

ANHANG ZUM HANDBUCH DER MERSEBURGER DATENBANK FÜR THERMOPHYSIKALISCHE REINSTOFFEIGENSCHAFTEN MDB

Anhang A

UMRECHNUNG THERMODYNAMISCHER IDEALGAS-STANDARDGRÖSSEN AUF REALWERTE (BILDUNGS- UND KONVENTIONELLE GRÖSSEN)

► Standard-Bildungsgröße eines Stoffes:

Reaktionsgröße der Bildung des Stoffes unter Standardbedingungen $T_{(0)}$ und $p_{(0)}$ aus seinen im stabilen Zustand bei den Standardbedingungen angenommenen Elementen ["stabiler" Zustand für gasförmige Elemente: Idealgas!]

Basis in MDB: molare Standardbildungsenthalpie $\Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset = \Delta^B \bar{h}_{oi, T(0), p(0)}$; molare freie Standardbildungsenthalpie $\Delta^B \bar{g}_{oi}^\emptyset = \Delta^B \bar{g}_{oi, T(0), p(0)}$

► Konventionelle Standardgröße eines Stoffes:

Durch eine Festlegung (Konvention) definierte thermodynamische Funktion eines Stoffes im Standardzustand bei $T_{(0)}$ und $p_{(0)}$

Basis in MDB: molare Standardbildungsenthalpie $\Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset = \Delta^B \bar{h}_{oi, T(0), p(0)}$; molare konventionelle Standardentropie $\bar{s}_{conv, oi}^\emptyset = \bar{s}_{conv, oi, T(0), p(0)}$

Varianten der Zuordnung für die Berechnung thermodynamischer Größen chemisch reagierender Stoffsysteme

aus Bildungsgrößen

$$\bar{h}_{oi}^\emptyset = \Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset$$

$$\bar{g}_{oi}^\emptyset = \Delta^B \bar{g}_{oi}^\emptyset$$

$$\bar{s}_{oi}^\emptyset = \Delta^B \bar{s}_{oi}^\emptyset = \frac{\Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset - \Delta^B \bar{g}_{oi}^\emptyset}{T_{(0)}}$$

Datenbank MDB

$$\Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset$$

$$\Delta^B \bar{g}_{oi}^\emptyset$$

$$\bar{s}_{conv, oi}^\emptyset$$

aus konventionelle Größen

$$\bar{h}_{oi}^\emptyset = \Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset$$

$$\bar{g}_{oi}^\emptyset = \bar{g}_{conv, oi}^\emptyset = \Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset - T_{(0)} \bar{s}_{oi}^\emptyset$$

$$\bar{s}_{oi}^\emptyset = \bar{s}_{conv, oi}^\emptyset$$

Umrechnung der Standardgrößen der Stoffe vom Idealgaszustand auf Realzustände erfolgt allein mit den Größen dieser Stoffe, da sich der Bezug auf die Elemente (Elemente stets in ihrem bei $T_{(0)}$ und $p_{(0)}$ stabilen Zustand) nicht ändert.

– Umrechnung auf den Realgaszustand V

$$\underline{\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing V} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing iG}} = \bar{h}_{oi}^{\text{res}(V)} = -R T_{(0)}^2 \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{p_{(0)}}$$

$$\underline{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing V} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing iG}} = \bar{g}_{oi}^{\text{res}(V)} = R T_{(0)} \ln \varphi_{oi}^{*V} \quad \left[= \bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} - T_{(0)} \bar{s}_{oi}^{\text{res}(S)} \right]$$

$$\underline{\bar{s}_{\text{conv}, oi}^{\varnothing V} - \bar{s}_{\text{conv}, oi}^{\varnothing iG}} = \bar{s}_{oi}^{\text{res}(V)} = -R \left[\ln \varphi_{oi}^{*V} + T_{(0)} \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{p_{(0)}} \right] \quad \left[= \left(\bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} - \bar{g}_{oi}^{\text{res}(S)} \right) / T_{(0)} \right]$$

