

3.0	Chemische Thermodynamik	3
3.1	Möglichkeiten und Grenzen	3
3.2	PVT-Verhalten reiner Stoffe	6
3.3	Ideale Gase	12
3.4	Reale Fluide	13
3.4.1	Fugazitäten und Aktivitäten	14
3.4.2	Zustandsgleichungen	18
3.4.2.1	Virialgleichungen	18
3.4.2.2	kubische Zustandsgleichungen	24
3.4.2.3	Generalisierte Zustandsgleichung und Korrespondenz- prinzip	32
3.4.2.4	Kritische Daten	40
3.4.2.5	Ermittlung molarer Wärmekapazitäten idealer Gase	45
3.5	Chemisches Gleichgewicht (Massenwirkungsgesetz).....	47
3.5.1	Berechnung des maximalen Umsatzes	52
3.5.2	Verschiedene Darstellungen der MWG-Konstanten	55
3.6	Chemische Gleichgewichtskonstanten	60
3.6.1	Temperaturabhängigkeit	60
3.6.2	Druckabhängigkeit	63
3.6.3	Berechnungsmethoden	69
3.6.3.1	Gibbs-Helmholtzsche Gleichung	75
3.6.3.2	Gruppenbeitragsmethoden	81
3.7	Regeln von Dodge	89
3.8	Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung bei Simultanreaktionen	92
3.8.1	Grafische Methode	93
3.8.2	Relaxationsmethode (Iterationsverfahren)	98

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 2

3.9	Gibbssche Phasenregel bei heterogenen Gleichgewichtssystemen	109
3.10	Berechnung von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten	116
3.10.1	Fugazitätskoeffizienten reiner Stoffe	118
3.10.2	Aktivitätskoeffizienten in flüssigen Gemischen (UNIFAC-Methode)	119

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 3

3.0 Chemische Thermodynamik

Die folgende Darstellung beschränkt sich auf die Behandlung einiger für die **Technische Chemie** bzw. für das **Verständnis** der **chemischen Reaktionstechnik** besonders bedeutsamen thermodynamischen **Grundlagen**, auch unter Berücksichtigung moderner **numerischer Verfahren**.

3.1 Möglichkeiten und Grenzen

Möglichkeiten:

- bis vor wenigen Jahrzehnten: rechnerische Behandlung eines chemischen Reaktors allein nach *thermodynamischen* Gesichtspunkten
- Chemische Reaktionen führen "prinzipiell" zu einem *thermodynamischen Gleichgewicht*: \Rightarrow Berechnung der **Gleichgewichtszusammensetzung** der Reaktionskomponenten
- Berechnung des *maximalen* Gleichgewichtsumsatzes
- Berechnung der *Lage* des chemischen Gleichgewichts in Abhängigkeit von $T, p_i, c_i \Rightarrow$ MWG-Konstante (z.B. K_p)
- Auskunft über die *Richtung* einer chemischen Reaktion in der diese freiwillig (spontan) abläuft: $\Delta G_R < 0$; "kürzester" Weg
- Berechnung von Reaktionsenthalpien $\Delta H_R < 0$ (exotherm) und $\Delta H_R > 0$ (endotherm)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 4

- eine chemische Reaktion *kann* nur dann ablaufen, wenn sie thermodynamisch möglich ist: Umkehrung¹⁾ gilt **nicht**
 ⇒ es gibt nur thermodynamisch mögliche Reaktionswege

¹⁾d.h. *ob* eine chemische Reaktion (wirklich) abläuft läßt sich durch eine thermodynamische Betrachtung *nicht* entscheiden

Grenzen:

- keine zeitlichen Aussagen möglich
- wie schnell stellt sich der Gleichgewichtszustand ein?
- stellt sich das chemische Gleichgewicht, in *endlicher* Zeit, überhaupt ein? ⇒ reaktionskinetische Hemmungen
- ist jede irreversible (praktisch *vollständig* verlaufende) Reaktion wirklich eine Gleichgewichts - Reaktion?
- über welche Teilschritte (d.h. auf welchen Wegen, *häufig Umwegen*) verläuft die (Brutto-) Reaktion zum Gleichgewicht? ⇒ selektive Katalyse
- welche zeitlichen Änderungen der Konzentrationen c_i der Reaktanden finden statt?
 - ⇒ welche Konzentrationen der Reaktionskomponenten liegen vor, wenn das chemische Gleichgewicht **nicht** eingestellt ist?
 - ⇒ keine Aussage über die reale (meßbare) chemische Zusammensetzung der Reaktionsmasse, da i.a. große, reaktionstechnisch bedingte Abweichungen von der Gleichgewichtszusammensetzung auftreten

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 5

- läuft eine *thermodynamisch* mögliche Reaktion (wirklich) ab?
Reaktionshemmungen können bewirken, daß $RGr \rightarrow 0$ vorliegt
- **Konzept (Paradigma) der reversiblen Vorgänge**
 - **alle natürlichen** Prozesse verlaufen *irreversibel*
 - reversible Vorgänge sind **ideale** Grenzfälle, die in der Natur oder Technik (**nirgends** und **niemals**) realisiert sind, da sich z.B. Reibungsvorgänge oder andere dissipative Effekte in der Reaktion niemals vollständig ausschalten lassen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 6

3.2 PVT - Verhalten reiner Stoffe

für eine reine Substanz lassen sich alle thermodynamischen Eigenschaften berechnen, wenn der Zusammenhang zwischen Druck P_{Σ} , Volumen V und Temperatur T sowie zusätzlich die molare Wärmekapazität $c_{p,id}$ des idealen Gases (\rightarrow Abschnitt 3.4.2.5) bekannt ist:

\rightarrow Abb. 3.1

fluider Zustand: flüssiger oder dampfförmiger/gasförmiger Zustand

Fluide : Flüssigkeiten oder Gase

\rightarrow Abb. 3.2

Bemerkungen zu Abb 3.2:

- Punkt A: Fluid liegt als **Dampf** vor, d.h. Fluid ist bei isothermer Kompression kondensierbar
- Punkt D: Fluid liegt als **Gas** vor, d.h. Fluid ist bei isothermer Kompression **nicht** kondensierbar

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 7

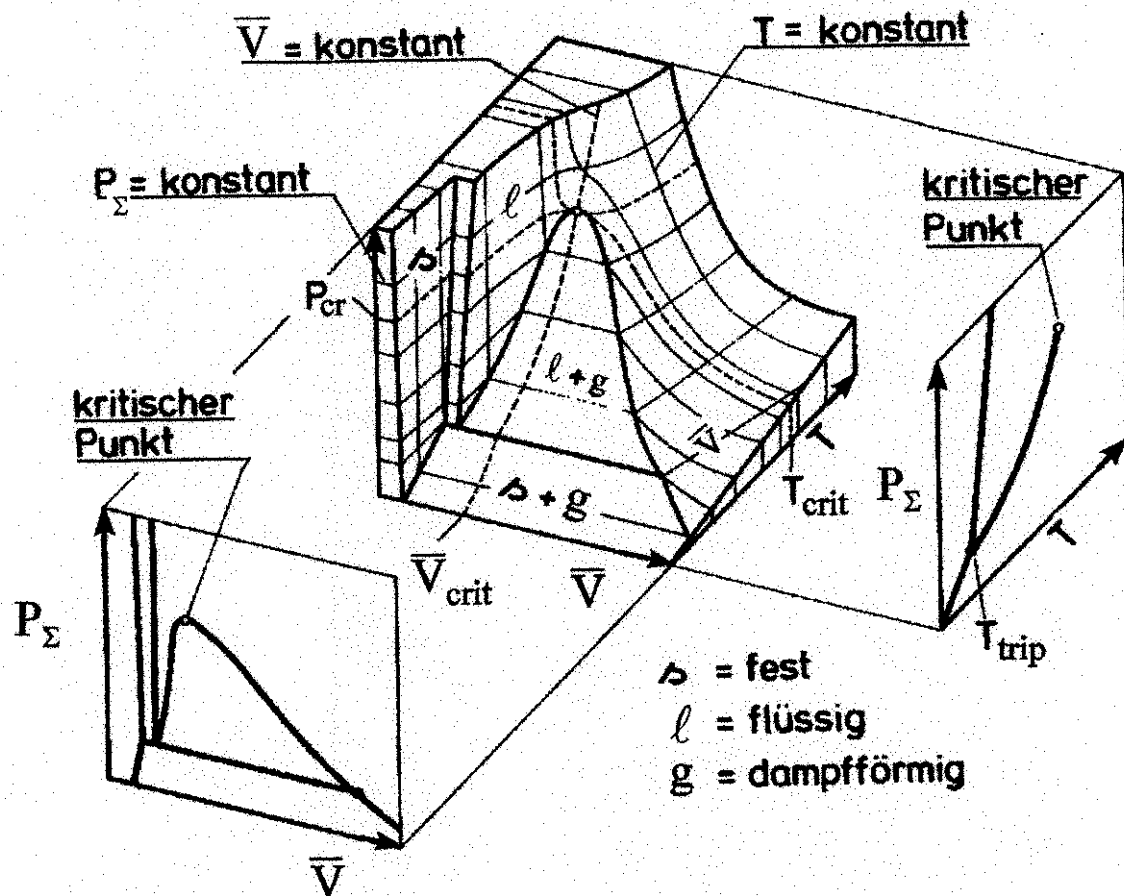


Abb. 3.1: Dreidimensionales $P_\Sigma VT$ - Diagramm eines reinen Stoffes in seinen verschiedenen Aggregatzuständen:

homogene Gebiete: stabile Zustände:
durch Flächen dargestellt

inhomogene Gebiete: Koexistenz von 2 oder 3 Phasen:
dargestellt durch Linien (Phasen-
übergänge) die die einzelnen Phasen-
gebiete trennen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 8

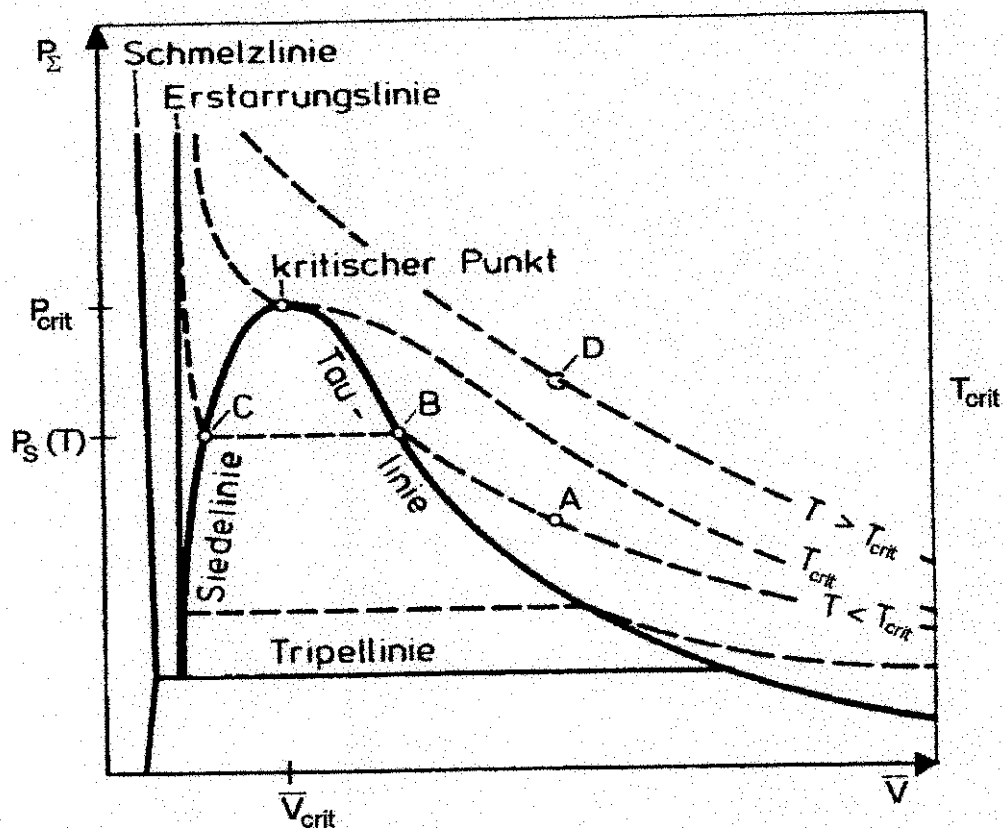


Abb. 3.2: $P_\Sigma V$ - Diagramm als Projektion des $P_\Sigma VT$ - Diagramms auf die $P_\Sigma V$ - Ebene ($T = \text{const.}$): isotherme Zustandsänderungen

- **Punkt B:**

bei isothermer Kompression des Dampfes für $T < T_{crit}$ wird in B die **Taulinie** erreicht, d.h. der erste Kondensattropfen entsteht

- **Punkt C:**

bei isobarer Volumenverkleinerung wird die **Siedelinie** erreicht, d.h. die gesamte Dampfmenge liegt als **Flüssigkeit** vor

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 9

- zwischen Siede- und Taulinie stehen Dampf und Flüssigkeit im Gleichgewicht mit dem konstanten Sättigungsdruck $p_s(T)$

- **Erstarrungslinie:**

bei weiterer isothermer Kompression der Flüssigkeit beginnt sie zu kristallisieren, d.h. die Erstarrungslinie ist erreicht

- **Schmelzlinie:**

bei weiterer isobarer Volumenverkleinerung wird die Schmelzlinie erreicht, d.h. die gesamte Flüssigkeitsmenge liegt als Feststoff vor

- **kritischer Punkt:**

Siede- und Taulinie treffen sich: Dampf und Flüssigkeit lassen sich nicht mehr unterscheiden \Rightarrow

- kritische Isotherme hat bei $T = T_{\text{crit}}$ einen **Sattelpunkt:**

$$\left(\frac{\partial P_{\Sigma}}{\partial \bar{V}} \right)_{T_{\text{crit}}} = 0$$

und

$$\left(\frac{\partial^2 P_{\Sigma}}{\partial \bar{V}^2} \right)_{T_{\text{crit}}} = 0$$

- oberhalb des kritischen Punktes:
allein Gasphase

unterhalb des kritischen Punktes
Koexistenz von Dampf- und Flüssigkeitsphase

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 10

→ Abb. 3.3

Bemerkungen zu Abb. 3.3:

○ *Dampfdruckkurve:*

Phasenübergang zwischen Dampf und Flüssigkeit: Siede- und Taulinie fallen bei der Projektion zu einer Kurve zusammen

○ *Schmelzkurve:*

Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Feststoff: Schmelz- und Erstarrungslinie fallen zu einer Kurve zusammen

○ *Sublimationskurve:*

Phasenübergang zwischen Dampf- und Feststoff

○ **Tripelpunkt:**

Schnittpunkt von Dampfdruck-, Schmelz- und Sublimationskurve: Dampf, Flüssigkeit und Feststoff stehen miteinander im Gleichgewicht

- Fixpunkt der internationalen Temperaturskala:

Tripelpunkt von H_2O : $T_{\text{trip}} = 273.16 \text{ K}$ ($\vartheta = 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 11

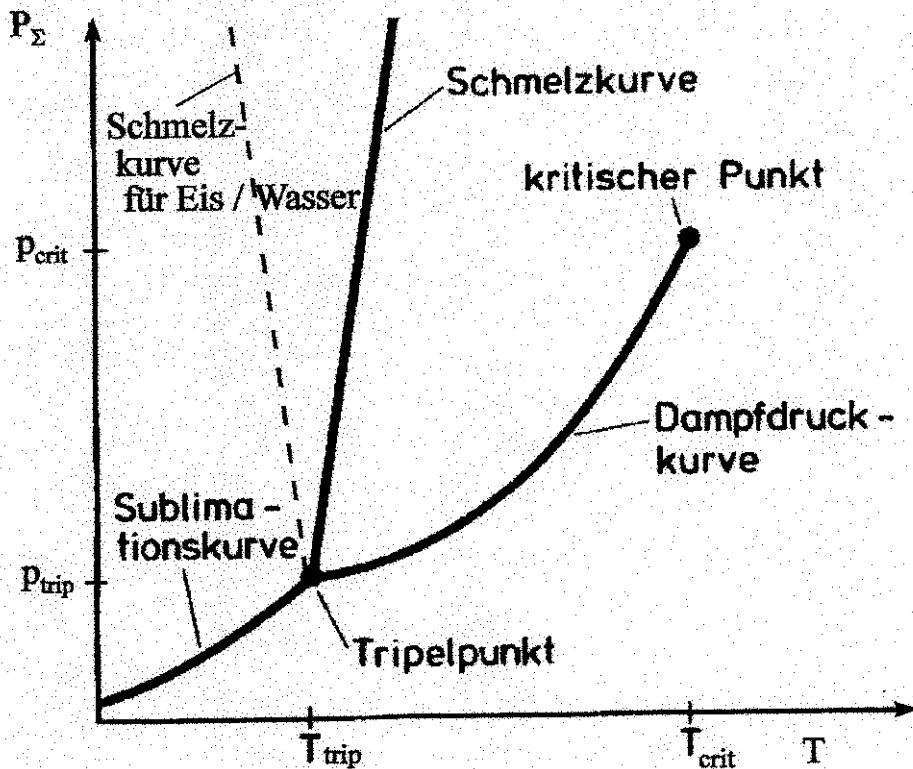


Abb. 3.3: $P_{\Sigma}T$ - Diagramm als Projektion des $P_{\Sigma}VT$ - Diagramms auf die $P_{\Sigma}T$ - Ebene ($V = \text{const.}$): isochore Zustandsänderungen

- Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt:

für $T > T_{crit}$: die flüssige Phase ist nicht mehr existent

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 12

3.3 Ideale Gase

ideales Gas:

Modellsubstanz **ohne** Berücksichtigung des Eigenvolumens der Moleküle und der intermolekularen Wechselwirkungen, d.h. der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen

■ für ideale Gase gilt das **allgemeine Gasgesetz:**

$$P_{\Sigma} V = n_{\text{ges}} R T \quad (3.1a)$$

oder

$$P_{\Sigma} \bar{V} = RT \quad (3.1b)$$

$P_{\Sigma} [\text{bar}]$: Systemdruck (Gesamtdruck)

$n_{\text{ges}} [\text{mol}]$: gesamte molare Stoffmenge

$R \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$: universelle Gaskonstante:

$$R \equiv 8.31433 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$R \equiv 8.31433 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3 \text{ bar}}{\text{mol K}}$$

$$\left[R \equiv 1.98721 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \right]$$

$\bar{V} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]$: molares Volumen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 13

3.4 Reale Fluide

■ Hilfsgrößen

● Kompressibilitätsfaktor \bar{Z}

für Gase und Flüssigkeiten gilt:

$$\bar{Z} = \frac{P_{\Sigma} \bar{V}}{RT} \quad (3.2a)$$

⇒ ideale Gase: $\bar{Z} = 1$

Grenzfall für reale Fluide:

$$\lim_{P_{\Sigma} \rightarrow 0} \bar{Z} = 1$$

● thermischer Ausdehnungskoeffizient $\bar{\alpha}$

$$\bar{\alpha} \equiv \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_{P_{\Sigma}} \quad (3.2b)$$

$$\text{ideale Gase: } \bar{\alpha} = \frac{1}{T}$$

● isothermer Kompressibilitätskoeffizient $\bar{\chi}$

$$\bar{\chi} \equiv - \frac{1}{\bar{V}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P_{\Sigma}} \right)_T \quad (3.2c)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 14

ideale Gase: $\bar{\chi} = \frac{1}{P_{\Sigma}}$

3.4.1 Fugazitäten und Aktivitäten

■ Fugazitäten

für Gase mit $p_{\Sigma} \geq 10$ bar (z.B. bei technischer NH_3 - oder CH_3OH - Synthese) gilt:

$$p_i^* = f_i p_i \quad (3.2d)$$

oder

$$p_i^* = x_i f_i P_{\Sigma} \quad (3.2e)$$

p_i^* : Fugazität des realen Gases i (nach Lewis)

f_i : Fugazitätskoeffizient des realen Gases i
($f_i=1$ für ideale Gase)

p_i : Partialdruck des idealen Gases i

■ Aktivitäten

$$a_i \equiv \frac{p_i^*}{p_{i\phi}^*} \quad (3.2f)$$

a_i : Aktivität der Komponente i im realen Gasgemisch

$p_{i\phi}^*$: Fugazität der reinen Gas - Komponente i im Standardzustand ϕ

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 15

oder mit Gl. (3.2 d)

$$a_i = \frac{f_i p_i}{P_{i\phi}^*} \quad (3.2g)$$

$$f_i = f(T, p_\Sigma \text{ und } x_i)$$

x_i : chemische Zusammensetzung der Mischphase

Näherung: Verwendung der f_i von reinen Komponenten. Diese f_i lassen sich berechnen, wenn die Gase dem **Theorem der übereinstimmenden Zustände** (\rightarrow Gl. 3.4j) (näherungsweise) gehorchen.

Dies ist in Diagrammen als $f_i\left(\frac{P_\Sigma}{P_{\text{crit}}}, \frac{T}{T_{\text{crit}}}\right)$ dargestellt:

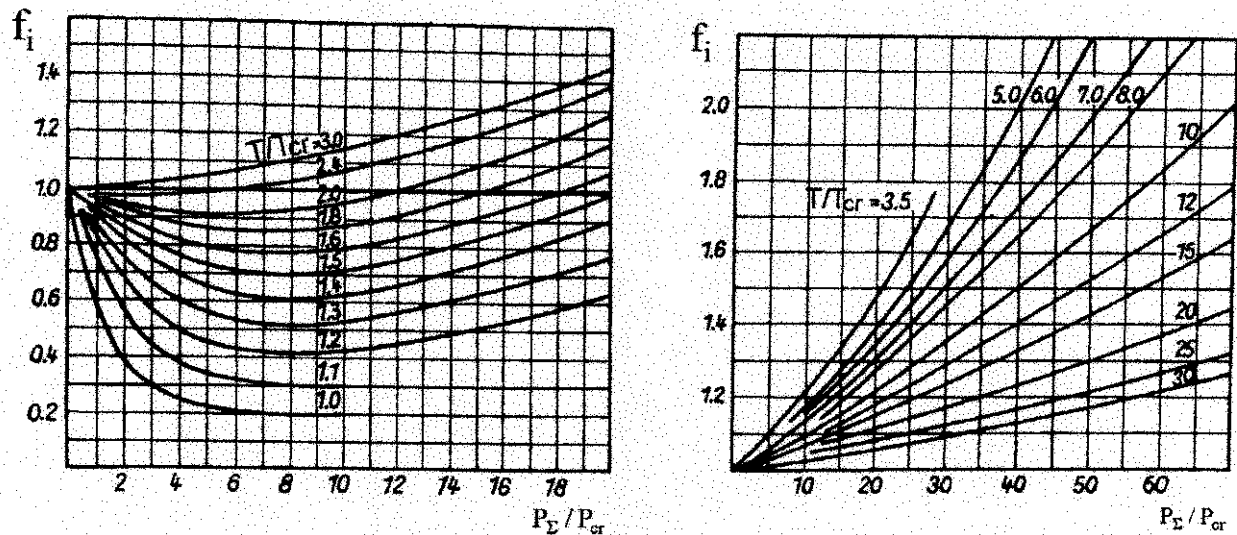


Abb. 3.4 Fugazitätskoeffizient f_i der Gase in Abhängigkeit vom reduzierten Druck P_Σ / P_{cr} und der reduzierten Temperatur T / T_{cr} : für Gase die dem Theorem der übereinstimmenden Zustände wenigstens näherungsweise gehorchen.

insbesondere in *flüssiger* Phase (allgemein: kondensierte Phasen) gilt:

$$p_i^* = x_i \gamma_i p_{i\phi}^* \quad (3.2h)$$

mit

$$p_{i\phi}^* = f_{i,S} p_{S,i} p_{oy_i} \quad (3.2i)$$

sowie

$$a_i \equiv \gamma_i x_i \quad (3.2j)$$

bzw.

$$a_i \equiv \frac{p_i^*}{p_{i\phi}^*} \quad (3.2f)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 17

- a_i Aktivität des Stoffes i
 $a_i = f(\text{Verunreinigungen, Abweichungen vom Idealgitter, Kristallgröße})$
 \Rightarrow für **reine** kondensierte Stoffe:
 $a_i = 1$
- γ_i Aktivitätskoeffizient
- $p_{i\phi}^*$ Standardfugazität der **reinen** Flüssigkeit i bei **Systemtemperatur** und **Systemdruck** P_Σ als Standardzustand
- $p_{S,i}$ Sättigungsdampfdruck der reinen Flüssigkeit i
- $f_{i,S}$ Fugazitätskoeffizient der reinen Flüssigkeit i beim Sättigungsdampfdruck $p_{S,i}$
- $p_{oy,i}$ **Poynting - Faktor**, der die Fugazitätsänderung infolge Expansion bzw. Kompression der als Standardzustand gewählten reinen Flüssigkeit von $p_{S,i}$ auf den Systemdruck P_Σ beschreibt
- p_i^* Fugazität des Dampfes der Flüssigkeit i

Bemerkungen zu den Gln (3.2 h,i):

- bei nicht zu hohen Drücken P_Σ und nicht stark assoziierenden Komponenten i gilt häufig:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 18

$$\frac{f_{i,S} p_{oy1}}{f_i} \approx 1$$

und infolge $p_{oy1} \approx 1$

$$f_{i,S} \approx f_i$$

3.4.2 Zustandsgleichungen

für **ideale** Gase folgt aus Gl. (3.1b): $\bar{Z} = \frac{P_{\Sigma} \bar{V}}{R T} = 1$

3.4.2.1 Virialgleichung

es ist die einzige volltheoretische Zustandsgleichung, deren Virialkoeffizienten mit den Potentialfunktionen der inter-molekularen Kräfte beschrieben werden können. Die Virialgleichung lässt sich mit der **statistischen Mechanik** herleiten:

