

KfK 5113

Juli 1993

**Berechnung von  
Phasengleichgewichten, kritischen  
Kurven und thermodynamischen  
Exzessgrößen der binären und  
ternären Wasser-Sauerstoff-  
Wasserstoff-Systeme bis  
200 MPa und 400°C**

M. Neichel, E. U. Franck  
Institut für Heiße Chemie

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

KfK 5113

**Berechnung von Phasengleichgewichten,  
kritischen Kurven und thermodynamischen  
Exzessgrößen der binären und ternären  
Wasser-Sauerstoff-Wasserstoff-Systeme bis  
200 MPa und 400 °C**

M. Neichel\*

E. U. Franck\*

\* Institut für Physikalische Chemie I, Universität Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, KARLSRUHE

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Eine rationale Zustandsgleichung für höhere, reduzierte Temperaturen mit Abstossungs- und Anziehungsterm erlaubt die Berechnung von Phasengleichgewichten, kritischen Kurven und Exzeßgrößen für die binären Systeme  $\text{H}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O-H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O-O}_2$ . Für das erste System ist der Vergleich mit  $\text{H}_2\text{-N}_2$ , für die letztgenannten der Vergleich mit experimentellen Daten möglich. Auf dieser Grundlage konnten isotherme Phasendiagramme des ternären Systems  $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{-O}_2$  zwischen 523K und 643K bis zu 2000 bar berechnet werden. Zwischen den Mischungslücken der binären Subsysteme  $\text{H}_2\text{O-H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O-O}_2$  erstreckt sich ein ternärer Zweiphasenbereich, der in isothermen Dreiecksprismen gezeigt wird. Er schrumpft mit steigender Temperatur.

## Abstract

Calculation of Phase Equilibria, Critical Curves and Excess Functions for Binary and Ternary Water-Oxygen-Hydrogen Systems up to 200 MPa and 400°C

A rational equation of state for higher, reduced temperatures with repulsion and attraction terms permits calculation of phase equilibria, critical curves and excess functions for the binary systems  $\text{H}_2\text{-O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O-H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O-O}_2$ . For the first system comparison with  $\text{H}_2\text{-N}_2$ , for the two others comparison with experimental data is possible. With this basis, isothermal phase diagrams for the ternary systems  $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{-O}_2$  between 523K and 643K up to 2000 bar could be predicted. Between the miscibility gaps for the binary subsystems  $\text{H}_2\text{O-H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O-O}_2$  a ternary two-phase region extends, which is demonstrated with triangular isothermal prisms. The two-phase region shrinks with increasing temperature.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Berechnungsverfahren</b>	<b>1</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>3</b>
3.1	Die binären Subsysteme . . . . .	3
3.1.1	Wasserstoff-Sauerstoff . . . . .	3
3.1.2	Wasser-Wasserstoff . . . . .	4
3.1.3	Wasser-Sauerstoff . . . . .	4
3.2	Das ternäre System Wasser-Sauerstoff-Wasserstoff . . . . .	5
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>25</b>
<b>A</b>	<b>Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen</b>	<b>25</b>

## Abbildungsverzeichnis

3.1	Kritische Kurve von Wasserstoff–Stickstoff . . . . .	7
3.2	Phasengleichgewichte von Wasserstoff–Stickstoff . . . . .	8
3.3	Exzessvolumen von Wasserstoff–Stickstoff . . . . .	9
3.4	Kritische Kurve von Wasserstoff–Sauerstoff . . . . .	10
3.5	Phasengleichgewichte von Wasserstoff–Sauerstoff . . . . .	11
3.6	Exzessvolumen von Wasserstoff–Sauerstoff . . . . .	12
3.7	Kritische Kurven von Wasser–Wasserstoff . . . . .	13
3.8	Phasengleichgewichte von Wasser–Wasserstoff . . . . .	14
3.9	Exzessvolumina von Wasser–Wasserstoff . . . . .	15
3.10	Kritische Kurven von Wasser–Sauerstoff . . . . .	16
3.11	Phasengleichgewichte von Wasser–Sauerstoff . . . . .	17
3.12	Exzessvolumina von Wasser–Sauerstoff . . . . .	18
3.13	Phasengrenzflächen im System Wasser–Sauerstoff–Wasserstoff bei 523 K	19
3.14	Phasengrenzflächen im System Wasser–Sauerstoff–Wasserstoff bei 573 K	20
3.15	Phasengrenzflächen im System Wasser–Sauerstoff–Wasserstoff bei 623 K	21
3.16	Phasengrenzflächen im System Wasser–Sauerstoff–Wasserstoff bei 643 K	22

## 1 Einleitung

Die Schadstoffbeherrschung in der Umwelt spielt gegenwärtig eine bedeutende Rolle. Dabei ist der Einsatz neuer Technologien zur Entsorgung von Sonderabfall wünschenswert. Die Anwendung überkritischer Fluide zur oxidativen Behandlung von Schadstoffkonzentraten kann als eine aussichtsreiche Einsatzmöglichkeit angesehen werden.

Zunehmendes Interesse an Hochdruckgleichgewichtsdaten besteht vor allem in Zusammenhang mit Extraktionsverfahren unter Verwendung überkritischer Lösungsmittel (L1). Daneben haben thermodynamische Daten bis zu hohen Drücken und Temperaturen umfangreichen Nutzen in der angewandten Geochemie (L2) und bei der Erdölförderung (L3,L4).

## 2 Berechnungsverfahren

Zur Vorbereitung und quantitativen Auswertung von chemischen Reaktionen in überkritischen, wässrigen Phasen sind entsprechende Berechnungsverfahren entwickelt worden. Die daraus gewonnenen Stoffdaten können für experimentelle Arbeiten genutzt werden. Die theoretische Behandlung von Fluid-Phasengleichgewichten, kritischen Kurven sowie Exzess-Funktionen für überkritische Zustände bei hohen Drücken und Temperaturen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Dies lässt sich insofern begründen, als die experimentelle Erfassung von Mehrkomponentensystemen durch zeitliche und apparative Aufwendigkeit gekennzeichnet ist und sich letztlich zu einer kostspieligen Angelegenheit entwickelt hat.

Das für diesen Auftrag verwendete Berechnungsverfahren wurde mittels eines störungstheoretischen Ansatzes konzipiert (L5,L6,L7). Die Repulsionswechselwirkung harter Körper wurde mit dem Carnahan-Starling-One-Fluid-Modell (CSOF) beschrieben (L8). Für die attraktive Wechselwirkung diente das Square-Well- oder Kastenpotential. Der zweite Virialkoeffizient für das Kastenpotential ist durch eine einfache analytische Funktion gegeben (L9). Hinsichtlich der Zustandsgleichung ist damit im Attraktionsteil lediglich eine Approximation vorgenommen worden, die bei hohen Dichten und Temperaturen nur eine sekundäre Rolle spielt. Unter diesen Bedingungen überwiegt die Repulsion, welche durch die Hartkugelnzustandsfunktion eindeutig beschrieben wird.

Die Erweiterung auf Mischungen erfolgt in Form von quadratischen Mischungsregeln, die den exakten Ausdruck für den zweiten Virialkoeffizienten in Grenzfall geringer Dichte reproduzieren und ebenfalls störungstheoretisch begründet sind (L10).

Die relative Potentialtopfbreite des Kastenpotentials  $w_{ii}$  regelt die Temperaturabhängigkeit der attraktiven Wechselwirkung. Bei der Bestimmung der relativen

Potentialtopfbreite  $w_{ii}$  aus der Dampfdruckkurve kann eine Differenzierung nach Stoffpolaritäten vorgenommen werden. Mit zunehmender Polarität ergibt sich eine Verringerung der relativen Potentialtopfbreite. Die Dampfdruckkurven unpolarer Stoffe werden von Potentialtopfbreiten im Bereich von  $w_{ii}=2.5$  reproduziert. Für quadrupolare Substanzen sind Werte von  $w_{ii}=1.8$  geeignet, während für stark polare Stoffe wie Wasser  $w_{ii}$ -Werte im Bereich von  $w_{ii}=1.5$  erforderlich sind.

Durch die Bildung einer Padé-Approximation aus dem zweiten und dritten Virialkoeffizienten des Kastenpotentials ist in Verbindung mit einer Hartkörperzustandsfunktion (CSOF) eine quantitative Beschreibung des Phasenverhaltens auch bei stark unsymmetrischen, wässrigen Systemen möglich (L11,L12).

Bei Anwendung auf fluide Mischphasen sind Parameter der gemischten Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Molekülen erforderlich. Sofern für die in fluiden Mischungen auftretenden Wechselwirkungen identische Werte der relativen Potentialtopfbreite verwendet werden, können die in der Mischphasenthermodynamik gebräuchlichen Lorentz-Berthelot-Regeln herangezogen werden. Dadurch ist eine Verbindung zwischen den Parametern der gemischten Wechselwirkung und den Reinstoffparametern erstellt.

Die darin auftretenden Parameter  $k_r$  und  $k_e$  entsprechen den Abweichungen vom arithmetischen Mittel der effektiven Durchmesser und dem geometrischen Mittel der Potentialenergien. Der  $k_e$ -Wert weicht umso mehr vom Wert  $k_e=1.00$  zu kleineren Werten ab, je unterschiedlicher die attraktiven intermolekularen Wechselwirkungen der betrachteten Mischungspartner sind. Verfügen beide Mischungspartner über den gleichen Wechselwirkungstyp, so weicht der  $k_e$ -Wert nur geringfügig vom Wert  $k_e=1.00$  ab. Der Parameter  $k_r$ , der bei der Bestimmung der gemischten repulsiven Wechselwirkung auftritt, kann zu deskriptiven Zwecken angepasst werden.

Für die Beschreibung fluider Mehrkomponentensysteme wurden die Van der Waals One-Fluid Mischungsregeln in Verbindung mit zwei binären, Mischungsspezifischen Parametern verwendet (L13). Die Potentialparameter des hypothetischen Fluids werden durch quadratische Abhängigkeiten von den Molenbrüchen und den Eigenschaften der realen Mischungspartner bestimmt.

Im Anhang A ist eine Zusammenstellung der verwendeten Zustandsfunktion zu finden. Die effektiven Eigenvolumina  $\beta_{ij}$  beziehen sich auf molare Größen und sind temperaturabhängig. Die charakteristischen Potentialenergien  $\epsilon_{ij}$  sind in Temperatureinheiten angegeben. Eigenvolumina und Potentialenergien werden aus den kritischen Daten der Reinstoffe ermittelt. Die binären, Mischungsspezifischen Parameter der gemischten Wechselwirkung werden aus Anpassung an experimentelle Mischungsdaten oder durch Abschätzung erhalten.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Die binären Subsysteme

Zur Lösung der nichtlinearen Gleichungssysteme für Phasengleichgewichte und kritischen Erscheinungen sind Startpunkte notwendig, die in aufwendigen Suchverfahren ermittelt oder durch die physikalischen Randbedingungen bestimmt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Phasenverhalten ausgehend von kritischen Punkten bestimmt, die als Teil des Binodalzustandsgebietes exakte Startwerte bilden und bei Vermeidung von trivialen Lösungen der Gleichungssysteme keine Konvergenzprobleme aufwerfen. Das mathematisch numerische Verfahren und der Algorithmus sind in der Dissertation von M.Heilig und in der Diplomarbeit von A.Saur näher beschrieben (L5,L14).