– Umrechnung auf den Flüssigzustand L

$$\underline{\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing L} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing iG}} = \bar{h}_{oi}^{\text{res}(L)} = -R T_{(0)}^2 \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{p_{(LV)oi}} - \Delta^{LV} \bar{h}_{oi} + \left[\bar{v}_{oi}^L - T_{(0)} \left(d\bar{v}_{oi}^L / dT \right) \right] \left(p_{(0)} - p_{oi}^{LV} \right)$$

$$\underline{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing L} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing iG}} = \bar{g}_{oi}^{\text{res}(L)} = R T_{(0)} \ln \left(p_{oi}^{LV} / p_{(0)} \right) + R T_{(0)} \ln \varphi_{oi, p(LV)oi}^{*V} + \bar{v}_{oi}^L \left(p_{(0)} - p_{oi}^{LV} \right) \quad \left[= \bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} - T_{(0)} \bar{s}_{oi}^{\text{res}(S)} \right]$$

$$\underline{\bar{s}_{\text{conv}, oi}^{\varnothing L} - \bar{s}_{\text{conv}, oi}^{\varnothing iG}} = \bar{s}_{oi}^{\text{res}(L)} = -R \ln \left(p_{oi}^{LV} / p_{(0)} \right) - R \left[\ln \varphi_{oi, p(LV)oi}^{*V} + T_{(0)} \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{p_{(LV)oi}} \right] - \Delta^{LV} \bar{h}_{oi} / T_{(0)} - \left(d\bar{v}_{oi}^L / dT \right) \left(p_{(0)} - p_{oi}^{LV} \right)$$

– Umrechnung auf den Festzustand S (Variante 1)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset S} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset iG}}{\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset S} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset iG}} = \bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} &= \int_{T(0)}^{T(\text{SLV})_{oi}} \bar{c}_{p,oi}^{iG} dT - R(T_{oi}^{\text{SLV}})^2 \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{\rho(\text{SLV})_{oi}} - \left(\Delta^{\text{SL}} \bar{h}_{oi, T(\text{SLV})_{oi}} + \Delta^{\text{LV}} \bar{h}_{oi, T(\text{SLV})_{oi}} \right) \\ &+ \int_{T(\text{SLV})_{oi}}^{T(0)} \bar{c}_{p,oi}^S dT + \left[\bar{v}_{oi}^S - T_{(0)} \left(d\bar{v}_{oi}^S / dT \right) \right] \left(\rho_{(0)} - \rho_{oi}^{\text{SLV}} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset L} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset iG}}{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset L} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset iG}} = \bar{g}_{oi}^{\text{res}(S)} = \bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} - T_{(0)} \bar{s}_{oi}^{\text{res}(S)}$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{s}_{\text{conv},oi}^{\emptyset S} - \bar{s}_{\text{conv},oi}^{\emptyset iG}}{\bar{s}_{\text{conv},oi}^{\emptyset S} - \bar{s}_{\text{conv},oi}^{\emptyset iG}} = \bar{s}_{oi}^{\text{res}(S)} &= \int_{T(0)}^{T(\text{SLV})_{oi}} \left(\bar{c}_{p,oi}^{iG} / T \right) dT - R \ln \left(\rho_{oi}^{\text{SLV}} / \rho_{(0)} \right) - R \left[\ln \varphi_{oi, \rho(\text{SLV})_{oi}}^{*V} + T_{oi}^{\text{SLV}} \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{\rho(\text{SLV})_{oi}} \right] \\ &- \left(\Delta^{\text{SL}} \bar{h}_{oi} + \Delta^{\text{LV}} \bar{h}_{oi} \right)_{T(\text{SLV})_{oi}} / T_{oi}^{\text{SLV}} + \int_{T(\text{SLV})_{oi}}^{T(0)} \left(\bar{c}_{p,oi}^S / T \right) dT - \left(d\bar{v}_{oi}^S / dT \right) \left(\rho_{(0)} - \rho_{oi}^{\text{SLV}} \right) \end{aligned}$$

– Umrechnung auf den Festzustand S (Variante 2)

$$\frac{\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset S} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset iG}}{\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset S} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset iG}} = \bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} = -R T_{(0)}^2 \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{\rho(\text{SV})_{oi}} - \left(\Delta^{\text{SL}} \bar{h}_{oi} + \Delta^{\text{LV}} \bar{h}_{oi} \right) + \left[\bar{v}_{oi}^S - T_{(0)} \left(d\bar{v}_{oi}^S / dT \right) \right] \left(\rho_{(0)} - \rho_{oi}^{\text{SV}} \right)$$

