

# **Berechnung von Grenzflächeneigenschaften mithilfe der klassischen Dichtefunktionaltheorie mit einem Funktional auf Grundlage der PCP-SAFT Zustandsgleichung**

Von der Fakultät 4 – Energie-, Verfahrens- und Biotechnik –  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

M.Sc. Christoph Klink

aus Herrenberg

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. J. Gross

Mitberichter: Prof. Dr. habil. rer. nat. S. Enders

Tag der mündlichen Prüfung: 19.11.2018

Institut für Technische Thermodynamik und  
Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart

2018



# Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	V
Kurzfassung	XI
Abstract	XIII
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit . . . . .	2
<b>2 Thermodynamische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1 Beschreibung der Phasengrenzfläche . . . . .	4
2.2 Die Helmholtzenergie und ihre Ableitungen . . . . .	6
<b>3 PCP-SAFT Zustandsgleichung für Mischungen</b>	<b>9</b>
3.1 Molekulares Modell . . . . .	9
3.2 Wechselwirkungsbeiträge . . . . .	10
3.2.1 Hart-Kugel-Beitrag und Beitrag harter Ketten . . . . .	10
3.2.2 Beitrag durch dispersive Wechselwirkungen . . . . .	11
3.2.3 Beitrag durch assoziierende Wechselwirkungen . . . . .	12
3.2.4 Beitrag durch multipolare Wechselwirkungen . . . . .	13
<b>4 Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>16</b>
4.1 Das Großkanonische Potential $\Omega$ . . . . .	16
4.2 Funktionalbeiträge zur Helmholtzenergie . . . . .	17
4.2.1 Idealer Gasbeitrag . . . . .	18
4.2.2 Hart-Kugel-Beitrag - Fundamental Measure Theorie . . . . .	19
4.2.3 Kettenbeitrag . . . . .	20
4.2.4 Entwicklung eines neuen Helmholtzenergiefunktionaldispersiver Wechselwirkungen für Mischungen . . . . .	21
4.2.5 Entwicklung eines neuen Helmholtzenergiefunktionaldipolarer Wechselwirkungen . . . . .	24

<b>5 Grundlagen der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik an Grenzflächen</b>	<b>29</b>
5.1 Entropieproduktion aus Wärme- und Stofftransport durch Grenzflächen .	29
5.2 Integralbeziehungen zur Beschreibung von Transportwiderstandskoeffizienten an Grenzflächen . . . . .	32
<b>6 Berechnungsablauf und numerische Umsetzung</b>	<b>36</b>
6.1 Grenzflächenspannung dipolarer Reinstoffsysteme . . . . .	36
6.2 Grenzflächenspannung von binären Dampf-Flüssig-Systemen . . . . .	40
6.3 Grenzflächenspannung von binären Flüssig-Flüssig-Systemen . . . . .	41
6.4 Transportwiderstände . . . . .	42
6.4.1 Reinstoffsysteme . . . . .	42
6.4.2 Multikomponentenmischungen . . . . .	44
<b>7 Ergebnisse</b>	<b>47</b>
7.1 Grenzflächeneigenschaften dipolarer Reinstoffe . . . . .	47
7.2 Grenzflächeneigenschaften binärer Dampf-Flüssig-Systeme . . . . .	52
7.3 Grenzflächeneigenschaften binärer Flüssig-Flüssig-Systeme . . . . .	59
7.4 Transportwiderstände . . . . .	74
7.4.1 Reinstoffe . . . . .	74
7.4.2 Binäre Mischung . . . . .	81
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>92</b>
<b>9 Ausblick</b>	<b>94</b>
<b>Anhang</b>	<b>96</b>
<b>A Analyse nicht-winkelabhängiger Helmholtzenergiebeiträge</b>	<b>97</b>
<b>B Partielle molare Helmholtzenergiebeiträge</b>	<b>98</b>
B.1 Hart-Kugel-Beitrag . . . . .	98
B.2 Kettenbeitrag . . . . .	99
B.3 Beitrag durch dispersive Wechselwirkungen . . . . .	100
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>101</b>

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$A$	[m <sup>2</sup> ]	Fläche
$a_i$	[-]	Modellkonstanten im Dispersionsterm der PCP-SAFT Zustandsgleichung
$a_{n,ij}$	[-]	Modellkonstanten im multipolaren Wechselwirkungsterm der PCP-SAFT Zustandsgleichung
$b_i$	[-]	Modellkonstanten im Dispersionsterm der PCP-SAFT Zustandsgleichung
$b_{n,ij}$	[-]	Modellkonstanten im multipolaren Wechselwirkungsterm der PCP-SAFT Zustandsgleichung
$c_{n,ij}$	[-]	Modellkonstanten im multipolaren Wechselwirkungsterm der PCP-SAFT Zustandsgleichung
$D$	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusionskoeffizient
$d(T)$	[Å]	Temperaturabhängiger Segmentdurchmesser
$F$	[J]	Helmholtzenergie; Freie Energie
$f$	[bar]	Fugazität
	[J/m <sup>3</sup> ]	Helmholtzenergiedichte
$g(r)$	[-]	Radiale Paarverteilungsfunktion
$H$	[J]	Enthalpie
$h; h_i$	[J/mol]	Molare bzw. partielle molare Enthalpie
$i; j; k$	[-]	Laufvariablen
$I_1; I_2$	[-]	Parameter im Dispersionsterm der PCP-SAFT Zustandsgleichung
$J$	[mol/s]	Strom
$J_2; J_3$	[-]	Parameter im dipolaren Wechselwirkungsterm der PCP-SAFT Zustandsgleichung

Symbol	Einheit	Bedeutung
$k$	[J/K]	Boltzmann-Konstante $k = 1,380 \cdot 10^{-23}$ J/K
$k_{ij}$	[-]	Binärparameter
$l_{ij}$	[-]	Binärparameter
$m$	[-]	Segmentanzahl
$\mathbf{m}(\omega)$	[-]	Einheitsvektor der Orientierungswinkel des Dipol-Dipol-Potentials
$N$	[mol]	Gesamtmolekülzahl
$N_i$	[mol]	Molekülzahl einer Komponente $i$
$n$	[mol]	Gesamtstoffmenge
	[-]	Anzahl an Komponenten in einer Mischung
$n_i$	[mol]	Stoffmenge einer Komponente $i$
$N_{Av}$	[mol <sup>-1</sup> ]	Avogadro-Konstante $N_{Av} = 6,022 \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup>
$p$	[bar]	Druck
$Q$	[D · Å]	Quadrupolmoment
$R$	[J/(mol K)]	Universelle Gaskonstante $R = 8,314$ J/mol · K
$R_{qq}$	[(m <sup>2</sup> s)/(J K)]	Widerstandskoeffizient gegen reinen Wärmetransport
$R_{qi}$	[(m <sup>2</sup> s)/(mol K)]	Widerstandskoeffizient gegen gekoppelten Wärme- und Stofftransport
$R_{ii}$	[(J m <sup>2</sup> s)/(mol <sup>2</sup> K)]	Widerstandskoeffizient gegen reinen Stofftransport
$r$	[m]	Abstands- bzw. Ortsvariable
$r(z)$	[(m s)/(J K)]	Lokaler Widerstandskoeffizient gegen reinen Wärmetransport
	[(m s)/(mol K)]	Lokaler Widerstandskoeffizient gegen gekoppelten Wärme- und Stofftransport
	[(J m s)/(mol <sup>2</sup> K)]	Lokaler Widerstandskoeffizient gegen reinen Stofftransport
$S$	[J/K]	Entropie
$s; s_i$	[J/(mol K)]	Molare bzw. partielle molare Entropie
$S_T$	[K <sup>-1</sup> ]	Soretkoeffizient
$T$	[K]	Temperatur

Symbol	Einheit	Bedeutung
$u_{DD}$	[J]	Dipol-Dipol-Potential
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$v; v_i$	[m <sup>3</sup> /mol]	Molares bzw. partielles molares Volumen
$X$	[J/(mol <sup>2</sup> K m s)]	Konjugierte Triebkraft
$x_i$	[mol/mol]	Stoffmengenanteil
$X^{A_i}$	[-]	Stoffmengenanteil einer Komponente $i$ im assoziierenden Wechselwirkungsanteil der PCP-SAFT Zustandsgleichung, der nicht an einer Bindungsstelle A gebunden ist
$X^{B_i}$	[-]	Stoffmengenanteil einer Komponente $i$ im assoziierenden Wechselwirkungsanteil der PCP-SAFT Zustandsgleichung, der nicht an einer Bindungsstelle B gebunden ist
$y_{ii}^{dd}$	[-]	Kavitätskorrelationsfunktion
$Z$	[-]	Allgemeine Zustandsgröße
	[-]	Kompressibilitätsfaktor
$z$	[m]	Abstands- bzw. Ortsvariable
$z_i$	[-]	allgemeine partielle molare Zustandsgröße

## Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\alpha$	[(m <sup>9</sup> s)/(mol <sup>2</sup> J K)]	anpassbarer Parameter im lokalen Widerstandsprofil gegen Wärmetransport
	[(m <sup>9</sup> s)/(mol <sup>3</sup> K)]	anpassbarer Parameter im lokalen Widerstandsprofil gegen gekoppelten Wärme- und Stofftransport
$\alpha(z)$	[-]	Orientierungsverteilungsfunktion
$\beta$	[-]	anpassbarer Parameter im lokalen Widerstandsprofil
	[J <sup>-1</sup> ]	reziproke Temperatur $\beta = \frac{1}{kT}$
$\gamma$	[N/m]	Grenzflächenspannung

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$\Delta^{A_i B_i}$	[-]	Assoziierungsstärke
$\delta$	[-]	Dirac-Funktion
$\varepsilon$	[J]	Energieparameter
$\varepsilon^{A_i B_i}$	[J]	Assoziierungsenergie
$\eta$	[-]	Packungsdichte
$\Theta$	[-]	Heaviside Sprungfunktion
$\kappa$	[-]	Kriterium für die Grenzflächendicke
	[-]	Kapillarwellenverhältnis
$\kappa^{A_i B_i}$	[-]	Assoziierungsvolumen
$\Lambda$	[Å]	DeBroglie-Wellenlänge
$\lambda$	[W/(m K)]	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient
$\lambda_i$	[-]	Gemittelte Dichte am Berührungspunkt um ein Segment der Kette $i$
$\mu$	[J/mol]	Chemisches Potential
$\pi$	[-]	Koexistierende Phase
$\rho$	[Å <sup>-3</sup> ]	Teilchendichte
$\hat{\rho}$	[Å <sup>-3</sup> ]	Erweiterte Teilchendichte
$\sigma$	[Å]	Segmentdurchmesser
	[J/(mol K)]	Entropieproduktion
$\sigma(z)$	[J/(mol K m)]	Lokale Entropieproduktion
$\varphi$	[-]	Fugazitätskoeffizient
$\phi$	[J]	Potential
$\chi$	[-]	Akzeptanzkriterium der Dichteiteration
$\Omega$	[J]	Großkanonisches Potential
$\omega$	[-]	Ausrichtungsvektor des Dipolmoments

## Indizes (hochgestellt)

$\prime, \prime\prime, \pi$	Phase
$\theta$	Referenzpunkt
$1PT$	Störungstheorie erster Ordnung
<i>assoc</i>	Assoziierend
<i>dd, EoS</i>	Dipol-Dipol bezogen auf die Zustandsgleichung
<i>DD</i>	Dipol-Dipol
<i>disp</i>	Dispersiv
<i>e</i>	Bezogen auf die Gesamtenergie
<i>g</i>	Bezogen auf die Gasphase
<i>hc</i>	Harte-Kette (engl. <i>hard chain</i> )
<i>hs</i>	Harte-Kugel (engl. <i>hard sphere</i> )
<i>ig; id. Gas</i>	Ideales Gas
<i>iso</i>	Isotrop
<i>l</i>	Bezogen auf die Flüssigphase
<i>L1; L2</i>	Flüssigphase L1 bzw. L2
<i>PT</i>	Störungstheorie
<i>QQ</i>	Quadrupol-Quadrupol
<i>rein</i>	Reinstoff
<i>res</i>	Residuell
<i>S</i>	Siede-

## Indizes (tiefgestellt)

<i>bulk</i>	Bezogen auf eine Kernphase
<i>c</i>	Bezogen auf den kritischen Punkt
<i>DFT</i>	Dichtefunktionaltheorie
<i>e</i>	Bezogen auf den Gesamtenergiefluss
<i>q</i>	Bezogen auf den Wärmefluss
<i>qi</i>	Bezogen auf den gekoppelten Wärme- und Stofffluss
$\xi_i$	Bezogen auf den Stofffluss

## Abkürzungen

<i>BMCSL</i>	Booblik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland
<i>DDK</i>	Dampfdruckkurve
<i>DFT</i>	Dichtefunktionaltheorie
<i>DMF</i>	Dimethylformamid
<i>FMT</i>	Fundamental measure theory
<i>G</i>	Gasphase
<i>KP</i>	Kritischer Punkt
<i>L</i>	Flüssigphase
<i>LLE</i>	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (engl. <i>liquid liquid equilibrium</i> )
<i>MAE</i>	Mittlerer absoluter Fehler (engl. <i>mean absolute error</i> )
<i>MAPE</i>	Mittlerer absoluter prozentualer Fehler (engl. <i>mean absolute percentage error</i> )
<i>MeOH</i>	Methanol
<i>NEMD</i>	Nichtgleichgewichtsmolekulardynamik (engl. <i>non-equilibrium molecular dynamics</i> )
<i>PCP – SAFT</i>	Perturbed chain polar statistical associating fluid theory
<i>S</i>	Feststoffphase
<i>SAFT – <math>\gamma</math></i>	Als Gruppenbeitragsmethode formulierte statistical associating fluid theory
<i>SAFT – VR</i>	Statistical associating fluid theory with variable range
<i>Schmelz – DK</i>	Schmelzdruckkurve
<i>SGT</i>	Dichtegradiententheori (engl. <i>square gradient theory</i> )
<i>Sub. – DK</i>	Sublimationsdruckkurve
<i>THF</i>	Tetrahydrofuran
<i>TP</i>	Tripelpunkt
<i>UCST</i>	Obere kritische Entmischungstemperatur (engl. <i>upper critical solution temperature</i> )
<i>VLE</i>	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (engl. <i>vapor liquid equilibrium</i> )

# Kurzfassung

Diese Arbeit untersucht die Vorhersage von Grenzflächeneigenschaften fluider Mischungen. Um Größen wie die Grenzflächenspannung oder Widerstandskoeffizienten einer Grenzfläche gegenüber Wärme- und Stofftransport berechnen zu können, ist – neben einer möglichst genauen Zustandsgleichung zur Bestimmung der Kernphasengrößen – ein Formalismus zur Berechnung des Dichteverlaufs über die Grenzfläche hinweg erforderlich.

Ein Funktional der Helmholtzenergie auf Basis der PCP-SAFT Zustandsgleichung ist in der Literatur bereits gegeben. Dieses wurde – eingebettet in einen Dichtefunktionaltheorie (DFT) Formalismus – zur Berechnung der Grenzflächenspannung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten nicht oder schwach polarer Reinstoffe mit sehr hoher Genauigkeit im Vergleich zu experimentellen Daten verwendet. Ziel dieser Arbeit war zunächst, den vorgestellten DFT Formalismus für stark dipolare Reinstoffe und schwach dipolare Mischungen zu erweitern. Für die Betrachtung dipolarer Reinstoffe war es erforderlich, den gesamten Formalismus winkelabhängig zu formulieren, um die Ausrichtung des Dipolmoments berücksichtigen zu können. Der zusätzliche Wechselwirkungsbeitrag im Helmholtzenergiefunktional des DFT Formalismus wurde durch eine Störungstheorie erster Ordnung beschrieben. Der erwünschte Effekt, die Grenzflächenspannung im Vergleich zum nicht-polaren DFT Formalismus durch Freigabe des zusätzlichen Freiheitsgrads der Orientierung zu erniedrigen, konnte nur in schwachem Maße erreicht werden.

Für die Berechnung von Mischungen wurde das Helmholtzenergiefunktional für die dispersiven Wechselwirkungen auf Basis einer Drei-Fluid-Theorie entwickelt. Die Grenzflächenspannung der Dampf-Flüssig-Grenzfläche einer Reihe nicht- oder schwach polarer, binärer Mischungen konnte mit hoher Genauigkeit im Vergleich zu experimentellen Daten berechnet werden. Hierzu war lediglich ein Parameter für die Beschreibung der Mischungseffekte zwischen strukturell unterschiedlichen Komponenten notwendig, der an experimentelle Daten des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts angepasst wurde. Es wurde darauf verzichtet, Parameter an explizite Zielgrößen wie die Grenzflächenspannung anzupassen, um den prädiktiven Charakter des Formalismus beizubehalten. Die Berechnung von binären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten zeigte ebenfalls unerwartet gute Ergebnisse für die Grenzflächenspannung, sofern das Phasenverhalten durch die verwendete Zustandsgleichung gut beschrieben wurde.

Um die Vielseitigkeit des weiterentwickelten Formalismus in einem weiteren Kontext zu prüfen, wurde er angewandt, um die Widerstandskoeffizienten der Grenzfläche gegenüber gekoppeltem Wärme- und Stofftransport zu berechnen. Diese Größen waren bisher lediglich mittels Molekularsimulationen zugänglich, welche nur unter hohem Rechenaufwand durchführbar sind. Für Reinstoffe ließ sich der Formalismus mit sehr guter Übereinstimmung mit Daten aus Molekularsimulationen anwenden. Aufgrund der schlechten Datenbasis der Widerstandskoeffizienten für Mischungen konnte die Theorie nur für eine Modellmischung überprüft werden, wobei sich ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zeigte. Auf Basis dieser Rechnungen ist die Erwartung gegeben, dass auch für reale Mischungen gute Ergebnisse erzielt werden.

# Abstract

This study investigates the prediction of interfacial properties of fluid mixtures. To be able to calculate quantities like the interfacial tension or resistivities of an interface against thermal or mass transport, a formalism – besides an equation of state as precise as possible to determine bulk quantities – is needed to calculate the density development across the interface.

A Helmholtz energy functional based on the PCP-SAFT equation of state is already known in literature. This was applied – embedded in a density functional theory (DFT) formalism – to calculate the interfacial tension of vapor-liquid equilibria of pure non- or weakly polar substances with very high accuracy compared to experimental data. Initially, the aim of this study was to extend the present DFT formalism to strong dipolar substances and weakly dipolar mixtures. The examination of dipolar substances made it necessary to formulate the complete formalism in an angle dependent way to consider the orientation of the dipole moment. The additional contribution to the Helmholtz energy due to angle dependent interactions was described by a perturbation theory of first order. The desired effect to lower the interfacial tension by releasing the orientation as additional degree of freedom compared to the non-polar DFT formalism could only be realized on a low degree of success.

For the calculation of mixtures, the Helmholtz energy functional for dispersive interactions was developed based on a three-fluid-theory. The interfacial tension of the vapor-liquid interface of a series of non- or weakly polar binary mixtures could be calculated with high accuracy compared to experimental data. For this, only one parameter was necessary to describe the mixing effects between structurally different components which was adjusted to experimental data of the vapor-liquid equilibrium. To retain the predictive character of the formalism, no parameter was adjusted to target quantities like the interfacial tension. The calculation of binary liquid-liquid equilibria also showed unexpectedly good results for the interfacial tension in case the phase behavior was described properly by the applied equation of state.

To investigate the versatility of the refined formalism in a different context, it was applied to calculate resistivities of the interface against coupled heat and mass transport. These quantities could be accessed so far only via molecular simulations which require a high amount of computing effort. For pure substances the formalism could be applied

with data out of molecular simulations with very high accuracy. Due to a poor data basis for transport resistivities for mixtures the theory could only be tested for a model mixture at which very good agreement resulted as well. Based on these calculations good results even for real mixtures are expected.

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Thermodynamische Prozesse, bei denen Phasenübergänge in Mischungen stattfinden, erfordern eine genaue Kenntnis der Stoffdaten sowohl der beteiligten Reinstoffe als auch der Mischungseigenschaften. Neben einer Vielzahl an empirisch entwickelten Korrelationen liefern Zustandsgleichungen auf Basis von Theorien aus der statistischen Mechanik akkurate Ergebnisse für den Zusammenhang von Druck, Volumen, Zusammensetzung und Temperatur. Mitte der 80er Jahre legte Wertheim<sup>1,2,3,4</sup> mit seiner Graphentheorie zu kurzreichweitig anziehenden Wechselwirkungen den Grundstein für eine Familie von Zustandsgleichungen, den sogenannten SAFT-Zustandsgleichungen. Die *statistical associating fluid Theorie* (SAFT) abstrahiert Moleküle als Ketten aus gebundenen sphärischen Kugelsegmenten, die durch verschiedene Wechselwirkungsbeiträge miteinander interagieren<sup>5,6,7</sup>. Zur Familie der SAFT-Modelle zählen soft-SAFT<sup>8,9</sup>, SAFT-VR<sup>10,11</sup>, SAFT- $\gamma$ <sup>12,13</sup> sowie PC-SAFT<sup>14,15</sup> und die polare Version PCP-SAFT<sup>16,17,18,19</sup>. Detaillierte Beschreibungen, Vergleiche und Anwendungsgebiete sind in den Arbeiten von Müller and Gubbins<sup>20</sup>, Economou<sup>21</sup>, Paricaud et al.<sup>22</sup> und Tan et al.<sup>23</sup> zusammengefasst. Alle SAFT Zustandsgleichungen sind als Funktion von Temperatur und Dichte aller betrachteten Komponenten in der Helmholtzenergie formuliert.

Für Prozesse wie die Koaleszenz von Tropfen, bei denen zusätzlich zum Zusammenhang von Druck, Temperatur und Volumen auch Größen wie die Grenzflächenspannung entscheidend sind, werden weitere Formalismen und Berechnungsmodelle notwendig. Eine zentrale Eigenschaft einer Grenzfläche im Gleichgewicht ist ein kontinuierlicher Verlauf der Dichte (auf molekularer Längenskala) jeder betrachteten Komponente einer Mischung als Funktion des Ortes, welcher die Grundlage für die Berechnung weiterer Grenzflächeneigenschaften bildet. Neben Molekularsimulationen, die einen hohen Rechenaufwand erfordern, haben sich zwei Theorien zur Berechnung des Dichteverlaufs als vielversprechend gezeigt. Die Dichte-Gradienten-Theorie (engl. *square gradient theory*, SGT) wurde von van der Waals und Rayleigh abgeleitet und von Evans<sup>24</sup> maßgeblich weiterentwickelt. Hierbei wird die Helmholtzenergie als Reihenentwicklung des Dichteprofiles um den homogenen Verlauf entwickelt, die nach dem Term zweiter Ordnung – dem quadrierten Gradienten – abgeschnitten wird. Bei der Formulierung kommt in

der Regel ein sogenannter Einflussparameter zum Einsatz, der empirisch an Reinstoff- oder Mischungseigenschaften angepasst wird. Die SGT wurde in zahlreichen Arbeiten mit verschiedenen Zustandsgleichungen kombiniert. Neben der Anwendung von kubischen Zustandsgleichungen wurden in diversen Arbeiten auch Varianten von SAFT-Zustandsgleichungen genutzt<sup>25,26</sup>.

Die zweite Theorie zur Berechnung des Dichteverlaufs ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). In dieser Theorie wird das großkanonische Potential in allgemeiner Form als Funktional der Dichte zu gegebenem chemischen Potential  $\mu$ , Volumen  $V$  und Temperatur  $T$  formuliert. Verschiedene Vereinfachungen in der Formulierung des Helmholtzenergiefunktionals kommen zur Anwendung. In den meisten DFT Arbeiten wird eine Störungstheorie angewandt, bei der das Wechselwirkungspotential in einen repulsiven und einen attraktiven Anteil aufgespalten wird. Der attraktive Anteil wird hierbei als Störung betrachtet. Diese Unterteilung stellt an sich noch keine Näherung dar. Vielmehr die Wahl des Modells für das Referenzfluid sowie die Entwicklungen der abgeschnittenen Anteile der attraktiven Wechselwirkungen nutzen Vereinfachungen. Für Reinstoffe zeigte Gross<sup>27</sup> die erfolgreiche Anwendung der DFT in Kombination mit der PCP-SAFT Zustandsgleichung für nicht- oder schwach polare Reinstoffe.

## 1.2 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Erweiterung des von Gross<sup>27</sup> entwickelten DFT Formalismus sowohl auf stark polare Reinstoffe als auch auf Mischungen unterschiedlicher, nicht oder schwach dipolarer Komponenten. Als Zustandsgleichung kommt die PCP-SAFT Zustandsgleichung zum Einsatz.

Für die Beschreibung stark polarer Reinstoffe wie beispielsweise Aceton ist eine Erweiterung des bestehenden Formalismus unter Berücksichtigung der Winkelabhängigkeit des vorherrschenden Dipolmoments notwendig. Damit wird dem System ein zusätzlicher Freiheitsgrad bereitgestellt, um seine freie Energie im Gleichgewicht zu minimieren. Außerdem muss ein neues Helmholtzenergiefunktional zur Beschreibung der dipolaren Wechselwirkungen entwickelt werden. Das Ziel ist die genauere Berechnung der Grenzflächenspannung im Vergleich zu den Ergebnissen von Gross<sup>27</sup>.

Die Beschreibung von Mehrkomponentensystemen erfordert ein neues Helmholtzenergiefunktional für die dispersiven Wechselwirkungen. Hier soll, wie durch Groß bereits für Reinstoffe formuliert, das neue Funktional die radiale Paarverteilungsfunktion berücksichtigen und weiterhin mit der PCP-SAFT Zustandsgleichung kompatibel sein. Es sollen sowohl Dampf-Flüssig-Gleichgewichte als auch Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte binärer Gemische betrachtet werden und deren Grenzflächenspannungen als Zielgröße berechnet werden.

---

Um den Anwendungsbereich des weiterentwickelten Formalismus für binäre Gemische über statische Grenzflächeneigenschaften wie die Grenzflächenspannung hinaus zu überprüfen, werden dynamische Stoff- und Wärmetransportprozesse betrachtet. Hierbei steht die Berechnung von gekoppelten Wärme- und Stofftransportwiderständen binärer Dampf-Flüssig-Systeme über die Grenzfläche hinweg als weiteres Ziel im Fokus. Alle berechneten Größen werden mit experimentellen Daten oder Daten aus Molekularsimulationen aus der Literatur verglichen, um die Vorhersagen des Modells zu bewerten.

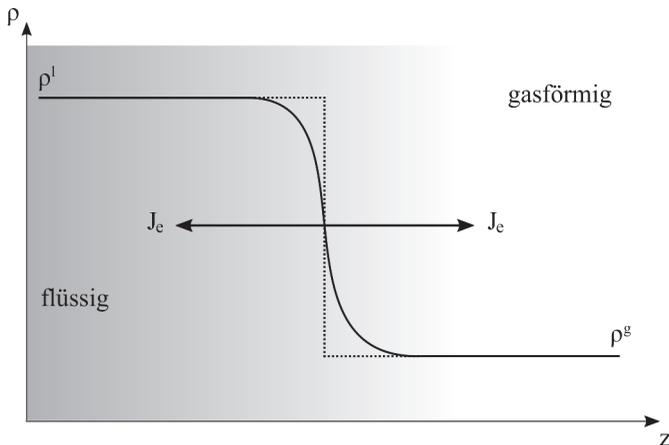
## 2 Thermodynamische Grundlagen

### 2.1 Beschreibung der Phasengrenzfläche

Eine Grenzfläche (oder auch Phasengrenze) beschreibt im Allgemeinen die Fläche zwischen zwei benachbarten Phasen. Sowohl für Reinstoffsysteme als auch für Mischungen existiert eine Grenzfläche zwischen Phasen ungleichen Aggregatzustandes wie fest und flüssig, flüssig und gasförmig oder fest und gasförmig. Zusätzlich können Grenzflächen zwischen Phasen gleichen Aggregatzustandes auftreten.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Dichteverlauf an einer Dampf-Flüssig-Grenzfläche. Im Gegensatz zur kontinuumsmechanischen Annahme einer sprunghaften Änderung der Dichte an der Grenzfläche (gestrichelte Linie), ergibt sich ein kontinuierlicher Verlauf zwischen den Kernphasenwerten (durchgezogene Linie).

Im thermodynamischen Gleichgewicht gelten drei Gleichgewichtsbedingungen zwischen



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Phasenübergangs an einer Dampf-Flüssig-Grenzfläche im thermodynamischen Gleichgewicht. Die durchgezogene Linie zeigt den realen, die gestrichelte Linie den idealisierten Verlauf.

allen Phasen  $\pi$  über die Grenzfläche hinweg

$$T' = T'' = \dots = T^\pi \quad (\text{thermisches Gleichgewicht}) \quad (2.1)$$

$$p' = p'' = \dots = p^\pi \quad (\text{mechanisches Gleichgewicht}) \quad (2.2)$$

$$\mu'_i = \mu''_i = \dots = \mu_i^\pi \quad (\text{stoffliches Gleichgewicht}) \quad (2.3)$$

mit dem chemischen Potential  $\mu_i$  für alle Komponenten  $i = 1, \dots, n$ . Während thermisches und stoffliches Gleichgewicht auch im unmittelbaren Bereich der Grenzfläche gültig sind, ist die Definition des Gleichgewichtsdrucks an der Grenzfläche nicht trivial. Für ein Dampf-Flüssig-System im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht dieser Kernphasendruck dem Dampf- bzw. Siededruck  $p^S$  des Reinstoffs oder der Mischung. Für den vereinfachten Fall einer planaren Grenzfläche in  $x, y$ -Richtung bleibt nur noch eine Richtungsabhängigkeit in der  $z$ -Koordinate. Im thermodynamischen Gleichgewicht reduziert sich der Drucktensor aufgrund des Stabilitätskriteriums ( $\nabla \cdot \mathbf{p} = 0$ ) zu

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_{xx}(z) & 0 & 0 \\ 0 & p_{yy}(z) & 0 \\ 0 & 0 & p_{zz}(z) \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Es bleiben also nur noch die Hauptdiagonalelemente als Funktion der  $z$ -Koordinate übrig, alle Nebenelemente werden zu Null. Um den Richtungscharakter der Druckelemente hervorzuheben, werden die Begriffe *parallel* ( $\parallel$ ) und *normal* ( $\perp$ ) im Bezug auf die Grenzfläche eingeführt, so dass gilt

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_{\parallel}(z) & 0 & 0 \\ 0 & p_{\parallel}(z) & 0 \\ 0 & 0 & p_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Hierbei gilt weiterhin, dass die Normalkomponente konstant ist und damit dem Kernphasendruck entspricht. Somit gilt die anfangs erwähnte Gleichgewichtsbedingung für das mechanische Gleichgewicht (2.2) nur für die Normalkomponente des Drucktensors.

Für die Berechnung des chemischen Potential ist es zwecksmäßig, dieses auf einen Referenzzustand zu beziehen. Für thermische Zustandsgleichungen als thermodynamische Modelle wird dabei der Bezug auf ein reines ideales Gas gewählt. Für einen Zustand  $\{T, p, \underline{x}\}$  gilt

$$\mu_i(T, p, \underline{x}) = \mu_i^{\text{rein, id. Gas}}(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{f_i(T, p, \underline{x})}{p^\ominus} \quad (2.6)$$

mit einem willkürlich gewählten Referenzdruck  $p^\ominus$  und der Fugazität  $f_i$ . Die Fugazität

lässt sich ansetzen über

$$f_i(T, p, \underline{x}) = p \cdot x_i \cdot \varphi_i(T, p, \underline{x}) \quad (2.7)$$

mit dem Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$ . Setzt man die Gleichungen (2.6) und (2.7) ineinander ein, so ergibt sich

$$\mu_i(T, p, \underline{x}) = \underbrace{\mu_i^{\text{rein, id. Gas}}(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}}_{\text{reines ideales Gas bei } T, p} + \underbrace{RT \ln x_i + RT \ln \varphi_i(T, p, \underline{x})}_{\text{reale Mischung bei } T, p, \underline{x}}. \quad (2.8)$$

Kombiniert man diesen Ausdruck mit Gleichung (2.3), so erhält man die Isofugazitätsbeziehung zwischen allen Phasen  $\pi$

$$x'_i \varphi'_i = x''_i \varphi''_i = \dots = x_i^\pi \varphi_i^\pi. \quad (2.9)$$

Der Fugazitätskoeffizient lässt sich allgemein aus thermischen Zustandsgleichungen über die folgende Beziehung berechnen

$$kT \ln \varphi_i = \int_{p=0}^p \left( v_i - \frac{kT}{p} \right) dp. \quad (2.10)$$

Der Fugazitätskoeffizient entspricht daher der Abweichung des partiellen molaren Volumens  $v_i$  des Stoffs  $i$  in der realen Mischung im Vergleich zum molaren Volumen der Mischung idealer Gase. Die Isofugazitätsbeziehung ist die allgemeinste Phasengleichgewichtsbeziehung und lässt sich universell auf die in dieser Arbeit im Fokus stehenden Phasengleichgewichte anwenden. Die Druckabhängigkeit stellt hierbei jedoch ein Problem aufgrund der Ortsabhängigkeit innerhalb der Grenzfläche dar. Deshalb ist eine alternative Formulierung im Variablenraum  $\{T, v, \underline{x}\}$  bzw.  $\{T, \rho\}$  zu wählen, wie im folgenden Unterkapitel erläutert wird.

Werden Grenzflächen im quasi-statischen Nicht-Gleichgewicht betrachtet, so gibt es lediglich eine über die Grenzfläche hinweg konstante Stromdichte, die Gesamtenergiestromdichte  $J_e$ . Diese setzt sich zusammen aus der Wärmestromdichte und den Energiestromdichten, die über die Enthalpie an die Stoffströme gekoppelt sind. Eine detaillierte Diskussion dieser Größen wird in Kapitel 5 gegeben.

## 2.2 Die Helmholtzenergie und ihre Ableitungen

Die in dieser Arbeit verwendete Zustandsgleichung, welche im Detail im kommenden Kapitel beschrieben wird, ist in der Helmholtzenergie  $F$  formuliert. Hierbei teilt sich die

Helmholtzenergie in einen idealen Gasanteil und einen residuellen Anteil auf und lässt sich in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und des Vektors aller Komponentendichten  $\underline{\rho}$  schreiben als

$$F(T, \underline{\rho}) = F^{\text{id}}(T, \underline{\rho}) + F^{\text{res}}(T, \underline{\rho}) . \quad (2.11)$$

Die Berechnung des residuellen Drucks erfolgt über die thermodynamische Beziehung

$$p^{\text{res}} = -kT \left( \frac{\partial \left( \frac{F^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{NkT} \right)}{\partial v} \right)_{T, \underline{x}} = \rho^2 \left( \frac{\partial \left( \frac{F^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{N} \right)}{\partial \rho} \right)_{T, \underline{x}} \quad (2.12)$$

mit der Gesamtdichte  $\rho = \sum_i \rho_i$ .

Um den Gesamtdruck zu erhalten, muss der ideale Gasanteil hinzuaddiert werden, woraus folgt

$$p = p^{\text{id}} + p^{\text{res}} = p^{\text{id}} + \rho^2 \left( \frac{\partial \left( \frac{F^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{N} \right)}{\partial \rho} \right)_{T, \underline{x}} \quad (2.13)$$

mit

$$p^{\text{id}} = \rho kT . \quad (2.14)$$

Diese Gleichung lässt sich durch Umformung über den Kompressibilitätsfaktor  $Z = \frac{p}{\rho kT}$  umformen zu

$$Z = 1 + \rho \left( \frac{\partial \left( \frac{F^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{NkT} \right)}{\partial \rho} \right)_{T, \underline{x}} . \quad (2.15)$$

Bei der Berechnung kalorischer Größen ist die Verwendung der Helmholtzenergie sehr vorteilhaft. Sie können einzig über partielle Ableitungen der Helmholtzenergie formuliert werden<sup>14</sup>. Die residuelle, molekülzahlbezogene Enthalpie ergibt sich zu

$$\frac{\hat{h}^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{RT} = \frac{h^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{kT} = \frac{F^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{NkT} - T \left( \frac{\partial \left( \frac{F^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{NkT} \right)}{\partial T} \right)_{\underline{\rho}} + (Z - 1) . \quad (2.16)$$

Die isobare und isochore Wärmekapazität lassen sich ebenfalls in Abhängigkeit partieller Ableitungen der residuellen Helmholtzenergie herleiten, werden jedoch in dieser Arbeit nicht betrachtet. Das residuelle chemische Potential lässt sich aus der Fundamentalgleichung ableiten zu

$$\mu_i(T, \underline{\rho}) = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, v, N_{j \neq i}} . \quad (2.17)$$

mit  $N_i$  als Molekülzahl der Komponente  $i$ . Umgeschrieben mit der molekülzahlbezogenen Helmholtzenergie ergibt sich

$$\frac{\mu_i^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{kT} = \left( \frac{\partial \left( \frac{F^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{V kT} \right)}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_j \neq i} = \left( \frac{\partial \left( \frac{F^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{N kT} \cdot \rho \right)}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_j \neq i} . \quad (2.18)$$

Um die Berechnungsvorschrift für den Fugazitätskoeffizienten zu erhalten, wird Gleichung (2.8) hinzugezogen

$$\mu_i(T, p, \underline{x}) = \mu_i^{\text{id. Gas}}(T, p) + kT \ln \varphi_i(T, p, \underline{x}) . \quad (2.19)$$

Der Umstand, dass dieser Ausdruck in den Variablen  $(T, p, \underline{x})$  formuliert ist, ist nicht nachteilhaft, da für das gesamte chemische Potential gilt

$$\mu_i(T, p, \underline{x}) = \mu_i(T, \underline{\rho}) . \quad (2.20)$$

Subtrahiert man folglich in Gleichung (2.19) auf beiden Seiten  $\mu_i^{\text{id. Gas}}(T, p, \underline{x})$  und berücksichtigt

$$\mu_i^{\text{id. Gas}}(T, p, \underline{x}) = \mu_i^{\text{id. Gas}}(T, v, \underline{x}) + \int_{p^{\text{id}}}^p v_i \, dp = \mu_i^{\text{id. Gas}}(T, v, \underline{x}) + \int_{p^{\text{id}}}^p \left( \frac{kT}{p} \right) dp , \quad (2.21)$$

so erhält man

$$\ln \varphi_i(T, \underline{\rho}) = \frac{\mu_i^{\text{res}}(T, \underline{\rho})}{kT} - \ln Z . \quad (2.22)$$

# 3 PCP-SAFT Zustandsgleichung für Mischungen

## 3.1 Molekulares Modell

Die PCP-SAFT (engl. *perturbed chain polar statistical associating fluid theory*) Zustandsgleichung basiert wie einige weitere Zustandsgleichungen auf der SAFT Theorie entwickelt von Chapman et al.<sup>5,6,7</sup>. Hierbei wird ein Molekül als Kette vergrößert abstrahiert, die aus tangential verbundenen, sphärischen Kugelsegmenten zusammengesetzt ist. Die Grundlage für die Verbindung der Kugelsegmente legte Wertheim mit seiner thermodynamischen Störungstheorie erster Ordnung (engl. *thermodynamic perturbation theory of first order*, TPT1)<sup>1,2,3,4</sup>. Die Kugelsegmente zwischen den Ketten interagieren untereinander durch van-der-Waals-Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen werden durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben. Barker und Henderson<sup>28</sup> schlagen in ihrer Störungstheorie eine Aufteilung des Potentials in einen repulsiven Anteil

$$\phi_{ij}^0(r) = 4\varepsilon_{ij} [(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6] \Theta(\sigma_{ij} - r) \quad (3.1)$$

und einen attraktiven Anteil

$$u_{ij}^{PT}(r) = 4\varepsilon_{ij} [(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6] \Theta(r - \sigma_{ij}) \quad (3.2)$$

vor. Hierbei ist  $r$  der Abstand zweier Segmente  $i$  und  $j$ ,  $\sigma_{ii}$  der mittlere Segmentdurchmesser und  $\varepsilon_{ii}$  der mittlere Energieparameter.  $\Theta$  ist die Heaviside Stufenfunktion. Das Fluid mit dem repulsiven Potential (Gl. (3.1)) wird als Fluid aus harten Kugeln bzw. harten Kettensegmenten beschrieben, wobei der effektive Segmentdurchmesser  $d_{ij}(T)$  einzig eine Funktion der Temperatur ist, gemäß

$$d_{ij}(T) = \sigma_{ij} \left[ 1 - 0.12 \cdot \exp\left(-\frac{3\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \right]. \quad (3.3)$$

Jeder Reinstoff – zunächst ohne assoziierende oder multipolare Wechselwirkungen – ist hierbei über den Durchmesserparameter  $\sigma_{ii}$ , den Energieparameter  $\varepsilon_{ii}$  sowie die Anzahl

an Segmenten  $m_i$  innerhalb der Kette definiert. Für Mischungen werden die Berthelot-Lorenz Mischungsregeln für die Kreuzparameter angewendet

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{0.5}(1 - k_{ij}) \quad (3.5)$$

für  $i \neq j$ . Hierbei ist  $k_{ij} = k_{ji}$  ein anpassbarer Parameter, der die Segment-Segment-Wechselwirkungen ungleicher Ketten korrigiert.

