



WS 2009/2010

Übung Systemverfahrenstechnik

3. Projektübung

Ausgabetermin: 16. Dezember 2009

Abgabetermin: 13. Januar 2010

1. Methode der Charakteristiken (23 P)

1.1 Wofür kann die Methode der Charakteristiken verwendet werden? Welche Alternativen sind dir bekannt und welches sind Vor- und Nachteile gegenüber der Charakteristikenmethode? (2,5 P)

Antw.: Die Methode der Charakteristiken kann zur Lösung von quasilinearen partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung eingesetzt werden.

Alternativen:

- a) numerische Lösung mit FVM

Vorteil: auch für nichtlineare Gleichungen, universeller einsetzbar

Nachteil: keine analytische Lösung

- b) analytische Lösung mit Hilfe der Laplace Transformation

Vorteil: auch für PDEs höherer Ordnung

Nachteil: nur lineare PDEs

1.2 Erläutere in kurzen Stichworten die Vorgehensweise bei der Methode der Charakteristiken! (3 P)

Antw.:

- Gesuchte Funktion, z.B. $f(x_1, x_2, \dots)$ wird formal in Parameterform dargestellt (Parameter s):
 $f(x_1(s), x_2(s), \dots)$
- Vergleiche die totale Ableitung von f nach s mit der Differentialgleichung.
- Dies führt auf die charakteristischen Gleichungen (System gew. Differentialgleichungen)
- Löse charakteristische Gleichungen als Funktion der AB und RB (AB1 und AB2), welche auf stetigen Abschnitten (Äste) jeweils mit ξ parametrisiert sind. Damit hat man eine Lösung in s und ξ .
- Transformiere die Lösung in zurück in t, x Koordinaten
- Bestimme den Gültigkeitsbereich der erhaltenen Lösungen
- Konstruiere Lösungen für Verdichtungs- und Verdünnungsbereiche

1.3 Verkehrsflußproblem (17,5 P)

1.3.1 Finde eine Differentialgleichung, die die dynamische Entwicklung der Autodichte (ρ) auf einer unendlich langen Straße beschreibt (1-D). Die Geschwindigkeit hängt von der aktuellen Verkehrsdichte ab: $v = v_{\max}(1 - \rho/\rho_{\max})$. Es gibt keine Quellen und Senken für Autos. Außerdem diffundieren Autos nicht. (1,5 P)

Antw.: Äquivalent zur Massenbilanz kann für die dynamische Entwicklung der Autodichte auf einem 1-D Gebiet und unter der Voraussetzung, dass weder Diffusion noch Quellen und Senken vorhanden sind die folgende PDE genutzt werden:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(v\rho) = 0$$

bzw.:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(v_{\max} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\max}} \right) \rho \right) = 0 \quad .$$

1.3.2 Entdimensioniere die Gleichung und führe die dimensionslosen Größen Dichte w , Geschwindigkeit u , Zeit τ und Ortskoordinate $x = z/L$ ein. L ist eine charakteristische Länge, z.B. der Abstand zwischen zwei Auffahrten. (2 P)

Antw.: Mit $w = \rho/\rho_{\max}$, $u = v/v_{\max}$, $\tau = tv_{\max}/L$, $x = z/L$ eingesetzt in die unter 1.3.1 erhaltene Gleichung ergibt (ρ_{\max} , v_{\max} , $L = \text{const.}$):

$$\frac{v_{\max} \rho_{\max}}{L} \frac{\partial w}{\partial \tau} + \frac{\rho_{\max} v_{\max}}{L} \frac{\partial}{\partial x} ((1-w)w) = 0$$

bzw.:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x} ((1-w)w) = 0 \quad .$$

1.3.3 Gib die Fortpflanzungsgeschwindigkeit λ des Zustandes w an! (1 P)

Antw.: Hierzu wird die PDE auf eine Form gebracht, die nur noch Ableitungen nach w enthalten. Ausdifferenzieren des zweiten Terms liefert:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} + (1-2w) \frac{\partial w}{\partial x} = 0$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Zustandes kann nun vor dem zweiten Term abgelesen werden, also

$$\lambda = 1 - 2w \quad .$$

1.3.4 Bewegen sich Schwankungen der Verkehrsdichte schneller oder langsamer als die Fahrzeuge? Begründe! (1,5 P)

Antw.: Die von w abhängige dimensionslose Fahrzeuggeschwindigkeit ist

$$u = \frac{v}{v_{\max}} = 1 - w \quad ,$$

während sich Schwankungen der Verkehrsdichte mit $\lambda = 1 - 2w$ ausbreiten.

