

Gemische idealer Gase sind in der Natur und in vielen technischen Anwendungen von großer Bedeutung. Beispielhaft seien Luft, die vereinfachend zu etwa 79 Vol.% aus reinem Stickstoff und zu etwa 21 Vol.% aus reinem Sauerstoff besteht, sowie Erdgas, das je nach Herkunft sehr unterschiedlich zusammengesetzt sein kann, genannt. Ein solches Gemisch idealer Gase verhält sich, sofern die einzelnen Gase nicht chemisch miteinander reagieren, qualitativ wie ein reines ideales Gas. Daher können für die Beschreibung thermodynamischer Zustände und Prozesse die Gleichungen für reine ideale Gase angewandt werden, wobei die Stoffwerte des Gemisches einzusetzen sind.

2.1 Das Gesetz von Dalton

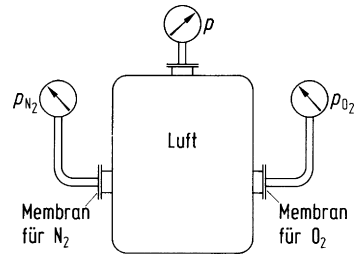
Für ein Gemisch idealer Gase vom Volumen V , der Temperatur T und der Molmenge N gilt aufgrund der obigen Erläuterungen die thermische Zustandsgleichung idealer Gase

$$pV = N \bar{R} T, \quad (2.1)$$

wobei \bar{R} die *universelle Gaskonstante* ist. Wir stellen uns nun vor, jede beliebige Komponente i des Gemisches idealer Gase sei bei der Temperatur T allein in dem Volumen V vorhanden. Sie würde dann einen Druck p_i ausüben, den wir als *Partialdruck* bezeichnen. Für die einzelnen Komponenten gilt somit

$$\begin{aligned} p_1 V &= N_1 \bar{R} T \\ p_2 V &= N_2 \bar{R} T \\ &\vdots \\ p_K V &= N_K \bar{R} T. \end{aligned}$$

Abb. 2.1 Messung von Partialdrücken mit semipermeablen Membranen



Addiert man alle Gleichungen, so erhält man

$$\sum_k p_k V = \sum_k N_k \bar{R} T = N \bar{R} T .$$

Wie der Vergleich mit Gl. 2.1 zeigt, ist der Gesamtdruck p gleich der Summe aller Partialdrücke

$$p = \sum_k p_k . \quad (2.2)$$

► **Merksatz** Der Gesamtdruck eines Gemisches idealer Gase, das bei der Temperatur T das Volumen V einnimmt, ist gleich der Summe der Drücke der Einzelgase, die diese bei unveränderter Temperatur T annehmen, wenn sie das Volumen V allein ausfüllen.

Diese Beziehung ist als Gesetz von Dalton¹ bekannt.

Da zwischen den Molekülen idealer Gase keine Anziehungs- oder Abstoßungskräfte wirken, verhält sich jede Komponente so, als seien die anderen Komponenten nicht vorhanden. Der Partialdruck idealer Gase ist somit gleich dem Druck, den jede Komponente zum Gesamtdruck beiträgt. Die Partialdrücke eines Gasgemisches, beispielsweise von Luft, die wir vereinfachend als Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff auffassen wollen, könnte man messen, wenn man eine Membran besäße, die nur für Stickstoff und eine andere, die nur für Sauerstoff durchlässig wäre. Würde man diese an einem luftgefüllten Gefäß anbringen, so würde, wie in Abb. 2.1 dargestellt, das linke Manometer den Partialdruck des Stickstoffes, das rechte den des Sauerstoffes und das mittlere den Gesamtdruck anzeigen. Solche semipermeablen Membranen lassen sich jedoch nur in seltenen Fällen herstellen, so dass die praktische Messung von Partialdrücken meistens nicht möglich ist. Immerhin zeigt das Experiment, wie man Partialdrücke grundsätzlich messen könnte.

