

THERMODYNAMIK CHEMISCH REAGIERENDER SYSTEME

Gleichgewichtsberechnung
und Bilanzierungen

D. A. LEMPE

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

G. HRADEZKY

Hochschule Merseburg (FH)

Anwendung des Programms KOMPLEX

2007

Das Programm KOMPLEX ermöglicht die Berechnung homogener und heterogener *Gleichgewichte* in einfachen und komplexen chemischen Reaktionen sowohl unter isotherm-isobaren als auch unter weiteren Bedingungen. Daneben werden die thermodynamischen Funktionen berechnet, die der Aufstellung von *Energie-, Entropie-* und von *Exergiebilanzen* in chemisch reagierenden Systemen mit vorgebbaren Reaktionsfortschritten dienen.

Dadurch soll anhand selbständig gewählter einfacher, aber auch komplexerer Beispiele das Verständnis der thermodynamischen Zusammenhänge in ihrer durch variable Randbedingungen hervorgerufenen Vielfalt am praktischen Objekt ermöglicht und gefördert werden.

Mit dem Programmsystem kann gezeigt werden, dass die thermodynamische Behandlung chemisch reagierender Systeme völlig konform geht mit den technisch-thermodynamischen Prinzipien, die bei den rein physikalischen Prozessen, z. B. der Entspannung eines Fluids in einer Turbine oder der Vermischung von unterschiedlichen Strömen feuchter Luft etc., Anwendung finden.

In diesem Beitrag werden die zugrunde liegenden Zusammenhänge vorgestellt, auf denen die benutzten Rechenmethoden beruhen. So soll die "Philosophie" des Programmsystems verdeutlicht werden.

Auf die Darstellung der elementaren thermodynamischen Zusammenhänge wird verzichtet, ihre Kenntnis muss vorausgesetzt werden.

SYMBOLVERZEICHNIS

Z	Zustandsfunktion
\dot{Z}	zeitbezogene Zustandsfunktion (Strom)
\hat{Z}	dim.-lose extensive Funktion [z. B. $\hat{Z} = Z/(RT)$]
\bar{z}	molare Zustandsfunktion
\hat{z}	dim.-lose molare Funktion [z. B. $\bar{z}/(RT)$]
\bar{z}_i	partielle molare Zustandsfunktion
$\Delta_s^R \bar{z}$	molare Reaktionsfunktion der Reaktion s
$\Delta_s^R \bar{z}^0$	molare Grundreaktionsfunktion der Reaktion s
T	thermodynamische Temperatur
ϑ	CELSIUS-Temperatur
T_m	thermodynamische Mitteltemperatur
p	Druck
V	Volumen
P	Leistung
E	Energie (allgemein)
U	innere Energie
H	Enthalpie
S	Entropie
A	freie Energie (HELMHOLTZ-Energie)
G	freie Enthalpie (GIBBS-Energie)
$\bar{\mu}_i$	molares chemisches Potential
f_i	Aktivitätskoeffizient
φ_i^*	Fugazitätskoeffizient
E_x	Exergie
$E_{x,V}$	Exergieverlust
η_C	CARNOTScher Wirkungsgrad
$\xi_{(s)}$	Reaktionsfortschritt der Reaktion s
ν_{is}	Stöchiometriefaktor von Komp. i in Rkt. s
$\nu_{j(i)}$	Stöchiometriefaktor von Element j in der Bildungsreaktion für Komponente i ($\nu_{j(i)} < 0$)

$v_{\text{At}, j(i)}$	Zahl der Atome des Elements j im Molekül der Komponente i
n_i	Stoffmenge von Komponente i
η^v	Stoffmengenanteil der Gasphase ($\eta^v = n^v/n$)
x_i	Stoffmengenanteil von Komp. i
m_i	Masse von Komp. i
ξ_i	Massenanteil von Komp. i
p_i	Partialdruck von Komp. i
c_i	Stoffmengenkonzentration von Komp. i
t	Zeit
J	Zahl der Elemente im System
K	Zahl der Komponenten im System
R	Zahl der Reaktionen im System

Abkürzungen

DME	Dimethylether
SRK	EOS nach <u>S</u> OAVE/ <u>R</u> EDLICH/ <u>K</u> WONG
BSZ	Brennstoffzelle
DB	Datenbank
MDB	Merseburger Datenbank
KR	Kontrollraum

Indizes unten

X_m	Konstanz der Variablen X_m
i	Komponente i
oi	reine Komponente i
$j(i)$	Element j in Komponente i
(0)	Anfangszustand oder Referenzzustand
k	Laufindex für Komponenten ($k = 1, \dots, K$)
r	Laufindex für Reaktionen ($r = 1, \dots, R$)
Gl	Gleichgewicht
conv	konventionell (Normierung der Funktionen Z)
U	Umgebung
irr	irreversibel

V **Verlust**

Indizes oben

R **Reaktion**

B **Bildung**

\emptyset **Standard ($T_{(0)}$, $p_{(0)}$)**

o **gebildet aus Reinstoffwerten (Grundgröße)**

iG **Idealgas**

iM **ideale Mischung**

res **residuell**

E **Exzess**

(0) **Globalzustand**

V **Gasphase**

L **Flüssigphase**

S **Festphase**

LV **Verdampfung (Übergang L \rightarrow V)**

VL **Kondensation (Übergang V \rightarrow L)**

Eine chemische Reaktion ist durch die Änderung von *Stoffmengen der Komponenten* Δn_i bzw. dn_i in einem im allgemeinen *offenen Stoffsystem* gekennzeichnet. Sie wird durch die Änderung der thermodynamischen Systemeigenschaften Z nach

$$\Delta^R Z = Z_{\text{nach}} - Z_{\text{vor}} = Z - Z_{(0)}$$

auf Grund der sich ändernden Bindungsverhältnisse in den Molekülen und der Änderung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen begleitet. Zur Erfassung dieser Änderungen in Form von *Bilanzen* erfolgt im offenen System die Fixierung eines *Kontrollraumes*.

Stoffmengenänderungen und Stöchiometrie

Die Änderung der Stoffmengen aller Komponenten K folgt den Gesetzen der *Stöchiometrie*, die auf der Erhaltung der Stoffmengen der die Komponenten i bildenden *Atome* $j(i)$ beim Ablauf jeder der R Reaktionen s im Reaktionssystem beruht, was durch die stöchiometrischen Faktoren nach

$$\sum_i \nu_{is} \nu_{\text{At}, j(i)} = 0 \quad j = 1, \dots, J \quad i = 1, \dots, K \quad s = 1, \dots, R$$

ausgedrückt werden kann, wobei alle linear voneinander unabhängigen Reaktionen zu berücksichtigen sind.

Für die stöchiometrischen Faktoren gilt dabei stets

für die Reaktions <i>partner</i>	$\nu_{is} < 0$
für die Reaktions <i>produkte</i>	$\nu_{is} > 0$
für an der Rkt. <i>unbeteiligte</i> Stoffe	$\nu_{is} = 0$

Der Ablauf der Reaktionen lässt sich durch die Reaktionsgleichungen ausdrücken



Die Änderung der Stoffmengen der Komponenten kann durch die die Gesamtreaktion erfassende *Stoffmenge des Formelumsatzes* oder den *Reaktionsfortschritt* für jede Reaktion

$$d\xi_{(s)} = \frac{dn_{is}}{\nu_{is}} \quad \text{bzw.} \quad \xi_{(s)} = \frac{\Delta n_{is}}{\nu_{is}} \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, K \\ s = 1, \dots, R \end{array}$$

ausgedrückt werden, was nach Umstellung und Integration von $\xi_{(s)} = 0$ bis $\xi_{(s)}$ umgekehrt ergibt

- für eine einzelne Reaktion (ξ)

$$\Delta^R n_i = \nu_i \xi \quad \rightarrow \quad n_i = n_{i(0)} + \nu_i \xi$$

- für mehrere Reaktionen $i = 1, \dots, K$

$$\Delta_s^R n_i = \nu_{is} \xi_{(s)} \quad \rightarrow \quad \Delta^R n_i = \sum_r \Delta_r^R n_i = \sum_r \nu_{ir} \xi_{(r)}$$

$$\rightarrow \quad n_i = n_{i(0)} + \sum_r \nu_{ir} \xi_{(r)} \quad r = 1, \dots, R$$

Dabei sind solche ξ -Werte stöchiometrisch möglich, die zu

$$\underline{\underline{n_i \geq 0}}$$

führen. Negativ erhaltene ξ -Werte (aber $n_i \geq 0$) bedeuten einen gegenüber der formulierten Reaktionsgleichung umgekehrten Ablauf der jeweiligen Reaktion.

Für die Gesamtstoffmenge n im System folgt

$$n = \sum_k n_k = n_{(0)} + \xi \sum_k \nu_k \quad \left[n_{(0)} = \sum_k n_{k(0)} \right]$$

$$n = \sum_k n_k = n_{(0)} + \sum_r \sum_k \nu_{kr} \xi_{(r)} \quad k = 1, \dots, K \quad r = 1, \dots, R$$

Damit können alle Größen zur Kennzeichnung der Komponentenanteile gebildet werden (x_i ; ξ_i ; ρ_i ; c_i ; ...).

Mit den genannten Zusammenhängen lassen sich die Reaktionsschemata ohne Informationsverlust auch als *Matrix der stöchiometrischen Faktoren* angeben

$$\mathbb{R} = \begin{pmatrix} v_{A1} & v_{A2} & \dots & v_{A,R} \\ v_{B1} & v_{B2} & \dots & v_{B,R} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{P1} & v_{P2} & \dots & v_{P,R} \\ v_{R1} & v_{R2} & \dots & v_{R,R} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{K1} & v_{K2} & \dots & v_{K,R} \end{pmatrix}$$

Eine mögliche Vertauschung von Zeilen und Spalten (v_{si}) führt zu den gleichen Ergebnissen der Matrizenoperationen.

K Zeilen
R Spalten

Damit kann z. B. mittels des *Ranges der Matrix* die Zahl der *unabhängigen* Reaktionen bestimmt werden, und auch für eine Gleichgewichtsberechnung (z. B. nach NEWTON) wird auf Matrizenoperationen zurückgegriffen.

Thermodynamische Beziehungen

Die thermodynamischen Eigenschaften eines reagierenden Systems ergeben sich nach folgender Beziehung aus den partiellen molaren Eigenschaften der Komponenten unter isotherm-isobaren Bedingungen

$$Z_{T,p} = \sum_k n_k \bar{z}_k$$

Die *molare Reaktionsgröße* bei fixierten Werten zweier Variabler X_1 und X_2 wird durch Ableitung von Z nach ξ erhalten

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{X_1, X_2, \xi(r \neq s)} = \Delta_s^R \bar{z}_{X_1, X_2}$$

Unter isotherm-isobaren Bedingungen (!) können die Reaktionsfunktionen nach

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{T, p, \xi(r \neq s)} = \Delta_s^R \bar{z}_{T, p} \Rightarrow \sum_k \nu_{ks} \bar{z}_k$$

aus den partiellen molaren Größen erhalten werden. Üblicherweise erfolgt die Aufspaltung in Reinstoff- und in Gemischterme

$$\begin{aligned} \Delta_s^R \bar{z}_{T, p} &= \sum_k \nu_{ks} \bar{z}_k = \sum_k \nu_{ks} \bar{z}_{ok} + \sum_k \nu_{ks} \Delta^{iM} \bar{z}_k + \sum_k \nu_{ks} \bar{z}_k^E \\ &= \sum_k \nu_{ks} \bar{z}_{ok}^{iG} + \sum_k \nu_{ks} \Delta^{iM} \bar{z}_k + \sum_k \nu_{ks} \bar{z}_k^{res} \end{aligned}$$

Das jeweilige Reinstoffglied der Gleichungen stellt die sogenannte *Grundfunktion* dar

$$\begin{aligned} \Delta_s^R \bar{z}_{T, p} &= \sum_k \nu_{ks} \bar{z}_k = \Delta_s^R \bar{z}^0 + \sum_k \nu_{ks} \Delta^{iM} \bar{z}_k + \sum_k \nu_{ks} \bar{z}_k^E \\ &= \Delta_s^R \bar{z}^{0, iG} + \sum_k \nu_{ks} \Delta^{iM} \bar{z}_k + \sum_k \nu_{ks} \bar{z}_k^{res} \end{aligned}$$

Um eine chemische Reaktion zu beschreiben, sind die unterstrichenen Anteile unerlässlich. Die letzten Glieder stellen Korrekturgrößen (Exzess- bzw. Residualfunktionen) zur besseren Berücksichtigung des *Realverhaltens* des Systems dar, die man mit Exzessmodellen (z. B. mit dem UNIFAC-Konzept) oder mit Zustandsgleichungen (EOS) ermitteln kann.

Zwischen den (extensiven) $\Delta^R Z$ und den (molaren) $\Delta_s^R \bar{z}$ bestehen folgende Zusammenhänge

$$\Delta^R Z = \underline{Z - Z_{(0)}} = \sum_r \int_0^{\xi_{(r)}} \Delta_r^R \bar{z} d\xi_{(r)} \Rightarrow \underline{\sum_k n_k \bar{z}_k - \sum_k n_{k(0)} \bar{z}_{k(0)}}$$

womit sowohl die molaren Reaktionsgrößen $\Delta_s^R \bar{z}$ als auch die (extensiven) Größen des reagierenden Systems vor und nach der Reaktion ($Z_{(0)}$ und Z) leicht zugänglich sind.

Zur *Normierung* der thermodynamischen Funktionen (H , G , S) eignen sich sowohl die *Bildungsgrößen* der Komponenten aus deren Elementen im stabilen Zustand $\Delta^B \bar{z}_{oi}^\emptyset$ als auch die *konventionellen Größen* $\bar{z}_{oi,conv}^\emptyset$ bei gegebenen Bedingungen von Temperatur und Druck (normalerweise: $T = 298,15 \text{ K (} 25 \text{ °C)}$ und p_{ND}):

$$\begin{aligned} \underline{\text{DB:}} \quad \Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset ; \Delta^B \bar{g}_{oi}^\emptyset &\rightarrow \underline{\Delta^B \bar{s}_{oi}^\emptyset} = (\Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset - \Delta^B \bar{g}_{oi}^\emptyset) / T_{(0)} \\ \text{(z. B. MDB)} \quad \Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset ; \bar{s}_{oi,conv}^\emptyset &\rightarrow \underline{\bar{g}_{oi,conv}^\emptyset} = \Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset - T_{(0)} \bar{s}_{oi,conv}^\emptyset \end{aligned}$$

[HRADETZKY, G.; LEMPE, D. A.: Merseburg Data Bank MDB for thermophysical data of pure compounds. 5.0. 1992 – 2007]

Der Ausgangspunkt für die Berechnungen mit dem Programm KOMPLEX sind die *Idealgasdaten*, die dann entsprechend umgerechnet werden.