Da $w \geq 0$, ist wegen $1-w > 1-2w$ immer $u > \lambda$. D.h. Schwankungen in der Verkehrsdichte sind langsamer als die Fahrzeuge. Darum fährt man in Staus oder fließenden Verkehr hinein, dieser Zustand holt einen nicht von hinten ein!

1.3.5 (9,5 P)

a) Gib die charakteristischen Gleichungen an und begründe warum sich entlang einer Charakteristik die Dichte nicht ändert! (2,5 P)

Antw.: Die Lösungskurve wird mit s parametrisiert: $w(\tau(s), x(s))$. Die Ableitung von w nach s ist

$$\frac{dw}{ds} = \frac{\partial w}{\partial x} \frac{dx}{ds} + \frac{\partial w}{\partial \tau} \frac{d\tau}{ds}$$

Der Vergleich mit der Differentialgleichung ergibt folgendes ODE-System (charakteristische Gleichungen):

$$\frac{dw}{ds} = 0$$

$$\frac{d\tau}{ds} = 1$$

$$\frac{dx}{ds} = 1 - 2w$$

Die dimensionslose Verkehrsdichte w ändert sich nicht entlang einer Charakteristik, da $dw/ds=0$ (0,5).

b) Warum sind die Charakteristiken gerade Linien? (1 P)

Antw.: Die Richtung der Charakteristiken in der (x, τ) -Ebene ist gegeben durch $d\tau/dx$. Division der zweiten durch die dritte charakteristische Gleichung ergibt:

$$\frac{d\tau}{dx} = \frac{1}{1 - 2w}$$

Da aber w entlang einer Charakteristik konstant ist, ist $d\tau/dx = \text{const.}$ und damit der Verlauf in der (x, τ) -Ebene eine gerade Linie.

c) Skizziere die Charakteristiken für folgende Anfangsbedingung! (2,5 P)

$$w(x, 0) = \begin{cases} 1, & x < 0 \\ 0, & x > 0 \end{cases}$$

Antw.: Die Anfangsbedingung hat eine Unstetigkeitsstelle, also betrachten wir zunächst jede Seite für sich (Äste).

Ast 1: Für Charakteristiken, die bei $x < 0$ starten (sie starten bei $s=0$) ist $d\tau/dx = -1$, siehe Punkt b).

Ast 2: Charakteristiken, die bei $x > 0$ starten, haben die Steigung $d\tau/dx = -1$ (0,5).

Diese Charakteristiken sind in der folgenden Abbildung skizziert (1):

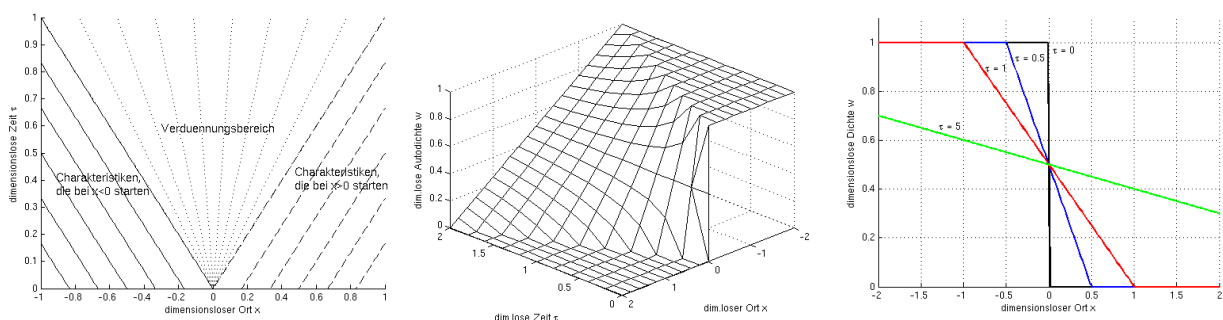


Abbildung 1 Charakteristiken (links), Lösung im (τ, x, w) -Raum (Mitte), Profile (rechts)

d) Gib den Einflussbereich der beiden Äste der Anfangsbedingung an! In welchem Bereich tritt eine Verdünnungswelle auf? (1,5 P)

Antw.: Die bei $x < 0$ startenden Kurven decken den Bereich $B_l = \{(\tau, x): \tau > 0, \tau < -x\}$ ab. Die Grenze ist die Kurve, welche bei $x \rightarrow 0$ startet ($\tau = -x$). Die bei $x > 0$ startenden Kurven decken den Bereich $B_r = \{(\tau, x): \tau > 0, \tau < x\}$ ab. Grenze ist die Charakteristik $\tau = x$. Der dazwischen liegende Bereich $V = \{(\tau, x): \tau > 0, \tau > -x, \tau < x\}$ wird nicht abgedeckt. Hier tritt eine Verdünnungswelle auf.