- **Berlin - Form**

$$\bar{Z} \equiv \frac{P_{\Sigma} \bar{V}}{R T} = 1 + B'(T)P_{\Sigma} + C'(T)P_{\Sigma}^2 + \dots \quad (3.3a)$$

mit

$$\bar{V} \equiv \frac{V}{n_{\text{ges}}} \quad (3.3b)$$

$\bar{V} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]$: molares Volumen

● **Leiden - Form**

$$\bar{Z} \equiv \frac{P_{\Sigma} \bar{V}}{RT} = 1 + B(T)\bar{\rho} + C(T)\bar{\rho}^2 + \dots \quad (3.3c)$$

mit

$$\bar{\rho} \equiv \frac{1}{\bar{V}} \quad (3.3d)$$

$\bar{\rho}$ $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$: molare Dichte

B', C', D', \dots
 bzw.
 B, C, D, \dots

} 2., 3., 4., ... Viralkoeffizienten der reinen Stoffe

(sind $f(T)$ jedoch $\neq f(P_{\Sigma})$)

Bemerkungen zu den Gln. (3.3 a,c)

- mit der **Berlin** - Form lassen sich die thermodynamischen Zusammenhänge einfacher herleiten, da sie explizit im Volumen \bar{V} ist
- die Virialkoeffizienten B', C', D', \dots und B, C, D, \dots sind zwar **unterschiedlich** lassen sich - allerdings allein bei Betrachtung unendlich vieler Terme (unendliche Reihe) ineinander überführen, z.B.:

$$B' = \frac{B}{RT}$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 20

- die 4. und häufig auch die 3. Virialkoeffizienten sind meist nicht bekannt:

⇒ Virialgleichung muß bereits nach dem 2. Term abgebrochen werden

⇒ Virialgleichung allein gültig für Gase bis zur mäßigen Dichte $\bar{\rho}$, wenn nach dem 2. oder 3. Term abgebrochen wird:

$$\bar{\rho} < \frac{3}{4} \rho_{\text{crit}} \quad : \quad \text{bei Abbruch nach dem 3. Term}$$

$$\bar{\rho} < \frac{1}{2} \rho_{\text{crit}} \quad : \quad \text{bei Abbruch nach dem 2. Term}$$

● B(T)

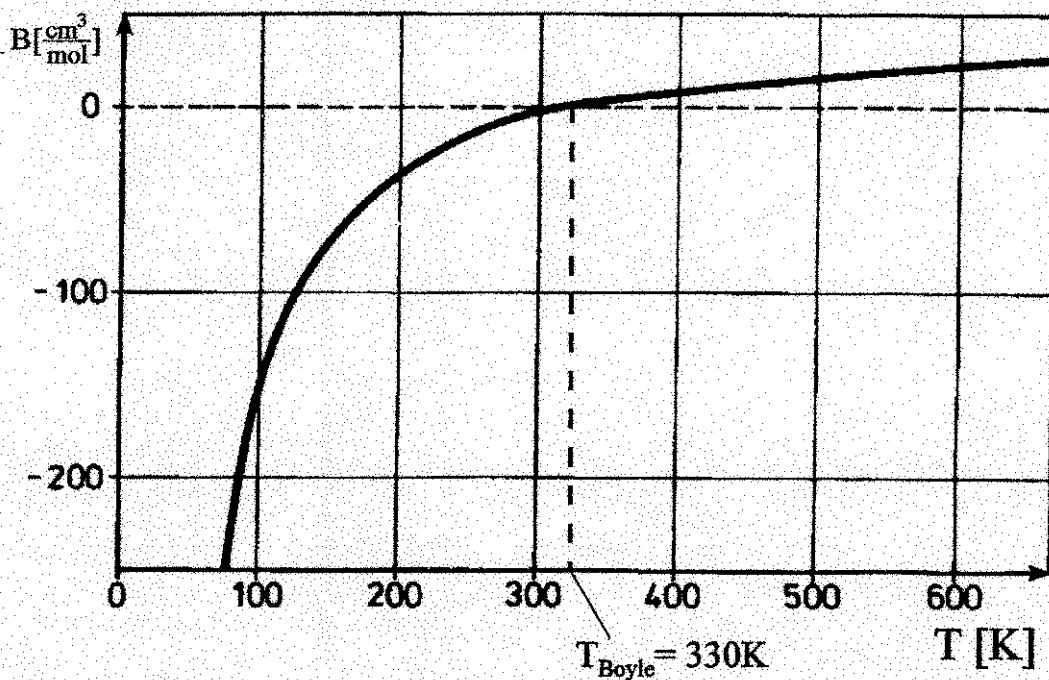


Abb. 3.5: Abhängigkeit des 2. Virialkoeffizient $B(T)$ von der Temperatur T für Stickstoff

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 21

für $T < T_{\text{Boyle}}$: $B(T) < 0$: bei nicht zu hohen Drücken
 P_{Σ} ist
 $\bar{V}_{\text{real}} < \bar{V}_{\text{ideal}}$

für $T = T_{\text{Boyle}}$: $B(T) = 0$: $T_{\text{Boyle}, \text{N}_2} = 330 \text{ K}$
 $T_{\text{Boyle}, \text{CO}_2} = 770 \text{ K}$

Faustregel:

$$T_{\text{Boyle}} \approx 3 T_{\text{crit}}$$

für $T > T_{\text{Boyle}}$: $B(T) > 0$

- **Abschätzung des 2. Virialkoeffizienten B für nicht polare und polare nicht assoziierende Moleküle:**
 - Methode von Tsonopoulos (1974)
 - Methode von Hayden / O'Connell (1975)
- **Erweiterungen der Virialgleichung (zur Beschreibung des gesamten $P_{\Sigma}VT$ - Verhaltens inclusive des Zweiphasengebietes):**
empirische Zustandsgleichungen, die eine große Anzahl angepaßter Parameter enthalten:
 - **BWR - Gleichung (8 Parameter):**
 Benedict - Webb - Rubin - Gleichung (1940)
 - ⇒ zuverlässige Berechnung der $P_{\Sigma}VT$ - Daten von unpolaren Gasen und Flüssigkeiten bis $\bar{\rho} \approx 1.8 \rho_{\text{crit}}$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 22

- **Bender - Gleichung** (1975, BWR - Gleichung mit 20 Parametern):

⇒ infolge der großen Parameteranzahl ist die Beschreibung experimenteller $P_{\Sigma}VT$ - Daten einiger **weniger** Stoffe über einen **größeren** Dichtebereich sehr gut möglich:
→ Tab. 3.1

BWR (1940)	$P_{\Sigma} = RT\bar{v} + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \bar{v}^2$ $+ (bRT - a) \bar{v}^3 + a\alpha\bar{v}^6$ $+ \frac{c\bar{v}^3 (1 + \gamma\bar{v}^2) \exp(-\gamma\bar{v}^2)}{T^2}$ $\bar{v} = \frac{1}{V}$
Starling-Han (1972)	$P_{\Sigma} = RT\bar{v} + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \bar{v}^2$ $+ \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \bar{v}^3 + \bar{\alpha} \left(a + \frac{d}{T} \right) \bar{v}^6$ $+ \frac{c\bar{v}^3 (1 + \gamma\bar{v}^2) \exp(-\gamma\bar{v}^2)}{T^2}$
Bender (1975)	$P_{\Sigma} = T\bar{v} [R + B\bar{v} + C\bar{v}^2 + D\bar{v}^3 + E\bar{v}^4 + F\bar{v}^5$ $+ (G + H\bar{v}^2) \bar{v}^2 \exp(-a_{20}\bar{v}^2)]$ <p>mit den Temperaturfunktionen</p> $B = a_1 - \frac{a_2}{T} - \frac{a_3}{T^2} - \frac{a_4}{T^3} - \frac{a_5}{T^4}$ $C = a_6 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2}$ $D = a_9 + \frac{a_{10}}{T}$ $E = a_{11} + \frac{a_{12}}{T}$ $F = \frac{a_{13}}{T}$ $G = \frac{a_{14}}{T^3} + \frac{a_{15}}{T^4} + \frac{a_{16}}{T^5}$ $H = \frac{a_{17}}{T^3} + \frac{a_{18}}{T^4} + \frac{a_{19}}{T^5}$

Tab. 3.1: Empirische Zustandsgleichungen reiner Stoffe

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 23

- **Grenzen der Anwendung empirischer Zustandsgleichungen:**
 - **es müssen viele experimentelle Daten reiner Stoffe sowie von Gemischen vorliegen**
 - **es können unsinnige Resultate herauskommen, wenn Extrapolationen vorgenommen werden, d.h. wenn Zustandsbereiche berechnet werden in denen keine empirischen Parameter vorliegen**

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 24

3.4.2.2 kubische Zustandsgleichungen

es handelt sich um halbempirische Zustandsgleichungen im Sinne von Modifikationen und Erweiterungen der *van der Waals - Gleichung* (1873) die wenige Parameter enthält und mit der erstmals die *Kondensation* und die *kinetischen Daten* molekulartheoretisch beschreibbar sind:

Postulat:

\bar{Z} bzw. P_Σ setzen sich aus 2 Termen zusammen:

$$\bar{Z} = \bar{Z}_{ab} + \bar{Z}_{an} \quad (3.3e)$$

Term \bar{Z}_{ab} : berücksichtigt die **Abstoßungskräfte** infolge des Eigenvolumens der Moleküle über den Parameter b

Term \bar{Z}_{an} : berücksichtigt die **Anziehungskräfte** zwischen den Molekülen über den Parameter a

○ van der Waals - Gleichung:

$$\bar{Z} \equiv \frac{P_\Sigma \bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V} RT} \quad (3.3f)$$

oder in der Form des resultierenden Druckes P_Σ

$$\left(P_\Sigma + \frac{a}{\bar{V}^2}\right) (\bar{V} - b) = RT$$

bzw.

$$P_{\Sigma} = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (3.3g)$$

○ **Halbempirische Zustandsgleichungen**

$$\bar{Z} = \bar{Z}_{ab} + \bar{Z}_{an} \quad \text{nach Gl.(3e)}$$

Zustandsgleichung	\bar{Z}_{ab}	\bar{Z}_{an}
van der Waals (1873)	$\frac{\bar{V}}{\bar{V} - b}$	$-\frac{a}{RT\bar{V}}$
	$a = \frac{27 R^2 T_{crit}^2}{64 p_{crit}}$ $b = \frac{RT_{crit}}{8 p_{crit}}$	
Redlich-Kwong (1949)	$\frac{\bar{V}}{\bar{V} - b}$	$-\frac{a}{RT^{3/2}(\bar{V} + b)}$
	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_{crit}^{2.5}}{p_{crit}}$ $b = 0.08664 \frac{RT_{crit}}{p_{crit}}$	
Soave (SRK, 1972)	$\frac{\bar{V}}{\bar{V} - b}$	$-\frac{a(T)}{RT(\bar{V} + b)}$
	$a(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_{crit}^2}{p_{crit}} \bar{\alpha}(T)$ $\bar{\alpha}(T) = \left[1 + (0.48 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2) (1 - T_{red}^{0.5}) \right]^2$ $b = 0.08664 \frac{RT_{crit}}{p_{crit}}$	
Peng-Robinson	$\frac{\bar{V}}{\bar{V} - b}$	$-\frac{a(T)\bar{V}}{RT[\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)]}$
	$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_{crit}^2}{p_{crit}} \bar{\alpha}(T)$ $\bar{\alpha}(T) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2) (1 - T_{red}^{0.5}) \right]^2$ $b = 0.0778 \frac{RT_{crit}}{p_{crit}}$	
PHCT (1975, 1978)	$1 + c \left(\frac{4\xi - 2\xi^2}{(1 - \xi)^3} \right)$	$c \sum_n \sum_m \frac{m A_{nm}}{T^n \bar{V}^m}$
	$\xi = \frac{0.74048}{\bar{V}}$ $\bar{V} = \frac{V}{V^*} \quad \quad \quad \bar{T} = \frac{T}{T^*}$	

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 26

V^* = molares Volumen dichtester Kugelpackung

T^* = charakteristischer Energieparameter

$3c$ = Anzahl der äußeren dichteabhängigen Freiheitsgrade

A_{nm} = dimensionslose Konstanten zur Berechnung der Störungsterme der Helmholtzschen Energie

n = Exponent der reziproken reduzierten Temperatur der Taylor - Reihe (Integerzahl)

m = Exponent des reziproken reduzierten Volumens der Taylor - Reihe (Integerzahl)

Tab. 3.2: Halbempirische Zustandsgleichungen reiner Stoffe

Bemerkungen

- auch für Extrapolationen über den experimentellen Datensatz hinaus geeignet

- nur wenige Parameter erforderlich:

bei den kubischen Zustandsgleichungen (van der Waals - Redlich - Kwong-, Soave-, Peng - Robinson - Gleichung) sind die beiden Parameter a und b erforderlich, die bestimmt werden:

- durch Anpassung an experimentelle Daten

- aus den kritischen Daten P_{crit} , T_{crit}

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 27

- **PHCT**: *Perturbed - Hard - Chain - Theory*
- **allgemeine Form kubischer Zustandsgleichungen:**

$$\bar{Z} \equiv \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{A_1}{\bar{V}^2 + A_2 \bar{V} + A_3} \frac{\bar{V}}{RT} \quad (3.3h)$$

bzw.

$$P_{\Sigma} \equiv \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{A}{\bar{V}^2 + A_2 \bar{V} + A_3} \quad (3.3.i)$$

Gleichungen	A_1	A_2	A_3
van der Waals	a	0	0
Redlich - Kwong	$a T^{-1/2}$	b	0
Soave - Redlich - Kwong (SRK)	$a(T)$	b	0
Peng - Robinson	$a(T)$	$2b$	$-b^2$

Tab. 3.3: Parameter A_1 , A_2 , A_3 der allgemeinen Form kubischer Zustandsgleichungen (3.3 h, i)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 28

▪ **Redlich - Kwong Gleichung**

$$\bar{Z} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{(\bar{V}^2 + b\bar{V})\sqrt{T}} \frac{\bar{V}}{RT} \quad : \text{ nach Gl. (3.3h) und Tab. 3.3}$$

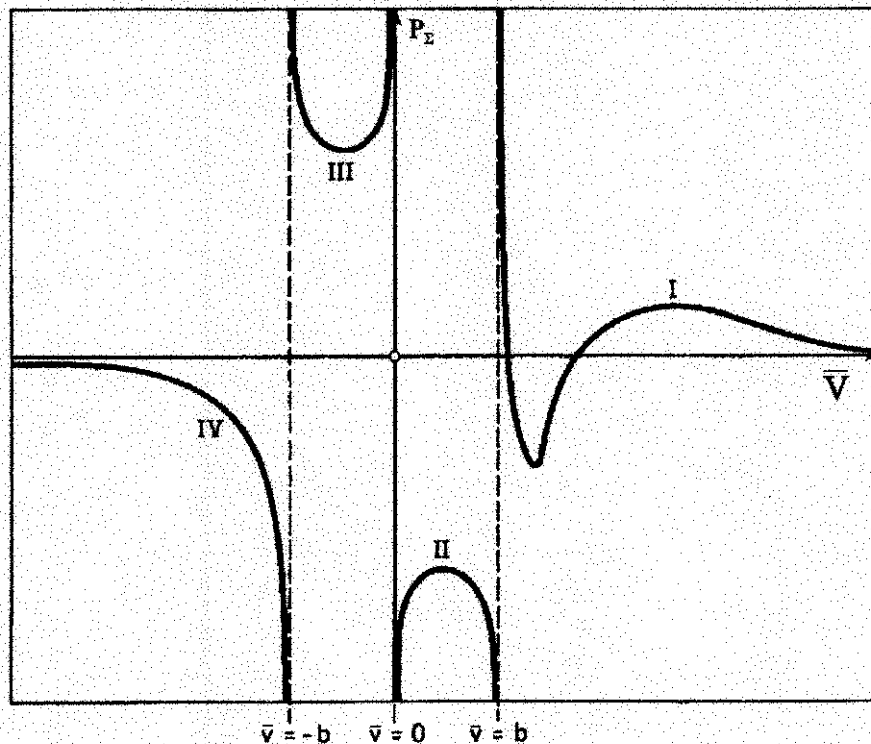


Abb. 3.6: $P_{\Sigma}V$ - Diagramme (Isotherme $T < T_{\text{crit}}$) der Redlich - Kwong - Zustandsgleichung: die verschiedenen Äste I bis IV ergeben sich aus den Nullstellen im Nenner:
 \Rightarrow physikalische Bedeutung hat allein der Ast I infolge $\bar{V} > b$

▪ **van der Waals - Gleichung**

aus Gl. (3.3i) folgt:

$$P_{\Sigma} \bar{V}^2 (\bar{V} - b) = RT \bar{V}^2 - a(\bar{V} - b)$$

oder

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P_\Sigma}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{P_\Sigma}\bar{V} - \frac{ab}{P_\Sigma} = 0$$

⇒ **kubische** Form der Zustandsgleichung

⇒ einfachste Form zur simultanen Beschreibung des $P_\Sigma VT$ - Verhaltens von Dampf und Flüssigkeit, d.h. von Dampf/Flüssig - Gleichgewichten

⇒ bei $P_\Sigma = \text{const.}$, $T = \text{const.}$ existieren **3 Lösungen**: abhängig von P_Σ , T können diese Lösungen

■ **alle** reell sein

oder es existieren

■ **eine** reelle Lösung und **2** komplexe Lösungen

■ **Maxwellsche Flächenkonstruktion**

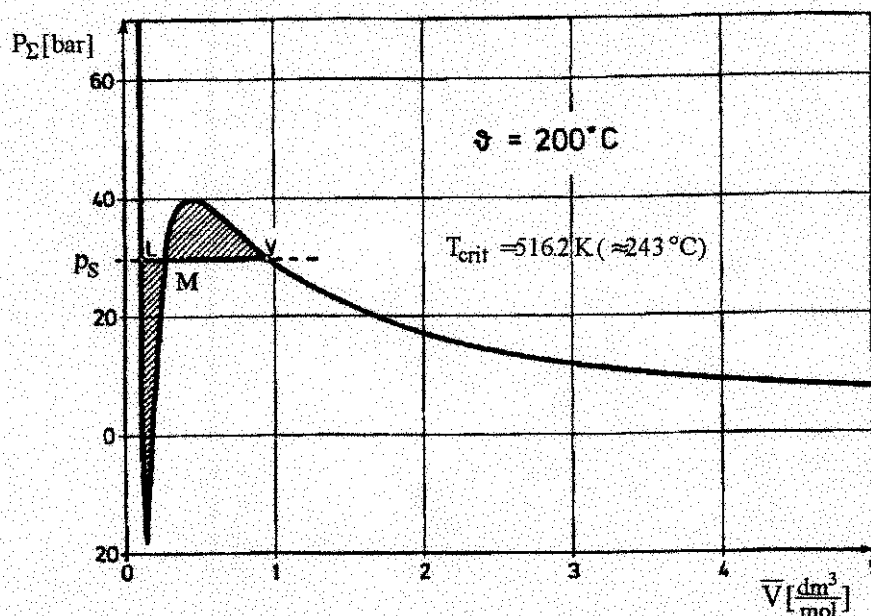


Abb. 3.7: die mit der Soave - Redlich - Kwong (SRK) - Gleichung berechnete Isotherme für Ethanol als $P_\Sigma V$ - Diagramm:

die schraffierten Flächen müssen gleich groß sein zur Ermittlung des Sättigungsdampfdruckes p_S

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 30

Bemerkungen

- im unterkritischen Bereich ($T < T_{\text{crit}}$) existieren 3 reelle Lösungen für das Volumen bei $P_{\Sigma} = \text{const.} \equiv p_s$
 - die mittlere Lösung M hat jedoch **keine** physikalische Bedeutung
 - die Lösung L und V bedeuten die molaren Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes beim **Sättigungsdampfdruck P_s**
 - ⇒ L: Flüssigkeitsvolumen
 - V: Dampfvolumen
- sind die schraffierten Flächen gleich groß (**Maxwellsche Flächenkonstruktion**) dann herrscht Phasen-Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit:

für einen reinen Stoff ($K = 1$) gilt für die beiden Phasen ($P = 2$) nach der **Gibbsschen Phasenregel** (→ **Abschnitt 3.9**)

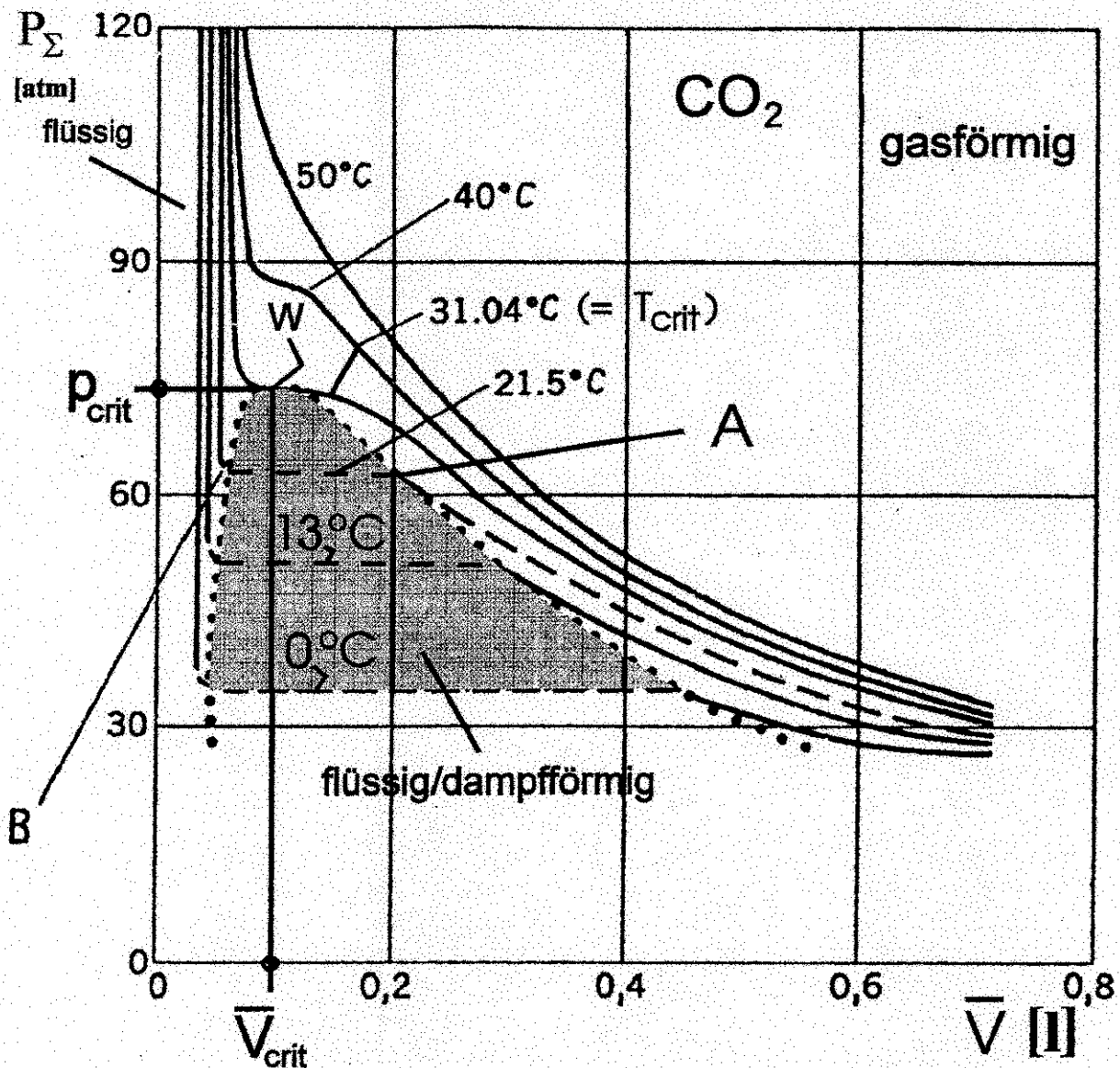
$$F = K + 2 - P = 1$$

⇒ für **eine** bestimmte Temperatur (Isotherme) als Variable ist das Dampf/Flüssigkeits - Gleichgewicht beim Sättigungsdampfdruck p_s (**keine Variable**) eingestellt

Beispiel: CO_2 bei $\vartheta = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

$p_{\Sigma} = 100 \text{ bar}$	(äußerer Druck)
$a/\bar{V}^2 = 731 \text{ bar}$	(Kohäsionsdruck)

bei Flüssigkeiten: $a/\bar{V}^2 > \text{mehrere } 10^3 \text{ bar}$



W : Wendepunkt der Isothermen $T_{\text{crit}} = \text{const.}$

Abb. 3.8: Isothermen von CO_2 in der Nähe des kritischen Punktes

Erreicht der Druck einen bestimmten Wert (Punkt A), dann beginnt das Gas zu kondensieren. Nun läßt sich das Volumen bei konstantem Druck solange verkleinern, bis das gesamte Gas kondensiert ist. Der Druck bleibt während dieser Phasenumwandlung konstant. Er entspricht dem Dampfdruck des flüssigen CO_2 bei dieser

Temperatur. Ist die Phasenumwandlung beendet (Punkt B), so hat eine weitere Druckerhöhung nur mehr eine sehr geringe Volumenverkleinerung zur Folge, da sich Flüssigkeiten erfahrungsgemäß schwer zusammendrücken lassen. Dieses Verhalten äußert sich in dem sehr steilen Anstieg der Isotherme.

