

Berechnung von Bilanzen chemischer Reaktionen mit Festwerten der Reaktionsfortschritte

Nicht in jedem Falle wird dem Ablauf einer chemischen Reaktion das Gleichgewicht zugrunde gelegt, sondern es soll mit Festwerten der Reaktionsfortschritte gerechnet werden. Dies kann bei Annahme einer charakteristischen Abweichung vom Gleichgewicht der Fall sein, dies kann aber auch bei der Berechnung der Grenzfälle praktisch vollständiger bzw. praktisch gar nicht ablaufender Reaktionen verwendet werden. Während für einfache Reaktionen die Festlegung des ξ -Wertes mit der Bedingung $n_i \geq 0$ bzw. sinnvoller $n_{i(0)}$ -Werte bei gegebenen ξ -Werten in einfacher Weise erfolgen kann, erweist sich dies bei komplexen Reaktionen als unübersichtlicher. Hier kann die Festlegung der minimal möglichen Stoffmengen-Anfangswerte $n_{i(0)}$ bei vorgegebenen Festwerten der Reaktionsfortschritte $\xi_{(s)}$ mit Hilfe der Bilanzbeziehung

$$n_i = n_{i(0), \min} + \sum_r \nu_{ir} \xi_{(r)} = 0$$

erfolgen, indem für die aktuellen Stoffwerte n_i die Grenzwerte Null gesetzt werden. Dann ergibt sich

$$n_{i(0), \min} = - \sum_r \nu_{ir} \xi_{(r)}$$

Die Klassifizierung der Komponenten ist eindeutig nur für die allein auf der linken Seite der Reaktionsgleichungen (Reaktionsedukte) bzw. die allein auf der rechten Seite (Reaktionsprodukte) oder gar nicht in der Gleichung stehenden, aber im System vorhandenen Komponenten (unbeteiligte Stoffe) möglich. Die jeweilige Zuordnung der auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung vorkommenden Komponenten ist mit Hilfe der hier diskutierten Beziehungen möglich. Sie wird durch das Vorzeichen der berechneten $n_{i(0), \min}$ bestimmt

$n_{i(0), \min} > 0$	umzusetzende Reaktions partner oder Edukte
$n_{i(0), \min} < 0$	erhältliche Reaktions produkte (für weitere Nutzung ist zu setzen $n_{i(0), \min} = 0$)
$n_{i(0), \min} = 0$	unbeteiligte Stoffe (alle $\nu_{is} = 0$; $s = 1, \dots, R$)
	sich kompensierende Stoffe ($\nu_{is} \neq 0$, aber $\sum_r \nu_{ir} = 0$; $s, r = 1, \dots, R$; nur bei komplexen Reaktionen)

Sich kompensierende Stoffe sind naturgemäß nur bei den komplexen Reaktionen möglich, während die Zuordnung der anderen Typen auch für einfache Reaktionen direkt anwendbar ist. Für die Reaktionsprodukte ist für die weiteren Bilanzrechnungen $n_{i(0), \min} = 0$ zu setzen. Mit den getroffenen Festlegun-

gen werden die Stoffmengen aller Reaktionsedukte bei Ablauf der Reaktion bis zu den gewählten Reaktionsfortschritten gleichermaßen Null, d. h. diese Situation entspricht einem **stöchiometrischen** Verhältnis. Die Stoffmengen der Reaktionsprodukte nehmen entsprechend zu. Die Zuordnung der Komponenten zum jeweiligen Typ ist aus dem Programmsystem KOMPLEX unter Punkt "Thermodynamische Analyse" zu entnehmen.