e) Konstruiere unter Zuhilfenahme der Erkenntnisse aus **b)** die Charakteristiken für den Bereich, in dem die Verdünnungswelle auftritt. (2 P)

Antw.: Die Charakteristiken für den Bereich V starten alle in $(\tau, x) = (0, 0)$. Eine Charakteristik, die den Punkt (τ, x) beinhaltet hat also die Steigung

$$\frac{\tau}{x} = \frac{1}{1-2w} ,$$

welche nach Teil b) konstant ist. Also wird V von einem aufgefächerten Bündel von Charakteristiken abgedeckt, siehe Abb. (1). Damit ergibt sich die Lösung für den Verdünnungsbereich

$$w = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{x}{\tau} \right) .$$

Jetzt kann die Lösung für das gesamte Gebiet mit $\tau > 0$ angegeben werden (siehe Abb. 1:

$$w = \begin{cases} 1 & \tau < -x \\ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{x}{\tau} \right) & \tau > x, \tau > -x \\ 0 & \tau < x \end{cases} .$$

1.3.6 Stelle den Verlauf der Verkehrsdichte für drei ausgewählte Zeitpunkte dar. (2 P)

Antw.: siehe Abb. 1 (rechts).

2. Aufgabe (8,5 P)

2.1 Benenne die drei Bausteine für ein Prozessmodell in der Verfahrenstechnik und gib jeweils ein Beispiel an. (3 P)

Antw.: Man benötigt Bilanzen (z.B. Energiebilanz), Kinetiken (z.B. Fourier'sche Wärmeleitung) und Thermodynamische Relationen (z.B. ideales Gasgesetz).

2.2 Gib einen einfachen Ansatz für konduktiven Wärmetransport (Wärmeleitung) an. Wie ist die Einheit des kinetischen Koeffizienten? Erläutere daran mit Hilfe einer Wortgleichung die typische Struktur einer empirischen Transportkinetik! (2 P)

Antw.: Fourier'sches Wärmeleitungsgesetz:

$$\dot{q}_k = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z_k} .$$

Die spezifische Wärmeleitfähigkeit λ ist gegeben in W/m/K .

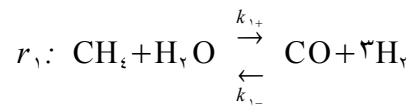
Typische Transportkinetik als Wortgleichung:

Fluss = (kinetischer Koeffizient) mal (Triebkraft)

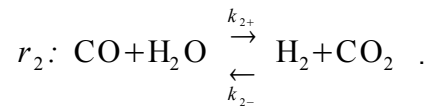
2.3 Reaktionskinetik

Untersucht wird die Kinetik der heterogen-katalysierten Methan-Dampf-Reformierung. Das Ziel dieses Prozesses ist die Herstellung von Wasserstoff aus Methan.

In einem ersten Schritt wird Methan mit Hilfe von Wasserdampf reformiert. Wasserstoff und Kohlenmonoxid entsteht:



Parallel dazu reagiert in einer zweiten Reaktion, der so genannten Shift-Reaktion, Kohlenmonoxid mit Wasser zu Wasserstoff und CO_2 :



2.3.1 Gib Potenzansätze für die Kinetik der beiden Reaktionsraten r_1 und r_2 [mol/m³/s] an! (1,5 P)

Antw.:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_{1+} c_{\text{CH}_4} c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{1-} c_{\text{H}_2}^3 c_{\text{CO}} \\ r_2 &= k_{2+} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}} - k_{2-} c_{\text{H}_2} c_{\text{CO}_2} \end{aligned}$$

2.3.2 Gib die lokalen Quelldichten σ_a für die Spezies H_2 und CO an! (1 P)

Antw.:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{H}_2} &= M_{\text{H}_2} (3r_1 + r_2) \\ \sigma_{\text{CO}} &= M_{\text{CO}} (r_1 - r_2) \end{aligned}$$

2.3.3 Nenne weitere reaktionskinetische Ansätze neben dem Potenzansatz. (1 P)

Antw.: z.B. Michaelis-Menten (enzymkatalysierte Reaktionen), Langmuir-Hinshelwood Ansatz (z.B. in der heterogenen Katalyse)