Chemisches Gleichgewicht unter verschiedenen Bedingungen

Wenn eine Bilanzierung chemisch reagierender Systeme vorgenommen werden soll, ist die Kenntnis bzw. Annahme der Reaktionsfortschritte erforderlich. Da chemische Reaktionen maximal bis zum Gleichgewicht verlaufen können, gilt

$$\underline{\xi_{(s)} \leq \xi_{(s)Gl}} \quad \text{und} \quad \underline{n_i > 0}$$

Es muss also die Lage des Gleichgewichts bekannt sein. Für die Berechnung der Gesamtgrößen aus den partiellen molaren Größen ist zwar die Einhaltung von $T, p = \text{const}$ erforderlich, jedoch können die Reaktionen auch unter anderen Bedingungen ablaufen (isochor, adiabat etc.).

Zur allgemeinen Formulierung der Reaktionsabläufe und der Gleichgewichtsbedingungen wird auf die *Fundamentalbeziehungen* zurückgegriffen. Aus der Kombination von I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik folgt

$$U = U(S, V, \vec{n}) \quad \left[dU = T dS + (-p) dV + \sum_k \bar{\mu}_k dn_k + \dots \right]$$

wenn zusätzliche mögliche Arbeitskoordinaten ausgeschlossen werden. Die *chemische Arbeit* ergibt sich aus dem Produkt des *chemischen Potentials* $\bar{\mu}_i$ (*Intensitätsgröße*) und der *Änderung der Stoffmenge* dn_i (*Verschiebungsgröße*) summiert über alle Komponenten des Systems.

Mittels der LEGENDRE-Transformation (Schema 1) können weitere Fundamentalbeziehungen mit anderen technisch wichtigen Variablen abgeleitet werden (Schema 2). In Verbindung mit der EULERSchen Beziehung ergibt sich das in Schema 3 dargestellte System der Fundamentalgleichungen und die besondere Bedeutung der freien

Enthalpie, die wegen der mit ihr verbundenen Konstanz von T und p direkt zu den chemischen Potentialen als zu ihr gehörigen *partiellen molaren Größen* führt ($\bar{\mu}_i = \bar{g}_i$). Gleichzeitig folgt auch die molare freie Reaktionsenthalpie direkt aus den chemischen Potentialen.

Über die Beziehungen zwischen den Fundamentalgrößen lässt sich auch der Zusammenhang von $\bar{\mu}_i$ und auch der molaren Reaktionsfunktionen $\Delta_s^R \bar{z}$ mit den anderen Fundamentalgrößen herstellen (Schema 4). Die Gleichheit der Ableitungen der Fundamentalgrößen nach den Reaktionsfortschritten bei konstanten zugehörigen charakteristischen Variablen besagt, dass in einem fixierten Punkt der Reaktion die Triebkraft stets gleich ist, unabhängig davon, unter welchen (jeweils charakteristischen) Bedingungen die Reaktion weiter verläuft. Ist sie in einem Punkt gleich Null, was dem Gleichgewicht entspricht, gilt dies für alle Reaktionsbedingungen. Dies liefert den Vorteil, dass jegliche Gleichgewichtszustände stets auch durch $\left(\partial G / \partial \xi_{(s)}\right)_{T, p, \xi(r \neq s)} = \Delta_s^R \bar{g}_{T, p} = 0$ gegeben sind und

somit direkt berechenbar werden. Es ist jedoch zu beachten, dass ein fixierter Gleichgewichtszustand von unterschiedlichen Ausgangssituationen durch die jeweils entsprechend geforderte Konstanz der charakteristischen Variablen auf dem Reaktionsweg zum betrachteten Gleichgewicht herrührt, so dass neben den Gleichgewichtsbedingungen selbst auch die Vorgabebedingungen für die charakteristischen Variablen erfüllt sein müssen. Dies ist gegebenenfalls parallel zur Gleichgewichtsberechnung durch iterative Anpassung (Variation von T und/oder p) zu erreichen.

Die Änderung der Fundamentalgrößen in Abhängigkeit von ihren *charakteristischen Variablen* liefert die beim jeweils entsprechenden Prozess mögliche reversible Arbeit, und ein Vorgang kann *freiwillig* ablaufen, wenn das

System dabei in der Lage ist, eine solche *Arbeitsleistung* zu erbringen. Dies entspricht einer Abnahme der Fundamentalgröße. Ein umgekehrter Prozess kann durch eine entsprechende Arbeitsleistung am System mit Zunahme der Fundamentalgröße erzwungen werden. Dies gilt für Prozesse ohne chemische Reaktionen (Schema 5) ebenso wie für Prozesse mit chemischen Reaktionen (Schema 6).

Das Gleichgewicht wird demzufolge als *Minimum* der jeweiligen Fundamentalgröße erhalten (Schema 7).

Im adiabat-irreversiblen Reaktionssystem ist das Gleichgewicht wie erwartet durch das *Entropiemaximum* gekennzeichnet.

Insgesamt kann folgende Zuordnung zum Reaktionsverlauf (einschließlich sinnvoller Grenzfälle) vorgenommen werden

<u>Reaktion</u>	<u>konst. Zustandsvariablen</u>
stationär offen	T, p
geschlossen (Autoklav)	T, V
adiabat-reversibel (BSZ)	S, p oder S, V
(exotherm-irreversibel)	S, p oder S, V
adiabat-irreversibel (Flamme)	H, p oder U, V

Nach Umrechnung der Idealgasfunktionen von Standardbedingungen auf Temperatur und Druck der Reaktion (Schema 8) erfolgt die Erfassung des Realverhaltens über die partiellen molaren *Exzessfunktionen* (Aktivitätskoeffizienten und ihre Ableitungen) oder partiellen molaren *Residualfunktionen* (Fugazitätskoeffizienten und ihre Ableitungen) (Schema 9), die aus G^E -Modellen bzw. Zustandsgleichungen (EOS) gewonnen werden (Schema 9.1).

Schließlich können für die Betrachtung von Reaktionen im flüssigen Zustand die Reinstofffunktionen vom Idealgas- in den Flüssigzustand umgerechnet werden (Sche-

ma 10). Es ist jedoch auch die manuelle Eingabe von Flüssigkeits-Grundfunktionen in das Programm möglich.

Die Gesamtheit der Berechnungsgleichungen der thermodynamischen Funktionen und ihrer Abhängigkeiten für die unterschiedlichen Prozessvarianten ist im Schema 11 zusammengestellt.

Für die Bestimmung des Satzes der Reaktionsfortschritte im Gleichgewicht muss folgendes Gleichungssystem gelöst werden, wenn wie vorwiegend üblich von Idealgaswerten ausgegangen wird [$\Delta_s^R \hat{g} = \Delta_s^R \bar{g} / (RT)$]

$$\Delta_s^R \hat{g}_{T,p} = \left(\frac{\partial \hat{G}}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{T,p,\xi(r \neq s)} = \frac{\Delta_s^R \hat{g}_{T,p(0)}^{oiG}}{\quad} + \sum_k \nu_{ks} \ln \left(\frac{x_i p}{p_{(0)}} \right) + \sum_k \nu_{ks} \ln \varphi_k^* = 0$$

$s = 1, \dots, R$

Ist gleichzeitig noch ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht zu berücksichtigen, muss das zu lösende nichtlineare Gleichungssystem um die Variable η^V (Verdampfungsgrad) und die Bedingung

$$Fu(\eta^V) = \sum_k (x_k^V - x_k^L) = \sum_k \frac{p_{ok,T}^{LV} f_k^L - p \varepsilon_k}{p \varepsilon_k + \eta^V (p_{ok,T}^{LV} f_k^L - p \varepsilon_k)} x_k^{(0)} = 0$$

mit (ε_i POYNTING-Faktor)

$$\eta^V = \frac{n^V}{n} \quad n = n^V + n^L \quad \varepsilon_i = \frac{\varphi_i^{*V}}{\varphi_{oi,p(LV)oi}^*} \exp \left(\frac{-\bar{v}_{oi}^L (p - p_{oi}^{LV})}{RT} \right)$$

erweitert werden.

Neben der hier beschriebenen Mehrphasigkeit können neben dem Mischsystem quasi-reine weitere Phasen Berücksichtigung im Programm finden (Feststoffe und/oder

Flüssigkeiten als reine Komponenten neben gasförmigem Gemisch oder aber auch Feststoff neben Flüssiggemisch), wie dies beispielsweise beim System fester Kohlenstoff C neben einem Gasgemisch aus CO und CO₂ (BOUDOUARD-Gleichgewicht) der Fall ist.

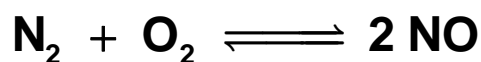
Für die Lösung des Gleichgewichts-Gleichungssystems empfiehlt sich die Methode nach NEWTON. Ihr Prinzip ist im Schema 12 dargestellt (hier ohne Variable η^V). Eine positive *Stabilitätsdeterminante* und positive Hauptdiagonalelemente der Stabilitätsmatrix sichern das globale G-Minimum auch im mehrdimensionalen Falle $R > 1$ (konvexe Krümmung der [Hyper-] Fläche in allen Raumrichtungen).

Eine weitere Lösungsmöglichkeit im Programm besteht in der Anwendung des Verfahrens von NAPHTALI, das eine unmittelbare Verknüpfung der thermodynamischen und mathematischen Bedingungen beinhaltet.

[NAPHTALI, L. M.: Ind. Engng.Chem. 53 (1961), 387]

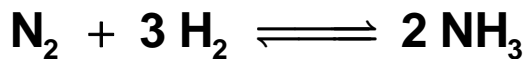
Die Gleichgewichtsberechnung für nicht-isotherm-isobare Fälle wird so realisiert, dass ein iteratives Heranrechnen an die Erfüllung der Vorgabebedingung bei gleichzeitiger Annäherung an die Nullstellen für $\Delta_s^R \bar{g}_{T,p}$ erfolgt. Das entsprechende Gleichgewicht ist erreicht, wenn beide Bedingungen erfüllt sind.

Die Verläufe der thermodynamischen Funktionen mit den jeweils dazugehörigen Extremwerten im Gleichgewicht sind für verschiedene Reaktionsbedingungen für die Reaktion



in Schema 13 dargestellt. Man erkennt die Extrema der unterschiedlichen Funktionen in den verschiedenen Varianten.

Der isotherm-isobare Fall wird am Beispiel der exoenergetisch ablaufenden Ammoniaksynthese



diskutiert, für die die Bedingungen des technischen Prozesses angenähert werden (823,2 K; 30 MPa bzw. 20 MPa; Kreislaufprodukt mit $n_{1(0)} = 1,5$ kmol; $n_{2(0)} = 3,1$ kmol; $n_{3(0)} = 0,1149$ kmol). Schema 14 zeigt berechnete NH_3 -Gleichgewichtsanteile unter verschiedenen Bedingungen und Schema 15 den typischen Verlauf thermodynamischer Funktionen. Das Realverhalten wurde mit der SRK-Gleichung erfasst.

Aus der Gleichgewichtsbedingung folgt auch, dass das Produkt der Aktivitäten ($a_i = x_i f_i$) bzw. Fugazitäten ($p_i^* = x_i p \varphi_i^*$) hoch ν_{is} eine *Konstante* sein muss (*thermodynamische Gleichgewichtskonstante* K_a bzw. K_{p^*})

$$K_{a(s)} = \prod_k a_k^{\nu_{ks}} \Rightarrow \underline{K_{xf(s)}} = \prod_k x_k^{\nu_{ks}} \prod_k f_k^{\nu_{ks}} = \underline{\exp(-\Delta_s^R \hat{g}^o)}$$

$$K_{p^*(s)} = \prod_k \left(\frac{p_k^*}{p_{(0)}} \right)^{\nu_{ks}} = \prod_k x_k^{\nu_{ks}} \left(\frac{p}{p_{(0)}} \right)^{\sum_k \nu_{ks}} \prod_k (\varphi_k^*)^{\nu_{ks}} = \exp(-\Delta_s^R \hat{g}_{p(0)}^{o, iG})$$

$$\underline{K_{x\varphi^*(s)}} = K_{p^*(s)} \left(\frac{p}{p_{(0)}} \right)^{-\sum_k \nu_{ks}} = \prod_k x_k^{\nu_{ks}} \prod_k (\varphi_k^*)^{\nu_{ks}} = \underline{\exp(-\Delta_s^R \hat{g}^{o, iG})}$$

Aus den thermodynamischen Zusammenhängen lässt sich unmittelbar das *Prinzip des kleinsten Zwanges* nach BRAUN und LE CHATELIER qualitativ wie quantitativ ableiten:

Begünstigung von

- endoenergetischen Rktt. durch T -Erhöhung (Wärmezufuhr)
- exoenergetischen Rktt. durch T -Absenkung (Wärmeabfuhr)
- Rktt. mit Volumenverkleinerung durch p -Erhöhung

- Rktt. mit Volumenvergrößerung durch p -Absenkung
- Stoffverbrauch durch Zusatz einer (Partner-) Komponente
- Stoffnachbildung durch Entfernung einer (Produkt-) Komponente

Dieses Prinzip lässt sich anhand der berechneten NH_3 -Gleichgewichtsanteile in Schema 14 leicht verfolgen.

Thermodynamische Bilanzen

Nach Ermittlung der Lage des Gleichgewichts unter den gewählten Reaktionsbedingungen kann unter Annahme geeigneter ξ -Werte für die einzelnen Reaktionen die Erstellung der Energie- und Entropie-Bilanzen bzw. bei Annahme stationär durchgeführter Prozesse der *Energiestrom-* und *Entropiestrom-*Bilanzen vorgenommen werden. Dabei empfiehlt sich ein gleicher Faktor F für alle ξ -Werte zur Charakterisierung der Entfernung vom Gleichgewicht

$$\xi_{(s)} = F \xi_{(s)Gl} \quad \text{mit} \quad F \leq 1 \quad [s = 1, \dots, R]$$

Die Charakterisierung des *Kontrollraums* kann wie im Schema 16 vorgenommen werden, wobei im allgemeinen Falle die Berücksichtigung von auftretender Wärme und von Arbeit erfolgen soll (Berücksichtigung von Brennstoffzellen bzw. Membranreaktionen mit direktem Arbeitsgewinn). Die Einbeziehung oder Ausklammerung der Vor- und/oder Nachbereitungsprozesse der Reaktion (Vermischung der Eingangsstoffströme und/oder Trennung der Produkte) kann durch Wahl des Reinstoffzustandes am Anfang und/oder Ende des Prozesses oder des Gemischzustandes vor und/oder nach der Reaktion erfolgen.

