

Berechnung der thermischen Zustandsgleichung von binären Gemischen

Doctoral Thesis

Author(s):

Bittmann, Peter

Publication date:

1975

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000077104>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH 5459

**BERECHNUNG DER THERMISCHEN ZUSTANDSGLEICHUNG
VON BINAEREN GEMISCHEN.**

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines Doktors
der technischen Wissenschaften der
**EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZUERICH**

vorgelegt von

P E T E R B I T T M A N N

Dipl. Masch. Ing. ETH

geboren am 10. Juli 1943
oesterreichischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. M. Berchtold, Referent
Prof. Dr. W. Hälg, Korreferent

Clausthal-Zellerfeld
Böneck-Druck
1975

ABSTRACT

Binary mixtures of Lennard-Jones 6-12 molecules are calculated using the molecular dynamics (MD) method and the generalized Percus-Yevick (PY) integral equation. The MD Method fails when the mixture deviates sensibly from equimolarity, owing to a lack of sufficient molecules to represent the component with the small molarity. The radial distribution functions derived from the PY formalism show similar departures from the MD results as for single components. The compressibility equation of state is superior to the virial equation of state and may be fitted, after an optimization of molecular parameters, to experimental results for Ar-H₂ and Ar-N₂ mixtures, leading to a good overall approximation. The compressibility factor and the internal energy being short range properties, a rule is derived which enables a first evaluation of the compressibility factor of the mixture, using the equations of state of the pure components and the corresponding states theorem for the mixed molecular interaction. Three dimensional views for a single component simulation in the two phase region show the computer model to fall apart into domains of different density. When the binary mixture deviates considerably from equimolarity, the molecules of the component with small molarity show a tendency to cluster into small chains and small groups.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei verschwindendem Druck ($c_p(T, p \rightarrow 0)$) und die thermische Zustandsgleichung ($p = p(\varrho, T)$) genügen, um das thermodynamische Verhalten eines Stoffes vollständig festzulegen: die Realkorrekturen der Zustandsgrößen können mit Hilfe der Maxwell-Beziehungen berechnet werden.

Bestimmend für den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme ist der Aufbau der Moleküle (Rotationsfreiheitsgrade, Schwingungsfreiheitsgrade). Für die Abweichungen der thermischen Zustandsgleichung von jener des idealen Gases sind nur die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen massgebend.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Berechnung der Zustandsgleichung von binären Gemischen.

Moleküle mit relativ einfachem Aufbau können bis zu Dichten, die anderthalb bis zweimal den kritischen Wert betragen, durch Massenpunkte ersetzt werden, die von einem kugelsymmetrischen Kräftefeld umgeben sind. Die Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen werden durch einen Ansatz angenähert, der zwei frei wählbare Parameter enthält.

Die Berechnung der Zustandsgleichung wird auf die Bestimmung der mittleren räumlichen Struktur dieser Massenpunkte zurückgeführt. Den Ausführungen dieser Arbeit liegt das Superpositionsprinzip zugrunde: die resultierende Kraft auf ein Molekül setzt sich additiv aus den einzelnen Beiträgen seiner Nachbarn zusammen. Unter dieser Voraussetzung wird die Beschreibung der räumlichen Struktur eines Gemisches auf die Berechnung der radialen Dichte-Verteilungsfunktionen zurückgeführt, welche die Wahrscheinlichkeiten angeben, dass man in einem bestimmten Abstand eines betrachteten Moleküls ein zweites Molekül vorfindet.

Die Berechnung dieser radialen Dichte-Verteilungsfunktionen bildet den Kern der vorliegenden Arbeit.

Eine erste Methode, die zur Anwendung gelangt, ist die sogenannte Methode der molekularen Dynamik. Sie verfolgt durch Integration der Bewegungsgleichungen die zeitliche Entwicklung eines Modell-Systems auf der digitalen Rechenanlage. Die Resultate für reine Komponenten sind ausgezeichnet. Die Uebertragung auf binäre Gemische bietet keine theoretischen Schwierigkeiten. Doch die

praktische Anwendung scheitert an der begrenzten Anzahl Moleküle: eine Komponente mit geringem Molanteil ist im Modell nur noch ungenügend vertreten.