3 Aufgabe – Austauschexperiment mit drei Gasen → Maxwell-Stefan (31,5P)

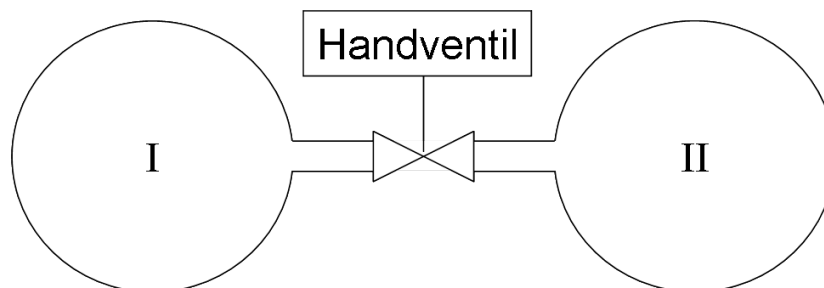


Illustration 1: Experimenteller Aufbau eines Diffusionsexperimentes

Der oben skizzierte Aufbau kann zur experimentellen Bestimmung von Maxwell-Stefan-Koeffizienten genutzt werden. Er besteht aus zwei Küvetten, die durch eine Kapillare verbunden sind. Ein Ventil schließt oder öffnet die Verbindung zwischen den beiden Behältern.

Der Anfangszustand ist charakterisiert durch eine inhomogene Verteilung der genutzten Gase. Anschließend wird das Ventil geöffnet und der zeitliche Verlauf der Konzentrationen in den beiden Kompartimenten gemessen. Die so gewonnenen Daten erlauben Rückschlüsse auf die Koeffizienten.

In unserem Beispiel ist der Anfangszustand (@ $t=0$) charakterisiert durch folgende molare Anteile:

$x_{CO_2}^I = 0.5$	$x_{CO_2}^{II} = 0$
$x_{H_2}^I = 0$	$x_{H_2}^{II} = 0.5$
$x_{N_2}^I = 0.5$	$x_{N_2}^{II} = 0.5$

Zum Zwecke der Modellierung soll der obige Aufbau vereinfacht werden zu:

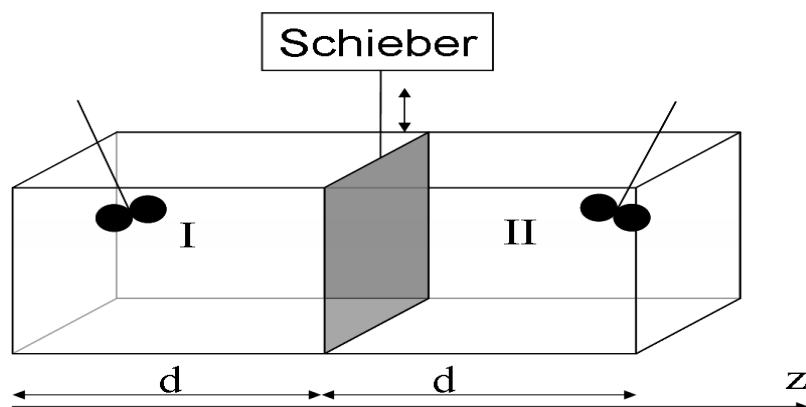


Illustration 2: vereinfachte Darstellung zur besseren Modellierung

3.1 Leite, ausgehend von den partiellen Massenbilanzen, eindimensionale Differentialgleichungen für die Konzentrationen der Komponenten α ($e[H_2, N_2, CO_2]$) für beide Kompartimente (I und II) her. Vernachlässige Konvektion. Reaktionen finden nicht statt. Approximiere auftretende räumliche Gradienten mit Differenzenquotienten und finde adäquate Randbedingungen. Das Ergebnis sind sechs gewöhnliche Differentialgleichungen. (3 P)

Antw:

- partielle Konzentrationsbilanz der Komponente a:

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(c_a v^c + J_a) \quad \text{mit} \quad J_a = c_a(v_a - v^c) \quad (\text{molarer Diffusionsstrom bezogen auf}$$

die **molare** Schwerpunktschwindigkeit v^c) und $\sum_a J_a = 0$

- Vernachlässigung von v^c : Aus der Summe der partiellen Konzentrationsbilanzen über a folgt die Gesamtkonzentrationsbilanz:
- $\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(c v^c) = 0$ was impliziert, dass die Gesamtkonzentrationen in den Halbräumen für alle Zeiten konstant bleiben
- Differenzenquotient für $-\frac{\partial}{\partial z} J_a$ im linken Kompartiment:

$$-\left(\frac{\partial}{\partial z} J_a\right)^I \approx -\frac{[J_a]_0^d}{d} = -\frac{J_a^d}{d}, \text{ wobei } J_a^d \text{ der molare Diffusionsstrom der Kompo-}$$

tente a bei $z=d$ bedeutet und $J_a^0=0$ gelten muss.