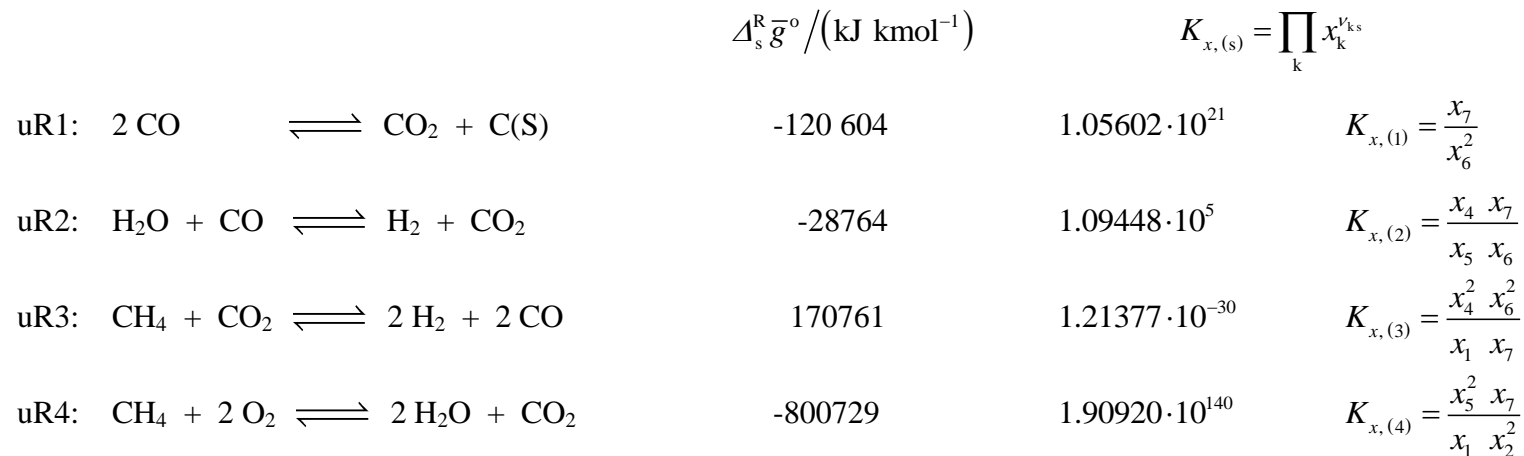
Bei festgelegten ξ -Werten können die einzelnen Anfangsstoffmengen der Reaktionsedukte nur vergrößert werden. Über entsprechende Verhältnisbildung bei den $n_{i(0), \min}$ und den $\xi_{(s)}$ kann aber eine Verschiebung zu neuen Minimalwerten $n_{1(0), \min}$ in beide Richtungen erfolgen

$$A_{21} = n_{j(0), \min(2)} / n_{j(0), \min(1)} \rightarrow \xi_{(s)(2)} = A_{21} \xi_{(s)(1)} \quad (\text{j Reaktionsedukte, der bei } \xi \text{-Variation zuerst gleich Null wird})$$

Mittels durchgängiger Wahl von $\xi_{(s)} = 1 \text{ kmol}$ für alle $s = 1, \dots, R$ erfolgt die Bilanzrechnung für **einen Formelumsatz** des komplexen Reaktionssystems und gleichzeitig für je einen Formelumsatz jeder einzelnen Reaktion

$$n_{i(0), \min} = -1 \text{ kmol} \sum_r \nu_{ir} \geq 0$$

Als Beispiel kann folgendes Reaktionssystem aus 4 unabhängigen Reaktionen dienen ($T = 298.15 \text{ K}$; $p = 101.325 \text{ kPa}$)



Das Reaktionsbilanzschema lautet für jede Komponente des Systems

$$n_i = n_{i(0)} + v_{i1} \xi_{(1)} + v_{i2} \xi_{(2)} + v_{i3} \xi_{(3)} + v_{i4} \xi_{(4)} \geq 0$$

was hier bedeutet

i	Komp.	Bilanz			
1	CH ₄	$n_1 = n_{1(0)}$		$-\xi_{(3)}$	$-\xi_{(4)} \geq 0$
2	O ₂	$n_2 = n_{2(0)}$		$-2\xi_{(4)}$	≥ 0
3	N ₂	$n_3 = n_{3(0)}$			≥ 0
4	H ₂	$n_4 = n_{4(0)}$	$+\xi_{(2)}$	$+2\xi_{(3)}$	≥ 0
5	H ₂ O	$n_5 = n_{5(0)}$	$-\xi_{(2)}$	$+2\xi_{(4)}$	≥ 0
6	CO	$n_6 = n_{6(0)}$	$-2\xi_{(1)}$	$-\xi_{(2)}$	$+2\xi_{(3)} \geq 0$
7	CO ₂	$n_7 = n_{7(0)}$	$+\xi_{(1)}$	$+\xi_{(2)}$	$-\xi_{(3)} + \xi_{(4)} \geq 0$
8	C(S)	$n_8^S = n_{8(0)}^S$	$+\xi_{(1)}$		≥ 0

Matrix der stöchiometrischen Faktoren

Komp.	i \ s	1 (R1)	2 (R4)	3 (R5)	4 (R6)	$\sum_r v_{ir}$
CH ₄	1	0	0	-1	-1	-2
O ₂	2	0	0	0	-2	-2
N ₂	3	0	0	0	0	0
H ₂	4	0	1	2	0	3
H ₂ O	5	0	-1	0	2	1
CO	6	-2	-1	2	0	-1
CO ₂	7	1	1	-1	1	2
C(S)	8	1	0	0	0	1
Su	$\sum_k v_{ks}$	0	0	2	0	2