Die Bilanzen sind im Schema 17 zusammengestellt. Aus ihnen ergeben sich schließlich die angegebenen Grenzfälle der reversiblen und der klassischen irreversiblen chemischen Reaktion. Auch folgt zwanglos für *isotherm-isobare* Reaktionen die Differenz $\underline{\Delta^R G} = G - G_{(0)}$ als reversible und damit maximal mögliche Arbeit beim Ablauf der Reaktion. Gleichzeitig kennzeichnet $-\Delta^R G$ das Ausmaß der Dissipation bei klassischer Durchführung der Reaktion (einfache Vermischung der Reaktionspartner).

Reaktionsexergie und chemische Exergien

Mit den Bilanzen lässt sich die reversible Arbeit unter den Reaktionsbedingungen berechnen. Unter diesen Bedingungen ist die noch auftretende Wärme *nicht* in Arbeit umwandelbar. Jedoch kann durch reversible Überführung der Wärme auf Umgebungsbedingungen zusätzliche Arbeit gewonnen werden. Die Gesamtarbeit ist die *Exergie der chemischen Reaktion* bzw. die *Reaktionsexergie* $E_x^R \equiv \Delta^R E_x$, die hier wegen der Betrachtung stationär ablaufender Reaktionsprozesse zeitbezogen als Strom formuliert wird

$$\dot{E}_x^R \equiv \Delta^R \dot{E}_x = \dot{H} - \dot{H}_{(0)} - T_m (\dot{S} - \dot{S}_{(0)}) + \eta_C (T_U/T_m) \dot{Q}$$

$$\dot{E}_x^R \equiv \Delta^R \dot{E}_x = \dot{H} - \dot{H}_{(0)} - T_U (\dot{S} - \dot{S}_{(0)})$$

[$\eta_C (T_U/T_m)$ CARNOT-Faktor zwischen der thermodynamischen Mitteltemperatur T_m des Reaktionsverlaufs und der Umgebungstemperatur T_U : $\eta_C = 1 - T_U/T_m$]

Sie ist damit direkt aus den Bilanzgrößen \dot{H} und \dot{S} berechenbar.

Für die Angabe der *Systemexergien* vor und nach der Reaktion muss die Bezugnahme für jede (reine) Komponente auf die Umgebungstemperatur T_U und den Umgebungsdruck p_U (physikalische Exergie $\bar{e}_{x(\text{phys}),oi}$) sowie bei möglicher chemischer Umwandlung auf eine chemische Gleichgewichtsumgebung mit einem chemischen Gleichgewichtspotential ($\bar{\mu}_{i,U}$) für jede Komponente erfolgen.

Die Berücksichtigung der chemischen Gleichgewichtsumgebung führt für jede reine Komponente bei T_U und p_U zu einem Exergiewert ungleich Null, der als *chemische Standardexergie* $\bar{e}_{x,oi}^\emptyset = \bar{e}_{x(\text{chem}),oi(U)}$ an die physikalische Exergie anzufügen ist (ohne externe E_{pot} und E_{kin})

$$\underline{\bar{e}_{x,oi} = \left(\bar{h}_{oi} - \bar{h}_{oi,T(U)} \right) - T_U \left(\bar{s}_{oi} - \bar{s}_{oi,T(U)} \right) + \bar{e}_{x,oi}^{\emptyset}}$$

Zur Berechnung werden die Standardbedingungen für die Reinstoffgrößen und die Umgebungsbedingungen gleichgesetzt

$$\underline{T_{(0)} = T_U = 298,15 \text{ K (25 °C); } p_{(0)} = p_U = p_{ND} = 101,325 \text{ kPa}}$$

Aus der Berechnung des Gleichgewichts für die Umgebung, für deren Festlegung (Komponentenauswahl) es unterschiedliche Varianten gibt, folgen für die berücksichtigten Elemente j die entsprechenden Standardwerte. Sie führen unabhängig davon, ob mit Bildungs- oder konventionellen Größen gerechnet wird, nach folgender Gleichung zu den Standardexergien der jeweiligen Verbindungen i

$$\begin{aligned} \bar{e}_{x,oi}^{\emptyset} &= \bar{e}_{x(\text{chem})oi,T(0),p(0)} = \bar{e}_{x(\text{chem})oi,T(U),p(U)} \\ &= \underbrace{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset}}_{\substack{\bar{g}_{oi,\text{conv}}^{\emptyset} + \sum_j v_{j(i)} \bar{g}_{oj,\text{conv}}^{\emptyset}}} - \sum_j v_{j(i)} \bar{e}_{x,oj}^{\emptyset} \\ &= \bar{g}_{oi,\text{conv}}^{\emptyset} + \sum_j v_{j(i)} \bar{g}_{oj,\text{conv}}^{\emptyset} - \sum_j v_{j(i)} \bar{e}_{x,oj}^{\emptyset} \\ & \quad v_{j(i)} (< 0) \text{ stöchiom. Faktoren der Elemente j} \\ & \quad \text{in der Bildungsreaktion der Verbindung i} \end{aligned}$$

Schema 18 zeigt als Beispiel die Standardexergien der 17 Elemente, die DIEDERICHSEN zur Berechnung des Umgebungsgleichgewichts benutzt hat.

[DIEDERICHSEN, CH.: Referenzumgebungen zur Berechnung der chemischen Exergie. Fortschritt-Ber. VDI. Reihe 19, Nr. 50. Düsseldorf, VDI-Verlag 1991]

Die Gemischgrößen folgen dann entsprechend mit

$$\underline{\bar{e}_{x,i} = \bar{e}_{x,oi} + \bar{h}_i^{\text{res}} + T_U (\Delta^{\text{IM}} \bar{s}_i + \bar{s}_i^{\text{res}})}$$

$$\left[\begin{array}{l} \Delta^{\text{IM}} \bar{s}_i = -R \ln x_i \\ \text{(PLANCK)} \end{array} \right]$$

für die partiellen molaren Exergien, mit

$$\underline{\bar{e}_x = \sum_k x_k \bar{e}_{x,k}}$$

für die mittlere molare Exergie und mit

$$\underline{\dot{E}_x = \dot{n} \bar{e}_x = \sum_k \dot{n}_k \bar{e}_{x,k}}$$

für die extensive (und hier zeitbezogene) Gesamtexergie. Für die Reaktion ergibt sich

$$\underline{\dot{E}_x^{\text{R}} \equiv \Delta^{\text{R}} \dot{E}_x = \dot{E}_x - \dot{E}_{x(0)}}$$

sowie auch

$$\dot{E}_x^{\text{R}} \equiv \Delta^{\text{R}} \dot{E}_x = \dot{E}_{x(\text{phys})} - \dot{E}_{x(\text{phys})(0)} + \sum_r \xi_{(r)} \Delta_r^{\text{R}} \bar{g}_U^{\text{o}}$$

Bei (angenommener) reversibler Reaktionsführung und reversibler Überführung der Wärme auf Umgebungstemperatur würde die Reaktionsexergie als technische Arbeit bzw. Leistung freigesetzt werden können

$$\dot{E}_x^{\text{R}} \equiv \Delta^{\text{R}} \dot{E}_x = \dot{E}_x - \dot{E}_{x(0)} = P_{\text{rev}}^{\text{R}} + (1 - T_U/T_m) \dot{Q} = P_{\text{rev}}$$

Bei der tatsächlichen Reaktionsführung tritt ein durch die *Irreversibilität* verursachter *Exergieverlust* auf. Dieser kann aus der *Exergiebilanz* (Schema 19) direkt berechnet werden. Aus dem Vergleich von reversiblen und irreversiblen Prozess folgt für den Exergieverlust bei der Reaktion auch

$$\underline{\dot{E}_{x,v}^{\text{R}} = T_U \dot{S}_{\text{irr}}} \quad [\geq 0]$$

Dagegen ist die Dissipationsenergie der irreversiblen Reaktion gegeben durch

$$\dot{W}_D^R = T_m \dot{S}_{\text{irr}}$$

In ihr steckt noch ein Restanteil an Arbeitsfähigkeit, der den Unterschied zum Exergieverlust erklärt.

Sollen also reversible und irreversible chemische Reaktion im Hinblick auf eine mögliche Arbeitsleistung verglichen werden (z. B. für die Bewertung einer Brennstoffzelle) ist der *Exergieverlust* als die tatsächliche *Vergleichsgröße* heranzuziehen. Allerdings muss in einer kompletten Gesamtbilanz noch der Exergieverlust um die Irreversibilität der realen Überführung der Wärme von T_m auf T_U ergänzt werden.

Anwendungsbeispiele

Ammoniaksynthese

In Schema 20 sind die Ausgangsdaten und die berechneten Zwischen- und Endergebnisse für die technische Ammoniaksynthese zusammengestellt. Es wird angenommen, dass die Reaktion praktisch bis zum Gleichgewicht abläuft, was durch den Einsatz entsprechender Katalysatoren in der Technik annähernd erreicht wird.

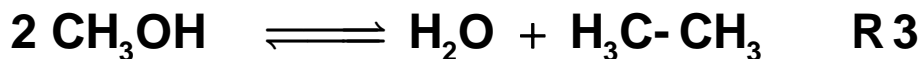
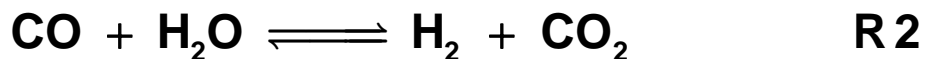
Trotz der ungünstigen Lage des Gleichgewichts (geringer Anteil des NH_3 im Gleichgewichtsgemisch; Schema 14, 15) kann NH_3 gewonnen werden, da es ständig durch Auskondensieren entfernt wird und die nichtumgesetzten Partner zurückgeführt werden, wobei ein ein relativ großer Stoffumlauf erforderlich ist. Die schlechte Gleichgewichtslage ist auch der Grund für die betragsmäßig geringe reversible Reaktionsarbeit, die hier auftreten kann.

Für die irreversible Reaktionsdurchführung sind die Entropieproduktion $\dot{S}_{\text{irr}}^{\text{R}}$ und daraus sowohl die Dissipationsenergie $\dot{W}_{\text{D}}^{\text{R}}$ als auch der Exergieverlust $\dot{E}_{\text{x,v}}^{\text{R}}$ durch Irreversibilität der Reaktion berechnet worden.

Der angegebene Exergieverlust rührt daher, dass aus der bei irreversibler Reaktionsführung ohne chemische Arbeit anfallenden Wärme bei deren Überführung auf Umgebungstemperatur eine geringere Arbeit erhalten wird, als wenn der chemische Prozess reversibel geführt werden könnte. Unberücksichtigt sind bei dieser Diskussion, wie schon allgemein dargestellt, die bei der Umwandlung der Wärme in Arbeit noch auftretenden Verluste durch Irreversibilität dieses Prozesses geblieben.

Dimethylether-Synthese als Beispiel eines komplexen Reaktionssystems

Technisch kann Dimethylether (DME) (bedeutsam für den Einsatz zu chemischen Synthesen, als Dieseladditiv u. a. energietechnische Anwendungen) aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid hergestellt werden. Als Katalysatoren dienen die der Methanolsynthese gemischt mit Dehydratationskomponenten (CuO/ZnO/Al₂O₃ + Zeolith oder γ -Al₂O₃). Für die Synthese können drei unabhängige Reaktionen angenommen werden



Die Matrix der stöchiometrischen Faktoren, deren Rang $R = 3$ ist und die erkennen lässt, alle drei als linear voneinander unabhängige Reaktionen für die Berechnungen benutzt werden müssen, hat folgendes Aussehen

		R1	R2	R3	
i \ s		1	2	3	\sum_r
CO	1	-1	-1	0	-2
H ₂	2	-2	1	0	-1
MeOH	3	1	0	-2	-1
H ₂ O	4	0	-1	1	0
CO ₂	5	0	1	0	1
DME	6	0	0	1	1
\sum_k		-2	0	0	-2

In Schema 21.1 sind ausgewählte thermodynamische Eigenschaften zusammengestellt und die für den angege-

benen Satz von Ausgangsstoffmengen ($n_{1(0)}, \dots, n_{6(0)}$) mittels NEWTON-Näherung erhaltenen Gleichgewichtsergebnisse ($\xi_{(1)GI}, \dots, \xi_{(3)GI}; x_{1,GI}, \dots, x_{6,GI}$) präsentiert. Schema 21.2 zeigt eine mit KOMPLEX ausgeführte Variantenrechnung zur Ermittlung der optimalen Ausgangs-Stoffmengenverhältnisse der Reaktionspartner des Systems (blaue Kurven) zur Maximierung des Anteils von DME (rote Kurve). Auf analoge Weise können auch die Abnahme von DME mit steigender Temperatur und die Zunahme von DME mit steigendem Druck quantitativ verfolgt werden. Schema 21.3 enthält die zusammengefassten Ergebnisse der Bilanzrechnung.

H₂-Brennstoffzellenreaktion

Die entsprechenden Ergebnis-Daten für die praktisch vollständige Umsetzung nach



z. B. in einer *Brennstoffzelle* bei einer Temperatur von 180 °C (typisch für eine PAFC-Zelle /Phosphoric Acid Fuel Cell/) sind in Schema 22 als auf den Eingangsstoffmengenstrom von Wasserstoff bezogene Werte zusammengestellt. Als Besonderheit gilt hier, dass die Partner H₂ und O₂ jeweils als reine Stoffe in die Reaktion eintreten und das Produkt H₂O am Austritt wiederum als reiner Stoff vorliegt ($\bar{z}_k = \bar{z}_{ok}$).

Bei diesem Prozess ist die mögliche Arbeitsleistung bei der chemischen Reaktion wesentlich größer als in den vorigen Beispielen, und ihre Nutzung lohnt sich daher energietechnisch. Vergleicht man jetzt diese Arbeit mit der, die aus der klassischen irreversiblen Reaktion durch reversible Überführung der dann anfallenden Wärme in die Umgebung gewonnen werden könnte, fällt der deut-

lich geringere Wert auf, wie anhand des großen Exergieverlustes zu erkennen ist.

Zusammenstellung der Schemata 1 bis 20

THERMODYNAMISCHE FUNKTIONEN DURCH LEGENDRE-TRANSFORMATION

Schema 1

Grundfunktion:

$$\Rightarrow u = u(s, v)$$

→

Spezifische innere Energie

$$\begin{aligned} du &= \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv \\ &= T ds + (-p) dv \end{aligned}$$

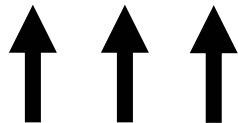


(Erste) LEGENDRE-Transformierte (mit Variabler s)

→ neue Funktion (a) mit gleichem Informationsgehalt wie Orig.-Fkt. (u)

Voraussetzung: $\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} \right)_v > 0$!

$$u - \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v s = u - T s \Rightarrow \underline{\underline{a(T, v)}}$$



→

Spezifische freie Energie

$$\begin{aligned} da &= \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial a}{\partial v} \right)_T dv \\ &= (-s) dT + (-p) dv \end{aligned}$$

etc.