- Differenzenquotient für den rechten Halbraum analog herzuleiten
- es folgt das Ergebnis:

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial c_{H_2}^I}{\partial t} = \frac{-J_{H_2}^d}{d} & \frac{\partial c_{H_2}^{II}}{\partial t} = \frac{+J_{H_2}^d}{d} \\ \frac{\partial c_{N_2}^I}{\partial t} = \frac{-J_{N_2}^d}{d} & \frac{\partial c_{N_2}^{II}}{\partial t} = \frac{+J_{N_2}^d}{d} \\ \frac{\partial c_{CO_2}^I}{\partial t} = \frac{-J_{CO_2}^d}{d} & \frac{\partial c_{CO_2}^{II}}{\partial t} = \frac{+J_{CO_2}^d}{d} \end{array}$$

○ **Anmerkung:**

Aus der Aufgabenstellung war leider nicht eindeutig erkenntlich, dass die molare Konvektionsgeschwindigkeit zu vernachlässigen ist (was aber die einzig physikalisch sinnvolle Annahme wäre, siehe 3.3.6). Wenn die Massenkonzentrationsgeschwindigkeit vernachlässigt wurde, gilt mit der Definition

$$J_a = \frac{j_a}{M_a} = c_a(v_a - v) \quad (\text{, wobei}$$

J_a jetzt den molaren Diffusionsstrom bezogen auf die **Massenschwerpunktgeschwindigkeit** v darstellt):

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial c_{H_2}^I}{\partial t} = \frac{-J_{H_2}^d}{d} & \frac{\partial c_{H_2}^{II}}{\partial t} = \frac{+J_{H_2}^d}{d} \\ \frac{\partial c_{N_2}^I}{\partial t} = \frac{-J_{N_2}^d}{d} & \frac{\partial c_{N_2}^{II}}{\partial t} = \frac{+J_{N_2}^d}{d} \\ \frac{\partial c_{CO_2}^I}{\partial t} = \frac{-J_{CO_2}^d}{d} & \frac{\partial c_{CO_2}^{II}}{\partial t} = \frac{+J_{CO_2}^d}{d} \end{array} \quad \text{wie zuvor}$$

- $\sum_a J_a M_a = 0 \rightarrow$ also andere Schließbedingung. Formal ist das der einzige Unterschied zwischen der Annahme vernachlässigbarer Massenkonzentrationsgeschwindigkeit und vernachlässigbarer molarer Konvektion.

3.2 Die molaren Diffusionsströme sollen mit dem Fickschen Ansatz modelliert werden.

3.2.1 Gib den Fickschen Ansatz zur Beschreibung der molaren Diffusionsströme für alle drei Komponenten an. Approximiere auftretende räumliche Gradienten mit Differenzenquotienten. (1,5 P)

Antw:

- Für den Diffusionsstrom J_a gilt nach dem Fickschen Ansatz $J_a = -\frac{\partial c_a}{\partial z}$
- bei $z=d$ gilt: $J_a^d = -D_a \frac{\partial c_a}{\partial z}(z=d) \approx -D_a \frac{c_a^{II} - c_a^I}{d}$ und folglich:

$$\bullet \quad J_{H_2}^d = -D_{H_2} \frac{c_{H_2}^{II} - c_{H_2}^I}{d} \quad J_{N_2}^d = -D_{N_2} \frac{c_{N_2}^{II} - c_{N_2}^I}{d} \quad J_{CO_2}^d = -D_{CO_2} \frac{c_{CO_2}^{II} - c_{CO_2}^I}{d}$$

3.2.2 Setze die so erhaltenen Diffusionsströme in das Ergebnis aus **3.1** ein. **(1,5 P)**

Antw:

$$\bullet \quad \begin{aligned} \frac{\partial c_{H_2}^I}{\partial t} &= D_{H_2} \frac{c_{H_2}^{II} - c_{H_2}^I}{d^2} & \frac{\partial c_{H_2}^{II}}{\partial t} &= -D_{H_2} \frac{c_{H_2}^{II} - c_{H_2}^I}{d^2} \\ \frac{\partial c_{N_2}^I}{\partial t} &= D_{N_2} \frac{c_{N_2}^{II} - c_{N_2}^I}{d^2} & \frac{\partial c_{N_2}^{II}}{\partial t} &= -D_{N_2} \frac{c_{N_2}^{II} - c_{N_2}^I}{d^2} \\ \frac{\partial c_{CO_2}^I}{\partial t} &= D_{CO_2} \frac{c_{CO_2}^{II} - c_{CO_2}^I}{d^2} & \frac{\partial c_{CO_2}^{II}}{\partial t} &= -D_{CO_2} \frac{c_{CO_2}^{II} - c_{CO_2}^I}{d^2} \end{aligned}$$

3.2.3 Im Folgenden gilt für die Diffusionskoeffizienten D : $D_{H_2} > D_{N_2} > D_{CO_2}$. Fertige ein Diagramm mit den zeitlichen Konzentrationsverläufen in I und II an. Begründe die Verläufe. **(4,5 P)**