#### 3.1.1 Wasserstoff-Sauerstoff

Diesem binären System stehen keine experimentellen Daten zur Verfügung, so daß das Phasenverhalten lediglich auf rechnerischem Weg zugänglich ist. Die theoretische Beschreibung erfolgte bislang mit zwei verschiedenen Zustandsgleichungen. Beide Verfahren lieferten gute Ergebnisse und sind bereits für eine baldige Veröffentlichung eingereicht worden (L15).

Die Vorgehensweise beider Verfahren bestand darin, daß ein System herangezogen wurde, dessen stoffliche und physikalische Eigenschaften dem Wasserstoff-Sauerstoff-System ähnlich sind. Für diese Zwecke geeignet war das Wasserstoff-Stickstoff-System, das ausführlich experimentell untersucht wurde (L16,L17). Sowohl für das diesem Bericht zugrunde liegende wie auch für das obengenannte (L5) Verfahren wurde das störungstheoretische Modell herangezogen. Um eine möglichst einfache und physikalisch sinnvoll interpretierbare Wahl der Parameter zu erhalten, wurden den Mischungsparametern  $k_\sigma$  und  $k_\epsilon$  der Wert  $k_\sigma, k_\epsilon = 1.00$  zugeschrieben. Mit diesen Werten und der relativen Potentialtopfbreite  $w_{ii} = 3.5$  konnten, hinsichtlich der Anpassung an vorhandene experimentelle Daten von kritischen Kurven und Phasengleichgewichten, zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden. Die Resultate des Systems Wasserstoff-Stickstoff sind in den Abbildungen 3.1 bis 3.3 wiedergegeben.

Zur Berechnung der kritischen Kurve, der Phasengleichgewichte und der Exzessvolumina des Systems Wasserstoff-Sauerstoff wurde der analoge Satz von Parametern des Systems Stickstoff-Wasserstoff herangezogen. Die entsprechenden Ergebnisse können aus den Abbildungen 3.4 bis 3.6 entnommen werden. Ein Vergleich der kritischen Kurven der Systeme Wasserstoff-Sauerstoff und Wasserstoff-Stickstoff zeigt, daß man für das System Stickstoff-Wasserstoff eine bessere Mischbarkeit der Partner erhält, als für das Wasserstoff-Sauerstoff System.

Für die weiteren Berechnungen der binären Subsysteme Wasser-Wasserstoff und Wasser-Sauerstoff wurde  $w_{ii} = 3.5$  konstant gehalten. Desweiteren erhielt  $k_\sigma$  den Wert  $k_\sigma = 1.00$  und lediglich  $k_\epsilon$ , der Parameter der die Ungleichheit der Molekeln beschreibt, wurde variiert, entsprechend der Anpassung an experimentelle, thermodynamische Daten.

### 3.1.2 Wasser-Wasserstoff

Dieses von T.M. Seward et al. experimentell untersuchte System zeigt in der P,T-Projektion eine kritische Kurve, welche nahezu eine vertikale Gerade ist und ein Gas-Gas Gleichgewicht 1. Art darstellt (L18). Eine sehr gute Anpassung der berechneten an die experimentelle kritische Kurve konnte mit  $w_{ii} = 3.5$ ,  $k_\sigma = 1.00$  und  $k_\epsilon = 0.79$  erzielt werden. In Abbildung 3.7 sind die Ergebnisse veranschaulicht. Die Berechnung der Phasengleichgewichte dieses Systems mit demselben Parametersatz zeigt, im Vergleich zum Experiment, eine beidseitige Verschiebung der Binodalisothermen, wobei auf der wasserreichen Seite eine stärkere Verschiebung (bis zu 13 Mol% bei  $T=523\text{K}$  und  $p=200\text{MPa}$ ) auftritt (Abb.3.8). Aus der Berechnung ergibt sich ein besseres Löslichkeitsverhalten des Wasserstoffs in Wasser als es der Realität entspricht. Entsprechendes ist auch auf der Gegenseite zu erkennen (etwa 5 Mol% bei  $T=523\text{K}$  und  $p=200\text{MPa}$ ). Die Übereinstimmung der Exzessvolumina bei  $400^\circ\text{C}$  und verschiedenen Drücken ist zufriedenstellend. Bei  $100\text{MPa}$  zeigt die Berechnung bei einer Wasserstoffkonzentration von ca. 20 Mol% ein leicht negatives Exzessvolumen, (Abb.3.9).

### 3.1.3 Wasser-Sauerstoff

Dieses System wurde von M.L.Japas et al. experimentell untersucht (L19). Die kritische Kurve dieses Systems ist vom Typ II mit einem Temperaturminimum bei  $T=640\text{K}$  (L20,L21). Die Isothermen zwischen dem Temperaturminimum und der kritischen Temperatur von reinem Wasser ( $647\text{K}$ ) sind in zwei Schleifen geteilt.

Eine gute Angleichung der kritischen Kurven konnte mit  $w_{ii} = 3.5$ ,  $k_\sigma = 1.00$  und  $k_\epsilon = 0.60$  erzielt werden. Ein Vergleich der berechneten und experimentellen kritischen Kurven zeigt in der P,T-Projektion im Temperaturminimum einen unwesentlichen Unterschied von nur 3K (Abb.3.10).

Die theoretische Beschreibung der Phasengleichgewichte ist bei diesem System erfolgreicher, als beim Wasser-Wasserstoff-System (Abb.3.11). Der Vergleich zeigt ebenfalls eine engere Mischungslücke mit beidseitiger Verschiebung. Allerdings beträgt die Abweichung z.B. bei  $T=523\text{K}$  und  $p=200\text{MPa}$  etwa 5 Mol% auf der wasserstoffreicheren Seite und ca. 4 Mol% auf der wasserreichen Seite. Auch dieses Ergebnis liefert ein

besseres Löslichkeitsverhalten der beiden Partner ineinander als der Wirklichkeit entspricht.

Die Wiedergabe der Exzessvolumina bei 400° C erfolgte gleichfalls zufriedenstellend (Abb.3.12). Die Abweichung vom idealen Verhalten der Mischung ist beim Wasser-Sauerstoff System größer als beim Wasser-Wasserstoff System.

### 3.2 Das ternäre System Wasser-Sauerstoff-Wasserstoff

Auf der Grundlage der in den binären Systemen ermittelten Mischungsparameter, wurden die Berechnungen in den höheren wässrigen Systemen durchgeführt.

Im folgenden wird das Phasenverhalten in Form von isothermen Prismen diskutiert werden, die quantitativ die Berechnungsergebnisse wiedergeben. Die Kanten geben das Verhalten der jeweiligen reinen Komponenten wider. Binäre Mischungslücken, die aus den Berechnungen resultieren, sind durch Punkte an den binären Randsystemen der Prismenseiten gekennzeichnet. Der heterogene Zustandsbereich im ternären Raum ist durch Flächen bei konstantem Druck mit eingezeichneten Konoden dargestellt.

Die Berechnung erfolgte so, als für eine Folge von Konzentrationen in einer der Phasen, die einer Geraden im Konzentrationsdreieck entsprechen, vorgegeben und das nichtlineare Gleichungssystem zur Bestimmung der Konzentrationen in der zweiten Phase und der Molvolumina der koexistenten Phasen gelöst wurden. Als Ausgangspunkt dienten Daten der binären Randsysteme bzw. schon ermittelte ternäre Phasengleichgewichte.

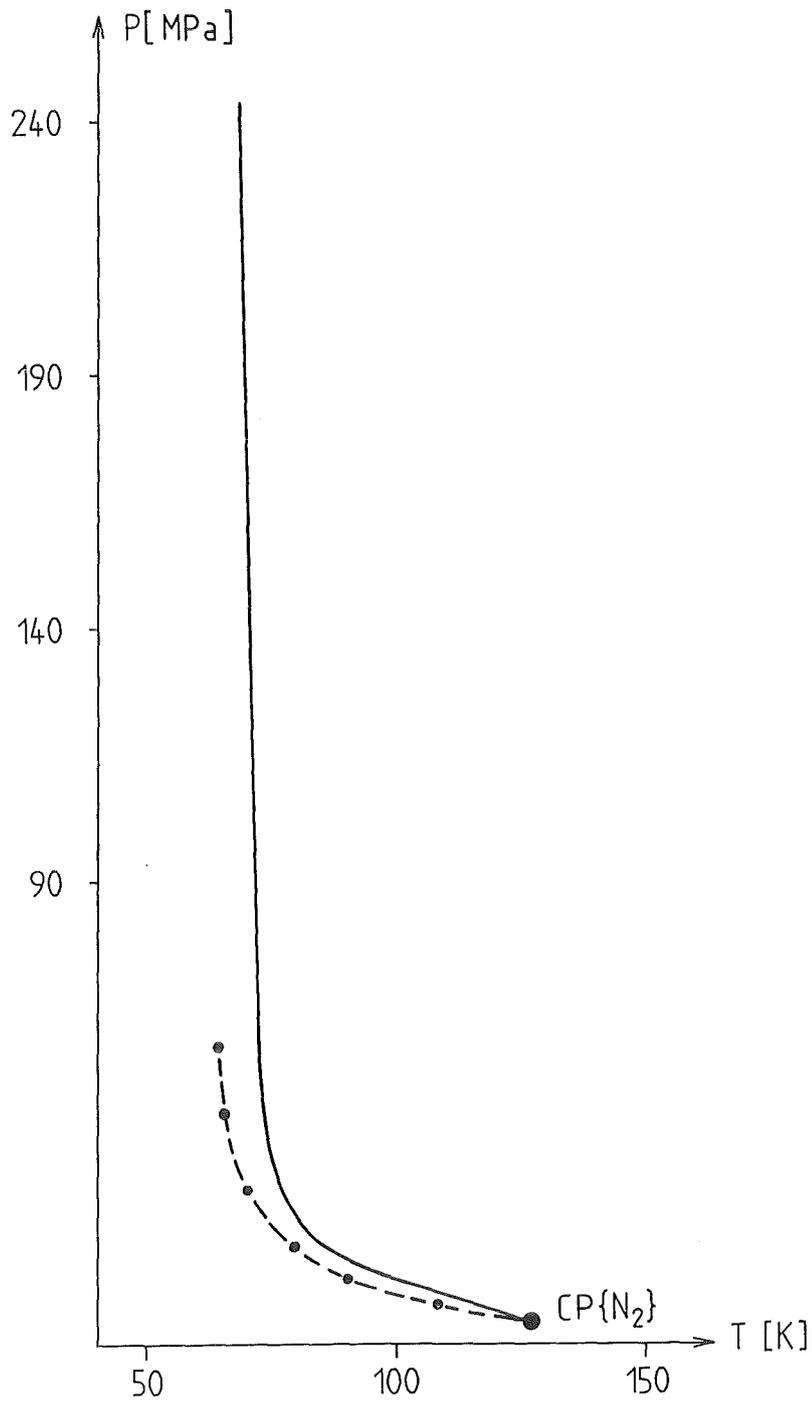
Die Abbildung 3.13 zeigt das Phasenverhalten bei 523K im Druckbereich bis 250MPa. Die Seitenflächen des Prismas repräsentieren die binären Subsysteme. Diese zeigen von der Dampfdruckkurve des Wassers ausgehende Mischungslücken. Im Druckbereich oberhalb des Dampfdruckes von Wasser ist eine kontinuierlich die beiden wässrigen Subsysteme verbindende Mischungslücke vorhanden. Das homogene Zustandsgebiet ist in zwei kleine Bereiche, zum einen an der binären Wasserstoff-Sauerstoffseite und zum anderen an der Ecke des reinen Wassers, aufgeteilt.