Die Berechnung thermodynamischer Größen erfolgt über die in Kapitel 2.2 gezeigten Ableitungen der Helmholtzenergie  $F$ . Diese lässt sich in einen idealen Gasbeitrag und einen residuellen Beitrag aufteilen

$$F = F^{\text{ig}} + F^{\text{res}} . \quad (3.6)$$

Der residuelle Beitrag kann je nach den zu berücksichtigenden Wechselwirkungsbeiträgen wiederum aufgeteilt werden in

$$F^{\text{res}} = F^{\text{Kette}} + F^{\text{disp}} + F^{\text{assoc}} + F^{\text{multipolar}} . \quad (3.7)$$

Der Index *Kette* beschreiben die repulsiven Wechselwirkungen harter Ketten. Die attraktiven (dispersiven) Wechselwirkungen sind im Term mit dem Index *disp* berücksichtigt. Assoziierende (Index *assoc*) und multipolare (Index *multipolar*) Wechselwirkungen werden durch die letzten beiden Terme beschrieben. Auf die einzelnen Beiträge wird in den kommenden Unterkapiteln näher eingegangen.

## 3.2 Wechselwirkungsbeiträge

### 3.2.1 Hart-Kugel-Beitrag und Beitrag harter Ketten

Die Wechselwirkungen von Mischungen harter Ketten werden nach der Ableitung von Chapman et al.<sup>5</sup> formuliert. Grundlage hierfür ist die Annahme tangential irreversibel gebundener Kugeln. Die dimensionslose Helmholtzenergie für harte Ketten lautet

$$\frac{F^{\text{Kette}}}{NkT} = \bar{m} \cdot \frac{F^{\text{hs}}}{NkT} - \sum_{i=1}^n x_i(m_i - 1) \cdot \ln g_{ii}^{\text{hs}} . \quad (3.8)$$

Hierbei ist  $F^{\text{hs}}$  der Beitrag durch harte Kugeln,  $\bar{m}$  die mittlere Segmentanzahl,  $x_i$  der Stoffmengenanteil einer Komponente  $i$  und  $g_{ii}^{\text{hs}}$  die radiale Paarverteilungsfunktion für zwei Kugeln des Typs  $i$  bei Kontaktabstand in Mischungen harter Kugeln.

Boublik<sup>29</sup> und Mansoori et al.<sup>30</sup> entwickelten eine Theorie zur Beschreibung eines Hart-Kugel-Systems resultierend im Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland-Modell (BMCSL). Dieses beschreibt die Helmholtzenergie in dimensionsloser Form durch

$$\frac{F^{\text{hs}}}{NkT} = \frac{1}{z_0} \cdot \left[ \frac{3z_1z_2}{1-z_3} + \frac{z_2^2}{z_3 \cdot (1-z_3)^2} + \left( \frac{z_2^3}{z_3^2} - z_0 \right) \cdot \ln(1-z_3) \right] \quad (3.9)$$

Für harte Ketten sind die Koeffizienten  $z_\alpha$  gemittelte Werte mit

$$z_\alpha = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{j=1}^n x_j m_j d_j^\alpha \quad \text{für } \alpha \in \{0, 1, 2, 3\} . \quad (3.10)$$

Die gemittelte Segmentanzahl  $\bar{m}$  errechnet sich über

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^n x_i m_i \quad (3.11)$$

als Summation über alle Komponenten  $n$ . Die radiale Paarverteilungsfunktion lässt sich für ein Hart-Kugel-System analytisch ableiten zu

$$g_{ij}^{\text{hs}} = \frac{1}{1-z_3} + \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \cdot \frac{3z_2}{(1-z_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \cdot \frac{2z_2^2}{z_3} \quad (3.12)$$

mit  $d_k$  als temperaturabhängigem Segmentdurchmesser gemäß Gleichung (3.3).

### 3.2.2 Beitrag durch dispersive Wechselwirkungen

Der Wechselwirkungsbeitrag durch attraktive van-der-Waals Kräfte basiert auf der Störungstheorie zweiter Ordnung von Barker und Henderson. Durch die Anwendung der Ein-Fluid-Theorie kann folgende Form abgeleitet werden<sup>15</sup>

$$\frac{F^{\text{disp}}}{NkT} = -2\pi\rho I_1(\hat{\eta}, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left( 1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho} \right)^{-1} I_2(\hat{\eta}, \bar{m}) \overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} \quad (3.13)$$

mit

$$\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (3.14)$$

und

$$\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 . \quad (3.15)$$

Die Größen  $I_1(\hat{\eta}, \bar{m})$  und  $I_2(\hat{\eta}, \bar{m})$  stehen für Korrelationsintegrale, die in Abhängigkeit der mittleren Packungsdichte und der mittleren Segmentanzahl vereinfacht als Potenz-

reihen dargestellt sind. Ausformuliert lauten diese

$$I_1(\hat{\eta}, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \hat{\eta}^i \quad (3.16)$$

$$I_2(\hat{\eta}, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \hat{\eta}^i \quad (3.17)$$

mit den Funktionen

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (3.18)$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i} . \quad (3.19)$$

Alle Modellkonstanten  $a_{0i}$ ,  $a_{1i}$ ,  $a_{2i}$  sowie  $b_{0i}$ ,  $b_{1i}$ ,  $b_{2i}$  wurden von Gross und Sadowski<sup>15</sup> an Reinstoffdaten von  $n$ -Alkanen angepasst und als universell angesehen.

Die mittlere Packungsdichte errechnet sich aus

$$\hat{\eta} = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{j=1}^n x_j m_j d_j^3 . \quad (3.20)$$

Der Ausdruck  $\left(1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho}\right)$  lässt sich umschreiben zu

$$\left(1 + Z^{\text{hc}} + \rho \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \rho}\right) = \left(1 + \bar{m} \frac{8\hat{\eta} - 2\hat{\eta}^2}{(1 - \hat{\eta})^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\hat{\eta} - 27\hat{\eta}^2 + 12\hat{\eta}^3 - 2\hat{\eta}^4}{[(1 - \hat{\eta})(2 - \hat{\eta})]^2}\right) . \quad (3.21)$$

Um einen weiteren Freiheitsgrad in Form eines zusätzlichen anpassbaren Parameters  $l_{ij}$  zu bekommen, haben Tang und Gross<sup>31</sup> den Term  $\overline{m^2 \epsilon \sigma^3}$  in Gleichung (3.13) erweitert

$$\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3 + \sum_{i=1}^n x_i m_i \left(\sum_{j=1}^n x_j m_j \sigma_{ij} \left[\left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right) l_{ij}\right]^{1/3}\right)^3 . \quad (3.22)$$

### 3.2.3 Beitrag durch assoziierende Wechselwirkungen

Chapman et al.<sup>32</sup> entwickelten auf Basis der Arbeiten von Wertheim<sup>1,2,3,4</sup> einen Helmholtzenergiebeitrag durch assoziierende Wechselwirkungen

$$\frac{F^{\text{assoc}}}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \left[ \sum_{A_i} \left( \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{1}{2} M_i \right] . \quad (3.23)$$

Die Modellbetrachtung hinter diesem Ansatz ist, dass ein Monomer-Kugelsegment oder eine Kette mit mehreren Kugelsegmenten mehrere Bindungsstellen  $A$ ,  $B$ ,  $C$  etc. aufweisen kann. In der in dieser Arbeit angewendeten Form wurde die Anzahl der Bindungs-

stellen auf zwei, also  $A$  und  $B$  beschränkt. In Gleichung (3.23) beschreibt die Größe  $X^{A_i}$  den Stoffmengenanteil der Komponente  $i$ , der nicht an der Bindungsstelle  $A$  gebunden ist. Berechnen lässt sich dies über

$$X^{A_i} = \left( 1 + N_{Av} \sum_{j=1}^n \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_i} \right)^{-1}. \quad (3.24)$$

Hierbei beschreibt  $\sum_{B_j}$  die Summe über alle Bindungsstellen an Molekül  $j$ ,  $X^{B_j}$  den Stoffmengenanteil der Komponente  $j$ , der nicht an der Bindungsstelle  $B$  gebunden ist, und  $\Delta^{A_i B_i}$  die Assoziierungsstärke. Diese ist definiert über

$$\Delta^{A_i B_i} = d_{ij}^3 g_{ij}^{\text{hs}} \kappa^{A_i B_j} [\exp(\varepsilon^{A_i B_j} / kT) - 1] \quad (3.25)$$

mit zwei weiteren Reinstoffparametern  $\kappa^{A_i B_j}$  als Assoziierungsvolumen und  $\varepsilon^{A_i B_j}$  als Assoziierungsenergie. Die Definition des mittleren Segmentdurchmessers  $d_{ij}$  entspricht Gleichung (3.3). Die radiale Paarverteilungsfunktion harter Kugeln  $g_{ij}^{\text{hs}}$  ist durch Gleichung (3.12) beschrieben.

### 3.2.4 Beitrag durch multipolare Wechselwirkungen

Um multipolaren Wechselwirkungen zwischen Molekülketten Rechnung zu tragen, werden innerhalb der Zustandgleichung Beiträge durch dipolare und quadrupolare Anteile berücksichtigt. Beide Anteile werden in Form einer Störungstheorie dritter Ordnung beschrieben. Für den dipolaren Anteil der Helmholtzenergie entwickelten Gross und Vrabc<sup>17</sup> ein Modell gemäß

$$\frac{F_2^{dd, EoS}}{NkT} = \frac{F_2^{dd, EoS} / (NkT)}{1 - F_3^{dd, EoS} / F_2^{dd, EoS}} \quad (3.26)$$

mit dem Störungsterm zweiter Ordnung

$$\frac{F_2^{dd, EoS}}{NkT} = -\pi\rho \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \frac{\varepsilon_{ii}}{kT} \frac{\varepsilon_{jj}}{kT} \frac{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}{\sigma_{ij}} n_{\mu, i} n_{\mu, j} \mu_i^{*2} \mu_j^{*2} J_{2, ij}^{DD} \quad (3.27)$$

und dem Störungsterm dritter Ordnung

$$\frac{F_3^{dd, EoS}}{NkT} = -\frac{4\pi^2}{3} \rho^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_i x_j x_k \frac{\varepsilon_{ii}}{kT} \frac{\varepsilon_{jj}}{kT} \frac{\varepsilon_{kk}}{kT} \frac{\sigma_{ii}^3 \sigma_{jj}^3 \sigma_{kk}^3}{\sigma_{ij} \sigma_{ik} \sigma_{jk}} n_{\mu, i} n_{\mu, j} n_{\mu, k} \mu_i^{*2} \mu_j^{*2} \mu_k^{*2} J_{3, ijk}^{DD}. \quad (3.28)$$

Hierbei steht  $n_\mu$  für die Anzahl an Dipolmomenten pro Molekül, welche jedoch in dieser Arbeit immer gleich 1 gesetzt ist. Das Quadrat des dimensionslosen Dipolmoments einer

beliebigen Komponente  $l$  ist definiert mit

$$\mu_l^{*2} = \frac{\mu_l^2}{m_l \varepsilon_{ll} \sigma_{ll}^3} . \quad (3.29)$$

$J_{2,ij}^{DD}$  und  $J_{3,ijk}^{DD}$  beschreiben Integrale über die Paarverteilungsfunktion bzw. die Dreikörper-Korrelationsfunktion des Referenzfluids und werden analog zur Vorgehensweise im Beitrag durch dispersive Wechselwirkungen durch Potenzreihen dargestellt mit

$$J_{2,ij}^{DD} = \sum_{n=0}^4 \left( a_{n,ij} + b_{n,ij} \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \eta^n \quad (3.30)$$

und

$$J_{3,ijk}^{DD} = \sum_{n=0}^4 c_{n,ijk} \eta^n . \quad (3.31)$$

Die Koeffizienten berechnen sich aus

$$a_{n,ij} = a_{0n} + \frac{m_{ij} - 1}{m_{ij}} a_{1n} + \frac{m_{ij} - 1}{m_{ij}} \cdot \frac{m_{ij} - 2}{m_{ij}} a_{2n} \quad (3.32)$$

$$b_{n,ij} = b_{0n} + \frac{m_{ij} - 1}{m_{ij}} b_{1n} + \frac{m_{ij} - 1}{m_{ij}} \cdot \frac{m_{ij} - 2}{m_{ij}} b_{2n} \quad (3.33)$$

$$c_{n,ijk} = c_{0n} + \frac{m_{ijk} - 1}{m_{ijk}} c_{1n} + \frac{m_{ijk} - 1}{m_{ijk}} \cdot \frac{m_{ijk} - 2}{m_{ijk}} c_{2n} \quad (3.34)$$

mit den gemittelten Segmentanzahlen

$$m_{ij} = \min \left( 2, (m_i m_j)^{1/2} \right) \quad (3.35)$$

und

$$m_{ijk} = \min \left( 2, (m_i m_j m_k)^{1/3} \right) . \quad (3.36)$$

Die Einschränkung der gemittelten Segmentanzahlen auf 2 stellt dabei sicher, dass sich das Dipolmoment nur auf maximal zwei Segmente ausdehnt.

Grundlage für den Beitrag der Helmholtzenergie durch dipolare Wechselwirkungen war die Formulierung des Beitrags der Helmholtzenergie durch quadrupolare Wechselwirkungen<sup>16</sup> gemäß]

$$\frac{F^{QQ}}{NkT} = \frac{F_2^{QQ}/(NkT)}{1 - F_3^{QQ}/F_2^{QQ}} \quad (3.37)$$

mit dem Störungsterm zweiter Ordnung

$$\frac{F_2^{QQ}}{NkT} = -\pi \left( \frac{3}{4} \right)^2 \rho \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \frac{\varepsilon_{ii}}{kT} \frac{\varepsilon_{jj}}{kT} \frac{\sigma_{ii}^5 \sigma_{jj}^5}{\sigma_{ij}^7} n_{Q,i} n_{Q,j} Q_i^{*2} Q_j^{*2} J_{2,ij}^{QQ} \quad (3.38)$$

und dem Störungsterm dritter Ordnung

$$\begin{aligned}
\frac{F_3^{QQ}}{NkT} &= \frac{\pi}{3} \left(\frac{3}{4}\right)^2 \rho \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left(\frac{\varepsilon_{ii}}{kT}\right)^{3/2} \left(\frac{\varepsilon_{jj}}{kT}\right)^{3/2} \frac{\sigma_{ii}^{15/2} \sigma_{jj}^{15/2}}{\sigma_{ij}^{12}} \\
&\quad \times n_{Q,i} n_{Q,j} Q_i^{*3} Q_j^{*3} J_{3,ij}^{QQ} + \frac{4\pi^2}{3} \left(\frac{3}{4}\right)^2 \rho^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_i x_j x_k \\
&\quad \times \frac{\varepsilon_{ii}}{kT} \frac{\varepsilon_{jj}}{kT} \frac{\varepsilon_{kk}}{kT} \frac{\sigma_{ii}^5 \sigma_{jj}^5 \sigma_{kk}^5}{\sigma_{ij}^3 \sigma_{ik}^3 \sigma_{jk}^3} n_{QQ,i} n_{QQ,j} n_{Q,k} Q_i^{*2} Q_j^{*2} Q_k^{*2} J_{3,ijk}^{QQ} . \quad (3.39)
\end{aligned}$$

Die Integrale  $J_{2,ij}^{QQ}$  über die Paarverteilungsfunktion und  $J_{3,ijk}^{QQ}$  über die Drei-Körper-Korrelationsfunktion werden analog zu den Gleichungen (3.30) und (3.31) formuliert

$$J_{2,ij}^{QQ} = \sum_{n=0}^4 \left( a_{n,ij} + b_{n,ij} \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \eta^n \quad (3.40)$$

$$J_{3,ijk}^{QQ} = \sum_{n=0}^4 c_{n,ijk} \eta^n . \quad (3.41)$$

Der Ansatz für die Koeffizienten erfolgt ebenfalls analog zu den Gleichungen (3.32) bis (3.34). Um die Anzahl an Koeffizienten nicht weiter zu erhöhen, wird das Integral  $J_{3,ij}^{QQ} = 0$  gesetzt. Die Anzahl der Quadrupolmomente pro Molekül  $n_{QQ}$  wird in dieser Arbeit gleich 1 gesetzt.

Analog zu den gezeigten Beiträgen zu quadrapolaren und dipolaren Wechselwirkungen ist für Mischungen aus dipolaren und quadrapolaren Komponenten ebenfalls der Beitrag zu dipolar-quadrapolaren Wechselwirkungen ( $DQ$ ) zu beschreiben. Der Übersichtlichkeit halber wird auf die vollständige Formulierung der Gleichungen an dieser Stelle verzichtet.

## 4 Dichtefunktionaltheorie

### 4.1 Das Großkanonische Potential $\Omega$

Zur Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften ist ein thermodynamisches Potential mit den natürlichen Variablen chemisches Potential  $\mu$  und Temperatur  $T$  vorzuziehen. Da diese beiden Variablen im Gleichgewichtszustand eines Systems über die Grenzfläche hinweg konstant sind, lassen sich daraus Berechnungen stark vereinfachen. Das Potential mit diesen natürlichen Variablen ist das Großkanonische Potential  $\Omega(T, V, \mu)$ . Aus der Fundamentalgleichung für die innere Energie  $U(S, V, N)$  lässt sich über Legendre-Transformation das Großkanonische Potential in Abwesenheit eines externen Feldes definieren als

$$\Omega(T, V, \mu) = F(T, V, N) - \mu N \quad (4.1)$$

mit der Helmholtzenergie  $F(T, V, N)$  und der Gesamt molekülzahl  $N$ .

Volumen und Gesamt molekülzahl lassen sich für ein inhomogenes System beschreiben als

$$V = \int d\mathbf{r} \quad (4.2)$$

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.3)$$

mit  $\mathbf{r}$  als Raumvektor über alle drei Raumkoordinaten. In Funktionalschreibweise ergibt sich damit für das Großkanonische Potential einer Multikomponentenmischung

$$\Omega[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}}); T, \mu] = F[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] - \sum_{i=1}^n \mu_i \int d\tilde{\mathbf{r}} \rho_i(\tilde{\mathbf{r}}) . \quad (4.4)$$

Hierbei ist der Index  $k$  ein generischer Index, der für alle Komponenten  $n$  steht ( $k = 1, \dots, n$ ). Die Größe  $\rho_i(\tilde{\mathbf{r}})$  steht für die Molekulardichte mit  $\tilde{\mathbf{r}}$  als Vektor, der sowohl die Position als auch die Konfiguration von Molekülen beschreibt.

Befindet sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht, so wird das Großkanonische Potential minimal

$$0 = \frac{\delta F[\rho_k]}{\delta \rho_i(\tilde{\mathbf{r}})} - \mu_i \quad \forall i . \quad (4.5)$$

Diese Gleichungen stellen im Allgemeinen die Berechnungsvorschrift für den Verlauf der Dichten aller Stoffe über die Grenzfläche hinweg dar. Im Abschnitt 4.2.1 wird eine Modifikation dieser Gleichung gezeigt, die die Berechnung des Dichteprofiles weiter vereinfacht und zugänglich macht.

Die Berechnung der Grenzflächenspannung erfolgt direkt aus der Differenz des Großkanonischen Potentials  $\Omega[\rho_k]$  in Abhängigkeit der Gleichgewichtsdichteprofile  $\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})$  und des Großkanonischen Potentials in der Kernphase. Die Berechnungsgleichung lautet

$$\gamma = \frac{1}{A} (\Omega[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] - \Omega_{bulk}) \quad (4.6)$$

mit der Fläche der planaren Grenzfläche  $A$ . Die Gleichung (4.6) kann mit Gleichung (4.4) umgeschrieben werden. Für eine planare Grenzfläche ergibt dies

$$\gamma_{\text{DFT}} = \int \left\{ f[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] - \sum_{i=1}^n \mu_i \rho_i(\tilde{\mathbf{r}}) + p_{bulk} \right\} d\tilde{\mathbf{r}} \quad (4.7)$$

mit der Helmholtzenergiedichte  $f[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})]$  definiert über  $F[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] = \int f[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] d\tilde{\mathbf{r}}$ .

Berücksichtigt man zusätzlich den Effekt durch Kapillarwellen wird ein zusätzlicher Faktor multiplikativ hinzugefügt<sup>27,33,34</sup>. Dies ergibt die makroskopische Grenzflächenspannung

$$\gamma = \gamma_{\text{DFT}} \left( 1 + \frac{3}{8\pi} \frac{T}{T_c} \frac{1}{(2.55)^2} \frac{1}{\kappa} \right)^{-1} \quad (4.8)$$

mit dem als konstant angenommenen Amplitudenverhältnis der Kapillarwellen  $\kappa = 0,24$

## 4.2 Funktionalbeiträge zur Helmholtzenergie

Die Eigenschaft, die Helmholtzenergie  $F$  aus verschiedenen Beiträgen additiv zusammen zu setzen, wurde in Abschnitt 3.2 diskutiert. Diese Additivität wird auch in der Funktionalbetrachtung innerhalb des DFT Formalismus beibehalten. Folgende Aufteilung in idealen Gasbeitrag und residuellen Anteil kommt ganz allgemein zur Anwendung

$$F[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] = F^{\text{ig}}[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] + F^{\text{res}}[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] . \quad (4.9)$$

Der residuelle Beitrag lässt sich weiterhin in die Beiträge durch Wechselwirkungen harter Kugeln (eng. *hard spheres*, Index *hs*), Kettenformation (Index *Kette*), dispersive Wechselwirkungen (Index *disp*), assoziierende Wechselwirkungen (Index *assoc*) sowie polare

Wechselwirkungen (Index *polar*) aufteilen

$$F[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] = F^{\text{ig}}[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] + F^{\text{hs}}[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] + F^{\text{Kette}}[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] + F^{\text{disp}}[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] + F^{\text{assoc}}[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] + F^{\text{polar}}[\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})] \quad (4.10)$$

Analog ergibt sich das chemische Potential aus den additiven Beiträgen

$$\mu = \mu^{\text{ig}} + \mu^{\text{hs}} + \mu^{\text{Kette}} + \mu^{\text{disp}} + \mu^{\text{assoc}} + \mu^{\text{polar}} . \quad (4.11)$$

Auf die einzelnen Beiträge und die getroffenen Vereinfachungen hierzu wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

### 4.2.1 Idealer Gasbeitrag

Die Funktionalbeschreibung des idealen Gasbeitrags der Helmholtzenergie in dimensionsloser Form ist folgendermaßen definiert

$$F^{\text{ig}}[\rho_k(\mathbf{r})]/kT = \int \sum_{i=1}^n \rho_i(\mathbf{r}) \{ \ln [\rho_i(\mathbf{r}) \Lambda_i^3] - 1 \} d\mathbf{r} \quad (4.12)$$

mit  $\Lambda$  als DeBroglie-Wellenlänge. Hierbei wurde der Übergang von  $\rho_k(\tilde{\mathbf{r}})$  auf  $\rho_k(\mathbf{r})$  über die Gleichung

$$\rho_k(\tilde{\mathbf{r}}) \approx \rho_k(\mathbf{r}) f_k(\omega) \quad (4.13)$$

vorgenommen, also das Produkt aus molekularer Dichte in Abhängigkeit des Ortes und einer Orientierungs- und Konformationsverteilungsfunktion  $f_k(\omega)$ , die als orts- und dichteunabhängig angenommen wird. Alle Freiheitsgrade durch Orientierung und Konformation werden in der DeBroglie-Wellenlänge berücksichtigt<sup>35</sup>, so dass der Übergang wie gezeigt vollzogen werden kann.

Die Funktionalableitung des idealen Gasbeitrags in Abhängigkeit des Dichteprofiles für eine Komponente  $i$  ergibt

$$\frac{\delta F^{\text{ig}}[\rho_k(\mathbf{r})]/kT}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = \ln [\rho_i(\mathbf{r}) \Lambda_i^3] . \quad (4.14)$$

Die Kombination der Gleichungen (4.14), (4.5) und (4.11) liefert die folgende Iterationsvorschrift für die Dichteiteration einer Komponente  $i$ , wie sie für alle DFT Berechnungen in dieser Arbeit genutzt wurde,

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i^l \cdot \exp \left( \mu_i^{\text{res},1}/kT - \frac{\delta F^{\text{res}}[\rho_k]/kT}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} \right) \quad \forall i . \quad (4.15)$$

Als Referenz des chemischen Potentials wurde hierzu die Flüssigphase  $l$  gewählt. Die Wahl ist durch die Ortsunabhängigkeit des chemischen Potentials über die Grenzfläche im thermodynamischen Gleichgewicht keiner Einschränkung unterlegen.

## 4.2.2 Hart-Kugel-Beitrag - Fundamental Measure Theorie

Eine genaue Beschreibung der Helmholtzenergie von Mischungen aus harten Kugeln wurde durch die Fundamental Measure Theorie (FMT) von Rosenfeld<sup>36</sup> möglich. Die durch Roth et al.<sup>37</sup> und Yu und Wu<sup>38</sup> unabhängig voneinander entwickelte modifizierte FMT macht die Theorie für inhomogene Mischungen harter Kugeln mit der Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland (BMCSL) Theorie<sup>29,30</sup> kompatibel. Der Ausdruck für den Helmholtzenergiebeitrag einer Mischung harter Kugeln in dimensionsloser Form ist

$$\frac{F^{\text{hs}}[\rho]}{kT} = \int \frac{f^{\text{hs}}(\mathbf{n})}{kT} \mathrm{d}\mathbf{r} . \quad (4.16)$$

Hierbei ist die Helmholtzenergiedichte  $f^{\text{hs}}(\mathbf{n})$  nur eine Funktion von vier Dichten  $n_\alpha$  mit  $\alpha \in \{0, \dots, 3\}$ , die wiederum Funktionale der Dichte sind. Weiterhin gehen zwei gewichtete Vektordichten  $\mathbf{n}_\alpha$  mit  $\alpha \in \{V1, V2\}$  ein. Der gesamte Ausdruck ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \frac{f^{\text{hs}}(\mathbf{n})}{kT} = & -n_0 \ln(1 - n_3) + \frac{n_1 n_2 - \mathbf{n}_{V1} \cdot \mathbf{n}_{V2}}{1 - n_3} \\ & + (n_2^3 - 3n_2 \mathbf{n}_{V2} \cdot \mathbf{n}_{V2}) \frac{n_3 + (1 - n_3)^2 \ln(1 - n_3)}{36\pi n_3^2 (1 - n_3)^2} . \end{aligned} \quad (4.17)$$

Die Definition der Dichten  $n_\alpha$  und  $\mathbf{n}_\alpha$  sind von Gross<sup>27</sup> für planare Grenzflächen gegeben.

Die Funktionalableitung des Energiebeitrags für eine Komponente  $i$  ergibt für eine planare Grenzfläche ausgewertet

$$\begin{aligned} \frac{\delta F^{\text{hs}}[\rho_k]/kT}{\delta \rho_i(x)} = & m_i \int_{-d_i/2}^{d_i/2} \left[ \frac{1}{d_i} \frac{\partial \phi}{\partial n_0} + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial n_1} + \pi d_i \frac{\partial \phi}{\partial n_2} + \pi \frac{\partial \phi}{\partial n_3} ((d_i/2)^2 - z'^2) \right] \mathrm{d}z' \\ & + m_i e_z \int_{-d_i/2}^{d_i/2} \left[ \frac{1}{d_i} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{n}_{V1}} z' + 2\pi \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{n}_{V2}} z' \right] \mathrm{d}z' . \end{aligned} \quad (4.18)$$

Hierbei ist  $\phi = f^{\text{hs}}/kT$ . Für den Durchmesser  $d_i$  wird der temperaturabhängige, effektive Hart-Kugel-Durchmesser nach Gleichung (3.3) verwendet. Die in Gleichung (4.18) vorkommenden Ableitungen  $\partial \phi / \partial n_\alpha$  und  $\partial \phi / \partial \mathbf{n}_\beta$  können für planare Grenzflächen analog zu den Ausführungen von Gross<sup>27</sup> für jede Komponente ausgewertet werden. Dies gewährleistet die Konsistenz zur PCP-SAFT Zustandsgleichung.

### 4.2.3 Kettenbeitrag

Tripathi und Chapman<sup>39,40</sup> entwickelten die funktionale Form des Helmholtzenergiebeitrags durch Kettenbildung nicht-sphärischer Kugeln. Diese basiert auf Wertheims Störungstheorie erster Ordnung<sup>1,2,3,4</sup>. Der große Vorteil der Formulierung von Tripathi und Chapman ist die Wahl des Referenzzustandes. Dieser beschreibt die Mischung nicht-gebundener sphärischer Segmente im idealen Gaszustand. Prinzipiell müssten hierzu alle Bedingungen der Bindungslängen und Winkelverteilungen der beteiligten Teilchen im idealen Gaszustand beschrieben werden. Indem die Wertheim'sche Theorie von einem Fluid ungebundener sphärischer Kugeln – hier im Kontext von Hartkugeln – ausgeht, ist es nicht erforderlich, Details zu intramolekularen Bindungen zu definieren. Eine detaillierte Aufarbeitung und Erklärung der Wertheim'schen Theorie wurde von Zmpitas und Gross<sup>41</sup> publiziert.

Im hier vorgestellten DFT Formalismus wird der Fall von gemittelten, einheitlichen Segmenten in einer Kettenstruktur betrachtet. Diese Mittelung verhindert, dass eine Unterscheidung gemacht werden muss zwischen Dichteprofilen von Segmenten, die sich an den Enden einer Kette befinden, im Vergleich zu Segmenten innerhalb der Kette. Alle Dichteprofile  $\rho_i(\mathbf{r})$  aller Segmenttypen einer homogenen Kette  $i$  werden als gleichwertig behandelt. Damit ergibt sich die einfache Form des Kettenterms

$$F^{\text{Kette}}[\rho_k(\mathbf{r})]/kT = \sum_{i=1}^n (m_i - 1) \int \rho_i(\mathbf{r}) \{ \ln(\rho_i(\mathbf{r})) - 1 \} \mathbf{dr} \\ - \sum_{i=1}^n (m_i - 1) \int \rho_i(\mathbf{r}) \{ \ln [y_{ii}^{dd}(\bar{\rho}_k(\mathbf{r})) \lambda_i(\mathbf{r})] - 1 \} \mathbf{dr} . \quad (4.19)$$

Die Form der Gleichung mit zwei Termen spiegelt den Anteil im idealen Gaszustand und den residuellen Anteil sichtbar wieder.  $y_{ii}^{dd}(\bar{\rho}_k(\mathbf{r}))$  ist die Kavitätskorrelationsfunktion, welche am Berührungspunkt zweier nicht gebundener Segmente  $d_i$  ausgewertet wird. Im Berührungspunkt entspricht der Wert von  $y_{ii}^{dd}$  dem der radialen Paarverteilungsfunktion. Ein starkes Modell für  $y_{ii}^{dd}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  zu entwickeln ist nicht trivial, so dass der Ansatz von Kierlik und Rosinberg<sup>42</sup> sowie von Tripathi und Chapman<sup>39</sup> angewendet wird. Hierbei wird  $y_{ii}^{dd}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  angenähert durch

$$y_{ii}^{dd}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \approx y_{ii}^{dd}(\bar{\rho}_k(\mathbf{r})) \quad (4.20)$$

mit der mittleren Dichte  $\bar{\rho}_k(\mathbf{r})$ . Wertet man die Boublík-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland (BMCSL) Theorie<sup>29,30</sup> für eine ortsfeste, mittlere Dichte  $\bar{\rho}_k(\mathbf{r})$  aus, so ergibt sich

$$y_{ii}^{dd}(\bar{\rho}_k(\mathbf{r})) = \frac{1}{1 - \bar{\zeta}_3} + \frac{3/2 d_i \bar{\zeta}_2}{(1 - \bar{\zeta}_3)^2} + \frac{0.5(d_i \bar{\zeta}_2)^2}{(1 - \bar{\zeta}_3)^3} \quad (4.21)$$

mit gemittelten Packungsdichten ( $n = (2, 3)$ )

$$\bar{\zeta}_n(\mathbf{r}) = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^n \bar{\rho}_i(\mathbf{r}) m_i d_i^m . \quad (4.22)$$

$\bar{\rho}_i(\mathbf{r})$  ist die mittlere Dichte im ausgeschlossenen Volumen eines Segments an einer festen Position  $\mathbf{r}$  als

$$\bar{\rho}_i(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi d_i^3} \int \rho_i(\mathbf{r}') \Theta(d_i - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' . \quad (4.23)$$

Die Größe  $\lambda_i(\mathbf{r})$  in Gleichung (4.19) beschreibt die gemittelte Dichte am Berührungspunkt um ein Segment der Kette  $i$  am Ort  $\mathbf{r}$  über

$$\lambda_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi d_i^2} \int \rho_i(\mathbf{r}') \delta(d_i - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} \quad (4.24)$$

mit der Dirac-Funktion  $\delta$ .

Die Funktionalableitung des Kettenterms ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \frac{\delta F^{\text{Kette}}[\rho_k]/kT}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} &= (m_i - 1) \ln(\rho_i(\mathbf{r})) - (m_i - 1) \{ \ln [y_{ii}^{dd}(\bar{\rho}_k(\mathbf{r})) \lambda_i(\mathbf{r})] - 1 \} \\ &\quad - \sum_{j=1}^n (m_j - 1) \int \rho_j(\mathbf{r}') \frac{\partial \ln y_{jj}^{dd}(\bar{\rho}_k(\mathbf{r}'))}{\partial \bar{\rho}_i(\mathbf{r}')} \frac{3}{4\pi d_i^3} \Theta(d_i - |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) d\mathbf{r} \\ &\quad - (m_i - 1) \int \rho_i(\mathbf{r}') \frac{1}{\lambda_i(\mathbf{r}')} \frac{1}{4\pi d_i^2} \delta(d_i - |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) d\mathbf{r} . \end{aligned} \quad (4.25)$$

#### 4.2.4 Entwicklung eines neuen Helmholtzenergiefunktionals dispersiver Wechselwirkungen für Mischungen

Bisherige Studien<sup>27</sup> beschäftigten sich nur mit der Entwicklung eines Helmholtzenergiefunktionals dispersiver Wechselwirkungen für Reinstoffe. Für die Entwicklung eines Helmholtzenergiebeitrags für Mischungen dient der in allgemeiner Form formulierte, störungstheoretische Ansatz

$$\begin{aligned} F^{\text{1PT}}[\rho_k]/kT &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{\alpha_i=1}^{m_i} \sum_{\beta_j=1}^{m_j} \int \int \rho_{i,\alpha_i}(\mathbf{r}) \rho_{j,\beta_j}(\mathbf{r}') \\ &\quad \times g_{i\alpha_i j \beta_j}^{\text{hc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\phi_{i\alpha_i j \beta_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{kT} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots \end{aligned} \quad (4.26)$$

Betrachtet man nur den (dargestellten) ersten Term und vernachlässigt alle weiteren Terme, so ergibt sich eine Störungstheorie erster Ordnung. Der gesamte Helmholtzener-

giebeitrag ergibt sich aus den Summationen über alle Komponenten  $i$  und  $j$  sowie über die Summationen über alle Segmente  $\alpha_i$  einer Kette mit  $m_i$  Segmenten bzw.  $\beta_j$  einer Kette mit  $m_j$  Segmenten.  $g_{i\alpha_i j\beta_j}^{\text{hc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  beschreibt die radiale Paarverteilungsfunktion zwischen der Segmentkombination  $\alpha_i \leftrightarrow \beta_j$  eines Referenzfluids harter Ketten an jeder Paaranzordnung im Raum, welche das Wechselwirkungspotential  $\phi_{i\alpha_i j\beta_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  zwischen den Segmenten gewichtet.  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  beschreiben die Positionsvektoren der jeweiligen Segmente.