Antw: Spezies unabhängig voneinander

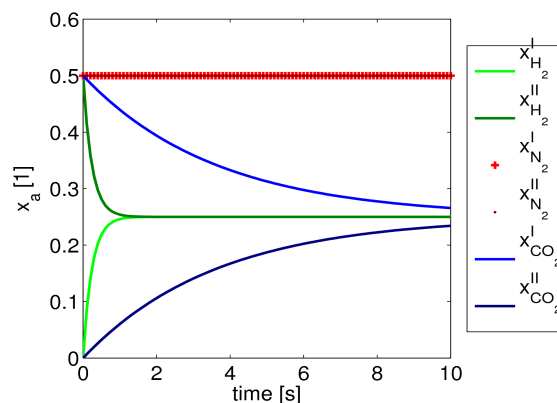


Illustration 3: evolution of individual mole fractions

in I and II assuming Ficks law

- N_2 Konzentration verändert sich nicht, da die Konzentration rechts und links gleich groß ist.
- H_2 Konzentration ändert sich schnell, weil D_{H_2} groß ist
- CO_2 Konzentration ändert sich langsam, weil D_{CO_2} klein

3.3 Anstelle von Fickscher Diffusion, soll nun Maxwell-Stefan-Diffusion betrachtet werden. Gehe dabei von folgendem eindimensionalen Ansatz aus:

$$\frac{x_\alpha}{RT} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial z} \right)_{T,p} = - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{x_\beta J_\alpha - x_\alpha J_\beta}{c_t \mathcal{D}_{\alpha\beta}}$$

3.3.1 Schreibe die Gleichungen für die drei Komponenten aus. Kommentiere alle auftretenden Terme einzeln. **(1,5 P)**

Antw:

$$\begin{aligned} \frac{x_{H_2}}{RT} \left(\frac{\partial \mu_{H_2}}{\partial z} \right)_{T,p} &= - \frac{x_{N_2} J_{H_2} - x_{H_2} J_{N_2}}{c_t \bar{D}_{H_2 N_2}} - \frac{x_{CO_2} J_{H_2} - x_{H_2} J_{CO_2}}{c_t \bar{D}_{H_2 CO_2}} \\ \frac{x_{N_2}}{RT} \left(\frac{\partial \mu_{N_2}}{\partial z} \right)_{T,p} &= - \frac{x_{H_2} J_{N_2} - x_{N_2} J_{H_2}}{c_t \bar{D}_{H_2 N_2}} - \frac{x_{CO_2} J_{N_2} - x_{N_2} J_{CO_2}}{c_t \bar{D}_{N_2 CO_2}} \\ \frac{x_{CO_2}}{RT} \left(\frac{\partial \mu_{CO_2}}{\partial z} \right)_{T,p} &= - \frac{x_{H_2} J_{CO_2} - x_{CO_2} J_{H_2}}{c_t \bar{D}_{H_2 CO_2}} - \frac{x_{N_2} J_{CO_2} - x_{CO_2} J_{N_2}}{c_t \bar{D}_{N_2 CO_2}} \end{aligned}$$

Triebkrafte *Reibung zwischen A und B ...*

3.3.2 Warum beschreibt dieser Satz aus Maxwell-Stefan-Gleichungen die molaren Diffusionsströme des Systems nicht vollständig? Gib eine geeignete Schließbedingung an und kommentiere deren physikalische Bedeutung. (1,5 P)

Antw:

- Die drei Gleichungen sind abhängig voneinander → Problem unterbestimmt

Beweis für ideales Gas/Flüssigkeit: Weil gilt $c_{CO_2} = c_t - c_{H_2} - c_{N_2}$ und

$$c_t = \text{konst.} \quad \text{folgt} \quad \frac{\partial (c_{H_2} + c_{N_2} + c_{CO_2})}{\partial z} = 0 \rightarrow \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial z} = - \frac{\partial (c_{H_2} + c_{N_2})}{\partial z} \quad \text{und}$$

deswegen automatisch eine der drei MS Gleichungen wenn die anderen beiden gegeben sind

- Schließbedingung: $J_{H_2} + J_{N_2} + J_{CO_2} = 0$
→ bedeutet **lokale Erhaltung der Stoffmenge**
- Anmerkung: wer Massenkongektion vernachlässigt hat:

$$J_{H_2} M_{H_2} + J_{N_2} M_{N_2} + J_{CO_2} M_{CO_2} = 0$$

→ bedeutet **lokale Erhaltung der Masse**

3.3.3 Zeige, dass der Maxwell-Stefan-Ansatz zu folgendem Ausdruck diskretisiert werden kann. Kommentiere alle einfließenden Annahmen. (3 P)

$$\frac{(c_{\alpha}^{II} - c_{\alpha}^I)}{d} = - \sum_{\substack{\beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^N \frac{J_{\alpha} (c_{\beta}^{II} + c_{\beta}^I) - J_{\beta} (c_{\alpha}^{II} + c_{\alpha}^I)}{2c_t \bar{D}_{\alpha\beta}}$$