$$\frac{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset S} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset iG}}{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset S} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset iG}} = \bar{g}_{oi}^{\text{res}(S)} = R T_{(0)} \ln \left(\rho_{oi}^{\text{SV}} / \rho_{(0)} \right) + R T_{(0)} \ln \varphi_{oi, \rho(\text{SV})_{oi}}^{*V} + \bar{v}_{oi}^S \left(\rho_{(0)} - \rho_{oi}^{\text{SV}} \right) \quad \left[= \bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} - T_{(0)} \bar{s}_{oi}^{\text{res}(S)} \right]$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{s}_{\text{conv},oi}^{\emptyset S} - \bar{s}_{\text{conv},oi}^{\emptyset iG}}{\bar{s}_{\text{conv},oi}^{\emptyset S} - \bar{s}_{\text{conv},oi}^{\emptyset iG}} = \bar{s}_{oi}^{\text{res}(S)} &= -R \ln \left(\rho_{oi}^{\text{SV}} / \rho_{(0)} \right) - \left(\Delta^{\text{SL}} \bar{h}_{oi} + \Delta^{\text{LV}} \bar{h}_{oi} \right) / T_{(0)} \\ &- R \left[\ln \varphi_{oi, \rho(\text{SV})_{oi}}^{*V} + T_{(0)} \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{\rho(\text{SV})_{oi}} \right] - \left(d\bar{v}_{oi}^S / dT \right) \left(\rho_{(0)} - \rho_{oi}^{\text{SV}} \right) \quad \left[= \left(\bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} - \bar{g}_{oi}^{\text{res}(S)} \right) / T_{(0)} \right] \end{aligned}$$

Umrechnungsparameter aus der Datenbank MDB:

Virialgleichung (Realgasvolumen, Fugazitätskoeffizient und seine Temperaturableitung)

Dampfdruckgleichungen

Gleichungen für die Verdampfungsenthalpie (DB-Gleichung oder Dampfdruckgleichung)

Gleichung für die Flüssigkeitsdichte und Temperaturableitung $[\bar{v} = M/\rho; d\bar{v}/dT = -(M/\rho^2)(d\rho/dT)]$

Gleichung für die Feststoffdichte und Temperaturableitung

Gleichungen für die Idealgaswärmekapazitäten

Gleichung für die Flüssigkeitswärmekapazitäten

Gleichung für die Feststoffwärmekapazitäten

Schmelzenthalpie

Daten für Tripelpunkt (Temperatur und Druck [evtl. als $p_{T(SLV)}^{LV}$ aus Dampfdruckgleichung])

Gleichung für den Sublimationsdruck (aus Tripelpunkt und Sublimationsenthalpie [als Summe aus $\Delta^{SL}\bar{h}$ und $\Delta^{LV}\bar{h}$])

Anwendung der Umrechnungsgleichungen

– Standardfall: Umrechnung von Idealgaswerten auf Realwerte

$$\Delta^B \bar{z}_{oi}^{\text{V, L, S}} = \Delta^B \bar{z}_{oi}^{\text{iG}} + \bar{z}_{oi}^{\text{res, V, L, S}}$$

$$\bar{z}_{\text{conv, oi}}^{\text{V, L, S}} = \bar{z}_{\text{conv, oi}}^{\text{iG}} + \bar{z}_{oi}^{\text{res, V, L, S}}$$

– Sonderfall: Umrechnung von Realwerten auf Idealgaswerte

(bei unbekanntem Wert für den Idealgaszustand;

z. B.: besitzen für **flüssige** und **feste Elemente** die realen Standardbildungsgrößen den Wert Null!)

$$\Delta^B \bar{z}_{oi}^{\text{iG}} = \Delta^B \bar{z}_{oi}^{\text{V, L, S}} - \bar{z}_{oi}^{\text{res, V, L, S}}$$

$$\bar{z}_{\text{conv, oi}}^{\text{iG}} = \bar{z}_{\text{conv, oi}}^{\text{V, L, S}} - \bar{z}_{oi}^{\text{res, V, L, S}}$$

(= 0 für flüssige und feste Elemente)

– **Sonderfall: Angabe der Differenzwerte bei unbekanntem Einzelwerten**

(sind beide Einzelwerte unbekannt, sind nur die Differenzen zwischen Real und Idealwert berechenbar)

$$\Delta \bar{z}_{oi}^{B, \emptyset, V, L, S} - \Delta \bar{z}_{oi}^{B, \emptyset, iG} = \bar{z}_{oi}^{\text{res}, V, L, S}$$

$$\bar{z}_{\text{conv}, oi}^{\emptyset, V, L, S} - \bar{z}_{\text{conv}, oi}^{\emptyset, iG} = \bar{z}_{oi}^{\text{res}, V, L, S}$$