FUNDAMENTALFUNKTIONEN (LEGENDRE-Transformation)

Schema 2

$$A + TS \Rightarrow \underline{U(S, V, \vec{n}, \dots)} \Leftarrow H - pV$$

$$\frac{U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S}{\underline{A(T, V, \vec{n}, \dots)}} \Rightarrow \Leftarrow G - pV$$

$$\frac{U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V}{\underline{H(S, p, \vec{n}, \dots)}} \Rightarrow \Leftarrow G + TS$$

$$\frac{A - \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T V}{\underline{G(T, p, \vec{n}, \dots)}} \Rightarrow \Leftarrow H - TS = H - \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p S$$

SYSTEM DER FUNDAMENTALGLEICHUNGEN

Schema 3

(nach LEGENDRE-Transformation und Anwendung der EULER-Gleichung)

$$\begin{aligned}
 U &= U(S, V, \vec{n}) &= T S + (-p) V + \sum_k \bar{\mu}_k n_k \\
 H &= H(S, p, \vec{n}) = U + p V &= T S + \sum_k \bar{\mu}_k n_k \\
 A &= A(T, V, \vec{n}) = U - T S &= (-p) V + \sum_k \bar{\mu}_k n_k \\
 G &= G(T, p, \vec{n}) = U - T S + (-p) V &= \sum_k \bar{\mu}_k n_k
 \end{aligned}$$

Berechnungsweg 

$T, p = \text{const:}$
 → partielle molare Größe

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n(k \neq i)} = \bar{g}_i \Rightarrow \bar{\mu}_i$$

Einbindung der stöchiometrischen Stoffmengenbilanz

molare Reaktionsgröße (für $T, p = \text{const}$)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{T, p, \xi(r \neq i)} = \Delta_s^R \bar{g}_{T, p} \Rightarrow \sum_k \nu_{ks} \bar{\mu}_k$$

CHEMISCHES POTENTIAL \Leftrightarrow FUNDAMENTALGRÖSSEN

$$Z = Fu(X_1, X_2, \vec{n})$$

$$\underline{Z, X_1, X_2} : \underline{U, S, V}; \underline{A, T, V}; \underline{H, S, p}; \underline{G, T, p}$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X_1} \right)_{X_2, \vec{n}} dX_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial X_2} \right)_{X_1, \vec{n}} dX_2 + \sum_k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{X_1, X_2, n(m \neq k)} dn_k \quad \longrightarrow \quad \underline{\underline{\left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{X_1, X_2, n(k \neq i)}}} = \bar{\mu}_i$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n(k \neq i)} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n(k \neq i)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n(k \neq i)} = \underline{\underline{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n(k \neq i)}}} = \bar{g}_i \Rightarrow \bar{\mu}_i$$

$T, p = \text{const}$ \rightarrow partielle molare Größe !



$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{S, V, \xi(r \neq s)} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{T, V, \xi(r \neq s)} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{S, p, \xi(r \neq s)} = \underline{\underline{\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{T, p, \xi(r \neq s)}}} = \Delta_s^R \bar{g}_{T, p} \Rightarrow \sum_k v_{ks} \bar{\mu}_k$$

$$\left(\Delta_s^R \bar{u}_{S, V} \right) \quad \left(\Delta_s^R \bar{a}_{T, V} \right) \quad \left(\Delta_s^R \bar{h}_{S, p} \right)$$

Nutzung aller Beziehungen von G für das chemische Potential $\bar{\mu}_i$

ANWENDUNG DER FUNDAMENTALFUNKTIONEN (ohne Reaktion)

- $\underline{d u(s, v) = T ds - p dv} \quad \rightarrow \quad \underline{\underline{du_s}} = -p(v)_s dv = \underline{dw_{\text{vol}}} = \underline{\underline{dw_{\text{rev}}}}$
 - **Adiabate Kompression / Expansion (z. B. im geschlossenen Kreisprozess)**

- $\underline{d a(T, v) = -s dT - p dv} \quad \rightarrow \quad \underline{\underline{da_T}} = -p(v)_T dv = \underline{dw_{\text{vol}}} = \underline{\underline{dw_{\text{rev}}}}$
 - **Isotherme Kompression / Expansion (z. B. im geschlossenen Kreisprozess)**

- $\underline{d h(s, p) = T ds + v dp} \quad \rightarrow \quad \underline{\underline{dh_s}} = v(p)_s dp = \underline{dw_{\text{Dru}}} = \underline{\underline{dw_{\text{t,rev}}}}$
 - **Adiabate Kompression / Expansion im offenen Apparat
(z. B. Turboverdichter / Turbine)**

- $\underline{d g(T, p) = -s dT + v dp} \quad \rightarrow \quad \underline{\underline{dg_T}} = v(p)_T dp = \underline{dw_{\text{Dru}}} = \underline{\underline{dw_{\text{t,rev}}}}$
 - **Isotherme Kompression / Expansion im offenen Apparat**

FUNDAMENTALFUNKTIONEN BEI CHEM. REAKTIONEN

Schema 6

- $U = U(S, V, \vec{\xi})$ → $U = U(\vec{\xi})_{S,V}$

$$\underline{dU}_{S,V} = \sum_r \left(\frac{\partial U}{\partial \xi_{(r)}} \right)_{S,V,\xi(q \neq r)} d\xi_{(r)} = \underline{dW}_{\text{chem}} = \underline{dW}_{\text{rev}}$$
- $A = A(T, V, \vec{\xi})$ → $A = A(\vec{\xi})_{T,V}$

$$\underline{dA}_{T,V} = \sum_r \left(\frac{\partial A}{\partial \xi_{(r)}} \right)_{T,V,\xi(q \neq r)} d\xi_{(r)} = \underline{dW}_{\text{chem}} = \underline{dW}_{\text{rev}}$$
- $H = H(S, p, \vec{\xi})$ → $H = H(\vec{\xi})_{S,p}$

$$\underline{dH}_{S,p} = \sum_r \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_{(r)}} \right)_{S,p,\xi(q \neq r)} d\xi_{(r)} = \underline{dW}_{\text{chem}} = \underline{dW}_{\text{t(ch),rev}}$$
- $G = G(T, p, \vec{\xi})$ → $G = G(\vec{\xi})_{T,p}$

$$\underline{dG}_{T,p} = \sum_r \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_{(r)}} \right)_{T,p,\xi(q \neq r)} d\xi_{(r)} = \underline{dW}_{\text{chem}} = \underline{dW}_{\text{t(ch),rev}}$$

< 0
freiwilliger
Prozess

= 0
(dynamisches)
Gleichgewicht
[$Z(\vec{\xi}) \rightarrow \text{Min.}$]

> 0
erzwungener
Prozess

Gleichgewicht einer chem. Rkt. (z. B.: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$)

Schema 7

→ Stoffmenge des Formelumsatzes / Reaktionsfortschritt ξ : $d\xi = \frac{1}{\nu_i} dn_i$

Isentrop-isochores Reaktion $U = Fu(S, V, \xi)$: $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{S, V} = 0 \rightarrow \underline{\underline{U(\xi)_{S, V} = \text{Min.}}}$

Isentrop-isobare Reaktion $H = Fu(S, p, \xi)$: $\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S, p} = 0 \rightarrow \underline{\underline{H(\xi)_{S, p} = \text{Min.}}}$

Isotherm-isochores Reaktion $A = Fu(T, V, \xi)$: $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T, V} = 0 \rightarrow \underline{\underline{A(\xi)_{T, V} = \text{Min.}}}$

Isotherm-isobare Reaktion $G = Fu(T, p, \xi)$: $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = 0 \rightarrow \underline{\underline{G(\xi)_{T, p} = \text{Min.}}}$

Adiabat-isochores Rkt. $S = Fu(U, V, \xi)$: $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{U, V} = 0 \rightarrow \underline{\underline{S(\xi)_{U, V} = \text{Max.}}}$

Adiabat-isobare Rkt. $S = Fu(H, p, \xi)$: $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{H, p} = 0 \rightarrow \underline{\underline{S(\xi)_{H, p} = \text{Max.}}}$

BERECHNUNG DER IDEALGASFUNKTIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VON TEMPERATUR UND DRUCK

Schema 8

Normierung

Variante I

Variante II

$\bar{h}_{oi}^{\emptyset, iG} = \bar{h}_{oi, T(0), p(0)}^{iG}$	$= \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset, iG}$	$= \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset, iG}$
$\bar{g}_{oi}^{\emptyset, iG} = \bar{g}_{oi, T(0), p(0)}^{iG}$	$= \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset, iG}$	$= \bar{g}_{oi, conv}^{\emptyset, iG} = \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset, iG} - T_{(0)} \bar{s}_{oi, conv}^{\emptyset, iG}$
$\bar{s}_{oi}^{\emptyset, iG} = \bar{s}_{oi, T(0), p(0)}^{iG}$	$= \Delta^B \bar{s}_{oi}^{\emptyset, iG} = \left(\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset, iG} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset, iG} \right) / T_{(0)}$	$= \bar{s}_{oi, conv}^{\emptyset, iG}$

$$\bar{h}_{oi}^{iG} = \bar{h}_{oi}^{\emptyset, iG} + \int_{T(0)}^T \bar{c}_{p, oi}^{iG} dT$$

$$\bar{s}_{oi}^{iG} = \bar{s}_{oi}^{\emptyset, iG} + \int_{T(0)}^T \frac{\bar{c}_{p, oi}^{iG}}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_{(0)}}$$

$$\bar{g}_{oi}^{iG} = \bar{h}_{oi}^{iG} - T \bar{s}_{oi}^{iG} = \bar{g}_{oi}^{\emptyset, iG} - \int_{T(0)}^T \bar{s}_{oi, p(0)}^{iG} dT + RT \ln \frac{p}{p_{(0)}}$$

$$= \bar{g}_{oi}^{\emptyset, iG} - \int_{T(0)}^T \left(\bar{s}_{oi}^{\emptyset, iG} + \int_{T(0)}^T \frac{\bar{c}_{p, oi}^{iG}}{T} dT \right) dT + RT \ln \frac{p}{p_{(0)}}$$

$$\bar{u}_{oi}^{iG} = \bar{h}_{oi}^{iG} - RT$$

$$\bar{a}_{oi}^{iG} = \bar{g}_{oi}^{iG} - RT = \bar{u}_{oi}^{iG} - T \bar{s}_{oi}^{iG}$$

$\bar{c}_{p, oi}^{iG}(T)$:

- Polynom
- Sinh-Funktion

BERECHNUNG DER PARTIELLEN MOLAREN GRÖSSEN

Schema 9
9.1

Idealgasgemisch

$$\bar{h}_i^{\text{iG}} = \bar{h}_{\text{oi}}^{\text{iG}}$$

$$\bar{s}_i^{\text{iG}} = \bar{s}_{\text{oi}}^{\text{iG}} - R \ln x_i$$

$$\bar{g}_i^{\text{iG}} = \bar{g}_{\text{oi}}^{\text{iG}} + RT \ln x_i = \bar{h}_i^{\text{iG}} - T \bar{s}_i^{\text{iG}}$$

Ideales Gemisch (z. B. L)

$$\bar{h}_i^{\text{iM}} = \bar{h}_{\text{oi}}$$

bzw. $\bar{s}_i^{\text{iM}} = \bar{s}_{\text{oi}} - R \ln x_i$ (PLANCK)

$$\bar{g}_i^{\text{iM}} = \bar{g}_{\text{oi}} + RT \ln x_i = \bar{h}_i^{\text{iM}} - T \bar{s}_i^{\text{iM}}$$

Realgemisch:

$$\bar{z}_i = \bar{z}_i^{\text{iG}} + \bar{z}_i^{\text{res}} = \bar{z}_i^{\text{iM}} - \bar{z}_i^{\text{E}} \quad \left[i, k = 1, \dots, K \right]$$

$$Z = \sum_k n_k \bar{z}_k$$

Residualfunktionen (mit EOS)

$$\bar{g}_i^{\text{res}} = RT \ln \phi_i^*$$

$$\bar{h}_i^{\text{res}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \phi_i^*}{\partial T} \right)_p$$

$$\bar{s}_i^{\text{res}} = -RT \left[\ln \phi_i^* + T \left(\frac{\partial \ln \phi_i^*}{\partial T} \right)_{T,p} \right]$$

$$\bar{v}_i^{\text{res}} = RT \left(\frac{\partial \ln \phi_i^*}{\partial p} \right)_T$$

$$\bar{c}_{p,i}^{\text{res}} = -RT \left[2 \left(\frac{\partial \ln \phi_i^*}{\partial T} \right)_p + T \left(\frac{\partial^2 \ln \phi_i^*}{\partial T^2} \right)_p \right]$$

Exzessfunktionen (z. B. mit UNIFAC)

$$\bar{g}_i^{\text{E}} = RT \ln f_i$$

$$\bar{h}_i^{\text{E}} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_p$$

$$\bar{s}_i^{\text{E}} = -RT \left[\ln f_i + T \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{T,p} \right]$$

$$\bar{v}_i^{\text{E}} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_T \quad (\Rightarrow 0)$$

$$\bar{c}_{p,i}^{\text{E}} = -RT \left[2 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_p + T \left(\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial T^2} \right)_p \right]$$

ERMITTLUNG VON AKTIVITÄTS- UND FUGAZITÄTSKOEFFIZIENTEN

● Aktivitätskoeffizienten aus G^E -Modellen

$$\underline{\underline{\ln f_i}} = \bar{g}^E - \sum_{k \neq i} x_k \left(\frac{\partial \bar{g}^E}{\partial x_k} \right)_{T, p, x(m \neq k, i)}$$

● Fugazitätskoeffizienten aus EOS

→ **Volumenexplizite Gleichungen** (z. B. Virialgleichung)

$$\underline{\underline{\ln \varphi_i^*}} = \int_0^p \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n(k \neq i)} - \frac{1}{p} \right] dp$$

→ **Druckexplizite Gleichungen** (z. B. Virialgleichung, kubische EOS)

$$\underline{\underline{\ln \varphi_i^*}} = \int_V^\infty \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n(k \neq i)} - \frac{1}{V} \right] dV - \ln z_{KF} \quad z_{KF} = \frac{pV}{nRT}$$

BERECHNUNG VON FLÜSSIGKEITS- AUS IDEALGASFUNKTIONEN

Schema 10

Kennzeichnung des VLE bei T :