In Abbildung 3.14 wird das Phasenverhalten bei 573K dargestellt. Man erkennt eine Vergrößerung des homogenen Zustandsgebietes sowohl an der Ecke des reinen Wassers als auch an der binären Wasserstoff-Sauerstoffseite. Sauerstoff- und wasserstoffhaltige Mischphasen stehen im Gleichgewicht mit einer an Wasserstoff und Sauerstoff angereicherten wasserhaltigen Phase.

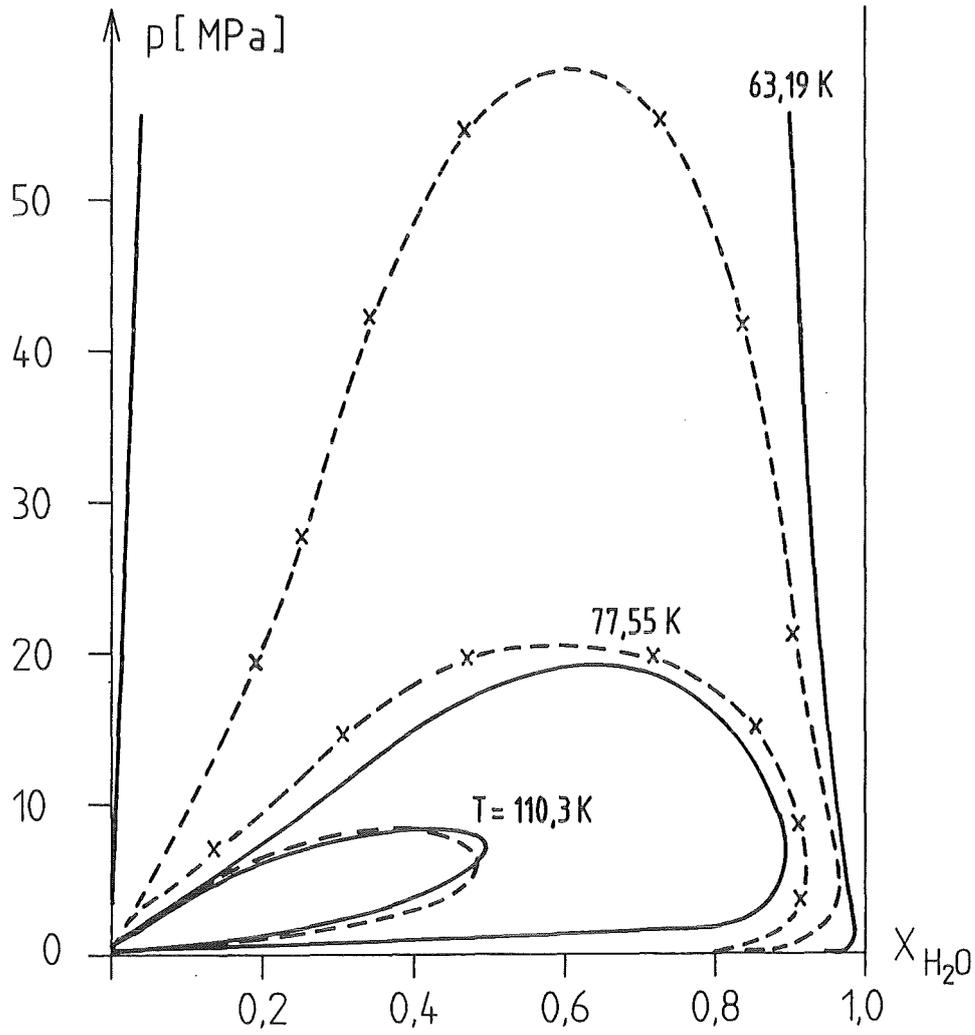
Die Abbildung 3.15 veranschaulicht das Phasenverhalten bei 623K. Das heterogene Zustandsgebiet erstreckt sich oberhalb ca. 150MPa lediglich über den mittleren Konzentrationsbereich. Mit abnehmenden Druck erstreckt sich das Zweiphasengebiet mehr

und mehr zur Ecke des reinen Wassers. Gleichzeitig ist eine Zunahme des homogenen Zustandsgebietes an der binären Wasserstoff-Sauerstoffseite zu beobachten.

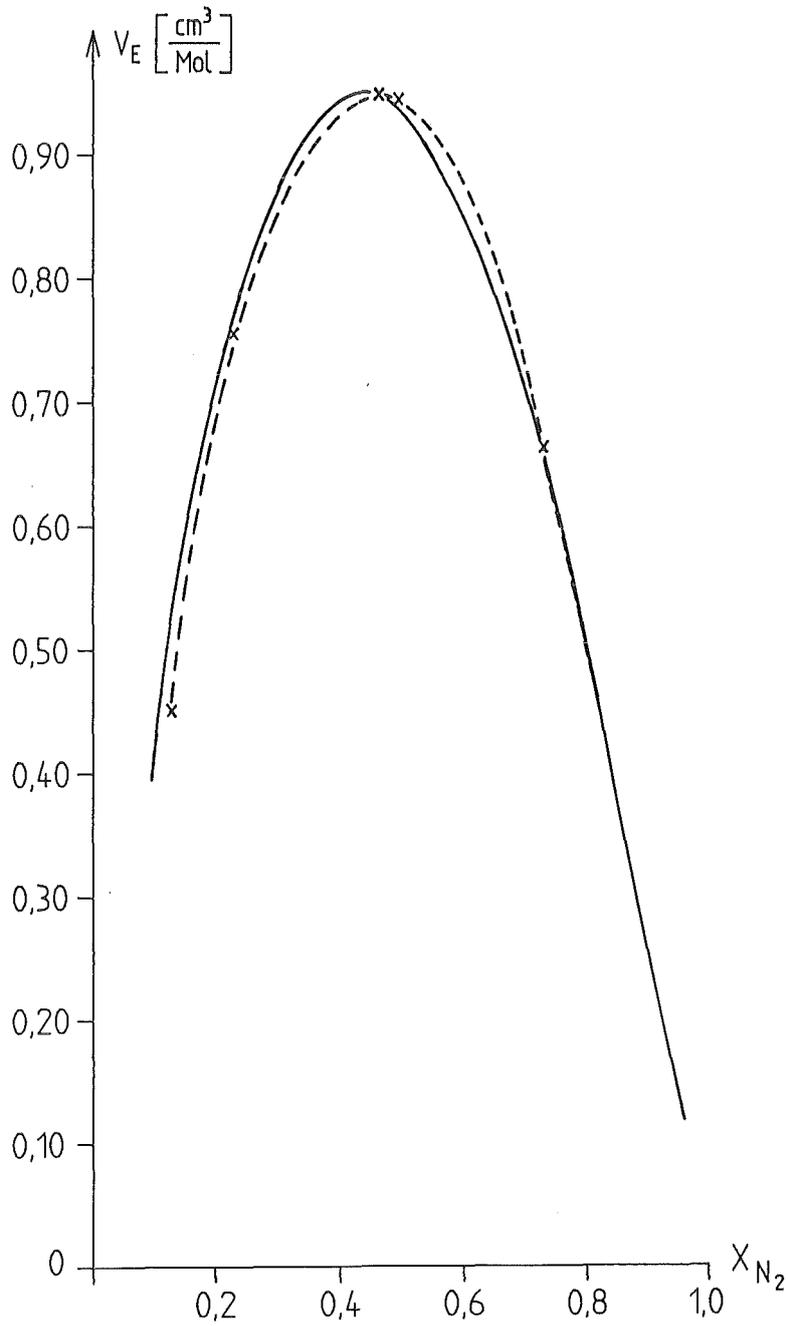
Das wohl in diesem Bericht interessanteste Phasenverhalten zeigt die Abbildung 3.16 bei 643K (die kritische Temperatur von Wasser beträgt  $T=647\text{K}$ ). Man erkennt auf der binären Wasser-Sauerstoffseite einen schleifenartigen Verlauf der Isotherme, deren Minimum einem kritischen Punkt bei ca.130MPa entspricht. Der isotherme Verlauf des Wasser-Wasserstoff Systems erfolgt von der Dampfdruckkurve des reinen Wassers ausgehend. Mit abnehmenden Druck erkennt man eine Verengung des heterogenen Zustandsbereiches, welcher sich unterhalb von 150MPa auf die Wasser-Wasserstoffseite konzentriert. Die Berechnungen im ternären Zustandsgebiet in der Umgebung von 150MPa bis 175MPa sind mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da die Vorgabe von Konzentrationen einer Phase auf einer Geraden im Konzentrationsbereich nicht ausreichend ist. Zur effektiven Berechnung dieses Zustandsbereiches wäre eine Modifikation der Programmablaufsteuerung erforderlich.