¹ John Dalton (1766–1844), englischer Physiker, formulierte 1801 das Gesetz über den Partialdruck. 1803 veröffentlichte er eine Atomtheorie, in der er erstmalig feststellte, dass die Atome eines Elements stets gleiche, von den Atomen anderer Elemente verschiedene Atommassen haben. Er ist auch der Entdecker der Rot-Grün Farbenblindheit beim Menschen, die nach ihm Daltonismus genannt wird.

Für eine beliebige Komponente i ist

$$p_i V = N_i \bar{R} T .$$

Andererseits gilt für das Gemisch idealer Gase nach Gl. 2.1

$$pV = N \bar{R} T .$$

Division beider Gleichungen ergibt die wichtige Beziehung

$$p_i / p = N_i / N = y_i$$

oder

$$p_i = y_i p . \quad (2.3)$$

Der Molenbruch y_i eines idealen Gases in einem Gemisch idealer Gase ist gleich dem Quotienten aus Partialdruck und Gesamtdruck.

2.2 Zustandsgleichungen und Zustandsgrößen von Gemischen idealer Gase

Für ein Gemisch idealer Gase gilt

$$p = N \bar{R} T / V = M R T / V ,$$

worin M die Masse und R die *individuelle Gaskonstante* des Gemisches sind. Wie aus dieser Beziehung folgt, ist die individuelle Gaskonstante R mit der universellen verknüpft durch (vgl. Bd. 1, Abschn. 3.3)

$$R = N \bar{R} / M = \bar{R} / \bar{M} , \quad (2.4)$$

mit der mittleren Molmasse \bar{M} des Gemisches nach Gl. 1.17.

Die Gaskonstante R des Gemisches, auch mittlere Gaskonstante genannt, kann man mit Hilfe der Massenbrüche berechnen. Um dies zu zeigen, gehen wir von den Zustandsgleichungen der einzelnen Komponente i aus

$$p_i V = M_i R_i T ,$$

woraus durch Addition über alle Komponenten $k = 1, 2, \dots, K$

$$pV = T \sum_k M_k R_k$$

folgt. Andererseits ist die mittlere Gaskonstante R definiert durch

$$pV = MRT .$$

Aus dem Vergleich beider Beziehungen folgt

$$R = \left(\sum_k M_k R_k \right) / M = \sum_k \xi_k R_k . \quad (2.5)$$

Ebenso wie die mittlere Gaskonstante ergeben sich auch innere Energie, Enthalpie und spezifische Wärmekapazität aus den Werten der Komponenten, da jede Komponente eines idealen Gases sich so verhält, als ob sie allein vorhanden wäre. Somit folgt für die kalorischen Größen Wärmekapazität, innere Energie und Enthalpie

$$c_v = \sum_k \xi_k c_{v0k} , \quad \bar{C}_v = \sum_k y_k C_{v0k} , \quad (2.6a)$$

$$c_p = \sum_k \xi_k c_{p0k} , \quad \bar{C}_p = \sum_k y_k C_{p0k} , \quad (2.6b)$$

$$u = \sum_k \xi_k u_{0k} , \quad \bar{U} = \sum_k y_k U_{0k} , \quad (2.6c)$$

$$h = \sum_k \xi_k h_{0k} , \quad \bar{H} = \sum_k y_k H_{0k} . \quad (2.6d)$$

Entsprechend der Nomenklatur dieses Buches entfällt hierbei bei den molaren Größen, die sonst mit Großbuchstaben und Querbalken geschrieben werden, der Querbalken sofern sie sich auf die reine Komponente beziehen, was im Falle des Gemisches durch den zusätzlichen Index 0 gekennzeichnet ist. Anders als bei idealen Gasen, können sich bei realen Fluiden die Werte eines Reinstoffes von denen des Reinstoffes im Gemisch unterscheiden. Hierauf wird in Abschn. 5.5.1 näher eingegangen.