In dieser allgemeinen Form ist eine analytische Auswertung nicht möglich. Daher werden drei Vereinfachungen getroffen. Die einzelnen Segmente innerhalb einer Kette sollen als ununterscheidbar im Bezug auf ihre Ortsverteilung gelten, so dass sich die Segmentdichten zu

$$\rho_{i,\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_i(\mathbf{r}) \quad (4.27)$$

$$\rho_{j,\beta_j}(\mathbf{r}') = \rho_j(\mathbf{r}') \quad (4.28)$$

reduzieren. Des Weiteren werden Moleküle als Segmentketten aufgefasst, die aus gleichartigen Segmenten bestehen, so dass für die Wechselwirkungspotentiale gilt

$$\phi_{i\alpha_i j\beta_j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \phi_{i,j}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (4.29)$$

Mit den oben genannten Annahmen bezieht sich die Doppelsumme  $\sum_{\alpha_i=1}^{m_i} \sum_{\beta_j=1}^{m_j}$  über Segment-Paarungen  $\alpha$  &  $\beta$  in Gleichung (4.26) nur noch auf die radiale Paarverteilungsfunktion, so dass sich die Definition einer gemittelten Größe anbietet, gemäß

$$\frac{1}{m_i m_j} \sum_{\alpha_i=1}^{m_i} \sum_{\beta_j=1}^{m_j} g_{i\alpha_i j\beta_j}^{\text{hc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv g_{i,j}^{\text{hc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (4.30)$$

Um die numerische Auswertung der radialen Paarverteilungsfunktion weiter zu vereinfachen, wird diese über die Form einer Drei-Fluid-Theorie angenähert mit

$$g_{i,j}^{\text{hc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \approx g^{\text{hc}}(\hat{r}, \hat{\eta}, m_{ij}) , \quad (4.31)$$

wobei ein inhomogenes Fluid über die Mittelung der Packungsdichte an die eines homogenen Fluids approximiert wird<sup>43</sup>. Die Abhängigkeit besteht somit aus dem Abstand  $\hat{r} = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  zwischen den Positionsvektoren, der gemittelten Packungsdichte  $\hat{\eta}$  sowie der Segmentanzahl  $m_{ij}$ . Fasst man alle beschriebenen Annahmen zusammen, so folgt für den Helmholtzenergiebeitrag

$$F^{1\text{PT}}[\rho_k]/kT = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n m_i m_j \int \int \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') g^{\text{hc}}(\hat{r}, \hat{\eta}, m_{ij}) \frac{\phi_{ij}^{\text{PT}}(\hat{r})}{kT} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' . \quad (4.32)$$

Für eine beliebige Kombination aus zwei Komponenten  $i$ - $j$  ergibt sich das Korrelationsintegral damit aus drei Fluiden. Jedes Fluid besitzt seine eigene Segmentanzahl  $m_{ii}$ ,  $m_{jj}$  und  $m_{ij}$ , wobei jedoch alle drei Fluide dieselbe gemittelte Packungsdichte  $\hat{\eta}$  haben. Die Mittelung erfolgt über die Packungsdichte bei  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$  durch

$$\hat{\eta} = \frac{1}{2}(\eta(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r}')) = \frac{1}{2} \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^n m_i d_i^3 (\rho_i(\mathbf{r}) + \rho_i(\mathbf{r}')) . \quad (4.33)$$

Die Segmentanzahl wird arithmetisch zwischen den Segmentanzahlen zweier reiner Fluide  $i$  und  $j$  gemittelt

$$m_{ij} = \frac{1}{2}(m_{ii} + m_{jj}) . \quad (4.34)$$

Die Paarverteilungsfunktion eines Hart-Kugel Fluids wird durch die Ornstein-Zernicke Gleichung mit der Percus-Yevick Näherung abgeschätzt. Der analytische Ausdruck hierzu wurde von Tang und Lu<sup>44</sup> basierend auf der Arbeit von Chiew<sup>45</sup> entwickelt.

Der Ansatz einer Drei-Fluid-Theorie eignet sich im Kontext der Dichtefunktionalberechnung besonders, da die radiale Paarverteilungsfunktion für die drei Kettenlängen vorab für verschiedene Abstände  $\hat{r}$  und Packungsdichten  $\hat{\eta}$  berechnet werden kann. Durch einfache Interpolation zwischen den vorab ermittelten Werten kann der Rechenaufwand in jeder Iterationsschleife stark verringert werden. Bei einer Ein-Fluid-Theorie müsste die Paarverteilungsfunktion  $g^{\text{hc}}$  im Gegensatz dazu für jede Zusammensetzung entlang der Grenzfläche einzeln berechnet werden.

Reduziert man Gleichung (4.32) auf ein homogenes Fluid, so fällt das entwickelte Funktional nicht auf die Helmholtzenergie des dispersiven Wechselwirkungsanteils aus der PCP-SAFT Zustandsgleichung zurück. Die Differenz zwischen dem Wechselwirkungsansatz aus der PCP-SAFT Zustandsgleichung und der Funktionalformulierung ist jedoch recht gering, so dass sie durch eine lokale Dichteapproximation, wie von Gloor et al.<sup>46,47</sup> vorgeschlagen, angewandt werden kann.

Der volle Dispersionsterm formuliert in der Helmholtzenergiedichte ergibt sich zu

$$f^{\text{disp}}[\rho_k(\mathbf{r})] = f^{\text{1PT}}[\rho_k(\mathbf{r})] + (f^{\text{disp,PC-SAFT}}(\rho_k) - f^{\text{1PT}}(\rho_k)) . \quad (4.35)$$

Die eingeklammerte Differenz auf der rechten Seite der Gleichung (4.35) dient dazu, die Konsistenz mit der PCP-SAFT Zustandsgleichung für Kernphasen zu erreichen. Im eingeklammerten Term kommt die lokale Dichteapproximation (LDA) zum Einsatz, die für den gesamten Dispersionsterm eigentlich eine zu grobe Näherung darstellt. Für die relativ kleine Korrektur ist die LDA jedoch ausreichend. Nach der LDA wird die Helmholtzenergiedichte einfach für die lokalen Werte des Dichteprofiles  $\rho_k = \rho_k(\mathbf{r})$  so ausgewertet, als läge dort ein homogenes Fluid mit der entsprechenden Dichte vor.

Die Funktionalableitung bezogen auf die Dichte einer Komponente  $i$  ist

$$\frac{\delta F^{\text{disp}}[\rho_k]/kT}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = \frac{\delta F^{1\text{PT}}[\rho_k]/kT}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} + \left( \frac{\mu_i^{\text{disp,PC-SAFT}}}{kT} - \frac{\mu_i^{1\text{PT}}}{kT} \right) \quad (4.36)$$

mit

$$\begin{aligned} \frac{\delta F^{1\text{PT}}[\rho_k]/kT}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} &= \sum_{j=1}^n m_i m_j \int \rho_j(\mathbf{r}') g^{\text{hc}}(\hat{r}, \hat{\eta}, m_{ij}) \frac{\phi_{ij}^{\text{PT}}(\hat{r})}{kT} d\mathbf{r}' \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n m_j m_k \rho_k(\mathbf{r}) \int \rho_j(\mathbf{r}') \frac{\partial g^{\text{hc}}(\hat{r}, \hat{\eta}, m_{jk})}{\partial \hat{\eta}} \frac{\pi}{6} m_i q_i^3 \frac{\phi_{jk}^{\text{PT}}(\hat{r})}{kT} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (4.37)$$

Die Integration in Gleichung (4.37) wird numerisch bis zu einem Abschneideradius  $r_c = 9\sigma$  ausgeführt. Außerhalb dieses Abschneideradius kommen Tail-Korrekturen zur Anwendung<sup>27</sup>.

## 4.2.5 Entwicklung eines neuen Helmholtzenergiefunktionals dipolarer Wechselwirkungen

In vorangegangenen Studien<sup>27</sup> wurde für stark dipolare Stoffe systematische Abweichungen konstatiert. Es hat sich die These gefestigt, dies sei auf die Vernachlässigung der Orientierungsverteilung zurück zu führen. In den bestehenden Funktionalen wird ein isotropes Verhalten unterstellt. Ziel war es daher, anisotrope Effekte im DFT Formalismus abbilden zu können. Dazu muss Gleichung (4.4) um winkelabhängige Beiträge erweitert werden. Für ein Reinstoffsystem lässt sich das Großkanonische Potential formulieren als

$$\Omega = F[\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})] - \int \int \hat{\mu}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) d\boldsymbol{\omega} d\mathbf{r}. \quad (4.38)$$

Die Größe  $\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})$  beschreibt sowohl die Position eines Teilchens mit dem Ortsvektor  $\mathbf{r}$  als auch die Ausrichtung des Dipolmoments  $\boldsymbol{\omega}$ . Im Vergleich zur isotropen Formulierung des Großkanonische Potentials ist hier auch das chemische Potential winkelabhängig. Dies zeigt die Analyse des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht, bei dem wie im isotropen Fall das Großkanonische Potential minimal wird. Es gilt

$$\left. \frac{\delta \Omega}{\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})} \right|_{eq} = 0. \quad (4.39)$$

Die Funktionalableitung definiert also auch in der erweiterten Form das chemische Potential

$$\left. \frac{\delta F[\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})]}{\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})} \right|_{eq} = \hat{\mu}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}). \quad (4.40)$$

Die Dichte  $\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})$  kann als Produkt zerlegt werden

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) = \rho(\mathbf{r}) \alpha(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}), \quad (4.41)$$

mit der bekannten Molekülzahldichte

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) \, d\boldsymbol{\omega}, \quad (4.42)$$

welche durch Integration von  $\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})$  über alle Winkel erhalten wird.  $\alpha(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})$  bezeichnet die Orientierungsverteilungsfunktion des Dipolmoments. Die Zerlegung in Gleichung (4.41) ist naheliegend, weil einerseits die gewöhnliche Molekülzahldichte  $\rho(\mathbf{r})$  genutzt wird und andererseits die Orientierungsverteilungsfunktion eine sehr geschickte Normierung hat. Dies zeigt sich aus der Kombination aus den Gleichungen (4.41) und (4.42), woraus folgt

$$\int \alpha(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) \, d\boldsymbol{\omega} = 1. \quad (4.43)$$

Für anisotrope Fluide reduziert sich die Orientierungsverteilungsfunktion zu einer Konstanten,  $\alpha^{iso}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) = \frac{1}{4\pi}$ . Die erweiterte Dichtefunktion ergibt sich im isotropen Fall demnach zu

$$\hat{\rho}^{iso}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) = \frac{1}{4\pi} \rho(\mathbf{r}). \quad (4.44)$$

Die Analyse nicht winkelabhängiger Helmholtzenergiebeiträge ist im Anhang A in diesem Kontext diskutiert.

In Anlehnung an die Formulierung des Helmholtzenergiefunktional zur Beschreibung dispersiver Wechselwirkungen erfolgt auch der Ansatz zur Beschreibung dipolarer Wechselwirkungen auf Basis einer Störungstheorie erster Ordnung

$$\begin{aligned} F^{dd}[\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})] &= \frac{1}{2} \int_0^1 \iiint \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) \hat{\rho}(\mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}') g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') \\ &\quad \times u_{DD}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') \, d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\boldsymbol{\omega} d\boldsymbol{\omega}' d\lambda \end{aligned} \quad (4.45)$$

Für sphärische Moleküle mit statischen Punktdipolen und harter Repulsion ist dieses störungstheoretische Funktional exakt. Zur praktischen Anwendung sind Näherungen notwendig.

Die dipolaren Wechselwirkungen werden durch das Potential  $u_{DD}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}')$  beschrieben. Im folgenden Unterkapitel wird näher auf das verwendete Wechselwirkungspotential eingegangen. Weiterhin bezeichnet  $g_\lambda$  die Paarverteilungsfunktion für ein Wechselwir-

kungspotential, das durch den Wert  $\lambda$  gekennzeichnet ist. Diese Paarverteilungsfunktion ist unbekannt und muss näherungsweise modelliert werden. Hier wird ein Ansatz von Frodl und Dietrich<sup>48</sup> erweitert

$$g_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') \approx g^{hs}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \exp(-\beta \lambda u_{DD}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}')) . \quad (4.46)$$

Hierbei ist  $g^{hs}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  die Paarverteilungsfunktion eines Hartkugelsystems als Referenz. Die Integration über den Kopplungsparameter  $\lambda$  liefert

$$F^{\text{dd}}[\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})] = \frac{1}{2\beta} \iiint \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) \hat{\rho}(\mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}') \times g^{hs}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot (1 - \exp(-\beta u_{DD}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}')))) \, d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\boldsymbol{\omega} d\boldsymbol{\omega}' . \quad (4.47)$$

Dieser Gleichung liegt zunächst die Näherung zu Grunde, dass die Kavitätskorrelationsfunktion für eine gemittelte Dichte eines homogenes Fluids angenähert werden kann mit

$$y(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') = y(\hat{r}, \bar{\rho}, \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') . \quad (4.48)$$

Weiterhin wird eine Entwicklung erster Ordnung in der Kavitätskorrelationsfunktion  $y(\hat{r}, \bar{\rho}, \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}')$  um das Hartkugelfluid gemacht mit

$$y(\hat{r}, \bar{\rho}, \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') = y^{hs}(\hat{r}, \bar{\rho}) . \quad (4.49)$$

Die Reihenentwicklung in  $y$  hat bessere Konvergenzeigenschaften als die Entwicklung in der radialen Paarverteilungsfunktion  $g(\hat{r}, \bar{\rho}, \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}')$ , was auch daran zu erkennen ist, dass der erste Ordnungsterm der Entwicklung in  $g(\hat{r}, \bar{\rho}, \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}')$  um das Hartkugelfluid Null ergibt.

Durch die hohe Anzahl an durchzuführenden Winkelintegrationen in Gleichung (4.47) ist es mit vertretbarem Rechenaufwand nicht möglich, das Integral ohne analytische Auswertung einiger Integrale auszuführen. Dies ist jedoch für Integranden unmöglich, die das Wechselwirkungspotential  $u_{DD}$  beinhalten. Daher sind Vereinfachungen und Näherungen erforderlich. Der Exponentialausdruck in Gleichung (4.47) wird durch die Reihe

$$\exp(-x) = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{6}x^3 + \dots \quad (4.50)$$

entwickelt und ergibt nach Integration über  $\lambda$

$$F^{\text{dd}}[\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})] = \frac{1}{2} \iiint \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) \hat{\rho}(\mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}') g^{hs}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') U_{DD}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') \, d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\boldsymbol{\omega} d\boldsymbol{\omega}' . \quad (4.51)$$

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit werden die Terme des Wechselwirkungspotentials zusammengefasst

$$U_{DD}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') = u_{DD}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') - \frac{1}{2}\beta u_{DD}^2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') + \frac{1}{6}\beta^2 u_{DD}^3(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}'). \quad (4.52)$$

Die Funktionalableitung von Gleichung (4.51) nach der Dichte  $\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})$  liefert

$$\frac{\delta F^{\text{dd}}[\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})]}{\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})} = \int \int \hat{\rho}(\mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}') \left( g^{\text{hs}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}) \frac{\partial g^{\text{hs}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\partial \bar{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \right) U_{DD}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') \, \text{dr}' \, \text{d}\boldsymbol{\omega}' \quad (4.53)$$

mit der mittleren Dichte  $\bar{\rho} = \frac{1}{2}(\rho(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}'))$ .

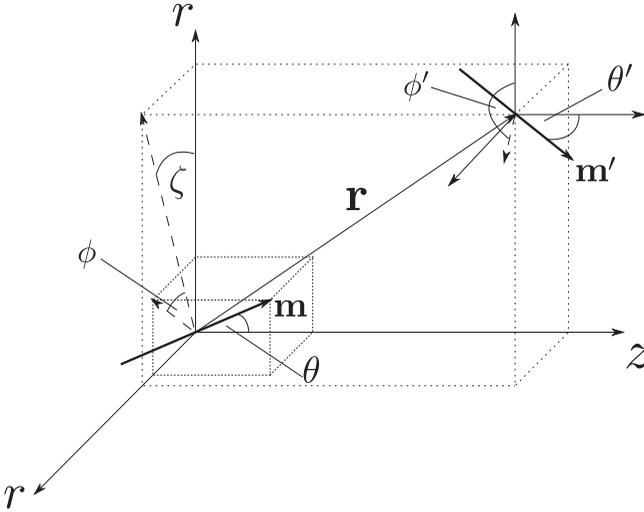
Wie im Falle des Helmholtzenergiefunktionals für dispersive Wechselwirkungen fällt auch hier das Helmholtzfunctional für dipolare Wechselwirkungen im homogenen Fall nicht auf die Formulierung innerhalb der PCP-SAFT Zustandsgleichung zurück. Daher kommt auch hier eine Korrektur zum Tragen, die mit der lokalen Dichteapproximation (LDA) ausgewertet wird. Dieses angepasste Funktional bzw. dessen Ableitung spiegelt sich in der Form

$$\frac{\delta F^{\text{DD}}[\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})]}{\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})} = \frac{\delta F^{\text{dd}}[\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})]}{\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})} + (\mu^{\text{dd, EoS}}(\mathbf{r}) - \mu^{\text{dd}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})). \quad (4.54)$$

mit dem hochgestellten Index "DD" wider. Der hochgestellte Index "dd" bezieht sich auf das orientierungsabhängige Funktional aus Gleichung (4.53). "dd,EoS" bezieht sich auf den Dipol-Dipol-Beitrag in der Kernphase aus der PCP-SAFT Zustandsgleichung, in dem alle Orientierungsabhängigkeiten ausintegriert sind. Die Potentiale  $\mu^{\text{dd, EoS}}(\mathbf{r})$  und  $\mu^{\text{dd}}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})$  hängen neben der Temperatur von den Dichten  $\rho(\mathbf{r})$  bzw.  $\hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})$  ab.

#### 4.2.5.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkungspotential

Das im vorherigen Kapitel vorgestellte Helmholtzenergiefunktional für dipolare Wechselwirkungen hängt maßgeblich vom Dipolwechselwirkungspotential  $u_{DD}$  ab. Abbildung 4.1 zeigt die Winkelabhängigkeiten für zwei Teilchen und deren Dipole. Die vier Winkel, die die Orientierung der beiden Dipolmomente charakterisieren, sind in zwei Vektoren  $\boldsymbol{\omega} = (\theta, \phi)^t$  und  $\boldsymbol{\omega}' = (\theta', \phi')^t$  zusammengefasst. Die entsprechenden dreidimensionalen Einheitsvektoren  $\mathbf{m}(\boldsymbol{\omega}) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)^t$  und  $\mathbf{m}(\boldsymbol{\omega}') = (\sin \theta' \cos \phi', \sin \theta' \sin \phi', \cos \theta')^t$  beschreiben die Ausrichtung der Dipolmomente in Zylinderkoordinaten. Der Vektor  $\mathbf{r} = (r \cos \zeta, r \sin \zeta, z)^t$  bezeichnet den Richtungsvektor zwischen beiden Teilchen,  $\zeta$  ist der Winkel in der  $x, y$ -Ebene in Zylinderko-



**Abbildung 4.1:** Winkeldefinitionen der Dipolmomente zweier Teilchen in Zylinderkoordinaten.

ordinaten. Das Wechselwirkungspotential zwischen beiden dipolaren Teilchen lautet

$$u_{DD}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') = \frac{\mu^2}{\hat{r}^3} \left( \mathbf{m}(\boldsymbol{\omega})\mathbf{m}(\boldsymbol{\omega}') - \frac{3\mathbf{m}(\boldsymbol{\omega})\mathbf{r}\mathbf{m}(\boldsymbol{\omega}')\mathbf{r}}{\hat{r}^2} \right), \quad (4.55)$$

mit  $\hat{r} = |\mathbf{r}|$  als Abstand zwischen beiden Teilchen und  $\mu$  als dimensionsloses Dipolmoment. Nach Auswertung der Vektorprodukte ergibt sich

$$u_{DD}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}, \boldsymbol{\omega}') = \frac{\mu^2}{\hat{r}^3} \left( \cos \theta \cos \theta' + \cos \phi \cos \phi' \sin \theta \sin \theta' + \sin \theta \sin \theta' \sin \phi \sin \phi' \right. \\ \left. - \frac{3}{\hat{r}^2} \left( z \cos \theta + r \cos(\zeta - \phi) \sin \theta \right) \left( z \cos \theta' + r \cos(\zeta - \phi') \sin \theta' \right) \right). \quad (4.56)$$

# 5 Grundlagen der Nichtgleichgewichts- Thermodynamik an Grenzflächen

## 5.1 Entropieproduktion aus Wärme- und Stofftransport durch Grenzflächen

Die Entropieproduktion  $\sigma$  stellt in der Thermodynamik den Anteil der Entropieänderung eines Prozesses dar, der durch irreversible Abläufe bedingt ist. Betrachtet man molekulare Prozesse durch eine planare Dampf-Flüssig-Grenzfläche mit der  $z$ -Koordinate senkrecht zur Grenzfläche, kann die Entropieproduktion der gesamten Grenzfläche (pro Flächeneinheit) beschreiben werden durch

$$\sigma_s = \int_{z^{s,g}}^{z^{s,l}} \sigma(z) dz . \quad (5.1)$$

Hierbei ist  $\sigma(z)$  die lokale Entropieproduktion. Die Dicke der Grenzfläche ist definiert als

$$\Delta z^s = z^{s,l} - z^{s,g} \quad (5.2)$$

mit  $z^{s,l}$  als Anfangspunkt der Grenzfläche auf der Flüssigseite und  $z^{s,g}$  entsprechend als Endpunkt auf der Gasseite. Eine gängige Formulierung der lokalen Entropieproduktion ist die Summe der Produkte aller Stromdichten  $J_i$  mit ihren konjugierten Triebkräften  $X_i$  für  $n$  unabhängige Stromdichten

$$\sigma(z) = \sum_{i=1}^n J_i X_i \quad (5.3)$$

Vernachlässigt man chemische Reaktionen innerhalb und den Transport elektrischer Ladung durch die Grenzfläche hindurch, lässt sich die lokale Entropieproduktion nach

Glavatskiy und Bedeaux<sup>49</sup> zweckmäßig schreiben als

$$\sigma(z) = \sum_{i=1}^n J_{\xi_i} \cdot \left( -\frac{\partial(\tilde{\mu}_i/T)}{\partial z} \right) + J_e \cdot \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} \right). \quad (5.4)$$

Hierbei sind  $J_{\xi_i} = \rho_i \cdot v_i$  die Stromdichte der  $i$ -ten Komponente,  $J_e$  die Gesamtenergiestromdichte und  $\tilde{\mu}_i$  das chemische Potential der Komponente  $i$ . Die Gesamtenergiestromdichte

$$J_e = J'_q + \sum_{i=1}^n J_{\xi_i} \tilde{h}_i \quad (5.5)$$

beinhaltet die messbare Wärmestromdichte  $J'_q$  und die partielle molare Enthalpie  $\tilde{h}_i$ , die alle Stoffstromdichten  $J_{\xi_i}$  in sich tragen. Der Superindex  $'$  wird hier aus Konsistenzgründen zur Formulierung von Glavatskiy<sup>49</sup> mitgeführt. Die Gesamtenergiestromdichte  $J_e$  und alle Größen, die mit einer Tilde versehen sind, beinhalten den Anteil der kinetischen Energie  $\frac{v^2}{2}$ . Die Verwendung der Gesamtenergiestromdichte  $J_e$  ist von Vorteil, da diese über die Grenzfläche hinweg bei stationären Nicht-Gleichgewichtsbedingungen konstant ist.

Als Konstitutivbeziehung, die den Zusammenhang zwischen Stromdichten und Triebkräften darstellt, wird ein linearer Ansatz in der Widerstandsform gewählt, gemäß

$$X_k = \sum_{j=1}^m R_{kj} J_j. \quad (5.6)$$

Hierbei steht  $R_{kj}$  für die Widerstandskoeffizienten der Grenzfläche gegen Stoff- und Wärmetransport. Gleichung (5.6) ist eine generische Gleichung, die die Stromdichten  $J$  mit ihren Triebkräften  $X$  in Verbindung setzen. Im vorliegenden Fall weist  $J_j$  auf Elemente des Vektors  $\{J_{\xi_i}, J_e\}$ ,  $X_k$  beinhaltet die Elemente  $\left\{ \left( -\frac{\partial(\tilde{\mu}_i/T)}{\partial z} \right), \left( -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right\}$ .

Die Betrachtung wird fortan auf ein stationäres System reduziert mit zeitlich unveränderlichen Stromdichten durch die Grenzfläche hindurch. Die Kraft-Fluss-Beziehung aus Gleichung (5.6) kann damit über die Grenzfläche integriert werden<sup>49</sup> mit dem Ergebnis

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{T^l} - \frac{1}{T^g} \right) &= R_{qq}^e J_e + \sum_{i=1}^n R_{qi}^e J_{\xi_i} \\ - \left( \frac{\tilde{\mu}_j^l}{T^l} - \frac{\tilde{\mu}_j^g}{T^g} \right) &= R_{jq}^e J_e + \sum_{i=1}^n R_{ji}^e J_{\xi_i}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

$R_{qq}$  definiert den Widerstand gegen Wärmetransport,  $R_{ij}$  den Widerstand gegen Stofftransport und  $R_{iq}$  den gekoppelten Widerstand. Der hochgestellte Index  $e$  gibt die Zuordnung zur Gesamtenergiestromdichte  $J_e$  an.

In ingenieursbezogenen Anwendungen wird für gewöhnlich mit dem messbaren Wärme-

strom  $J'_q$  gearbeitet. Kombiniert man die Gleichungen (5.7) und (5.5), so ergeben sich für die Flüssigphase

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{T^l} - \frac{1}{T^g} \right) &= R'_{qq}{}^l J'_q{}^l + \sum_{i=1}^n R'_{qi}{}^l J_{\xi_i} \\ - \left[ \left( \frac{\tilde{\mu}_j^l}{T^l} - \frac{\tilde{\mu}_j^g}{T^g} \right) - \tilde{h}_j^l \left( \frac{1}{T^l} - \frac{1}{T^g} \right) \right] &= R'_{jq}{}^l J'_q{}^l + \sum_{i=1}^n R'_{ji}{}^l J_{\xi_i} \end{aligned} \quad (5.8)$$

und für die Gasphase

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{T^l} - \frac{1}{T^g} \right) &= R'^{g}{}_{qq} J'^{g}{}_{q} + \sum_{i=1}^n R'^{g}{}_{qi} J_{\xi_i} \\ - \left[ \left( \frac{\tilde{\mu}_j^l}{T^l} - \frac{\tilde{\mu}_j^g}{T^g} \right) - \tilde{h}_j^g \left( \frac{1}{T^l} - \frac{1}{T^g} \right) \right] &= R'^{g}{}_{jq} J'^{g}{}_{q} + \sum_{i=1}^n R'^{g}{}_{ji} J_{\xi_i} . \end{aligned} \quad (5.9)$$

Die hochgestellten Indizes  $(,l)$  und  $(,g)$  weisen auf den Zusammenhang zur messbaren Wärmestromdichte  $J'_q$  auf der Flüssig- und Gasphase hin. Nach Onsager<sup>50</sup> sind die Kreuzenträge der Widerstandsmatrix symmetrisch, wodurch gilt

$$\begin{aligned} R_{qi} &= R_{iq} \\ R_{ij} &= R_{ji} . \end{aligned} \quad (5.10)$$

Setzt man die Koeffizienten der Gleichung (5.7) mit (5.8) und (5.9) gleich, so ergeben sich die folgenden Beziehungen zwischen den Transportwiderständen für die Flüssig- und Gasphase

$$R'_{qq}{}^g = R_{qq}^e \quad (5.11)$$

$$R'_{qi}{}^g = R_{qi}^e + \tilde{h}_i^g R_{qq}^e \quad (5.12)$$

$$R'_{ji}{}^g = R_{ji}^e + \tilde{h}_i^g R_{jq}^e + \tilde{h}_j^g R_{qi}^e + \tilde{h}_i^g \tilde{h}_j^g R_{qq}^e \quad (5.13)$$

$$R'_{qq}{}^l = R_{qq}^e \quad (5.14)$$

$$R'_{qi}{}^l = R_{qi}^e + \tilde{h}_i^l R_{qq}^e \quad (5.15)$$

$$R'_{ji}{}^l = R_{ji}^e + \tilde{h}_i^l R_{jq}^e + \tilde{h}_j^l R_{qi}^e + \tilde{h}_i^l \tilde{h}_j^l R_{qq}^e . \quad (5.16)$$

Die Formulierung "absoluter" Enthalpien wie in den vorangegangenen Gleichungen für die Widerstandskoeffizienten ist nicht ohne weiteres möglich. "absolut" bezieht sich hierbei nicht auf den tatsächlichen Absolutwert, der die inneren Energieanteile der Atomkerne etc. enthält, sondern nur der absolute Wert bezüglich den Standardbildungswerten. Hierzu wäre die Angabe der spezifischen Standardbildungsenthalpien erforderlich. Im

Hinblick auf die Verwendung des DFT-Formalismus in Kombination mit der PC-SAFT Zustandsgleichung ist ein Ausdruck zu wählen, der residuelle Größen beinhaltet. Daher wird die partielle molare Enthalpie als residuelle Enthalpie ohne den idealen Gasanteil angesetzt. Dies steht nicht im Widerspruch zur Herleitung der Integralbeziehungen zur Berechnung der Widerstandskoeffizienten, wie im folgenden Abschnitt näher diskutiert wird.

## 5.2 Integralbeziehungen zur Beschreibung von Transportwiderstandskoeffizienten an Grenzflächen

Um für die im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Widerstandskoeffizienten eine Berechnungsvorschrift zu erhalten, ist die Formulierung des lokalen Widerstandsprofils notwendig. Johannessen und Bedeaux<sup>51</sup> definierten einen Transportwiderstandskoeffizienten ganz allgemein wie folgt

$$R = \int_{z^{s,g}}^{z^{s,l}} r(z) dz . \quad (5.17)$$

Hierbei ist  $r(z)$  der lokale Transportwiderstandskoeffizient innerhalb der Grenzfläche. Glavatskiy und Bedeaux<sup>49</sup> entwickelten den Zusammenhang für ein Multikomponentensystem zwischen den lokalen Transportwiderstandskoeffizienten im Bezug auf den messbaren Wärmestrom einerseits und auf die Gesamtenergiestromdichte andererseits

$$r_{qq}^e = r'_{qq} \quad (5.18)$$

$$r_{qi}^e = -r'_{qq}\tilde{h}_i - \sum_{k=1}^{n-1} r'_{qk}x_k + r'_{qi} , \quad i = (1, \dots, n-1) \quad (5.19)$$

$$r_{qn}^e = -r'_{qq}\tilde{h}_i - \sum_{k=1}^{n-1} r'_{qk}x_k \quad (5.20)$$

$$r_{ji}^e = r'_{qq}\tilde{h}_j\tilde{h}_i + \sum_{k=1}^{n-1} x_k(r'_{kq}\tilde{h}_i + r'_{qk}\tilde{h}_j) - (r'_{jq}\tilde{h}_i + r'_{qi}\tilde{h}_j) + \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=1}^{n-1} r'_{kl}x_kx_l - \sum_{k=1}^{n-1} x_k(r'_{ki} + r'_{jk}) + r'_{ji} , \quad j, i = (1, \dots, n-1) \quad (5.21)$$

$$r_{ni}^e = r'_{qq} \tilde{h}_n \tilde{h}_i + \sum_{k=1}^{n-1} x_k (r'_{kq} \tilde{h}_i + r'_{qk} \tilde{h}_n) - r'_{qi} \tilde{h}_n$$

$$+ \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=1}^{n-1} r'_{kl} x_k x_l - \sum_{k=1}^{n-1} r'_{ki} x_k, \quad i = (1, \dots, n-1) \quad (5.22)$$

$$r_{nm}^e = r'_{qq} \tilde{h}_n^2 + \tilde{h}_n \sum_{k=1}^{n-1} x_k (r'_{kq} + r'_{qk}) + \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{l=1}^{n-1} r'_{kl} x_k x_l. \quad (5.23)$$

Betrachtet man ein Reinstoffsystem und setzt diese Gleichungen über Gleichung (5.17) in die Beziehungen für die Transportwiderstandskoeffizienten (5.11) bis (5.16) ein, so erhält man Integralbeziehungen zur Berechnung des gasseitigen und flüssigseitigen Transportwiderstandskoeffizienten (vgl. Johannessen und Bedeaux<sup>51</sup>)

$$R'_{qq}{}^g = R'_{qq}{}^l = \int_{z^{s,g}}^{z^{s,l}} r'_{qq}(z) dz \quad (5.24)$$

$$R'_{q1}{}^g = \int_{z^{s,g}}^{z^{s,l}} r'_{qq}(z) \cdot (\tilde{h}^g - \tilde{h}(z)) dz \quad (5.25)$$

$$R'_{q1}{}^l = \int_{z^{s,g}}^{z^{s,l}} r'_{qq}(z) \cdot (\tilde{h}^l - \tilde{h}(z)) dz \quad (5.26)$$

$$R'_{11}{}^g = \int_{z^{s,g}}^{z^{s,l}} r'_{qq}(z) \cdot (\tilde{h}^g - \tilde{h}(z))^2 dz \quad (5.27)$$

$$R'_{11}{}^l = \int_{z^{s,g}}^{z^{s,l}} r'_{qq}(z) \cdot (\tilde{h}^l - \tilde{h}(z))^2 dz. \quad (5.28)$$

Die Gleichungen (5.24) bis (5.28) zeigen auf, dass die Widerstandskoeffizienten gegen Stofftransport  $R'_{11}{}^g$  und  $R'_{11}{}^l$  sowie die gekoppelten Widerstandskoeffizienten  $R'_{q1}{}^g$  und  $R'_{q1}{}^l$  sich in Gas- und Flüssigphase voneinander unterscheiden. Für die Berechnung aller Widerstandskoeffizienten werden die Enthalpien  $\tilde{h}^l$  und  $\tilde{h}^g$  in den Kernphasen, das Enthalpieprofil  $\tilde{h}(z)$  sowie das lokale Widerstandsprofil  $r'_{qq}(z)$  über die Grenzfläche hinweg benötigt.

Erweitert man die Betrachtung auf ein binäres Gemisch, so erhöht sich die Anzahl der Widerstandskoeffizienten auf sechs für jede Seite der Grenzfläche. Für die Gasseite der Grenzfläche ergibt dies

$$R'_{qq}{}^g = \int_{z^{s,g}}^{z^{s,l}} r'_{qq}(z) dz \quad (5.29)$$

$$R'_{q1}{}^g = \int_{z^{s,g}}^{z^{s,l}} \left[ r'_{qq}(z) \cdot (\tilde{h}_1^g - \tilde{h}_1(z)) + r'_{q1}(z) \cdot x_2(z) \right] dz \quad (5.30)$$

$$R'_{q2}{}^g = \int_{z^{s,g}}^{z^{s,l}} \left[ r'_{qq}(z) \cdot (\tilde{h}_2^g - \tilde{h}_2(z)) - r'_{q1}(z) \cdot x_1(z) \right] dz \quad (5.31)$$

$$R'_{11}{}^g = \int_{z^s, g}^{z^s, l} \left[ r'_{qq}(z) \cdot \left( \tilde{h}_1^g - \tilde{h}_1(z) \right)^2 + 2 \cdot r'_{q1}(z) \cdot x_2(z) \cdot \left( \tilde{h}_1^g - \tilde{h}_1(z) \right) + r'_{11}(z) \cdot (x_2(z))^2 \right] dz \quad (5.32)$$

$$R'_{22}{}^g = \int_{z^s, g}^{z^s, l} \left[ r'_{qq}(z) \cdot \left( \tilde{h}_2^g - \tilde{h}_2(z) \right)^2 - 2 \cdot r'_{q1}(z) \cdot x_1(z) \cdot \left( \tilde{h}_2^g - \tilde{h}_2(z) \right) + r'_{11}(z) \cdot (x_1(z))^2 \right] dz \quad (5.33)$$

$$R'_{12}{}^g = \int_{z^s, g}^{z^s, l} \left[ r'_{qq}(z) \cdot \left( \tilde{h}_1^g - \tilde{h}_1(z) \right) \cdot \left( \tilde{h}_2^g - \tilde{h}_2(z) \right) + r'_{q1}(z) \cdot \left[ x_2(z) \cdot \left( \tilde{h}_2^g - \tilde{h}_2(z) \right) - x_1(z) \cdot \left( \tilde{h}_1^g - \tilde{h}_1(z) \right) \right] + r'_{11}(z) \cdot x_1(z) \cdot x_2(z) \right] dz . \quad (5.34)$$

Die entsprechenden Ausdrücke für die Flüssigseite sind

$$R'_{qq}{}^l = \int_{z^s, g}^{z^s, l} r'_{qq}(z) dz \quad (5.35)$$

$$R'_{q1}{}^l = \int_{z^s, g}^{z^s, l} \left[ r'_{qq}(z) \cdot \left( \tilde{h}_1^l - \tilde{h}_1(z) \right) + r'_{q1}(z) \cdot x_2(z) \right] dz \quad (5.36)$$

$$R'_{q2}{}^l = \int_{z^s, g}^{z^s, l} \left[ r'_{qq}(z) \cdot \left( \tilde{h}_2^l - \tilde{h}_2(z) \right) - r'_{q1}(z) \cdot x_1(z) \right] dz \quad (5.37)$$

$$R'_{11}{}^l = \int_{z^s, g}^{z^s, l} \left[ r'_{qq}(z) \cdot \left( \tilde{h}_1^l - \tilde{h}_1(z) \right)^2 + 2 \cdot r'_{q1}(z) \cdot x_2(z) \cdot \left( \tilde{h}_1^l - \tilde{h}_1(z) \right) + r'_{11}(z) \cdot (x_2(z))^2 \right] dz \quad (5.38)$$

$$R'_{22}{}^l = \int_{z^s, g}^{z^s, l} \left[ r'_{qq}(z) \cdot \left( \tilde{h}_2^l - \tilde{h}_2(z) \right)^2 - 2 \cdot r'_{q1}(z) \cdot x_1(z) \cdot \left( \tilde{h}_2^l - \tilde{h}_2(z) \right) + r'_{11}(z) \cdot (x_1(z))^2 \right] dz \quad (5.39)$$

$$R'_{12}{}^l = \int_{z^s, g}^{z^s, l} \left[ r'_{qq}(z) \cdot \left( \tilde{h}_1^l - \tilde{h}_1(z) \right) \cdot \left( \tilde{h}_2^l - \tilde{h}_2(z) \right) + r'_{q1}(z) \cdot \left[ x_2(z) \cdot \left( \tilde{h}_2^l - \tilde{h}_2(z) \right) - x_1(z) \cdot \left( \tilde{h}_1^l - \tilde{h}_1(z) \right) \right] + r'_{11}(z) \cdot x_1(z) \cdot x_2(z) \right] dz . \quad (5.40)$$

Eine wichtige Eigenschaft des von Bedeaux und Mitarbeitern<sup>49,52</sup> erarbeiteten Formalismus ist, dass alle Widerstandskoeffizienten einzig durch drei lokale Widerstandsprofile  $r'_{qq}(z)$ ,  $r'_{q1}(z)$  und  $r'_{11}(z)$  eindeutig festgelegt sind. Zur Berechnung aller Widerstandskoeffizienten sind weiterhin nur Größen notwendig, die aus der DFT berechenbar sind. So ist die Kenntnis der partiellen molaren Enthalpien  $\tilde{h}_1(z)$  und  $\tilde{h}_2(z)$  beider Phasen im

Gleichgewicht sowie die Konzentrationsprofile  $x_1(z)$  und  $x_2(z)$  erforderlich.