Technische Chemie FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik	3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 32

3.4.2.3 Generalisierte (Universelle) Zustandsgleichung, Korrespondenzprinzip

- reduzierte Größen

$$P_{\text{red}} \equiv \frac{P_{\Sigma}}{P_{\text{crit}}} \quad (3.4a)$$

$$\bar{V}_{\text{red}} \equiv \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{\text{crit}}} \quad (3.4b)$$

$$T_{\text{red}} \equiv \frac{T}{T_{\text{crit}}} \quad (3.4c)$$

- generalisierte Zustandsgleichung

z.B.: Redlich - Kwong - Gleichung (\rightarrow Tab.: 3.2)

$$\bar{Z} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT^{3/2} (\bar{V} + b)} \quad (3.4d)$$

unter Verwendung von Gln. (3.4 b, c) erhält man aus Gl. (3.4d) bei Division von Zähler und Nenner durch \bar{V}_{crit} bzw. $T_{\text{crit}}^{3/2} \bar{V}_{\text{crit}} R$ sowie unter Berücksichtigung von

$$\bar{V}_{\text{crit}} = \frac{RT_{\text{crit}}}{3 P_{\text{crit}}} \quad (3.4e)$$

$$\bar{Z} = \frac{\bar{V}_{\text{red}}}{\bar{V}_{\text{red}} - 0.25992} - \frac{1.28244}{(\bar{V}_{\text{red}} + 0.25992) T_{\text{red}}^{3/2}} \quad (3.4f)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 33

oder

$$\bar{Z} = f(\bar{V}_{\text{red}}, T_{\text{red}}) \quad (3.4g)$$

\bar{V}_{red} lässt sich (kompliziert) durch P_{red} und T_{red} ausdrücken:

$$\bar{Z} = \frac{P_{\Sigma} \bar{V}}{RT} = \frac{\frac{P_{\Sigma}}{P_{\text{crit}}} \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{\text{crit}}}}{\frac{T}{T_{\text{crit}}}} \frac{P_{\text{crit}} \bar{V}_{\text{crit}}}{RT_{\text{crit}}}$$

oder mit Gln. (3.4a, b, c), (3.4e):

$$\bar{Z} = \frac{P_{\text{red}} \bar{V}_{\text{red}}}{3T_{\text{red}}} \quad (3.4h)$$

⇒ aus Gln. (3.4 f, h) folgt:

$$\bar{V}_{\text{red}} = f_1(P_{\text{red}}, T_{\text{red}}) \quad (3.4i)$$

⇒ mit den Gln. (3.4 g, i) ergibt sich das sogenannte *Zwei-Parameter - Korrespondenzprinzip* (Theorem der übereinstimmenden Zustände):

$$\boxed{\bar{Z} = g(P_{\text{red}}, T_{\text{red}})} \quad (3.4j)$$

⇒ der Kompressibilitätsfaktor \bar{Z} und damit auch andere Größen verschiedenster Stoffe sollten in **reduzierter Darstellung derselben Funktion g** gehorchen, sofern sich das $P_{\Sigma}VT$ - Verhalten dieser Stoffe mit der gewählten Zustandsgleichung und den kritischen Daten beschreiben lässt:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 34

z.B. sollte die **Abhängigkeit** des reduzierten Sättigungsdampfdruckes $P_{S,red}(T_{red})$ von der reduzierten Temperatur T_{red} für alle Stoffe gleich sein:

experimentell wurde gefunden:

(Gl. 3.4j) wird erfüllt von einfachen möglichst kugelförmigen, unpolaren Molekülen wie den Edelgasen (z.B. Ar, Kr, Xe) sowie auch von N_2 , O_2 , CO oder CH_4

bei anderen Molekülen:
beträchtliche Abweichungen möglich

⇒ **Drei - Parameter - Korrespondenzprinzip:**

$$\bar{Z} = h(P_{red}, T_{red}, \omega) \quad (3.4k)$$

mit

$$\omega \equiv \left[\log P_{S,red}(\text{Ar, Kr, Xe}) - \log P_{S,red} \right]_{T_{red}=0.7}$$

oder

$$\omega \equiv -1.000 - \log (P_{S,red})_{T_{red}=0.7} \quad (3.4l)$$

ω : azentrischer Faktor (für die meisten Stoffe tabelliert, zusammen mit den kritischen Größen)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 35

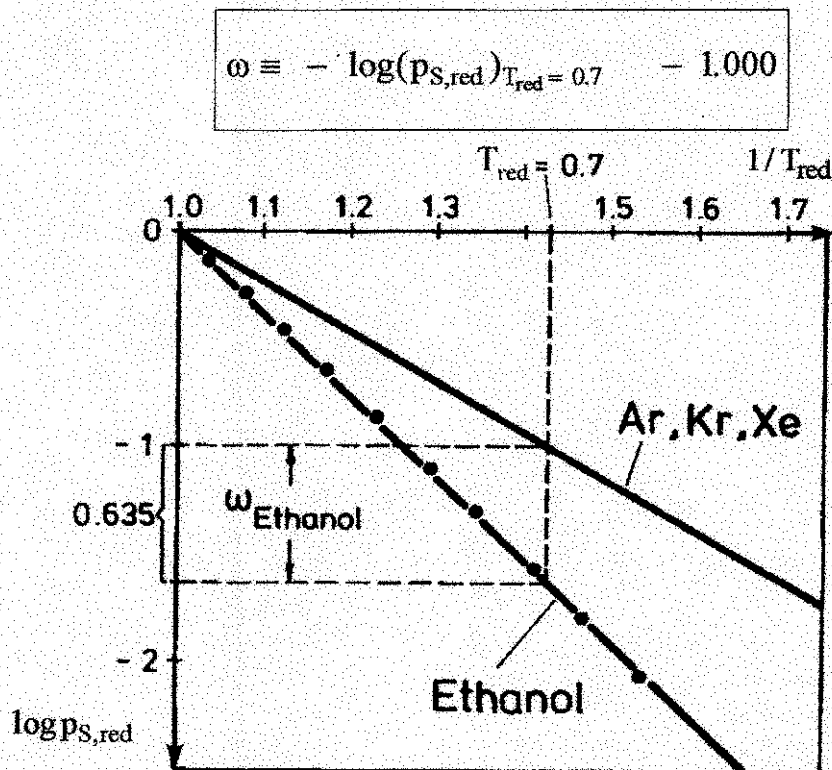


Abb. 3.9: zur Definition des azentrischen Faktors ω für Ethanol

für einfache Fluide ist: $\log (P_{S,red})_{T_{red}=0.7} = -1.000$
und damit nach Gl. (3.4/)

$$\omega = 0$$

für die meisten anderen Fluide ist: $\omega > 0$

Bemerkungen zu Gl. (3.4k):

- für viele Substanzen anwendbar
- bei stark polaren oder assoziierenden Stoffen jedoch größere Abweichungen möglich
- Modifikationen der Redlich - Kwong - Gleichung (3.4d):

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 36

Einführung von ω in die Gleichungen von Soave (1972) und von Peng - Robinson (1976) nach **Tab. 3.2:**

$$a(T) = a f(T, \omega) \equiv a \bar{\alpha}(T)$$

die empirischen Funktionen $f(T, \omega) \equiv \bar{\alpha}(T)$ sind in **Tab. 3.2** enthalten

\Rightarrow das $P_{\Sigma}VT$ - Verhalten und speziell das Dampfdruckverhalten wurde auch für polare und größere Moleküle **wesentlich** verbessert

● **Beispiel:**

gegeben: Druckbehälter mit $V = 500 \text{ dm}^3$ enthält
 $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ kg H}_2\text{O}$ Dampf bei
 $T = 423.15 \text{ K (150 } ^\circ\text{C)}$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.015 \text{ g/mol}$$

$$2. \text{ Virialkoeffizient } B = -293 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$T_{\text{crit}} = 647.3 \text{ K}$$

$$P_{\text{crit}} = 220.48 \text{ bar (} 220.48 \cdot 10^5 \text{ Pa)}$$

$$\omega = 0.344$$

gesucht: Berechnung von P_{Σ} im Behälter

- (a) nach dem idealen Gasgesetz
- (b) mit der Virialgleichung
- (c) mit der SRK - Gleichung

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 37

Lösung:

Berechnung von $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\begin{aligned}\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{V}{n_{\text{ges}}} = \frac{V M_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= \frac{0.5 \text{ m}^3 * 18.015 * 10^{-3} \text{ kg/mol}}{1 \text{ kg}} \\ &= 9.008 * 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}\end{aligned}$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 9.008 \text{ dm}^3 / \text{mol}$$

⇒ mit $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ und T lässt sich P_{Σ} im Behälter berechnen

(a) ideales Gasgesetz

nach Gl. (3.1b) ist:

$$\begin{aligned}P_{\Sigma} &= \frac{RT}{\bar{V}} \\ &= \frac{8.314 \text{ dm}^3 \text{ kPa} / (\text{mol K}) * 423.15 \text{ K}}{9.008 \text{ dm}^3 / \text{mol}}\end{aligned}$$

$$\underline{\underline{P_{\Sigma} = 3.906 * 10^5 \text{ Pa} = 3.906 \text{ bar}}}$$

(b) Virialgleichung

nach Gln. (3.3c, d) ist:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 38

$$\bar{Z} = \frac{P_{\Sigma} \bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}}$$

$$\Rightarrow P_{\Sigma} = \left(1 + \frac{B}{\bar{V}}\right) \frac{RT}{\bar{V}}$$

$$= \left(1 + \frac{-293}{9008}\right) \frac{8.314 * 423.15}{9.008} \text{ kPa}$$

$$= 0.9674 * 3.906 \text{ bar}$$

$$\underline{\underline{P_{\Sigma} = 3.779 \text{ bar}}}$$

(c) **Soave - Redlich - Kwong - Gleichung (SRK - Gleichung 1972):**

(→ Tab. 3.2)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 39

$$\underline{\underline{T_{\text{red}} = \frac{T}{T_{\text{crit}}} = \frac{423.15}{647.3} = 0.6537}}$$

$$P_{\Sigma} = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b)}$$

$$a(T) = a f(T, \omega) \equiv a \bar{\alpha}(T)$$

$$\underline{\underline{a = 0.42748 \frac{R^2 T_{\text{crit}}^2}{P_{\text{crit}}} = 0.42748 \frac{8.314^2 \cdot 647.3^2}{220.48 \cdot 10^5} = 0.5615 \text{ Nm}^4 / \text{mol}^2}}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_{\text{crit}}}{P_{\text{crit}}} = 2.1148 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$f(T, \omega) = \left[1 + (0.48 + 1.574 \cdot 0.344 - 0.176 \cdot 0.344^2)(1 - 0.6537^{0.5}) \right]^2$$

$$\underline{\underline{f(T, \omega) = 1.4199}}$$

$$\underline{\underline{a(T) = 0.5615 \cdot 1.4199 = 0.7973 \text{ Nm}^4 / \text{mol}^2}}$$

$$P_{\Sigma} = \frac{8.314 \cdot 423.15}{9.008 \cdot 10^{-3} - 2.1148 \cdot 10^{-5}} - \frac{0.7973}{9.008 \cdot 10^{-3} (9.008 \cdot 10^{-3} + 2.1148 \cdot 10^{-5})}$$

$$= 3.915 \cdot 10^5 \text{ Pa} - 9.803 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$\underline{\underline{P_{\Sigma} = 3.817 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 3.817 \text{ bar}}}$$

3.4.2.4 kritische Daten

■ Bedeutung

- wichtig für **universelle** Zustandsgleichung
- wichtig zur Bestimmung der Konstanten a,b in den kubischen Zustandsgleichungen
- Gase allein dann verflüssigbar, wenn

$$T_{\text{in}} < T_{\text{crit}}$$

- **Beispiel 1:** N_2

$$P_{\text{crit}} = 33.46 \text{ bar}$$

$$T_{\text{crit}} = -147.17 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{in}} = 293.15 \text{ K (20 }^\circ\text{C)}$$

⇒ N_2 bei Zimmertemperatur T_{in} **nicht** verflüssigbar,
da $T_{\text{in}} \gg T_{\text{crit}}$

- **Beispiel 2:** CO_2 (→ Abb. 3.8)

$$T_{\text{crit}} = 304.19 \text{ K (31.04 }^\circ\text{C)}$$

$$T_{\text{in}} = 293.15 \text{ K (20 }^\circ\text{C)}$$

⇒ CO_2 bei Zimmertemperatur T_{in} verflüssigbar,
da $T_{\text{in}} < T_{\text{crit}}$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 41

- für viele Stoffe tabelliert
- Methoden zur Abschätzung
 - Guldbergsche Regel (1887)

für alle Stoffe:

$$\frac{T_S}{T_{\text{crit}}} = \frac{2}{3} \quad (3.5a)$$

T_S : Normalsiedetemperatur

grobe Näherung: es können Fehler bis zu 30% auftreten

- Inkrementenmethode
nach Lydersen (1955) gilt (*bekannteste Methode*):

$$T_{\text{crit}} [\text{K}] = \frac{T_S}{0.567 + \sum_j \Delta_{T,j} - \left(\sum \Delta_{T,j} \right)^2} \quad (3.5b)$$

$$P_{\text{crit}} [\text{atm}] = \frac{M_i}{\left(0.34 + \sum_j \Delta_{P,j} \right)^2} \quad (3.5c)$$

$$V_{\text{crit}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] = 40 + \sum_j \Delta_{V,j} \quad (3.5d)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 42

$\Delta_{T,j}, \Delta_{P,j}, \Delta_{\bar{V},j}$: Gruppenbeiträge von T, P, \bar{V} der
 (→ Tab 3.4) Strukturgruppe (Inkrement) j

$M_i \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$: molare Masse des Stoffes i

der kritische Kompressibilitätsfaktor \bar{Z}_{crit} lässt sich damit berechnen nach:

$$\bar{Z}_{\text{crit}} = \frac{P_{\text{crit}} \bar{V}_{\text{crit}}}{RT_{\text{crit}}} \quad (3.5e)$$

○ **Beispiel:**

gegeben: Ethanol (Et): $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

$$T_S = 351.5 \text{ K}$$

$$M_{\text{Et}} = 46.05 \text{ g/mol}$$

	Δ_T	Δ_P	$\Delta_{\bar{V}}$
$-\text{CH}_3 / -\text{CH}_2-$	0.020	0.227	55
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	0.012	0.210	51
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	0.00	0.210	41
$=\text{CH}_2 / =\text{CH}-$	0.018	0.198	45
$=\text{C} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array}$	0.0	0.198	36
Inkrement im Ring			
$-\text{CH}_2-$	0.013	0.184	44.5
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	0.012	0.192	46

	Δ_T	Δ_P	Δ_V
Halogen-Verbindungen			
- F	0.018	0.224	18
- Cl	0.017	0.320	49
Sauerstoff-Verbindungen			
- OH (Alkohol)	0.082	0.06	(18)
- O -	0.021	0.16	20
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	0.040	0.29	60
-HC=O	0.048	0.33	73
- COOH	0.085	(0.4)	80
- COO -	0.047	0.47	80
Stickstoff-Verbindungen			
- NH ₂	0.031	0.095	28

Tab. 3.4: Gruppenbeiträge $\Delta_{T,j}$, $\Delta_{P,j}$ und $\Delta_{V,j}$ einiger ausgewählter Inkremente zur Berechnung der kritischen Daten nach Lyderson

experimentelle kritische Daten:

$$T_{\text{crit}} = 516.2 \text{ K}$$

$$P_{\text{crit}} = 63 \text{ atm} \quad \text{nach Gl. (3.5e)} \Rightarrow \bar{Z} \approx \frac{63 \text{ bar} * 167 * 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{83 * 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} * 516.2 \text{ K}} \approx \underline{0.25}$$

$$\bar{V}_{\text{crit}} = 167 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

gesucht: Berechnung der kritischen Daten nach Gln. (3.5 b, c, d) für **Ethanol**

Lösung: aus **Tab. 3.4** entnimmt man:

j		Δ_T	Δ_P	Δ_V
1	-CH ₃	0.02	0.227	55
2	-CH ₂ -	0.02	0.227	55
3	-OH	0.082	0.06	18

$$\Rightarrow \sum_{j=1}^3 \Delta_{T,j} = 0.122$$

$$\sum_{j=1}^3 \Delta_{P,j} = 0.514$$

$$\sum_{j=1}^3 \Delta_{V,j} = 128$$

$$\Rightarrow T_{\text{crit}} = \frac{351.5}{0.567 + 0.122 - (0.122)^2} = 521.4 \text{ K}$$

$$P_{\text{crit}} = \frac{46.07}{(0.34 + 0.514)^2} = 63.17 \text{ atm}$$

$$\bar{V}_{\text{crit}} = 40 + 128 = 168 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

nach Gl.(3.5e):

$$\underline{\underline{\bar{Z}_{\text{crit}}}} \approx \frac{63.17 * 168 * 10^{-6}}{8.3 * 10^{-5} * 521.4} \approx \underline{\underline{0.25}}$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 45

3.4.2.5 Ermittlung molarer Wärmekapazitäten idealer Gase

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P_g}$$

$$c_v \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\bar{V}}$$

H: Enthalpie

U: innere Energie

ideale Gase: $c_p = f(T) \neq f(P_\Sigma, \bar{V})$

$c_v = f(T) \neq f(P_\Sigma, \bar{V})$

für viele Substanzen liegen **tabellierte** Werte vor

für die Temperaturabhängigkeit gilt häufig:

$$c_{p,id}(T) = a + b T + c T^2 + d T^3 \quad (3.5f)$$

(→ Tab. 3.5)

	$\Delta H_{f,i}^{\circ}$	$\Delta G_{f,i}^{\circ}$	$c_{p,id} [J/(molK)]$			
	(298.15 K) [kJ/mol]	(298.15 K, 1 atm) [kJ/mol]	a	b	c	d
Wasserstoff	0	0	27.124	$9.267 \cdot 10^{-3}$	$-13.799 \cdot 10^{-6}$	$7.640 \cdot 10^{-9}$
Wasser	-241.82	-228.59	32.220	1.9225 ↓	10.548 ↓	-3.594 ↓
Ammoniak	-45.773	-16.15	27.296	23.815 ↓	17.062 ↓	-11.840 ↓
Stickstoffdioxid	33.85	51.96	24.216	48.324	-20.794	0.293
Stickstoff	0	0	31.128	-13.556	26.777	-11.673
Sauerstoff	0	0	28.087	-0.0042	17.447	-10.644
Schwefeldioxid	-296.85	-300.15	23.836	66.94	-49.58	13.27
Schwefeltrioxid	-395.26	-370.36	-	-	-	-
Dichlordifluormethan	-481.16	-442.25	31.577	178.11	-150.75	43.388
Kohlenmonoxid	-110.54	-137.27	30.848	-12.84	27.87	-12.71
Kohlendioxid	-393.50	-394.38	19.78	73.39	-55.98	17.14
Methan	-74.85	-50.835	19.238	52.09	11.966	-11.309
Methanol	-201.16	-162.5	21.137	70.88	25.82	-28.50
Ethen	52.30	68.11	3.803	156.48	-83.43	17.54
Ethylenoxid	-52.63	-13.10	-7.514	222.1	-125.56	25.90
Essigsäure	-434.83	-376.68	4.8366	254.68	-175.18	49.454
Ethan	-84.68	-32.93	5.4056	177.98	-69.33	-1.916
Ethanol	-234.8	-168.28	9.008	213.9	-83.846	1.3723
Propen	20.42	62.72	3.707	234.38	-115.94	22.03
Propan	-103.84	-23.47	-4.222	306.05	-158.53	32.12
Ethylacetat	-442.91	-327.39	7.2298	406.9	-209.03	28.526
n-Butan	-126.15	-17.154	9.481	331.1	110.75	-2.82
i-Butan	-134.51	-20.878	-1.389	384.5	-184.47	28.932
Benzol	82.93	129.66	-33.89	474.04	-301.49	71.25
Hexan	-167.19	-0.25	-4.41	581.57	-311.66	64.89

Tab. 3.5: Thermodynamische Größen für den idealen Gaszustand

$$c_{p,id}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 47

3.5 Chemisches Gleichgewicht (Massenwirkungsgesetz)

Ein reagierendes System befindet sich dann im **chemischen Gleichgewicht**, wenn die Gibbsche bzw. freie Enthalpie G ihren Minimalwert (ein Minimum) erreicht hat:

$$\boxed{dG = 0} \quad (3.6a)$$

oder mit den chemischen Potentialen μ_i der Reaktionskomponente i :

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_k} \quad (3.6b)$$

$$\boxed{\Delta G_R \equiv \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0} \quad (3.6c)$$

mit

$$\mu_i = \mu_i^\phi + RT \ln a_i \quad (3.6d)$$

μ_i^ϕ : chemisches Potential im Standardzustand

a_i : aktuelle Aktivität der Komponente i nach Gl. (3.2f) außerhalb des Gleichgewichtszustands

für ein reagierendes Reaktionsgemisch gilt:

$$dG = -S dT + V dP_\Sigma + \sum_i \nu_i \mu_i d\lambda' \quad (3.6e)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 48

oder

$$\Delta G_R \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{P, \Sigma, T} = \sum_i v_i \mu_i \quad (3.6f)$$

oder mit Gl. (3.6d):

$$\begin{aligned} \Delta G_R &= \sum_i v_i \mu_i^\phi + RT \sum_{i=1}^N v_i \ln a_i \\ &\equiv \Delta G_R^\phi + RT \sum_{i=1}^N v_i \ln a_i \end{aligned} \quad (3.6g)$$

⇒ mit Gl. (3.6c) im chemischen Gleichgewichtszustand folgt aus Gl. (3.6g):

$$\underline{\underline{\Delta G_R^\phi}} = - RT \sum_{i=1}^N v_i \ln a_{i,gl} \equiv \underline{\underline{- RT \ln K_a}} \quad (3.6h)$$

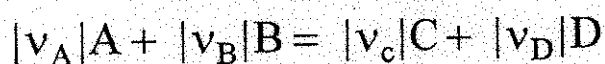
K_a : Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes (MWG), MWG - Konstante für die Aktivitäten a_i

$a_{i,gl}$: Gleichgewichts - Aktivitäten

aus Gln. (3.6g, h) folgt die *van't Hoff'sche Reaktionsisotherme*:

$$\Delta G_R = - RT \ln K_a + RT \sum_{i=1}^N v_i \ln a_i \quad (3.6i)$$

Massenwirkungsgesetz z.B. für homogene Gasreaktionen:



Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 49

ideale Gase:
$$\frac{p_C^{|\nu_C|} p_D^{|\nu_D|}}{p_A^{|\nu_A|} p_B^{|\nu_B|}} \equiv K_p \quad (3.6j)$$

reale Gase: $f_i p_i \equiv p_i^*$: Fugazitäten (nach Lewis)

$$\frac{p_C^{*|\nu_C|} p_D^{*|\nu_D|}}{p_A^{*|\nu_A|} p_B^{*|\nu_B|}} = \frac{(f_C p_C)^{|\nu_C|} (f_D p_D)^{|\nu_D|}}{(f_A p_A)^{|\nu_A|} (f_B p_B)^{|\nu_B|}} \equiv K_p^* \quad (3.6k)$$

$$\begin{aligned} |\nu_A| &= -\nu_A & |\nu_C| &= \nu_C \\ |\nu_B| &= -\nu_B & |\nu_D| &= \nu_D \end{aligned}$$

Gleichgewicht liegt:

$K_p^* \gg 1$: rechts

$K_p^* \ll 1$: links

oder allgemein:
$$\sum_i \nu_i \ln p_i = \ln K_p^* - \sum_i \nu_i \ln f_i \quad (3.6l)$$

mit $i = A, B, C, D \dots$

$$p_i \equiv \frac{p_i}{p_i^\phi}$$

ν_i : stöchiometrische Faktoren

p_i : Partialdrücke in der Einheit des Standarddruckes $p_i^\phi \equiv 1 \text{ atm} \approx 1.01 \text{ bar}$

f_i : Fugazitätskoeffizienten

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 50

K_p^* : Gleichgewichtskonstante des realen Gases

$$K_p^* = f(T) \neq f(P_\Sigma)$$

Homogene Reaktionen *idealer* Gase

f_i ist für alle Komponenten = 1 d.h. daß der die Fugazitätskoeffizienten enthaltende Term (in Gl. 3.6/) = 0 wird: $K_p^* = K_p$ mit $p_i = x_i P_\Sigma$ (ideal) folgt damit für das chemische Gleichgewicht aus Gl. (3.6/):

$$\sum_i (v_i \ln x_i)_{gl} = \ln K_p - \sum_i v_i \ln P_\Sigma \quad \text{oder mit } x_i \text{ nach Gl. (2.17a)}$$

$$\sum_i v_i \ln \frac{x_{i,in} + \frac{v_i}{|v_A|} x_{A,in} U_{A,max,gl}}{1 + \frac{i}{|v_A|} x_{A,in} U_{A,max,gl}} = \ln K_p(T) - \sum_i v_i \ln P_\Sigma \quad (3.6m)$$

für reale Gase gilt:

$$\ln K_p^* = \sum_i v_i \ln p_i^* \quad \text{mit } p_i^* = f_i x_i P_\Sigma$$

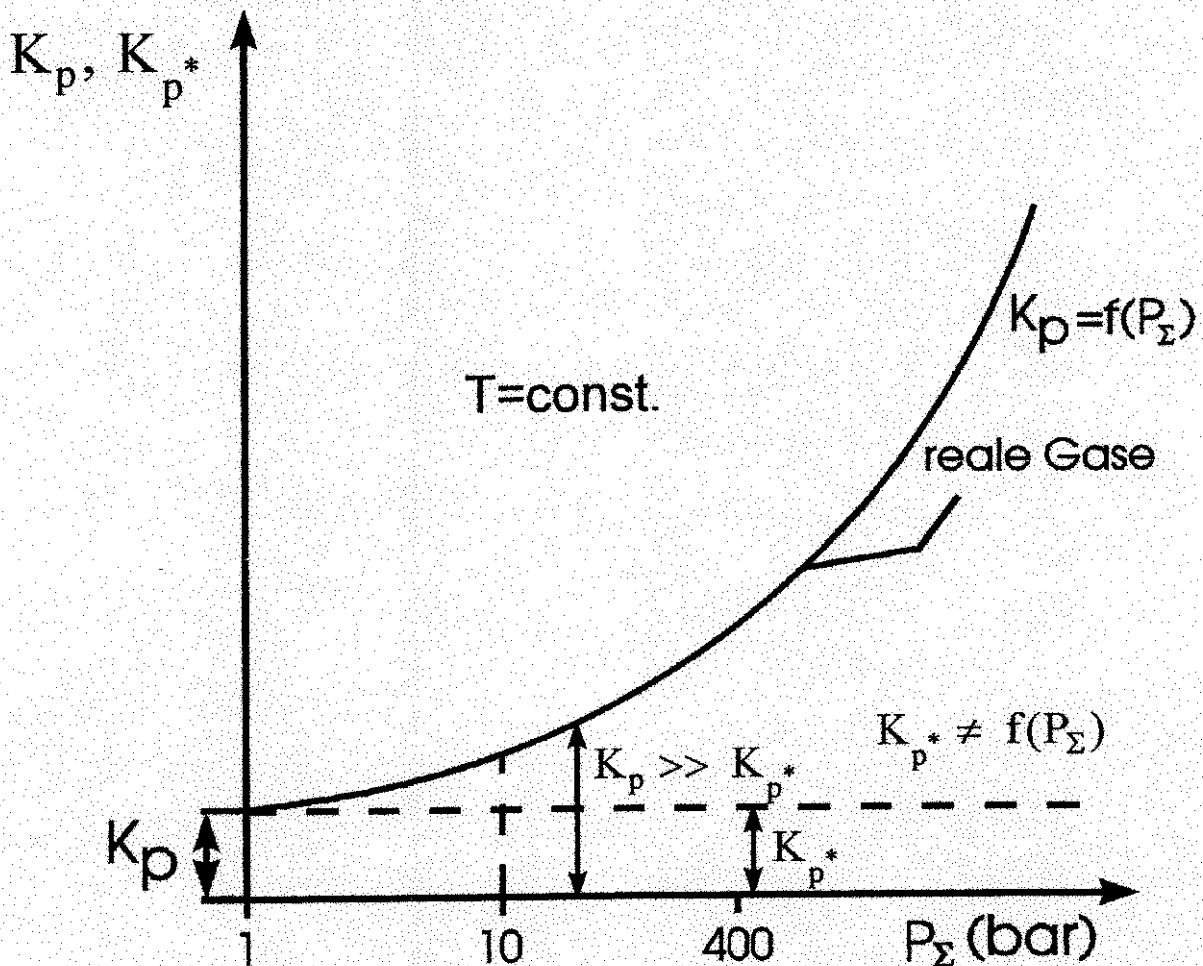
Es kann auch von Gl. (3.6/) ausgegangen werden:

mit $p_i = x_i P_\Sigma$ sowie mit $x_i = f(U_A)$ nach Gl. (2.17a) folgt hieraus:

$$\sum v_i \ln \frac{x_{i,in} + \frac{v_i}{|v_A|} x_{A,in} U_{A,max,gl}}{1 + \frac{\sum v_i}{|v_A|} x_{A,in} U_{A,max,gl}} = \ln K_p^* - \sum_i v_i \ln P_\Sigma - \sum_i v_i \ln f_i \quad (3.6n)$$

mit $K_p^* = \text{const.} \neq f(P_\Sigma) \equiv K_p (P_\Sigma = 1 \text{ bar}) \quad (3.6o)$

zu Gl. (3.6o):