Damit ergibt sich mit $n_i = 0$ das **Berechnungsschema** für die $n_{i(0), \min}$

i	Komp.	$n_{i(0), \min} = -v_{i1} \xi_{(1)} - v_{i2} \xi_{(2)} - v_{i3} \xi_{(3)} - v_{i4} \xi_{(4)} \geq 0$	$(n_{i(0), \min} < 0 \rightarrow \underline{n_{i(0), \min} = 0})$
1	CH ₄	$n_{1(0), \min} =$	$+\xi_{(3)} + \xi_{(4)} \geq 0$
2	O ₂	$n_{2(0), \min} =$	$+2\xi_{(4)} \geq 0$
3	N ₂	$n_{3(0), \min} =$	≥ 0
4	H ₂	$n_{4(0), \min} =$	$-\xi_{(2)} - 2\xi_{(3)} \geq 0$
5	H ₂ O	$n_{5(0), \min} =$	$+\xi_{(2)} - 2\xi_{(4)} \geq 0$
6	CO	$n_{6(0), \min} = +2\xi_{(1)}$	$+\xi_{(2)} - 2\xi_{(3)} \geq 0$
7	CO ₂	$n_{7(0), \min} = -\xi_{(1)}$	$-\xi_{(2)} + \xi_{(3)} - \xi_{(4)} \geq 0$

$$8 \quad \text{C(S)} \quad n_{8(0), \min}^S = -\xi_{(1)} \geq 0$$

Bei (willkürlicher) Vorgabe der Werte der Reaktionsfortschritte, z. B. gemäß

s	1	2	3	4
$\xi_{(s)}/\text{kmol}$	0.1	0.2	0.3	0.4

folgt nach Einsetzen in das Bilanzschema für die Minimalwerte der Anfangsstoffmengen

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
$n_{i(0)\min}/\text{kmol}$	<u>0.7</u>	<u>0.8</u>	<u>0</u> (0)	<u>0</u> (-0.8)	<u>0</u> (-0.6)	<u>0</u> (-0.2)	<u>0</u> (-0.4)	<u>0</u> (-0.1)

Damit ergeben sich hier folgende Komponentenzuordnungen

Reaktionsedukte	Stoffe 1 (CH ₄), 2 (O ₂)
Reaktionsprodukte	Stoffe <u>4</u> (H ₂), <u>5</u> (H ₂ O), <u>6</u> (CO), <u>7</u> (CO ₂), 8[(C(S)]
Unbeteiligte Stoffe	Stoff 3 (N ₂)

wobei die durch die Bilanz erfolgte Zuordnung durch Unterstreichen kenntlich gemacht wird.

Nach Ablauf der angenommenen Reaktion sind alle Stoffmengen größer oder gleich Null

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
n_i/kmol	0	0	0	0.8	0.6	0.2	0.4	0.1

Als Stoffmengenänderungen folgen daraus

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
$\Delta n_i/\text{kmol}$	-0.7	-0.8	0	0.8	0.6	0.2	0.4	0.1

Soll **pro Formelumsatz** gerechnet werden, ist $\xi_{(s)} = 1 \text{ kmol}$ [$s = 1, \dots, R$] vorzugeben (**stöchiometrischer Fall**). Dies führt über

s	1	2	3	4
$\xi_{(s)}/\text{kmol}$	1	1	1	1

zu

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
$n_{i(0)\text{min}}/\text{kmol}$	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>0</u> (0)	<u>0</u> (-3)	<u>0</u> (-1)	<u>1</u>	<u>0</u> (-2)	<u>0</u> (-1)

Im stöchiometrischen Falle ergeben sich folgende Komponentenzuordnungen

Reaktionsedukte	Stoffe	1 (CH ₄),	2 (O ₂),	<u>6 (CO)</u>
Reaktionsprodukte	Stoffe	4 (H ₂),	<u>5 (H₂O)</u> ,	<u>7 (CO₂)</u> , 8[(C(S)]
Unbeteiligte Stoffe	Stoff	3 (N ₂)		

Nach Ablauf der angenommenen Reaktion sind alle Stoffmengen wiederum größer oder gleich Null

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
n_i/kmol	0	0	0	3	1	0	2	1

und als Stoffmengenänderungen folgen daraus

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
$\Delta n_i/\text{kmol}$	-2	-2	0	3	1	-1	2	1

Bilanzberechnungen mit vorgegebenen Festwerten von $\xi_{(s)}$ können auch für die Betrachtung der **Grenzsituationen** praktisch vollständig oder praktisch gar nicht ablaufender Reaktionen genutzt werden, die dann auch für die Ermittlung thermodynamischer Funktionen des reagierenden Systems Verwendung finden können. Im betrachteten Beispiel zeigen die mit angegebenen freien Grundreaktionsenthalpien $\Delta_s^R \bar{g}^0$, dass ersteres auf die unabhängigen