Für die Beschreibung der notwendigen lokalen Widerstandsprofile haben Johannessen und Bedeaux<sup>53,54,55</sup> folgenden Ansatz ähnlich eines Square-Gradient-Ansatzes vorgeschlagen

$$r(z) = r^g + (r^l - r^g) \frac{\rho(z) - \rho^g}{\rho^l - \rho^g} + \alpha \left( \frac{\rho^l}{\rho(z)} \right)^\beta \left( \frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2. \quad (5.41)$$

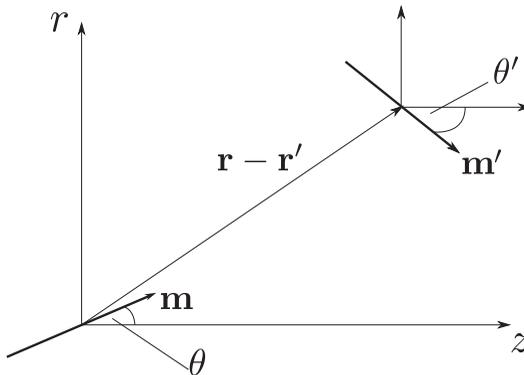
Die ersten beiden Terme hiervon beschreiben den Übergang zwischen den lokalen Widerstandswerten in den Kernphasen gewichtet mit dem Verlauf der lokalen Dichte. Der dritte Term beschreibt den Widerstand an der Grenzfläche proportional zum quadrierten Gradienten der Dichte. Hierin kommen zwei anpassbare Modellparameter  $\alpha$  und  $\beta$  zur Anwendung. Der Term  $\left( \frac{\rho^l}{\rho(z)} \right)^\beta$  definiert die Position des Maximums im lokalen Widerstandsprofil. Für positive Werte für  $\beta$  geht dieser Term in der Flüssigphase gegen Eins. In der Gasphase wird der Term aufgrund des Unterschieds der Dichte in beiden Phasen groß. Der zweite Parameter  $\alpha$  quantifiziert die Gesamthöhe des Maximums im Profil. Beide Formfaktoren sind im Allgemeinen als temperatur- und druckabhängig anzusehen. Jedoch zeigten Untersuchungen von Reinstoffen<sup>56</sup>, dass beide Faktoren als konstant im untersuchten Temperatur- und Druckbereich angesehen werden können. Daher sind in den in dieser Arbeit gezeigten Ergebnissen ebenfalls beide Modellparameter als Konstanten für das jeweilige Stoffsystem angenommen.

Bei der Auswertung aller hergeleiteten Integralbeziehungen ist schließlich die Wahl der Integrationsgrenzen, also die Definition der Grenzflächendicke entscheidend. Publikationen im Bereich der NEMD Simulationen<sup>57,58,59,60</sup> schlagen ein Kriterium vor, um die Grenzflächendicke zu definieren. Dieses Kriterium kommt auch bei den hier durchgeführten Berechnungen zum Einsatz und wird in Abschnitt 6.4 näher beschrieben.

## 6 Berechnungsablauf und numerische Umsetzung

### 6.1 Grenzflächenspannung dipolarer Reinstoffsysteme

Wegen der Vielzahl an Orts- und Winkelintegrationen, die im allgemeinen dreidimensionalen Fall ausgewertet werden müssen, wird hier nur der Fall einer eindimensionalen, planaren Grenzfläche betrachtet. Damit ist das System invariant im Bezug auf Translation und Rotation in der  $x,y$ -Ebene. Die in Kapitel 4.2.5 dargestellten Ortsvektoren reduzieren sich zu  $\mathbf{r} = (z, 0, 0)^t$  und  $\mathbf{r}' = (z + z', r', \zeta')^t$ <sup>27</sup>. Abbildung 6.1 zeigt die relevanten Koordinaten im reduzierten System. Die Integration über den radialen Abstand  $r'$  wird durch die Integration über den Gesamtabstand  $\hat{r} = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  zwischen zweier Teilchen ersetzt. Sowohl die Dichte als auch die Orientierungsverteilungsfunktion hängen



**Abbildung 6.1:** Zwei dipolare Teilchen in Zylinderkoordinaten. Die Komplexität zum allgemeinen, dreidimensionalen Fall ist stark reduziert.

somit nur noch von  $z$  und  $\theta$  ab. Die Ortsdichtefunktion erhält man durch Integration

von  $\hat{\rho}(z, \theta)$  über  $\theta$

$$\rho(z) = \int_0^\pi \hat{\rho}(z, \theta) \sin \theta \, d\theta. \quad (6.1)$$

Die Orientierungsverteilungsfunktion ergibt sich aus dem Quotienten beider Dichten

$$\alpha(z, \theta) = \frac{\rho(z, \theta)}{\rho(z)}. \quad (6.2)$$

Für isotrope Fluide reduziert sich die Orientierungsverteilungsfunktion zu einer Konstanten

$$\alpha^{iso}(z, \theta) = \int_0^{2\pi} \alpha^{iso}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) \, d\phi = \frac{1}{2}. \quad (6.3)$$

Die Dichte ergibt sich zu

$$\hat{\rho}^{iso}(z, \theta) = \frac{1}{2} \cdot \rho(z). \quad (6.4)$$

Mit diesen Vereinfachungen ergeben sich die Grundgleichungen der Dichtefunktionaltheorie aus Kapitel 4.2.5 neu. Das Großkanonische Potential ist

$$\Omega = F[\hat{\rho}(z, \theta)] - \int \int \mu^*(z, \theta) \hat{\rho}(z, \theta) \sin \theta \, d\theta \, dz. \quad (6.5)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt  $\left. \frac{\delta \Omega}{\delta \hat{\rho}(z, \theta)} \right|_{eq} = 0$  und somit

$$\frac{\delta F[\hat{\rho}(z, \theta)]}{\delta \hat{\rho}(z, \theta)} = \mu^*(z, \theta). \quad (6.6)$$

Der ideale Gasanteil, dessen Funktionalableitung sowie die Helmholtzenergiedichte reduzieren sich zu

$$\frac{F^{ig}[\hat{\rho}(z, \theta)]}{kT} = \iint \hat{\rho}(z, \theta) \cdot \left[ \ln \left( \hat{\Lambda}^3 \hat{\rho}(z, \theta) \right) - 1 \right] \sin \theta \, d\theta \, dz \quad (6.7)$$

$$\frac{\delta F^{ig}[\hat{\rho}(z, \theta)]/kT}{\delta \hat{\rho}(z, \theta)} = \ln \left( \hat{\Lambda}^3 \hat{\rho}(z, \theta) \right) \quad (6.8)$$

$$\frac{f^{ig}[\hat{\rho}(z, \theta)]}{kT} = \hat{\rho}(z, \theta) \cdot \left[ \ln \left( \hat{\Lambda}^3 \hat{\rho}(z, \theta) \right) - 1 \right], \quad (6.9)$$

mit  $\hat{\Lambda}^3 = \Lambda^3 \cdot 2$ .

Der Helmholtzenergiebeitrag durch dipolare Wechselwirkungen lässt sich in den gegeb-

nen Variablen komplett formulieren als

$$F^{\text{dd}}[\hat{\rho}(z, \theta)] = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{|z'|}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \hat{\rho}(z, \theta) \hat{\rho}(z + z', \theta') g^{\text{hs}}(\hat{r}, \bar{\rho}) \hat{r} \quad (6.10)$$

$$\times \underbrace{\left[ \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} U_{DD}(\hat{r}, z', \zeta', \theta, \phi, \theta', \phi') d\phi d\phi' d\zeta' \right]}_{U_{DD}(\hat{r}, z', \theta, \theta')}$$

Die Abhängigkeiten des Dipol-Dipol-Wechselwirkungspotentials reduzieren sich auf  $U_{DD}(\hat{r}, z', \zeta', \theta, \phi, \theta', \phi')$ . Die Auswertung durch ein Computeralgebra Programm ergibt einen vereinfachten Ausdruck von  $u_{DD}$  mit

$$u_{DD}(\hat{r}, z', \theta, \theta') = \frac{\mu^2 \cdot 8\pi^3}{\hat{r}^3} \left( \cos \theta \cos \theta' - \frac{3z'^2}{\hat{r}^2} \cos \theta \cos \theta' \right). \quad (6.11)$$

Der quadrierte Ausdruck der Gleichung (4.56) liefert

$$u_{DD}^2(\hat{r}, z', \theta, \theta') = \frac{1}{2\hat{r}^{10}} \cdot \mu^4 \pi^3 \cdot (9 \cdot (\hat{r}^4 + z'^4)) - \cos(2\theta') \cdot (\hat{r}^4 + 12\hat{r}^2 z'^2 - 27z'^4)$$

$$+ \cos(2\theta) \cdot (-\hat{r}^4 - 12\hat{r}^2 z'^2 + 27z'^4) + 9 \cos(2\theta') \cdot (\hat{r}^4 - 8\hat{r} z'^2 + 9z'^4), \quad (6.12)$$

welcher in Gleichung (4.52) eingesetzt wird. Auf die Auswertung des kubischen Ausdrucks wird verzichtet. Die Integrationen über  $\phi$ ,  $\phi'$  und  $\zeta'$  können analytisch ausgeführt werden, so dass sich die Abhängigkeiten des Wechselwirkungspotentials auf  $U_{DD}(\hat{r}, z', \theta, \theta')$  reduzieren lassen.

Damit ergibt sich für die Funktionalableitung sowie die Helmholtzenergiedichte im eindimensionalen Fall

$$\frac{\delta F^{\text{dd}}[\hat{\rho}(z, \theta)]}{\delta \hat{\rho}(z, \theta)} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{|z'|}^{\infty} \int_0^{\pi} \hat{\rho}(z + z', \theta') \left( g^{\text{hs}}(\hat{r}, \bar{\rho}) + \frac{1}{2} \rho(z) \frac{\partial g^{\text{hs}}(\hat{r}, \bar{\rho})}{\partial \bar{\rho}(\hat{r})} \right) \hat{r}$$

$$\times U_{DD}(\hat{r}, z', \theta, \theta') \sin \theta' d\theta' d\hat{r} dz' \quad (6.13)$$

$$f^{\text{dd}}[\hat{\rho}(z, \theta)] = \frac{1}{2} \hat{\rho}(z, \theta) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{|z'|}^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \hat{\rho}(z + z', \theta') g^{\text{hs}}(\hat{r}, \bar{\rho}) \hat{r}$$

$$\times U_{DD}(\hat{r}, z', \theta, \theta') \sin \theta' d\theta' d\hat{r} dz'. \quad (6.14)$$

Um eine Iterationsvorschrift für die Dichte  $\hat{\rho}(z, \theta)$  zu formulieren, werden die beiden Seiten von Gleichung (4.40) anhand Gleichung (4.10) aufgeteilt. Der Anteil  $res, \theta$  beinhaltet

den Hartkugel-Beitrag, den Kettenbeitrag sowie den dispersiven Beitrag. Dies liefert

$$\frac{\delta F[\hat{\rho}(z, \theta)]}{\delta \hat{\rho}(z, \theta)} = kT \ln \underbrace{\left( \hat{\Lambda}^3 \hat{\rho}(z, \theta) \right)}_{\frac{\delta F^{\text{KS}}[\hat{\rho}(z, \theta)]}{\delta \hat{\rho}(z, \theta)}} + \frac{\delta F^{\text{res}, \phi}[\rho(z)]}{\delta \rho(z)} + \frac{\delta F^{\text{DD}}[\hat{\rho}(z, \theta)]}{\delta \hat{\rho}(z, \theta)}. \quad (6.15)$$

Wird nun die lokale Dichteapproximation aus Gleichung (4.54) eingesetzt, so ist ersichtlich, dass sich in den Kernphasen die dipolaren Funktionalanteile aufheben. Im Bereich rund um die Grenzfläche überlagert der dipolare Funktionalanteil den Kernphasenbeitrag.

Das chemische Potential ergibt sich durch Anwendung der lokalen Dichteapproximation laut Gleichung (4.54) zu

$$\mu(z, \theta) = \mu^{\text{ig}}(z, \theta) + \mu^{\text{res}, \phi}(z) + \cancel{\mu^{\text{dd}}(z, \theta)} + (\mu^{\text{dd}, \text{EoS}}(z) - \cancel{\mu^{\text{dd}}(z, \theta)}). \quad (6.16)$$

Hierbei hebt sich der Funktionalanteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf und es bleibt nur noch der dipolare Beitrag der PCP-SAFT Zustandsgleichung übrig.

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt das chemische Potential als konstant über die Grenzfläche hinweg. Daher kann das chemische Potential an jeder Position ausgewertet werden. Da die PCP-SAFT Zustandsgleichung das chemische Potential in den Kernphasen liefert, wird hier der Wert aus der Flüssigphase ( $b, L$ ) als Referenz gewählt

$$\mu(z, \theta) = \mu_{b, L}^{\text{EoS}} = \underbrace{kT \ln \left( \hat{\Lambda}^3 \hat{\rho}_{b, L} \right)}_{\mu_{b, L}^{\text{ig}}} + \underbrace{\mu_{b, L}^{\text{res}, \phi} + \mu_{b, L}^{\text{dd}, \text{EoS}}}_{\mu_{b, L}^{\text{res}, \text{EoS}}}. \quad (6.17)$$

Die Kombination aus den Gleichungen (6.15) und (6.17) ergibt die Iterationsvorschrift für das Dichteprofil

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(z, \theta) &= \hat{\rho}_{b, L} \cdot \exp \left( \mu_{b, L}^{\text{res}, \phi} / kT + \mu_{b, L}^{\text{dd}, \text{EoS}} / kT \right. \\ &\quad \left. - \frac{\delta F^{\text{res}, \phi}[\rho(\mathbf{r})] / kT}{\delta \rho(z)} - \frac{\delta F^{\text{dd}}[\hat{\rho}(z, \theta)] / kT}{\delta \hat{\rho}(z, \theta)} - (\mu^{\text{dd}, \text{EoS}}(z) / kT - \mu^{\text{dd}}(z, \theta) / kT) \right) \\ &= \hat{\rho}_{b, L} \cdot \exp \left( \mu_{b, L}^{\text{res}, \text{EoS}} / kT - \frac{\delta F^{\text{res}, \phi}[\rho(\mathbf{r})] / kT}{\delta \rho(z)} - \frac{\delta F^{\text{DD}}[\hat{\rho}(z, \theta)] / kT}{\delta \hat{\rho}(z, \theta)} \right). \end{aligned} \quad (6.18)$$

Die Ausführung in Form einer Picard-Iteration als direktes Substitutionsverfahren liefert schließlich unter Berücksichtigung eines festgelegten Toleranzkriteriums ein entsprechend ausiteriertes Profil der Dichte über die Grenzfläche in Abhängigkeit des Winkels  $\theta$ . Für das Orstdichteprofil muss abschließend noch über  $\theta$  integriert werden.

Für die numerische Umsetzung von Gleichung (6.18) ist es zweckmäßig, das Dipolmoment, die Temperatur sowie die Ortskoordinaten in dimensionsloser Form zu verwenden.

Die dimensionslosen Werte sind

$$\mu^{*2} = \frac{\mu^2}{\varepsilon\sigma^3} \quad (6.19)$$

$$T^* = T \cdot \frac{k}{\varepsilon} \quad (6.20)$$

$$z^* = \frac{z}{\sigma} \quad \hat{r}^* = \frac{\hat{r}}{\sigma} \quad (6.21)$$

mit der Boltzmannkonstanten  $k$ , dem Energieparameter  $\varepsilon$  und dem Segmentdurchmesser  $\sigma$ .

Sollte der Segmentdurchmesser  $\sigma$  in  $[\text{\AA}]$ , der Energieparameter  $\frac{\varepsilon}{k}$  in  $[\text{K}]$  und das Dipolmoment  $\mu$  in  $[\text{D}]$  gewählt sein, muss Gleichung (6.19) folgendermaßen umformuliert werden

$$\mu^{*2} = \frac{\mu^2 k_B}{\varepsilon\sigma^3} \frac{10^4}{1,3807} \frac{\text{\AA}^3 \text{K}}{\text{D}^2} \quad (6.22)$$

## 6.2 Grenzflächenspannung von binären Dampf-Flüssig-Systemen

Der Berechnungsablauf zur Berechnung der Grenzflächenspannung binärer Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und Reinstoffsysteme unterscheidet sich in nur wenigen Punkten. Gross<sup>27</sup> beschreibt die grundlegenden Schritte des DFT-Formalismus, welche im Kern hier ebenfalls Anwendung finden. Die Ortskoordinate normal zur gedachten Grenzfläche wird in 1000 Stützstellen unterteilt mit einem äquidistanten Abstand zwischen den Stützpunkten von 0,25  $\text{\AA}$ . Die einzelnen Schritte des Berechnungsablaufs sind im Folgenden beschrieben:

1. Vorab der Gleichgewichtsberechnung und Auswertung der Helmholtzenergiefunktionale wird die radiale Paarverteilungsfunktion für zwei Ketten der Komponente 1  $g_{11}^{\text{hc}}(\hat{r}, \hat{\eta}, m_{11})$ , zwei Ketten der Komponente 2  $g_{22}^{\text{hc}}(\hat{r}, \hat{\eta}, m_{22})$ , zwei Ketten der Pseudokomponente 1,2  $g_{12}^{\text{hc}}(\hat{r}, \hat{\eta}, m_{12})$  sowie deren partiellen Ableitungen  $\frac{\partial g^{\text{hc}}(\hat{r}, \hat{\eta}, m_{ij})}{\partial \hat{\eta}}$  ausgewertet. Die Ergebnisse werden für Stützstellen, die den Variablenraum  $\{\hat{r}, \hat{\eta}\}$  abdecken, abgelegt. Die spätere Auswertung erfolgt über eine kubische Spline-Interpolation zwischen den berechneten Stützstellen.
2. Über die Auswertung der PCP-SAFT Zustandsgleichung wird zunächst das Phasengleichgewicht gelöst und die Kernphasengrößen Dichte und Zusammensetzung für beide Phasen sowie chemisches Potential und Druck berechnet.
3. Zur Festlegung des Startdichteprofiles und der Berechnung des Kapillarwellenanteils wird die kritische Temperatur der Mischung  $T_c^{\text{mix}}$  benötigt. Diese wird anhand des Algorithmus von Heidemann und Khalil<sup>61</sup> berechnet.

4. Für die Iteration des Dichteprofiles beider Komponenten wird ein Startdichteprofil für beide Komponenten angesetzt

$$\rho_i^0(z) = \frac{1}{2} (\rho_i^l - \rho_i^g) \tanh \left( 2.7 \frac{z}{\sigma_i} \left( \frac{T_c^{mix} - T}{T_c^{mix}} \right) \right) + \frac{1}{2} (\rho_i^l + \rho_i^g) . \quad (6.23)$$

5. Für die anschließende Iteration der Dichteprofile werden die Funktionalableitungen der einzelnen Anteile berechnet. Die Auswertung der Integrationen erfolgt über die Trapezregel.
6. Die Dichteprofile beider Komponenten werden anhand der Iterationsgleichung (4.15) bis zu einer vorgegebenen Abweichtoleranz  $\chi = 10^{-6}$  iteriert. Aufgrund des direkten Substitutionsverfahrens und der starken Gradienten an der Grenzfläche muss die Dichteaktualisierung in jedem Schritt stark gedämpft werden. Als Kompromiss zwischen Rechenzeit und Stabilität der Rechnung ist ein Dämpfungsfaktor von 0,005 für die meisten Berechnungen geeignet. Die Berechnung erfolgt über die beiden Gleichungen

$$\rho_i^{k+1, \text{ ungedämpft}}(z) = \rho_i^l \cdot \exp \left( \mu_i^{res,L} / kT - \frac{\delta F^{res}[\rho_k](z) / kT}{\delta \rho_i(z)} \right) \quad (6.24)$$

$$\rho_i^{k+1}(z) = \rho_i^k(z) + 0,005 \cdot \left( \rho_i^{k+1, \text{ ungedämpft}}(z) - \rho_i^k(z) \right) \quad (6.25)$$

mit dem Iterationsschritt  $k$ . Das Abbruchkriterium der Iteration ist folgendermaßen definiert

$$\chi = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^n \left( \rho_i^{k+1, \text{ ungedämpft}} - \rho_i^k \right)^2 \quad (6.26)$$

mit der Gesamtzahl an Stützstellen  $M$  und der Gesamtzahl an Komponenten  $n$ .

7. Die Berechnung der Grenzflächenspannung erfolgt schließlich über die Gleichungen (4.7) und (4.8).

## 6.3 Grenzflächenspannung von binären Flüssig-Flüssig-Systemen

Für die Berechnung der Grenzflächenspannung von Systemen mit einer Flüssig-Flüssig-Entmischung ist das generelle Vorgehen gleich dem eines Dampf-Flüssig-Gleichgewichts. Bei der numerischen Umsetzung wurden lediglich wenige Parameter angepasst.

Zum einen wurde der Diskretisierungsschritt in der Ortskoordinate auf  $0,1 \text{ \AA}$  verringert, um die starken Gradienten an der Grenzfläche besser abbilden zu können. Flüssig-Flüssig-Systeme weisen eine schmalere Grenzfläche im Vergleich zu Dampf-Flüssig-

Systemen auf, wodurch die Dichtegradienten steiler sind (vgl. Ergebnisse in den Kapiteln 7.2 & 7.3). Des Weiteren wurde das Startprofil für die Iteration der Dichte geringfügig geändert. Die Temperaturabhängigkeit wurde durch eine Konstante ersetzt, da die Skalierung mit der kritischen Entmischungstemperatur kein geeignetes Konzept ist. Das angepasste Startdichteprofil für zwei Flüssigphasen  $L1$  und  $L2$  lautet

$$\rho_i^{(0)}(z) = \frac{1}{2} (\rho_i^{L1} - \rho_i^{L2}) \tanh\left(0.6 \frac{z}{\sigma_i}\right) + \frac{1}{2} (\rho_i^{L1} + \rho_i^{L2}). \quad (6.27)$$

Bei der Berechnung der Grenzflächenspannung wurde auf die Kapillarwellenkorrektur (vgl. Gleichung (4.8)) verzichtet, da dieser Kapillarwellenansatz die universellen kritischen Skalierungsgesetze von Dampf-Flüssig Systemen extrapoliert, was sich nicht auf Flüssig-Flüssig Entmischungen übertragen lässt, weil dort andere Ordnungsparameter maßgeblich sind.

## 6.4 Transportwiderstände

In diesem Abschnitt werden die Kernpunkte des Berechnungsablaufes aller Transportwiderstandskoeffizienten sowohl für Reinstoffsysteme als auch für binäre Mischungen erläutert. Annahmen und Einschränkungen sind an den jeweiligen Stellen angegeben, an denen sie zur Anwendung kommen.

### 6.4.1 Reinstoffsysteme

Der Berechnungsablauf für ein Reinstoffsystem lässt sich in sieben Schritte untergliedern:

1. Mittels der PC-SAFT Zustandsgleichung wird das Phasengleichgewicht bestimmt und die notwendigen Kernphaseneigenschaften Dichte ( $\rho^g, \rho^l$ ), chemisches Potential ( $\mu^g = \mu^l$ ) sowie molare Enthalpie ( $h^g, h^l$ ) beider Phasen im Gleichgewichtszustand bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck ermittelt.
2. Für diskretisierte Ortskoordinaten wird die Iterationsgleichung

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i^L \cdot \exp\left(\mu_i^{\text{res,L}}/kT - \frac{\delta F^{\text{res}}[\rho_k]/kT}{\delta \rho_i(\mathbf{r})}\right) \quad \forall i \quad (6.28)$$

genutzt, um Dichteprofile  $\rho(z)$  zwischen den Kernphasen über den DFT-Formalismus zu berechnen (vgl. Abschnitt 6.2).

## 3. Über die thermodynamische Beziehung

$$h(z) = \mu + T \cdot s(z) = \mu + T \cdot \left( \frac{\partial \hat{f}(z)}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (6.29)$$

wird das molare Enthalpieprofil berechnet. Hierbei sind  $N$  die Molekülzahl,  $s(z)$  das auf Moleküle bezogene Entropieprofil,  $\hat{f}(z) = f(z)/\rho(z)$  das molekulare Helmholtzenergieprofil und  $f(z)$  die Helmholtzenergiedichte. Die partielle Ableitung bei konstantem Volumen und konstanter Molekülzahl in Gleichung (6.29) wird numerisch über ein kubisches Polynom ausgewertet

$$\left( \frac{\partial \hat{f}(z)}{\partial T} \right)_{V,n} = \left( \frac{\hat{f}(z, T - 2 \cdot \Delta T) - 8 \cdot \hat{f}(z, T - \Delta T) + 8 \cdot \hat{f}(z, T + \Delta T) + \hat{f}(z, T + 2 \cdot \Delta T)}{12 \cdot \Delta T} \right)_{V,n} \quad (6.30)$$

Die gewählte Temperaturdifferenz beträgt  $\Delta T = 0,5 \text{ K}$ .

 4. Um die Grenzflächendicke abzuschätzen, wird das von Johannessen et al.<sup>56</sup> definierte Kriterium verwendet

$$\kappa = \left| \frac{\rho_i(z^{s,l}(\kappa)) - \rho_i^l}{\rho_i^l} \right| \quad (6.31)$$

$$\kappa = \left| \frac{\rho_i(z^{s,g}(\kappa)) - \rho_i^g}{\rho_i^g} \right|$$

Hierbei steht  $\kappa$  für die Abweichung zwischen lokaler Dichte und Dichte in der Kernphase. Johannessen et al. verglichen für die Definition von  $\kappa$  verschiedene Berechnungen mit NEMD Simulationsdaten. Hieraus ergab sich ein geeigneter Wert von  $\kappa = 0,01$ . Mit diesem Kriterium lassen sich Anfangs- und Endpunkt der Grenzfläche  $z^{s,l}$  und  $z^{s,l}$  bestimmen.

 5. Neben dem Enthalpieprofil  $h(z)$  muss das lokale Widerstandsprofil gegen reinen Wärmetransport  $r'_{qq}(z)$  berechnet werden. Für die Auswertung des Square-Gradient-Ansatzes

$$r(z) = r^g + (r^l - r^g) \frac{\rho(z) - \rho^g}{\rho^l - \rho^g} + \alpha \left( \frac{\rho^l}{\rho(z)} \right)^\beta \left( \frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 \quad (6.32)$$

müssen zunächst über die thermische Leitfähigkeit  $\lambda$  die Größen  $r'^l_{qq}$  und  $r'^g_{qq}$  bestimmt werden. Nach Groot et al.<sup>62</sup> gilt

$$r'_{qq} = \frac{1}{\lambda \cdot T^2} \quad (6.33)$$

Falls NEMD Simulationsdaten für das betrachtete System vorliegen, können beide lokalen Widerstandskoeffizienten über Temperaturprofile ausgewertet werden. Hierzu wird folgende Differentialgleichung<sup>63</sup>

$$r'_{qq}(z) = -\frac{1}{T(z)^2 J'_q(z)} \frac{dT(z)}{dz}, \quad (6.34)$$

verwendet.

6. Die anpassbaren Modellparameter  $\alpha$  und  $\beta$  in Gleichung (5.41) werden an NEMD Simulationsdaten angepasst.
7. Um alle Widerstandskoeffizienten der Grenzfläche zu erhalten, werden die in Abschnitt 5.2 aufzeigten Integralbeziehungen ausgewertet.

## 6.4.2 Multikomponentenmischungen

Die allgemeine Herangehensweise zur Berechnung der Widerstandskoeffizienten binärer Mischungen ist ähnlich der für Reinstoffsysteme. In den folgenden Schritten wird auf die Abweichungen des Berechnungsablaufes näher eingegangen:

1. Für die Berechnung der Gleichgewichtsdaten Dichte  $\rho_i$ , chemisches Potential  $\mu_i$ , partielle molare Enthalpie  $h_i$  sowie Zusammensetzung  $x_i$  in den Kernphasen bei gegebener Temperatur und Druck muss zunächst der binäre Interaktionsparameter  $k_{12}$  der Mischung bestimmt werden. Die Anpassung erfolgt an experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten. Über die Berthelot-Lorenz-Kombinationsregeln werden die Kreuzparameter für den Segmentdurchmesser  $\sigma_{12}$  und den Energieparameter  $\varepsilon_{12}$  berechnet.

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \\ \varepsilon_{12} &= \sqrt{\varepsilon_{11} \cdot \varepsilon_{22}} \cdot (1 - k_{12}) \end{aligned} \quad (6.35)$$

2. Die Berechnung der molekularen Dichteprofile  $\rho_1(z)$  und  $\rho_2(z)$  beider Komponenten erfolgt analog zu den Ausführungen in Abschnitt 6.2.
3. Für ein Multikomponentensystem gilt allgemein für die partielle molare Enthalpie einer Komponente  $i$

$$h_i(z) = \mu_i + T \cdot s_i(z) = \mu_i + T \cdot \left( \frac{\partial f_i(z)}{\partial T} \right)_{V, n_{j \neq i}} \quad (6.36)$$

Hierbei sind  $s_i$  die partielle molare Entropie und  $f_i$  die partielle molare Helmholtzenergie. Alle Größen werden hier als partielle molare Größen bezeichnet, obwohl es

sich streng genommen um Größen handelt, die auf die Molekülzahl bezogen sind. Um die jeweilige partielle molare Größe berechnen zu können, wird auf die wesentliche Eigenschaft einer partiellen molaren Größe  $z$  zurückgegriffen

$$z = \sum_{i=1}^n x_i z_i . \quad (6.37)$$

$x_i$  ist der Stoffmengenanteil und  $z_i$  die partielle molare Größe einer Komponente  $i$ .

Sowohl der Kettenbeitrag als auch der Beitrag durch dispersive Wechselwirkungen der Helmholtzenergie sind bereits als Summe über alle Komponenten  $n$  formuliert, was die eindeutige Formulierung der jeweiligen partiellen molaren Größe daraus vereinfacht. Die exakten Ausdrücke sind in Anhang B aufgeführt. Die partielle Ableitung  $\left(\frac{\partial f_i(z)}{\partial T}\right)_{V, N_j \neq i}$  der partiellen molaren Helmholtzenergie  $f_i$  wird wie in Schritt 3 im vorangegangenen Abschnitt numerisch berechnet.

4. Das  $\kappa$ -Kriterium (Gleichung (6.31)) für die Grenzflächendicke wird für alle Komponenten ausgewertet. Die Komponente mit der breiteren Grenzfläche definiert den Anfangs- und Endpunkt  $z^{s,l}$  und  $z^{s,g}$  für das System.
5. Zusätzlich zum lokalen thermischen Widerstandsprofil  $r'_{qq}(z)$  werden das lokale Widerstandsprofil gegen reinen Stofftransport  $r'_{11}(z)$ , das Profil des lokalen, gekoppelten Widerstands  $r'_{q1}(z)$  sowie die Konzentrationsprofile  $x_i(z)$  benötigt. Die Konzentrationsprofile lassen sich einfach über die Beziehung

$$x_i(z) = \frac{\rho_i(z)}{\sum_{j=1}^2 \rho_j(z)} \quad (6.38)$$

berechnen.

Die Kernphasenwerte des Widerstandskoeffizienten gegen Stofftransport und des gekoppelten Widerstandskoeffizienten lassen sich über die folgenden Beziehungen<sup>64</sup> berechnen

$$r'_{11} = \frac{R \left( \frac{1}{x_1} + \left( \frac{\partial \ln \varphi_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right)}{D \rho_2} \quad (6.39)$$

$$r'_{q1} = - \frac{S_T \rho_1 x_2^2 R \left( \frac{1}{x_1} + \left( \frac{\partial \ln \varphi_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right)}{\lambda \rho_2} . \quad (6.40)$$

Hierbei sind  $R$  die universelle Gaskonstante,  $\varphi_1$  der Fugazitätskoeffizient,  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $S_T$  der Soretkoeffizient und  $\lambda$  der thermische Leitkoeffizient von Komponente 1. Die partielle Ableitung  $\left(\frac{\partial \ln \varphi_1}{\partial x_1}\right)_{T,p}$  wird über die Auswertung

des Zentralkoeffizienten berechnet.

6. Für jedes Profil des lokalen Transportwiderstandskoeffizienten müssen die Modellparameter  $\alpha$  und  $\beta$  unabhängig voneinander an entsprechende Widerstandskoeffizienten aus NEMD Simulationen angepasst werden.
7. Um alle Widerstandskoeffizienten der Grenzfläche zu erhalten, werden die in Abschnitt 5.2 aufgezeigten Integralbeziehungen ausgewertet.

# 7 Ergebnisse

## 7.1 Grenzflächeneigenschaften dipolarer Reinstoffe

Bisherige Studien zur Berechnung von Grenzflächeneigenschaften realer, stark polarer Stoffe nutzen Funktionale, die ein isotropes Orientierungsverhalten voraussetzen. Hierbei zeigt sich eine systematische Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Daten, welche auf die Vernachlässigung anisotroper Effekte zurückzuführen ist. Lediglich für Modellfluide wie das Stockmeyer Fluid mit punktförmigen Dipolmomenten wurden erweiterte Funktionale zur Beschreibung anisotroper, dipolarer Effekte vorgestellt<sup>48,65,66,67</sup>. Das in dieser Arbeit betrachtete Helmholtzenergiefunktional soll durch die Berücksichtigung der radialen Paarverteilungsfunktion reale, stark dipolare Fluide abbilden können. Daher wurde für Modellrechnungen der Stoff Aceton als Stellvertreter für kurzkettige, stark dipolare Moleküle betrachtet.

Die Reinstoffparameter von Aceton für die PCP-SAFT Zustandsgleichung<sup>17</sup> sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die Berechnungsbox wurde auf eine Länge von 40 $\sigma$  festgelegt, wobei

**Tabelle 7.1:** PCP-SAFT Reinstoffparameter für Aceton<sup>17</sup>.

$m_i$	$\sigma_i / \text{\AA}$	$\epsilon_i/k / \text{K}$	$\mu_i / \text{D}^a$
2,745	3,274	232,99	2,88

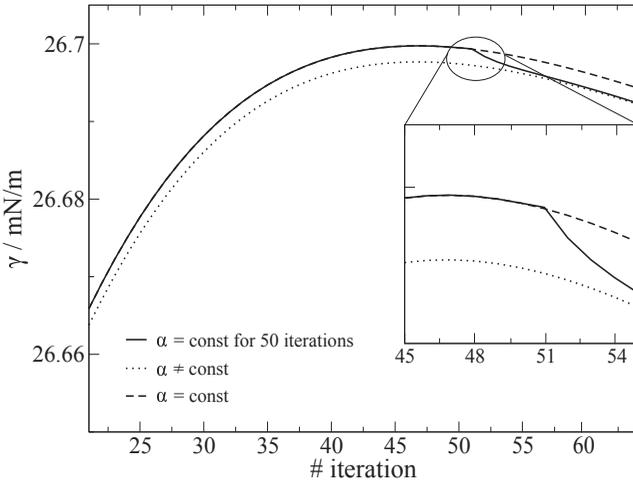
<sup>a</sup>  $\text{D} = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$

ein Diskretisierungsschritt im Ort von  $\Delta z = 0,02 \cdot \sigma$  zur Anwendung kam. Die Winkelintegration erfolgte diskretisiert in  $15^\circ$  Abschnitten, um den Rechenaufwand vertretbar zu halten. Außerdem wurde ein Abscheideradius für die Auswertung des dipolaren und dispersiven Wechselwirkungspotentials von  $r_c = 9\sigma$  gewählt.