Antw:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^0 + RT \ln \left(\frac{c_{\alpha}}{c_t} \right) \quad \text{chemisches Potential des idealen Gases}$$

$$\frac{x_{\alpha}}{RT} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial z} \right) = \frac{1}{c_t} \left(\frac{\partial c_{\alpha}}{\partial z} \right) \approx \frac{c_{\alpha}^{II} - c_{\alpha}^I}{c_t d} \quad \text{Differenzenquotient}$$

$$x_{\alpha} \approx \frac{c_{\alpha}^{II} + c_{\alpha}^I}{2 c_t} \quad \text{lineare Profilannahme @ } z=d$$

$$x_{\beta} \approx \frac{c_{\beta}^{II} + c_{\beta}^I}{2 c_t} \quad \text{lineare Profilannahme @ } z=d$$

3.3.4 Der obige Ausdruck enthält die molaren Diffusionsströme implizit. Das System aus Maxwell-Stefan-Gleichungen und Schließbedingung lässt sich aber auch in Matrixform schreiben als:

$$\underline{D} = \underline{T} \underline{J}$$

mit $\underline{D} = \frac{1}{d} \begin{pmatrix} c_{H_2}^{II} - c_{H_2}^I \\ c_{N_2}^{II} - c_{N_2}^I \\ 0 \end{pmatrix}$ dem Vektor der Triebkräfte und $\underline{J} = \begin{pmatrix} J_{H_2} \\ J_{N_2} \\ J_{CO_2} \end{pmatrix}$ dem Vektor der molaren Diffusions-

ströme. Gib die Transportmatrix \underline{T} an. (3 P)

Antw:

- **wenn molare Konvektion vernachlässigt wurde :**

$$\underline{T} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{c_{N_2}^{II} + c_{N_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 N_2}} + \frac{c_{CO_2}^{II} + c_{CO_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 CO_2}} \right) & \frac{c_{H_2}^{II} + c_{H_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 N_2}} & \frac{c_{H_2}^{II} + c_{H_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 CO_2}} \\ \frac{c_{N_2}^{II} + c_{N_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 N_2}} & -\left(\frac{c_{H_2}^{II} + c_{H_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 N_2}} + \frac{c_{CO_2}^{II} + c_{CO_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{N_2 CO_2}} \right) & \frac{c_{N_2}^{II} + c_{N_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{N_2 CO_2}} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

- **wenn Massenkonzentration vernachlässigt wurde:**

$$\underline{T} = \begin{bmatrix} -\left(\frac{c_{N_2}^{II} + c_{N_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 N_2}} + \frac{c_{CO_2}^{II} + c_{CO_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 CO_2}} \right) & \frac{c_{H_2}^{II} + c_{H_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 N_2}} & \frac{c_{H_2}^{II} + c_{H_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 CO_2}} \\ \frac{c_{N_2}^{II} + c_{N_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 N_2}} & -\left(\frac{c_{H_2}^{II} + c_{H_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{H_2 N_2}} + \frac{c_{CO_2}^{II} + c_{CO_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{N_2 CO_2}} \right) & \frac{c_{N_2}^{II} + c_{N_2}^I}{2 c_t \bar{D}_{N_2 CO_2}} \\ M_{H_2} & M_{N_2} & M_{CO_2} \end{bmatrix}$$

3.3.5 Unter Kenntnis von \underline{T} kann \underline{J} explizit berechnet werden: $\underline{J} = \underline{T}^{-1} \underline{D}$.

Matlab kann Matrizen einfach invertieren. Der Befehl **inv(A)** berechnet die Inverse der Matrix **A**. Implementiere das Modell (Ergebnisse aus 3.1 und 3.3.4) in Matlab und berechne den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen während der ersten zehn Sekunden nach Öffnen des Schiebers (Parameter anbei). (6 P)

(Hinweis: Die fertigen Programme sind, wie bei der zweiten Projektübung, hochzuladen. Die Diagramme und der Code sind dem handgeschriebenen Teil der Projektübung beizulegen. Bitte geben sie darauf Acht, dass der Code ausreichend kommentiert – und die Diagramme vollständig beschriftet sind.)