Reaktionen uR1, uR2 und uR4 zutrifft, während das Gleichgewicht in uR3 gänzlich auf die Seite der Edukte verschoben ist. In diesem Falle kann mit den Festlegungen

s	1	2	3	4
$\xi_{(s)}/\text{kmol}$	1	1	0	1

nach Einsetzen in das Bilanzschema für die Minimalwerte der Anfangsstoffmengen folgender Datensatz erhalten werden

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
$n_{i(0)\text{min}}/\text{kmol}$	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>0</u> (0)	<u>0</u> (-1)	<u>0</u> (-1)	<u>3</u>	<u>0</u> (-3)	<u>0</u> (-1)

Es gelten als Komponentenzuordnungen

Reaktionsedukte	Stoffe 1 (CH ₄), 2 (O ₂), <u>6 (CO)</u>
Reaktionsprodukte	Stoffe 4 (H ₂), <u>5 (H₂O)</u> , <u>7 (CO₂)</u> , 8 [(C(S)]
Unbeteiligte Stoffe	Stoff 3 (N ₂)

Nach Ablauf der zugrundegelegten Reaktionen sind alle Stoffmengen wieder größer oder gleich Null

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)	$\sum_k n_k^V$
n_i/kmol	0	0	0	1	1	0	3	1	6
x_i^V	0	0	0	1/6	1/6	0	1/2	1/6	1

und es folgen daraus die Stoffmengenänderungen

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
$\Delta n_i/\text{kmol}$	-1	-2	0	1	1	-3	3	1

Werden die (Grenz-) Werte für x_i^V in die Gleichungen für die Gleichgewichtskonstanten eingesetzt, ergeben sich folgende Resultate

uRkt.	1	2	3	4
$K_{x,(s)}$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow 0$	$\rightarrow \infty$

wie dies auf Grund der freien Grundreaksionenthalpien zu erwarten ist.

Wird ausgehend von dem Satz der Minimalanfangsstoffmengen eine Variation der $n_{i(0)}$ beispielsweise auf Grund technologischer Randbedingungen vorgenommen, tritt bei fixierten ξ -Werten im Normalfall nicht mehr die geforderte Erfüllung der Grenzbedingungen für alle Gleichgewichtskonstanten auf. Beispielsweise folgen mit

s	1	2	3	4
$\xi_{(s)}/\text{kmol}$	1	1	1	1

und gewähltem Startpunkt

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
$n_{i(0)\text{min}}/\text{kmol}$	<u>3</u>	<u>3</u>	0	0	0	<u>3</u>	0	0

die Endstoffmengen und Gasphasenstoffmengenanteile

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)	$\sum_k n_k^v$
n_i/kmol	1	1	0	3	1	2	2	1	10
x_i^v	0.1	0.1	0	0.3	0.1	0.2	0.2	1 ($= x_8^s$)	

Es folgen daraus die Stoffmengenänderungen

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
$\Delta n_i/\text{kmol}$	-2	-2	0	3	1	-1	2	1

Die Konstanten nehmen dann aber endliche Werte an

uRkt.	1	2	3	4
$K_{x,(s)}$	5	3	0.18	20

Jetzt müssen die ξ zumindest teilweise variiert werden. Anhand des Stoffmengenbilanzschemas ist dies in einfacher Weise durch Probieren möglich. Eine automatisierte Berechnung scheitert daran, dass die Zahl der sinnvoll vorgebbaren, d. h. der im Grenzfall zu Null werdenden Stoffmengen der Reaktionsprodukte nicht mit der Zahl der variierbaren Reaktionsfortschritte übereinstimmt