Die zweite in dieser Arbeit verwendete Methode bestimmt die radiale Dichte-Verteilungsfunktion mit Hilfe der Näherung von Percus-Yevick. Die Veränderung der räumlichen Struktur des Gemischs beim Einschalten eines zusätzlichen Moleküls wird nach den neu hinzukommenden Wechselwirkungen entwickelt und beim linearen Glied abgebrochen.

Sämtliche theoretischen Resultate werden in dimensionsloser Form hergeleitet: es gilt das Theorem der übereinstimmenden Zustände. Mit einer geeigneten Wahl für die Parameter im Ansatz, der die intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt, wird sowohl für reine Komponenten wie für Gemische eine gute Übereinstimmung der nun dimensionsbehafteten Zustandsgleichung mit Messergebnissen aus der Literatur erreicht.

Auf Grund der für die radialen Dichte-Verteilungsfunktionen bestimmten Verläufe wird eine Näherung vorgeschlagen, mit der man eine erste Abschätzung für das thermische Verhalten binärer Gemische vornehmen kann. Der Aufbau dieser Näherung lautet

$$z_{gem} = 1 - [f_{\alpha}(1-z_{\alpha}) + f_{\beta}(1-z_{\beta}) + f_{\gamma}(1-z_{\gamma})]$$

α und β bezeichnen die reinen Komponenten, aus denen das Gemisch aufgebaut ist, γ hingegen einen hypothetischen Stoff, mit dem man die Wechselwirkung $\alpha\beta$ im Gemisch annähert. Die Zustandsgleichung dieses hypothetischen Stoffes wird mit dem Theorem der übereinstimmenden Zustände ermittelt. Die numerischen Faktoren f_{α} , f_{β} und f_{γ} folgen aus der Zusammensetzung des Gemischs. Die Realgasfaktoren z_{α} , z_{β} und z_{γ} sind bei zugeordneten Zuständen der reinen Komponenten herauszulesen, zu deren Festlegung Regeln angegeben werden.

Mit der Methode der molekularen Dynamik wird schliesslich versucht, einen Einblick in die Vorgänge zu gewinnen, die sich in mikroskopischen Bereichen abspielen. Es wird gezeigt, dass die Struktur einer reinen Komponente im Zweiphasengebiet in flüssige und gasförmige Gebiete zerfällt. Bei binären Gemischen, die vom aequimolaren Fall abweichen, haben die Moleküle der wenig vertretenen Komponente die Tendenz, sich zu kleineren Gruppen zusammen zu schliessen.

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit als Assistent am Institut für Thermodynamik und Verbrennungsmotoren der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich entstanden.

Herrn Professor M. Berchtold, Vorsteher des genannten Instituts, gebührt mein uneingeschränkter Dank. Er hat mir nicht nur die Möglichkeit gegeben, diese Arbeit an seinem Institut auszuführen; er hat mich zudem in grosszügiger Weise geleitet und gefördert sowie mir sein unerschöpfliches Vertrauen geschenkt.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Professor Dr. W. Hälg für seine Unterstützung und das Interesse, das er dieser Arbeit als Korreferent entgegengebracht hat.

Beide Professoren haben mir mit ihrem grosszügigen zeitlichen Einsatz den Abschluss dieser Arbeit vor meiner Abreise ermöglicht. Auch dafür möchte ich ihnen an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Weiterhin fühle ich mich dem Rechenzentrum der ETHZ zu Dank verpflichtet, für die zur Verfügung gestellte Zeit auf der CDC-Rechenanlage.

Schliesslich gebührt mein herzlicher Dank meinen Eltern, die mir das Studium in grosszügiger Weise ermöglicht haben, und meiner Frau, die für mich die Reinschrift der Arbeit besorgt hat und ohne deren ständige Hilfe und Beistand diese Untersuchung nie zustande gekommen wäre. Ihnen sei deshalb meine Arbeit gewidmet.

Medellin, Juli 1975