\Rightarrow für alle $P_\Sigma > 1$ bar gilt:
 $K_p^*(P_\Sigma) \equiv K_p(P_\Sigma = 1 \text{ bar})$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 52

3.5.1 Berechnung (für *reale* Gase) des maximalen Umsatzes $U_{A,max,gl}$

Zur Bedeutung von $U_{A,max,gl}$:

- $U_{A,max,gl} \approx 10\%$
wenn wirtschaftlicher Mindestumsatz: $U_{min} \approx 40\%$
 \Rightarrow Realisierung des Prozesses nicht wirtschaftlich
- $U_{A,max,gl} \approx 40\%$
 $U_{real} \approx 38\%$
 \Rightarrow Katalysatorentwicklung zur Erhöhung des Umsatzes
i. a. nur sinnvoll bei großer Produktionsleistung

$$a \equiv \sum_i v_i \ln \frac{x_{i,in} + \frac{v_i}{|v_A|} x_{A,in} U_A}{1 + \frac{i}{|v_A|} x_{A,in} U_A}$$

$$b(T) = \ln K_p(T) - \sum_i v_i \ln (f_i P_\Sigma)$$

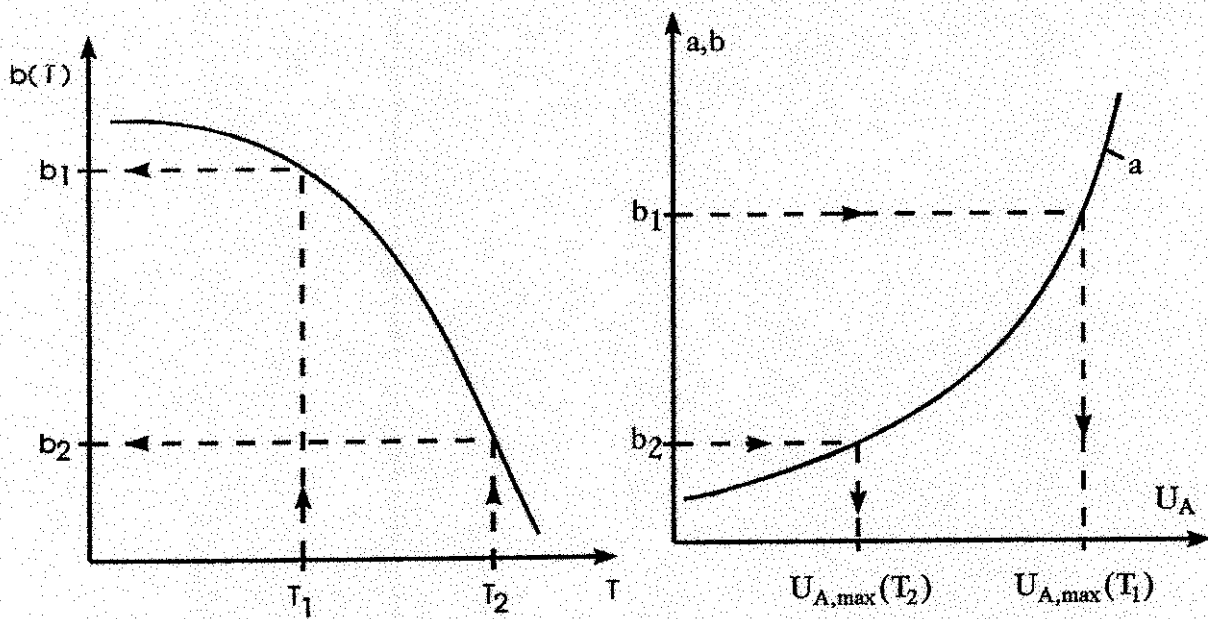


Abb. 3.10: (a) *Grafische* Bestimmung des maximalen Umsatzes $U_{A,max,gl}$ als Funktion von Gleichgewichtskonstante K_p , Fugazitätskoeffizienten f_i und Anfangszusammensetzung $x_{i,in}$

Es ist zu beachten, daß der thermodynamisch berechenbare (maximale) Umsatz $U_{A,max,gl}$ - infolge der reaktionskinetischen Parametern sowie der Verweilzeit - keinesfalls in allen Temperaturbereichen realisierbar ist:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 54

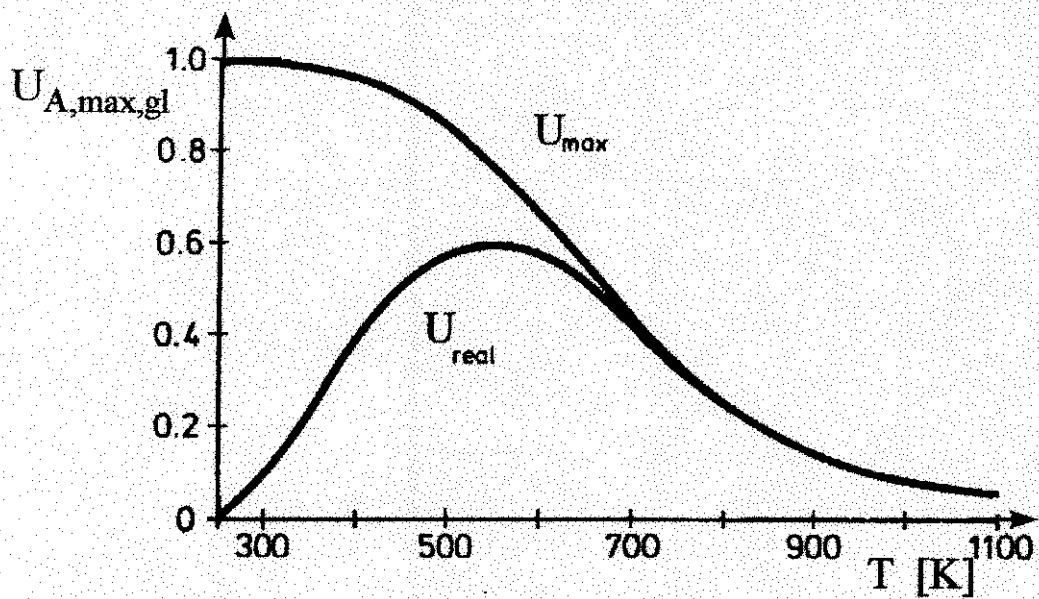


Abb. 3.11: Abhängigkeit des Gleichgewichtsumsatzes $U_{A,max,gl}(T)$ sowie des realen Umsatzes $U_{A,real}(T)$ von der Temperatur T

(b) numerisch aus Gl. (3.6n)

$\Rightarrow K_p, p_\Sigma, f_i$ und $x_{i,in}, x_{A,in}$ müssen bekannt sein

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 55

3.5.2 Verschiedene Darstellungen der MWG - Konstanten

in der Praxis werden zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichtes insbesondere die folgenden MWG - Konstanten verwendet:

■ reale Gase

nach Gln. (3.2d, e) gilt:

$$p_i^* = f_i p_i = x_i f_i P_\Sigma$$

hieraus lassen sich folgende Zusammenhänge formulieren:

$$K_{p^*} = K_f K_p \quad (3.6p1)$$

und

$$K_{p^*} = K_f K_x (P_\Sigma)^{\sum v_i} \quad (3.6q)$$

mit:

$$K_f \equiv \prod_i f_i^{v_i} \quad (3.6r)$$

$$K_p \equiv \prod_i p_{i,gl}^{v_i} \neq f(P_\Sigma) \quad (3.6s1)$$

$$K_{p^*} \equiv \prod_i p_{i,gl}^{*v_i} \quad (3.6s2)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 56

$$K_x \equiv \prod_i x_i^{v_i} \quad (3.6t)$$

nach Gl. (3.2g) ist:

$$K_a \equiv \prod_i a_{i,gl}^{v_i} \quad (3.6u)$$

oder

$$K_a = \frac{K_f K_p}{\prod_i (p_{i\phi}^*)^{v_i}} \equiv K_f K_p p_{i\phi}^{*\sum_i v_i} \quad (3.6v)$$

Bemerkungen zu Gl. (3.6q):

- für $\sum_i v_i = 0$: i.a. geringer Einfluß von P_Σ auf K_p^* (allein über $K_f(P_\Sigma)$), d.h. nur geringer Druckeinfluß auf Gleichgewichtsumsatz
- für $\sum_i v_i < 0$: infolge $K_x \sim P_\Sigma^{\sum v_i}$ ($K_p^* = \text{const.}$)
(Stoffmenge verringert sich infolge Reaktion) erhöht sich bei Druckerhöhung der Gleichgewichtsumsatz ($K_x \uparrow$)
- für $\sum_i v_i > 0$: infolge $K_x \sim P_\Sigma^{-\sum v_i}$ ($K_p^* = \text{const.}$)
(Stoffmenge erhöht sich infolge Reaktion) erniedrigt sich bei Druckerhöhung der Gleichgewichtsumsatz ($K_x \downarrow$)

■ ideale Gase

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 57

$$K_f = 1 \quad \text{infolge } f_i = 1$$

$$\Rightarrow K_{p^*} = K_p \quad (3.6p2)$$

$$[K_{p^*}] = [K_p] = \text{bar}^{\sum_i \nu_i}$$

es gilt auch:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \equiv c_i RT$$

$$\Rightarrow K_p = K_c (RT)^{\sum_i \nu_i} \quad (3.6w)$$

$$K_c \equiv \prod_i c_{i,gl}^{\nu_i} \quad (3.6x)$$

aus Gln. (3.6q), (3.6p2) und (3.6w) folgt:

$$K_x = K_c \left(\frac{RT}{p_\Sigma} \right)^{\sum_i \nu_i} \quad (3.6y)$$

■ reine Flüssigkeiten

nach den Gln. (3.2 h, j) gilt:

$$p_i^* = x_i \gamma_i p_{i\phi}^* = a_i p_{i\phi}^* \quad (3.6z)$$

hieraus lassen sich folgende Zusammenhänge formulieren:

$$K_{p^*} = K_x K_\gamma \quad (3.7a)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 58

bzw.

$$K_{p^*} = K_a \quad (3.7b)$$

$$K_x \equiv \prod_i x_{i,gl}^{\nu_i} = f(P_\Sigma, T) \quad (3.7c)$$

$$K_\gamma \equiv \prod_i \gamma_{i,gl}^{\nu_i} \quad (3.7d)$$

$$K_a \equiv \prod_i a_{i,gl}^{\nu_i} \quad (3.7e)$$

infolge

$$x_i \equiv \frac{c_i}{\sum_i c_i} \equiv \frac{c_i}{c} \quad (3.7f)$$

folgt mit Gl. (3.6z):

$$p_i^* \equiv c_i \gamma_i \frac{1}{c} p_{i\phi}^* \quad (3.7g)$$

hieraus ergibt sich der Zusammenhang:

$$K_{p^*} = K_c K_\gamma \left(\frac{1}{c}\right)^{\sum_i \nu_i} \quad (3.7h)$$

$$K_c \equiv \prod_i c_{i,gl}^{\nu_i} = f(P_\Sigma, T) \quad (3.7i)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 59

- *ideale* Mischungen

$$K_\gamma = 1 \quad \text{infolge } \gamma_i = 1$$

oder mit Gl. (3.7a):

$$K_p^* = K_x$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 60

3.6 Chemische Gleichgewichtskonstanten

3.6.1 Temperaturabhängigkeit

die MWG - Konstanten müssen i.a. auf bestimmte Temperaturen ($\vartheta \gg 25^\circ\text{C}$) umgerechnet werden:

van't Hoffsche Reaktionsisobare:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T} \right)_{P_\Sigma} = \frac{\Delta H_R^\phi(T)}{RT^2} \quad (3.8a)$$

$\Delta H_R^\phi(T)$: Standard - Reaktionsenthalpie

Folgerungen aus Gl. (3.8a):

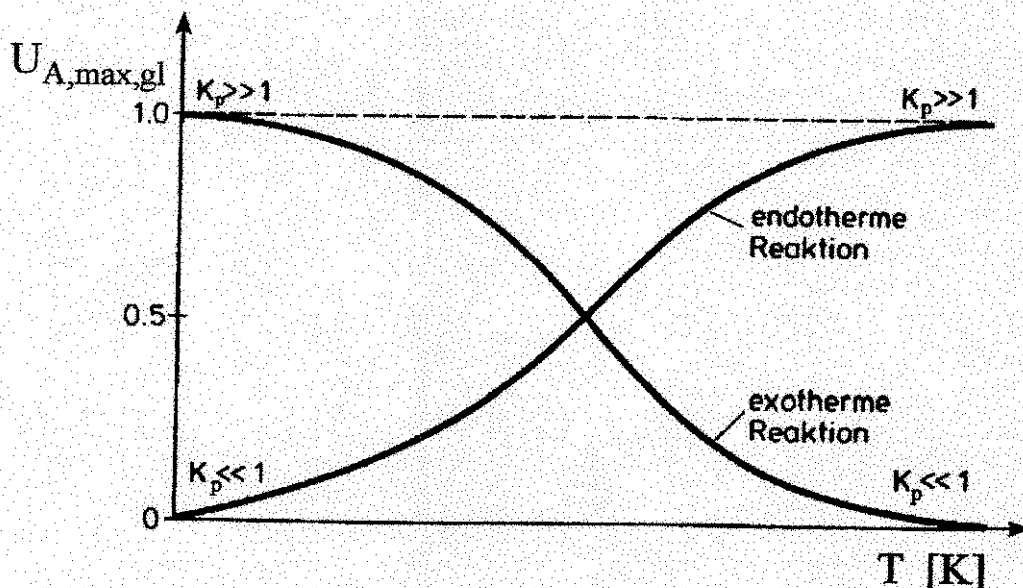


Abb. 3.12: Prinzipielle Temperatur - Abhängigkeit der MWG - Konstanten $K_p(T)$ bzw. des maximalen Umsatzes $U_{A,max,gl}(T)$ für exotherme und endotherme Reaktionen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 61

- $\Delta H_R^\phi < 0$ (exotherme Reaktion): $K_p(T) \downarrow$ wenn $T \uparrow$
- $\Delta H_R^\phi > 0$ (endotherme Reaktion): $K_p(T) \uparrow$ wenn $T \uparrow$
- $\Delta H_R^\phi = \text{const.}$, d.h. $\neq f(T)$

bestimmte Integration von Gl. (3.8a) von T_B bis T liefert:

$$\ln K_p(T) = \ln K_p(T_B) - \frac{\Delta H_R^\phi}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) \quad (3.8b)$$

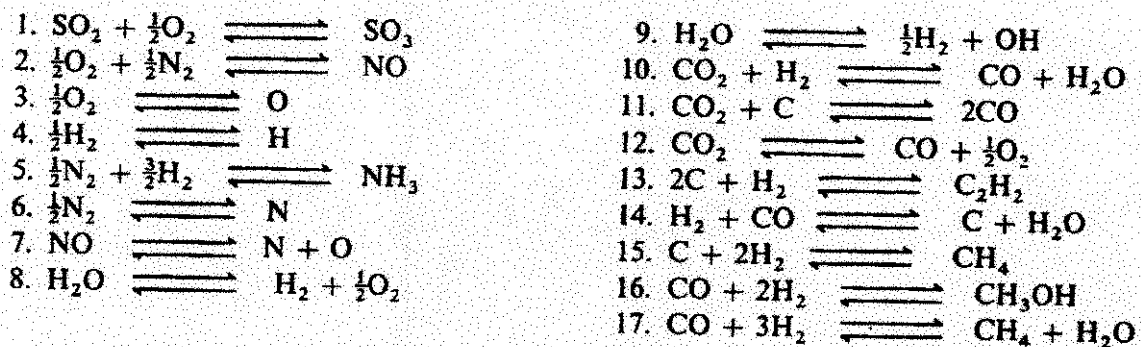
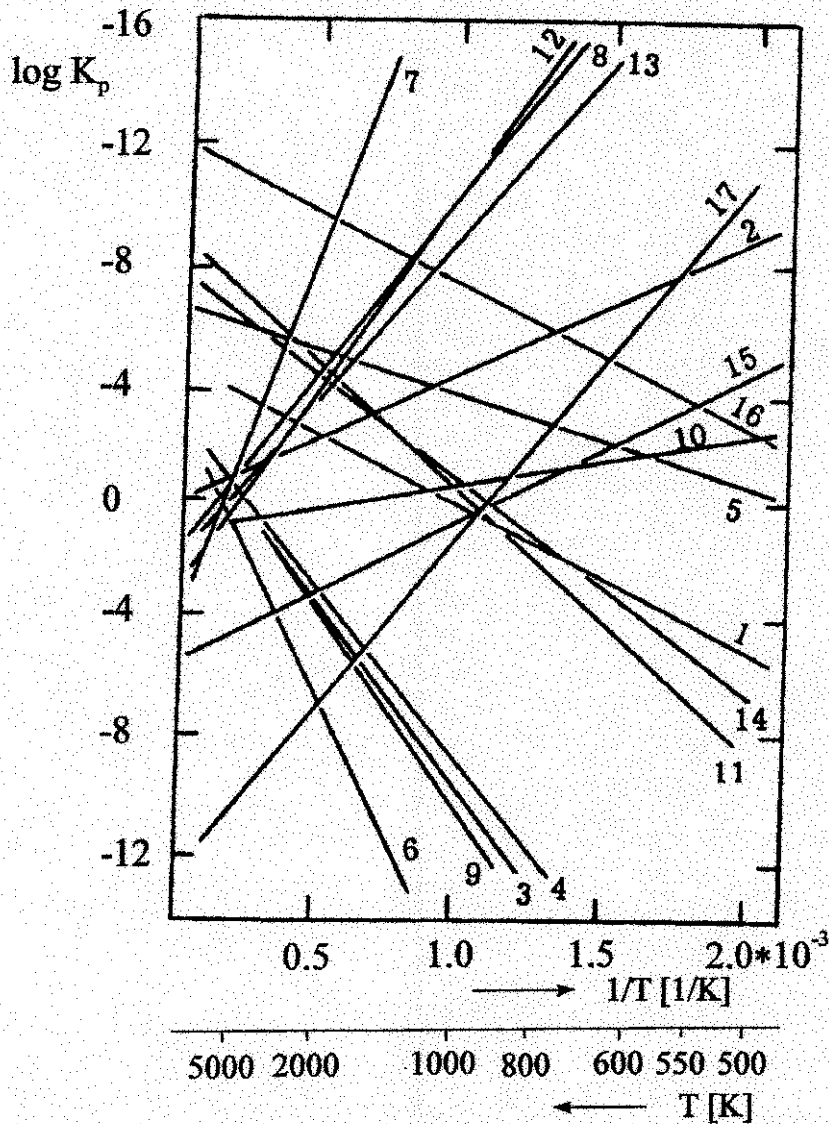


Abb 3.13: MWG-Konstanten $K_p(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur T für einige technisch wichtige Reaktionen

Technische Chemie FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik	3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 63

- $\Delta H_R^\phi(T)$

es gilt der Kirchhoffsche Satz:

$$\Delta H_R^\phi(T) \equiv \Delta H_T^\phi = \Delta H_{T_B}^\phi + \int_{T_B}^T \Delta c_{p,i}(T) dT \quad (3.8c)$$

mit

$$\Delta \equiv \sum_i \nu_i$$

3.6.2 Druckabhängigkeit

- Abhängigkeit $K_a(p_\Sigma)$

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p_\Sigma} \right)_T = - \frac{\Delta V_R^\phi}{RT} \equiv - \frac{\sum_i \nu_i V_R^\phi}{RT} \quad (3.8d)$$

für Reaktionen in *idealer* Gasphase gilt:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial p_\Sigma} \right)_T = 0 \quad \text{und}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p_\Sigma} \right)_T = 0 \quad (3.8e)$$

mit

$$\Delta \equiv \sum_i \nu_i$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 64

$$\Delta V_R^\phi \equiv \sum_i \nu_i V_R^\phi \quad (3.8f)$$

$\Delta V_R^\phi \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]$: Änderung des molaren Reaktionsvol.
 V_R pro 1 Formelumsatz der Reaktion
bei $p_\Sigma = 1.01 \text{ bar}$

$\Delta V_R^\phi \approx 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$: bei Reaktionen in kondensierten
Phasen (z.B. Flüssigphasen-Reaktion)
ist die $K_a(p_\Sigma)$ allein bei sehr hohen
Drücken zu berücksichtigen

$\Delta V_R^\phi \approx 10^{-2} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$: bei Gasreaktionen mit $\sum_i \nu_i \neq 0$, d.h. mit
Volumen- zu- oder abnahme infolge der
chem. Reaktion ist $K_a(p_\Sigma)$ zu berück-
sichtigen

○ $\Delta V_R^\phi < 0$: Gasreaktionen mit Volumenabnahme

aus Gl. (3.8d) folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p_\Sigma} \right)_T = \frac{\Delta V_R^\phi}{RT} > 0$$

⇒ wenn $p_\Sigma \uparrow$ dann $K_a \uparrow$

⇒ Gleichgew. verschiebt sich nach rechts zur
Produktseite, die ein kleineres Reaktions-
volumen aufweist als die Eduktseite

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 65

Beispiel:



$$v_{\text{N}_2} = -1, v_{\text{H}_2} = -3, v_{\text{NH}_3} = 2$$

$$\Rightarrow \sum_i v_i = -1 - 3 + 2 = -2$$

\Rightarrow nach Gl. (3.8f):

$$\Delta V_R^\phi = -2V_R^\phi$$

- $\Delta V_R^\phi > 0$: Gasreaktionen mit Volumenzunahme

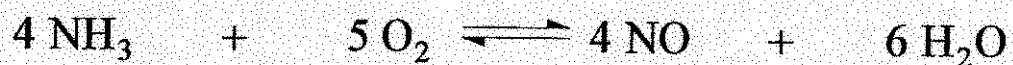
aus Gl. (4.8a) folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p_\Sigma} \right)_T = - \frac{\Delta V_R^\phi}{RT} < 0$$

\Rightarrow wenn $p_\Sigma \uparrow$ dann $K_a \downarrow$

\Rightarrow Gleichgew. verschiebt sich nach links zur Eduktseite, die ein kleineres Reaktionsvolumen aufweist als die Produktseite

Beispiel: katalytische Oxidation von NH_3



Ammoniak

Wasserdampf

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 66

$$v_{\text{NH}_3} = -4, v_{\text{O}_2} = -5, v_{\text{NO}} = 4, v_{\text{H}_2\text{O}} = 6$$

$$\sum_i v_i = -4 - 5 + 4 + 6 = 1$$

⇒ nach Gl. (3.8f):

$$\Delta V_R^\phi = V_R^\phi$$

- $\Delta V_R^\phi = 0$: Gasreaktionen ohne Volumenänderung

aus Gl. (3.8d) folgt:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p_\Sigma} \right)_T = 0$$

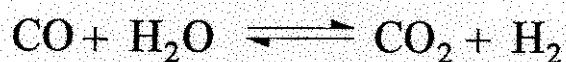
⇒ wenn $p_\Sigma \uparrow$ oder $p_\Sigma \downarrow$ dann $K_a = \text{const.} \Rightarrow$

keine Verschiebung des Gleichgewichtes, wenn nach Gl. (3.8f) gilt:

$$\sum_i v_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{nach Gl. (3.8f):}$$

$$\Delta V_R^\phi = 0$$

Beispiele: Wassergas-Konvertierung



$$v_{\text{CO}} = v_{\text{H}_2\text{O}} = -1, v_{\text{CO}_2} = v_{\text{H}_2} = 1$$

$$\sum_i v_i = -1 - 1 + 1 + 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta V_R^\phi = 0$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 67



$$v_{\text{N}_2} = v_{\text{O}_2} = -1, v_{\text{NO}} = 2$$

$$\sum_i v_i = -1 - 1 + 2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta V_R^\phi = 0$$

○ nach Gl. (3.6q) ist ($K_f = 1$):

$$K_x(p_\Sigma) = K_p(p_\Sigma)^{-\sum_i v_i} \quad (3.8g)$$

$$\sum_i v_i < 0: \quad K_x = K_p p_\Sigma^{\sum_i v_i}$$

\Rightarrow wenn $p_\Sigma \uparrow$ dann $K_x \uparrow$, infolge $K_p = \text{const.}$

\Rightarrow Verschiebung des chem. Gleichgew. nach rechts auf die **Produktseite**, d.h. auf die Seite mit **kleinerem Reaktionsvolumen**

Beispiel:



$$\sum_i v_i = -1 - 3 + 2 = -2$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 68

$$\underbrace{\frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3}}_{K_x} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} p_{\Sigma}^2 = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3} \cdot 4$$

\swarrow
 $p_{\Sigma} \approx 2 \text{ bar}$

$$\Rightarrow K_x(2 \text{ bar}) = 4 K_p$$

infolge $K_p = \text{const.} \neq f(p_{\Sigma})$ nach Gl. (3.8e) erhöht sich also K_x um den Faktor 4 (Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts), wenn sich der Gesamtdruck p_{Σ} verdoppelt von $p_{\Sigma} = 1.01 \text{ bar}$ auf $p_{\Sigma} = 2.02 \text{ bar}$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 69

3.6.3 Berechnungsmethoden

Häufig ist es nicht möglich, Gleichgewichtskonstanten (MWG - Konstanten) experimentell zu bestimmen:

- chemische Gleichgewichte liegen für eine analytische Bestimmung ungünstig
- die interessierenden Druck- oder Temperaturbereiche sind für das Experiment ungeeignet
- man möchte oder kann sich den Aufwand langwieriger Experimente nicht leisten

⇒ Berechnung von MWG - Konstanten auf der Basis thermodynamischer Beziehungen mit bekannten thermodynamischen Daten (Tabellenwerke, → Tab. 13.6)

■ Methode 1:

über freie (Gibbsche) Standard - Bildungsenthalpien

$$\ln K_p(T) = - \frac{\Delta G_R^\phi}{RT} = - \frac{1}{R} \sum_i v_i \frac{\Delta G_{f,i}^\phi}{T} \quad (3.9a)$$

mit

$$\Delta G_R^\phi \equiv \sum_i v_i \Delta G_{f,i}^\phi \quad (3.9b)$$

Stull, D.R., Westrum, E.F. jr., Sinke, G.C. (1969); The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley & Sons Inc., New York.