i	Komp.	$n_{i(0), \min} = \Rightarrow -\nu_{i1} \xi_{(1)} - \nu_{i2} \xi_{(2)} - \nu_{i3} \xi_{(3)} - \nu_{i4} \xi_{(4)} \geq 0$	(3 sinnvoll mögliche Vorgaben; 4 ξ -Werte)
1	CH ₄	$n_{1(0), \min} = \boxed{3} \Rightarrow \quad \quad \quad + \xi_{(3)} \quad + \xi_{(4)} \geq 0$	fix $\Rightarrow \xi_{(2)} = 1$
2	O ₂	$n_{2(0), \min} = \boxed{3} \Rightarrow \quad \quad \quad + 2 \xi_{(4)} \geq 0$	↓
3	N ₂	$n_{3(0), \min} = ? \Rightarrow \quad \quad \quad \geq 0$	2 $\Rightarrow \xi_{(4)} = 1.5$
4	H ₂	$n_{4(0), \min} = ? \Rightarrow \quad - \xi_{(2)} \quad - 2 \xi_{(3)} \quad \geq 0$	↓
5	H ₂ O	$n_{5(0), \min} = ? \Rightarrow \quad + \xi_{(2)} \quad - 2 \xi_{(4)} \geq 0$	1 $\Rightarrow \xi_{(3)} = 1.5$
6	CO	$n_{6(0), \min} = \boxed{3} \Rightarrow + 2 \xi_{(1)} \quad + \xi_{(2)} \quad - 2 \xi_{(3)} \quad \geq 0$	↓
7	CO ₂	$n_{7(0), \min} = ? \Rightarrow - \xi_{(1)} \quad - \xi_{(2)} \quad + \xi_{(3)} \quad - \xi_{(4)} \geq 0$	6 $\Rightarrow \xi_{(1)} = 2.5$
8	C(S)	$n_{8(0), \min}^S = ? \Rightarrow - \xi_{(1)} \quad \geq 0$	

Damit folgen dann in üblicher Weise mit

s	1	2	3	4
$\xi_{(s)}/\text{kmol}$	2.5	1	1.5	1.5

und dem gegebenen Startpunkt der Berechnung [Vorgabeedukte 1 (CH₄), 2 (O₂), 6 (CO)] als Stoffmengen nach der Reaktion im Grenzfall

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)	$\sum_k n_k^v$
n_i/kmol	0	0	0	4	2	0	3.5	2.5	9.5
x_i^v	0	0	0	0.421	0.211	0	0.368	1 ($= x_8^s$)	

Es folgen daraus die Stoffmengenänderungen

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
$\Delta n_i/\text{kmol}$	-3	-3	0	4	2	-3	3.5	2.5

und die Konstanten nehmen dann wieder die erwarteten Grenzwerte an

uRkt.	1	2	3	4
$K_{x,(s)}$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$

Wird schließlich für die Reaktion uR3 die Richtung umgekehrt betrachtet, liegen alle Reaktionen als praktisch vollständig verlaufend vor. Dann folgt für *einen* Formelumsatz der komplexen Reaktion und gleichzeitig *einen* angenommenen vollständigen Formelumsatz für jede Reaktion mittels

s	1	2	3	4
$\xi_{(s)}/\text{kmol}$	1	1	1	1

als Startpunkt im stöchiometrischen Verhältnis

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
$n_{i(0)\text{min}}/\text{kmol}$	<u>0</u> (0)	<u>2</u>	<u>0</u> (0)	<u>1</u>	<u>0</u> (-1)	<u>5</u>	<u>0</u> (-4)	<u>0</u> (-1)

und damit folgende Komponentenzuordnungen

Reaktionsedukte	Stoffe	2 (O ₂), 4 (H ₂), 6 (CO)
Reaktionsprodukte	Stoffe	5 (H ₂ O), 7 (CO ₂), 8 [(C(S)]
Unbeteiligte Stoffe	Stoff	3 (N ₂)
Sich kompensierende Stoffe	Stoff	1 (CH ₄)

mit der Besonderheit eines sich in der gegebenen Situation kompensierenden Stoffes. Nach Ablauf der zugrundegelegten Reaktionen sind alle Stoffmengen wieder größer oder gleich Null

i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
n _i /kmol	0	0	0	0	1	0	4	1

und es folgen daraus die Stoffmengenänderungen

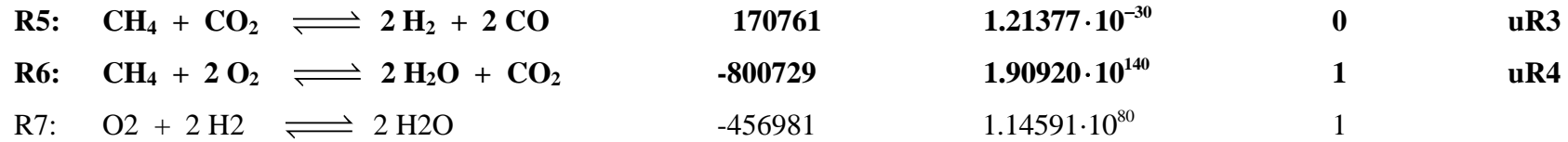
i	1	2	3	4	5	6	7	8 (S)
Δn _i /kmol	0	-2	0	-1	1	-5	4	1

Die Konstanten nehmen dann folgende Grenzwerte an

uRkt.	1	2	3	4
K _{x,(s)}	→ ∞	→ ∞	→ ∞	→ ∞

Die Bilanzbeziehungen erfordern nicht wie die Gleichgewichtsberechnungen die Bezugnahme auf die unabhängigen Reaktionen. Es können alle betrachteten Reaktionen zwischen den Komponenten herangezogen werden. Im hier diskutierten Beispiel könnte es sich um folgende Reaktionen handeln