Um die Auswirkungen durch die Einführung des zusätzlichen Freiheitsgrads der Orientierung der Moleküle zu erkennen, wurden drei Berechnungen durchgeführt. In der ersten Berechnung wurde für das Fluid eine isotrope Orientierungsverteilung vorgegeben, mit

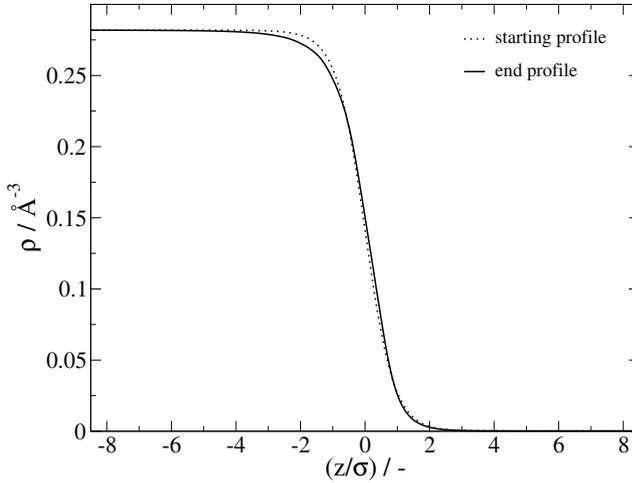
$$\alpha = \alpha^{iso} = \frac{1}{2} = \textit{konst.} \quad (7.1)$$

In der zweiten Berechnung wurde die Orientierungsverteilungsfunktion für 50 Iterationsschritte konstant gehalten, bevor diese für die restlichen Iterationsschritte ebenfalls freigegeben und in die Minimierung des Grosskanonischen Potentials  $\Omega$  miteinbezogen wurde. In der dritten Berechnung wurden sowohl die ortsbezogene Dichte als auch die Orientierungsverteilungsfunktion von Anfang an simultan iteriert. Abbildung 7.1 zeigt die Entwicklung der nicht-konvergierten Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Anzahl an Iterationsschritten für alle drei Berechnungsfälle bei einer Temperatur von  $T = 298,15$  K. Der Verlauf zeigt einen eindeutigen, wenn auch geringen Unterschied

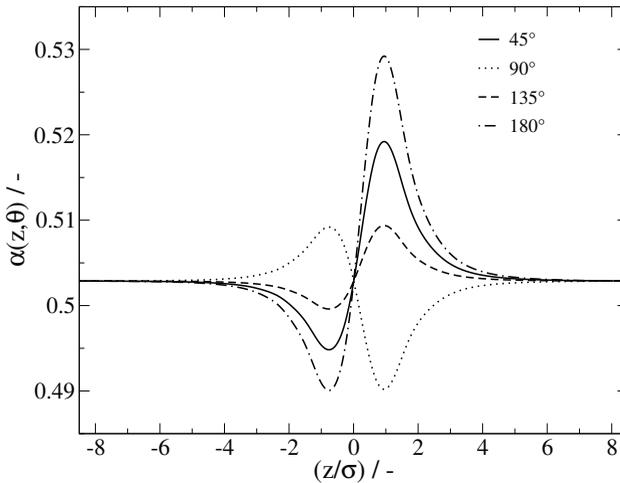


**Abbildung 7.1:** Vergleich des Verlaufs der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Anzahl an Iterationsschritten bei  $T = 298,15$  K.

in der Grenzflächenspannung zwischen dem isotropen Fall (gestrichelte Linie) und dem anisotropen Fall (gepunktete Linie). Nachdem die Iteration der Orientierungsverteilungsfunktion nach 50 Iterationen freigegeben ist (durchgezogene Linie), springt diese eindeutig vom isotropen auf den anisotropen Verlauf. Die aus dem anisotropen Fall berechnete Molekulardichte ist in Abbildung 7.2 im Vergleich zum Startdichteprofil dargestellt. Betrachtet man die Verläufe der Orientierungsverteilungsfunktion, so zeigt sich eine klare Präferenz der Molekülorientierung auf beiden Seiten der Grenzfläche. Auf der Flüssigseite der Grenzfläche ist die Wahrscheinlichkeit, Moleküle mit einer Dipolausrichtung senkrecht zur Grenzfläche vorzufinden, am höchsten. Auf der Gasseite dagegen ist die parallele Orientierung am stärksten bevorzugt. Abbildung 7.3 zeigt Verläufe der Orientierungsverteilungsfunktion in  $45^\circ$  Winkelschritten über dem dimensionslosen Ort. Um einen Vergleich zwischen den DFT Modellen mit und ohne zusätzlichem dipolaren



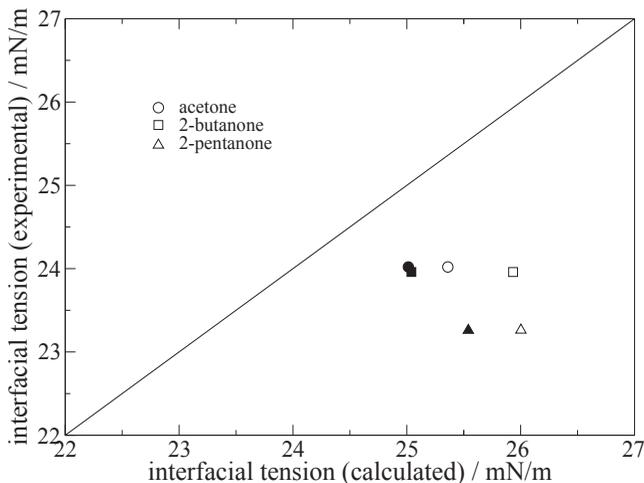
**Abbildung 7.2:** Verlauf der Molekulardichte für den anisotropen Fall (durchgezogene Linie) im Vergleich zum Startdichteprofil (gepunktete Linie) bei  $T = 298, 15$  K.



**Abbildung 7.3:** Orientierungsverteilungsfunktion von Aceton in 45° Winkelschritten über dem dimensionslosen Ort bei  $T = 298, 15$  K.

Helmholtzenergiefunktional anstellen zu können, wurde neben Aceton weitere Moleküle aus der Familie der Ketone berechnet. Abbildung 7.4 stellt die Ergebnisse beider DFT Modelle den experimentell ermittelten Werten der Grenzflächenspannung gegenüber.

Dieser Vergleich zeigt, dass bei allen dargestellten Komponenten das Modell ohne



**Abbildung 7.4:** Vergleich der Grenzflächenspannung verschiedener Ketone ohne Verwendung des zusätzlichen Dipol-Helmholtzenergiefunktionals (gefüllte Symbole) und mit Verwendung des zusätzlichen Dipol-Helmholtzenergiefunktionals (leere Symbole) zu experimentellen Daten<sup>68</sup> bei  $T = 298,15$  K und  $p = 1,013$  bar.

zusätzliches Helmholtzenergiefunktional für dipolare Wechselwirkungen bessere Werte liefert. Bei der Entwicklung des Helmholtzenergiefunktionals für dipolare Wechselwirkungen (Kapitel 4.2.5) wurden so viele Annahmen getroffen, dass die erhoffte Abnahme der Grenzflächenspannung gegenüber dem einfacheren PC-SAFT-Funktional nicht erreicht wurde. Auch der Effekt der Verringerung der Grenzflächenspannung wie zu Abbildung 7.1 diskutiert reicht nicht aus, um insgesamt die gewünschte und erwartete Erniedrigung der Grenzflächenspannung zu erzielen. Vielmehr zeigt der Verlauf für den isotropen Fall eine Erhöhung der Grenzflächenspannung allein durch die Implementierung des Dipol-Funktional mit aufgeprägter isotroper Orientierungsverteilung.

Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass das in Kapitel 4.2.5 beschriebene Helmholtzenergiefunktional für dipolare Fluide unzureichend ist. Die Erwartung an die Wirkung eines Helmholtzenergiefunktionals für dipolare Fluide ist vollkommen klar: wird in einer DFT berücksichtigt, dass Fluide an einer Grenzfläche nicht-isotrope Orientierungen eingehen, und schöpft die Theorie diesen Freiheitsgrad tatsächlich aus, indem nicht-isotrope Orientierungen ermittelt werden, so muss sich das thermodynamische Potential  $\Omega$  dadurch verringern. Dies bedeutet, dass die Grenzflächenspannung, nach Gleichung (4.6), erniedrigt werden muss. Abbildung 7.3 bestätigt, dass dipolare Fluide an Grenz-

---

flächen eine nicht-isotrope Orientierung eingehen. Abbildung 7.1 zeigt weiterhin, dass sich das Großkanonische Potential und damit auch die Grenzflächenspannung dadurch tatsächlich erniedrigen. Diese Beobachtungen entsprechen also den Erwartungen. Die Tatsache, dass die Werte der Grenzflächenspannung gegenüber einem Funktional mit aufgeprägter isotroper Orientierungsverteilungsfunktion jedoch insgesamt nicht erniedrigt sind, zieht das in Gleichung (4.51) und (4.54) dargestellte Modell in Zweifel. Entweder ist die in Gleichung (4.54) eingebrachte Korrektur nach der lokalen Dichteapproximation für die unerwartet hohen Werte der Grenzflächenspannung ursächlich oder ist das Dipolfunktional nach Gleichung (4.51) für eine näherungsweise quantitative Beschreibung unzureichend. Eine abschließende Klärung konnte noch nicht erreicht werden.

## 7.2 Grenzflächeneigenschaften binärer Dampf-Flüssig-Systeme

Um den Anwendungsbereich des neu entwickelten Helmholtzfunktional für die dispersiv anziehenden Wechselwirkungen in Mischungen zu untersuchen, wurden drei verschiedene Klassen von binären Systemen anhand von bestimmten Beispielen untersucht. Die erste Klasse beinhaltet kleine, nahezu sphärische Moleküle, die zweite Klasse repräsentiert nicht-sphärische Moleküle. Die dritte Klasse beschreibt Systeme, in denen eine Komponente oberhalb ihrer kritischen Temperatur vorliegt. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden von Klink und Gross<sup>69</sup> veröffentlicht. Um das in Kapitel 4.2.4 beschriebene neue Helmholtzenergiefunktional für disperse Wechselwirkungen isoliert bewerten zu können und nicht durch andere Funktionalanteile, wie die aus Dipol- oder Assoziationswechselwirkungen zu überlagern, wurden nicht- oder nur schwach dipolare Komponenten in den jeweiligen Mischungen berücksichtigt. Die Reinstoffparameter aller in diesem Kapitel behandelten Komponenten sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. Als Beispiel für Mischungen nahezu sphärischer Moleküle wurde die Mischung Methan/Kohlenmonoxid betrachtet. Methan wurde als sphärisch-symmetrisches Molekül modelliert. Kohlenmonoxid (CO) wurde als schwach dipolares Molekül modelliert und weist wegen seines nur leicht elongierten Aufbaus eine sehr geringe Kettenlänge auf. Die Beschreibung der dipolaren Eigenschaften erfolgte durch Anwendung des Dipolterms nach Gross und Vrabec<sup>17</sup> in einer lokalen Dichteapproximation (LDA). Der binäre Wechselwirkungsparameter ergab sich nach Anpassung an Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten zu  $k_{ij} = 0,018$ . Abbildung 7.5 zeigt die Ergebnisse für die Grenzflächenspannung über den vollständigen Konzentrationsbereich von Kohlenmonoxid als Leichtes bei einer Temperatur von  $T = 90,67$  K

**Tabelle 7.2:** Reinstoffparameter der PCP-SAFT Zustandsgleichung aller betrachteten Komponenten.

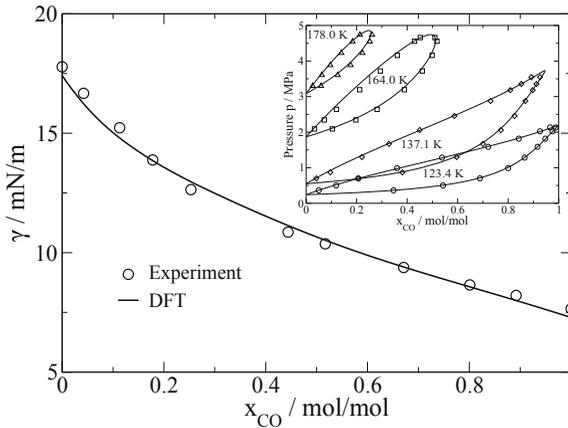
Komponente $i$	$m_i$	$\sigma_i / [\text{Å}]$	$\epsilon_i/k / [\text{K}]$	$\mu_i / [\text{D}]^a$	$ Q_i  / [\text{DÅ}]^b$
Kohlenmonoxid <sup>17</sup>	1,4358	3,1356	87,719	0,1098	–
Kohlendioxid <sup>16</sup>	1,5131	3,1869	163,333	–	4,4000
THF <sup>c</sup>	2,4740	3,5137	274,182	1,6310	–
Methan <sup>15</sup>	1,000	3,7039	150,034	–	–
$n$ -Hexan <sup>15</sup>	3,0576	3,7983	236,769	–	–
$n$ -Oktan <sup>15</sup>	3,8176	3,8373	242,776	–	–
$n$ -Dekan <sup>15</sup>	4,6627	3,8384	243,866	–	–

<sup>a</sup> $D = 3.3356 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$

<sup>b</sup> $\text{DÅ} = 3.3356 \cdot 10^{-40} \text{C} \cdot \text{m}^2$

<sup>c</sup>Parameter wurden an die in der DIPPR Datenbank<sup>70</sup> zusammengestellten Dampfdruck- und Flüssigdichtedaten angepasst.

im Vergleich zu experimentellen Daten. Die Ergebnisse der Phasengleichgewichtsberechnung für verschiedene Temperaturen sind ebenfalls in dieser Abbildung zu sehen. Die

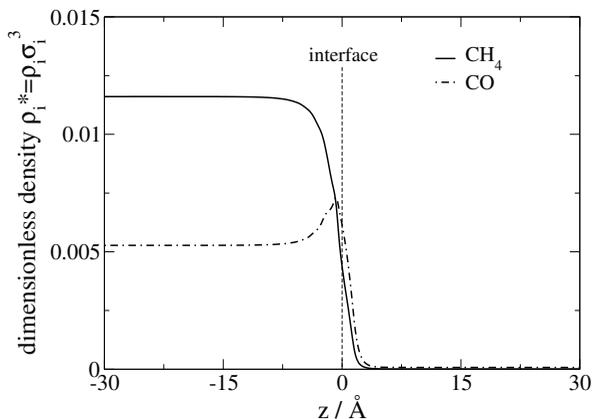


**Abbildung 7.5:** Grenzflächenspannung der Mischung Methan/Kohlenmonoxid bei  $T = 90,67$  K. Vergleich von DFT Berechnungen (Linie<sup>69</sup>) mit experimentellen Daten (Kreise<sup>71</sup>).

Inset: Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten verschiedener Temperaturen der Mischung Methan/Kohlendioxid (Symbole<sup>72</sup>), an die der Binärparameter  $k_{ij} = 0,018$  des PCP-SAFT Modells (Linien) angepasst wurde.

Übereinstimmung zwischen berechneten Grenzflächenspannungen und experimentellen Daten ist über den gesamten Konzentrationsbereich sehr gut. Die durchschnittliche, absolute Abweichung beträgt  $0,244$  mN/m. Durch die geringe Abweichung der berechneten Werte zu experimentellen Daten lässt sich schlussfolgern, dass die Anwendung einer LDA für schwach polare Stoffe ausreichend genau ist, zumal generell geringe Abweichungen in der Grenzflächenspannung für beide Reinstoffe ( $x_{CO} = 0$ ,  $x_{CO} = 1$ ) bestehen.

Die Betrachtung der Partialdichteverläufe beider Komponenten unterstreicht Erkenntnisse aus diversen Veröffentlichungen<sup>73,74,75,76,77</sup>. Abbildung 7.6 zeigt das dimensionslose Dichteprofile über der Grenzfläche für beide Komponenten bei  $T = 90,67$  K und einem Stoffmengenanteil von  $x_{CO} = 0,6875$ . Kohlenmonoxid zeigt eine deutliche Anreicherung auf der Flüssigseite der Grenzfläche. In Abbildung 7.7 ist das Dichteprofil nur von Kohlenmonoxid in Abhängig des Gesamtdrucks und somit in Anhängigkeit der Zusammensetzung dargestellt. Mit abnehmender Konzentration von Kohlenmonoxid in der Mischung wächst der Grad der Anreicherung. Kohlenmonoxid hat als Reinstoff eine geringere Grenzflächenspannung und besitzt einen niedrigeren Energieparameter  $\varepsilon$  als Methan. Carey et al.<sup>78</sup> untersuchten diverse Kohlenwasserstoffmischungen mithilfe der Dichtegradientenmethode. Hierbei zeigte sich beispielsweise eine Anreicherung von iso-



**Abbildung 7.6:** DFT Berechnung<sup>69</sup> der dimensionslosen Partialdichteverläufe für die Mischung Methan/Kohlenmonoxid bei  $T = 90,67$  K und  $x_{CO} = 0,6875$ .

Oktan in der Mischung mit Cyclohexan. Im selben Jahr berechneten Telo da Gama und Evans<sup>74</sup> Grenzflächeneigenschaften von Mischungen von Lennard-Jones-Fluiden, wobei immer die Komponente eine Anreicherung aufweist, die die geringere Grenzflächenspannung als Reinstoff hat. Die Arbeit von Llovel et al.<sup>73</sup> ergab, dass sowohl ein Unterschied in der Kettenlänge als auch im Energieparameter zu einer stofflichen Anreicherung an der Grenzfläche führt. Frühere Ergebnisse decken sich damit mit den hier gezeigten Ergebnissen und Erkenntnissen für die Mischung Methan/Kohlenmonoxid.

Die zweite Klasse von binären Systemen beinhaltet nicht-sphärische Komponenten. Als Beispiel dieser Klasse wurde die Mischung aus n-Alkanen von einer Kettenlänge größer sechs Kohlenstoffatomen zusammen mit Tetrahydrofuran (THF) gewählt. THF ist ein zyklischer Ether mit einem moderaten Dipolmoment von  $\mu = 1,631$  D<sup>16</sup>. Abbildung 7.8 zeigt das berechnete Phasenverhalten nach der Anpassung des binären Interaktionsparameters zu  $k_{ij} = 0,012$  im Vergleich zu gemessenen Daten bei einer Temperatur von  $T = 313,15$  K. Die Mischung weist ein Leichtsiederazeotrop auf, welches qualitativ sehr gut durch die PCP-SAFT Zustandsgleichung wiedergegeben wird. Mit dem temperaturunabhängigen Binärparameter wurden Berechnungen der Grenzflächenspannung bei einer Temperatur von  $T = 298,15$  K über den gesamten Konzentrationsbereich durchgeführt. Abbildung 7.9 zeigt die Berechnungsergebnisse im Vergleich zu experimentellen Daten. Auch für dieses Stoffsystem zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung der vorhergesagten Grenzflächenspannung mit experimentellen Literaturdaten. Die minimale Überschätzung des Reinstoffwertes der Grenzflächenspannung von THF lässt sich auf die fehlende funktionale Modellierung der dipolaren Wechselwirkungen zurückführen.

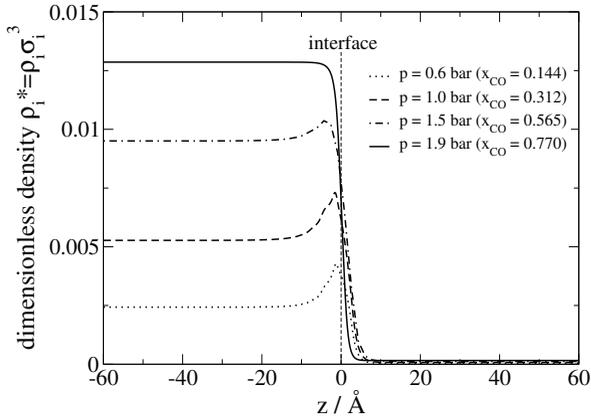


Abbildung 7.7: DFT Berechnung<sup>69</sup> der dimensionslosen Partialdichte von Kohlenmonoxid in der Mischung mit Methan bei  $T = 90, 67$  K für verschiedene Gesamtdrücke.

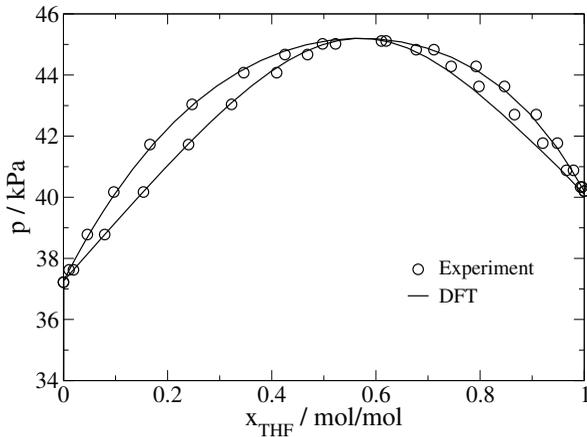
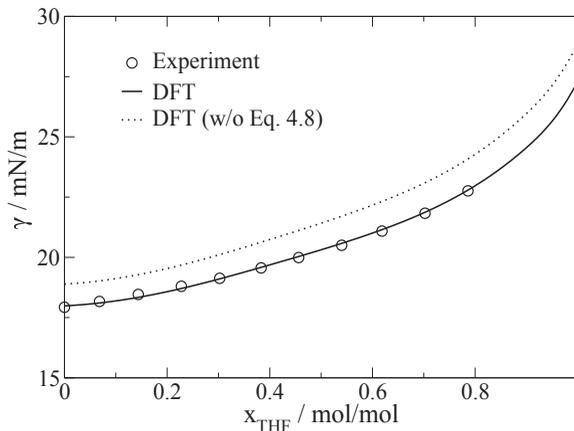


Abbildung 7.8: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der Mischung *n*-Hexan/THF bei  $T = 313, 15$  K. Vergleich der Ergebnisse der PCP-SAFT Zustandsgleichung ( $k_{ij} = 0, 012$ ; Linie<sup>69</sup>) mit experimentellen Daten (Kreise<sup>79</sup>).

In der Mischung spielt dieser Effekt jedoch keine entscheidende Rolle. Die gemittelte absolute Abweichung zu Literaturdaten liegt bei  $0,101 \text{ mN/m}$ . Den Unterschied in der Grenzflächenspannung mit und ohne Kapillarwellenanteil ist ebenfalls in Abbildung 7.9 durch die gestrichelte Linie dargestellt.

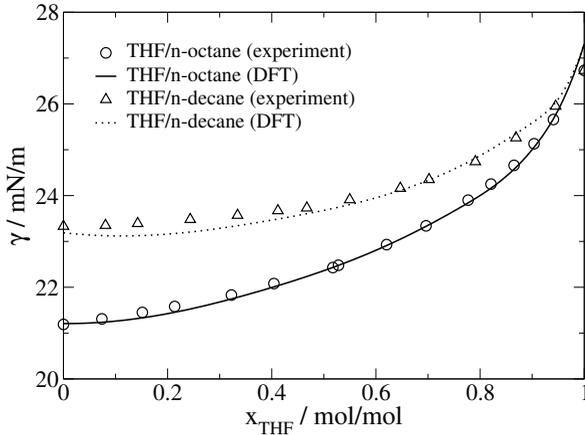
Innerhalb einer homologen Reihe werden Reinstoffparameter von Zustandsgleichungen der SAFT-Familie und speziell der binäre Wechselwirkungsparameter als ordentlich



**Abbildung 7.9:** Grenzflächenspannung der Mischung *n*-Hexan/THF bei der Temperatur  $T = 298,15$  K. DFT Berechnungen (Linie<sup>69</sup>) mit einem an Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten angepassten Binärparameter von  $k_{ij} = 0,012$  im Vergleich zu experimentellen Daten (Kreise<sup>80</sup>).

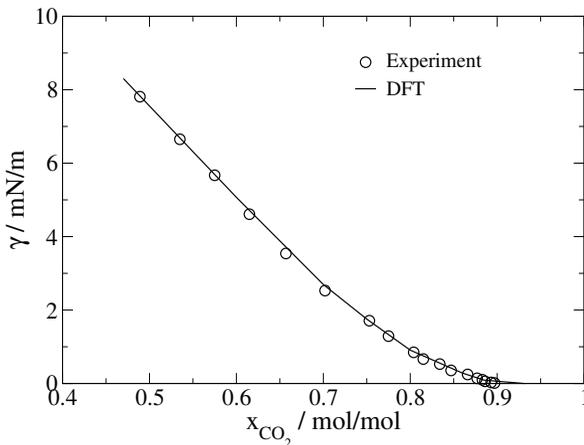
übertragbar angesehen. Um dies zu unterstreichen, wurde die Kettenlänge der Alkan-komponente auf acht (*n*-Oktan) bzw. zehn Kohlenstoffatome (*n*-Dekan) erhöht, der Binärparameter jedoch konstant bei  $k_{ij} = 0,012$  gehalten. In Abbildung 7.10 sind die Ergebnisse der Grenzflächenspannung für beide Mischungen für den gesamten Konzentrationsbereich dargestellt. Die gemittelte absolute Abweichung zu Literaturdaten für die Mischung *n*-Oktan/THF beträgt  $0,086$  mN/m, für *n*-Dekan/THF  $0,172$  mN/m. Damit bestätigt sich eine relativ robuste Übertragbarkeit innerhalb einer homologen Reihe. Dies kann im Gegenzug auch so genutzt werden, dass die Abschätzung eines Binärparameters über ein Vergleichssystem erfolgen kann, für das eine bessere Datenlage zur Anpassung vorliegt als für die gerade betrachtete Mischung.

Die dritte Klasse von Systemen, die hier untersucht wurde, behandelt Mischungen mit einer (bezüglich der Temperatur) überkritischen Komponente. Als Beispiel wird die Mischung aus *n*-Dekan mit Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) betrachtet. Dieses System ist stark asymmetrisch in den Eigenschaften der Reinstoffe. *n*-Dekan als unpolares, langkettiges Kohlenwasserstoffmolekül steht im Gegensatz zum quadrupolaren, 3-atomigen  $\text{CO}_2$ , welches ab seiner kritischen Temperatur von  $T_{\text{CO}_2}^c = 304$  K<sup>81</sup> als überkritische Komponente vorliegt. Der binäre Wechselwirkungsparameter von  $k_{ij} = 0,053$  wurde wiederum an experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten<sup>82</sup> angepasst. Mit diesem Parameter wurden Berechnungen der Grenzflächenspannung bei einer Temperatur von  $T = 344,3$  K durchgeführt. Abbildung 7.11 illustriert die DFT-Rechnungen im Vergleich



**Abbildung 7.10:** Grenzflächenspannung der Mischungen *n*-Oktan/THF und *n*-Dekan/THF bei  $T = 298,15$  K. Vergleich von DFT Berechnungen (Linien<sup>69</sup>) mit experimentellen Daten (Symbole<sup>80</sup>). Für beide Mischungen wurde der Binärparameter  $k_{ij} = 0,012$  aus der Mischung *n*-Hexan/THF übernommen.

zu experimentell ermittelten Werten. Mit geringer werdender Konzentration von  $\text{CO}_2$



**Abbildung 7.11:** Grenzflächenspannung der Mischung *n*-Dekan/ $\text{CO}_2$  bei  $T = 344,3$  K. DFT Berechnungen (Linie<sup>69</sup>) mit einem an Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten angepassten Binärparameter von  $k_{ij} = 0,053$  im Vergleich zu experimentellen Daten (Kreise<sup>82</sup>).

( $x_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$ ) geht die Grenzflächenspannung gegen die von reinem *n*-Dekan. Der System-

druck entspricht im Limit  $x_{CO_2} = 0$  dem Dampfdruck von  $n$ -Dekan. Mit zunehmender Konzentration an  $CO_2$  verringert sich die Grenzflächenspannung, während der Systemdruck ansteigt. Beim kritischen Druck der Mischung, der bei etwa  $x_{CO_2} = 0,93$  erreicht wird, verschwindet die Grenzflächenspannung. Der vorgeschlagene DFT-Formalismus bildet auch hier die experimentellen Daten über den gesamten Konzentrationsbereich ( $0 \leq x_{CO_2} \leq x_{CO_2}(T_{CO_2}^c, p_{CO_2}^c)$ ) exzellent ab. Die gemittelte absolute Abweichung beträgt  $0,048 \text{ mN/m}$ .

Die Analyse der drei anhand ausgewählter Beispiele untersuchten Mischungsklassen zeigt die Stärke des vorgestellten Funktionals zur Beschreibung der dispersiven Wechselwirkungen innerhalb des Dichtefunktionaltheorieformalismus. Selbst Mischungen aus Stoffen mit stark unterschiedlichen Kettenlängen und somit stark unterschiedlichen Segmentanzahlen  $m_i$  werden akkurat beschrieben. Der einzig notwendige Binärparameter  $k_{ij}$  zur Charakterisierung der Mischung wurde unabhängig von Grenzflächeneigenschaften angepasst.

### 7.3 Grenzflächeneigenschaften binärer Flüssig-Flüssig-Systeme

Die akkurate Beschreibung von Systemen mit einer Flüssig-Flüssig-Entmischung stellt für Zustandsgleichungen und Fluidtheorien eine größere Hürde dar als Dampf-Flüssig-Systeme. Um zu ermitteln, inwieweit sich mit dem in Kapitel 4.2.4 vorgeschlagenen Helmholtzenergiefunktional zur Beschreibung dispersiver Wechselwirkungen in Mehrkomponentensystemen auch Grenzflächenspannungen von Flüssig-Flüssig Systemen vorhersagen zu lassen, wurden sowohl wässrige als auch nicht-wässrige binäre Systeme untersucht. Dabei wurden Systeme ausgewählt, für die experimentelle Daten sowohl des Flüssig-Flüssig Gleichgewichts als auch der Grenzflächenspannung verfügbar sind. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden von Klink und Gross<sup>83</sup> veröffentlicht.

Die Reinstoffparameter aller in diesem Unterkapitel beschriebenen Komponenten sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Der für das Auftreten von Flüssig-Flüssig-Entmischungen bekannteste verantwortliche Stoff ist Wasser. Durch dessen starke Wasserstoffbrückenbindungen bildet Wasser mit unpolaren Kohlenwasserstoffen oder schwach polaren Stoffen wie Estern oder länger-kettigen Alkoholen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte aus. In der PCP-SAFT Zustandsgleichung werden dipolare und assoziierende Wechselwirkungen in

**Tabelle 7.3:** Reinstoffparameter der PCP-SAFT Zustandsgleichung aller betrachteten Komponenten.

Komponente i	$m_i$	$\sigma_i/\text{Å}$	$\epsilon_i/k/\text{K}$	$\epsilon_i^{AB}/k/\text{K}$	$\kappa_i^{AB}/-$	$\mu_i/D^a$	$ Q_i  / \text{DÅ}^b$
<i>n</i> -Hexan <sup>15</sup>	3,058	3,798	236,8	—	—	—	—
<i>n</i> -Heptan <sup>15</sup>	3,483	3,805	238,4	—	—	—	—
<i>n</i> -Oktan <sup>15</sup>	3,718	3,837	242,8	—	—	—	—
<i>n</i> -Nonan <sup>15</sup>	4,207	3,845	244,5	—	—	—	—
<i>n</i> -Dekan <sup>15</sup>	4,663	3,838	243,9	—	—	—	—
<i>n</i> -Dodekan <sup>15</sup>	5,306	3,896	249,2	—	—	—	—
Benzol <sup>c</sup>	2,291	3,756	294,1	—	—	—	5,591 <sup>16</sup>
1-Dodecen <sup>15</sup>	5,215	3,872	250,1	—	—	0,519	—
Methanol <sup>c</sup>	2,311	2,827	176,4	2332,6	0,089	1,700	—
1-Butanol <sup>c</sup>	2,468	3,762	270,2	2669,3	0,0049	1,66	—
Ethylenglycol <sup>c</sup>	3,575	2,806	255,6	2476,9	0,126	2,410	—
DMF <sup>84</sup>	2,366	3,636	313,0	—	—	4,12	—
Wasser <sup>85</sup>	1,066	3,001	366,5	2500,7	0,035	—	—

<sup>a</sup> $D = 3,3356 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$

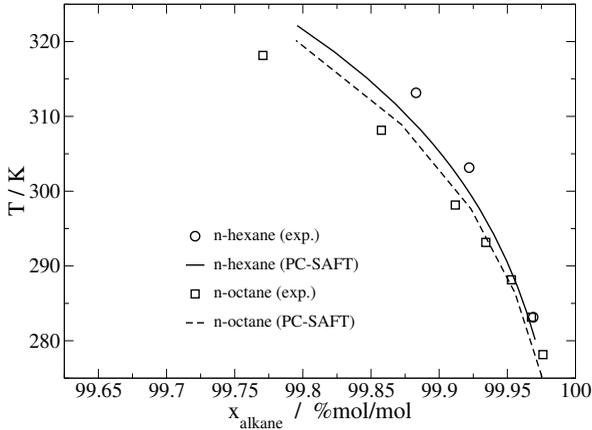
<sup>b</sup> $D\text{Å} = 3,3356 \cdot 10^{-40} \text{C} \cdot \text{m}^2$

<sup>c</sup>Parameter wurden an die in der DIPPR Datenbank<sup>70</sup> zusammengestellten Dampfdruck- und Flüssig-dichtedaten angepasst.

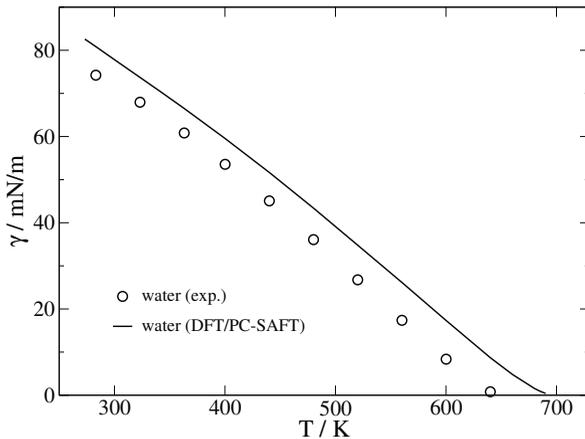
unterschiedlichen störungstheoretischen Termen behandelt. Dies führt speziell bei Wasser durch die starke Kopplung zwischen beiden attraktiven Wechselwirkungsarten zu einer Überlagerung, die in der Theorie nicht berücksichtigt ist. Um diesem Nachteil Rechnung zu tragen, wird die nicht-polare Version, die PC-SAFT Zustandsgleichung für wässrige Mischungen angewendet. Dipolare Wechselwirkungen werden hierbei als assoziierende Wechselwirkungen behandelt.

Eine Studie von Llovell et al.<sup>86</sup> zeigte Ergebnisse der Grenzflächenspannung diverser Wasser/Alkan-Systeme unter Verwendung eines DFT-Formalismus in Kombination mit der SAFT-VR Zustandsgleichung. Innerhalb deren DFT-Formalismus wurden die dispersiven Wechselwirkungen als Ein-Fluid-Theorie formuliert. Um die Ergebnisse mit der hier vorgestellten Drei-Fluid-Theorie zu vergleichen, wurden zwei Systeme beispielhaft ausgesucht: Wasser/*n*-Hexan und Wasser/*n*-Oktan bei konstantem Umgebungsdruck von  $p = 1,013$  bar. Der untersuchte Temperaturbereich liegt bei  $293\text{ K} < T < 310\text{ K}$ . In beiden Mischungen weist die wasserreiche Phase nur einen sehr geringen Anteil der organischen Komponente auf. Dadurch wurde der binäre Interaktionsparameter lediglich an die alkanreiche Phase angepasst. Es ergab sich für die Mischung Wasser/*n*-Hexan ein Binärparameter von  $k_{ij} = 0,2$ , für Wasser/*n*-Oktan  $k_{ij} = 0,22$ . Im Vergleich zu Dampf-Flüssig-Gleichgewichten sind die hier gefundenen Werte um eine Größenordnung höher. Experimente ergaben in der wasserreichen Phase eine Alkankonzentrationen von  $10^{-7} - 10^{-6}$  mol/mol. Die Ergebnisse der PC-SAFT Zustandsgleichung unterschätzten die Alkankonzentration um mehrere Größenordnungen. Abbildung 7.12 zeigt das Phasenverhalten der alkanreichen Phase für beide Mischungen. Der Binärparameter wurde über den betrachteten Temperaturbereich konstant gehalten. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten für die organische Phase ist zufriedenstellend. Die Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Daten nimmt jedoch mit steigender Temperatur leicht zu.

Durch die gewählte Parametrisierung für Wasser<sup>85</sup> ergibt sich eine klare Überschätzung der Grenzflächenspannung, siehe Abbildung 7.13. Der berechnete Wert der Grenzflächenspannung für Wasser als Reinstoff liegt ungefähr  $5 - 8$  mN/m über dem gemessenen Wert. Dadurch ist auch bei wässrigen Mischungen a priori von einer Überschätzung der DFT-Ergebnisse auszugehen. Wie in Abbildung 7.14 dargestellt, übersteigen für beide wässrigen Mischungen die DFT-Ergebnisse die experimentellen Werte der Grenzflächenspannung nahezu konstant um weniger als  $4$  mN/m. Tabelle 7.4 zeigt den mittleren absoluten Fehler (mean absolute error, MAE) sowie den mittleren absoluten prozentualen Fehler (mean absolute percentage error, MAPE) beider wässriger Mischungen. Wird der unpolare Mischungspartner von Wasser durch einen stark dipolaren bzw. assoziierenden Stoff ersetzt, werden die Grenzen der PC-SAFT Zustandsgleichung ersichtlich. Abbildung 7.15 zeigt das Phasenverhalten der Mischung Wasser/1-Butanol. Bei höheren Temperaturen sinkt die Löslichkeit der organischen Komponente in der wasserreichen

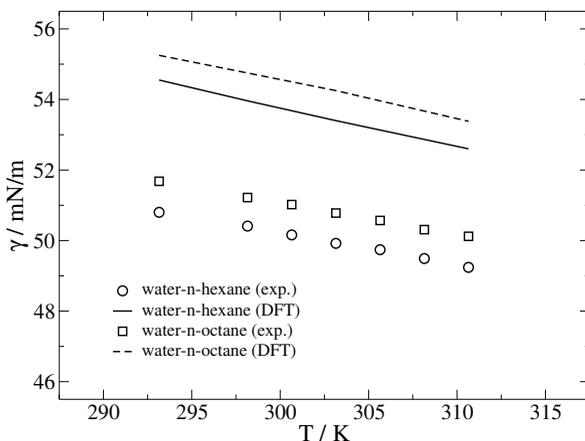


**Abbildung 7.12:** Alkanreiche Phase des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts der Mischungen Wasser/*n*-Hexan und Wasser/*n*-Oktan bei  $p = 1,013$  bar. Vergleich der PC-SAFT Korrelationen (Linien<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Symbole<sup>87,88,89</sup>).