Dampfdruck p_{oi}^{LV}

Verdampfungsenthalpie $\Delta^{LV}\bar{h}$

Flüssigkeitseigenschaften:

Volumen, -änderung \bar{v}_{oi}^L ; $d\bar{v}_{oi}^L/dT \neq \text{Fu}(p)$

● Freie Enthalpie

$$\bar{g}_{oi}^L = \bar{g}_{oi}^{iG} + RT \ln(p_{oi}^{LV}/p) + R \ln \varphi_{oi}^{*V} + \bar{v}_{oi}^L (p - p_{oi}^{LV})$$

● Enthalpie

$$\bar{h}_{oi}^L = \bar{h}_{oi}^{iG} - \Delta^{LV}\bar{h}_{oi} - RT^2 \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{p(LV)oi} + \bar{v}_{oi}^L (1 - \alpha_{p,oi}^L T) (p - p_{oi}^{LV})$$

● Entropie

$$\bar{s}_{oi}^L = (\bar{h}_{oi}^L - \bar{g}_{oi}^L) / T$$

$$\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p = \alpha_p \bar{v}$$

BERECHNUNG DER REAKTIONSFUNKTIONEN

Schema 11
11.1

Variablen: T, p (Basisbeziehungen)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta^R \bar{g} = \sum_k \nu_k \bar{g}_k = \sum_k \nu_k \left(\bar{g}_{ok}^{iG} + RT \ln x_k \varphi_k^* \right) = \sum_k \nu_k \left(\bar{g}_{ok} + RT \ln x_k f_k \right)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta^R \bar{h} = \sum_k \nu_k \bar{h}_k = \sum_k \nu_k \left[\bar{h}_{ok}^{iG} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \varphi_k^*}{\partial T} \right)_{p,\xi} \right] = \sum_k \nu_k \left[\bar{h}_{ok} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_k}{\partial T} \right)_{p,\xi} \right]$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta^R \bar{s} = \sum_k \nu_k \bar{s}_k = \sum_k \nu_k \left[(\bar{h}_k - \bar{g}_k) / T \right]$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta^R \bar{v} = \sum_k \nu_k \bar{v}_k = \sum_k \nu_k \left[\bar{v}_{ok}^{iG} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \varphi_k^*}{\partial p} \right)_{T,\xi} \right] \left\langle = \sum_k \nu_k \left[\bar{v}_{ok} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_k}{\partial p} \right)_{T,\xi} \right] \right\rangle$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \Delta^R \bar{g}}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left[\frac{\partial (\partial G / \partial \xi)_{T,p}}{\partial \xi} \right]_{T,p}$$

Formulierungen analog für
jede Reaktion des Systems

Variablen: T, V

$$\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial \xi}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi}\right)_{T, p}$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \xi}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \xi}\right)_{T, p} - T \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial T}\right)_{p, \xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \xi}\right)_{T, p} - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, \xi} \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \xi}\right)_{T, p}$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{T, p} - \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial T}\right)_{p, \xi} \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{T, p} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, \xi} \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \xi}\right)_{T, p}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T, V} = - \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \xi}\right)_{T, p} \left(\frac{\partial p}{\partial \mathbf{V}}\right)_{T, \xi} = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \xi}\right)_{T, p} \frac{(\partial p / \partial T)_{V, \xi}}{(\partial \mathbf{V} / \partial T)_{p, \xi}}$$

Variablen: **S, p**

$$\left(\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{S}, \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{p}}$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{S}, \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{p}} + \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{T}}\right)_{\mathbf{p}, \xi} \left(\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{S}, \mathbf{p}} = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{p}} - \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{C}_p} \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \mathbf{T}}\right)_{\mathbf{p}, \xi} \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{p}}$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{S}, \mathbf{p}} = -\frac{\mathbf{T}}{(\partial \mathbf{H} / \partial \mathbf{T})_{\mathbf{p}, \xi}} \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{p}} = -\frac{\mathbf{T}}{\mathbf{C}_p} \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{p}}$$

Variablen: **S, V**

$$\left(\frac{\partial \mathbf{U}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{S}, \mathbf{V}} = \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{p}}$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{S}, \mathbf{V}} = \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{V}} + \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{T}}\right)_{\mathbf{V}, \xi} \left(\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{S}, \mathbf{V}} = \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{V}} - \frac{\mathbf{T}}{\mathbf{C}_V} \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{T}}\right)_{\mathbf{V}, \xi} \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{V}}$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{S}, \mathbf{V}} = -\frac{\mathbf{T}}{(\partial \mathbf{U} / \partial \mathbf{T})_{\mathbf{V}, \xi}} \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{V}} = -\frac{\mathbf{T}}{\mathbf{C}_V} \left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{\mathbf{T}, \mathbf{V}}$$

Variablen: H, p

$$\left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{H,p} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \xi}\right)_{H,p} = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial T}\right)_{p,\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{H,p} = \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \xi}\right)_{T,p} - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial T}\right)_{p,\xi} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{H,p} = -\frac{1}{(\partial H/\partial T)_{p,\xi}} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

Variablen: U, V

$$\left(\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial \xi}\right)_{U,V} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mathbf{G}}{\partial \xi}\right)_{T,p}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{U,V} = \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\xi} \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{U,V} = \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} - \frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\xi} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{U,V} = -\frac{1}{(\partial U/\partial T)_{V,\xi}} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V}$$

KOMPLEXES REAKTIONSGLEICHGEWICHT (Mehrdimensionale NEWTON-Methode)

Schema 12
12.1

Ziel $[\hat{G} = G/(RT)]$ **T, p = const**

$$\hat{G} = \text{Min.} \quad \text{bzw.} \quad \Delta^R \hat{g} = \begin{pmatrix} \Delta_1^R \hat{g} \\ \dots \\ \Delta_R^R \hat{g} \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad \text{bzw.} \quad \sum_r \Delta_r^R \hat{g}^2 < \varepsilon_G \quad \text{für} \quad \xi = \begin{pmatrix} \xi_{(1)} \\ \dots \\ \xi_{(R)} \end{pmatrix}$$

Startwert

z. B.

Neuer ξ -Wert

$$\xi = \xi_o = \begin{pmatrix} \xi_{(1)o} \\ \dots \\ \xi_{(R)o} \end{pmatrix}$$

$$\xi_o = \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \dots \\ \mathbf{0} \end{pmatrix}$$

$$\xi = \xi + \Delta\xi = \begin{pmatrix} \xi_{(1)} \\ \dots \\ \xi_{(R)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \Delta\xi_{(1)} \\ \dots \\ \Delta\xi_{(R)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi_{(1)} + \Delta\xi_{(1)} \\ \dots \\ \xi_{(R)} + \Delta\xi_{(R)} \end{pmatrix}$$

Schrittweite

Inverse zur

JACOBI-Matrix

(evtl.) Näherung

$$\Delta\xi = \begin{pmatrix} \Delta\xi_{(1)} \\ \dots \\ \Delta\xi_{(R)} \end{pmatrix} = - \left(\frac{\partial \Delta^R \hat{g}}{\partial \xi} \right)^{-1} (\Delta^R \hat{g})$$

$$\left(\frac{\partial \Delta^R \hat{g}}{\partial \xi} \right) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Delta_1^R \hat{g}}{\partial \xi_{(1)}} & \dots & \frac{\partial \Delta_1^R \hat{g}}{\partial \xi_{(R)}} \\ \dots & & \dots \\ \frac{\partial \Delta_R^R \hat{g}}{\partial \xi_{(1)}} & \dots & \frac{\partial \Delta_R^R \hat{g}}{\partial \xi_{(R)}} \end{pmatrix}$$

$$\frac{\Delta(\Delta_s^R \hat{g})}{\Delta\xi_{(q)}} \approx \frac{\partial \Delta_s^R \hat{g}}{\partial \xi_{(q)}}$$

Determinante der Ableitungen (Sicherung der Minimalbedingung)

12.2

→ → → zur Berechnung der Inversen der JACOBI-Matrix

- Bildung der *algebraischen Elemente* (Streichung je einer Zeile und Spalte),
- Bestimmung der *Unterdeterminanten* der verbleibenden Matrizen,
- deren *Anordnung* in einer neuen Matrix (Beachtung der *Vorzeichenregeln*),
- Bildung der *adjungierten* Matrix durch Zeilen- und Spaltenvertauschung,
- Bildung der Inversen mittels Division durch die Determinante der JACOBI-Matrix

$$\det(2) \hat{G} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \Delta_1^R \hat{g}}{\partial \xi_{(1)}} & \dots & \frac{\partial \Delta_1^R \hat{g}}{\partial \xi_{(R)}} \\ \dots & & \dots \\ \frac{\partial \Delta_R^R \hat{g}}{\partial \xi_{(1)}} & \dots & \frac{\partial \Delta_R^R \hat{g}}{\partial \xi_{(R)}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \xi_{(1)} \partial \xi_{(1)}} & \dots & \frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \xi_{(1)} \partial \xi_{(R)}} \\ \dots & & \dots \\ \frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \xi_{(R)} \partial \xi_{(1)}} & \dots & \frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \xi_{(R)} \partial \xi_{(R)}} \end{vmatrix} > 0 \quad [s = 1, \dots, R]$$

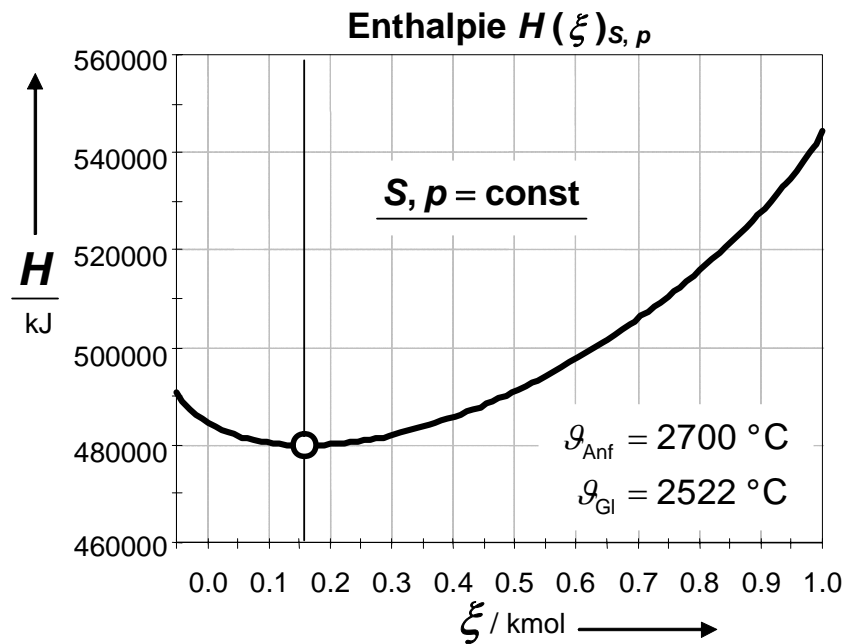
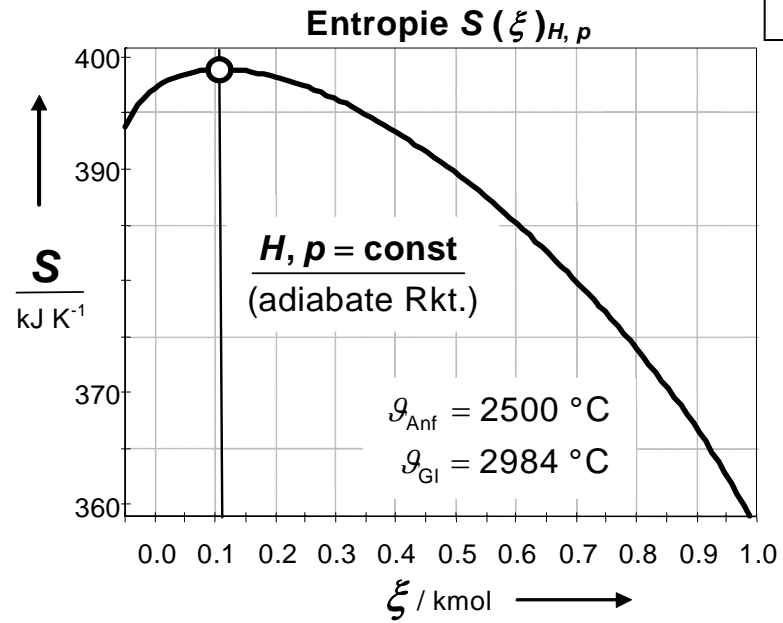
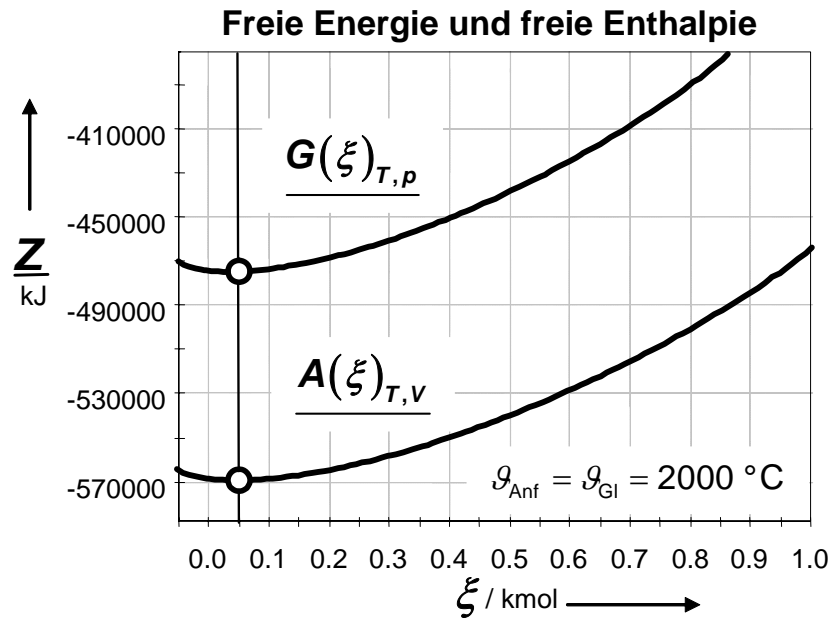
$$\frac{\partial^2 \hat{G}}{\partial \xi_{(s)} \partial \xi_{(s)}} > 0$$

Stabilitätsbedingung

Stets zu erfüllende Randbedingung

$$n_i > 0$$

$$[i = 1, \dots, K]$$



Lage des Reaktionsgleichgewichts

$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$

$(n_{i(0)})/\text{kmol}: \quad 4,0 \quad 1,0 \quad 0,1$

für unterschiedliche Reaktionsbedingungen bei Normaldruck ($p = p_{\text{ND}}$)