		Δ _s ^R g ^o /kmol	K _{x,(s)} = ∏ _k x _k ^{ν_{ks}}	ξ _{(s) GI} /kmol	
R1:	2 CO ⇌ CO₂ + C(S)	-120 604	1.05602 · 10²¹	1	uR1
R2:	H₂ + CO ⇌ H₂O + C(S)	-91240	9.64862 · 10¹⁵	1	
R3:	CH₄ + H₂O ⇌ 3 H₂ + CO	141997	1.32844 · 10⁻²⁵	0	
R4:	H₂O + CO ⇌ H₂ + CO₂	-28764	1.09448 · 10⁵	1	uR2



(Fettschrift: ein möglicher Satz von 4 unabhängigen Reaktionen)

Dann ergibt sich folgendes **Berechnungsschema**

$$n_{i(0), \min} = -\nu_{i1} \xi_{(1)} - \nu_{i2} \xi_{(2)} - \nu_{i3} \xi_{(3)} - \nu_{i4} \xi_{(4)} - \nu_{i5} \xi_{(5)} - \nu_{i6} \xi_{(6)} - \nu_{i7} \xi_{(7)} \geq 0$$

		$\xi_{(s)}/\text{kmol}$: 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1 (Ein Formelumsatz)	→	$n_{i(0), \min}/\text{kmol}$	n_i/kmol			
		$\xi_{(s)}/\text{kmol}$: 1, 1, 0, 1, 0, 1, 1 (Simulation des Gleichgewichts)	→	$n_{i(0), \min}/\text{kmol}$	$n_{i, \text{Gl}}/\text{kmol}$			
1	CH ₄	$n_{1(0), \min} =$	$+ \xi_{(3)} + \xi_{(5)} + \xi_{(6)} \geq 0$	3	0	1	0	(1 0)
2	O ₂	$n_{2(0), \min} =$	$+ 2 \xi_{(6)} + \xi_{(7)} \geq 0$	3	0	3	0	(2 0)
3	N ₂	$n_{3(0), \min} =$	$= 0$	0	0	0	0	(0 0)
4	H ₂	$n_{4(0), \min} =$	$+ \xi_{(2)} - 3 \xi_{(3)} - \xi_{(4)} - 2 \xi_{(5)} + 2 \xi_{(7)} \geq 0$	(-3) → 0	3	2	0	(0 1)
5	H ₂ O	$n_{5(0), \min} =$	$- \xi_{(2)} + \xi_{(3)} + \xi_{(4)} - 2 \xi_{(6)} - 2 \xi_{(7)} \geq 0$	(-3) → 0	3	(-4) → 0	4	(0 1)
6	CO	$n_{6(0), \min} = + 2 \xi_{(1)} + \xi_{(2)} - \xi_{(3)} + \xi_{(4)} - 2 \xi_{(5)} \geq 0$	≥ 0	1	0	4	0	(3 0)
7	CO ₂	$n_{7(0), \min} = - \xi_{(1)} - \xi_{(3)} - \xi_{(4)} + \xi_{(5)} - \xi_{(6)} \geq 0$	≥ 0	(-2) → 0	2	(-3) → 0	3	(0 3)
8	C(S)	$n_{8(0), \min}^S = - \xi_{(1)} - \xi_{(2)} \geq 0$	≥ 0	(-2) → 0	2	-2	2	(0 1)

(nur die 4 unabhängigen Reaktionen ↑)
(siehe vorher diskutiertes Beispiel)

Als ein weiteres Beispiel können die Reaktionen der **Methylaminsynthese** dienen, die beispielsweise mit 10 bimolekularen Reaktionen beschreiben werden kann