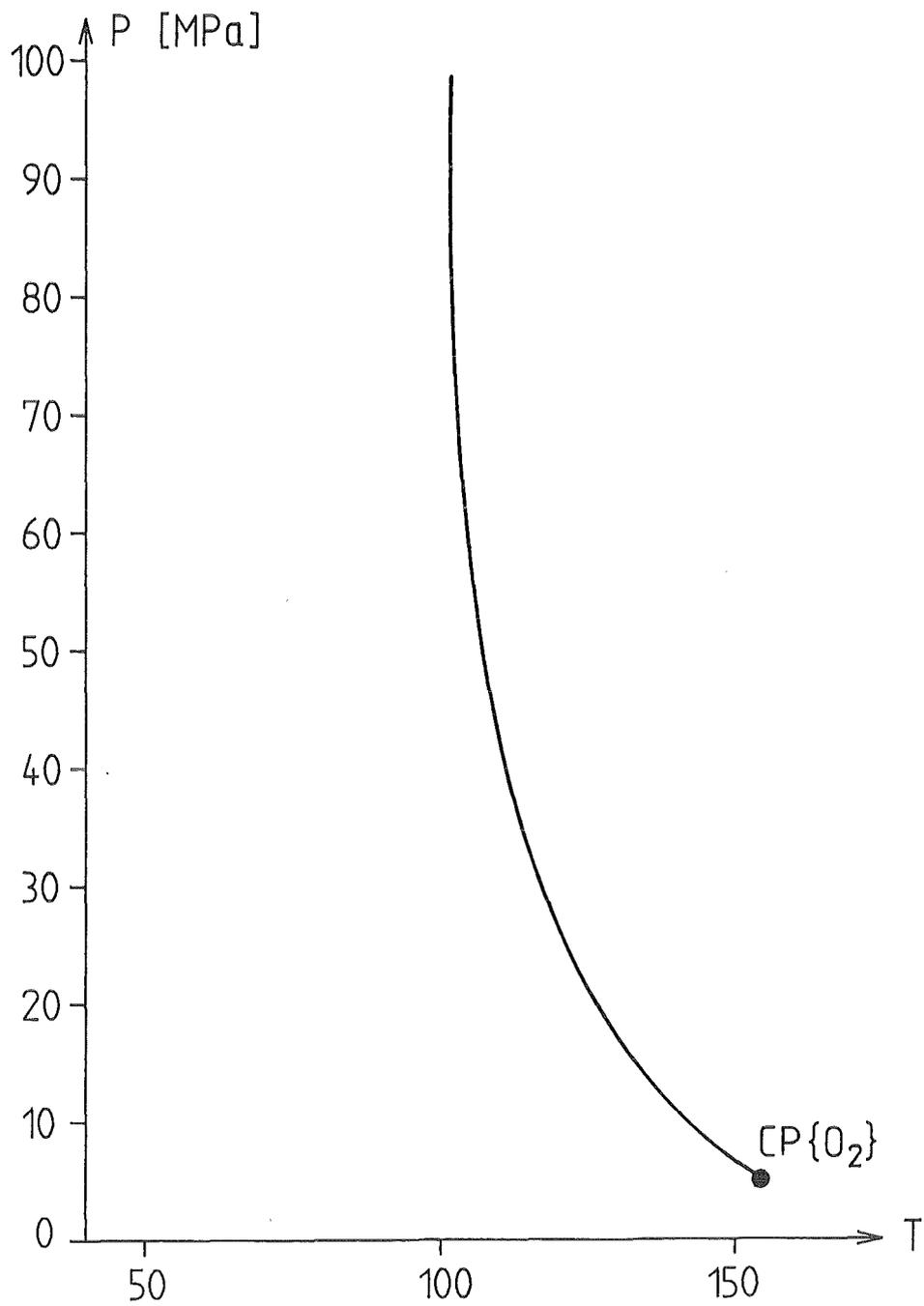
**Abb. 3.1:** Experimentelle (-.-) und mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_{\sigma}=1.0$  und  $k_{\epsilon}=1.0$  berechnete (—) kritische Kurven des binären Systems Wasserstoff-Stickstoff



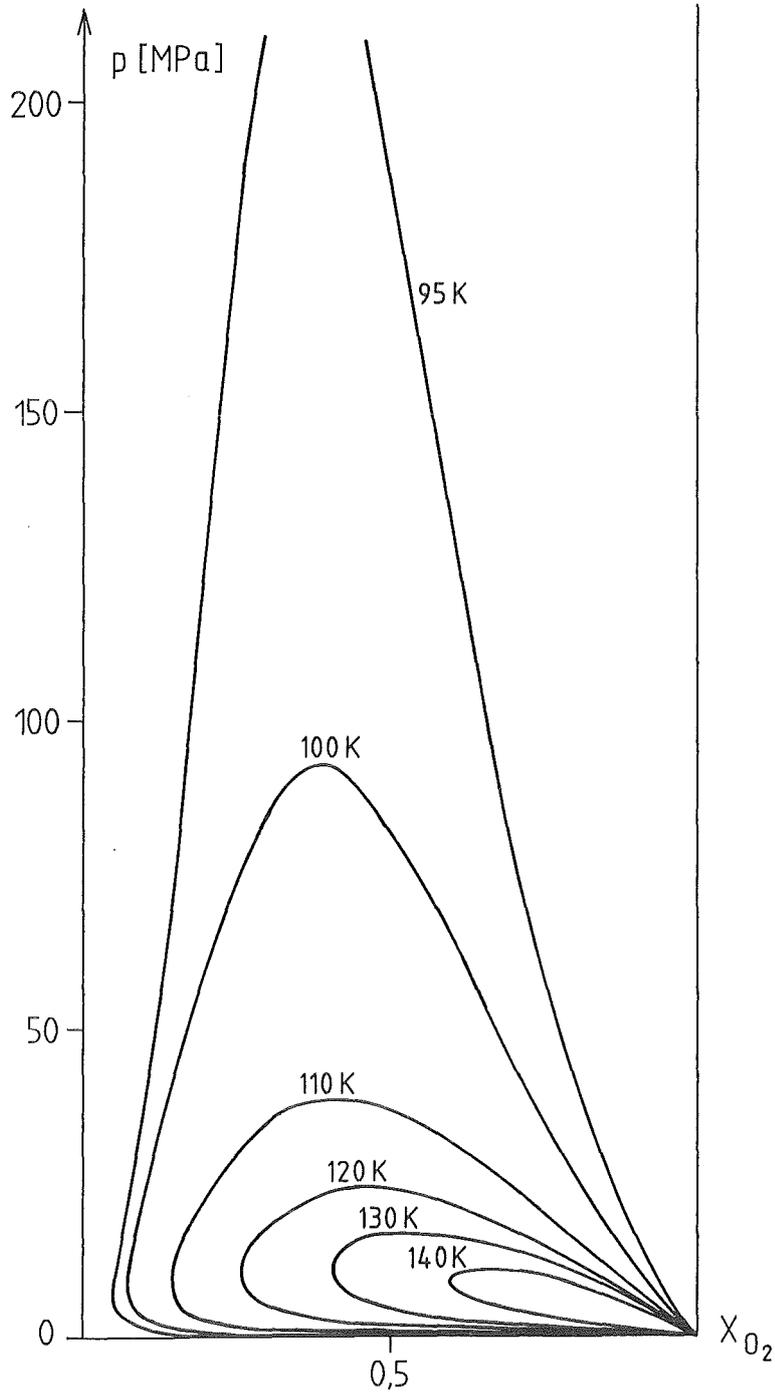
**Abb. 3.2:** Experimentelle (-x-) und mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_{\sigma}=1.0$  und  $k_{\epsilon}=1.0$  berechnete (—) Isothermen des binären Systems Wasserstoff-Stickstoff



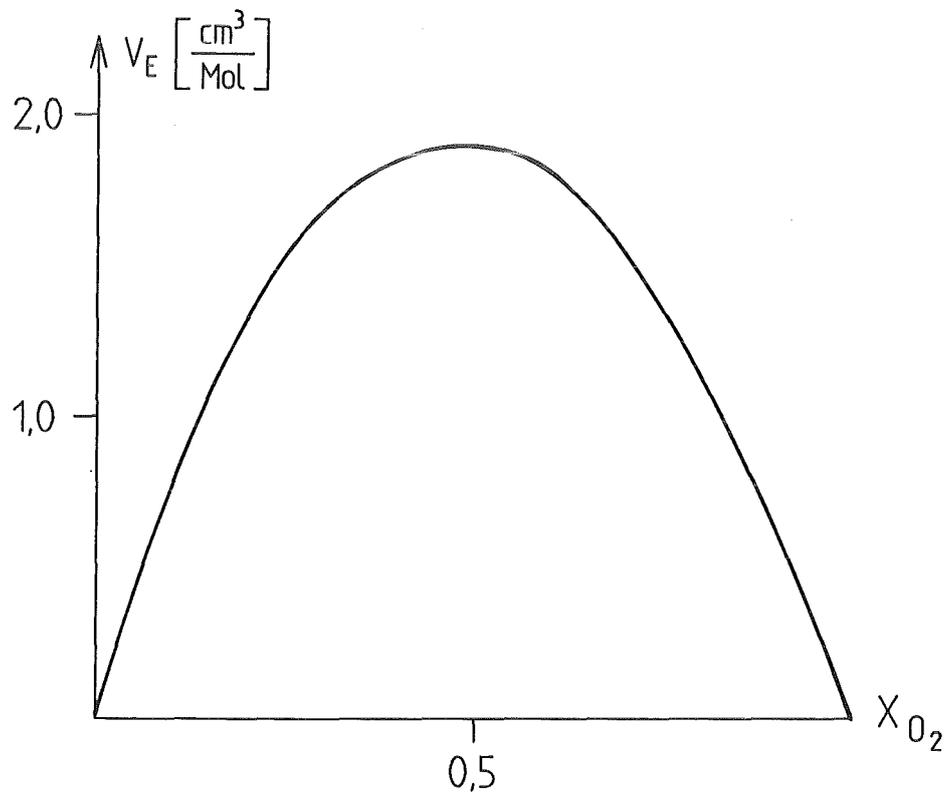
**Abb. 3.3:** Experimentelles (-x-) und mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_{\sigma}=1.0$  und  $k_{\epsilon}=1.0$  berechnetes (—) Exzessvolumen des binären Systems Wasserstoff-Stickstoff bei  $p=40.5$  MPa und  $T=373$  K



**Abb. 3.4:** Mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_{\sigma}=1.0$  und  $k_{\epsilon}=1.0$  berechnete (—) kritische Kurve des binären Systems Wasserstoff-Sauerstoff



**Abb. 3.5:** Mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_{\sigma}=1.0$  und  $k_{\epsilon}=1.0$  berechnete (—) Isothermen des binären Systems Wasserstoff-Sauerstoff



**Abb. 3.6:** Mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_o=1.0$  und  $k_c=1.0$  berechnetes (—) Exzessvolumen des binären Systems Wasserstoff-Sauerstoff bei  $p=40.5$  MPa und  $T=373$  K