3.3.6 Fertige ein Diagramm mit den zeitlichen Konzentrationsverläufen in I und II an und vergleiche deine Ergebnisse mit dem Resultat aus **3.2.2**. (6 P)

Antw:

Spezies abhängig voneinander

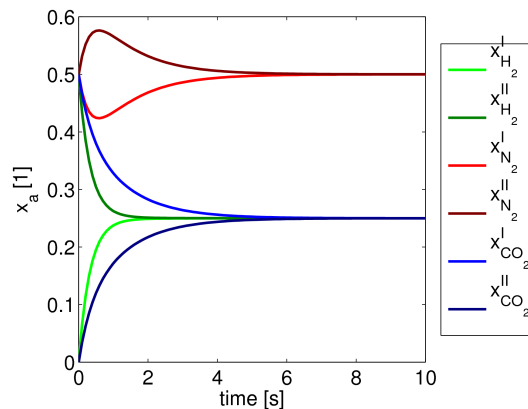


Illustration 4: mole fractions in I and II including the assumption of negligible molar convection

- N_2 Konzentration verändert sich, wird von CO_2 mitgeschleppt im Gegensatz zu **3.2.2**
- H_2 Konzentration ändert sich schnell, wie in **3.2.2**
- CO_2 Konzentration ändert sich langsam, wie in **3.2.2**

wenn Massenkonvektion vernachlässigt wurde:

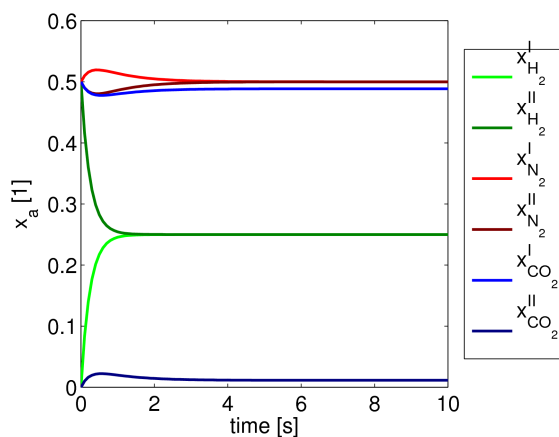


Illustration 6: mole fractions in I and II including the assumption of negligible mass convection

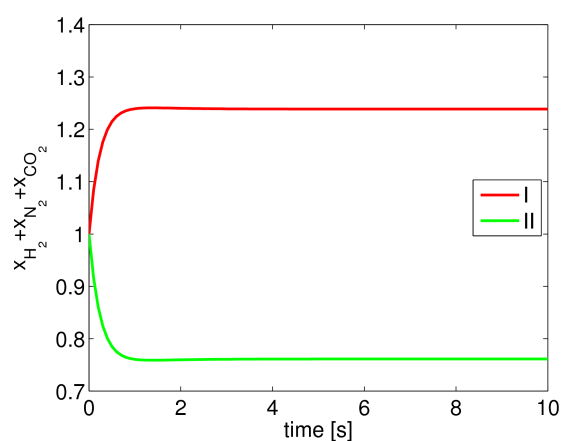


Illustration 5: cumulative mole fraction in I and II including the assumption of negligible mass convection → unphysical situation

Die Annahme, dass die Massenkonvektion des Systems zu vernachlässigen ist, bedeutet, dass sich die Gesamtmassen in I und II über die Zeit nicht ändern dürfen. ---Der Massenschwerpunkt muss stabil blei-

ben.--- Als Folge kann zwar H_2 „normal“ diffundieren, - CO_2 aber nur so lange, bis die Masse von abdiffundiertem H_2 in II durch CO_2 ersetzt ist. Daher wird quasi per Definition der stoffliche Ausgleich von CO_2 verhindert und eine Situation erzeugt bei der sich in II eine kleinere Gesamtkonzentration einstellt als in I (s. rechte Grafik). Weil sich die Konzentration direkt in einen Druck umrechnen lässt (ideales Gas), ist das gleichbedeutend mit einem Druckunterschied zwischen den beiden Kompartimenten und daher unphysikalisch.

Solange erkannt wurde, dass das Resultat unrealistisch bzw. unphysikalisch ist, gab es keinen Punktabzug bei Verwendung der falschen Schließbedingung.

Gegebene Größen

- Abstand: $d = 10 \text{ cm}$
- Temperatur: $T = 32.2^\circ\text{C}$
- Druck: $p = 1.1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
- $D_{H_2N_2} = 8.33 \cdot 10^{-3} \frac{m^2}{s}$
- $D_{H_2CO_2} = 6.80 \cdot 10^{-3} \frac{m^2}{s}$
- $D_{N_2CO_2} = 1.68 \cdot 10^{-3} \frac{m^2}{s}$
- (Gesamtkonzentration aus idealem Gasgesetz)