	$\Delta_s^R \bar{g}^o / (\text{kJ kmol}^{-1})$	$K_{x,(s)} = \prod_k x_k^{\nu_{ks}}$	$\xi_{(s) \text{ Gl(Anf)}}^{\epsilon} / \text{kmol}$
R1: CH₃OH + NH₃ ⇌ CH₃NH₂ + H₂O	-17617.98	29.9676	.4
R2: CH ₃ OH + CH ₃ NH ₂ ⇌ (CH ₃) ₂ NH + H ₂ O	-23912.16	100.9695	.65
R3: CH ₃ OH + (CH ₃) ₂ NH ⇌ (CH ₃) ₃ N + H ₂ O	-25555.90	138.6628	.7
R4: 2 CH₃NH₂ ⇌ (CH₃)₂NH + NH₃	-6294.179	3.369339	.15
R5: 2 (CH ₃) ₂ NH ⇌ CH ₃ NH ₂ + (CH ₃) ₃ N	-1643.739	1.373313	.1
R6: CH₃NH₂ + (CH₃)₂NH ⇌ (CH₃)₃N + NH₃	-7937.918	4.627157	.15
R7: 2 CH₃OH ⇌ (CH₃)₂O + H₂O	-10105.27	7.030240	.2
R8 (CH ₃) ₂ O + NH ₃ ⇌ CH ₃ OH + CH ₃ NH ₂	-7512.709	4.262609	.15
R9 (CH ₃) ₂ O + NH ₃ ⇌ (CH ₃) ₂ NH + H ₂ O	-31424.87	430.3937	.9
R10 CH ₃ NH ₂ + (CH ₃) ₂ O ⇌ CH ₃ OH + (CH ₃) ₂ NH	-13806.89	14.36218	.3

(**Fettdruck:** ein möglicher Satz von 4 unabhängigen Reaktionen dieses Systems)

Matrix der stöchiometrischen Faktoren der Methylaminsynthese-Reaktionen

Komp	i \ s	<u>R1</u>	R2	R3	<u>R4</u>	R5	<u>R6</u>	<u>R7</u>	R8	R9	R10	$\sum_r \nu_{ir}$
CH ₃ OH	1	-1	-1	-1	0	0	0	-2	1	0	1	-3 (-3)
CH ₃ NH ₂	2	1	-1	0	-2	1	-1	0	1	0	-1	-2 (-2)
(CH ₃) ₂ O	3	0	0	0	0	0	0	1	-1	-1	-1	-2 (1)
(CH ₃) ₂ NH	4	0	1	-1	1	-2	-1	0	0	1	1	0 (0)
(CH ₃) ₃ N	5	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	3 (1)
H ₂ O	6	1	1	1	0	0	0	1	0	1	0	5 (2)
NH ₃	7	-1	0	0	1	0	1	0	-1	-1	0	-1 (1)
$\sum_s \nu_{ks}$	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Matrix eines Satzes unabhängiger Reaktionen

Komp	i \ s	1 (R1)	2 (R4)	3 (R6)	4 (R7)	$\sum_r \nu_{ir}$
CH ₃ OH	1	-1	0	0	-2	-3
CH ₃ NH ₂	2	1	-2	-1	0	-2
(CH ₃) ₂ O	3	0	0	0	1	1
(CH ₃) ₂ NH	4	0	1	-1	0	0
(CH ₃) ₃ N	5	0	0	1	0	1
H ₂ O	6	1	0	0	1	2
NH ₃	7	-1	1	1	0	1
$\sum_k \nu_{ks}$	-	0	0	0	0	0

Daraus ergibt sich folgendes **Berechnungsschema**

$$n_{i(0), \min} = -v_{i1} \xi_{(1)} - v_{i2} \xi_{(2)} - v_{i3} \xi_{(3)} - v_{i4} \xi_{(4)} - v_{i5} \xi_{(5)} - v_{i6} \xi_{(6)} - v_{i7} \xi_{(7)} - v_{i8} \xi_{(8)} - v_{i9} \xi_{(9)} - v_{i10} \xi_{(10)} \geq 0$$

R: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

$\xi_{(s)}/\text{kmol}$: 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1 (Ein Formelumsatz) \rightarrow

										$n_{i(0), \min}/\text{kmol}$	n_i/kmol			
										$(1 \text{ kmol} \times \sum_r -v_{ir})$				
1	CH ₃ OH	$n_{1(0), \min} =$	<u>$+\xi_{(1)}$</u>	$+\xi_{(2)}$	$+\xi_{(3)}$		<u>$+2\xi_{(7)}$</u>	$-\xi_{(8)}$	$-\xi_{(10)}$	≥ 0	3	0		
2	CH ₃ NH ₂	$n_{2(0), \min} =$	<u>$-\xi_{(1)}$</u>	$+\xi_{(2)}$		<u>$+2\xi_{(4)}$</u>	$-\xi_{(5)}$	<u>$+\xi_{(6)}$</u>	$-\xi_{(8)}$	$+\xi_{(10)}$	≥ 0	2	0	
3	(CH ₃) ₂ O	$n_{3(0), \min} =$						<u>$-\xi_{(7)}$</u>	$+\xi_{(8)}$	$+\xi_{(9)}$	$+\xi_{(10)}$	≥ 0	2	0
4	(CH ₃) ₂ NH	$n_{4(0), \min} =$		$-\xi_{(2)}$	$+\xi_{(3)}$	<u>$-\xi_{(4)}$</u>	$+2\xi_{(5)}$	<u>$+\xi_{(6)}$</u>		$-\xi_{(9)}$	$-\xi_{(10)}$	≥ 0	0 (0)	0
5	(CH ₃) ₃ N	$n_{5(0), \min} =$			$-\xi_{(3)}$		$-\xi_{(5)}$	<u>$-\xi_{(6)}$</u>				≥ 0	0 (-3)	3
6	H ₂ O	$n_{6(0), \min} =$	<u>$-\xi_{(1)}$</u>	$-\xi_{(2)}$	$-\xi_{(3)}$			<u>$-\xi_{(7)}$</u>		$-\xi_{(9)}$		≥ 0	0 (-5)	5
7	NH ₃	$n_{7(0), \min} =$	<u>$+\xi_{(1)}$</u>			<u>$-\xi_{(4)}$</u>		<u>$-\xi_{(6)}$</u>		$+\xi_{(8)}$	$+\xi_{(9)}$	≥ 0	1	0