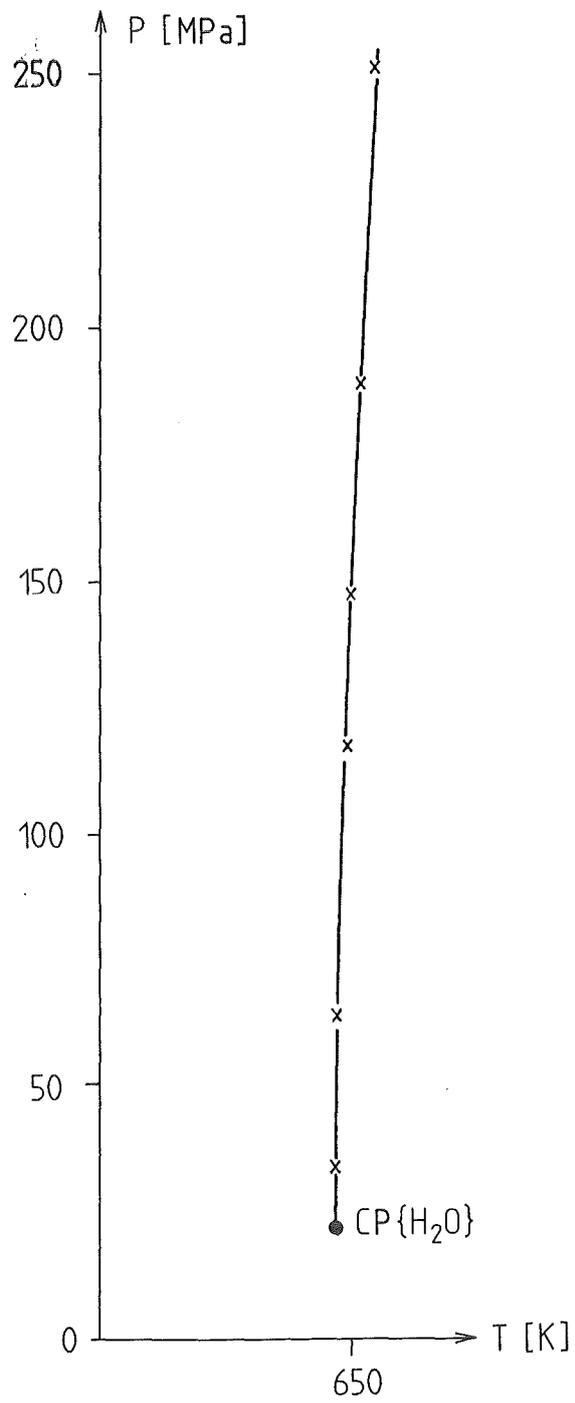
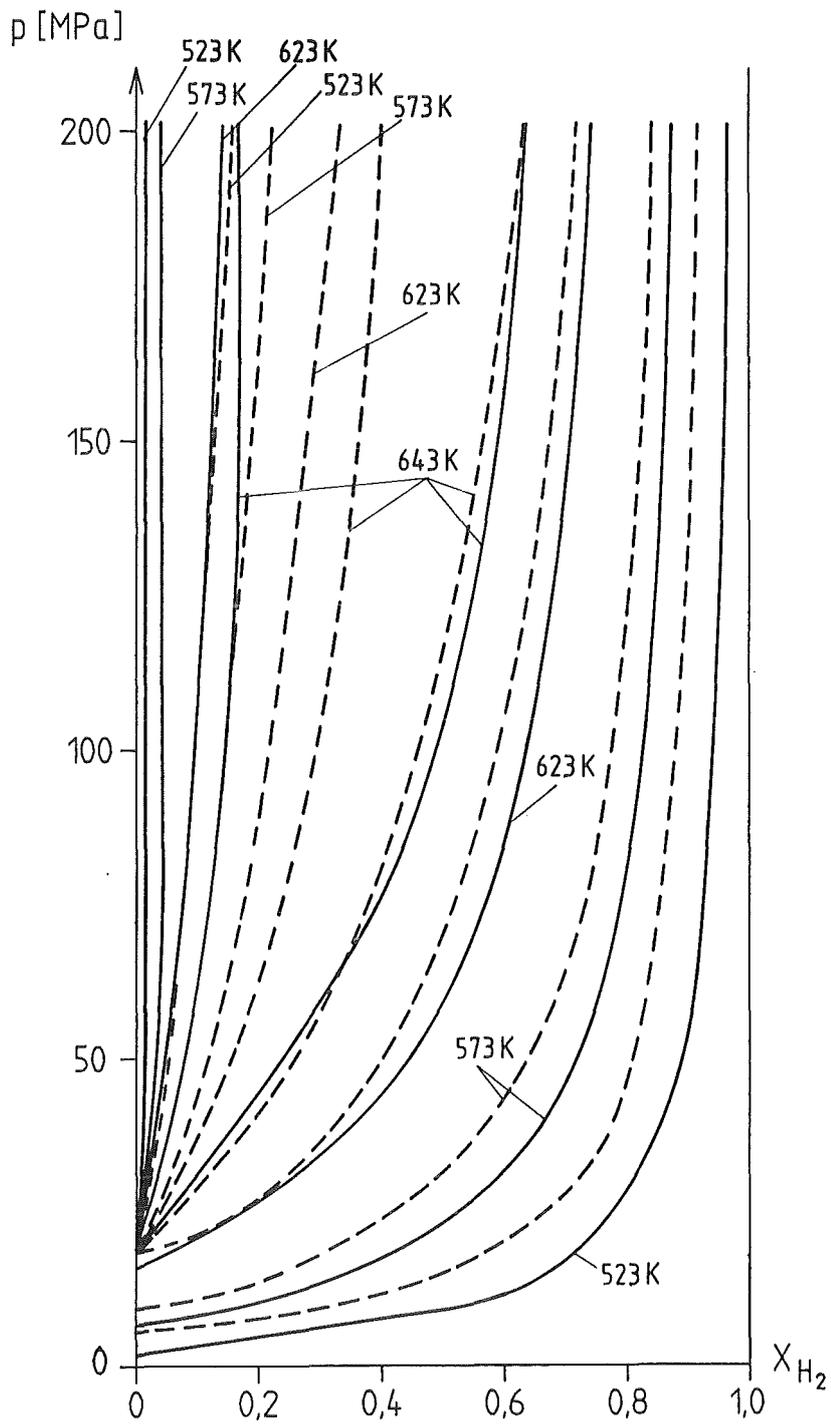


Abb. 3.7: Experimentelle (—) und mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_{\sigma}=1.0$  und  $k_{\epsilon}=0.79$  berechnete ( x ) kritische Kurven des binären Systems Wasser-Wasserstoff



**Abb. 3.8:** Experimentelle (—) und mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_{\sigma}=1.0$  und  $k_{\epsilon}=0.79$  berechnete (- -) Isothermen des binären Systems Wasser-Wasserstoff

