischen der realen Eigenschaft  $Z$  und der Summe der Anteile der Reinstoffdaten  $Z_i$ . Bei einer idealen Mischung ist  $\Delta Z=0$ .

### Beispiel Mischungsvolumen Ethanol-Wasser.

Mischt man  $V_1=500 \text{ cm}^3$  Ethanol,  $\rho_1=58,55 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $n_1 = 8,54 \text{ mol}$  mit  $V_2=500 \text{ cm}^3$ ,  $\rho_2=18,06 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $n_2=27,68 \text{ mol}$  Wasser, ergibt sich ein Gemischvolumen von  $V=973,5 \text{ cm}^3$ ,  $n=36,22 \text{ mol}$ . Die Differenz zum idealen Gemischvolumen beträgt daher  $\Delta V=26,5 \text{ cm}^3 = 36,22 \text{ mol} \cdot \Delta v$ . Daraus ergibt sich  $\Delta v=-0,73 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Es gilt:

$$\Delta V = n \cdot \Delta v$$

Man kann für  $\Delta v$  den Porteransatz verwenden:

$$\Delta v = A x_1 x_2$$

Man erhält

$$v_1 = v + (1 - x_1) \left( \frac{\partial v}{\partial x_1} \right)$$

und

$$v_2 = v - x_1 \left( \frac{\partial v}{\partial x_1} \right)$$

Mit

$$v = \Delta v + x_1 v_1 + x_2 v_2$$

ergibt sich mit dem Porteransatz

$$v = A x_1 x_2 + x_1 v_1 + x_2 v_2$$

sowie

$$\left( \frac{\partial v}{\partial x_1} \right) = A(1 - 2x_1) + v_1 - v_2$$

Diese Größe lässt sich in die obige Fundamentalgleichung einsetzen und man erhält eine brauchbare Formel für die Eigenschaften eines binären Gemisches. Der Porter-Parameter wird dabei an Messdaten angepasst.

#### Literatur:

1. Gmehling: Thermodynamik, Bd. 2, 1992
2. Prausnitz, Gmehling: vt-Hochschulkurs III, Thermische Verfahrenstechnik, Phasengleichgewichte, 1979
3. G. Kortüm, Einführung in die chemische Thermodynamik, 5. Auflage, S. 200, Verlag Chemie, 1966
4. Pfennig: Thermodynamik der Gemische, Springer-Verlag, 2004
5. Lüdecke: Thermodynamik, 2000

6. Perry, 7. Auflage, S. 4-17- 18, Mc Graw Hill, 1997
7. Smith et al. „Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics“ 6. Edition, Mc Graw Hill (Lee und Kesler haben den Fugazitätskoeffizienten tabellarisch gegen  $P_r$  und  $T_r$  berechnet.)

Wolfgang Schmidt  
November 2012