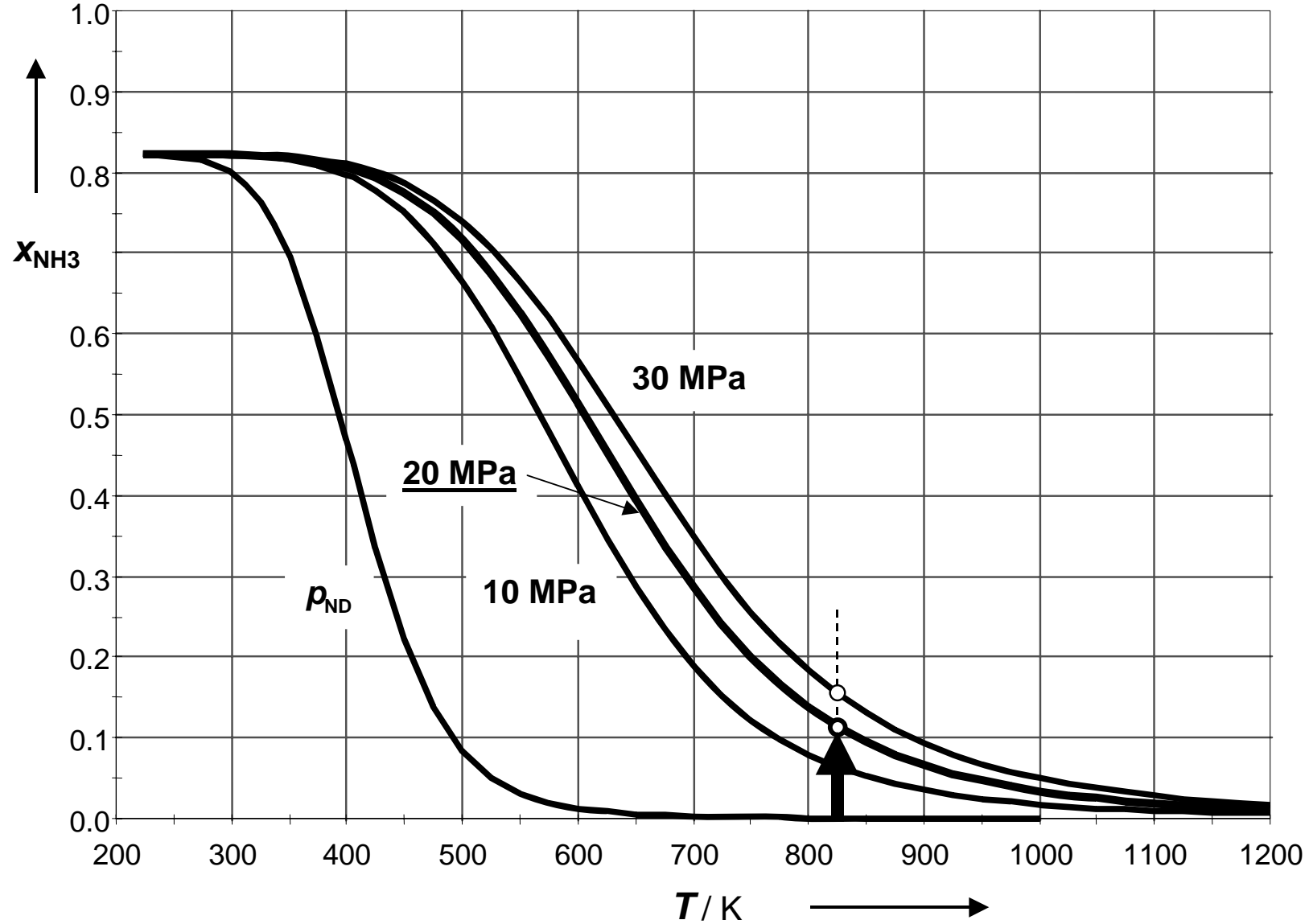
{Anwendung der Fundamentalbeziehungen:

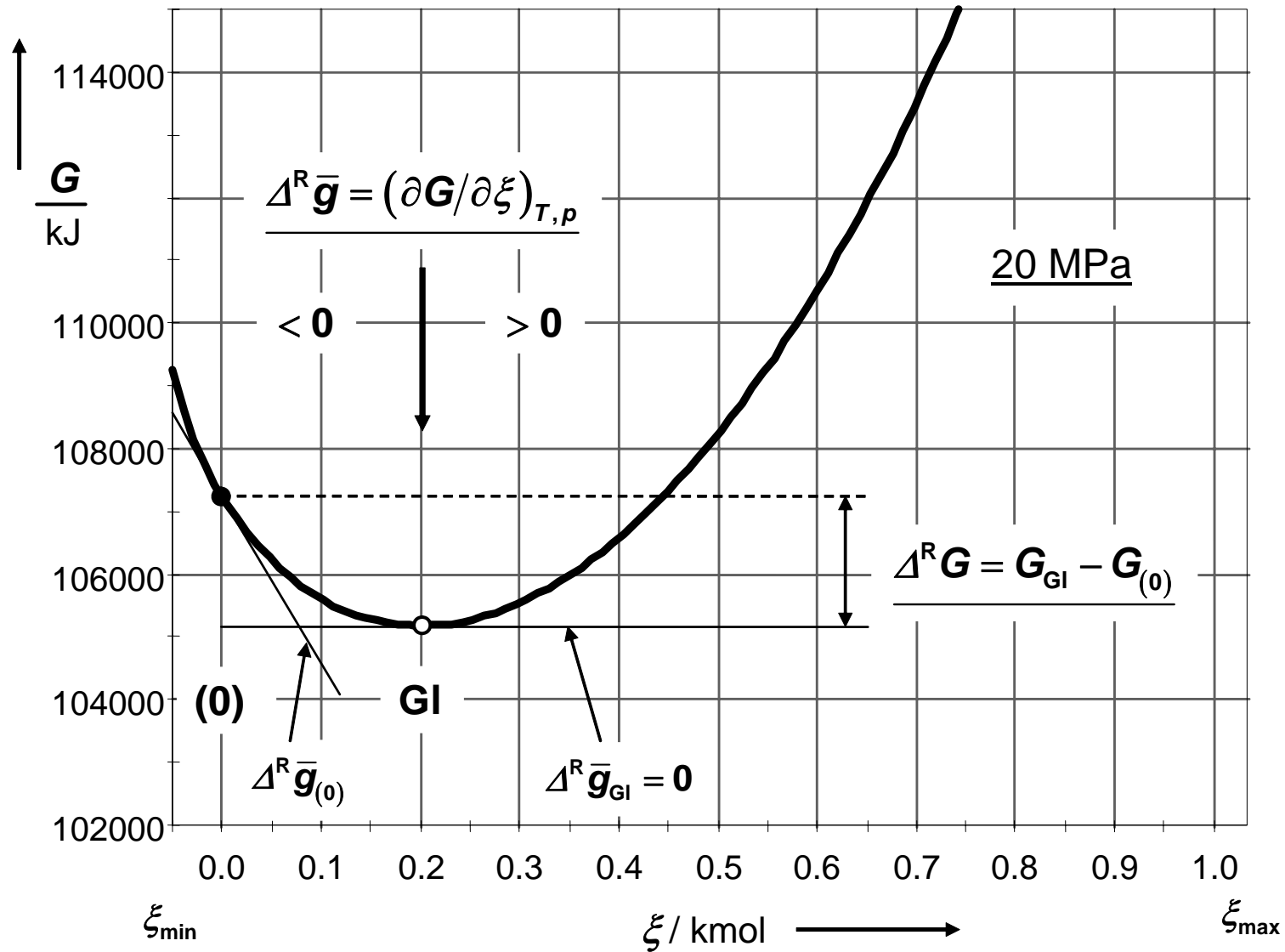
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} \left[= \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,v} \right] = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,p} \left\langle = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{H,p} \right\rangle = \underline{0}$$

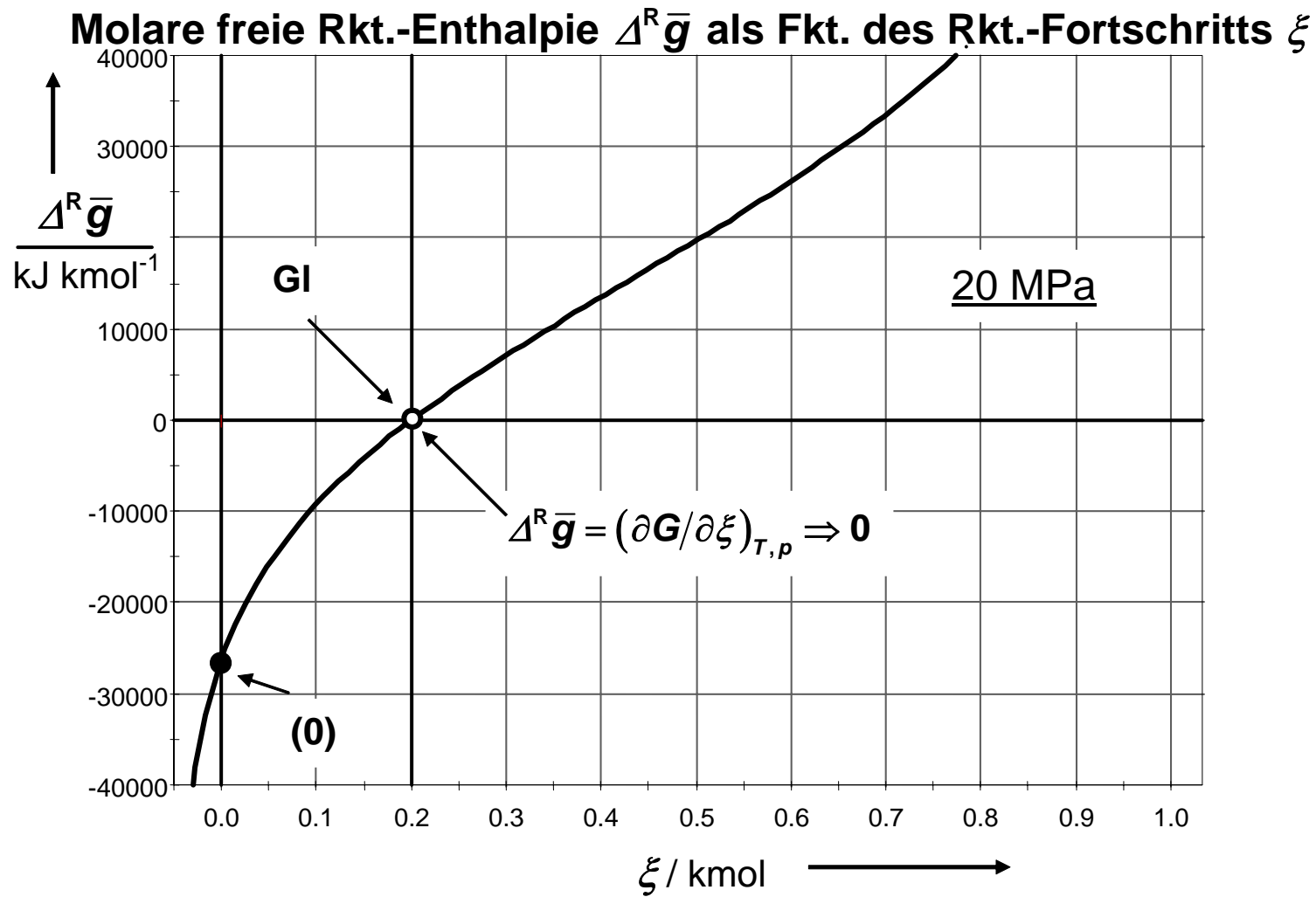
ξ Reaktionsfortschritt

Quantitative Betrachtungen zur Gleichgewichtslage

A Ammoniak-Anteil im Gleichgewicht

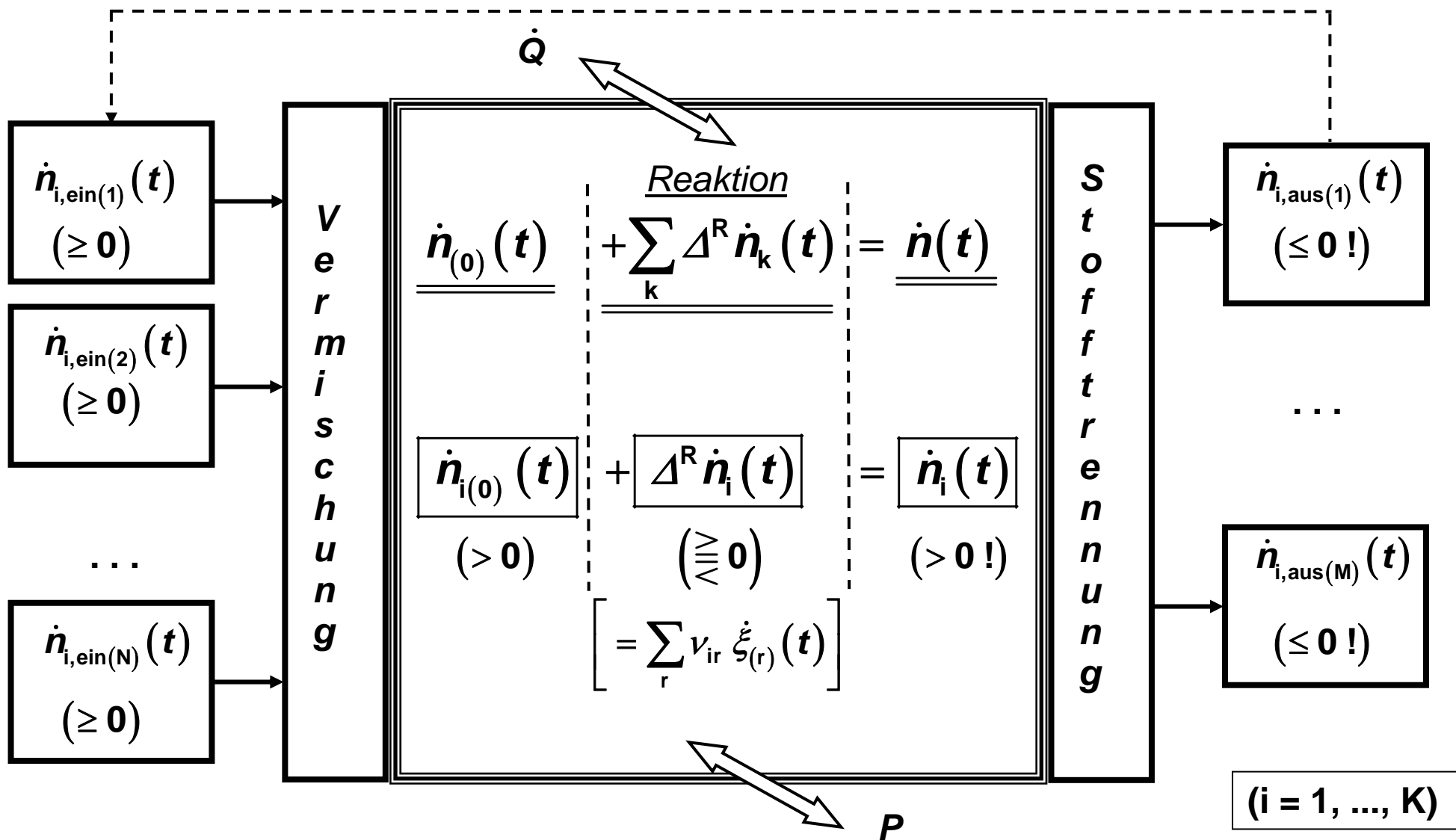


B**Freie Enthalpie G als Funktion des Reaktionsfortschritts ξ** Schema 15
15.1

C

BILANZIERUNG CHEMISCHER REAKTIONEN

(Kontrollraum: Reaktor ohne oder mit Vor- und Nachbereitung)