Sämtliche Gleichungen gelten wiederum für ideale Gase. Die Entropie eines Gemisches aus zwei idealen Gasen setzt sich aus den Entropien der einzelnen Komponenten vor der Mischung und aus der Zunahme der Entropie durch die Mischung zusammen (vgl. Bd. 1 Abschn. 10.4). Dies gilt ebenso für die Entropie eines Gemisches idealer Gase aus K Komponenten:

$$S = N \bar{S} = N_1 S_{01} + N_2 S_{02} + \dots N_K S_{0K} + \\ + N_1 \bar{R} \ln \frac{p}{p_1} + N_2 \bar{R} \ln \frac{p}{p_2} + \dots N_K \bar{R} \ln \frac{p}{p_K} .$$

Mit S_{0i} ist die *molare Entropie* der reinen Komponente i vor der Mischung, also beim Druck p und der Temperatur T , bezeichnet. Hieraus erhält man die molare Entropie eines

Gemisches idealer Gase, wenn man durch die Molmenge dividiert und $N_i/N = p_i/p = y_i$ setzt

$$\bar{S} = \sum_k y_k S_{0k}(p, T) - \bar{R} \sum_k y_k \ln y_k \quad (\text{ideale Gase}) . \quad (2.7)$$

Durch eine entsprechende Rechnung ergibt sich für die spezifische Entropie

$$s = \sum_k \xi_k s_{0k}(p, T) - \sum_k \xi_k R_k \ln(\xi_k \bar{M} / \bar{M}_k) \quad (\text{ideale Gase}) . \quad (2.7a)$$

Mischungen realer Gase weichen besonders bei höheren Drücken von den vorstehenden Beziehungen ab. Die hiermit zusammenhängenden Fragen werden Gegenstand später folgender Betrachtungen sein.

2.3 Beispiele und Aufgaben

Beispiel 2.1

Das Vierstoffgemisch nach Beispiel 1.1 soll im Sumpf der Trennkolonnen in 5 Minuten von 50 °C auf 70 °C isobar erwärmt werden.

Welche Heizleistung muss man installieren?

Die spezifischen Wärmekapazitäten der reinen Stoffe sind $c_{p01} = 1,729 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, $c_{p02} = 1,717 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, $c_{p03} = 1,808 \text{ kJ}/(\text{kg K})$ und $c_{p04} = 1,784 \text{ kJ}/(\text{kg K})$.

Die spezifische Wärmekapazität des Gemisches ist unter der Annahme, dass sich die einzelnen Komponenten wie ideale Gase mischen

$$\begin{aligned} c_p &= \sum c_{p0k} \xi_k \\ &= (1,729 \cdot 0,5333 + 1,717 \cdot 0,333 + 1,808 \cdot 0,06667 \\ &\quad + 1,784 \cdot 0,06667) \text{ kJ}/(\text{kg K}) \\ &= 1,734 \text{ kJ}/(\text{kg K}) . \end{aligned}$$

Man muss $Q = M c_p \Delta T = 150 \text{ kg} \cdot 1,734 \text{ kJ}/(\text{kg K}) \cdot 20 \text{ K} = 5202 \text{ kJ}$ an Wärme zuführen. Die zu installierende Heizleistung beträgt $\dot{Q} = Q / \Delta \tau = 5202 \text{ kJ} / (5 \cdot 60) \text{ s} = 17,34 \text{ kW}$.

Beispiel 2.2

Ein gekühlter Druckbehälter mit dem Volumen $V = 20 \text{ m}^3$ enthält ein Gemisch aus Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Methan (CH_4). Die Temperatur des Gemisches beträgt $t_1 = -32 \text{ °C}$, der Druck $p = 3,64 \text{ bar}$. Die Volumenanteile von Methan und Sauerstoff sind bekannt, $y_{\text{CH}_4} = 0,125$ und $y_{\text{O}_2} = 0,25$. Die Gaskonstanten der reinen Komponenten sind $R_{\text{N}_2} = 296,8 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$, $R_{\text{O}_2} = 259,8 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$ und $R_{\text{CH}_4} = 518,3 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$.

Berechnen Sie die Gesamtmasse des Gemischs sowie die Massenanteile der drei Komponenten.

Thermodynamik

Grundlagen und technische Anwendungen - Band 2:

Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen

Stephan, P.; Schaber, K.; Stephan, K.; Mayinger, F.

2017, XVII, 516 S. 154 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-662-54438-9