(Unterstrichen: ein möglicher Satz von 4 unabhängigen Reaktionen)

Damit ergeben sich hier folgende Komponentenzuordnungen

Reaktionsedukte	Stoffe	<u>1 (CH₃OH)</u> , <u>2 (CH₃NH₂)</u> , <u>3 [(CH₃)₂O]</u> , <u>7 (NH₃)</u>
Reaktionsprodukte	Stoffe	5 [(CH ₃) ₃ N], 6 (H ₂ O)
Sich kompensierender Stoff	Stoff	4 [(CH ₃) ₂ NH]

Für das **Berechnungsschema** eines Satzes **unabhängiger** Reaktionen (hier R1, R4, R6, R7) ergibt sich

	uR:	1 (R1), 2 (R4), 3 (R6), 4 (R7)			
	$\xi_{(s)}/\text{kmol}$:	1, 1, 1, 1 (Ein Formelumsatz)	→	$n_{i(0), \min}/\text{kmol}$	n_i/kmol
		$n_{i(0), \min} = -\nu_{i1} \xi_{(1)} - \nu_{i2} \xi_{(2)} - \nu_{i3} \xi_{(3)} - \nu_{i4} \xi_{(4)} \geq 0$		$(1 \text{ kmol} \times \sum_r -\nu_{ir})$	
1	CH ₃ OH	$n_{1(0), \min} = +\xi_{(1)} + 2 \xi_{(4)} \geq 0$		3	0
2	CH ₃ NH ₂	$n_{2(0), \min} = -\xi_{(1)} + 2 \xi_{(2)} + \xi_{(3)} \geq 0$		2	0
3	(CH ₃) ₂ O	$n_{3(0), \min} = -\xi_{(4)} \geq 0$		0 (-1)	1
4	(CH ₃) ₂ NH	$n_{4(0), \min} = -\xi_{(2)} + \xi_{(3)} \geq 0$		0 (0)	0
5	(CH ₃) ₃ N	$n_{5(0), \min} = -\xi_{(3)} \geq 0$		0 (-1)	1
6	H ₂ O	$n_{6(0), \min} = -\xi_{(1)} - \xi_{(4)} \geq 0$		0 (-2)	2
7	NH ₃	$n_{7(0), \min} = +\xi_{(1)} - \xi_{(2)} - \xi_{(3)} \geq 0$		0 (-1)	1

Damit folgen hier als Komponentenzuordnungen

Reaktionsedukte	Stoffe	1 (CH ₃ OH), <u>2 (CH₃NH₂)</u>
Reaktionsprodukte	Stoffe	3 [(CH ₃) ₂ O], 5 [(CH ₃) ₃ N], 6 (H ₂ O), <u>7 (NH₃)</u>
Sich kompensierender Stoff	Stoff	4 [(CH ₃) ₂ NH]

Jeweils zu **beachten** ist, dass anstelle $n_i = 0$ im Programmsystem KOMPLEX mit einem Stoffmengen-Grenzwert von $n_{i, \text{Grz}} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ kmol}$ gerechnet wird (Null kann aber eingegeben werden). Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass im Falle von in reiner fester (oder flüssiger) Phase vorliegender Zusatzkomponenten [wie hier im Beispiel der als Graphit vorliegende Kohlenstoff C(S)] ein Wert größer als Null eingegeben werden muss [z. B. 10^{-9}]. Die Berechnung der zu einem ξ -Datensatz gehörigen Minimalanfangsstoffmengen ist im Programm KOMPLEX im Zusammenhang mit der Wertevorgabe für die ξ möglich. Die hier angegebenen Beispiele können mit den beigegeführten Testprojekten martin_7.pj6 und amin_10.pj6 nachgerechnet werden.