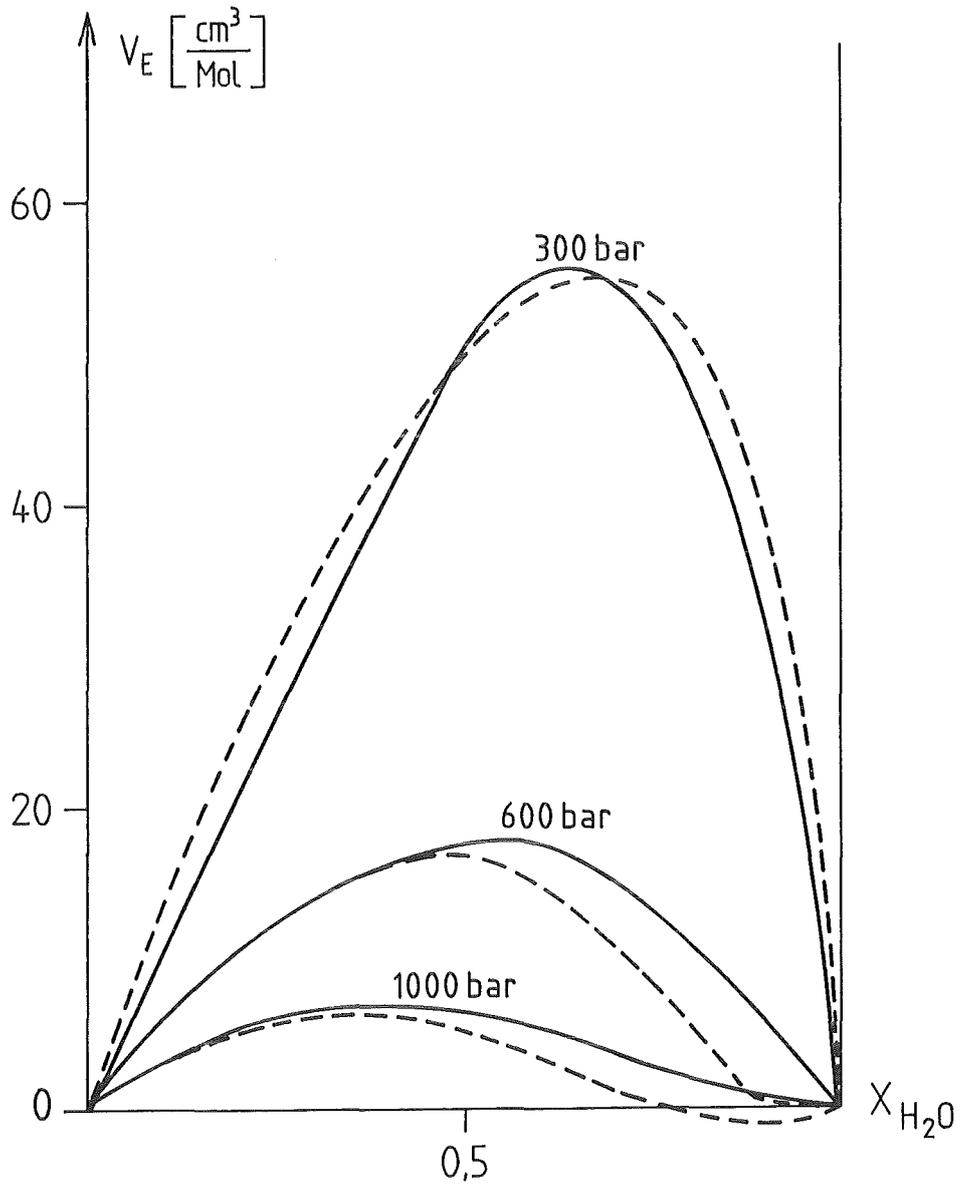
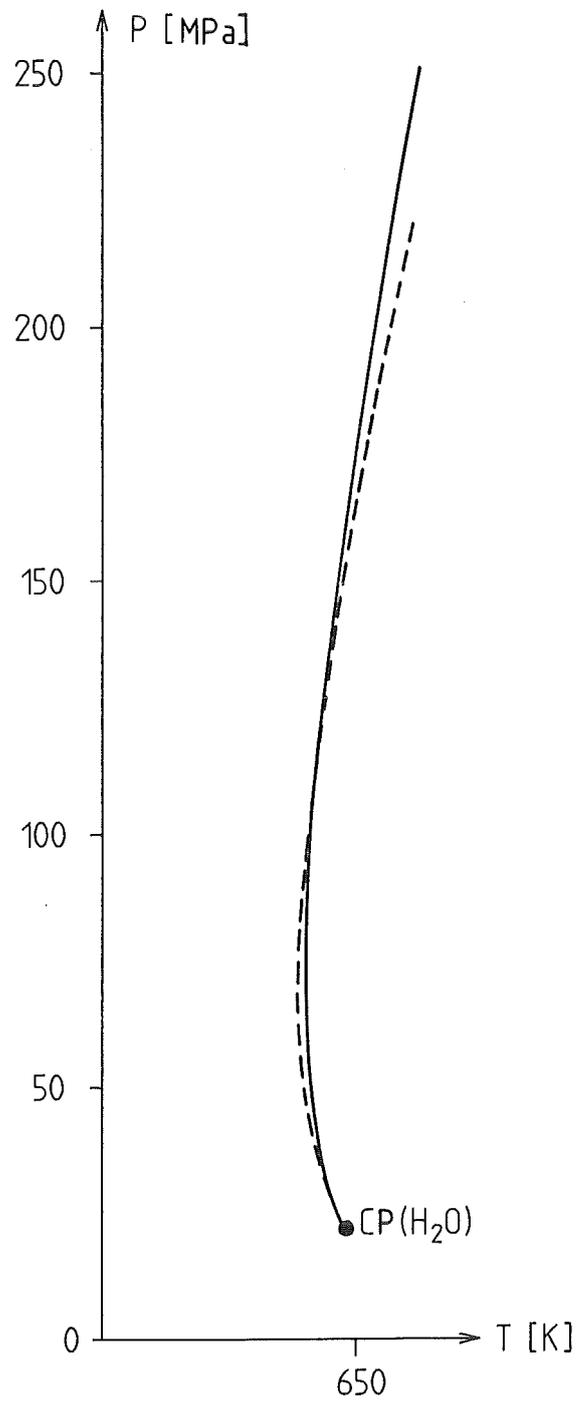
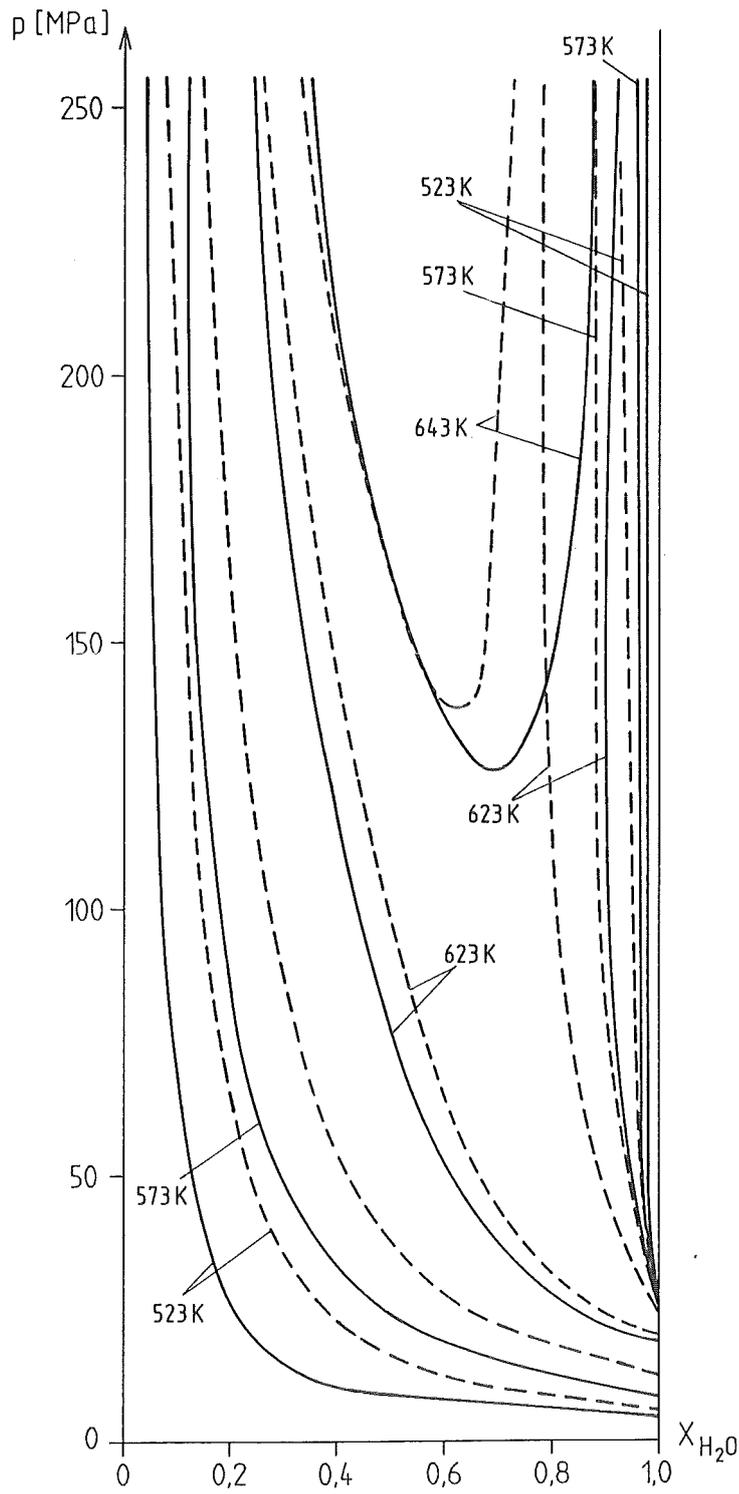


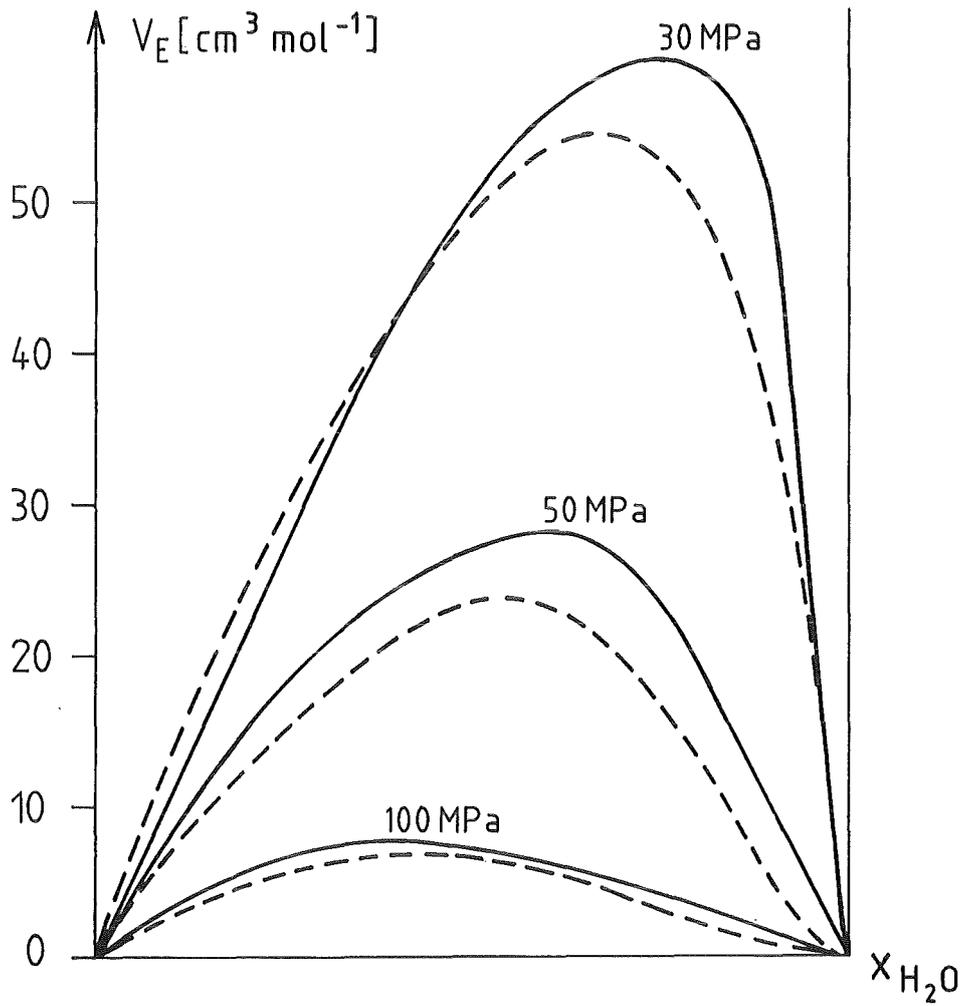
Abb. 3.9: Experimentelle (—) und mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_\sigma=1.0$  und  $k_\epsilon=0.79$  berechnete (- -) Exzessvolumina des binären Systems Wasser-Wasserstoff bei  $T=673\text{K}$



**Abb. 3.10:** Experimentelle (—) und mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_{\sigma}=1.0$  und  $k_{\epsilon}=0.60$  berechnete (- -) kritische Kurven des binären Systems Wasser-Sauerstoff



**Abb. 3.11:** Experimentelle (—) und mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_{\sigma}=1.0$  und  $k_{\epsilon}=0.60$  berechnete (- -) Isothermen des binären Systems Wasser-Sauerstoff



**Abb. 3.12:** Experimentelle (—) und mit den Parametern  $w_{ii}=3.5$ ,  $k_\sigma=1.0$  und  $k_\epsilon=0.60$  berechnete (- -) Exzessvolumina des binären Systems Wasser-Sauerstoff bei  $T=673\text{K}$