THERMODYNAMISCHE BILANZEN CHEMISCHER REAKTIONEN

❖ Allgemeingültige Bilanz

Ohne Berücksichtigung äußerer Energien E_{kin} und E_{pot}

Schema 17
17.1



$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,\text{ein}}(t) + \sum_r \Delta_r^R \dot{n}_i(t) + \dot{n}_{i,\text{aus}}(t) \quad [i = 1, \dots, K]$$



$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \dot{Q}(t) + P(t) + \dot{E}_{\text{St}}(t) \\ &= \dot{Q}(t) + P(t) + \sum_k \dot{n}_{k,\text{ein}}(t) \bar{h}_{k,\text{ein}} + \sum_k \dot{n}_{k,\text{aus}}(t) \bar{h}_{k,\text{aus}} \end{aligned}$$

(I. HS)



$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= \dot{S}_Q(t) + \dot{S}_{\text{St}}(t) + \dot{S}_{\text{irr}}(t) \\ &= \frac{\dot{Q}}{T_m}(t) + \sum_k \dot{n}_{k,\text{ein}}(t) \bar{s}_{k,\text{ein}} + \sum_k \dot{n}_{k,\text{aus}}(t) \bar{s}_{k,\text{aus}} + \dot{S}_{\text{irr}}(t) \end{aligned}$$

(II. HS)

❖ Stationär durchströmtes Reaktionssystem

[i = 1, ..., K]



$$dn_i/dt = 0$$

$$dE/dt = 0$$

$$dS/dt = 0$$

$$\dot{n}_{i,\text{ein}} \Rightarrow$$

$$\dot{n}_{i(0)}$$

$$\Delta_s^R \dot{n}_i = \dot{n}_{i\text{s}} - \dot{n}_{i(0)}$$

$$\Delta^R \dot{n}_i = \sum_r \Delta_r^R \dot{n}_i = \sum_r \nu_{ir} \dot{\xi}_{(r)}$$

$$\dot{n}_i \Rightarrow -\dot{n}_{i,\text{aus}}$$

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i(0)} + \sum_r \nu_{ir} \dot{\xi}_{(r)} \quad [i = 1, \dots, K]$$

$$\underline{\dot{Q} + P} = \underline{\dot{H} - \dot{H}_{(0)}} = \sum_k \dot{n}_k \bar{h}_k - \sum_k \dot{n}_{k(0)} \bar{h}_{k(0)}$$

$$\underline{\dot{Q} + T_m \dot{S}_{\text{irr}}} = \underline{T_m (\dot{S} - \dot{S}_{(0)})} = T_m \left[\sum_k \dot{n}_k \bar{s}_k - \sum_k \dot{n}_{k(0)} \bar{s}_{k(0)} \right]$$

$$\underline{P - T_m \dot{S}_{\text{irr}}} = \underline{\dot{H} - \dot{H}_{(0)} - T_m (\dot{S} - \dot{S}_{(0)})}$$



$$T_m = \frac{\dot{Q}}{\int_{\text{Anf}}^{\text{End}} \frac{d\dot{Q}}{T}} \approx \frac{H - H_{(0)}}{S - S_{(0)}}$$

Reversible chem. Rkt.

$$\begin{aligned} \underline{T_m \dot{S}_{\text{irr}}} &= 0 \\ \underline{\dot{Q}} &= T_m (\dot{S} - \dot{S}_{(0)}) \\ \underline{P} &= \dot{H} - \dot{H}_{(0)} - T_m (\dot{S} - \dot{S}_{(0)}) \end{aligned}$$

(gedachter) Grenzfall
z. B. für *Brennstoffzelle*,
Bioreaktionen

→ "Maschinenchemie"

Klassische irreversible chem. Rkt.

$$\begin{aligned} \underline{P} &= 0 \\ \underline{\dot{Q}} &= \dot{H} - \dot{H}_{(0)} \\ \underline{T_m \dot{S}_{\text{irr}}} &= - \left[\dot{H} - \dot{H}_{(0)} - T_m (\dot{S} - \dot{S}_{(0)}) \right] \end{aligned}$$

realistischer Grenzfall für
die Mehrzahl der klassi-
schen chemischen Reaktionen

→ "Behälterchemie"

Isotherm-isobare Reaktion

17.4

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i(0)} + \sum_r \nu_{ir} \dot{\xi}_{(r)} \quad [i = 1, \dots, K]$$

$$\dot{Q} + P = \underline{H - H_{(0)}} = \sum_k \dot{n}_k \bar{h}_k - \sum_k \dot{n}_{k(0)} \bar{h}_{k(0)}$$

$$\dot{Q} + T \dot{S}_{\text{irr}} = \underline{T(S - S_{(0)})} = T \left[\sum_k \dot{n}_k \bar{s}_k - \sum_k \dot{n}_{k(0)} \bar{s}_{k(0)} \right]$$

$$P - T \dot{S}_{\text{irr}} = H - H_{(0)} - T(S - S_{(0)}) = \underline{G - G_{(0)}} = \sum_k \dot{n}_k \bar{g}_k - \sum_k \dot{n}_{k(0)} \bar{g}_{k(0)}$$



Grenzfälle

Reversible chem. Rkt.

$$\underline{T_m \dot{S}_{\text{irr}} = 0}$$

$$\underline{\dot{Q}} = T_m (\dot{S} - \dot{S}_{(0)})$$

$$\underline{P} = G - G_{(0)}$$



Klassische irreversible chem. Rkt.

$$\underline{P = 0}$$

$$\underline{\dot{Q}} = \dot{H} - \dot{H}_{(0)}$$

$$\underline{T_m \dot{S}_{\text{irr}}} = -[G - G_{(0)}]$$

MOLARE STANDARDEXERGIEN VON ELEMENTEN

(Basis: Umgebung mit 17 Elementen nach DIEDERICHSEN)

Element j	$\bar{e}_{x,oj}^{\ominus}$ kJ kmol ⁻¹	$\bar{g}_{o j,conv}^{\ominus}$ kJ kmol ⁻¹
Ar (V)	11 642	-46 167
O ₂ (V)	4 967	-61 134
N ₂ (V)	743	-57 096
H ₂ (V)	234 683	-38 829
Cl ₂ (V)	50 235	-60 512
C (S)	405 552	-1 711
S (S)	531 524	-9 559
P (S)	864 970	-12 250
Si (S)	853 190	-5 610
Al (S)	844 530	-8 440
Fe (S)	367 490	-8 145
Mn (S)	482 910	-9 540
Ti (S)	884 450	-9 160
Mg (S)	688 180	-9 740
Ca (S)	790 940	-12 400
Na (S)	376 470	-15 290
K (S)	407 240	-19 280

EXERGIE (-STROM)-BILANZ

Schema 19

● Allgemeingültige Bilanz

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,\text{ein}}(t) + \sum_r \Delta_r^R \dot{n}_i(t) + \dot{n}_{i,\text{aus}}(t) \quad [i, k = 1, \dots, K]$$

$$\frac{dE_{x,\text{KR}}}{dt} = P(t) + \dot{E}_{x,Q}(t) + \sum_{k,\text{ein}} \bar{e}_{x,k,\text{ein}} \dot{n}_{k,\text{ein}}(t) + \sum_{k,\text{aus}} \bar{e}_{x,k,\text{aus}} \dot{n}_{k,\text{aus}}(t) + \dot{E}_{\text{irr}}(t)$$

● Stationär durchströmtes System

T_m thermodyn. Mitteltemperatur

$$\dot{n}_i = \dot{n}_{i(0)} + \sum_r \nu_{ir} \dot{\xi}_{(r)} \quad \rightarrow \quad \dot{n}_{i,\text{ein}} = \dot{n}_{i(0)} \quad \dot{n}_{i,\text{aus}} = -\dot{n}_i$$

$i, k = 1, \dots, K$

$$\frac{dE_{x,\text{KR}}}{dt} = P + \left(1 - \frac{T_U}{T_m}\right) \dot{Q} + \sum_k \bar{e}_{x,k(0)} \dot{n}_{k(0)} - \sum_k \bar{e}_{x,k} \dot{n}_k + \dot{E}_{\text{irr}} = \underline{\underline{0}}$$

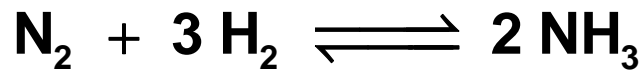
$[\leq 0]$



$$\dot{E}_{x,v} = -\dot{E}_{\text{irr}} = P + \left(1 - \frac{T_U}{T_m}\right) \dot{Q} - (\dot{E} - \dot{E}_{(0)}) \quad [\geq 0]$$

Exergieverluststrom

ANWENDUNG: Ammoniak-Synthese ($T = 823,2 \text{ K}$; $p = 30 \text{ MPa}$)



i:	1	2	3
ν_i:	-1	-3	+2

$$\left(\Delta^R \hat{g}^{o,iG} = 0,6725 ; K_{x\varphi} = 0,5104 \right)$$

$\dot{n}_{i(0)}/(\text{kmol s}^{-1})$:	<u>1,5000</u>	<u>3,1000</u>	<u>0,1149</u>
--	----------------------	----------------------	----------------------

$$\dot{n}_{(0)} = 4,7149 \text{ kmol s}^{-1}$$

$x_{i(0)}$:	0,318₁	0,657₅	0,0243₇
-------------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------

$\varphi_{i(0)}^*$ (SRK):	1,122	1,080	1,084
---	--------------	--------------	--------------

$$\underline{\underline{\xi = \xi_{GI} = 0,2943_1 \text{ kmol s}^{-1}}}$$

$\dot{n}_i/(\text{kmol s}^{-1})$:	1,2057	2,2171	0,7035
---	---------------	---------------	---------------

$$\dot{n} = 4,1263 \text{ kmol s}^{-1}$$

x_i:	0,292₂	0,537₃	0,170₅
--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

φ_i^* (SRK):	1,125	1,082	1,065
--	--------------	--------------	--------------

$\bar{h}_{oi}^{iG}/(\text{kJ kmol}^{-1})$:	15 777	15 384	-22 877
--	---------------	---------------	----------------

$T\bar{s}_{oi}^{iG}/(\text{kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1})$:	-13 999	-14 493	-84 882
--	----------------	----------------	----------------

$\bar{g}_{oi}^{iG}/(\text{kJ kmol}^{-1})$:	29 776	29 877	62 005
--	---------------	---------------	---------------

$e_{x,oi,298,15K,ND}^{iG,\emptyset}/(\text{kJ kmol}^{-1})$:	743	234 680	336 000
---	------------	----------------	----------------

$\frac{\dot{Z}_{(0)}}{\text{kJ s}^{-1}}$	$\frac{\dot{Z}}{\text{kJ s}^{-1}}$	$\frac{\dot{Z} - \dot{Z}_{(0)}}{\text{kJ s}^{-1}}$	
71 160	38 575	<u>-32 585</u>	(H)
-52 559	-81 562	<u>-29 003</u>	(T S)
123 719	120 137	<u>-3 582</u>	(G)

(Datenberechnung mit den Programmen ZUST und KOMPLEX; Normierung: Standardbildungsgrößen;

Gleichgewichtsberechnung: Minimierung der freien Enthalpie / NEWTON-Näherung

Standardexergien: Basis → Umweltdefinition nach DIEDERICHSEN mit 17 chemischen Elementen)

Thermodynamische Funktionen für Bilanz

20.2

NH₃-Synthese bei $T = 823,2 \text{ K}$; $p = 30000 \text{ kPa}$

(alle Größen im "Ing.-SI")

<u>Funktion</u>	<u>E-RSt.</u>	<u>E-Gem.</u>	<u>A-Gem.</u>	<u>A-RSt.</u>	<u>$\dot{Z} - \dot{Z}_{(0)}$</u>	<u>$\Delta^R \bar{z}^{0,iG}$</u>
\dot{G}	147242	<u>123719</u>	<u>120138</u>	147960	-3581	4603
\dot{H}	70985	<u>71160</u>	<u>38575</u>	37578	-32585	-107683
\dot{S}	-92,630	<u>-63,847</u>	<u>-99,080</u>	-134,090	-35,233	-136,403
\dot{E}_x^*	98607*	<u>90196*</u>	<u>68116*</u>	77557*	<u>-22080</u> (!)	} $(+ \xi \Delta^R \bar{g}_U^{0,iG})$ }
$\dot{E}_{x(\text{phys})}$	100490	<u>92079</u>	<u>79665</u>	89106	<u>-12414</u>	
\dot{E}_x	867719	<u>859308</u>	<u>837246</u>	837687	<u>-22062</u>	

Umgebung:

$T_U = 298,15 \text{ K}$; $p_U = p_{ND} = 101,325 \text{ kPa}$

($\Delta^R \bar{g}_U^{0,iG} = -32802 \text{ kJ kmol}^{-1}$)

<u>Funktion</u>	<u>E-RSt.</u>	<u>E-Gem.</u>	<u>A-Gem.</u>	<u>A-RSt.</u>
\dot{G}_U	-1883	-10420	-21717	-11549
\dot{H}_U	-5288	-5281	-32313	-32336
\dot{S}_U	-11,422	17,235	-35,538	-69,719
$\dot{E}_{x(U)}^*$	-1883	-1883	-11549	-11549
$\dot{E}_{x(\text{chem})}^\emptyset$	767229	767229	757581	757581

$$* \dot{E}_x^* = \dot{H} - T_U \dot{S}$$

$$\dot{E}_{x(\text{phys})} = \dot{E}_x^* - \dot{E}_{x(U)}^*$$

$$\dot{E}_x = \dot{E}_{x(\text{phys})} + \dot{E}_{x(\text{chem})}^\emptyset$$

Energie- und Entropiebilanz der Ammoniaksynthese (823,2 K; 30 MPa)