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 70

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K. (1977): The Properties of Gases and Liquids, Mc Graw Hill Book Comp., New York.

Cox, J.D., Pilcher, G. (1970): Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York, London.

Pedley, J.B., Rylance, J. (1977): NPL Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds, University of Sussex.

Barin, I., Knacke, O. (1977): Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Thermodynamic Research Center, Texas A&M University (1969), TRC: Thermodynamics Tables Hydrocarbons, Colleg Station Texas.

Thermodynamic Research Center, Texas A&M University (1976), TRC: Thermodynamics Tables Non-Hydrocarbons, Colleg Station Texas.

NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, (1982), J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, Suppl. 2.

Pedley, J.B., Naylor, R.D., Kirby, S.P. (1986), Thermochemical Data of Organic Compounds, Chapman and Hall, London.

Tab. 3.6: Tabellenwerke ausgewählter thermodynamischer Daten für die Berechnung von MWG - Konstanten

ΔG_R^ϕ : (Gibbsche) freie Standard - Reaktionsenthalpie
beim Standard - Zustand $p^\phi = 1.013 \text{ bar}$
(Temperatur T beliebig)
[bei kondensierten Stoffen: Zustand des reinen
Stoffes
bei Gasen: idealer Gaszustand]

$\Delta G_{f,i}^\phi$: freie (Gibbsche) Standard - Bildungsenthalpie der
Komponente i mit

$$\Delta G_{f,\text{Elemente}}^\phi = 0$$

tabelliert sind:

- $\Delta G_{f,i}^\phi(T)$ - Werte
- $\frac{\Delta G_{f,i}^\phi(T)}{T}$ - Werte (\rightarrow Tab. 3.7)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 71

■ Methode 2:

über exakte Integration der van't Hoff'schen Gleichung

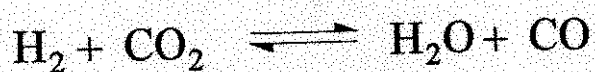
- für $\Delta H_R^\phi \neq f(T) = \text{const.}$: Gl. (3.8b)

Ermittlung von Standard - Reaktionsenthalpien ΔH_R^ϕ :

ϕ_i	Reaktanden i	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO	$\Sigma \nu_i \phi_i$
$\Delta G_{f,i}^\phi / T$	J/(K mol) (T=10 ³ K)	0	-395.8	-192.5	-200.6	2.7 (= $\Delta G_R^\phi / T$)
$H_{0,i}^\phi$	J/mol	0	-393.14*10 ³	-238.91*10 ³	-113.8*10 ³	40.43*10 ³ (= $\Delta H_{R,0}^\phi$)
$\frac{G_{T,i}^\phi - H_{0,i}^\phi}{T}$	J/(K mol) (T=10 ³ K)	-148.49	-226.37	-208.22	-204.06	-37.42
$H_{f,298,i}^\phi$	J/mol	0	-393.5*10 ³	-241.7*10 ³	-110.5*10 ³	41.3*10 ³ (= $\Delta H_{R,298}^\phi$)
$S_{298,i}^\phi$	J/(K mol)	130.6	213.7	188.6	197.4	41.7 (= $\Delta S_{R,298}^\phi$)
$S_{f,298,i}^\phi$	J/(K mol)	0	2.87	-44.37	89.14	41.90 (= $\Delta S_{R,298}^\phi$)
a	J/(K mol)	29.07	26.00	30.36	26.86	2.15
b	J/(K ² mol)	-0.837*10 ⁻³	43.5*10 ⁻³	9.61*10 ⁻³	6.97*10 ⁻³	-26.08*10 ⁻³
c	J/(K ³ mol)	2.011*10 ⁻⁶	-14.83*10 ⁻⁶	1.184*10 ⁻⁶	-0.820*10 ⁻⁶	13.18*10 ⁻⁶

Tab. 3.7:

Thermodynamische (kalorische) Daten für die Gase H₂, CO₂, H₂O, CO zur Ermittlung von K_p(T) der Wassergasgleichgewichtsreaktion:



$$\Delta H_R^\phi \equiv \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^\phi$$

(3.9c)

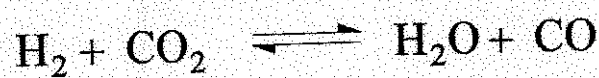
Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 72

$\Delta H_{f,i}^\phi$: Standard - Bildungsenthalpien der Komponente i

$\Delta H_{f,298,i}^\phi$: tabelliert (\rightarrow Tab. 3.7)

$$\Delta H_{f,298,\text{Element}}^\phi = 0 \quad (3.9d)$$

Beispiel: Wassergasgleichgewicht



$$v_{\text{H}_2} = v_{\text{CO}_2} = -1$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = v_{\text{CO}} = 1$$

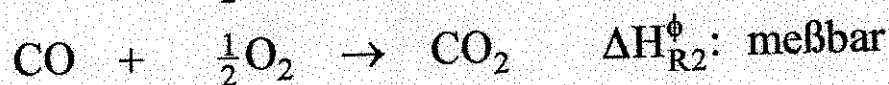
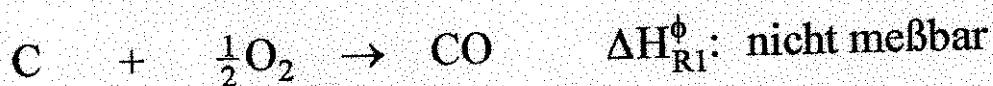
nach Gl (9c) gilt (\rightarrow Tab. 3.7):

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,298}^\phi &= 0 + v_{\text{CO}_2} \Delta H_{f,298,\text{CO}_2}^\phi + v_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}}^\phi + v_{\text{CO}} \Delta H_{f,298,\text{CO}}^\phi \\ &= (393.5 \cdot 10^3 - 241.7 \cdot 10^3 - 110.5 \cdot 10^3) \text{ J mol}^{-1} \equiv 41.3 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Heßscher Satz:

ΔH_R^ϕ ist Zustandsfunktion, d.h. unabhängig vom Reaktionsweg

Beispiel: Verbrennung von Kohle



Technische Chemie FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik	3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 73

Energiesatz:

$$\boxed{\Delta H_{R1}^{\phi}} + \Delta H_{R2}^{\phi} = \Delta H_{R3}^{\phi} \quad \Rightarrow \Delta H_{R1}^{\phi} \text{ also berechenbar}$$

- für $\Delta H_R^{\phi}(T)$: aus Gl. (3.8c), (3.8a):

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{P_{\Sigma}} = \frac{\Delta H_{T_B}^{\phi}}{RT^2} + \frac{1}{R} \frac{1}{T^2} \int_{T_B}^T \Delta c_{p,i}^{\phi}(T) dt \quad (3.9c)$$

■ Methode 3:

über Gibbs- Helmholtzsche Gleichung mit Hilfe der freien Enthalpiefunktion

$$\Delta G_R^{\phi} = \Delta H_R^{\phi} - T \Delta S_R: \text{ Gibbs- Helmholtzsche Gleichung}$$

es ist zweckmäßig, daß gilt:

$$\Delta G_R^{\phi}(T) \equiv \Delta G_{R,T}^{\phi} \equiv \Delta H_{R,0}^{\phi} + \Delta(G_{T,i}^{\phi} - H_{0,i}^{\phi})$$

$$(\Delta \equiv \sum_i v_i)$$

oder

$$\begin{aligned} R \ln K_p(T) &= - \frac{\Delta G_{R,T}^{\phi}}{T} \\ &= - \frac{\Delta H_{R,0}^{\phi}}{T} - \frac{\Delta(G_{T,i}^{\phi} - H_{0,i}^{\phi})}{T} \end{aligned} \quad (3.9g)$$

tabelliert (\rightarrow Tab. 3.7) sind die Werte von:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 74

- $H_{o,i}^{\phi}$

- $\frac{G_{T,i}^{\phi} - H_{o,i}^{\phi}}{T}$: freie Enthalpie - Funktion der Komponente i

Beispiel: Wassergasgleichgewicht



aus Gl. (3.9g) folgt mit Tab. 3.7:

$$R \ln K_p(1000 \text{ K}) = - \frac{40.43 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{10^3 \text{ K}} + 37.42 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = - 3.01 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

oder

$$K_p = 0.696$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 75

3.6.3.1 Gibbs- Helmholtzsche Gleichung

■ Methode 4:

über Gibbs- Helmholtzsche Gleichung mit Hilfe von molaren Wärmekapazitäten

nach Gl. (3.9f) ist:

$$\Delta G_R^\phi(T) = \Delta H_R^\phi(T) - T\Delta S_R^\phi(T) \quad (3.10)$$

- $\Delta G_R^\phi(T) \equiv \Delta G_T^\phi$: freie Standard-Reaktionsenthalpie
- $\Delta G_T^\circ < 0$: (Hin-)Reaktion, die spontan abläuft, wenn keine reaktionskinetische Hemmung vorliegt; *exergonische* Reaktion
- $\Delta G_T^\phi > 0$: Rückreaktion, die spontan abläuft, wenn keine reaktionskinetische Hemmung vorliegt, d.h. (Hin-) Reaktion läuft nicht spontan ab, sondern allein mit (äußerer) Energiezufuhr; *endergonische* Reaktion
- $\Delta H_R^\phi(T) \equiv \Delta H_T^\phi$: Standard-Reaktionsenthalpie (Reaktionswärme)
- $\Delta H_T^\phi < 0$: exotherme Reaktion
- $\Delta H_T^\phi > 0$: endotherme Reaktion

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 76

$$\Delta S_R^\phi(T) \equiv \Delta S_T^\phi = \sum_i v_i S_{T,i}^\phi : \text{Standard-Reaktionsentropie bei } p_i^\phi = 1 \text{ bar}$$

mit $S_{T,i}^\phi$: Standard-Entropie der Komponente i bei $p_i^\phi = 1 \text{ bar}$

Temperaturabhängigkeiten:

für $\Delta H_R^\phi(T)$ gilt der Kirchhoffsche Satz:

$$\Delta H_R^\phi(T) \equiv \Delta H_T^\phi = \Delta H_{T_B}^\phi + \int_{T_B}^T \Delta c_{p_i}(T) dT \quad (3.8c)$$

für $\Delta S_R^\phi(T)$ gilt:

$$\Delta S_R^\phi(T) \equiv \Delta S_T^\phi = \Delta S_{T_B}^\phi + \int_{T_B}^T \frac{\Delta c_{p_i}(T)}{T} dT \quad (3.11)$$

T_B Bezugstemperatur (298.15 K)

$c_{p,i}$ molare Wärmekapazität bei konstantem Druck p_Σ der Komponente i

Ermittlung von Standard - Reaktionsentropien $\Delta S_{R,298}^\phi$

$$\Delta S_{R,298}^\phi \equiv \sum_i v_i S_{298,i}^\phi \quad (3.12a)$$

$S_{298,i}^\phi$: konventionelle Standard - Entropie der Komponente i: tabelliert z.B. (\rightarrow Tab. 3.7)

$$\boxed{S_{298,Element}^\phi \neq 0} \quad (3.12b)$$

Technische Chemie FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik	3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 77

außerdem gilt:

$$\Delta S_{R,298}^{\phi} \equiv \sum_i \Delta S_{f,i}^{\phi} \quad (3.13a)$$

$\Delta S_{f,298,i}^{\phi}$: Standard - Bildungsentropie der Komponente i tabelliert, z.B. (\rightarrow Tab. 3.7)

$$\boxed{\Delta S_{f,Element}^{\phi} = 0} \quad (3.13b)$$

Beispiel: Wassergasgleichgewicht



$$v_{\text{H}_2} = v_{\text{CO}_2} = -1$$

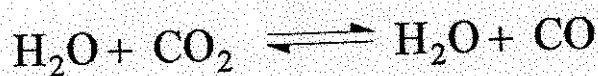
$$v_{\text{H}_2\text{O}} = v_{\text{CO}} = 1$$

nach Gl. (3.12a) und Tab. 3.7 erhält man:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\Delta S_{R,298}^{\phi}}} &= v_{\text{H}_2} S_{298,\text{H}_2}^{\phi} + v_{\text{CO}_2} S_{298,\text{CO}_2}^{\phi} + v_{\text{H}_2\text{O}} S_{298}^{\phi} + v_{\text{CO}} S_{298}^{\phi} \\ &= \underline{\underline{41.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

nach Gl. (3.13a) und Tab. 3.7 erhält man:

Beispiel: Wassergleichgewicht



$$v_{\text{H}_2} = v_{\text{CO}_2} = -1$$

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = v_{\text{CO}} = 1$$

Technische Chemie FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik	3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 78

nach Gl. (3.12a) und Tab 3.7 erhält man:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\Delta S_{R,298}^\phi}} &= \nu_{H_2} S_{298,H_2}^\phi + \nu_{CO_2} S_{298,CO_2}^\phi + \nu_{H_2O} S_{298}^\phi + \nu_{CO} S_{298}^\phi \\ &= \underline{\underline{41.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

nach Gl. (3.13a) und Tab 3.7 erhält man:

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\Delta S_{R,298}^\phi}} &= \nu_{H_2} \Delta S_{f,H_2} + \nu_{CO_2} \Delta S_{f,CO_2} + \nu_{H_2O} \Delta S_{f,H_2O} + \Delta S_{f,CO} \\ &= \underline{\underline{41.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

es läßt sich zeigen, daß gilt:

$$\ln K_p(T) = \frac{-\Delta H_{R,298}^\phi}{RT} + \frac{\Delta S_{R,298}^\phi}{R} + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{1}{T^2} \left(\int_{298}^T \sum_i \nu_i c_{p,i} dT \right) dT \quad (3.14a)$$

oder durch partielle Integration:

$\ln K_p(T) = \frac{-\Delta H_{R,298}^\phi}{RT} + \frac{\Delta S_{R,298}^\phi}{R} - \frac{1}{RT} \int_{298}^T \sum_i \nu_i c_{p,i} dT + \frac{1}{R} \int_{298}^T \frac{\sum_i \nu_i c_{p,i}}{T} dT$ <p>exakte Gleichung (3.14b)</p>
--

zur Herleitung von Gl. (3.14b):

$$\left(\frac{\partial \Delta G(T)}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_p(T) \quad (3.15a)$$

Technische Chemie FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik	3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 79

$$\Delta S_p(T) = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\sum_i v_i c_{p,i}(T)}{T} dT \quad (3.15b)$$

$$\ln K_p(T) = \frac{-\Delta G(T)}{RT} \quad (3.15c)$$

(3.15b) wird in (3.15a) eingesetzt und integriert. Unter Verwendung von (3.15c) und (3.10) folgt Gl. (3.14b).

Ulich - Näherungen:

1. Näherung:

$\Delta c_p = 0$ mit Gl. (3.14b) folgt hieraus:

$$\ln K_p(T) = \frac{-\Delta H_{R,298}^\phi}{RT} + \frac{\Delta S_{R,298}^\phi}{R} \quad (3.16a)$$

mit:

$$\Delta H_{R,298}^\phi \equiv \sum_i v_i \Delta H_{f,298,i}^\phi \quad \text{und} \quad \Delta S_{R,298}^\phi \equiv \sum_i v_i S_{298,i}^\phi$$

Reaktionsenthalpie

Reaktionsentropie

2. Näherung:

$$\Delta c_p = a = \text{const}$$

mit Gl. (3.14b) folgt hieraus:

$$\ln K_p(T) = \frac{-\Delta H_{R,298}^\phi}{RT} + \frac{\Delta S_{R,298}^\phi}{R} + \frac{a}{R} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) \quad (3.16b)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 80

3. Näherung:

$$\Delta c_p(T) = a + bT$$

mit Gl. (3.14b) folgt hieraus:

$$\ln K_p(T) = \frac{-\Delta H_{R,298}^\phi}{RT} + \frac{\Delta S_{R,298}^\phi}{R} + \frac{a}{R} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) + \frac{b}{R} \left(\frac{T}{2} + \frac{(298)^2}{2T} - 298 \right) \quad (3.16c)$$

treten zwischen 298 K und T Phasenumwandlungen (z.B. Schmelzen, Verdampfen) auf, muß in den Gln. (3.14b) und (3.16a, 16b, 16c) die reversible, äußere Phasenumwandlungsenthalpie $\Delta H_{u,i}$ bzw. Phasenumwandlungsentropie $\frac{\Delta H_{u,i}}{T}$ bei der Umwandlungstemperatur T_u berücksichtigt werden:

$$\Delta H_{R,298}^\phi \text{ wird ersetzt durch } \Delta H_{R,298}^\phi + \sum_i v_i \Delta H_{u,i} \text{ und} \quad (3.17a)$$

$$\Delta S_{R,298}^\phi \text{ wird ersetzt durch } \Delta S_{R,298}^\phi + \sum_i v_i \frac{\Delta H_{u,i}}{T_{u,i}} \quad (3.17b)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 81

3.6.3.2 Gruppenbeitragsmethoden

- die Fehler der bisherigen Methoden 1 bis 4, d.h. die Verwendung tabellierter thermodynamischer Standardgrößen können beträchtlich sein:

$$\Delta G_R^\phi(25^\circ\text{C}) : + 0.5 \text{ kJ/mol}$$

⇒

$$K_p(25^\circ\text{C}) : \approx 22\% \text{ Abweichung}$$

- häufig liegen keine experimentellen Daten vor

⇒ Entwicklung von **Gruppenbeitragsmethoden** (Inkrementenmethoden) zur Berechnung von $\Delta G_{f,i}^\phi(T)$ und $\Delta H_{f,i}^\phi$

⇒ **Methode 5:**

Gruppenbeitragsmethoden: jedes Atom bzw. jede Atomgruppe sowie jede Bindung in einem Molekül liefert - unabhängig von der Art des Moleküls - einen (additiven) Beitrag zur Gesamtenergie des Moleküls, d.h. also auch zu einer bestimmten thermodynamischen Eigenschaft.

- **freie Standard - Bildungsenthalpie $\Delta G_{f,i}^\phi$**

für den idealen Gaszustand gilt für den Beitrag der Strukturgruppe j im Molekül i:

$$\left[\Delta G_{f,j,i}^\phi(T) \right]_{\text{Inkrement}} = A_{j,i} + B_{j,i} T \quad (3.18)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 82

[die Zahlenwerte von $A_{j,i}$ und $B_{j,i}$ sind auf $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right]$ bezogen]

$A_{j,i}$: Gruppenbeitrag A der Strukturgruppe j des Moleküls i

$B_{j,i}$: Gruppenbeitrag B der Strukturgruppe j des Moleküls i

T [K]: Temperatur

Die Werte der Konstanten A_j und B_j sind in zwei Temperaturbereiche (300 bis 600 K; und 600 bis 1500 K) eingeteilt und sind in den van Krevelen - Inkremententafeln tabelliert. (→ Tab. 3.8)

Die Gibbsche (freie) Standard - Bildungsenthalpie $\Delta G_{f,i}^{\circ}(T)$ einer Verbindung i berechnet sich aus Gl. (3.18) nach:

$$\Delta G_{f,i}^{\phi}(T) = \sum_j z_{j,i} \left[\Delta G_{f,j,i}^{\phi}(T) \right]_{\text{Inkrement}}$$

$$= \sum_j z_{j,i} (A_{j,i} + B_{j,i} T) + \underbrace{RT \ln \sigma_i}_{\text{Symmetriekorrektur}}$$

allein für symmetrische Moleküle > 0

(3.19)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 83

Gruppe	300 600 K		600 1500 K	
	A_i [kcal/mol]	B_i [kcal/(mol K)]	A_i [kcal/mol]	B_i [kcal/(mol K)]
-CH ₃	-10.943	2.215	-12.310	2.436
-CH ₂ -	-5.193	2.430	-5.830	2.544
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	-0.705	2.910	-0.705	2.910
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	1.958	3.735	4.385	3.350
-CH=CH ₂	13.737	1.655	12.465	1.762
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	16.467	1.915	16.255	1.966
aromat. -CH-	3.047	0.615	2.505	0.706
-OH	-41.560	1.28	-41.56	1.28
-O-	15.79	-0.85	-	-
-CHO	-29.28	0.77	-30.15	0.83
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	-28.08	0.91	-28.08	0.91
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	-98.39	2.86	-98.83	2.93
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{O}- \end{array}$	-92.62	2.61	-92.62	2.61
-NH ₂	2.82	2.71	-6.78	3.98
-Cl	-8.25	0	-8.25	0

Tab. 3.8: Gruppenbeiträge zur Berechnung der Gibbschen Standard - Bildungsenthalpien $\Delta G_{f,i}^\phi$ bei $P_\Sigma = 1.01$ bar im idealen Gaszustand nach Gln. (3.18, 3.19)

$Z_{j,i}$: Anzahl *gleicher* Strukturgruppen j des Moleküls i

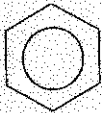
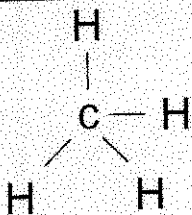
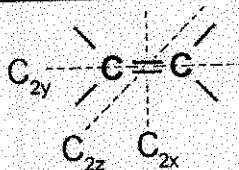
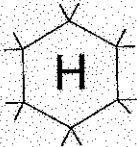
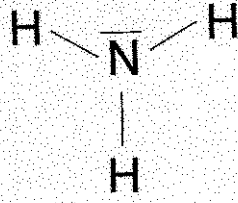
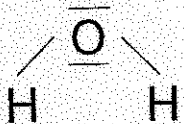
allein bei *kleinen symmetrischen* Molekülen: $RT \ln \sigma_i \gg 0$

bei *großen unsymmetrischen* Molekülen ($\sigma_i \approx 1$): $RT \ln \sigma_i \approx 0$

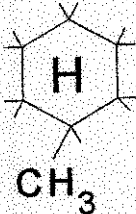
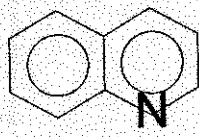
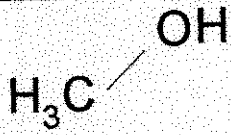
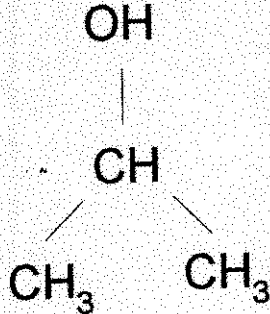
Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 84

σ_i : Symmetriezahl des Moleküls i: Anzahl der identischen Raumorientierungen bei der Rotation des als starr angenommenen Moleküls um eine (bzw. mehrere) Symmetrieachsen, d.h. nach σ_i (Drehwinkel $\Phi = \frac{360^\circ}{\sigma_i}$) Drehbewegungen (einschließlich der Rotation um 360° (Identität E)) ist das Molekül i mit sich selbst zur Deckung zu bringen. Die Symmetriekorrektur ist erforderlich, weil in ΔG_f^ϕ ein Entropieterm (Rotationsenergie) enthalten ist, wobei bei symmetrischen Molekülen die Anzahl der möglichen Rotationszustände als quantenmechanisch zu groß angesetzt wird. Auch bei kleinen unsymmetrischen Molekülen ist $\sigma_i = 1$. Die Symmetriezahl σ_i nimmt im allgemeinen mit steigender Atomzahl ab, d.h. bei großen Molekülen ist i.a. $\sigma_i = 1$, da allein die Identität E zu einer identischen Raumorientierung führt (Tab 3.9):