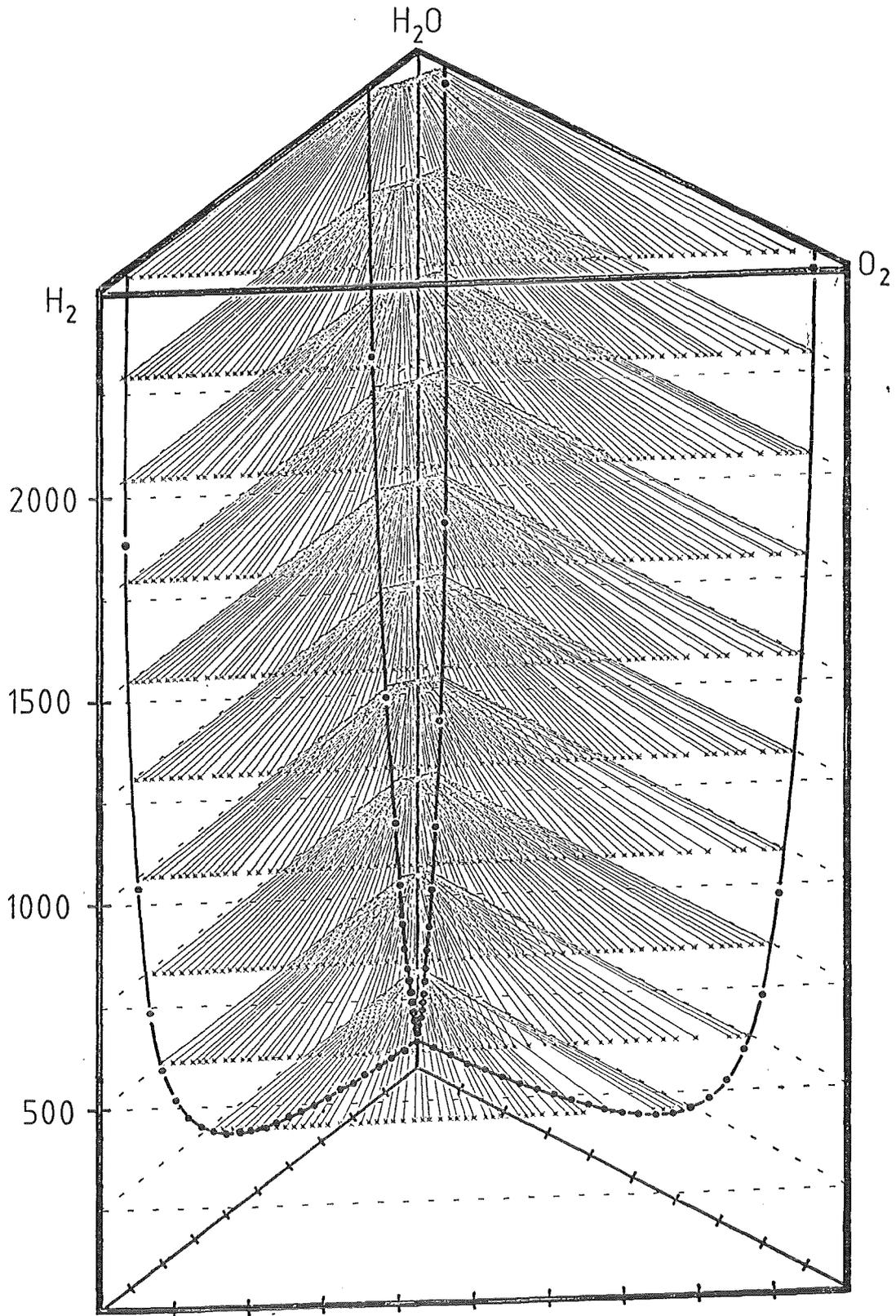


Abb. 3.13: Phasengrenzflächen im System Wasser-Sauerstoff-Wasserstoff bei 523 K

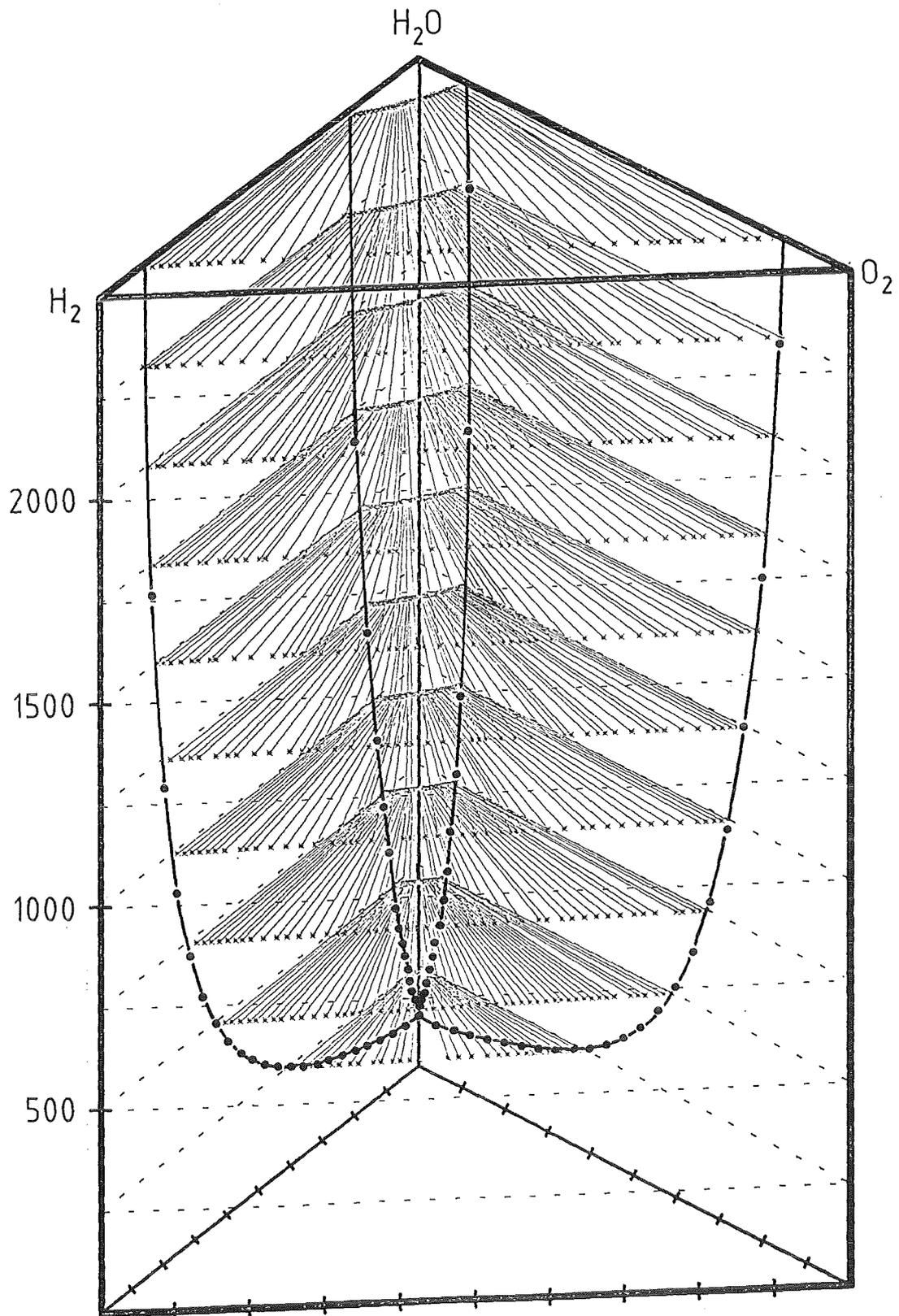


Abb. 3.14: Phasengrenzflächen im System Wasser-Sauerstoff-Wasserstoff bei 573 K

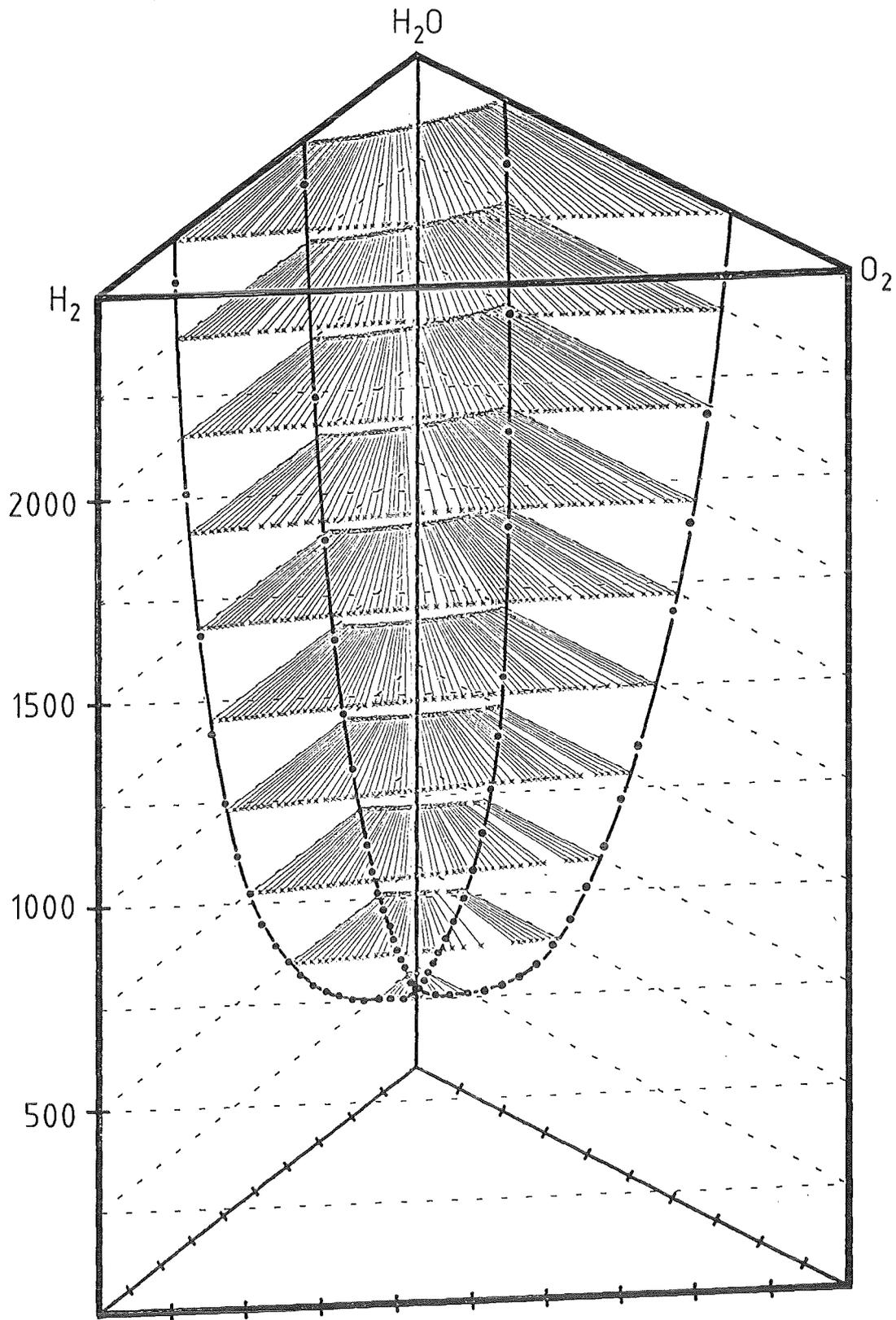


Abb. 3.15: Phasengrenzflächen im System Wasser-Sauerstoff-Wasserstoff bei 623 K

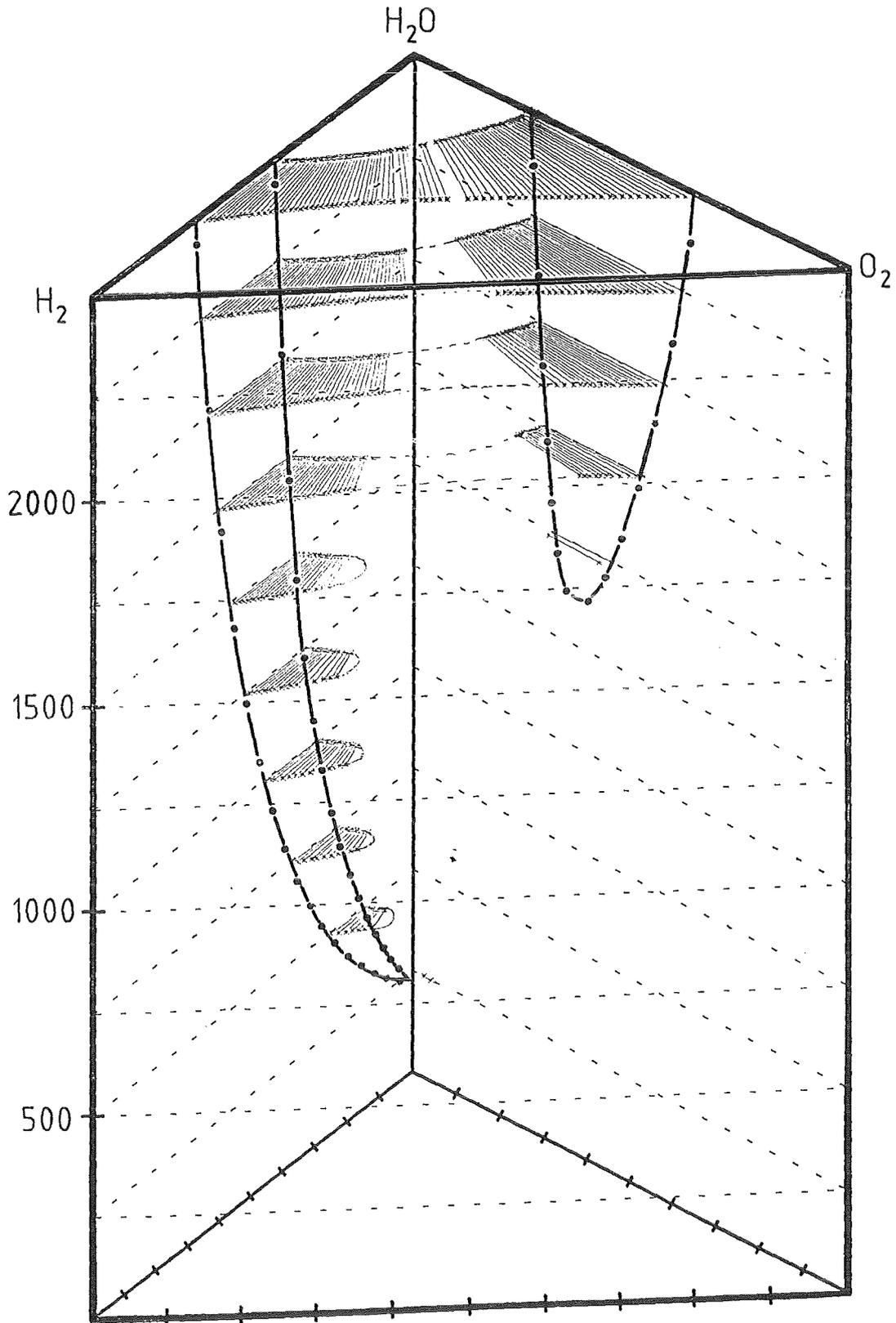


Abb. 3.16: Phasengrenzflächen im System Wasser-Sauerstoff-Wasserstoff bei 643 K. Der nicht durchgezogene Phasenbereich kennzeichnet den extrapolierten Verlauf

## Literatur

- [L1] E.U. Franck, G.M. Schneider (Eds.), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, (1984), 783–926
- [L2] H.L. Barnes (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, Wiley, New York (1979)
- [L3] D.T. Richards, F.E. Wickman (Eds.), *Chemistry and Geochemistry of Solutions of High Temperature and Pressure*, Pergamon Press, Oxford (1979)
- [L4] F.J. Fayers (Ed.), *Enhanced Oil Recovery, Developments in Petroleum Science*, Elsevier, Amsterdam (1981)
- [L5] M. Heilig, Dissertation, Universität Karlsruhe (1988)
- [L6] M. Heilig, E.U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93, (1989), 898–905
- [L7] M. Heilig, E.U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 94, (1990), 27–35
- [L8] N.F. Carnahan, K.E. Starling, *J. Chem. Phys.* 51, (1969), 635
- [L9] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtis, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, (1964)
- [L10] J.A. Barker, D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 47, (1967), 2856
- [L11] T. Kihara, *Adv. Chem. Phys.* 51, (1963), 147
- [L12] T. Kihara, K. Miyoshi, *J. Statist. Phys.* 13, (1975), 337
- [L13] T.W. Leland, J.S. Rowlinson, G.A. Sather, *Trans. Faraday Soc.* 64, (1968), 1447
- [L14] A.Saur, Diplomarbeit Univ.Karlsruhe (1988)
- [L15] U.K. Deiters, M. Neichel, E.U. Franck, Zur Veröffentlichung eingereicht, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1993)
- [L16] W.B. Street, J.C.G. Calado, *J. Chem. Thermodynamics* 10, (1978), 1089–1100
- [L17] E. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 49, (1927), 687–701 und 1955–1957
- [L18] T.M. Seward, E.U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85, (1981), 2–7
- [L19] M.L. Japas, E.U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89, (1985), 1268–1275
- [L20] J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, III. Ed., Butterworths Scientific, London 1982

- [L21] G.M. Schneider, in: Chemical Thermodynamics, Vol. 2, Chap. 4, pp 105-146,  
ed. M.L. McGlashan, A Specialist Report, The Chemical Society, London 1978
- [L22] M.Christoforakos,E.U.Franck, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 90,(1986),780  
M.Christoforakos, Dissertation Univ.Karlsruhe (1985)

## Anhang

### A Zusammenstellung der verwendeten Gleichungen

#### Repulsionsterm:

Carnahan-Starling-One-Fluid (CSOF):