**Abbildung 7.13:** Dampf-Flüssig-Grenzflächenspannung von reinem Wasser. DFT Rechnungen in Kombination mit der PC-SAFT Zustandsgleichung (Linie<sup>83</sup>) im Vergleich zu experimentellen Daten (Kreise<sup>90</sup>).

Phase, während bei abnehmender Temperatur die Löslichkeit wieder zunimmt. Ein solches Phasenverhalten ist für diese Art von Mischungen bekannt<sup>92</sup> und kann bis zu einer sogenannten closed-loop Unmischbarkeit führen. Franks und Ives<sup>93</sup> geben hierfür eine umfassende Übersicht über die physikalischen Hintergründe. Um das Phasenverhalten



**Abbildung 7.14:** Grenzflächenspannung der Mischungen Wasser/*n*-Hexan und Wasser/*n*-Oktan bei  $p = 1,013$  bar. Vergleich von DFT Berechnungen (Linien<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Symbole<sup>91</sup>).

**Tabelle 7.4:** Mittlerer absoluter Fehler (MAE) und mittlerer absoluter prozentualer Fehler (MAPE) der Grenzflächenspannung für die Mischungen Wasser mit *n*-Hexan und *n*-Oktan im gegebenen Temperaturbereich.

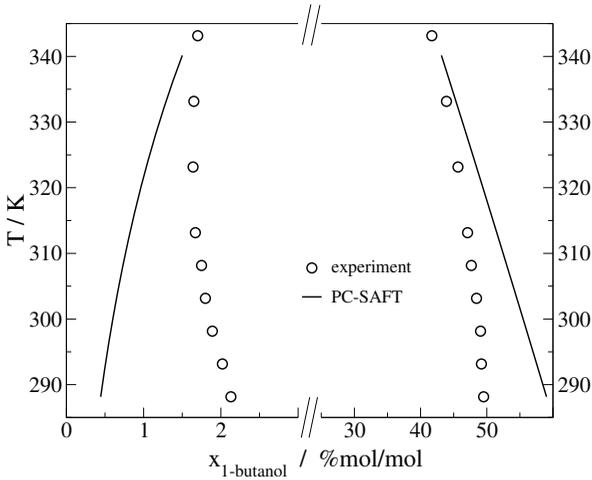
Mischung	Temperaturbereich / K	MAE <sup>a</sup> / mN/m	MAPE <sup>b</sup> / %
Wasser/ <i>n</i> -Hexan	293,15 – 310,65	3,54	7,05
Wasser/ <i>n</i> -Oktan	293,15 – 310,65	3,43	6,75

$${}^a\text{MAE} = \frac{1}{N} \cdot \sum_i^N \left| \gamma_i^{\text{exp}} - \gamma_i^{\text{calc}} \right|$$

$${}^b\text{MAPE} = \frac{1}{N} \cdot \sum_i^N \left| \frac{\gamma_i^{\text{exp}} - \gamma_i^{\text{calc}}}{\gamma_i^{\text{exp}}} \right| \cdot 100\%$$

mittels der PC-SAFT Zustandsgleichung besser beschreiben zu können, müssten entweder Reinstoffparameter angepasst oder temperaturabhängige Binärparameter eingeführt werden. Aus diesem Grund wird auf die Untersuchung weiterer wässriger Systeme verzichtet.

Das erste nicht-wässriger System beinhaltet Mischungen aus Methanol mit verschiedenen *n*-Alkanen. Methanol bildet wie Wasser starke Wasserstoffbrückenbindungen aus. Um das Phasenverhalten adäquat abzubilden, kommen für die folgenden Systeme sowohl der symmetrische Binärparameter  $k_{ij}$  als auch der asymmetrische Parameter  $l_{ij}$  als temperaturunabhängige Größe zur Anwendung<sup>95</sup>. Beide Parameter werden simultan an Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten angepasst. Tabelle 7.5 listet die Anpassungsergebnisse aller in diesem Kapitel untersuchten Mischungen auf. Die PCP-SAFT Zustandsgleichung korreliert das Phasenverhalten der Methanol/*n*-Alkan Mischungen recht gut,

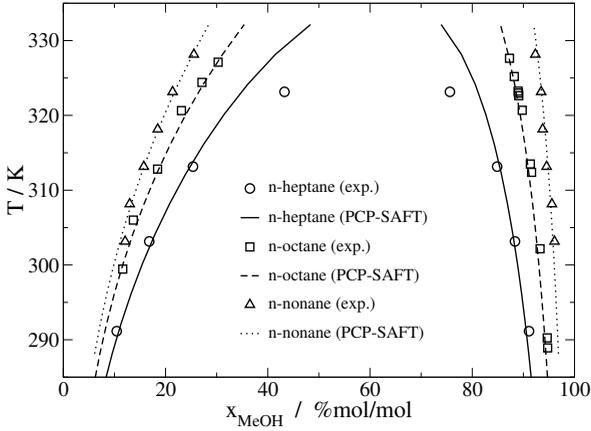


**Abbildung 7.15:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht der Mischung Wasser/1-Butanol bei  $p = 1,013$  bar. Vergleich von PC-SAFT Berechnungen (Linie<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Kreise<sup>94</sup>).

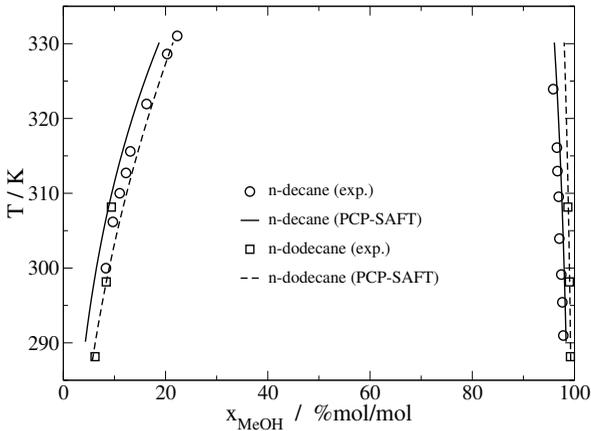
**Tabelle 7.5:** Temperaturunabhängige binäre Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  und  $l_{ij}$  für Wasser/ $n$ -Alkan-, Methanol/ $n$ -Alkan- und Ethylenglycol/Kohlenwasserstoff-Mischungen nach Klink et al.<sup>83</sup>.

System	$k_{ij}$	$l_{ij}$
Wasser/ $n$ -Hexan	0,20	–
Wasser/ $n$ -Oktan	0,22	–
Methanol/ $n$ -Heptan	0,0156	0,00082
Methanol/ $n$ -Oktan	0,0212	0,00055
Methanol/ $n$ -Nonan	0,0257	0,00073
Methanol/ $n$ -Dekan	0,0313	0,00031
Methanol/ $n$ -Dodekan	0,0339	0,00138
Ethylenglycol/ $n$ -Hexan	0,0907	-0,00706
Ethylenglycol/ $n$ -Heptan	0,0875	-0,00600
Ethylenglycol/Benzol	0,0503	-0,00084

wie die Abbildungen 7.16 und 7.17 zeigen. Die obere kritische Entmischungstemperatur (upper critical solution temperature; UCST) wird in allen Mischungen überschätzt (in den Abbildungen der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Da nur Literaturdaten für die Grenzflächenspannung bei  $T = 298,15$  K vorliegen, ist der Temperaturbereich  $290 \text{ K} < T < 310 \text{ K}$  primär von Interesse. In Abbildung 7.18 ist der Vergleich zwischen experimentell ermittelter und berechneter Grenzflächenspannung bei  $T = 298,15$  K und



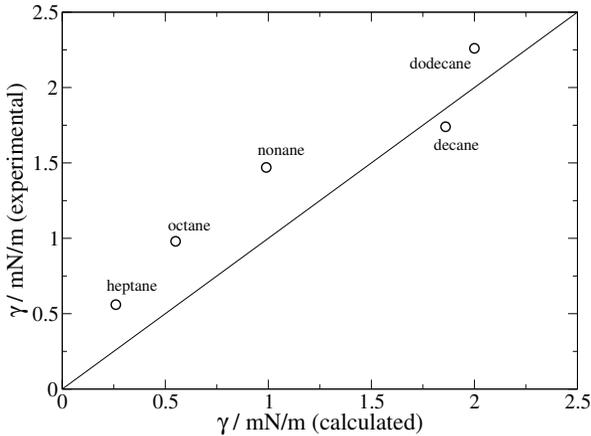
**Abbildung 7.16:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht der Mischungen Methanol/*n*-Heptan, Methanol/*n*-Oktan und Methanol/*n*-Nonan bei  $p = 1,013$  bar. Vergleich von PCP-SAFT Berechnungen (Linien<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Symbole<sup>96,97,98</sup>).



**Abbildung 7.17:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht der Mischungen Methanol/*n*-Dekan und Methanol/*n*-Dodekan bei  $p = 1,013$  bar. Vergleich von PCP-SAFT Berechnungen (Linien<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Symbole<sup>99,100</sup>).

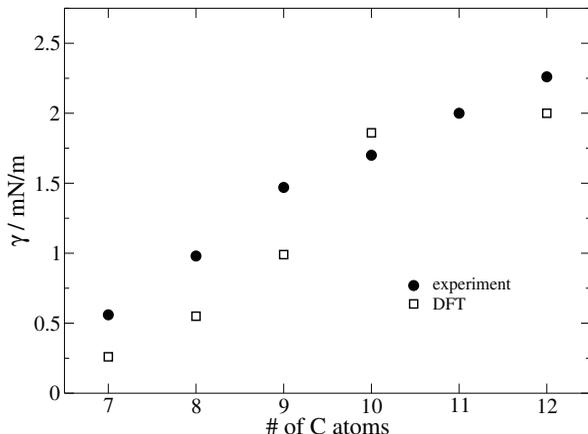
$p = 1,013$  bar zu sehen. Tendenziell sind die berechneten Werte zu gering. Die maximale absolute Abweichung der Methanol/*n*-Alkan Systeme liegt bei  $0,48 \text{ mN/m}$ . Einzig die Mischung Methanol/*n*-Dekan zeigt einen etwas überschätzten Wert. Der Grund hierfür kann die leicht unterschätzte Löslichkeit von Methanol in der dekanreichen Phase im

Vergleich zu den anderen Systemen sein. Um die Schlüsseigenschaften des Verlaufs der

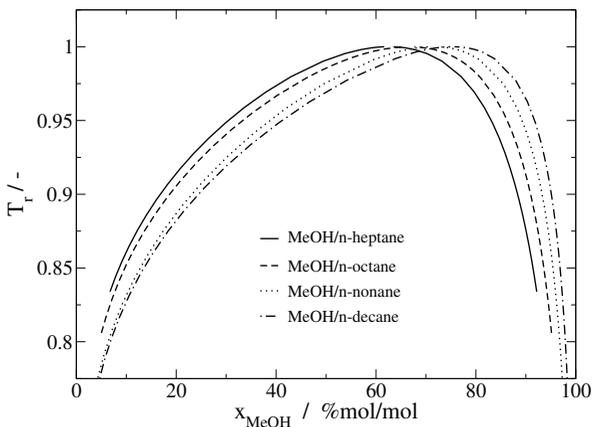


**Abbildung 7.18:** Vergleich der DFT Berechnungen<sup>83</sup> mit experimentellen Daten<sup>101</sup> der Grenzflächenspannung verschiedener Methanol/*n*-Alkan Mischungen bei  $T = 298, 15 \text{ K}$  und  $p = 1, 013 \text{ bar}$ .

Grenzflächenspannung innerhalb der homologen Reihen der *n*-Alkane näher zu untersuchen, wurden folgende Punkte betrachtet: Anzahl der Kohlenstoffatome, Länge der Konoden, Konzentration einer Komponente in einer bestimmten Phase sowie die kritische Entmischungstemperatur. Ein Vergleich der berechneten Grenzflächenspannungswerte über der Anzahl an Kohlenstoffatomen ist in Abbildung 7.19 dargestellt. Mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen nimmt die Grenzflächenspannung monoton zu. Die DFT Berechnungen folgen diesem Trend mit der erwähnten Ausnahme bei der Mischung Methanol/*n*-Dekan. Um weitere Aussagen über den Einfluss von Stoffmengenanteilen und der Konodenlänge auf die Grenzflächenspannung treffen zu können, wurden alle Phasendiagramme in reduzierter Form aufgetragen. Hierbei zeigt die Ordinate die auf die jeweilige obere kritische Entmischungstemperatur  $T^{UCST}$  reduzierte Temperatur  $T_r = T/T^{UCST}$  und die Abszisse den Stoffmengenanteil  $x_{MeOH}$  an Methanol (Abbildung 7.20). Durch die reduzierte Darstellung wird ein weiterer Trend sichtbar. Mit steigender Kettenlänge der *n*-Alkane nimmt die Konzentration an Methanol sowohl in der alkanreichen als auch in der methanolreichen Phase zu. Die Konodenlänge bleibt allerdings für eine fest gewählte reduzierte Temperatur nahezu konstant für alle Mischungen. Für  $T_r = 0,9$  ergibt sich eine Differenz in der Methanolkonzentration zwischen beiden Flüssigphasen von  $\Delta x_{MeOH} = 68.9\% \pm 1.4\%$ . Abbildung 7.21 zeigt den Verlauf der Grenzflächenspannung über der Kettenlänge für die angesprochene reduzierte Temperatur von  $T_r = 0,9$ . Die Analyse der verschiedenen Einflussfaktoren lässt folgende Schlüsse zu: Der Haupteinflussfaktor auf die Grenzflächenspannung ist die absolute Methanolkonzentra-



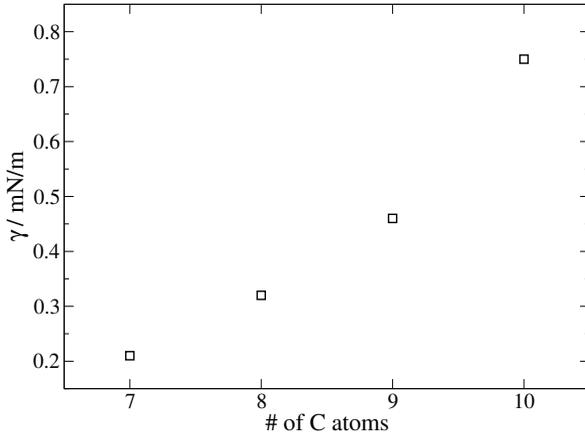
**Abbildung 7.19:** Vergleich der DFT Berechnungen (offene Quadrate<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (volle Kreise<sup>101</sup>) der Grenzflächenspannung verschiedener Methanol/*n*-Alkan Mischungen über der Anzahl an Kohlenstoffatomen bei  $T = 298,15$  K und  $p = 1,013$  bar.



**Abbildung 7.20:** PCP-SAFT Berechnungen<sup>83</sup> der reduzierten Temperatur über dem Stoffmengenanteil an Methanol für verschiedene Methanol/*n*-Alkan Mischungen bei  $p = 1,013$  bar.

tion in der polaren, methanolreichen Phase. Mit zunehmender Kettenlänge der *n*-Alkane nimmt die Konzentration an Methanol in der polaren Phase zu, was zu einem Anstieg der Grenzflächenspannung führt. In Tabelle 7.6 sind abschließend der absolute und prozentuale Fehler aller berechneter Methanol/*n*-Alkan Mischungen aufgeführt.

Die zweite Familie nicht-wässriger Systeme, die untersucht wurden, umfasst Ethylen-



**Abbildung 7.21:** DFT Berechnungen<sup>83</sup> der Grenzflächenspannung von verschiedenen Methanol/*n*-Alkan Mischungen bei  $T_r = 0,9$  und  $p = 1,013$  bar.

**Tabelle 7.6:** Absoluter und prozentualer Fehler in der Grenzflächenspannung für alle berechneten Methanol/*n*-Alkan Mischungen.

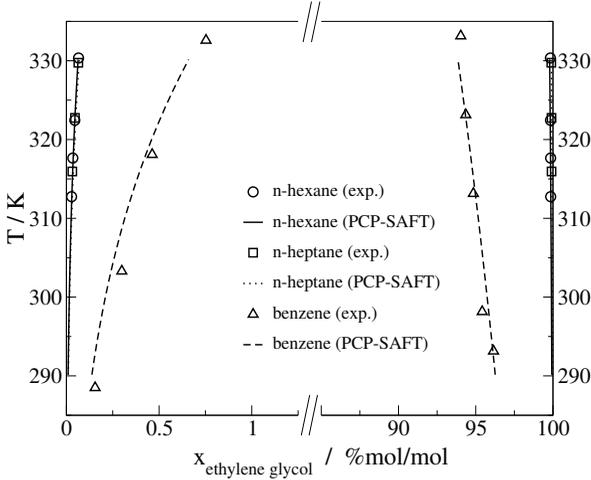
Mischung	absoluter Fehler <sup>a</sup> / mN/m	prozentualer Fehler <sup>b</sup> / %
Methanol/ <i>n</i> -Heptan	0,30	53,57
Methanol/ <i>n</i> -Oktan	0,43	43,88
Methanol/ <i>n</i> -Nonan	0,48	32,65
Methanol/ <i>n</i> -Dekan	0,16	9,41
Methanol/ <i>n</i> -Dodekan	0,26	11,50

$$^a \text{absoluter Fehler} = |\gamma^{\text{exp}} - \gamma^{\text{calc}}|$$

$$^b \text{prozentualer Fehler} = \left| \frac{\gamma^{\text{exp}} - \gamma^{\text{calc}}}{\gamma^{\text{exp}}} \right| \cdot 100\%$$

glycol mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Für diese Systeme stehen experimentelle Daten für die Grenzflächenspannung bei  $T = 293,15$  K zur Verfügung. Die angepassten Binärparameter für die Phasengleichgewichte sind in Tabelle 7.5 zu finden. Für zwei der untersuchten Mischungen, Ethylenglycol/*n*-Hexan und Ethylenglycol/*n*-Heptan, sind nur Phasengleichgewichtsdaten für Temperaturen  $T > 312,75$  K vorhanden, so dass das PCP-SAFT Modell bis zur Temperatur von  $T = 293,15$  K extrapoliert wurde. Abbildung 7.22 zeigt die guten Korrelationsergebnisse. Da die gegenseitige Löslichkeit speziell der Ethylenglycol/*n*-Alkan Systeme in beiden Flüssigphasen sehr gering ist, sind die Ergebnisse in logarithmischer Auftragung in Abbildung 7.23 zu sehen.

Die berechneten Werte der Grenzflächenspannung im Vergleich zu experimentellen Daten bei  $T = 293,15$  K und  $p = 1,013$  bar sind in Abbildung 7.24 dargestellt. Die Über-



**Abbildung 7.22:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht der Mischungen Ethylenglycol/*n*-Hexan, Ethylenglycol/*n*-Heptan und Ethylenglycol/Benzol bei  $p = 1,013$  bar in Standardauftragung (stark vergrößerte Ansicht). Vergleich von PCP-SAFT Berechnungen (Linien<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Symbole<sup>102,103,104</sup>).

einstimmung für die direkt angepassten Ethylenglycol/*n*-Alkan Mischungen ist sehr gut mit einer Abweichung kleiner  $0,25 \text{ mN/m}$ . Ethylenglycol/Benzol zeigt eine höhere Abweichung von  $2,2 \text{ mN/m}$ . Für die Mischungen Ethylenglycol mit *n*-Oktan, *n*-Nonan und *n*-Dekan sind keine experimentellen Daten zur Anpassung der Binärparameter in der Literatur vorhanden. Daher wurden die Binärparameter der Mischung mit *n*-Heptan zur Berechnung der Grenzflächenspannung für diese drei Mischungen herangezogen. Die berechneten Werte sind mit "\*" in Abbildung 7.24 gekennzeichnet. Hier zeigt sich - wie bereits für Mischungen an Dampf-Flüssig-Grenzflächen gezeigt - eine akzeptable Übertragbarkeit der Parameter innerhalb der homologen Reihe. Die Abweichung dieser drei Mischungen beträgt unter  $1,35 \text{ mN/m}$ . In der Analyse der Dampf-Flüssig-Grenzflächen zeigte sich das Phänomen, dass sich diejenige Komponente an der Grenzfläche anreichert, die bei großen Differenzen im Energieparameter  $\varepsilon$  den geringeren Wert aufweist. Abbildung 7.25 zeigt beispielhaft die Partialdichteprofile der Mischung Ethylenglycol/*n*-Heptan. *n*-Heptan zeigt eine leichte Anreicherung in der alkanreichen Phase und besitzt den geringeren Energieparameter der dispersiven Wechselwirkungen. Dies bestätigt die Anreicherung der Komponente, die geringere anziehende Wechselwirkungen pro Segment zeigt. Das Maß der Anreicherung ist jedoch weit kleiner als bei wässrigen Systemen<sup>106</sup>. Bis hierher wurden nur Systeme untersucht, bei denen experimentelle Daten für eine

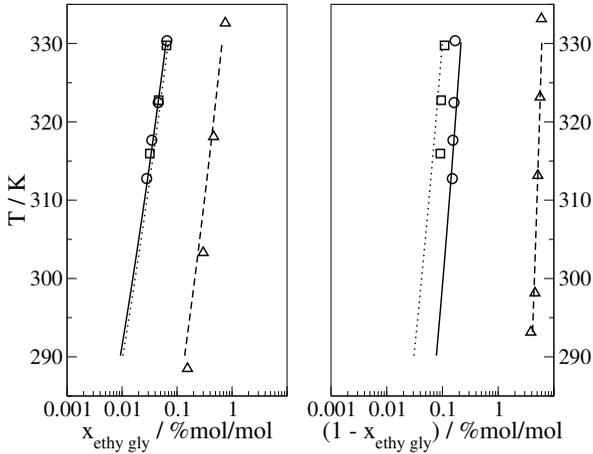


Abbildung 7.23: Reskalierte Darstellung von Abbildung 7.22.

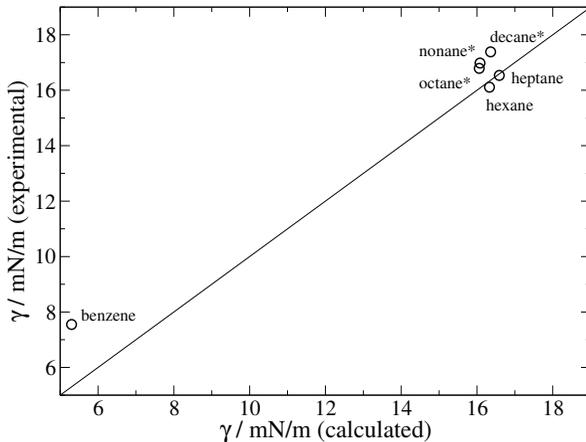
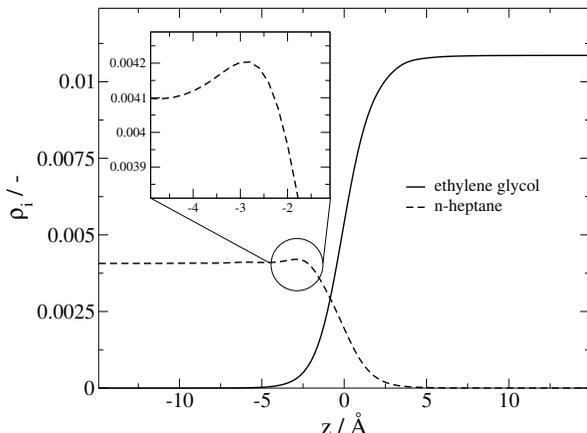


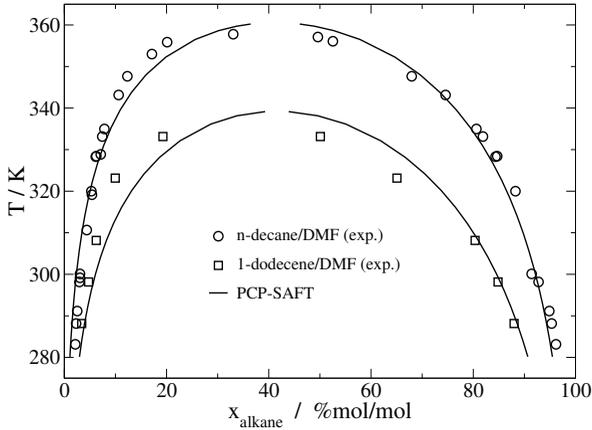
Abbildung 7.24: Vergleich der DFT Berechnungen<sup>83</sup> mit experimentellen Daten<sup>105</sup> der Grenzflächenspannung verschiedener Methanol/*n*-Alkan Mischungen bei  $T = 293, 15 \text{ K}$  und  $p = 1, 013 \text{ bar}$ . Mischungen, die mit einem <sup>\*)</sup> gekennzeichnet sind, wurden mit den Binärparametern der Mischung Ethylenglycol/*n*-Heptan berechnet.

Temperatur vorliegen. Um jedoch Aussagen über die Tauglichkeit des DFT Modells für einen größeren Temperaturbereich machen zu können, wurden weiterhin zwei Mischungen von Dimethylformamid (DMF) mit zwei verschiedenen, langkettigen Kohlenwasserstoffen untersucht: DMF/*n*-Dekan und DMF/1-Dodecen. Schäfer et al.<sup>84</sup> publizierten ex-

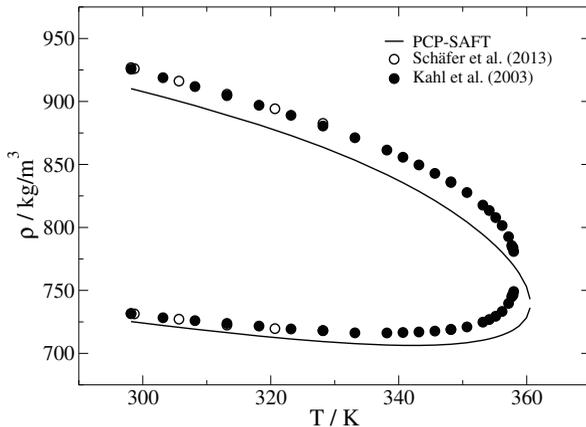


**Abbildung 7.25:** DFT Berechnung<sup>83</sup> der dimensionslosen Partialdichteprofile der Mischung Ethylenglycol/*n*-Heptan bei  $p = 1,013$  bar. Eine geringe Anreicherung von *n*-Heptan ist in der alkanerichen Phase zu sehen, siehe Inset.

perimentelle Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten über einen weiten Temperaturbereich bis hin zur oberen kritischen Entmischungstemperatur. Hierbei zeigte ein Vergleich der Messdaten mit Ergebnissen der PCP-SAFT Zustandsgleichung eine gute Übereinstimmung, wobei ein temperaturabhängiger Binärparameter  $k_{ij} = -3,15 \cdot 10^{-4} T/K + 0,1159$  verwendet wurde. Für das System DMF/1-Dodecan wurden gegenüber Schäfer et al. abweichende Parameter angepasst, da hier die Reinstoffparameter von Gross und Sadowski<sup>15</sup> verwendet wurden. Die Anpassung ergab einen temperaturabhängigen Binärparameter von  $k_{ij} = -2,256 \cdot 10^{-4} T/K + 0,0732$ . Abbildung 7.26 stellt die gemessenen Daten im Vergleich zu den mit der PCP-SAFT Zustandsgleichung berechneten Werten dar. Auch die PCP-SAFT Berechnungen der Dichte im angegebenen Temperaturfenster unterstreichen die gute Übereinstimmung bei Verwendung eines temperaturabhängigen Binärparameters für beide Mischungen. Die Abbildungen 7.27 und 7.28 stellen die Ergebnisse den experimentellen Daten gegenüber. Kahl et al.<sup>107</sup> publizierten Dichtedaten für DMF/*n*-Dekan, die den gesamten Temperaturbereich bis hin zum kritischen Punkt abdecken. Schäfer et al.<sup>84</sup> ergänzten diese Daten zwischen 300 K und 320 K. Für die Mischung DMF/1-Dodecan stehen nur die Daten von Schäfer et al.<sup>108</sup> im Bereich  $298 \text{ K} < T < 318 \text{ K}$  zur Verfügung. Bei beiden Mischungen wird die kohlenwasserstoffreiche Phase leicht besser beschrieben als die kohlenwasserstoffarme Phase. Die gemittelte absolute prozentuale Abweichung in der Dichte der Mischung DMF/*n*-Dekan liegt bei 1,74% für die dekanreiche Phase und bei 2,04% für die DMF-reiche Phase. Für die Mischung DMF/1-Dodecan ergeben sich 0,76% für die 1-Dodecan-reiche Phase und 2,42%



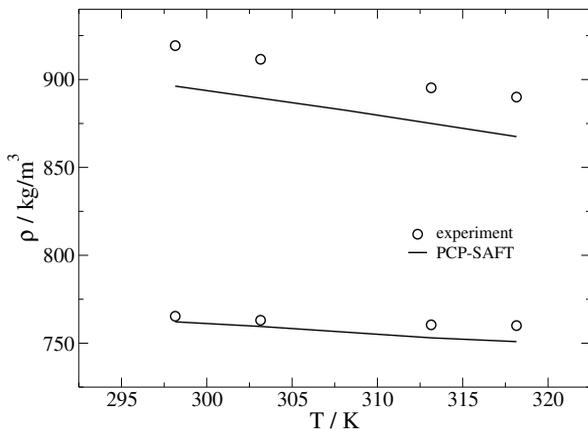
**Abbildung 7.26:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht der Mischungen DMF/*n*-Dekan und DMF/1-Dodecenen bei 1,013 bar. Vergleich von PCP-SAFT Berechnungen (Linien<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Symbole<sup>84</sup>).



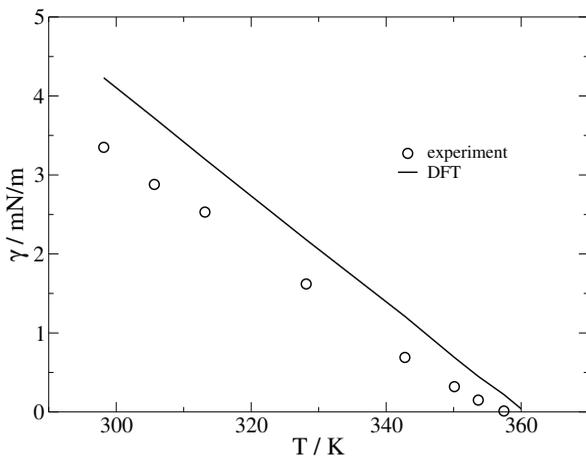
**Abbildung 7.27:** Gleichgewichts-Dichteverläufe der Mischung DMF/*n*-Dekan bei 1,013 bar. Vergleich von PCP-SAFT Berechnungen (Linien<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Symbole<sup>107,109</sup>).

für die DMF-reiche Phase als gemittelte absolute prozentuale Abweichungen.

Die Abbildungen 7.29 und 7.30 zeigen die DFT Berechnungen für die Grenzflächenspannung beider Mischungen im Vergleich zu experimentellen Daten über den Temperaturbereich  $298 \text{ K} < T < 360 \text{ K}$ . Die DFT Ergebnisse überschätzen die experimentellen Werte der Grenzflächenspannung über den gesamten Temperaturbereich bei beiden Mi-



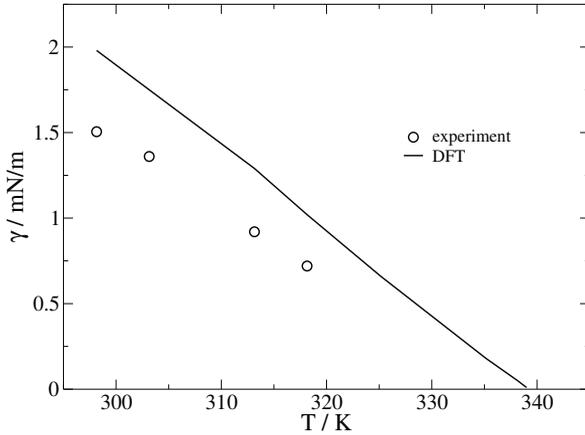
**Abbildung 7.28:** Gleichgewichts-Dichteverläufe der Mischung DMF/1-Dodecen bei 1,013 bar. Vergleich von PCP-SAF-T Berechnungen (Linien<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Symbole<sup>108</sup>)



**Abbildung 7.29:** Vergleich der DFT Berechnungen (Linie<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Kreise<sup>107</sup>) der Grenzflächenspannung der Mischung DMF/*n*-Dekan bei  $p = 1,013$  bar.

sungen. DMF besitzt ein starkes Dipolmoment von  $3,82\text{D}^{110}$ . Durch die fehlende funktionale Beschreibung der dipolaren Wechselwirkungen (siehe Kapitel 4.2.5) ist eine Überschätzung der Grenzflächenspannung zu erwarten. Für reines Aceton wurden beispielhaft Ergebnisse (für Dampf-Flüssig-Grenzflächen) von Gross<sup>27</sup> gezeigt.

In Tabelle 7.7 sind abschließend der mittlere absolute Fehler (mean absolute error, MAE)



**Abbildung 7.30:** Vergleich der DFT Berechnungen (Linie<sup>83</sup>) mit experimentellen Daten (Kreise<sup>108</sup>) der Grenzflächenspannung der Mischung DMF/1-Dodecane bei  $p = 1,013$  bar.

sowie der mittlere absolute prozentuale Fehler (mean absolute percentage error, MAPE) beider DMF-Mischungen aufgeführt.

**Tabelle 7.7:** Mittlerer absoluter Fehler (MAE) und mittlerer absoluter prozentualer Fehler (MAPE) der Grenzflächenspannung für die Mischungen DMF mit  $n$ -Dekane und 1-Dodecane im gegebenen Temperaturbereich.

Mischung	Temperaturbereich / K	MAE <sup>a</sup> / mN/m	MAPE <sup>b</sup> / %
DMF/ $n$ -Dekane	298,15 – 350,11	0,384	51,25
DMF/1-Dodecane	298,15 – 318,15	0,542	35,53

$${}^a\text{MAE} = \frac{1}{N} \cdot \sum_i^N \left| \gamma_i^{\text{exp}} - \gamma_i^{\text{calc}} \right|$$

$${}^b\text{MAPE} = \frac{1}{N} \cdot \sum_i^N \left| \frac{\gamma_i^{\text{exp}} - \gamma_i^{\text{calc}}}{\gamma_i^{\text{exp}}} \right| \cdot 100\%$$

## 7.4 Transportwiderstände

Nur wenige Arbeiten behandeln die Untersuchung und Berechnung von Transportwiderständen von Grenzflächen gegenüber Wärme- und Stofftransport. Verfügbare Arbeiten zeigen Ergebnisse für Modellfluide als Reinstoffe und ihrer binären Mischungen. In den beiden folgenden Kapiteln werden Berechnungen des in dieser Arbeit vorgestellten DFT Formalismus gezeigt, kombiniert mit den in Kapitel 5.2 gezeigten Integralbeziehungen. Da alle in diesem Kapitel untersuchten Stoffe unpolarer Natur sind, kommt die (unpolare) PC-SAFT Zustandsgleichung zum Einsatz. Alle in den folgenden beiden Unterkapiteln dargestellten Ergebnisse wurden von Klink et al.<sup>111</sup> publiziert.

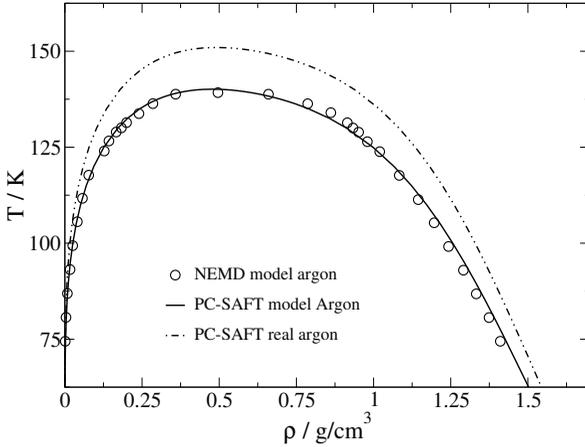
### 7.4.1 Reinstoffe

Als Testfall für den vorgestellten DFT Formalismus in Kombination mit Integralbeziehungen wird ein Modellfluid untersucht, welches ähnliche Eigenschaften wie reales Argon aufweist. Ge et al.<sup>60,112</sup> untersuchten Grenzflächeneigenschaften dieses Modellfluids mittels NEMD Simulationen und verglichen die Simulationsdaten mit Ergebnissen der Grenzflächenwiderstände, die sie aus Integralbeziehungen erhielten, wobei abermals Simulationsdaten eingingen. Das verwendete Wechselwirkungspotential für dieses Modellfluid ist ein Lennard-Jones-12-6 Spline-Potential, bei dem ein Spline-Polynom einen weichen Übergang zum Abschneideradius von  $r_c = 2,5\sigma$  sicherstellt. Wegen des geringen Abschneideradius weichen die Fluideigenschaften von experimentellen Daten realen Argons ab. Um die Gleichgewichtseigenschaften des Modellfluids möglichst genau durch die PC-SAFT Zustandsgleichung abbilden zu können, wurden die Reinstoffparameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  an Dampfdruck- und Flüssigdichtedaten aus Molekularsimulationen angepasst. Dadurch werden die thermodynamischen Eigenschaften des Argon-Modellfluids, das in der Simulationsstudie von Ge et al. untersucht wurde, mit PC-SAFT gut abgebildet. Die angepassten Reinstoffparameter sind in Tabelle 7.8 aufgelistet.