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 85

Molekül i		Rotationsuntergruppe	σ_i
Benzol		$\{E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2''\}$	12
Methan		$\{E, 8C_3, 3C_2\}$	12
Ethen		$\{E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}\}$	4
Cyclohexan		$\{E, 2C_3, 3C_2\}$	6
Ammoniak		$\{E, 2C_3\}$	3
Ethan	$H_3C - CH_3$	$\{E, C_2\}$	2
H ₂ O		$\{E, C_2\}$	2

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 86

Molekül i		Rotationsuntergruppe	σ_i
Methylcyclohexan		{E}	1
Chinolin		{E}	1
Methanol		{E}	1
Isopropanol		{E}	1

Tab 3.9: Symmetriezahlen σ_i einiger Moleküle i zur Berechnung des Symmetrie- Korrekturterms in Gl. (3.19)

Technische Chemie FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik	3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 87

Bei größeren Molekülen kann Term mit σ_i in Gl. (3.19) oft vernachlässigt werden:

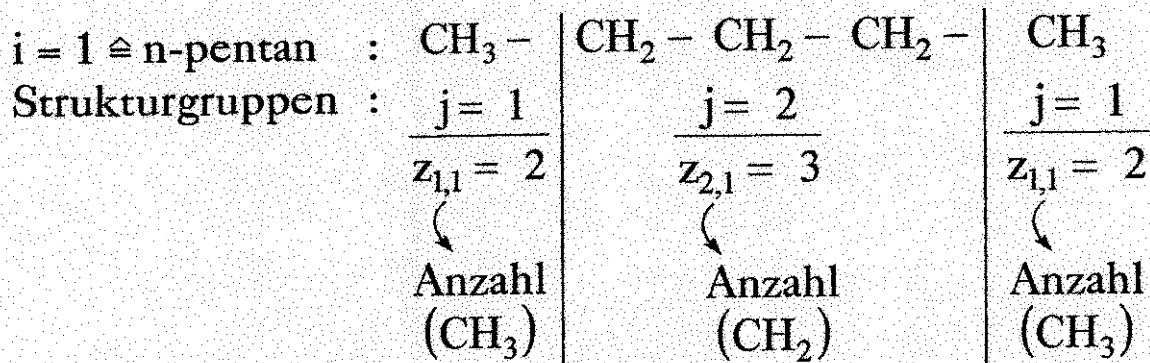
$$\sigma_i = 2, \quad T = 298 \text{ K} \Rightarrow RT \ln \sigma_i = 0.41 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$$

Genauigkeiten:

bei KW: $\approx 1 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$

bei anderen organischen Stoffen ≈ 3 bis $5 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$

Beispiel:



nach Gl. (3.19) ist ($i \equiv 1$):

$$\Delta G_{f,i}^\phi = \sum_{j=1}^2 z_{j,1} (A_{j,1} + B_{j,1} T) + RT \ln \sigma_1$$

Zahlenwerte aus Tab. 3.8:

$$A_{1,1} = -10.943; \quad B_{1,1} = 2.215 \cdot 10^{-2}; \quad j=1 \hat{=} \text{CH}_3 - \text{Gruppe im Molekül 1}$$

$$A_{2,1} = -5.193; \quad B_{2,1} = 2.430 \cdot 10^{-2}; \quad j=2 \hat{=} \text{CH}_2 - \text{Gruppe im Molekül 1}$$

$$\sigma_1 = 3$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 88

$$\Delta G_{f,1}^{\phi}(T) = 2(-10.943 + 2.215 \cdot 10^{-2}T) + 3(-5.193 + 2.430 \cdot 10^{-2}T) + RT \ln 3 = -37.46 + 11.94 \cdot 10^{-2}T$$

- **Standard-Bildungsenthalpien $\Delta H_{f,298,i}^{\phi}$**
analog zur Berechnung von $\Delta G_{f,i}^{\phi}$ nach Gl. (3.21) gilt:

$$\Delta H_{f,298,i}^{\phi} = \sum_j z_{j,i} I_{j,i} \quad \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right] \quad (3.20)$$

$I_{j,i}$ [kcal/mol]:

Gruppenbeitrag der Strukturgruppe j im Molekül i

(→ Tab. 3.10)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 89

3.7 Regeln von Dodge












$$\Delta G_T^\phi = -RT \ln K \quad (3.21)$$

Gasphasenreaktion: $K \equiv K_p^*$ oder $K \equiv K_p$

Regeln für ΔG_T^ϕ (Dodge, 1944):

- (I) $\Delta G_T^\phi < 0$: Reaktion ist *aussichtsreich* kann jedoch reaktions-kinetisch gehemmt sein
- (II) $0 < \Delta G_T^\phi < + 42 \text{ kJ/mol}$: Reaktion *wenig aussichtsreich* zusätzliche Untersuchungen
- (III) $\Delta G_T^\phi > + 42 \text{ kJ/mol}$: *sehr ungünstig*, Reaktion nur unter speziellen Bedingungen möglich

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 90

Gruppe	I_i [kcal/mol]	Gruppe	I_i [kcal/mol]
-CH ₃	-10.10	Sauerstoff- Verbindungen	
	-4.93	OH- (-CH ₂ -)	-41.90
 (2. C-Atom)	-1.50	(-CH ₂ -) -O- (-CH ₂ -)	-30.00
 (höheres C-Atom)	-0.85		-30.00
 (2. C-Atom)	1.10		-32.50
 (höheres C-Atom)	2.30		-93.50
-CH=CH ₂	15.0		-82.50
	16.5		
cyclisches -CH ₂ -	-4.93	Stickstoff- Verbindungen	
aromatisches 	3.30	NH ₂ - (-CH ₂ -)	2.70
		Chlor- Verbindungen	
		Cl- (-CH ₂ -)	-11.596

Tab. 3.10: Gruppenbeiträge bzw. Berechnung der Standard-Bildungsenthalpien $\Delta H_{f,298,i}^\phi$ bei 25° C im idealen Gaszustand nach Gl. (3.20)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 91

Reaktion ist:

- (I) : begünstigt
- (II) : noch möglich
- (III) : praktisch unmöglich

Schwächen:

- kinetisches Konzept der Reaktionsgeschwindigkeit r bleibt unberücksichtigt

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 92

3.8 Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung bei Simultanreaktionen

in der industriellen Praxis treten häufig komplexe Reaktionen (→ Abschnitt 2.3) auf, insbesondere bei Reaktionen der organischen Chemie, wie z.B. Kohlevergasung oder thermische Pyrolyse von KWs:

es finden mehrere Sublimationsreaktionen (z.B. Parallel- und/oder Folgereaktionen) statt, bei denen mehrere MWG-Konstanten zu berücksichtigen sind:

aus der Vielzahl möglicher Reaktionen werden allein die **Schlüsselreaktionen** (→ Abschnitt 2.3.2) mit den entsprechenden **Schlüsselkomponenten** (→ Abschnitt 2.3.1) betrachtet

Beispiel: Pyrolyse gesättigter KW, z.B. "nasses" Erdgas. Es handelt sich um eine komplexe Reaktion: Parallel- und Folgereaktionen insbes. mit den Produkten Olefine, Di- und Polyolefine, Ethine, Aromaten, Ruß

⇒ *Simultangleichgewichte* sind zu berechnen:

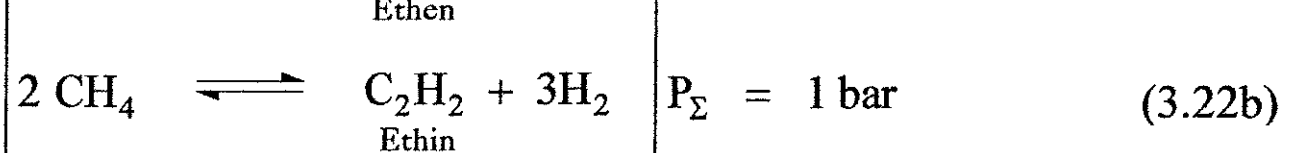
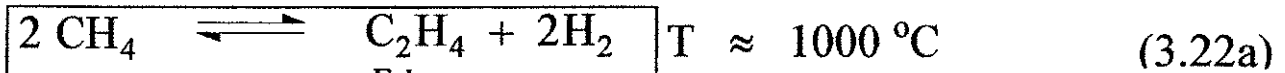
Auflösung eines meist nicht - linearen Gleichungssystems mit mehreren Unbekannten

Lösungsmethoden:

- grafische Methoden (z.B. nach Damköhler (1943))
- numerische Näherungsverfahren: für mehr als 2 Gleichgewichte

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 93

3.8.1 Grafische Methode



Ziel: Ermittlung der Gleichgewichtszusammensetzung x_{H_2} , x_{CH_4} , $x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ und $x_{\text{C}_2\text{H}_2}$ als $f(T)$

- Gleichgewicht (3.22a): $p_o \approx 1 \text{ bar}$

$$K_{p1}(T) \equiv \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}^2} = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2}^2 p_\Sigma}{x_{\text{CH}_4}^2 p_o} \quad (3.23a)$$

$$p_i / p_o \equiv x_i \frac{p_\Sigma}{p_o} : \textit{ideale Gase}$$

- Gleichgewicht (3.22b):

$$K_{p2}(T) = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_2} x_{\text{H}_2}^3 p_\Sigma^2}{x_{\text{CH}_4}^2 p_o^2} \quad (3.23b)$$

- die stöchiometrischen Stoffmengenbilanzen nach Gl. (2.69) ergeben für x_{H_2} :

$$x_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2, \text{in}} + 2x_{\text{C}_2\text{H}_4} + 3x_{\text{C}_2\text{H}_2} \quad (3.23c)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 94

● Stoffmengenbilanz der *Gesamtmasse*:

$$x_{\text{CH}_4} + x_{\text{C}_2\text{H}_4} + x_{\text{C}_2\text{H}_2} + x_{\text{H}_2} = 1 \quad (3.23d)$$

Für $p_\Sigma = 1 \text{ bar}$ und $x_{\text{H}_2, \text{in}} = 0$ ($p_0 \approx 1 \text{ bar}$) ergeben sich aus Gln. (3.23 a, b, c, d) folgende 4 Gleichungen mit 4 Unbekannten:

$$x_{\text{CH}_4} + x_{\text{C}_2\text{H}_4} + x_{\text{C}_2\text{H}_2} + x_{\text{H}_2} = 1 \quad (3.24a)$$

$$2 x_{\text{C}_2\text{H}_4} + 3 x_{\text{C}_2\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} \quad (3.24b)$$

$$\frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4} x_{\text{H}_2}^2}{x_{\text{CH}_4}^2} = K_{p1}(T) \quad (3.24c)$$

$$\frac{x_{\text{C}_2\text{H}_2} x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{CH}_4}^2} = K_{p2}(T) \quad (3.24d)$$

⇒ 3 Gleichungen mit 3 Unbekannten: **Eliminierung** von x_{H_2}

Gl. (3.24b) in Gl. (3.24a):

$$x_{\text{CH}_4} + 3x_{\text{C}_2\text{H}_4} + 4x_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1 \quad (3.25a)$$

Gl. (3.24c) in Gl. (3.24d):

$$\frac{K_{p1}^3(T)}{K_{p2}^2(T)} = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_4}^3}{x_{\text{C}_2\text{H}_2}^2 x_{\text{CH}_4}^2} \quad (3.25b)$$

Gln. (3.24c) dividiert durch (3.24d) und x_{H_2} aus Gl. (3.24b):

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 95

$$\frac{K_{p1}(T)}{K_{p2}(T)} (2x_{C_2H_4} + 3x_{C_2H_2}) = \frac{x_{C_2H_4}}{x_{C_2H_2}} \quad (3.25c)$$

grafische Darstellung nach O. Fuchs (1959):

$x_{C_2H_2}$ und x_{CH_4} als $f(x_{C_2H_4})$

T	$\log K_{p1}$	K_{p1}	$\log K_{p2}$	K_{p2}
1300 K	- 1.52	0.030	- 1.99	0.010
1400 K	- 0.89	0.129	- 0.83	0.148
1500 K	- 0.34	0.457	+ 0.17	1.479

oberes Diagramm enthält:

- Bilanzgeraden nach Gl. (3.25a) für vorgegebene $x_{CH_4} = \text{const}$
- Kurven nach Gl. (3.25c): $x_{C_2H_2} = f(x_{C_2H_4})_T$ in Abhängigkeit von T

unteres Diagramm enthält:

- Lösungskurven Gln. (3.25a) + (3.25c), d.h. durch Schnittpunkte der Kurven Gl. (3.25a) mit Gl. (3.25c) im oberen Diagramm, wobei sich die Unbekannten $x_{C_2H_4}$, $x_{C_2H_2}$ als $f(x_{CH_4})$ ergeben, dargestellt als $x_{C_2H_4} = f(x_{CH_4})$
- Lösungskurven Gln. (3.25b) + (3.25c), d.h. aus den Gln. (3.25b) + (3.25c) ergeben sich rechnerisch die Unbekannten $x_{C_2H_4}$, $x_{C_2H_2}$ als $f(x_{CH_4})$, dargestellt als $x_{CH_4} = f(x_{C_2H_4})$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 96

- Wertetripel (x_{CH_4} / $x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ / $x_{\text{C}_2\text{H}_2}$) als Schnittpunkte P_1 , P_2 , P_3 zwischen den Lösungskurven Gln. (3.25a) + (3.25c) und den Lösungskurven Gln. (3.25b) + (3.25c) die zu jeweils derselben Temperatur T gehören. Die Wertetripel erfüllen alle 3 Gln. (3.25a) bis (3.25c)

die zugehörigen Stoffmengenanteile x_{H_2} ergeben sich aus der Gesamtbilanz Gl. (3.23d)

Für $T=1300$, 1400 und 1500K findet man auf diese Weise folgende Gleichgewichts-Stoffmengenanteile in Abhängigkeit der Temperatur T :

$T(\text{K})\uparrow$	x_{H_2}	$x_{\text{CH}_4}\downarrow$	$x_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$x_{\text{C}_2\text{H}_2}\uparrow$	Wertetripel
1300	0.344	0.518	0.070	0.068	P_1
1400	0.494	0.322	0.055	0.128	P_2
1500	0.614	0.169	0.034	0.182	P_3
					Abb. 3.14

Mit **höherer Temperatur** zerfällt also immer mehr Methan, und es entsteht zunehmend mehr Acetylen:

Bei 1300 K sind die Stoffmengenanteile an Acetylen und Ethen etwa gleich groß, bei 1500 K ist die Acetylen - Bildung bevorzugt.

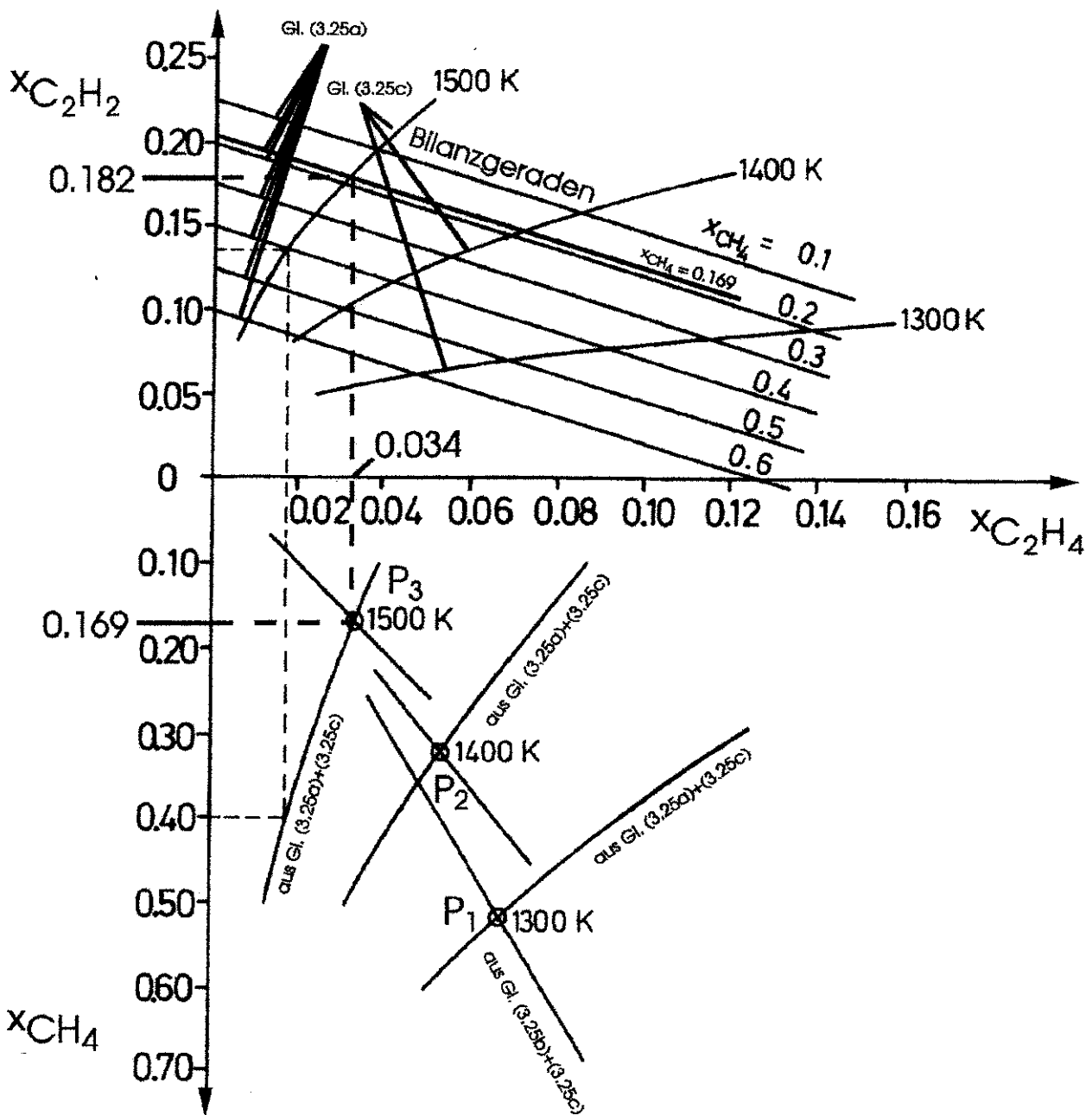


Abb. 3.14: Grafische Lösung für die Berechnung von Simultangleichgewichten

P_1, P_2, P_3 : jeweils Wertetripel ($x_{CH_4} / x_{C_2H_4} / x_{C_2H_2}$)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 98

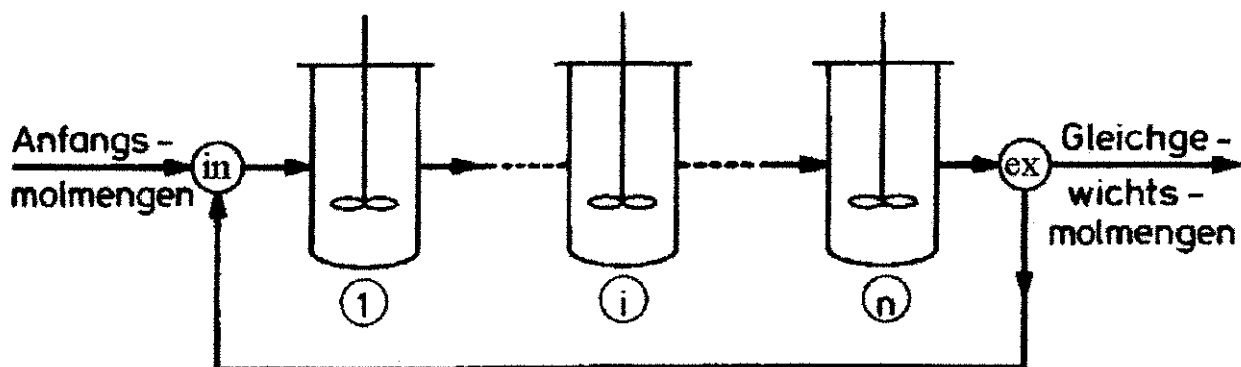
3.8.2 Relaxationsmethode (Iterationsverfahren)

zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung x_i für $i \equiv A, P, Q, \dots$ von **Simultanreaktionen** wurden verschiedene **Algorithmen** (Holub/Vonka, 1975 und Walas, 1985) entwickelt:

- Relaxationsmethode
- Minimierung der Gibbschen Enthalpie

Relaxationsmethode

die simultan ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen werden jeweils **einzel**n betrachtet und angenommen, daß jede Reaktion getrennt bis zur Gleichgewichtseinstellung in einem separaten **idealen** Rührkesselreaktor abläuft: bei R_v **Schlüsselreaktionen** (\rightarrow Abschnitt 2.3.2 und 2.3.3) gibt es daher R_v **Reaktoren**. Dies bedeutet, daß im Reaktor I allein die Gleichgewichtsreaktion I, im Reaktor II allein die Gleichgewichtsreaktion II, usw. abläuft:



Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 99

Schritt	Reaktor	n_A	$n_{p,g}$	$n_{O,g}$	$n_{R,g}$	$n_{S,g}$	$\sum_i n_{i,g}$
1	1	0.86783	0.13217	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000
1	2	0.13572	0.13217	0.73211	0.73211	0.00000	1.73211
1	3	0.13055	0.13217	0.73211	0.73728	0.00517	1.73728
2	1	0.22800	0.03472	0.73211	0.73728	0.00517	1.73728
2	2	0.15734	0.03472	0.80277	0.80793	0.00517	1.80793
2	3	0.15663	0.03472	0.80277	0.80865	0.00589	1.80866
3	1	0.16606	0.02529	0.80277	0.80865	0.00589	1.80866
3	2	0.15943	0.02529	0.80939	0.81527	0.00589	1.81527
3	3	0.15936	0.02529	0.80939	0.81535	0.00596	1.81535
4	1	0.16024	0.02441	0.80939	0.81535	0.00596	1.81535
4	2	0.15963	0.02441	0.81000	0.81596	0.00596	1.81596
4	3	0.15962	0.02441	0.81000	0.81597	0.00597	1.81597
5	1	0.15971	0.02432	0.81000	0.81597	0.00597	1.81597
5	2	0.15965	0.02432	0.81006	0.81603	0.00597	1.81603
5	3	0.15965	0.02432	0.81006	0.81603	0.00597	1.81603

Abb. 3.15: (a) ideale Reaktorkaskade und
(b) 5 Iterationen beim Relaxationsverfahren zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung bei Simultanreaktionen

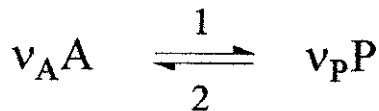
ausgehend von vorgegebenen Anfangs - Stoffmengen $n_{i,in}$ werden zunächst die molaren Gleichgewichts - Stoffmengen n_i für die Reaktion I über die Erfüllung der Gleichgewichtskonstanten $K_{p,I}$ berechnet. Die Gleichgewichts - Stoffmengen die den Reaktor I verlassen, sind die Eintritts - Stoffmengen für den Reaktor II in dem die Gleichgewichts - Stoffmengen für die Reaktion II ermittelt werden. Der nach Berücksichtigung aller Gleichgewichtsreaktionen am letzten Reaktor austretende Stoffmengenstrom wird in den Reaktor I zurückgeführt. Die Reaktorkaskade wird so oft vom Stoffmengenstrom durchlaufen, bis in den Reaktoren praktisch keine Stoffmengenänderungen der Komponenten i mehr auftreten.