$$P_{CSOF} = RT \frac{V_m^3 + V_m^2 \beta_x + V_m \beta_x^2 - \beta_x^3}{V_m (V_m - \beta_x)^3} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{A_{mCSOF}^r}{RT} = \frac{4 \beta_x}{(V_m - \beta_x)} + \frac{\beta_x^2}{(V_m - \beta_x)^2} \quad (\text{A.2})$$

#### Attraktionsterm:

Padé-Approximand (SWPA):

$$P_{SWPA} = RT \frac{B}{(V_m^2 - V_m \frac{C}{B})} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{A_{mSWPA}^r}{RT} = \frac{B^2}{C} \ln \left( \frac{V_m}{V_m - \frac{C}{B}} \right) \quad (\text{A.4})$$

#### Kombinationsregeln:

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{\frac{1}{2}} k_\epsilon \quad (\text{A.5})$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) k_\sigma \quad (\text{A.6})$$

#### Eigen volumina und Mischungsregeln:

Temperaturabhängigkeit:  $m = 10$  (L22)

$$\beta_{ii}(T) = \beta_{ii}(T_{ci}) \left( \frac{T_{ci}}{T} \right)^{\frac{3}{m}} \quad (\text{A.7})$$

Harte Kugeln:

$$\beta_{ii} = \left( \frac{\pi}{6} \right) \sigma_{ii}^3 \quad (\text{A.8})$$

$$\beta_x = \Sigma \Sigma x_i x_j \beta_{ij} \quad (\text{A.9})$$

**Attraktive Virialterme:**

$$B = \Sigma \Sigma x_i x_j B_{ij} \quad (\text{A.10})$$

$$C = \Sigma \Sigma \Sigma x_i x_j x_k C_{ijk} \quad (\text{A.11})$$

$$D_{ij} = \exp\left(\frac{\epsilon_{ij}}{T}\right) - 1 \quad (\text{A.12})$$

$$B_{ij} = -4\beta_{ij} (w_{ij}^3 - 1) D_{ij} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} C_{ijk} = & -\frac{1}{3} (I_3 D_{ij} D_{ik} D_{jk}) \\ & -\frac{1}{3} (I_{11} D_{ij} + I_{12} D_{ik} + I_{13} D_{jk}) \\ & +\frac{1}{3} (I_{21} D_{ij} D_{ik} + I_{22} D_{ij} D_{jk} + I_{23} D_{ik} D_{jk}) \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Hilfsfunktionen für dritte Virialkoeffizienten:

$$\begin{aligned} I_0 &= J(\sigma_{ij}, \sigma_{ik}, \sigma_{jk}) \\ I_{11} &= J(w_{ij}\sigma_{ij}, \sigma_{ik}, \sigma_{jk}) - I_0 \\ I_{12} &= J(\sigma_{ij}, w_{ik}\sigma_{ik}, \sigma_{jk}) - I_0 \\ I_{13} &= J(\sigma_{ij}, \sigma_{ik}, w_{jk}\sigma_{jk}) - I_0 \\ I_{21} &= J(w_{ij}\sigma_{ij}, w_{ik}\sigma_{ik}, \sigma_{jk}) - I_0 - I_{11} - I_{12} \\ I_{22} &= J(w_{ij}\sigma_{ij}, \sigma_{ik}, w_{jk}\sigma_{jk}) - I_0 - I_{11} - I_{13} \\ I_{23} &= J(\sigma_{ij}, w_{ik}\sigma_{ik}, w_{jk}\sigma_{jk}) - I_0 - I_{12} - I_{13} \\ I_3 &= J(w_{ij}\sigma_{ij}, w_{ik}\sigma_{ik}, w_{jk}\sigma_{jk}) - I_0 - I_{11} - I_{12} - I_{13} - I_{21} - I_{22} - I_{23} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Funktion  $J(a, b, c)$  aus den Hilfsfunktionen (A.26):

Maximalwert von a, b, c:  $dmax = max(a, b, c)$

$$\begin{aligned} 2d_{max} &\geq a + b + c : & (A.16) \\ J(a, b, c) &= \left( \frac{16\pi^2}{9} \right) \frac{(a^3 b^3 c^3)}{(d_{max})^3} \\ 2d_{max} &\leq a + b + c : \\ J(a, b, c) &= \left( \frac{\pi^2}{18} \right) a^6 + b^6 + c^6 + 18a^2 b^2 c^2 + 16 (b^3 c^3 + c^3 a^3 + a^3 b^3) \\ &\quad - 9 (a^4 (b^2 + c^2) + b^4 (c^2 + a^2) + c^4 (a^2 + b^2)) \end{aligned}$$