**Tabelle 7.8:** PC-SAFT Reinstoffparameter aller untersuchten Komponenten nach Klink et al.<sup>111</sup>

Komponente i	$m_i$	$\sigma_i / \text{Å}$	$\epsilon_i/k / \text{K}$
Modell-Argon	1,2115	3,1499	100,19
Modell- <i>n</i> -Oktan	4,6788	3,5018	163,86

Die Ergebnisse der PC-SAFT Berechnungen im Vergleich zu MD-Simulationen und experimentellen Daten für reales Argon sind in Abbildung 7.31 zu sehen. Die Abbildungen 7.32 und 7.33 zeigen DFT Ergebnisse der kontinuierlichen Dichte- und residuellen



**Abbildung 7.31:** Vergleich der PC-SAFT Berechnungen (Linie<sup>111</sup>) mit Molekularsimulationen (Kreise<sup>60</sup>) für das Argon-ähnliche Modellfluid. Die Strichpunktlinie<sup>111</sup> zeigt PC-SAFT Berechnungen für reales Argon, um die Abweichung zwischen realem Argon und Modellfluid zu zeigen.

Enthalpieverläufe über die Grenzfläche hinweg bei verschiedenen Temperaturen. Sowohl Dichte- als auch Enthalpiedifferenzen zwischen Dampf- und Flüssigphase verringern sich mit steigender Temperatur.

Lokale Widerstandsprofile sind nach Gleichung (5.41) durch vier Parameter definiert. Zwei Parameter kennzeichnen den Widerstand der beiden Kernphasen und zwei Modellparameter,  $\alpha$  und  $\beta$ , bestimmen den zusätzlichen Widerstand durch die Grenzfläche. Um das lokale Widerstandsprofil für Wärmeleitung  $r'_{qq}(z)$  zu parametrisieren, wurden zunächst experimentelle Daten<sup>113</sup> für die thermische Leitfähigkeit realen Argons für beide Kernphasen verwendet. In einer früheren Arbeit<sup>64</sup> zeigte sich, dass für die Anpassung der Modellparameter  $\alpha$  und  $\beta$  eine klare Tendenz gilt: je höher die Grenzflächenspannung des zur Anpassung gewählten Zustandspunktes ist, desto besser ist die Extrapolation auf andere Zustandspunkte. Für Modell-Argon ergaben sich  $\alpha = 5,6 \cdot 10^{-31} \frac{\text{m}^9 \text{s}}{\text{mol}^2 \text{JK}}$  und  $\beta = 3,08$ . Abbildung 7.34 zeigt die Verläufe des lokalen Widerstands gegen Wärmetransport für verschiedene Temperaturen. Mit steigender Temperatur verringert sich der Peakwert bis hin zur kritischen Temperatur. Die Lage des Peakwerts im lokalen Widerstandsprofil ist eindeutig auf der Gasseite der Grenzfläche, was auch Ergebnisse aus NEMD Simulationen zeigten<sup>58,63</sup>. Die Ergebnisse für die Widerstände der Grenzfläche  $R'_{qq}$ ,  $R'_{q1}$  und  $R'_{11}$  sind in den Abbildungen 7.35 bis 7.37 dargestellt. NEMD Simulationsergebnisse sind nur im Bezug zur Grenzflächenspannung gegeben. Um die entsprechende

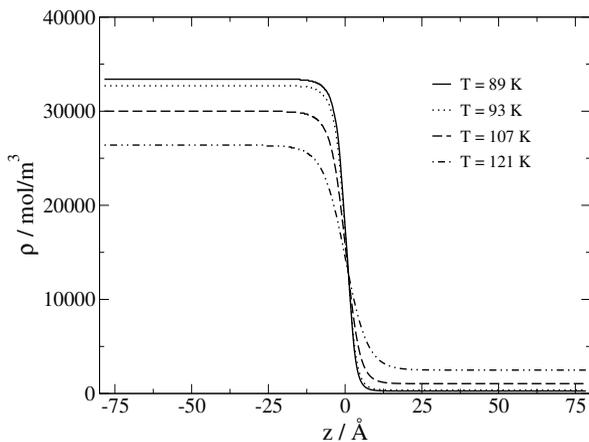


Abbildung 7.32: DFT Berechnungen<sup>111</sup> des Dichteprofiles von reinem Modell-Argon bei verschiedenen Temperaturen.

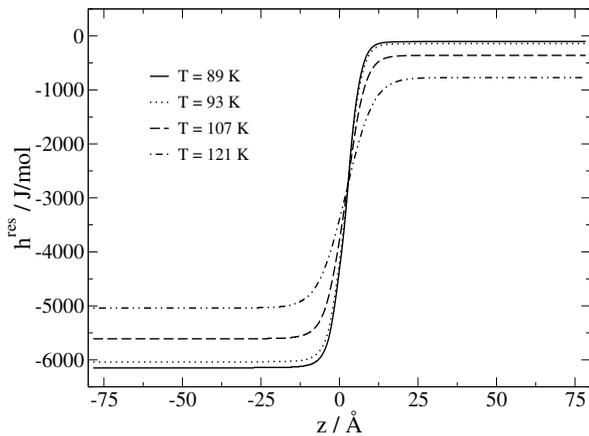


Abbildung 7.33: DFT Berechnungen<sup>111</sup> des residuellen Enthalpieprofils von reinem Modell-Argon bei verschiedenen Temperaturen.

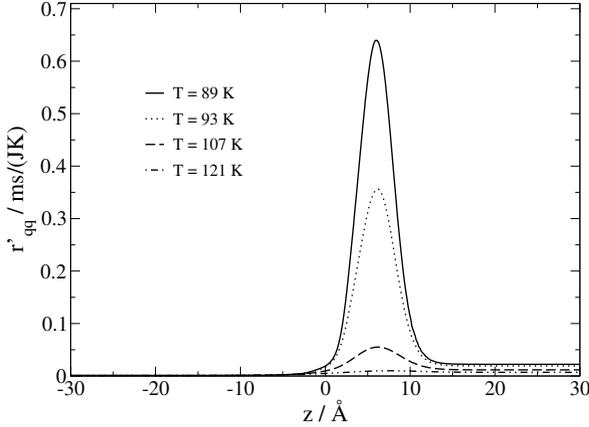


Abbildung 7.34: Lokale Widerstandsprofile<sup>111</sup> gegen Wärmetransport  $r'_{qq}(z)$  von reinem Modell-Argon bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur ableiten zu können, wird die folgende Korrelation gegeben

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^\nu \quad (7.2)$$

mit der kritischen Konstanten  $\nu = 1,26$  und dem anpassbaren Parameter  $\gamma_0 = 0,0334 \text{ N/m}^{60}$ . Die Ergebnisse der Integralbeziehungen auf Basis der DFT Rechnungen bilden die Ergebnisse aus NEMD Simulationen äußerst genau ab.

Aufgrund der sehr guten Ergebnisse für das Modell-Argon System wurde ein weiterer, komplexerer Reinstoff untersucht. Grundlage für die Untersuchung ist die Studie von Simon et al.<sup>58,63</sup>, in welcher Grenzflächenwiderstände für einen Stoff ähnlich  $n$ -Oktan mittels NEMD simuliert wurde. Hierbei wurden die Simulationsergebnisse mit Berechnungen mittels Integralbeziehungen verglichen, um die Güte der Simulationen zu zeigen. Das betrachtete  $n$ -Oktan wurde mit einem *anisotropic united atom* (AUA) Modell beschrieben mit einem Lennard-Jones 12-6 Wechselwirkungspotential, welches bei einem Radius von  $r_c = 2,5\sigma$  abgeschnitten wird. Aufgrund dieses Abschneideradius weichen die Stoffeigenschaften des Modellfluids stark von denen des realen Stoffs ab. Um die Eigenschaften des Modellfluids mittels der PC-SAFT Zustandsgleichung gut abbilden zu können, wurden die Stoffparameter an die simulierten Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten angepasst. Die angepassten Parameter sind in Tabelle 7.8 zusammengestellt. Abbildung 7.38 zeigt den Vergleich der PC-SAFT Berechnung mit denen aus den NEMD Simulationen. Da für dieses Modellfluid keine Daten für die thermische Leitfähigkeit in den Kernphasen zur Verfügung stehen, mussten diese abgeschätzt werden. Hierzu wurden

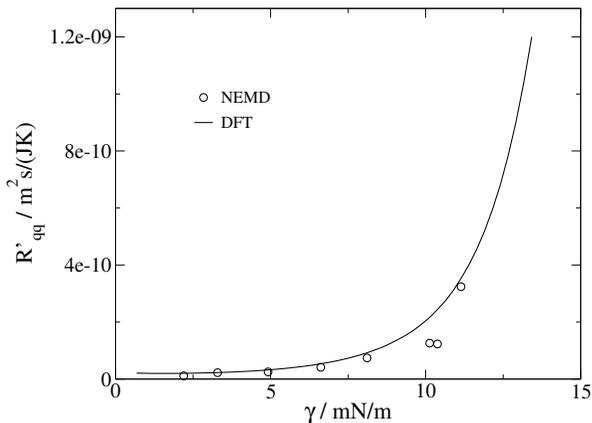


Abbildung 7.35: Vergleich von DFT/PC-SAFT Berechnungen (Linie<sup>111</sup>) des thermischen Widerstands  $R'_{qq}$  mit NEMD Ergebnissen (Kreise<sup>60</sup>) von reinem Modell-Argon.

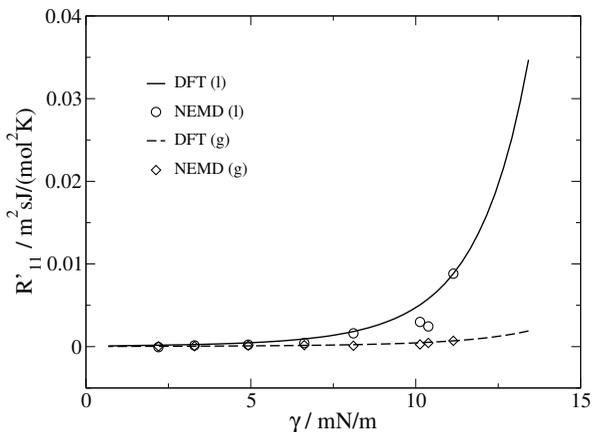


Abbildung 7.36: Vergleich von DFT/PC-SAFT Berechnungen (Linien<sup>111</sup>) des Widerstands gegen reinen Stofftransport  $R'_{11}$  mit NEMD Ergebnissen (Symbole<sup>60</sup>) von reinem Modell-Argon in Dampf- und Flüssigphase.

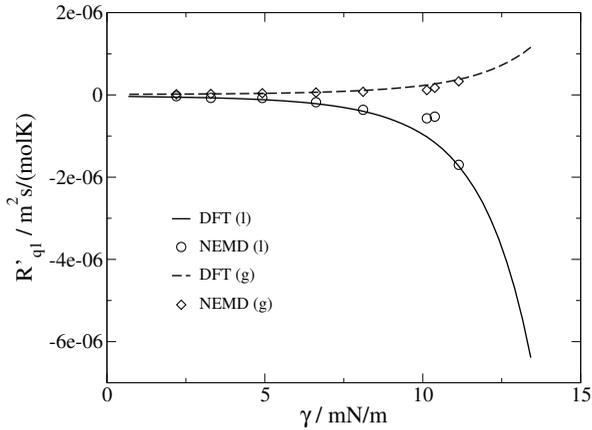


Abbildung 7.37: Vergleich von DFT/PC-SAFT Berechnungen (Linien<sup>111</sup>) des gekoppelten Widerstands gegen Wärme- und Stofftransport  $R'_{q1}$  mit NEMD Ergebnissen (Symbole<sup>60</sup>) von reinem Modell-Argon in Dampf- und Flüssigphase.

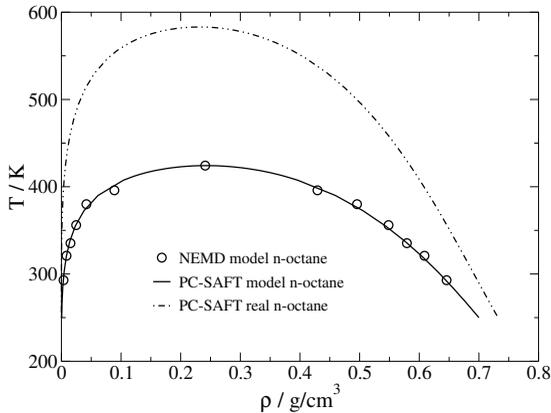
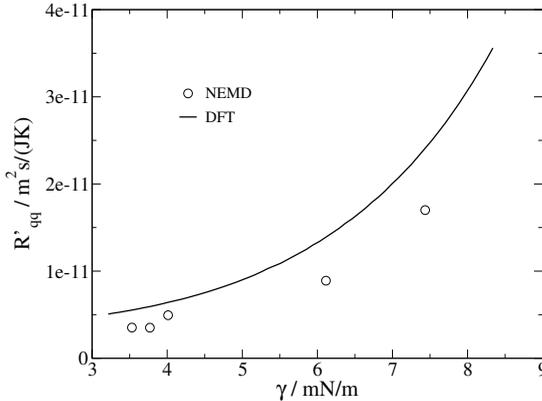


Abbildung 7.38: Vergleich der PC-SAFT Berechnungen (Linie<sup>111</sup>) mit Molekularsimulationen (Kreise<sup>58</sup>) für das  $n$ -Oktan ähnliche Modellfluid. Die Strichpunktlinie<sup>111</sup> zeigt PC-SAFT Berechnungen für reales  $n$ -Oktan, um die Abweichung zwischen realem  $n$ -Oktan und dem Modellfluid zu zeigen.

die in den NEMD Simulationen ermittelten Temperaturprofile in beiden Phasen herangezogen. Die von Johannessen und Bedeaux<sup>51</sup> genutzte Differentialgleichung für das lokale Widerstandsprofil gegen Wärmetransport lautet

$$r'_{qq}(z) = -\frac{1}{T(z)^2 J'_q(z)} \frac{dT(z)}{dz}. \quad (7.3)$$

Hierbei wird davon ausgegangen, dass, wie beim Fourier'schen Wärmeleitgesetz, nur der Wärmestrom zur Entropieproduktion beiträgt. Die Auswertung von Gleichung 7.3 in beiden Kernphasen ergibt mit Hilfe von Interpolation für eine bestimmte Temperatur die Werte für  $r'_{qq,l}$  und  $r'_{qq,g}$ . Die Anpassung des lokalen thermischen Widerstandsprofils resultiert in  $\alpha = 9,26 \cdot 10^{-30} \frac{\text{m}^9 \text{s}}{\text{mol}^2 \text{JK}}$  und  $\beta = 2,81$ . Die Ergebnisse für alle drei Grenzflächenwiderstände sind in den Graphen 7.39 bis 7.41 in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung abgebildet. Die Ergebnisse für den Wärmewiderstand zeigt geringfügig höhere

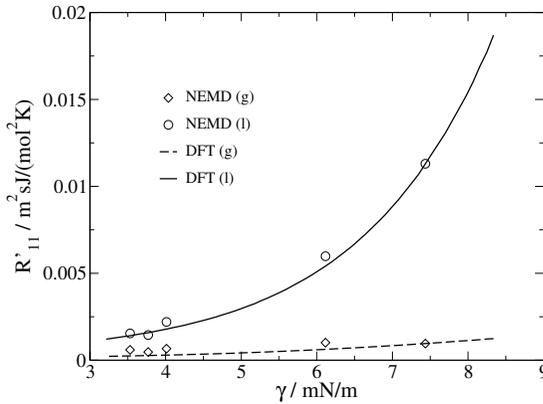


**Abbildung 7.39:** Vergleich von DFT/PC-SAFT Berechnungen (Linie<sup>111</sup>) des thermischen Widerstands  $R'_{qq}$  mit NEMD Ergebnissen (Kreise<sup>63</sup>) von reinem Modell-*n*-Oktan.

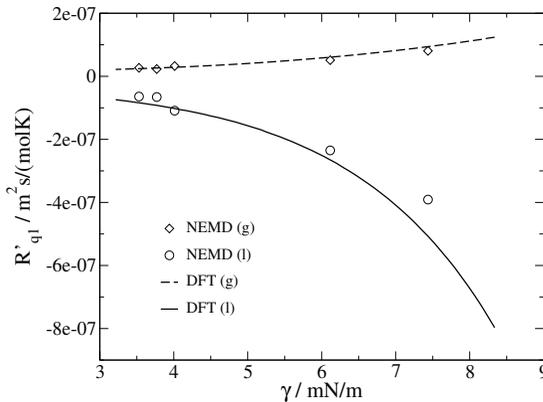
Abweichungen im Vergleich zu den Berechnungen für Modell-Argon. Die Absolutwerte aller Grenzflächenwiderstände sind im Bereich einer Größenordnung geringer als die von Modell-Argon.

Beide betrachteten Reinstoffsysteme zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den verfügbaren Ergebnissen der Molekularsimulation<sup>63</sup>. Da für die innerhalb des Berechnungsformalismus notwendigen Anpassungen der Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  Simulationsdaten notwendig sind, können hier keine weiteren Berechnungen angestellt werden.

Die Erweiterung des Formalismus und dessen Anwendung auf binäre Mischungen ist basierend auf den Reinstoffergebnissen naheliegend und vielversprechend.



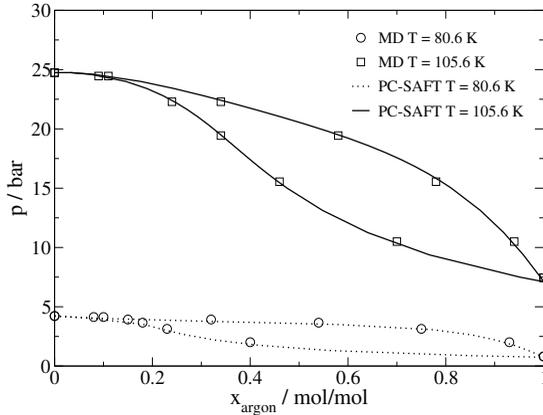
**Abbildung 7.40:** Vergleich von DFT/PC-SAFT Berechnungen (Linien<sup>111</sup>) des Widerstands gegen reinen Stofftransport  $R'_{11}$  mit NEMD Ergebnissen (Symbole<sup>63</sup>) von reinem Modell- $n$ -Oktan in Dampf- und Flüssigphase.



**Abbildung 7.41:** Vergleich von DFT/PC-SAFT Berechnungen (Linien<sup>111</sup>) des gekoppelten Widerstands gegen Wärme- und Stofftransport  $R'_{q1}$  mit NEMD Ergebnissen (Symbole<sup>63</sup>) von reinem Modell- $n$ -Oktan in Dampf- und Flüssigphase.

## 7.4.2 Binäre Mischung

Die einzige binäre Mischung, die in der Literatur<sup>114</sup> bereits untersucht wurde, ist eine Mischung aus dem bereits im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Modell-Argon und einer nochmals modifizierten Version davon - im weiteren als Modell-Argon\* bezeichnet. Modell-Argon\* besitzt im Vergleich zu Modell-Argon einen um 20% reduzierten



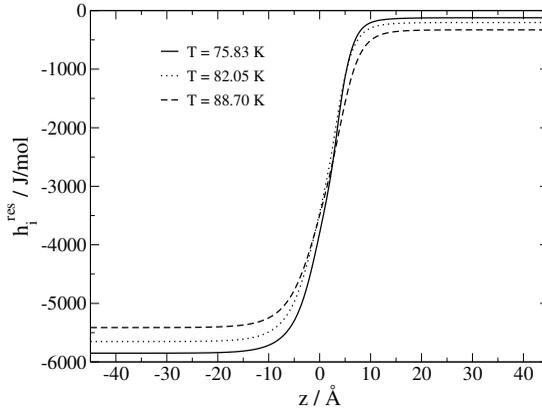
**Abbildung 7.42:** Vergleich der PC-SAFT Berechnungen (Linien) zu Molekularsimulationsdaten<sup>115</sup> (Symbole) für die Mischung aus Modell-Argon und Modell-Argon\* (mit verringertem Energieparameter) bei zwei konstanten Temperaturen mit einem binären Wechselwirkungsparameter  $k_{12} = 0,1$ .

Energieparameter

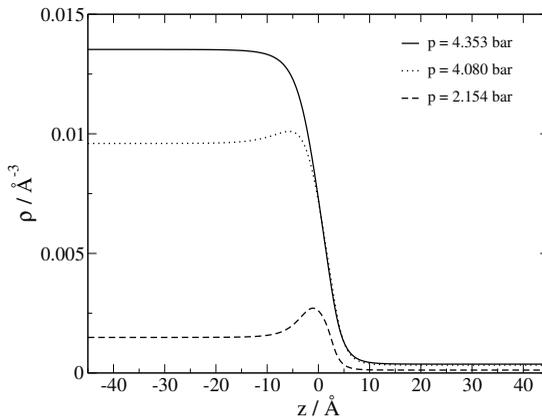
$$\varepsilon_{\text{Argon}^*}/k = 0.8 \cdot \varepsilon_{\text{Argon}}/k . \quad (7.4)$$

Die restlichen Reinstoffparameter sind für beide Argon-Modelle gleich.

Um das Phasenverhalten zwischen Dampf- und Flüssigphase möglichst genau mittels der PC-SAFT Zustandsgleichung beschreiben zu können, wurde ein binärer Wechselwirkungsparameter  $k_{ij} = 0,1$  an das Phasengleichgewicht aus den Molekularsimulationsdaten angepasst. Die Notwendigkeit hierfür ergibt sich aus der Tatsache, dass in den Molekularsimulationen der langreichweitige Anteil des Wechselwirkungspotentials abgeschnitten und versetzt wurde. In der hier verwendeten DFT-PC-SAFT Theorie kommt ein reskaliertes, volles Lennard-Jones-Potential zum Einsatz. Abbildung 7.42 zeigt die PC-SAFT Ergebnisse des Phasengleichgewichts der binären Mischung für zwei Temperaturen. Wie im Kapitel 4 dargestellt, werden die Ausdrücke für die partiellen molaren Größen über die Grenzfläche hinweg über Funktionalableitungen bestimmt. Hierbei stellt der Hart-Kugel-Beitrag eine besondere Schwierigkeit dar, die hier umgangen wird, indem eine lokale Dichteapproximation (LDA) angenommen wird. Die folgenden Abbildungen zeigen beispielhafte Ergebnisse für Dichte- und Enthalpieprofile. In Abbildung 7.43 ist die residuelle, partielle molare Enthalpie von Modell-Argon für verschiedene Temperaturen bei einer äquimolaren Zusammensetzung dargestellt. Abbildung 7.44 zeigt das Dichteprofil von Modell-Argon\* bei verschiedenen Zusammensetzungen durch Variation des Drucks bei einer Temperatur von  $T = 82,05$  K. In den Dichteprofilen von Modell-Argon\*



**Abbildung 7.43:** DFT Berechnungen<sup>111</sup> der residuellen, partiellen molaren Enthalpie von Modell-Argon in der Mischung aus Modell-Argon und Modell-Argon\* (mit verringertem Energieparameter) bei verschiedenen Temperaturen und einer äquimolaren Zusammensetzung.

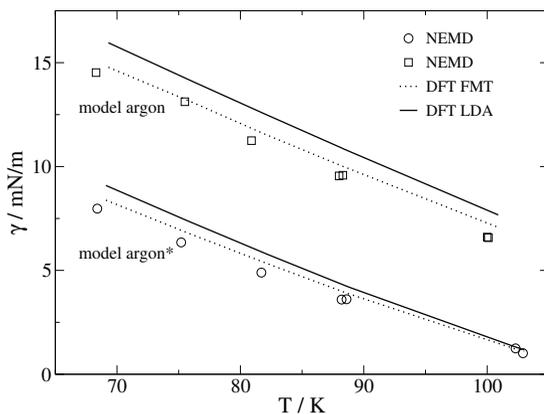


**Abbildung 7.44:** DFT Berechnungen<sup>111</sup> der Dichteprofile von Modell-Argon\* in der Mischung aus Modell-Argon und Modell-Argon\* (mit verringertem Energieparameter) bei verschiedenen Drücken und einer Temperatur von  $T = 82,05$  K.

ist eine Anreicherung auf der Flüssigseite der Grenzfläche zu erkennen, welche sich mit zunehmendem Druck noch deutlicher ausprägt. Die äquimolare Flüssigzusammensetzung ergibt sich bei der Temperatur  $T = 82,05$  K bei einem Druck von  $p = 4,08$  bar. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde und auch durch Molekularsimulationen bestätigt wird, zeigt sich die Anreicherung auf der Flüssigseite der Grenzfläche

für die flüchtigere Komponente in der Mischung. In diesem Fall ist dies die Komponente Modell-Argon\* bedingt durch den geringeren Energieparameter.

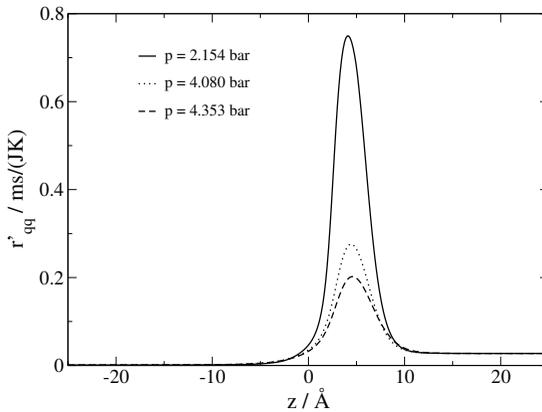
Inzoli et al.<sup>114</sup> führten diverse NEMD Simulationen über den gesamten Konzentrationsbereich mit verschiedenen Temperaturgradienten zwischen den Phasen durch. Für jede Simulation wurde durch Variation des Drucks eine nahezu konstante Grenzflächentemperatur  $T_s$  ( $\pm 0,5$  K) sichergestellt sowie einen konstanten Temperaturgradienten an der Phasengrenzfläche. Da der DFT-PC-SAFT Formalismus diese Grenzflächentemperatur nicht kennt, wurde mittels der PC-SAFT Zustandsgleichung die Sättigungstemperatur zu einem gegebenen Dampfdruck der Simulation gewählt, um eine Vergleichbarkeit herzustellen. Der Formalismus überschätzt die Grenzflächentemperatur der NEMD Simulationen um weniger als 1 K. In Abbildung 7.45 ist der Vergleich zweier DFT Ansätze für die Berechnung der Grenzflächenspannung dargestellt. Einerseits wird der Hart-Kugel-Anteil über die modifizierte *Fundamental measure Theorie*<sup>37,116</sup> (FMT) beschrieben. Beim zweiten Modell wird der Hart-Kugel-Anteil über eine LDA vereinfacht formuliert. Die Ergebnisse des ersten Modells weichen um weniger als  $0,5 \text{ mN/m}$  von den Berechnungen der NEMD Simulationen ab. Die Werte für das vereinfachte Modell überschätzen die Simulationsergebnisse um weniger als  $1,5 \text{ mN/m}$ . Eine frühere Arbeit von Waibel<sup>64</sup> zeigte,



**Abbildung 7.45:** DFT Berechnungen (Linien<sup>111</sup>) der Grenzflächenspannung für reines Modell-Argon und reines Modell-Argon\* im Vergleich zu NEMD Simulationsergebnissen (Symbole<sup>114</sup>). Die durchgezogenen Linien zeigen die DFT Berechnung mit FMT Ansatz, die gepunkteten Linien Berechnungen mit LDA Ansatz für den Hart-Kugel-Beitrag.

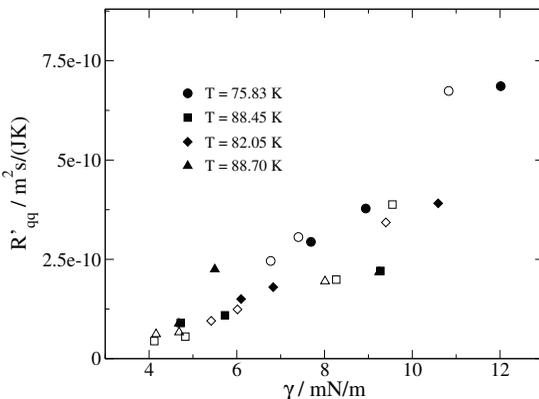
dass die Anpassung der beiden Modellparameter  $\alpha$  und  $\beta$  für das lokale Widerstandsprofil an NEMD Simulationen mit höherer Grenzflächenspannung eine bessere Übertragbarkeit auf andere Zustandspunkte aufweist. Die Parameter wurden daher an eine NEMD Simulation bei  $T = 88,45$  K ( $T_s = 87,2$  K in NEMD) und  $p = 3,356$  bar angepasst

mit den Ergebnissen  $\alpha_{qq} = 1,855 \cdot 10^{-30} \frac{\text{m}^9 \text{s}}{\text{mol}^2 \text{JK}}$ ,  $\beta_{qq} = 2,747$ ,  $\alpha_{q1} = 7,534 \cdot 10^{-37} \frac{\text{m}^9 \text{s}}{\text{mol}^3 \text{K}}$  und  $\beta_{q1} = 5,539 \cdot 10^{-9}$ . Dem Fehlen von Daten für den lokalen Wärmewiderstand in der Kernphase  $r'_{qq} = \frac{1}{\lambda \cdot T^2}$  wurde begegnet, indem Daten für reales Argon<sup>113</sup> und eine Abschätzung für den Soret-Koeffizienten von  $S_T = 0,0027 \text{ 1/K}$  als Konstante für Dampf- und Flüssigphase (zum Vergleich Quelle<sup>117</sup>) herangezogen wurden. Abbildung 7.46 zeigt die Druckabhängigkeit des lokalen Wärmewiderstandsprofils bei konstanter Temperatur  $T = 82,05 \text{ K}$ . Mit zunehmendem Druck nimmt das Maximum im Wert ab und wandert weg von der Grenzfläche hin zur Gasphase. Dieser Trend in der Amplitude zeigt sich auch in den NEMD Simulationen. Die Verschiebung des Maximums kann jedoch aufgrund des statistischen Rauschens der Simulationsdaten nicht klar belegt werden. Mit diesen Pro-

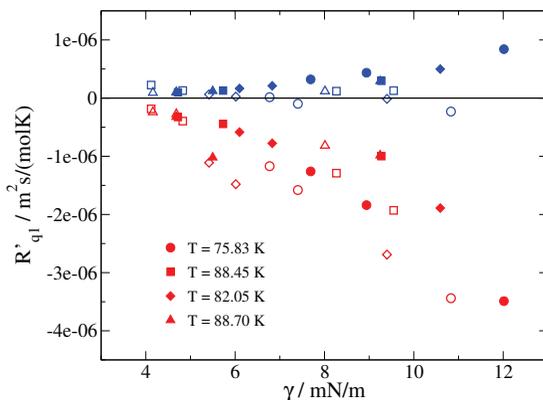


**Abbildung 7.46:** DFT Berechnungen<sup>111</sup> des lokalen Widerstandsprofils gegen Wärmetransport bei konstanter Temperatur  $T = 82,05 \text{ K}$  und variablem Druck.

filen als Grundlage lassen sich die Widerstandskoeffizienten gegen Wärmetransport  $R'_{qq}$  sowie die gekoppelten Widerstandskoeffizienten  $R'_{q1}$  und  $R'_{q2}$  berechnen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7.47 bis 7.49 in Abhängigkeit der Grenzflächenspannung dargestellt. Die Ergebnisse wurden nach verschiedenen Temperaturen zusammengefasst. In den Diagrammen stehen die leeren Symbole für NEMD Simulationsergebnisse, gefüllte Symbole für DFT Berechnungen. Bei den Diagrammen für die gekoppelten Widerstände steht zusätzlich die Form der Symbole für eine bestimmte Temperatur. Für die Gasphase werden blaue Symbole verwendet, für die Flüssigphase rote Symbole. Die DFT Ergebnisse bilden die NEMD Simulationsdaten über den gesamten Grenzflächenspannungsraum sehr gut ab. Abweichungen sind in den Ergebnissen für den gekoppelten Widerstandskoeffizienten gegen Wärme- und Stofftransport  $R'_{q1}$  zu erkennen. Während die Ergebnisse der NEMD Simulationen einen Abfall mit zunehmender Grenzflächenspannung in der Gasphase zeigen (leere blaue Symbole), überschätzt der DFT Formalismus die Werte,

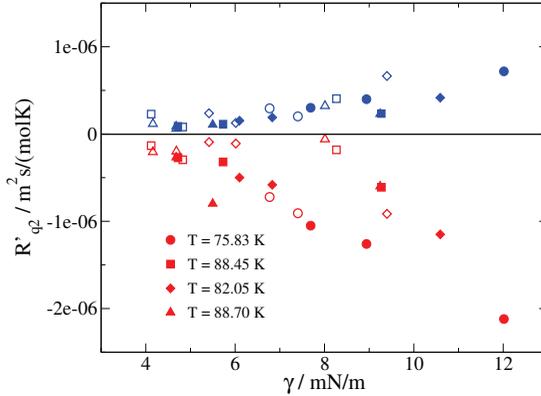


**Abbildung 7.47:** Vergleich von DFT Berechnungen (gefüllte Symbole<sup>111</sup>) für den Widerstandskoeffizienten gegen Wärmetransport  $R'_{qq}$  mit NEMD Simulationsergebnissen (leere Symbole<sup>114</sup>) bei verschiedenen Temperaturen (gruppiert durch die Form der Symbole).



**Abbildung 7.48:** Vergleich von DFT Berechnungen (gefüllte Symbole<sup>111</sup>) für den gekoppelten Widerstandskoeffizienten gegen Wärme- und Stofftransport  $R'_{q1}$  mit NEMD Simulationsergebnissen (leere Symbole<sup>114</sup>) bei verschiedenen Temperaturen (gruppiert durch die Form der Symbole). Blaue Symbole stehen für die Gasphase, rote Symbole für die Flüssigphase.

welche zudem mit steigender Grenzflächenspannung zunehmen. Den selben Verlauf zeigen auch die Vergleichsdaten bei Inzoli et al.<sup>114</sup>, die mit Integralbeziehungen berechnet wurden. Für den zweiten gekoppelten Widerstandskoeffizient  $R'_{q2}$  stimmen sowohl Verläufe als auch Größenordnungen der DFT Berechnungen mit den NEMD Simulationen



**Abbildung 7.49:** Vergleich von DFT Berechnungen (gefüllte Symbole<sup>111</sup>) für den gekoppelten Widerstandskoeffizient gegen Wärme- und Stofftransport  $R'_{q_2}$  mit NEMD Simulationsergebnissen (leere Symbole<sup>114</sup>) bei verschiedenen Temperaturen (gruppiert durch die Form der Symbole). Blaue Symbole stehen für die Gasphase, rote Symbole für die Flüssigphase.

sehr gut überein. Ein möglicher Grund für die berechneten Abweichungen ist die bereits diskutierte Anwendung der LDA für den Hart-Kugel-Anteil im Helmholtzenergiefunktional. Verschiebt man die mittels DFT berechneten Werte der Grenzflächenspannung gedanklich, um sie mit den NEMD Daten in Einklang zu bringen, verringert sich die Abweichung zwischen DFT und NEMD Werten für alle Widerstandskoeffizienten. Ein weiteres Defizit der DFT Berechnungen ist die Verwendung der thermischen Leitfähigkeit von realem Argon sowie die Abschätzung des Soretkoeffizienten.

Inzoli et al. berechneten außerdem die Transportkoeffizienten für reinen Stofftransport  $R_{11}$ ,  $R_{21} = R_{12}$  und  $R_{22}$ . Hierbei wurden nur Effekte des lokalen thermischen Widerstandsprofils  $r'_{qq}$  berücksichtigt. Zum Vergleich wurden zum einen Berechnungen mit derselben Annahme und zum zweiten eine vollständige Berechnung durchgeführt. Betrachtet man nochmals die Integralbeziehungen aus den Gleichungen (5.32) bis (5.34) bzw. (5.38) bis (5.40), so wurde einerseits – analog zum Vorgehen von Inzoli et al. – nur der erste Term des Integranden berücksichtigt, zum anderen der vollständige Integrand berechnet. Um alle Integralbeziehungen für Gas- und Flüssigphase auswerten zu können, sind mindestens zwei der sechs Widerstandsprofile zur Anpassung beider Modellparameter  $\alpha_{r_{11}}$  und  $\beta_{r_{11}}$  für das lokale Widerstandsprofil gegen Stofftransport  $r'_{11}(z)$  notwendig. Da jedoch nur die Absolutwerte der (integrierten) Widerstandskoeffizienten publiziert sind, wurde für das lokale Widerstandsprofil  $r'_{11}(z)$  angenommen, dass es im Übergang von Gas- und Flüssigphase einzig mit der Dichte  $\rho(z)$  skaliert. Gleichung (5.41) reduziert

sich damit zu

$$r'_{11}(z) = r'_{11}{}^g + \left( r'_{11}{}^l - r'_{11}{}^g \right) \frac{\rho(z) - \rho^g}{\rho^l - \rho^g}. \quad (7.5)$$

Um die Bestimmungsgleichung für die Kernphasen

$$r'_{11} = \frac{R \left( \frac{1}{x_1} + \left( \frac{\partial \ln \varphi_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right)}{D \rho_2} \quad (7.6)$$

auswerten zu können, sind weiterhin die Selbstdiffusionskoeffizienten von Argon in beiden Phasen notwendig. Für die Flüssigphase kommt eine temperaturabhängige Gleichung publiziert von Naghizadeh und Rice<sup>118</sup> zur Anwendung

$$D_{Ar}^l = 1,16 \cdot 10^{-7} \cdot \exp \left( \frac{-352 \text{ K}}{T} \right) \frac{\text{m}^2}{\text{s}}. \quad (7.7)$$

Für die Gasphase hat Winn<sup>119</sup> Daten bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Eine Anpassung der Daten an eine Exponentialfunktion ergibt die Gleichung

$$D_{Ar}^g = 3 \cdot 10^{-10} \cdot \left( \frac{T}{\text{K}} \right)^{1,9359} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}. \quad (7.8)$$

Für beide Phasen wurde die Druckabhängigkeit vernachlässigt. Die Abbildungen 7.50 bis 7.55 zeigen die Ergebnisse aller Widerstandskoeffizienten gegen Stofftransport. Die DFT Ergebnisse, die nur den Einfluss des lokalen Wärmewiderstandsprofils berücksichtigen, sind mit leeren Quadraten dargestellt und bilden die NEMD Daten sehr gut ab. Der Unterschied zwischen den DFT Berechnungen, welche in den Integralbeziehungen nur den Term des lokalen Wärmewiderstandsprofils berücksichtigen, und den Berechnungen unter Berücksichtigung aller lokaler Widerstandsprofile in den Integralbeziehungen ist in der Flüssigphase gering. In der Gasphase jedoch sind die Abweichungen deutlicher, siehe Abbildung 7.51.