Es ist zweckmäßig die Reaktionslaufzahl λ'_j (\rightarrow Abschnitt 2.3.3) zu verwenden:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 100

$$n_i = n_{i,\text{in}} + \sum_j v_{ij} \lambda'_j \quad (2.50c)$$

λ'_j : extensive Reaktionslaufzahl oder speziell für jeweils eine Gleichgewichtsreaktion



$$n_i = n_{i,\text{in}} + v_i (\lambda'_1 - \lambda'_2)$$

oder

$$n_i \equiv n_{i,\text{in}} + v_i \Delta \lambda' \quad (3.26a)$$

⇒ die Ermittlung der Gleichgewichtszusammensetzung besteht also in der Bestimmung der Reaktionslaufzahländerung $\Delta \lambda'$, d.h. es liegt ein *eindimensionales* Optimierproblem vor

⇒ die Reaktionslaufzahländerung $\Delta \lambda'$ muß so gewählt werden, daß die jeweils betrachtete Gleichgewichtskonstante $K_{p,j}$ der Reaktion j bzw. die Zielfunktion F für jede Reaktion j erfüllt ist:

für ideale Gasphase gilt daher:

$$K_{p,j} = \prod_i p_{i,\text{gl}}^{v_i} = \prod_i (x_{i,\text{gl}} P_\Sigma)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_{i,\text{gl}} P_\Sigma}{\sum_i n_{i,\text{gl}}} \right)^{v_i} \quad (3.27a)$$

oder

Technische Chemie FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik	3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 101

$$F \equiv K_{p,j} - \prod_i \left(\frac{n_{i,gl} P_\Sigma}{\sum_i n_{i,gl}} \right)^{v_i} = 0 \quad (3.27b)$$

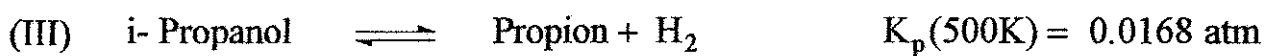
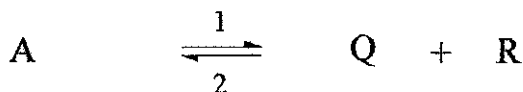
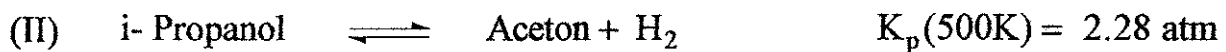
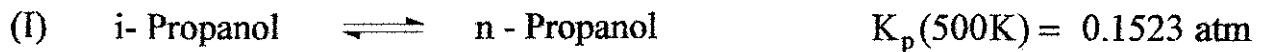
mit

$$n_{i,gl} = n_{i,in} + v_i \Delta \lambda' \quad (3.26b)$$

Beispiel:

Reaktionsnetzwerk aus 3 Parallelreaktionen bei der Dehydrierung von i - Propanol

gegeben:



Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 102

$$n_{A,in}^I = 1 \text{ mol} \quad \text{ideale Gasphase:} \quad K_f = 1$$

$$P_\Sigma = 1 \text{ atm}$$

gesucht: Berechnung der **Gleichgewichtszusammensetzung** x_i ($i = A, P, Q, R, S$) obiger simultan ablaufender Gasphasen - Reaktionen bei $T = 500 \text{ K}$

Lösung:

- Berechnung der **Gleichgewichtszusammensetzung** im Reaktor I:

nach Gl. (3.26b) ist für die Reaktion I:

$$\begin{aligned} i \equiv A : \underline{\underline{n_{A,gl}^I}} &= n_{A,in}^I + v_{A1} \lambda'_1 + v_{A2} \lambda'_2 \\ &= 1 - \lambda'_1 + \lambda'_2 = 1 - (\lambda'_1 - \lambda'_2) \equiv \underline{\underline{1 - \Delta\lambda^I}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i \equiv P : \underline{\underline{n_{P,gl}^I}} &= n_{P,in}^I + v_{P1} \lambda'_1 + v_{P2} \lambda'_2 \\ &= 0 + \lambda'_1 - \lambda'_2 \equiv \underline{\underline{\Delta\lambda^I}} \end{aligned}$$

nach Gln. (3.27a, b) gilt:

$$K_p^I = \frac{n_{P,gl}^I}{n_{A,gl}^I} = \frac{\Delta\lambda^I}{1 - \Delta\lambda^I} = 0.1523$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta\lambda^I = 0.13217 \text{ mol}}$$

\Rightarrow im Reaktor I und am **Austritt** des Reaktors I hat das Reaktionsgemisch damit folgende Gleichgewichts - Stoffmengen $n_{i,gl}^I$:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 103

(→ **Abb. 3.14**)

$$n_{A,gl}^I = 1 - 0.13217 = 0.86783 \text{ mol (i- Propanol)}$$

$$n_{P,gl}^I = 0.13217 \text{ mol (n- Propanol)}$$

$$n_{Q,gl}^I = 0$$

$$n_{R,gl}^I = 0$$

$$n_{S,gl}^I = 0$$

$$\sum_i n_{i,gl}^I = 1 \text{ mol}$$

- Berechnung der **Gleichgewichtszusammensetzung** im Reaktor II:
das den Reaktor I verlassende Reaktionsgemisch tritt in den Reaktor II ein:

$$\boxed{n_{i,gl}^I \equiv n_{i,in}^{II}} \quad i = A, P$$

im Reaktor II läuft **Reaktion II** ab:

aus **Gl. (3.26b)** folgt:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 104

$$\begin{aligned}
 i \equiv A : \underline{n_{A,gl}^{\text{II}}} &= n_{A,in}^{\text{II}} - \Delta\lambda^{\text{II}} = n_{A,gl}^{\text{I}} - \Delta\lambda^{\text{II}} \\
 &= \underline{0.86783 - \Delta\lambda^{\text{II}}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 i \equiv Q : \underline{n_{Q,gl}^{\text{II}}} &= n_{Q,in}^{\text{II}} + \Delta\lambda^{\text{II}} = n_{Q,gl}^{\text{I}} + \Delta\lambda^{\text{II}} \\
 &= 0 + \Delta\lambda^{\text{II}} = \underline{\underline{\Delta\lambda^{\text{II}}}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 i \equiv R : \underline{n_{R,gl}^{\text{II}}} &= n_{R,gl}^{\text{II}} + \Delta\lambda^{\text{II}} = n_{R,gl}^{\text{I}} + \Delta\lambda^{\text{II}} \\
 &= 0 + \Delta\lambda^{\text{II}} = \underline{\underline{\Delta\lambda^{\text{II}}}}
 \end{aligned}$$

$$\underline{\underline{\sum_i n_{i,gl}^{\text{II}}}} = n_{A,gl}^{\text{II}} + n_{Q,gl}^{\text{II}} + n_{R,gl}^{\text{II}} + n_{P,gl}^{\text{I}} = \underline{\underline{0.86783 + \Delta\lambda^{\text{II}} + 0.13217}}$$

⇒ nach Gln. (3.27a, b) ist:

$$K_p^{\text{II}} = \frac{n_{Q,gl}^{\text{II}} n_{R,gl}^{\text{II}} P_\Sigma}{n_{A,gl}^{\text{II}} \sum_i n_{i,gl}^{\text{II}}} = \frac{(\Delta\lambda^{\text{II}})^2}{(0.86783 - \Delta\lambda^{\text{II}})(1 + \Delta\lambda^{\text{II}})} = 2.28$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta\lambda^{\text{II}} = 0.73211 \text{ mol}}$$

⇒ im Reaktor II und am Austritt des Reaktors II hat das Reaktionsgemisch damit folgende **Gleichgewichtszusammensetzung** $n_{i,gl}^{\text{II}}$ (→ Abb. 3.14):

$$n_{A,gl}^{\text{II}} = 0.86783 - 0.73211 = 0.13572 \text{ mol}$$

$$n_{P,gl}^{\text{II}} = n_{P,gl}^{\text{I}} = 0.13217 \text{ mol}$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 105

$$n_{Q,gl}^{\text{II}} = 0.73211 \text{ mol}$$

$$n_{R,gl}^{\text{II}} = 0.73211 \text{ mol}$$

$$n_{S,gl}^{\text{II}} = n_{S,gl}^{\text{I}} = 0$$

$$\sum_i n_{i,gl}^{\text{II}} = 1.73211 \text{ mol}$$

- Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung im Reaktor III:

$$\boxed{n_{i,gl}^{\text{II}} \equiv n_{i,in}^{\text{III}}} \quad i = A, P, Q, R$$

aus Gl. (3.26b) folgt:

$$i \equiv A : \quad \underline{\underline{n_{A,gl}^{\text{III}}}} = n_{A,gl}^{\text{II}} - \Delta\lambda^{\text{III}} = \underline{\underline{0.13572 - \Delta\lambda^{\text{III}}}}$$

$$i \equiv S : \quad \underline{\underline{n_{S,gl}^{\text{III}}}} = n_{S,gl}^{\text{II}} + \Delta\lambda^{\text{III}} = 0 + \Delta\lambda^{\text{III}} = \underline{\underline{\Delta\lambda^{\text{III}}}}$$

$$i \equiv R : \quad \underline{\underline{n_{R,gl}^{\text{III}}}} = n_{R,in}^{\text{III}} + \Delta\lambda^{\text{III}} = n_{R,gl}^{\text{II}} + \Delta\lambda^{\text{III}} \\ = \underline{\underline{0.73211 + \Delta\lambda^{\text{III}}}}$$

$$\underline{\underline{\sum_i n_{i,gl}^{\text{III}}}} = n_{A,gl}^{\text{III}} + n_{S,gl}^{\text{III}} + n_{R,gl}^{\text{III}} + n_{P,gl}^{\text{II}} + n_{Q,gl}^{\text{II}} \\ = 0.13572 + 0.73211 + \Delta\lambda^{\text{III}} + 0.13217 + 0.73211 \\ = \underline{\underline{1.73211 + \Delta\lambda^{\text{III}}}}$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 106

⇒ nach Gl. (3.27a, b) ist:

$$K_p^{\text{III}} = \frac{n_{\text{S,gl}}^{\text{III}} n_{\text{R,gl}}^{\text{III}} P_{\Sigma}}{n_{\text{A,gl}}^{\text{III}} \sum_i n_{i,\text{gl}}^{\text{III}}} = \frac{\Delta\lambda^{\text{III}} (0.73211 + \Delta\lambda^{\text{III}})}{(0.13572 - \Delta\lambda^{\text{III}})(1.73211 + \Delta\lambda^{\text{III}})} = 0.0168$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta\lambda^{\text{III}} = 0.00517 \text{ mol}}$$

⇒ am Austritt des Reaktors III hat das Reaktionsgemisch damit folgende Gleichgewichtszusammensetzung $n_{i,\text{gl}}^{\text{III}}$
(→ Abb. 3.14)

$$n_{\text{A,gl}}^{\text{III}} = 0.13572 - 0.00517 = 0.13055 \text{ mol}$$

$$n_{\text{P,gl}}^{\text{III}} = n_{\text{P,gl}}^{\text{II}} = n_{\text{P,gl}}^{\text{I}} = 0.13217 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Q,gl}}^{\text{III}} = n_{\text{Q,gl}}^{\text{II}} = 0.73211 \text{ mol}$$

$$n_{\text{R,gl}}^{\text{III}} = 0.73211 + 0.00517 = 0.73728 \text{ mol}$$

$$n_{\text{S,gl}}^{\text{III}} = 0.00517 \text{ mol}$$

$$\sum_i n_{i,\text{gl}}^{\text{III}} = 1.73728 \text{ mol}$$

● weitere Berechnung

nach dem die Reaktionsmasse die 3 Reaktoren durchlaufen hat, ist der **Schritt 1** der Iteration (→ Abb. 3.14) abgeschlossen:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 107

im **Schritt 2** (\rightarrow **Abb. 3.14**) der Iteration wird die Reaktionsmasse vom Reaktor III in den Reaktor I zurückgeführt:

$$(n_{i,gl}^{III})_1 \equiv (n_{i,in}^I)_2$$

nach 5 Iterationsschritten (\rightarrow **Abb. 3.14**) tritt praktisch **keine** Änderung der Gleichgewichtszusammensetzung mehr auf:

die (exakte) Gleichgewichtszusammensetzung (**5. Schritt**) ergibt sich aus der Tabelle in **Abb. 3.14**:

$$x_{A,gl} = \frac{n_{A,gl}}{\sum_i n_{i,gl}} = \frac{0.15965}{1.81603} = 0.08791$$

$$x_{P,gl} = \frac{0.02432}{1.81603} = 0.01339$$

$$x_Q = 0.44606$$

$$x_R = 0.44935$$

$$x_S = 0.00329$$

wichtiger Hinweis:

die oben (**thermodynamisch**) berechnete **Gleichgewichtszusammensetzung** $x_{i,gl}$ der 3 simultanen Parallelreaktionen des i - Propanols (Reaktionsschema \rightarrow **siehe oben**) braucht **keinesfalls** mit der **realen** (gemessenen) chemischen Zusammensetzung x_i übereinzustimmen:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 108

die **Abweichung** $|x_i - x_{i,gl}|$ ist i.a. **beträchtlich** und hängt von den **reaktionskinetischen** Parametern sowie von der Verweilzeitverteilung der Reaktionskomponente i ab: diese Abweichung kann aufgrund **thermodynamischer** Überlegungen **nicht** berechnet werden

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 109

3.9 Gibbssche - Phasenregel bei heterogenen Gleichgewichtssystemen

Partialdrücke reiner **kondensierter** Phasen sind unabhängig von ihrer Menge, allein von der Temperatur bestimmt:

für **heterogene** Gleichgewichte gilt allgemein Gl. (3.6u)

⇒

$$K_a = \frac{a_{\text{CaO,gl}} a_{\text{CO}_2,\text{gl}}}{a_{\text{CaCO}_3,\text{gl}}}$$

infolge

$$a_{\text{CaO}} = a_{\text{CaCO}_3} = 1$$

und der Annahme einer **idealen** CO₂-Gasphase (→ Gl. 3.2g), ist:

$$a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}^* \phi}$$

erhält man:

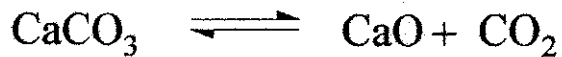
$$K_a = p_{\text{CO}_2} \frac{1}{p_{\text{CO}_2}^* \phi} \quad (3.28c)$$

oder mit Gl. (3.6v), d.h. mit $K_f = 1$, $K_{p_\phi}^* = 1$

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \quad (3.28d)$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 110

⇒ Im MWG treten *reine kondensierte* Phasen **nicht** auf, denn ihre Aktivität ist, infolge $p_i^* = p_{i\phi}^*$ oder nach Gl. (3.2f),
 $a_i = 1$:



$$\Delta G^\phi = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{\text{CO}_2}$$

Phasengesetz (Gibbsche - Phasenregel):

Berechnung von F:

$$\boxed{F = K + 2 - P} \quad (3.28a)$$

F: Zahl der Freiheitsgrade
 \cong Zahl der Zustandvariablen, wie z.B. p_i , T, x_i , die man variieren kann, *ohne* daß **eine** der Phasen verschwindet

K: Zahl der **unabhängigen** Komponenten

P: Zahl der Phasen

"2": Druck und Temperatur als Freiheitsgrade

sind die Komponenten K an **R unabhängigen** Reaktionsgleichungen beteiligt, gilt:

$$K \equiv N - R$$

oder mit (3.28a)

$$F = N - R + 2 - P \quad (3.28b)$$

N : Anzahl vorhandener Stoffe

R : Anzahl der *voneinander unabhängigen* Reaktionen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 111

Strenggenommen ist die Phasenregel bei **heterogenen** chemischen Gleichgewichten, d.h. bei chemischen Gleichgewichtsreaktionen an denen die Reaktionskomponenten in **unterschiedlicher** Phase (z.B. fest/gasförmig) vorliegen, nur mit **Einschränkung** anwendbar:

schlechter "Ausweg" ist:

modifizierte Definition von K verwenden

Beispiel 1 (homogenes System):



aus Gl. (3.26): $F = 2 + 2 - 1 = 3 \Rightarrow$ Änderung von z.B. T oder p_Σ **und** p_{N_2} , p_{H_2} , ohne daß die Gasphase verschwindet

Beispiel 2 (heterogenes System):



K = 2 (eigentlich K = 1, wenn allein die Gasphase betrachtet würde)
P = 2 + 1 = 3

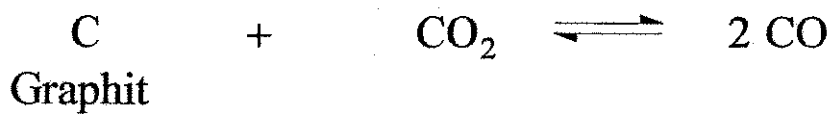
aus Gl. (3.26): $F = 2 + 2 - 3 = 1 \Rightarrow$ Änderung von T **oder** P_Σ **oder** p_{CO_2}

F=1 : experimentell gefunden

F=1+2-3=0 : "theoretisch", d.h. wenn K=1 angenommen wird

Technische Chemie FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik	3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 112

Beispiel 3 (Boudouard-Gleichgewicht):



nach Gl. (3.6u) ist:

$$K_a = \frac{a_{\text{CO,gl}}^2}{a_{\text{C,gl}} a_{\text{CO}_2,\text{gl}}}$$

mit $a_{\text{C,gl}} = 1$ und $a_{\text{CO,gl}} = \frac{p_{\text{CO,gl}}^*}{p_{\text{CO}\phi}}$, $a_{\text{CO}_2,\text{gl}} = \frac{p_{\text{CO}_2,\text{gl}}}{p_{\text{CO}_2\phi}^*}$ folgt

Gl. (3.2g)

$$K_a = \frac{p_{\text{CO,gl}}^2}{p_{\text{CO}_2,\text{gl}}} \frac{p_{\text{CO}_2\phi}^*}{p_{\text{CO}\phi}^2} \quad (3.28e)$$

aus den Gln. (3.6 h, i) folgt:

$$\Delta G_R^\phi = -RT \ln K_a + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

$$= -RT \ln \frac{p_{\text{CO,gl}}^2}{p_{\text{CO}_2,\text{gl}}} + RT \ln \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$$

$$\Rightarrow \text{für } \frac{p_{\text{CO,gl}}^2}{p_{\text{CO}_2,\text{gl}}} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad : \quad \Delta G_R^\phi = 0$$

(Reaktionsgleichgewicht ist eingestellt)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 113

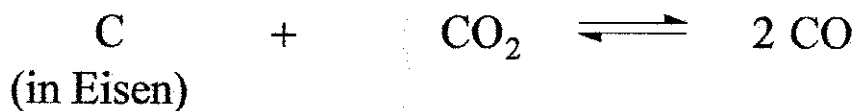
für $\frac{p_{\text{CO,gl}}^2}{p_{\text{CO}_2,\text{gl}}} > \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$: $\Delta G_R^\phi < 0$

Reaktion verläuft von links nach rechts, d.h. Graphit wird (mit CO_2) zu CO oxidiert

für $\frac{p_{\text{CO,gl}}^2}{p_{\text{CO}_2,\text{gl}}} < \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$: $\Delta G_R^\phi > 0$

Reaktion verläuft von rechts nach links, d.h. CO zerfällt in CO_2 und Graphit

Beispiel 4: Kohlenstoff (C) liegt **nicht** als *reine Phase*, sondern als feste oder flüssige **Mischphase**, z. B. als Eisen-Kohlenstoff-*Legierung* vor:



$$K_a = \frac{a_{\text{CO,gl}}^2}{a_{\text{C,gl}} a_{\text{CO}_2,\text{gl}}}$$

nach Gl. (3.2j) gilt für $a_{\text{C,gl}}$:

$$a_{\text{C,gl}} = x_{\text{C,gl}} \gamma_{\text{C}}$$

x_{C} : Stoffmengenanteil des Kohlenstoffs in der Legierung

\Rightarrow mit $a_{\text{CO,gl}} = p_{\text{CO,gl}}$ und $a_{\text{CO}_2,\text{gl}} = p_{\text{CO}_2,\text{gl}}$
(\rightarrow Gl. (3.2f))

folgt:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 114

$$K_a = \frac{p_{\text{CO}_2, \text{gl}}^2}{x_{\text{C}, \text{gl}} \gamma_{\text{C}} p_{\text{CO}_2, \text{gl}}^*} \frac{p_{\text{CO}_2, \phi}^*}{p_{\text{CO}_2, \phi}^{*2}} \quad (3.28f)$$

aus Gln. (3.28e, f) folgt:

$$x_{\text{C}, \text{gl}} \gamma_{\text{C}} = \frac{(p_{\text{CO}_2, \text{gl}}^2 / p_{\text{CO}_2, \text{gl}}^*) \text{ Legierung}}{(p_{\text{CO}_2, \text{gl}}^2 / p_{\text{CO}_2, \text{gl}}^*) \text{ Graphit}}$$

⇒ Ermittlung von γ_{C} als $f(x_{\text{C}, \text{gl}})$, wenn $x_{\text{C}, \text{gl}}$ **analytisch** bestimmt wird

Beispiel 5: Gleichgewichte an denen **allein reine** feste Phasen beteiligt sind, z. B.:



alle Komponenten liegen in ihren Standardzuständen vor:

⇒ nach Gl. (3.2f):

$$a_{\text{Ag}} = a_{\text{HgCl}} = a_{\text{AgCl}} = a_{\text{Hg}} = 1$$

⇒ nach Gln. (3.6u, i) ergäbe sich: $K_a = 1$, $\Delta G_{\text{R}}^{\phi} = 0$

⇒ dies würde auch für **alle** anderen Reaktionen zwischen reinen festen und flüssigen Reaktanden gelten:

⇒ es wurde folgendes "übersehen":

Reaktion (3.28g) muß mit dem Phasengesetz (→ Gl. 3.28a) untersucht werden:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 115

$$N = 4, P = 4 + \underbrace{1}_{\text{Dampfphase}} = 5 \text{ Phasen}, \quad R = 1 \text{ Reaktion}$$

⇒ mit Gl. (3.28b):

$$F = 4 - 1 + 2 - 5 = 0 \quad (3.28h)$$

⇒ er gilt also nur 1 Temperaturwert bei dem **alle** 4 feste Phasen **koexistent** sind

⇒ bei Wahl einer bestimmten Temperatur T_1 (dies bedeutet **ein** Freiheitsgrad $F = 1$)

⇒ entspr. Gln. (3.28b, h) kann $F=1$ nur erfüllt werden, wenn **allein 3** feste Phasen ($P = 3 + 1$) vorliegen:

$$F = 4 - 1 + 2 - 4 = 1$$

⇒ die Reaktion (3.28g) muß vollständig (d.h. irreversibel) verlaufen bis **eine** der 4 festen Phasen total umgesetzt ist, d.h. die Konzentration $c_i \rightarrow 0$ erreicht

⇒ diese Überlegungen gelten allgemein für heterogene Reaktion zwischen *reinen* festen und/oder *reinen* flüssigen Phasen

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 116

3.10 Berechnung von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten

Zur Berechnung dieser Hilfsgrößen f_i und γ_i wurden in den vergangenen 20 Jahren eine Vielzahl leistungsfähiger Modelle bzw. Ansätze entwickelt (\rightarrow zusammenfassende Übersicht: **J. Gmehling**: Chem.-Ing.-Tech. 66 (1994), Nr.6, S. 792/808):

- **Zustandsgleichungen (\rightarrow Abschnitt 3.4.2)**
- g^E - Modelle (molare Gibbsche Exzeßenthalpie:

$$g^E = g - g^{\text{id}},$$

g^{id} : molare Gibbsche Enthalpie der **idealen** Mischung,

g : molare Gibbsche Enthalpie der realen Mischung)

- UNIQUAC - Gleichung (1975)
[UNIversal QUASI - Chemical]
- Wilson - Gleichung (1964)
- NRTL - Gleichung (1968)
- **Gruppenbeitragsmethoden**
 - UNIFAC - Modelle (1977)
[UNIQUAC Functional - group Activity Coefficients]

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 117

- original UNIFAC
- modifizierte UNIFAC (Lyngby), (1987)
- modifizierte UNIFAC (Dortmund), (1990, 1993, 1994)
- ASOG - Modelle (1979, 1990)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 118

3.10.1 Fugazitätskoeffizienten reiner Stoffe

bei Verwendung einer druckexpliziten Zustandsgleichung (z.B. SRK - Gleichung) gilt:

$$\ln f_i = \bar{Z} - 1 - \ln \bar{Z} + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{\bar{V}} \left(\frac{RT}{\bar{V}} - P_{\Sigma} \right) d\bar{V} \quad (3.29)$$

zur Berechnung von f_i in **Stoffgemischen** gelten entsprechend komplizierte Beziehungen, die aufgrund der Mischungsregeln zusätzliche Parameter enthalten

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 119

3.10.2 Aktivitätskoeffizienten in flüssigen Gemischen (UNIFAC - Methode)

es soll allein die UNIFAC - Methode kurz eingeführt werden:

- **UNIFAC - Methode**

- wenn keine Messungen vorliegen, die Zeit- und kostenintensiv sind
- keine Annahme **idealen** Verhaltens der nicht gemessenen **binären** Systeme erforderlich
- auch für **polare** Systeme anwendbar
- die flüssige Mischung wird **nicht** als eine Mischung von Molekülen, sondern als ein **Gemisch** von **Strukturgruppen** der Moleküle betrachtet

⇒ **großer Vorteil ist:**

Anzahl der möglichen Strukturgruppen \ll Anzahl möglicher Moleküle

⇒ mit einer relativ geringen Anzahl von Parametern kann eine Vielzahl technisch interessanter Stoffgemische berechnet werden

⇒ in der **chemischen Industrie** wird insbesondere die **UNIFAC - Methode** angewandt

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 120

● **quantitative Beziehungen**

die UNIFAC - Methode beruht auf der
UNIQUAC - Gleichung:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.30a)$$

der **kombinatorische** Anteil $\ln \gamma_i^C$ berücksichtigt die Beiträge der **Exzeßentropie** \bar{S}^E ($\bar{S}^E = \bar{S} - \bar{S}^{id}$, \bar{S} : molare Entropie) und berechnet sich nach:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - z_i + \ln z_i - 5q_i \left(1 - \frac{z_i}{F_i} + \ln \frac{z_i}{F_i} \right) \quad (3.30b)$$

mit dem **Volumenanteil** z_i :

$$z_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i x_i} \quad (3.30c)$$

und dem **Flächenanteil** F_i :

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_i q_i x_i} \quad (3.30d)$$

V_i : *relatives* van der Waalssches Volumen des **reinen** Stoffes i

q_i : *relative* van der Waalssche Oberfläche des **reinen** Stoffes

V_i , q_i sind für viele Stoffe tabelliert oder lassen sich aus den Beiträgen von Strukturgruppen berechnen:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 121

$$V_i = \sum_k N_{k,i} R_k \quad (3.30e)$$

→ Tab. 3.11

$$q_i = \sum_k N_{k,i} Q_k \quad (3.30f)$$

$N_{k,i}$: Anzahl der Strukturgruppen vom Typ k im Molekül i

R_k : relative van der Waalssche **Gruppenvolumina**
(tabelliert) der Strukturgruppe k

Q_k : relative van der Waalssche **Gruppenoberflächen**
der Strukturgruppe R (tabelliert)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 122