Anhang B

UMRECHNUNG THERMODYNAMISCHER STANDARDGRÖSSEN VON 100 kPa AUF NORMALDRUCK UND UMGEKEHRT

_ Umrechnung von Standardbildungsgrößen (Stoffe i aus den Elementen j)

Zuordnung:

$$\Delta^B \bar{z}_{oi}^\emptyset = \Delta^B \bar{z}_{oi, T(0), p(0) = p(\text{ND})}^\emptyset = \bar{z}_{oi}^\emptyset - \sum_j \nu_{j(i)} \bar{z}_{oi}^\emptyset$$

$$\Delta^B \bar{z}_{oi}^{\emptyset*} = \Delta^B \bar{z}_{oi, T(0), p(0) = 100 \text{ kPa}}^{\emptyset*} = \bar{z}_{oi}^{\emptyset*} - \sum_j \nu_{j(i)} \bar{z}_{oi}^{\emptyset*}$$

Idealgas

(inkompress.) Flüssigkeit, Feststoff

$$\Delta^B \bar{h}_{oi}^\emptyset - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset*} = (\bar{h}_{oi} - \bar{h}_{oi}^*) - \sum_j \nu_{j(i)} (\bar{h}_{oj} - \bar{h}_{oj}^*)$$

$$\bar{h}_{om}^\emptyset - \bar{h}_{om}^{\emptyset*} =$$

$$= 0$$

$$= [\bar{v}_{om}^{L,S} - T_{(0)} (d\bar{v}_{om}^{L,S}/dT)] (p_{\text{ND}} - 100 \text{ kPa})$$

$$\bar{h}_{oi}^\emptyset - \bar{h}_{oi}^{\emptyset*} =$$

$$= 0$$

$$= [\bar{v}_{oi}^{L,S} - T_{(0)} (d\bar{v}_{oi}^{L,S}/dT)] (1,325 \text{ kPa})$$

$$\bar{h}_{oj}^\emptyset - \bar{h}_{oj}^{\emptyset*} =$$

$$= 0$$

$$= [\bar{v}_{oj}^{L,S} - T_{(0)} (d\bar{v}_{oj}^{L,S}/dT)] (1,325 \text{ kPa})$$

$$\Delta^B \bar{g}_{oi}^\emptyset - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset*} = (\bar{g}_{oi} - \bar{g}_{oi}^*) - \sum_j \nu_{j(i)} (\bar{g}_{oj} - \bar{g}_{oj}^*)$$

$$\bar{h}_{om}^\emptyset - \bar{h}_{om}^{\emptyset*} =$$

$$= R T_{(0)} \ln \frac{p_{\text{ND}}}{100 \text{ kPa}}$$

$$= [\bar{v}_{om}^{L,S} - T_{(0)} (d\bar{v}_{om}^{L,S}/dT)] (p_{\text{ND}} - 100 \text{ kPa})$$

$$\bar{g}_{oi} - \bar{g}_{oi}^* =$$

$$= R \times 3,92454 \text{ K}$$

$$= \bar{v}_{oi}^{L,S} \times 1,325 \text{ kPa}$$

$$\bar{g}_{oj} - \bar{g}_{oj}^* =$$

$$= R \times 3,92454 \text{ K}$$

$$= \bar{v}_{oj}^{L,S} \times 1,325 \text{ kPa}$$

_ Umrechnung von konventionellen Standardgrößen (Stoffe i)

► $\bar{s}_{\text{conv, oi}}^{\varnothing} - \bar{s}_{\text{conv, oi}}^{\varnothing*} =$

Idealgas

$$= -R \ln \frac{p_{\text{ND}}}{100 \text{ kPa}}$$
$$= -R \times 0,0131630$$

(inkompress.) Flüssigkeit, Feststoff

$$= -\left(d\bar{v}_{\text{oi}}^{\text{L,S}}/dT\right)(p_{\text{ND}} - 100 \text{ kPa})$$
$$= -\left(d\bar{v}_{\text{oi}}^{\text{L,S}}/dT\right) \times 1,325 \text{ kPa}$$