Änderung der Stoffmengenströme

$$\underline{\dot{n}_{i(0)} = \dot{n}_{i,\text{vor}}} \rightarrow \underline{\dot{n}_i = \dot{n}_{i,\text{nach}}}$$

$$\bullet \quad \underline{\underline{\dot{Q} + P}} = \underline{\underline{\dot{H} - \dot{H}_{(0)}}} = \sum_k \dot{n}_k \bar{h}_k - \sum_k \dot{n}_{k(0)} \bar{h}_{k(0)} = \underline{\underline{-32585 \text{ kJ s}^{-1}}}$$

$$\bullet \quad \underline{\underline{\dot{Q} + T \dot{S}_{\text{irr}}}} = \underline{\underline{T [\dot{S} - \dot{S}_{(0)}]}} = T \left[\sum_k \dot{n}_k \bar{s}_k - \sum_k \dot{n}_{k(0)} \bar{s}_{k(0)} \right] = \underline{\underline{-29003 \text{ kJ s}^{-1}}}$$

$$\circ \quad \underline{\underline{P - T \dot{S}_{\text{irr}}}} = \underline{\underline{\dot{H} - \dot{H}_{(0)} - T [\dot{S} - \dot{S}_{(0)}]}} \quad \left\langle = \underline{\underline{\dot{G} - \dot{G}_{(0)}}} = \sum_k \dot{n}_k \bar{g}_k - \sum_k \dot{n}_{k(0)} \bar{g}_{k(0)} \right\rangle$$

$$= \underline{\underline{-3581 \text{ kJ s}^{-1}}}$$

$$\rightarrow \Delta^R \dot{E}_x \text{ (Rkt.-Exergie-Strom)} \quad \Delta^R \dot{E}_x = \dot{E}_x - \dot{E}_{x(0)} = P + \left(1 - \frac{T_U}{T}\right) \dot{Q} = \underline{\underline{-22080 \text{ kJ s}^{-1}}}$$



Reversible chem. Rkt.

$$\underline{\underline{T \dot{S}_{\text{irr}} = 0}}$$

$$P = -3581 \text{ kJ s}^{-1}$$

$$\dot{Q} = -29003 \text{ kJ s}^{-1}$$



Klassische chemische Reaktion

$$\underline{\underline{P = 0}}$$

$$T \dot{S}_{\text{irr}} = 3581 \text{ kJ s}^{-1} \quad \left(\begin{array}{l} \dot{E}_{x,\dot{Q}} = -20783 \text{ kJ s}^{-1} \\ \underline{\underline{\dot{E}_{x,V}^R}} = \underline{\underline{T_U \dot{S}_{\text{irr}}}} = 1297 \text{ kJ s}^{-1} \end{array} \right)$$

$$\dot{Q} = -32585 \text{ kJ s}^{-1}$$

Dimethylether-Synthese (523,2 K; 5000 kPa)

Schema 21
21.1

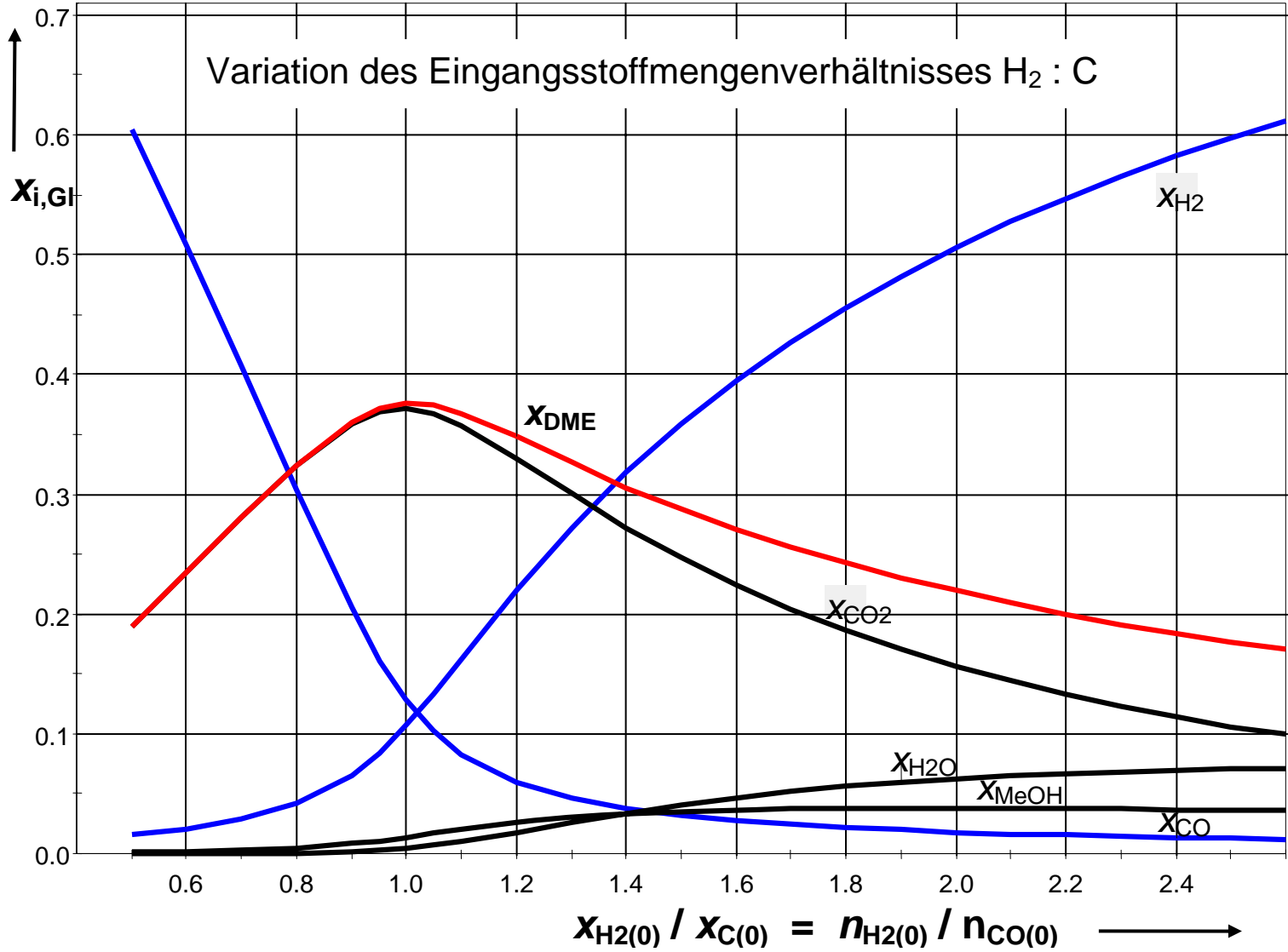
Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnung

<u>Gleichgew.-Konstanten</u>		Komp. i	Anfangs-	<u>Gleichgewichts-</u>	Fugkoeff.
$K_{x\varphi^*(1)}$	= 0,71081		stoffmengen	anteile	(SRK)
$K_{x\varphi^*(2)}$	= 0,22091		$n_{i(0)}/\text{kmol}$	x_i	φ_i^*
		CO	0,96	0,0179 ₂	1,0366
		H ₂	2	0,5064	1,0420
		MeOH	0	0,0380 ₂	0,9027
		H ₂ O	0	0,0662 ₀	0,9018
		CO ₂	0,04	0,1653 ₀	0,9835
		DME	0	0,2061 ₆	0,9367
		n / kmol	3	1,5784	
<u>Reaktionsfortschritte</u> ξ_{Gi}					
$\xi_{(1)}/\text{kmol}$	= <u>0,71081</u>				
$\xi_{(2)}/\text{kmol}$	= <u>0,22091</u>				
$\xi_{(3)}/\text{kmol}$	= <u>0,32540</u>				

Thermodyn. Idealgas-Fktt. der Reinstoffe bei T und p und Standardexergien

[Basis: $\Delta^B \bar{z}_{oi}^{\emptyset, iG}$]	CO	H ₂	MeOH	H ₂ O	CO ₂	DME
$\bar{g}_{oi}^{iG} / (\text{kJ kmol}^{-1})$	-142 326	14 950	-120 658	-204 004	-380 196	-47 234
$\bar{h}_{oi}^{iG} / (\text{kJ kmol}^{-1})$	-103 907	6 564	-189 280	-234 068	-384 099	-165 765
$\bar{s}_{oi}^{iG} / (\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1})$	73,43	-16,03	-131,16	-57,46	-7,46	-222,549
$\bar{e}_{x,oi}^{\emptyset} / (\text{kJ kmol}^{-1})$	270 876	234 683	714 402	8 576	16 519	1404836

Dimethylether-Synthese (523,2 K; 5000 kPa)



Energie- und Entropiebilanz der DME-Synthese (523,2 K; 5000 kPa)

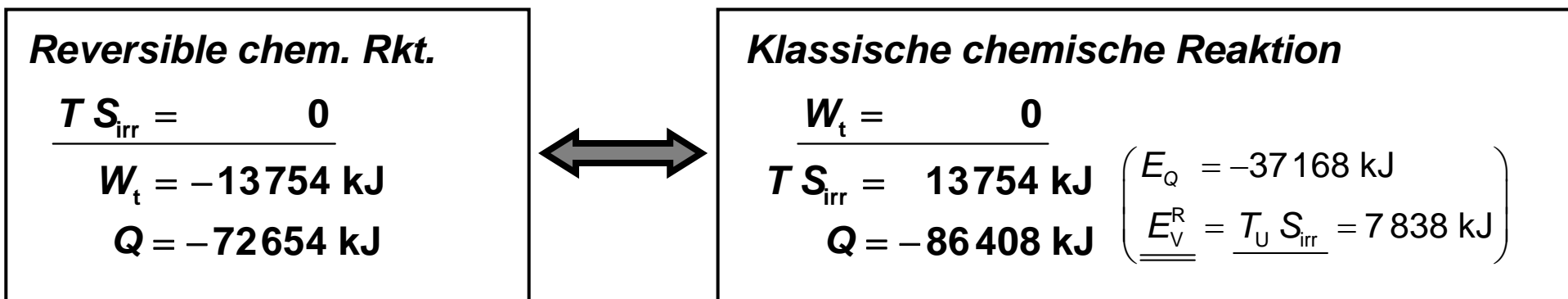
☞ Gleichgewichtsumsatz: $n_{i(0)} \rightarrow n_i$

$$\bullet \quad \underline{Q + W_t} = \underline{H - H_{(0)}} = \sum_k n_k \bar{h}_k - \sum_k n_{k(0)} \bar{h}_{k(0)} = \boxed{-86408 \text{ kJ}}$$

$$\bullet \quad \underline{Q + T S_{\text{irr}}} = \underline{T [S - S_{(0)}]} = T \left[\sum_k n_k \bar{s}_k - \sum_k n_{k(0)} \bar{s}_{k(0)} \right] = \boxed{-72654 \text{ kJ}}$$

$$\circ \quad \underline{W_t - T S_{\text{irr}}} = \underline{H - H_{(0)} - T [S - S_{(0)}]} \quad \left\langle = \underline{G - G_{(0)}} = \sum_k n_k \bar{g}_k - \sum_k n_{k(0)} \bar{g}_{k(0)} \right\rangle = \boxed{-13754 \text{ kJ}}$$

$$\rightarrow \Delta^R E_H \text{ (Rkt.-Exergie)} \quad \Delta^R E_H = E - E_{(0)} = W_t + \left(1 - \frac{T_U}{T}\right) Q = \boxed{-45006 \text{ kJ}}$$



Energie- und Entropiebilanz in der H₂-Brennstoffzelle (453,2 K; ρ_{ND})

☞ Vollständiger Umsatz; $\dot{n}_{\text{H}_2(0)} : \dot{n}_{\text{O}_2(0)} = 2 : 1,5$; $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}(0)} = 0$; Angabe als $\bar{z} = \dot{Z} / \dot{n}_{\text{H}_2(0)}$

● $\underline{\bar{q} + \bar{w}_t} = \underline{\bar{h} - \bar{h}_{(0)}} = \sum_k \frac{n_k}{n_{\text{H}_2(0)}} \bar{h}_k - \sum_k \frac{n_{k(0)}}{n_{\text{H}_2(0)}} \bar{h}_{k(0)} = \boxed{-243310 \text{ kJ kmol}^{-1}}$

● $\underline{\bar{q} + T \bar{s}_{\text{irr}}} = \underline{T [\bar{s} - \bar{s}_{(0)}]} = T \left[\sum_k \frac{n_k}{n_{\text{H}_2(0)}} \bar{s}_k - \sum_k \frac{n_{k(0)}}{n_{\text{H}_2(0)}} \bar{s}_{k(0)} \right] = \boxed{-21934 \text{ kJ kmol}^{-1}}$

○ $\underline{\bar{w}_t - T \bar{s}_{\text{irr}}} = \underline{\bar{h} - \bar{h}_{(0)} - T [\bar{s} - \bar{s}_{(0)}]} \left\langle = \underline{\bar{g} - \bar{g}_{(0)}} = \sum_k \frac{n_k}{n_{\text{H}_2(0)}} \bar{g}_k - \sum_k \frac{n_{k(0)}}{n_{\text{H}_2(0)}} \bar{g}_{k(0)} \right\rangle = \boxed{-221376 \text{ kJ kmol}^{-1}}$

→ $\Delta^R \bar{e}_x$ (Rkt.-Exergie) $\Delta^R \bar{e}_x = \bar{e}_x - \bar{e}_{x(0)} = \bar{w}_t + \left(1 - \frac{T_U}{T}\right) \bar{q} = \boxed{-228880 \text{ kJ kmol}^{-1}}$



Reversible chem. Rkt.

$$\underline{T \bar{s}_{\text{irr}}} = \underline{0}$$

$$\bar{w}_t = -221376 \text{ kJ kmol}^{-1}$$

$$\bar{q} = -21934 \text{ kJ kmol}^{-1}$$



Klassische chemische Reaktion

$$\underline{\bar{w}_t} = \underline{0}$$

$$T \bar{s}_{\text{irr}} = 221376 \text{ kJ kmol}^{-1}$$

$$\bar{q} = -243310 \text{ kJ kmol}^{-1}$$

$$\left(\begin{array}{l} E_{x,Q} = -83\,242 \text{ kJ kmol}^{-1} \\ \underline{E_{x,V}^R} = \underline{T_U S_{\text{irr}}} \\ \quad = 145\,638 \text{ kJ kmol}^{-1} \end{array} \right)$$