Untergruppe k	Hauptgruppe	R_k	Q_k	Zuordnung
1 CH ₃	1 CH ₂	0.9011	0.848	Hexan
2 CH ₂		0.6744	0.540	2 CH ₃ , 4 CH ₂
3 CH		0.4469	0.228	Neopentan
4 C		0.2195	0.000	4 CH ₃ , 1 C
5 CH ₂ =CH	2 C=C	1.3454	1.176	Hexen-1
6 CH=CH		1.1167	0.867	1 CH ₃ , 3 CH ₂ , 1 CH ₂ =CH
7 CH ₂ =C		1.1173	0.988	Hexen-2
8 CH=C		0.8886	0.676	2 CH ₃ , 2 CH ₂ , 1 CH=CH
9 C=C		0.6605	0.485	
10 ACH	3 ACH	0.5313	0.400	Naphthalin
11 AC		0.3652	0.120	8 ACH, 2 AC
12 ACCH ₃	4 ACCH ₂	1.2663	0.968	Toluol
13 ACCH ₂		1.0396	0.660	5 ACH, 1 ACCH ₃
14 ACCH		0.8121	0.348	Cumol
				2 CH ₃ , 5 ACH, 1 ACCH
15 OH	5 OH	1.0000	1.200	Propanol-2
				2 CH ₃ , 1 CH, 1 OH
16 CH ₃ OH	6 CH ₃ OH	1.4311	1.432	Methanol
				1 CH ₃ OH
17 H ₂ O	7 H ₂ O	0.9200	1.400	Wasser
				1 H ₂ O
18 ACOH	8 ACOH	0.8952	0.680	Phenol
				5 ACH, 1 ACOH
19 CH ₃ CO	9 CH ₂ CO	1.6724	1.488	Pentanon-3
20 CH ₂ CO		1.4457	1.180	2 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH ₂ CO
21 CHO	10 CHO	0.9980	0.948	Propionaldehyd
				1 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CHO
22 CH ₃ COO	11 CCOO	1.9031	1.728	Methylpropionat
23 CH ₂ COO		1.6764	1.420	2 CH ₃ , 1 CH ₂ COO
24 CH ₃ O	12 CH ₂ O	1.1450	1.088	Diethylether
25 CH ₂ O		0.9183	0.780	2 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 CH ₂ O
26 CHO		0.6908	0.468	
27 CH ₃ NH ₂	13 CNH ₂	1.5959	1.544	Ethylamin
28 CH ₂ NH ₂		1.3692	1.236	1 CH ₃ , 1 CH ₂ NH ₂
29 CHNH ₂		1.1417	0.924	

Untergruppe k	Hauptgruppe	R_k	Q_k	Zuordnung
30 ACNH ₂	14 ACNH ₂	1.0600	0.816	Anilin 5 ACH, 1 ACNH ₂
31 CH ₃ CN	15 CCN	1.8701	1.724	Propionitril
32 CH ₂ CN		1.6434	1.416	1 CH ₃ , 1 CH ₂ CN
33 COOH	16 COOH	1.3013	1.224	Essigsäure
34 HCOOH		1.5280	1.532	1 CH ₃ , 1 COOH
35 CH ₂ Cl	17 CCl	1.4654	1.264	1-Chlorbutan
36 CHCl		1.2380	0.952	1 CH ₃ , 2 CH ₂ , 1 CH ₂ Cl
37 CCl		1.0106	0.724	
38 CH ₂ Cl ₂	18 CCl ₂	2.2564	1.998	1,1-Dichlorethan
39 CHCl ₂		2.0606	1.684	1 CH ₃ , 1 CHCl ₂
40 CCl ₂		1.8016	1.448	
41 CHCl ₃	19 CCl ₃	2.8700	2.410	1,1,1-Trichlorethan
42 CCl ₃		2.6401	2.184	1 CH ₃ , 1 CCl ₃
43 CCl ₄	20 CCl ₄	3.3900	2.910	Tetrachlorkohlenstoff 1 CCl ₄
44 ACCl	21 ACCl	1.1562	0.844	Chlorbenzol 5 ACH, 1 ACCl

Tab. 3.11: relative van der Waalsche **Gruppenvolumina** R_k und **Gruppenoberflächen** Q_k sowie Beispiele der Strukturgruppenunterteilung in die Gruppen k für **reine** Stoffe

der **Restanteil** $\ln \gamma_i^R$ berücksichtigt die **Wechselwirkungskräfte** zwischen den Molekülen, d.h. die **Exzeßenthalpie** \bar{H}^E ($\bar{H}^E = \bar{H} - \bar{H}^{id}$, \bar{H} : molare Enthalpie) und wird additiv aus den verschiedenen Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_k berechnet:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k N_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i})$$

↳ Summation über alle Gruppen k (3.30g)

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 124

Γ_k : Gruppenaktivitätskoeffizient in der **Mischung**

$\Gamma_{k,i}$: Gruppenaktivitätskoeffizient im **Reinstoff**

die **Konzentrationsabhängigkeit** von Γ_k wird analog der UNIQUAC - Gleichung formuliert:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (3.30h)$$

mit dem **Oberflächenanteil** Θ_m der Gruppe m :

$$\Theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n Q_n x_n} \quad (3.30i)$$

↳ Summation über alle Gruppen m, n

und dem Stoffmengenanteil x_m der Gruppe m
(**Gruppenkonzentration in der Mischung**):

$$x_m = \frac{\sum_i N_{m,i} x_i}{\sum_i \sum_n N_{n,i} x_i} \quad (3.30j)$$

↳ Summation über alle Gruppen m, n

$N_{m,i}$: Anzahl der Gruppen m im Molekül i

$N_{n,i}$: Anzahl der Gruppen n im Molekül i

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 125

sowie dem **Parameter** Ψ_{nm} :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (3.30k)$$

a_{nm} : Gruppenwechselwirkungsparameter zwischen den Gruppen n und m

Bemerkungen zu a_{nm} :

- müssen aus exponentiellen Phasengleichgewichtsdaten bestimmt werden
- es liegen Werte für eine große Zahl von Strukturgruppenkombinationen vor (→ **Tab. 3.12**)
- für jede Gruppenkombination werden **2 Parameter** benötigt:
 a_{nm} und a_{mn} , wobei für die unterschiedlichen **Untergruppen** (z.B. CH_3 , CH_2 , CH , C) einer funktionellen **Hauptgruppe** gilt: $a_{nm} = a_{mn}$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 126

Haupt- gruppe	1	2	3	4	5	6	7	8
1 CH ₂	0.0	86.02	61.13	76.5	986.5	697.2	1318.0	1333.0
2 C=C	-35.36	0.0	38.81	74.15	524.1	787.6	270.6	526.1
3 ACH	-11.12	3.446	0.0	167.0	636.1	637.35	903.8	1329.0
4 ACCH ₂	-69.7	-113.6	-146.8	0.0	803.2	603.25	5695.0	884.9
5 OH	156.4	457.0	89.6	25.82	0.0	-137.1	353.5	-259.7
6 CH ₃ OH	16.51	-12.52	-50.0	-44.5	249.1	0.0	-180.95	-101.7
7 H ₂ O	300.0	496.1	362.3	377.6	-229.1	289.6	0.0	324.5
8 ACOH	275.8	217.5	25.34	244.2	-451.6	-265.2	-601.8	0.0
9 CH ₂ CO	26.76	42.92	140.1	365.8	164.5	108.65	472.5	-133.1
10 CHO	505.7	56.3	23.39	106.0	-404.8	-340.18	232.7	-
11 CCOO	114.8	132.1	85.84	-170.0	245.4	249.63	200.8	-36.72
12 CH ₂ O	83.36	26.51	52.13	65.69	237.7	238.4	-314.7	-
13 CNH ₂	-30.48	1.163	-44.85	-	-164.0	-481.65	-330.4	-
14 ACNH ₂	1139.0	2000.0	247.5	762.8	-17.4	-118.1	-367.8	-253.1
15 CCN	24.82	-40.62	-22.97	-138.4	185.4	157.8	242.8	-
16 COOH	315.3	1264.0	62.32	268.2	-151.0	1020.0	-66.17	-
17 CCl	91.46	97.51	4.68	122.91	562.2	529.0	698.24	-
18 CCl ₂	34.01	18.25	121.3	140.78	747.7	669.9	708.7	-
19 CCl ₃	36.7	51.06	288.5	33.61	742.1	649.1	826.76	-
20 CCl ₄	-78.45	160.9	-4.7	134.7	856.3	860.1	1201.0	10000.0
21 ACCl	-141.26	-158.8	-237.68	375.5	246.9	661.6	920.4	-

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 127

Haupt- gruppe	9	10	11	12	13	14	15	16
1 CH ₂	476.4	677.0	232.1	251.5	391.5	920.7	597.0	663.5
2 C=C	182.6	448.75	37.85	214.5	240.9	749.3	336.9	318.9
3 ACH	25.77	347.3	5.994	32.14	161.7	648.2	212.5	537.4
4 ACCH ₂	-52.1	586.8	5688.0	213.1	-	664.2	6096.0	603.8
5 OH	84.0	441.8	101.1	28.06	83.02	-52.39	6.712	199.0
6 CH ₃ OH	23.39	306.42	-10.72	-128.6	359.3	489.7	36.23	-289.5
7 H ₂ O	-195.4	-257.3	72.87	540.5	48.89	-52.29	112.6	-14.09
8 ACOH	-356.1	-	-449.4	-	-	119.9	-	-
9 CH ₂ CO	0.0	-37.36	-213.7	-103.6	-	6201.0	481.7	669.4
10 CHO	128.0	0.0	-110.3	304.1	-	-	-	-
11 CCOO	372.2	185.1	0.0	-235.7	-	475.5	494.6	660.2
12 CH ₂ O	191.1	-7.838	461.3	0.0	-	-	-18.51	664.6
13 CNH ₂	-	-	-	-	0.0	-200.7	-	-
14 ACNH ₂	-450.3	-	-294.8	-	-15.07	0.0	-281.6	-
15 CCN	-287.5	-	-266.6	38.81	-	777.4	0.0	-
16 COOH	-297.8	-	-256.3	-338.5	-	-	-	0.0
17 CCl	286.28	-47.51	35.38	225.39	-	429.7	-62.41	326.4
18 CCl ₂	423.2	-	-132.95	-197.71	-	140.8	258.6	339.6
19 CCl ₃	552.1	242.8	176.45	-20.93	-	-	74.04	1346.0
20 CCl ₄	372.0	-	129.49	113.9	261.1	898.2	491.95	689.0
21 ACCl	128.1	-	-246.3	95.5	203.5	530.5	356.9	-

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher	
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 128	

Haupt- gruppe	17	18	19	20	21
1 CH ₂	35.93	53.76	24.9	104.3	321.5
2 C=C	204.6	5.892	-13.99	-109.7	393.1
3 ACH	-18.81	-144.4	-231.9	3.0	538.23
4 ACCH ₂	-114.14	-111.0	-12.14	-141.3	-126.9
5 OH	75.62	-112.1	-98.12	143.1	287.8
6 CH ₃ OH	-38.32	-102.54	-139.35	-67.8	17.12
7 H ₂ O	325.44	370.4	353.68	497.54	678.2
8 ACOH	-	-	-	1827.0	-
9 CH ₂ CO	-191.69	-284.0	-354.55	-39.2	174.5
10 CHO	751.9	-	-483.7	-	-
11 CCOO	-34.74	108.85	-209.66	54.57	629.0
12 CH ₂ O	301.14	137.77	-154.3	47.67	66.15
13 CNH ₂	-	-	-	-99.81	68.81
14 ACNH ₂	287.0	-111.0	-	882.0	287.9
15 CCN	88.75	-152.7	-15.62	-54.86	52.31
16 COOH	44.42	120.2	76.75	212.7	-
17 CCl	0.0	108.31	249.15	62.42	464.4
18 CCl ₂	-84.53	0.0	0.0	56.33	-
19 CCl ₃	-157.1	0.0	0.0	-30.1	-
20 CCl ₄	11.8	17.97	51.9	0.0	475.83
21 ACCl	-314.9	-	-	-255.43	0.0

Tab. 3.12: UNIFAC - Wechselwirkungsparameter - Matrix a_{nm} [K] einiger ausgewählter Strukturgruppen

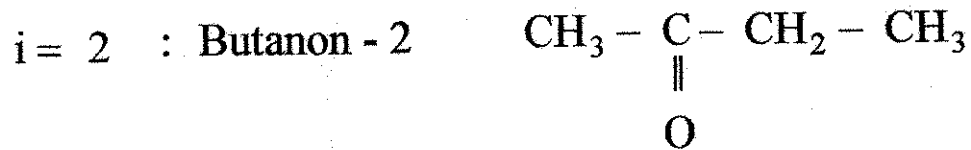
- **Beispiel:**
Anwendung der UNIFAC - Methode zur Berechnung von
Phasengleichgewichten

gegeben:

Dampf/Flüssig - Gleichgewicht des Systems

$i = 1$: n - Hexan CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - CH₃

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 129



Sättigungsdampfdrücke bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ bzw. $T = 333.15\text{K}$

$$p_{S,1} = 75.85 \text{ kPa}$$

$$p_{S,2} = 51.90 \text{ kPa}$$

$$x_1 = 0.5$$

Dampfphase wird als **ideales** Gas betrachtet

gesucht:

Berechnung des Dampf - Flüssig - Gleichgewichtes
(**Gleichgewichtsdiagramm**) des obigen binären Systems
beispielhaft für die Zusammensetzung $x_1 = 0.5$ in der
Flüssigphase mit der **UNIFAC - Methode**

Lösung:

- **Berechnung der Aktivitätskoeffizienten** γ_1, γ_2
- **Strukturgruppenunterteilung**

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 130

Komponente i \ Gruppen (m, n)	CH ₃	CH ₂	CH ₃ CO
	n - Hexan	2	4
Butanon - 2	1	1	1

⇒ aus den Gln (3.30e, f) und mit Tab. 3.11 ergeben sich für die **relativen van der Waalsschen Größen** V_1, q_1 und V_2, q_2 :

$$V_1 = 2 \cdot 0.9011 + 4 \cdot 0.6744 = 4.4998$$

$$q_1 = 2 \cdot 0.848 + 4 \cdot 0.540 = 3.856$$

$$V_2 = 1 \cdot 0.9011 + 1 \cdot 0.6744 + 1 \cdot 1.6724 = 3.2479$$

$$q_2 = 1 \cdot 0.848 + 1 \cdot 0.540 + 1 \cdot 1.488 = 2.876$$

⇒ nach den Gl. (3.30c, d):

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 131

$$z_1 = \frac{4.4998}{0.5 (4.4998 + 3.2479)} = 1.1616$$

$$z_2 = \frac{3.2479}{0.5 (4.4998 + 3.2479)} = 0.8384$$

$$F_1 = \frac{3.856}{0.5 (3.856 + 2.876)} = 1.1456$$

$$F_2 = \frac{2.876}{0.5 (3.856 + 2.876)} = 0.8544$$

⇒

- nach Gl. (3.30b) ergibt sich hierraus der **kombinatorische Anteil**:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1^C &= 1 - 1.1616 + \ln 1.1616 - 5 \cdot 3.856 \left(1 - \frac{1.1616}{1.1456} + \ln \frac{1.1616}{1.1456} \right) \\ &= - 0.00994 \end{aligned}$$

entsprechend ergibt sich:

$$\ln \gamma_2^C = - 0.01124$$

- a_{mn} aus Tab. 3.12

$$a_{\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CO}} = a_{\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CO}} \equiv a_{1,9} = 476.4$$

$$a_{\text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_3} = a_{\text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_2} \equiv a_{9,1} = 26.76$$

$$a_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} = a_{\text{CH}_2, \text{CH}_2} \equiv a_{\text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_3\text{CO}} = a_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = a_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = 0$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 132

⇒ nach Gl. (3.30b) ergibt sich hieraus der **kombinatorische Anteil**:

$$\ln \gamma_1^C = 1 - 1.1616 + \ln 1.1616 - 5 \cdot 3.856 \left(1 - \frac{1.1616}{1.1456} + \ln \frac{1.1616}{1.1456} \right)$$

$$= - 0.00994$$

entsprechend ergibt sich:

$$\ln \gamma_2^C = - 0.01124$$

○ a_{mn} aus **Tab. 3.12**

$$a_{\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CO}} = a_{\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CO}} \equiv a_{1,9} = 476.4$$

$$a_{\text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_3} = a_{\text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_2} \equiv a_{9,1} = 26.76$$

$$a_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} = a_{\text{CH}_2, \text{CH}_2} = a_{\text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_3\text{CO}} = a_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = a_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = 0$$

○ aus Gl. (3.30k) folgt damit für die **Parameter** $\Psi_{m,n}$:

$$\Psi_{\text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CO}} = \Psi_{\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CO}} = \exp \frac{- 476.4}{333.15} = 0.2393$$

$$\Psi_{\text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_3} = \Psi_{\text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_2} = \exp \frac{- 26.76}{333.15} = 0.9228$$

$$\Psi_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} = \Psi_{\text{CH}_2, \text{CH}_2} = \Psi_{\text{CH}_3\text{CO}, \text{CH}_3\text{CO}} = \Psi_{\text{CH}_2, \text{CH}_3} = \Psi_{\text{CH}_3, \text{CH}_2} = 1$$

○ nach Gl. (3.30j) folgt für die **Gruppenkonzentration** x_m der Mischung für $x_1 = 0.5$:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 133

$$x_{\text{CH}_3} = \frac{(2 + 1) 0.5}{(3 + 5 + 1) 0.5} = 0.3333$$

$$x_{\text{CH}_2} = \frac{(4 + 1) 0.5}{(3 + 5 + 1) 0.5} = 0.5556$$

$$x_{\text{CH}_3\text{CO}} = \frac{(0 + 1) 0.5}{(3 + 5 + 1) 0.5} = 0.1111$$

- o nach Gl. (3.30i) folgt für die **Oberflächenanteile** Θ_m der Gruppen m

$$\Theta_{\text{CH}_3} = \frac{0.848 \cdot 0.3333}{0.848 \cdot 0.3333 + 0.54 \cdot 0.5556 + 1.488 \cdot 0.1111} = 0.3779$$

$$\Theta_{\text{CH}_2} = 0.4011$$

$$\Theta_{\text{CH}_3\text{CO}} = 0.2210$$

- o nach Gl. (3.30h) folgt für die **Gruppenaktivitätskoeffizienten** Γ_k der Gruppe k

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_{\text{CH}_3} &= 0.848 \left[1 - \ln(0.3779 + 0.4011 + 0.2210 \cdot 0.9228) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{0.3779 + 0.4011}{0.3779 + 0.4011 + 0.2210 \cdot 0.9228} \right. \\ &\quad \left. - \frac{0.2210 \cdot 0.2393}{(0.3779 + 0.4011) \cdot 0.2393 + 0.2210} \right] \\ &= 0.080458 \end{aligned}$$

entsprechend ergibt sich:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 134

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_2} = 0.051235$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3\text{CO}} = 0.92872$$

- **Gruppenaktivitätskoeffizienten $\Gamma_{k,j}$ der reinen Komponenten:**

analoge Berechnung:

für **reines n - Hexan** ($i = 1$) gilt nach Gl. (3.30j):

$$x_{m,1} = \frac{N_{m,1} x_1}{\sum_n N_{n,1} x_1} \Rightarrow$$

für $m = \text{CH}_3$:

$$x_{\text{CH}_3,1} = \frac{2 * 0.5}{(2 + 4) * 0.5} = 0.3333$$

für $m = \text{CH}_2$:

$$x_{\text{CH}_2,1} = \frac{4 * 0.5}{(2 + 4) * 0.5} = 0.6667$$

analog folgt für **reines Butanon - 2** ($i = 2$) nach Gl. (3.30j):

$$x_{m,2} = \frac{N_{m,2} x_1}{\sum_n N_{n,2} x_1} \Rightarrow$$

für $m = \text{CH}_3$:

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 135

$$x_{\text{CH}_3,2} = \frac{1 \cdot 0.5}{(1 + 1 + 1) \cdot 0.5} = 0.3333$$

für $m = \text{CH}_2$:

$$x_{\text{CH}_2,2} = \frac{1 \cdot 0.5}{(1 + 1 + 1) \cdot 0.5} = 0.3333$$

für $m = \text{CH}_3\text{CO}$:

$$x_{\text{CH}_3\text{CO},2} = \frac{1 \cdot 0.5}{(1 + 1 + 1) \cdot 0.5} = 0.3333$$

⇒ ein völlig analoger Rechengang wie oben führt zu folgenden Werten für $\Gamma_{k,i}$ in den **reinen**

Lösungsmitteln:

n - Hexan:

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3,1} = 0.0$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_2,1} = 0.0$$

Butanon - 2:

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3,2} = 0.29027$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_2,2} = 0.18484$$

$$\ln \Gamma_{\text{CH}_3\text{CO},2} = 0.26191$$

⇒

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 136

- o nach Gl. (3.30g) folgt für die **Restanteile** $\ln \gamma_i^R$:

$$i = 1:$$

$$\ln \gamma_1^R = 2(0.080458 - 0) + 4(0.051235 - 0) = 0.36586$$

$$i = 2:$$

$$\ln \gamma_2^R = (0.080458 - 0.29027) + (0.051235 - 0.18484) + (0.92872 - 0.26191) = 0.32339$$

- o nach Gl. (3.30a) ergeben sich also folgende **Aktivitätskoeffizienten** γ_1, γ_2 :

$$\ln \gamma_1 = 0.36586 - 0.00994$$

$$\gamma_1 = 1.4275$$

$$\ln \gamma_2 = 0.32339 - 0.01124$$

$$\gamma_2 = 1.3664$$

- o Berechnung des Gesamtdruckes P_Σ
nach Gln. (3.2 f, g) gilt für die **ideale** Dampfphase:

$$p_i = x_i \gamma_i P_{S,i} \Rightarrow$$

$$P_\Sigma = p_1 + p_2 = x_1 \gamma_1 P_{S,1} + x_2 \gamma_2 P_{S,2}$$

Technische Chemie	FB 6	Universität Duisburg	A. Schönbacher
Chemische Reaktionstechnik		3.0 Chemische Thermodynamik	Blatt: 3.0 - 137

⇒ mit $x_1 = x_2 = 0.5$:

$$P_{\Sigma} = 0.5 \cdot 1.4275 \cdot 75.85 + 0.5 \cdot 1.3664 \cdot 51.9 = 89.596 \text{ kPa}$$

- Berechnung der **Zusammensetzung** $x_{1,g}$ der **Dampfphase**:

$$x_{1,g} = \frac{p_1}{P_{\Sigma}} = \frac{0.5 \cdot 1.4275 \cdot 75.85}{89.596} = 0.6042$$

- völlig analog lassen sich die Zusammensetzungen $x_{1,g}(x_1)$ in der Dampfphase für **andere** Zusammensetzungen $x_1 \neq 0.5$ in der Flüssigphase berechnen:

man erhält die Berechnung der gesamten **Gleichgewichtskurve** $x_{1,g}(x_1)$ für das binäre System n - Hexan / Butanon - 2

- → **Abb. 3.15**

es ist eine **hervorragende** Übereinstimmung, auch für die azeotropen Punkte, zwischen Rechnung und experimentellen Werten festzustellen

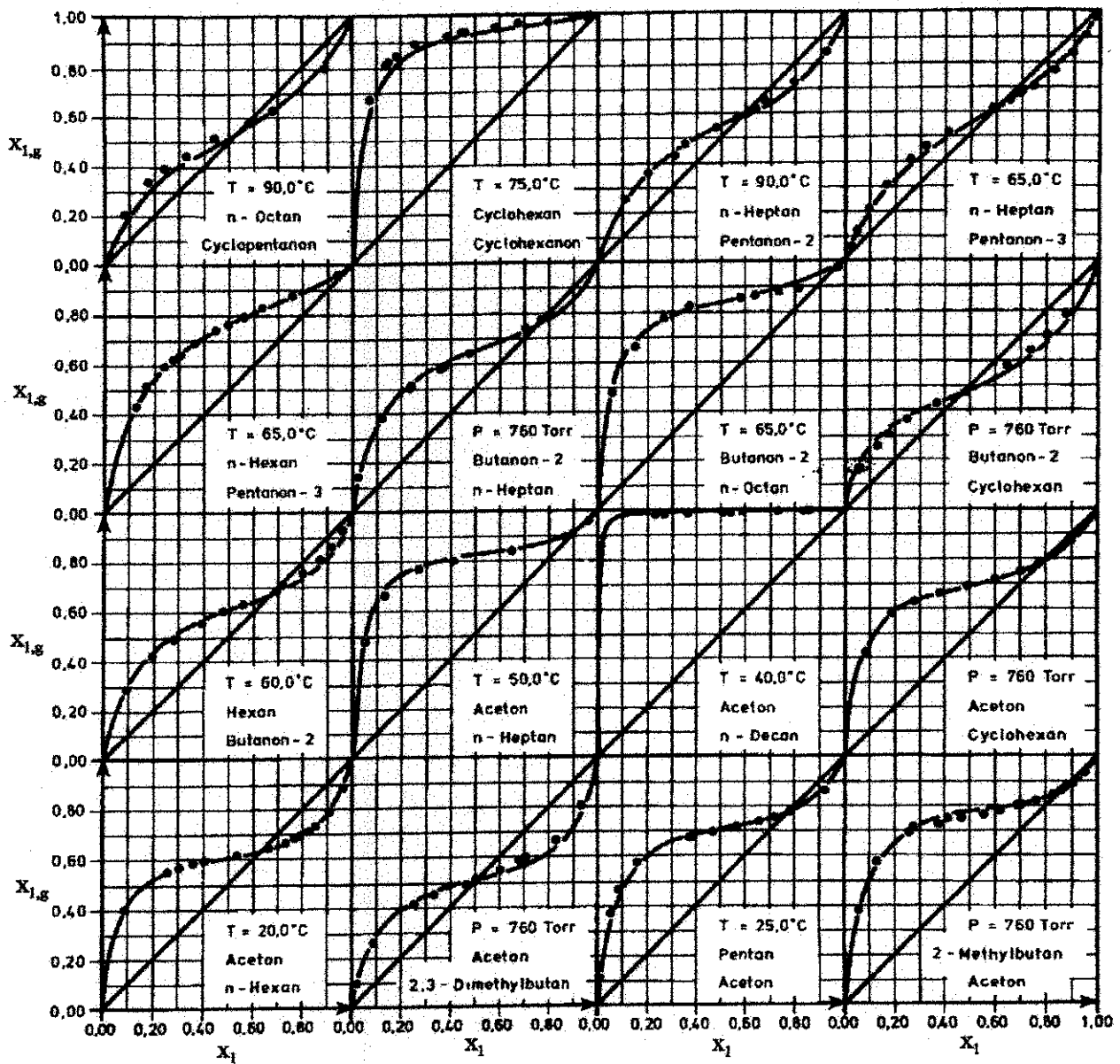


Abb. 3.15: Nach der UNIFAC - Methode berechnete Dampf/Flüssig- Gleichgewichte binärer KW/Keton - Systeme im Vergleich zu experim