Die guten Übereinstimmungen der aus dem DFT Formalismus erhaltenen Widerstandskoeffizienten an der Grenzfläche im Vergleich zu NEMD Simulationen legen nahe, dass die verwendete einfache Korrelation zur Berechnung der lokalen Widerstandsprofile mittels zweier temperaturunabhängiger Modellparameter ausreichend ist, um den gekoppelten Wärme- und Stofftransport von binären Mischungen adäquat zu beschreiben.

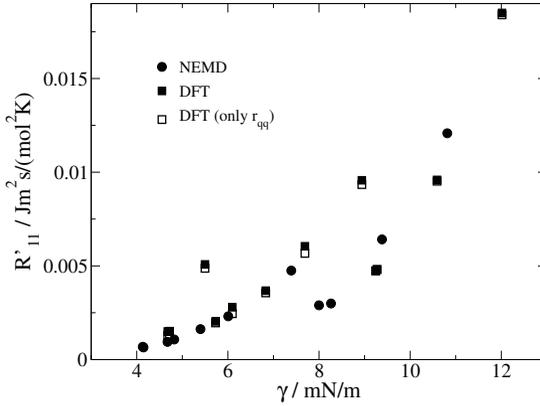


Abbildung 7.50: Vergleich der DFT Berechnungen (gefüllte Quadrate<sup>111</sup>) des Hauptwiderstandskoeffizients gegen Stofftransport  $R'_{11}$  in der Flüssigphase mit NEMD Daten (gefüllte Kreise<sup>114</sup>). Leere Quadrate<sup>111</sup> zeigen DFT Ergebnisse ausschließlich basierend auf dem lokalen Wärmewiderstandsprofil  $r'_{qq}$ .

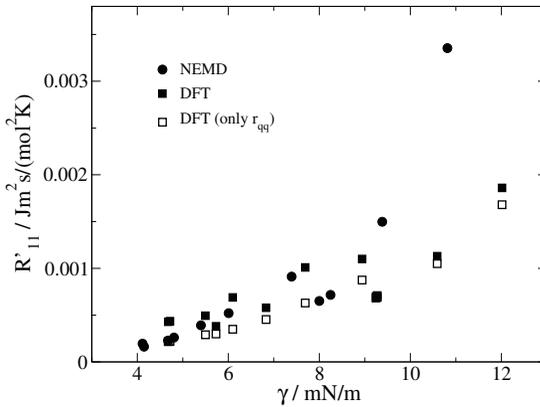
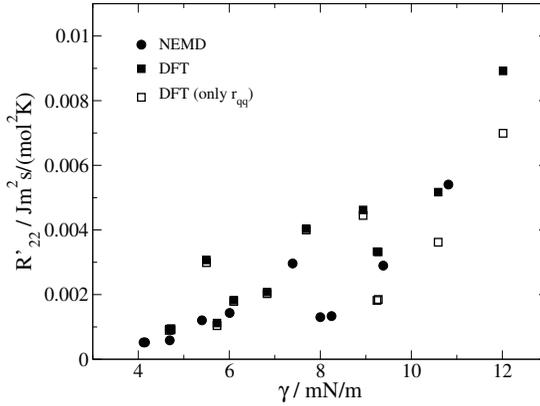
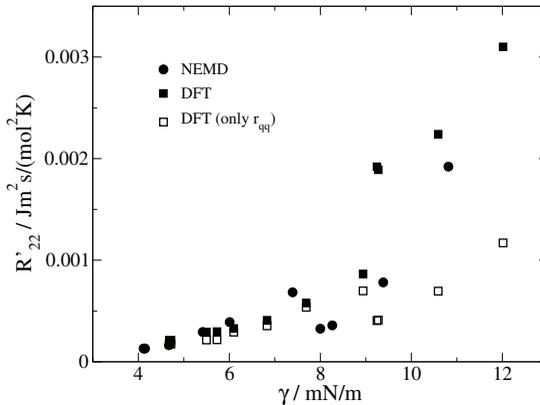


Abbildung 7.51: Vergleich der DFT Berechnungen (gefüllte Quadrate<sup>111</sup>) des Hauptwiderstandskoeffizients gegen Stofftransport  $R'_{11}$  in der Gasphase mit NEMD Daten (gefüllte Kreise<sup>114</sup>). Leere Quadrate<sup>111</sup> zeigen DFT Ergebnisse ausschließlich basierend auf dem lokalen Wärmewiderstandsprofil  $r'_{qq}$ .



**Abbildung 7.52:** Vergleich der DFT Berechnungen (gefüllte Quadrate<sup>111</sup>) des Hauptwiderstandskoeffizients gegen Stofftransport  $R'_{22}$  in der Flüssigphase mit NEMD Daten (gefüllte Kreise<sup>114</sup>). Leere Quadrate<sup>111</sup> zeigen DFT Ergebnisse ausschließlich basierend auf dem lokalen Wärmewiderstandsprofil  $r'_{qq}$ .



**Abbildung 7.53:** Vergleich der DFT Berechnungen (gefüllte Quadrate<sup>111</sup>) des Hauptwiderstandskoeffizients gegen Stofftransport  $R'_{22}$  in der Gasphase mit NEMD Daten (gefüllte Kreise<sup>114</sup>). Leere Quadrate<sup>111</sup> zeigen DFT Ergebnisse ausschließlich basierend auf dem lokalen Wärmewiderstandsprofil  $r'_{qq}$ .

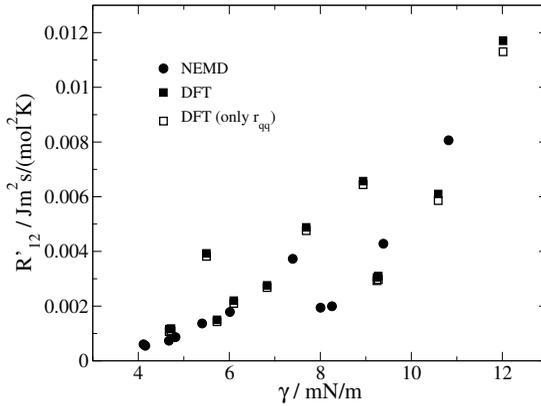


Abbildung 7.54: Vergleich der DFT Berechnungen (gefüllte Quadrate<sup>111</sup>) des gekoppelten Widerstandskoeffizienten gegen Stofftransport  $R'_{12}$  in der Flüssigphase mit NEMD Daten (gefüllte Kreise<sup>114</sup>). Leere Quadrate<sup>111</sup> zeigen DFT Ergebnisse ausschließlich basierend auf dem lokalen Wärmewiderstandsprofil  $r'_{qq}$ .

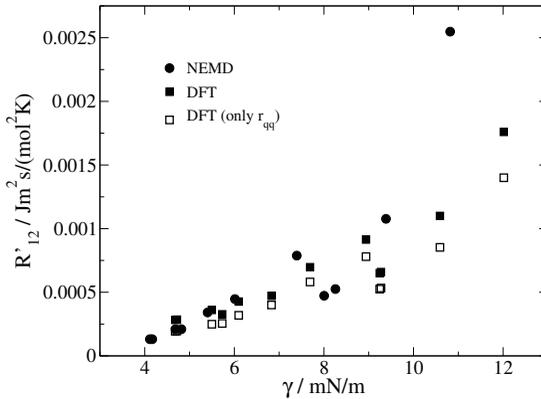


Abbildung 7.55: Vergleich der DFT Berechnungen (gefüllte Quadrate<sup>111</sup>) des gekoppelten Widerstandskoeffizienten gegen Stofftransport  $R'_{12}$  in der Gasphase mit NEMD Daten (gefüllte Kreise<sup>114</sup>). Leere Quadrate<sup>111</sup> zeigen DFT Ergebnisse ausschließlich basierend auf dem lokalen Wärmewiderstandsprofil  $r'_{qq}$ .

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein DFT-Modell für Mischungen entwickelt, mit dem sich Grenzflächeneigenschaften vorhersagen lassen. Für homogene Systeme vereinfacht sich das DFT-Modell zur PCP-SAFT Zustandsgleichung. Mit dem Modell wurden Grenzflächenspannungen von Dampf-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Systemen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten berechnet.

Der zentrale Punkt des DFT-Modells ist das neu entwickelte Helmholtzenergiefunktional für dispersive Wechselwirkungen. Dieses Funktional wurde auf Basis der Drei-Fluid-Theorie aufgebaut, was gegenüber einer Ein-Fluid-Theorie Vorteile birgt. Ein Drei-Fluid-Modell kann numerisch effizient gelöst werden, weil sich die radiale Paarverteilungsfunktion in einem vorausgehenden Schritt tabellieren lässt. Mit Hilfe dieses Funktionals konnte die Grenzflächenspannung binärer nicht- oder schwach polarer Dampf-Flüssig-Systeme mit Komponenten unterschiedlichster Moleküllängen und Wechselwirkungskräften mit hoher Genauigkeit im Vergleich zu experimentellen Daten vorhergesagt werden. Hierbei war die Beschreibung des Phasengleichgewichts der entscheidende Faktor für die Genauigkeit der berechneten Grenzflächenspannung. Zur Beschreibung des Phasengleichgewichts wurde lediglich ein binärer Interaktionsparameter  $k_{ij}$  an experimentelle Phasengleichgewichtsdaten  $\{T, p, x_k\}$  angepasst. Die Berechnung der Grenzflächenspannung selbst erfolgte prädiktiv, also ohne weitere Anpassung von Modellparametern. Mischungen mit Komponenten, die sehr unterschiedlich hohe Energieparameter  $\varepsilon$  aufweisen, zeigten eine Anreicherung der Komponente mit niedrigerem Energieparameter auf der Flüssigseite der Grenzfläche, was auch in vorangegangenen Studien gezeigt wurde.

Als Folgeschritt auf die sehr guten Vorhersagen des DFT-Modells für Dampf-Flüssig-Systeme wurde die Güte des entwickelten Modells für die Vorhersage von Grenzflächenspannungen in Flüssig-Flüssig-Entmischungen untersucht. Grenzflächeneigenschaften wässriger Systeme konnten aufgrund der Defizite der verwendeten Zustandsgleichung in der Beschreibung des Phasenverhaltens nur unzureichend vorhergesagt werden. Für nicht-wässrige Systeme zeigten sich jedoch gute Vorhersagen der Grenzflächenspannung. Zur Beschreibung des Phasengleichgewichts waren zwei binäre Interaktionsparameter notwendig, welche an experimentelle Phasengleichgewichtsdaten  $\{T, p, x_k\}$  angepasst wurden.

Ein weiteres Feld für die Anwendung des erweiterten DFT Formalismus stellt die Nicht-

Gleichgewichtsthermodynamik dar. Bisher waren Berechnungen sogenannter gekoppelter Wärme- und Stofftransportwiderstände von Dampf-Flüssig-Grenzflächen binärer Mischungen nur über Molekularsimulationen und nur für Modellfluide möglich. Der in dieser Arbeit angewandte und weiterentwickelte DFT-Formalismus zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Molekularsimulationen für eine Modellmischung. Weitere reale Mischungen konnten in dieser Arbeit nicht untersucht werden, da Ergebnisse von Molekularsimulationen (oder von experimentellen Untersuchungen) für reale Mischungen nicht vorliegen. Solche Daten sind erforderlich, um das in dieser Arbeit angewandte Modell zur Beschreibung der Transportwiderstände der Grenzfläche mit zwei Modellparametern ( $\alpha$  und  $\beta$ ) festzulegen.

Für die Untersuchung stark polarer Stoffe wurde das DFT-Modell auf orientierungsabhängige Funktionale formuliert. Zur Beschreibung der dipolaren Wechselwirkungen wurde ein Helmholtzenergiefunktional als Störungstheorie entwickelt. Die Orientierungsverteilungsfunktion konnte gelöst werden. Die Erniedrigung des Großkanonischen Potentials fiel mit dem hier untersuchten Helmholtzenergiefunktional für dipolare Wechselwirkungen jedoch so gering aus, dass andere Fehler, die der Erniedrigung entgegenwirken, sogar überwiegen. Insofern ist der entwickelte Formalismus zwar vielversprechend, jedoch hat das konkrete Helmholtzenergiefunktional noch Schwächen, so dass sich dieser Entwicklungsstrang im weiteren Projektverlauf nicht durchgesetzt hat.

## 9 Ausblick

Die Thematik der Stoffdatenberechnung speziell von Grenzflächeneigenschaften bietet eine Vielzahl von möglichen weiterführenden Arbeiten. Das in dieser Arbeit beschriebene Konzept, die Orientierungsverteilungsfunktion für Moleküle an Grenzflächen vorherzusagen, ist vielversprechend. Das dafür in dieser Studie entwickelte Helmholtzenergiefunktional jedoch hat sich als unzureichend dargestellt und sollte revidiert werden. Hierbei ist zu beachten, dass der neue Helmholtzenergiebeitrag mit dem in der verwendeten Zustandsgleichung in den Kernphasen übereinstimmt. Das Zusammenwirken zwischen assoziierenden und dipolaren Wechselwirkungsanteilen ist in keiner SAFT-Zustandsgleichung derzeit angemessen berücksichtigt, denn die entsprechenden Störungstheorien werden als unabhängig voneinander betrachtet. Die Erweiterung auf dipolare Mischungen stellt eine weitere, vor allem numerische Herausforderung dar, da der Rechenaufwand hinter den Winkelintegrationen im Vergleich zur nicht-polaren Formulierung hoch ist.

Um den Rechenaufwand generell zu reduzieren, ist eine Untersuchung notwendig, inwieweit Näherungen in den einzelnen Wechselwirkungsbeiträgen sinnvoll und vertretbar sind. Speziell der Dispersionsterm bietet Potential zur Vereinfachung durch Anwendung von gewichteten Dichten (engl. *weighted densities*) wie von Sauer und Gross<sup>120</sup> vorgeschlagen. Der Rechenalgorithmus der Picard-Iteration zur Berechnung des Dichteprofiles bietet weiteres Optimierungspotential. Hier kann der Berechnungsablauf auf eine gradientenbasierte Methode umgeschrieben werden, beispielsweise durch Verwendung eines modifizierten Newton-Algorithmus wie von Mairhofer und Gross<sup>121</sup> gezeigt.

Die Eingliederung des vorgestellten DFT Formalismus kann nach Reduktion und Optimierung des Rechenaufwandes auch als Werkzeug in kommerziellen Berechnungsumgebungen wie Aspen<sup>®</sup> von Interesse sein, um einen größeren Kreis an Ingenieuren Zugang bieten zu können. Ein weiteres Anwendungsfeld besteht in der Kopplung des DFT Formalismus mit strömungsmechanischen Anwendungen. Hier sind speziell Tropfen- und Koaleszenzvorgänge prädestiniert für die Verwendung einer modifizierten, dynamischen DFT. Damit ließe sich bisherigen Problemen, wie der (methoden- und stützstellenabhängigen) numerischen Koaleszenz adäquat begegnen.

Für die Beschreibung von Zerstäubungsprozessen, bei denen die Grenzflächenspannung sehr kleiner Tropfen entscheidend ist, sollte die Grenzfläche nicht - wie in dieser Arbeit erfolgt - als planar betrachtet werden. Der Übergang zu gekrümmten Grenzflächen muss

---

bewerkstelligt werden, was eine Reformulierung des Formalismus in Polar- bzw. Kugelkoordinaten notwendig macht.

Im Bereich der Nicht-Gleichgewichtsthermodynamik sind weitere Untersuchungen im Bereich der Molekularsimulationen durchzuführen, um ein grundlegendes Fundament an Daten verfügbar zu machen. Damit wäre der Zugang zur Berechnung realer Mischungen und deren Transporteigenschaften über die Grenzfläche hinweg mittels des DFT Formalismus gegeben.

# Anhang

# A Analyse nicht-winkelabhängiger Helmholtzenergiebeiträge

Die Helmholtzenergiebeiträge harter Kugeln, Ketten und dispersiver Wechselwirkungen sind nicht von der Orientierung abhängig. Die Beiträge hängen also nur von der Dichte  $\rho(\mathbf{r}) = \int \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}) \, d\boldsymbol{\omega}$  ab. Daher sind die Funktionalableitungen nur von der Ortsdichte  $\rho(\mathbf{r})$  zu berechnen. Es gilt

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta F[\rho[\hat{\rho}]]}{\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})} &= \int \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \frac{\delta \rho[\hat{\rho}]}{\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})} \, d\mathbf{r}' \quad (\text{Kettenregel}) \\
 &= \int \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \frac{\delta}{\delta \hat{\rho}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega})} \underbrace{\int \hat{\rho}(\mathbf{r}', \boldsymbol{\omega}') \, d\boldsymbol{\omega}'}_{=\rho(\mathbf{r}')} \, d\mathbf{r}' \\
 &= \int \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \, d\mathbf{r}' = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \tag{A.1}
 \end{aligned}$$

# B Partielle molare Helmholtzenergiebeiträge

Zur Berechnung der partiellen molaren Enthalpie

$$h_i(z) = \mu_i + T \cdot s_i(z) = \mu_i - T \cdot \left( \frac{\partial f_i(z)}{\partial T} \right)_{V, n_j \neq i} \quad (\text{B.1})$$

werden die partiellen molaren Ausdrücke für die verschiedenen Helmholtzenergiebeiträge benötigt. Für den Kettenbeitrag  $F^{\text{Kette}}$  und den Beitrag durch dispersive Wechselwirkungen  $F^{\text{disp}}$  können die Terme einfach aufgeteilt werden, da diese bereits als Summe über alle Komponenten formuliert sind. Für den Hartkugelbeitrag ist diese Vorgehensweise nicht anwendbar. Daher ist die Ableitung der partiellen molaren Entropie  $s_i^{\text{hs}}$  notwendig.

## B.1 Hart-Kugel-Beitrag

Im Modell von Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland<sup>29,30</sup> für Hartkugelsysteme ist die dimensionslose Helmholtzenergie formuliert als Funktion gewichteter Dichten  $z_\alpha$  mit  $\alpha \in \{0, 1, 2, 3\}$ . Ausformuliert ergibt sich

$$\frac{F^{\text{hs}}}{NkT} = \frac{f^{\text{hs}}}{kT} = \frac{\bar{m}}{z_0} \cdot \left[ \frac{3z_1z_2}{1-z_3} + \frac{z_2^2}{z_3 \cdot (1-z_3)^2} + \left( \frac{z_2^3}{z_3^2} - z_0 \right) \cdot \ln(1-z_3) \right]. \quad (\text{B.2})$$

Entsprechend Gleichung (B.1) wird ein Ausdruck für die partielle molare Entropie benötigt. Diese ist definiert als

$$-s_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, \underline{x}}. \quad (\text{B.3})$$

Da der (parallele) Druckanteil über die Grenzfläche hinweg nicht konstant ist, muss Gleichung (B.3) im Hinblick auf konstante Dichte und Temperatur umgeschrieben werden, damit diese in einer Niedrigdichteapproximation angewendet werden kann. Dies ergibt

$$-s_i = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{\rho, \underline{x}} + \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \rho} \right)_{T, \underline{x}} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p, \underline{x}}. \quad (\text{B.4})$$

Um die Partialableitung  $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,\underline{x}}$  zu ersetzen, kommt die thermodynamische Beziehung

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\rho,\underline{x}} \left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_{p,\underline{x}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{T,\underline{x}} = -1 \quad (\text{B.5})$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{p,\underline{x}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\rho,\underline{x}} \left[ \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_{T,\underline{x}} \right]^{-1} \quad (\text{B.6})$$

zur Anwendung. Ersetzt man den Druck  $p = \sum_i^N (\rho_i \mu_i) - \frac{F}{V}$ , so kann Gleichung (B.4) nur durch Terme der Helmholtzenergie ausgedrückt werden

$$-s_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{\rho,\underline{x}} - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial \rho}\right)_{T,\underline{x}} \left(\frac{\partial(\sum_i^N (\rho_i \mu_i) - \frac{F}{V})}{\partial T}\right)_{\rho,\underline{x}} \left[ \left(\frac{\partial(\sum_i^N (\rho_i \mu_i) - \frac{F}{V})}{\partial \rho}\right)_{T,\underline{x}} \right]^{-1} \quad (\text{B.7})$$

$$\text{mit } \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial(F/V)}{\partial \rho_i}\right)_{T,\rho_{j \neq i}} .$$

## B.2 Kettenbeitrag

Nach Tripathi und Chapman<sup>39,40</sup> lautet das Helmholtzenergiefunktional durch Kettenbildung

$$\begin{aligned} \frac{F^{\text{Kette}}}{kT} &= \sum_{i=1}^N (m_i - 1) \int \rho_i(\mathbf{r}) [\ln(\rho_i(\mathbf{r})) - 1] d\mathbf{r} \\ &\quad - \sum_{i=1}^N (m_i - 1) \int \rho_i(\mathbf{r}) [\ln(y_{ii}^{dd}(\rho_k(\mathbf{r})) \lambda_i(\mathbf{r})) - 1] d\mathbf{r} . \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Um die Integralbeziehungen für die Berechnung der Grenzflächenwiderstände auszuwerten, wird die partielle molare Enthalpie pro Teilchen und damit die partielle molare Helmholtzenergie pro Teilchen  $f_i^{\text{Kette}}$  benötigt.

Die Gesamthelmholtzenergie  $\tilde{f}^{\text{Kette}}$  definiert über  $F^{\text{Kette}} = \int \tilde{f}^{\text{Kette}} d\mathbf{r}$  kann einfach abgeleitet werden als

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{f}^{\text{Kette}}}{kT} &= \sum_{i=1}^N (m_i - 1) \rho_i(\mathbf{r}) [\ln(\rho_i(\mathbf{r})) - 1] \\ &\quad - \sum_{i=1}^n (m_i - 1) \rho_i(\mathbf{r}) [\ln(y_{ii}^{dd}(\rho_k(\mathbf{r})) \lambda_i(\mathbf{r})) - 1] . \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Mit  $\rho_i = x_i \rho$  kann Gleichung (B.9) umgeschrieben werden als

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{f}^{\text{Kette}}}{kT} &= \sum_{i=1}^n x_i \rho(\mathbf{r})(m_i - 1) [\ln(\rho_i(\mathbf{r})) - 1] \\ &\quad - \sum_{i=1}^N x_i \rho(\mathbf{r})(m_i - 1) [\ln(y_{ii}^{dd}(\rho_k(\mathbf{r}))\lambda_i(\mathbf{r})) - 1] , \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

um die partielle molare Helmholtzenergiedichte zu erhalten. Ganz allgemein kann eine Mischungsgröße geschrieben werden als

$$z = \sum_{i=1}^n x_i z_i \quad (\text{B.11})$$

mit  $z_i$  als partielle molare Größe. Vergleicht man Gleichung (B.10) und (B.11), so ergibt sich die partielle molare Helmholtzenergiedichte zu

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{f}_i^{\text{Kette}}}{kT} &= \rho(\mathbf{r})(m_i - 1) [\ln(\rho_i(\mathbf{r})) - 1] \\ &\quad - \rho(\mathbf{r})(m_i - 1) [\ln(y_{ii}^{dd}(\rho_k(\mathbf{r}))\lambda_i(\mathbf{r})) - 1] \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Teilt man Gleichung (B.12) durch die Gesamtdichte  $\rho(\mathbf{r})$ , so erhält man die benötigte partielle molare Helmholtzenergie pro Teilchen

$$\begin{aligned} \frac{f_i^{\text{Kette}}}{kT} &= (m_i - 1) [\ln(\rho_i(\mathbf{r})) - 1] \\ &\quad - (m_i - 1) [\ln(y_{ii}^{dd}(\rho_k(\mathbf{r}))\lambda_i(\mathbf{r})) - 1] . \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

### B.3 Beitrag durch dispersive Wechselwirkungen

Das Helmholtzenergiefunktional durch dispersive Wechselwirkungen nach Klink und Gross<sup>69</sup> lautet

$$\frac{F^{\text{disp}}}{kT} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n m_i m_j \int \int \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') g^{\text{hc}}(\hat{r}, \hat{\eta}, m_{ij}) \frac{\phi^{\text{PT}}(\hat{r})}{kT} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' . \quad (\text{B.14})$$

Um die partielle molare Helmholtzenergie pro Teilchen zu erhalten, kommt dieselbe Herangehensweise wie für den Beitrag durch Kettenbildung aus dem vorherigen Kapitel zu Anwendung. Dies ergibt

$$\frac{f_i^{\text{disp}}}{kT} = \frac{m_i}{2} \sum_{j=1}^N m_j \int \rho_j(\mathbf{r}') g^{\text{hc}}(\hat{r}, \hat{\eta}, m_{ij}) \frac{\phi^{\text{PT}}(\hat{r})}{kT} d\mathbf{r}' . \quad (\text{B.15})$$

# Literaturverzeichnis

- [1] M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. 1. statistical thermodynamics," *J. Stat. Phys.*, vol. 35, no. 1-2, pp. 19–34, 1984.
- [2] M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. 2. thermodynamic perturbation-theory and integral-equations," *J. Stat. Phys.*, vol. 35, no. 1-2, pp. 35–47, 1984.
- [3] M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. 3. multiple attraction sites," *J. Stat. Phys.*, vol. 42, no. 3-4, pp. 459–476, 1986.
- [4] M. S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. 4. equilibrium polymerization," *J. Stat. Phys.*, vol. 42, no. 3-4, pp. 477–492, 1986.
- [5] W. G. Chapman, G. Jackson, and K. E. Gubbins, "Phase equilibria of associating fluids chain molecules with multiple bonding sites," *Mol. Phys.*, vol. 65, no. 5, pp. 1057–1079, 1988.
- [6] G. Jackson, W. G. Chapman, and K. E. Gubbins, "Phase equilibria of associating fluids - spherical molecules with multiple bonding sites," *Mol. Phys.*, vol. 65, no. 1, pp. 1–31, 1988.
- [7] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, "SAFT - equation-of-state solution model for associating fluids," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 52, pp. 31–38, 1989.
- [8] F. J. Blas and L. F. Vega, "Prediction of binary and ternary diagrams using the statistical associating fluid theory (SAFT) equation of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 2, pp. 660–674, 1998.
- [9] J. C. Pamies and L. F. Vega, "Vapor-liquid equilibria and critical behavior of heavy n-alkanes using transferable parameters from the soft-SAFT equation of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 11, pp. 2532–2543, 2001.
- [10] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson, and A. N. Burgess, "Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive

- potentials of variable range,” *J. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 10, pp. 4168–4186, 1997.
- [11] A. Galindo, L. A. Davies, A. Gil-Villegas, and G. Jackson, “The thermodynamics of mixtures and the corresponding mixing rules in the SAFT-VR approach for potentials of variable range,” *Mol. Phys.*, vol. 93, no. 2, pp. 241–252, 1998.
- [12] A. Lympieriadis, C. S. Adjiman, A. Galindo, and G. Jackson, “A group contribution method for associating chain molecules based on the statistical associating fluid theory (SAFT- $\gamma$ ),” *J. Chem. Phys.*, vol. 127, p. 234903, 2007.
- [13] A. Lympieriadis, C. S. Adjiman, G. Jackson, and A. Galindo, “A generalisation of the SAFT-group contribution method for groups comprising multiple spherical segments,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 274, no. 1, pp. 85–104, 2008.
- [14] J. Gross and G. Sadowski, “Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 168, no. 2, pp. 183–199, 2000.
- [15] J. Gross and G. Sadowski, “Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 4, pp. 1244–1260, 2001.
- [16] J. Gross, “An equation-of-state contribution for polar components: Quadrupolar molecules,” *AIChE J.*, vol. 51, no. 9, pp. 2556–2568, 2005.
- [17] J. Gross and J. Vrabec, “An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules,” *AIChE J.*, vol. 52, no. 3, pp. 1194–1204, 2006.
- [18] M. Kleiner and J. Gross, “An equation of state contribution for polar components: Polarizable dipoles,” *AIChE J.*, vol. 52, no. 5, pp. 1951–1961, 2006.
- [19] J. Vrabec and J. Gross, “Vapor-liquid equilibria simulation and an equation of state contribution for dipole-quadrupole interactions,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 1, pp. 51–60, 2008.
- [20] E. A. Müller and K. E. Gubbins, “Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 10, pp. 2193–2211, 2001.
- [21] I. G. Economou, “Statistical associating fluid theory: A successful model for the calculation of thermodynamic and phase equilibrium properties of complex fluid mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 5, pp. 953–962, 2002.

- 
- [22] P. Paricaud, A. Galindo, and G. Jackson, "Recent advances in the use of the SAFT approach in describing electrolytes, interfaces, liquid crystals and polymers," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 194, pp. 87–96, 2002.
- [23] S. P. Tan, H. Adidharma, and M. Radosz, "Recent advances and applications of statistical associating fluid theory," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 21, pp. 8063–8082, 2008.
- [24] R. Evans, *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*. New York: Dekker, 1992.
- [25] H. Kahl and S. Enders, "Calculation of surface properties of pure fluids using density gradient theory and SAFT-EOS," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 172, no. 1, pp. 27–42, 2000.
- [26] H. Kahl and S. Enders, "Interfacial properties of binary mixtures," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, no. 6, pp. 931–936, 2002.
- [27] J. Gross, "A density functional theory for vapor-liquid interfaces using the PCP-SAFT equation of state," *J. Chem. Phys.*, vol. 131, p. 204705, 2009.
- [28] J. A. Barker and D. Henderson, "Perturbation theory and equation of state for fluids. ii. a successful theory of liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 47, pp. 4714–4721, 1967.
- [29] T. Boublík, "Hard-sphere equation of state," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 1, pp. 471–472, 1970.
- [30] G. Mansoori, N. Carnahan, K. Starling, and T. Leland Jr, "Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, p. 1523, 1971.
- [31] X. Tang and J. Gross, "Modeling the phase equilibria of hydrogen sulfide and carbon dioxide in mixture with hydrocarbons and water using the PCP-SAFT equation of state," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 293, no. 1, pp. 11–21, 2010.
- [32] W. Chapman, K. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, "New reference equation of state for associating liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 29, pp. 1709–1721, 1990.
- [33] S. Fisk and B. Widom, "Structure and free energy of the interface between fluid phases in equilibrium near the critical point," *J. Chem. Phys.*, vol. 50, no. 8, pp. 3219–3227, 1969.
- [34] J. Meunier, "Liquid interfaces - role of the fluctuations and analysis of ellipsometry and reflectivity measurements," *J. Physique*, vol. 48, no. 10, pp. 1819–1831, 1987.

- [35] T. van Westen, T. J. H. Vlugt, and J. Gross, "Determining force field parameters using a physically based equation of state," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 24, pp. 7872–7880, 2011.
- [36] Y. Rosenfeld, "Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, no. 9, pp. 980–983, 1989.
- [37] R. Roth, R. Evans, A. Lang, and G. Kahl, "Fundamental measure theory for hard-sphere mixtures revisited: the white bear version," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 14, no. 46, pp. 12063–12078, 2002.
- [38] Y. X. Yu and J. Z. Wu, "Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, pp. 10156–10164, 2002.
- [39] S. Tripathi and W. G. Chapman, "Microstructure of inhomogeneous polyatomic mixtures from a density functional formalism for atomic mixtures," *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 9, p. 094506, 2005.
- [40] S. Tripathi and W. G. Chapman, "Microstructure and thermodynamics of inhomogeneous polymer blends and solutions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 8, p. 087801, 2005.
- [41] W. Zmpitas and J. Gross, "Detailed pedagogical review and analysis of wertheim's thermodynamic perturbation theory," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 428, no. Supplement C, pp. 121 – 152, 2016.
- [42] E. Kierlik and M. L. Rosinberg, "A perturbation density-functional theory for polyatomic fluids. 2. flexible molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 5, pp. 3950–3965, 1993.
- [43] S. Sokolowski and J. Fischer, "The role of attractive intermolecular forces in the density functional theory of inhomogeneous fluids," *J. Chem. Phys.*, vol. 96, pp. 5441–5447, 1992.
- [44] Y. Tang and B. C.-Y. Lu, "Direct calculations of radial distribution function for hard-sphere chains," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, p. 8262, 1996.
- [45] Y. C. Chiew, "Percus-yevick integral equation theory for athermal hard-sphere chains. ii. average intermolecular correlation functions," *Mol. Phys.*, vol. 73, p. 359, 1991.

- 
- [46] G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas, E. M. del Rio, and E. de Miguel, "An accurate density functional theory for the vapor-liquid interface of associating chain molecules based on the statistical associating fluid theory for potentials of variable range," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 24, pp. 12740–12759, 2004.
- [47] G. J. Gloor, G. Jackson, F. J. Blas, E. M. del Rio, and E. de Miguel, "Prediction of the vapor-liquid interfacial tension of nonassociating and associating fluids with the SAFT-VR density functional theory," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 43, pp. 15513–15522, 2007.
- [48] P. Frodl and S. Dietrich, "Bulk and interfacial properties of polar and molecular fluids," *Phys. Rev. A*, vol. 45, no. 10, pp. 7330–7354, 1992.
- [49] K. Glavatskiy and D. Bedeaux, "Transport of heat and mass in a two-phase mixture: From a continuous to a discontinuous description," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, p. 144709, 2010.
- [50] L. Onsager, "Reciprocal relations in irreversible processes. i.," *Phys. Rev.*, vol. 37, no. 4, p. 405, 1931.
- [51] E. Johannessen and D. Bedeaux, "Integral relations for the heat and mass transfer resistivities of the liquid-vapor interface," *Physica A*, vol. 370, no. 2, pp. 258–274, 2006.
- [52] E. Johannessen and D. Bedeaux, "Integral relations for the heat and mass transfer resistivities of the liquid-vapor interface," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 370, no. 2, pp. 258–274, 2006.
- [53] D. Bedeaux, E. Johannessen, and A. Røsørde, "The nonequilibrium van der waals square gradient model. (i). the model and its numerical solution," *Physica A*, vol. 330, no. 3-4, pp. 329–353, 2003.
- [54] E. Johannessen and D. Bedeaux, "The nonequilibrium van der waals square gradient model. (ii). local equilibrium of the gibbs surface," *Physica A*, vol. 330, no. 3-4, pp. 354–372, 2003.
- [55] E. Johannessen and D. Bedeaux, "The nonequilibrium van der waals square gradient model. (iii). heat and mass transfer coefficients," *Physica A*, vol. 336, no. 3-4, pp. 252–270, 2004.
- [56] E. Johannessen, J. Gross, and D. Bedeaux, "Nonequilibrium thermodynamics of interfaces using classical density functional theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 129, p. 184703, 2008.

- [57] A. Røsørde, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, and B. Hafskjold, "Nonequilibrium molecular dynamics simulations of steady-state heat and mass transport in condensation. ii. transfer coefficients," *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 240, no. 1, pp. 355–364, 2001.
- [58] J.-M. Simon, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, and B. Hafskjold, "Thermal flux through a surface of n-octane. a non-equilibrium molecular dynamics study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 22, pp. 7186–7195, 2004.
- [59] J. Xu, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, A. Røsørde, and L. Rekvig, "Verification of on-sager's reciprocal relations for evaporation and condensation using non-equilibrium molecular dynamics," *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 299, no. 1, pp. 452–463, 2006.
- [60] J. Ge, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, J. M. Simon, and B. Rousseau, "Transfer coefficients for evaporation of a system with a lennard-jones long-range spline potential," *Phys. Rev. E*, vol. 75, p. 061604, Jun 2007.
- [61] R. A. Heidemann and A. M. Khalil, "The calculation of critical points," *AIChE J.*, vol. 26, no. 5, pp. 769–779, 1980.
- [62] S. R. d. Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium thermodynamics*. New York: Dover, 1984.
- [63] J. M. Simon, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, J. Xu, and E. Johannessen, "Interface film resistivities for heat and mass transfers. integral relations verified by non-equilibrium molecular dynamics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 37, pp. 18528–18536, 2006.
- [64] C. Waibel, "Berechnung von Transportwiderstandskoeffizienten an Phasengrenzflächen mit der klassischen Dichtefunktionaltheorie," Master's thesis, University of Stuttgart, Germany, 2013.
- [65] P. Frodl and S. Dietrich, "Thermal and structural-properties of the liquid-vapor interface in dipolar fluids," *Phys. Rev. E*, vol. 48, no. 5, pp. 3741–3759, 1993.
- [66] V. Talanquer and D. Oxtoby, "Nucleation in dipolar fluids: Stockmayer fluids," *The Journal of chemical physics*, vol. 99, no. 6, pp. 4670–4679, 1993.
- [67] V. Warshavsky and X. Zeng, "Fundamental measure density functional theory study of liquid-vapor interface of dipolar and quadrupolar fluids," *The Journal of chemical physics*, vol. 139, no. 13, p. 134502, 2013.
- [68] J. J. Jasper, "The surface tension of pure liquid compounds," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 1, no. 4, pp. 841–1009, 1972.

- 
- [69] C. Klink and J. Gross, "A density functional theory for vapor-liquid interfaces of mixtures using the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory equation of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 14, pp. 6169–6178, 2014.
- [70] R. L. Rowley, W. V. Wilding, J. L. Oscarson, Y. Yang, N. A. Zundel, T. E. Daubert, and R. P. Danner, "DIPPR Data Compilation of Pure Chemical Properties," *Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, NY*, 2009.
- [71] F. B. Sprow and J. M. Prausnitz, "Surface tensions of simple liquid mixtures," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 62, pp. 1105–1111, 1966.
- [72] L. Christiansen, A. Fredenslund, and J. Møllerup, "Vapour-liquid equilibrium of the  $CH_4$ -Ar,  $CH_4$ -CO, and Ar-CO systems at elevated pressures," *Cryogenics*, vol. 13, no. 7, pp. 405–413, 1973.
- [73] F. Llovel, A. Galindo, F. J. Blas, and G. Jackson, "Classical density functional theory for the prediction of the surface tension and interfacial properties of fluids mixtures of chain molecules based on the statistical associating fluid theory for potentials of variable range," *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 2, 2010.
- [74] M. Telo da Gama and R. Evans, "Theory of the liquid-vapour interface of a binary mixture of lennard-jones fluids," *Molecular Physics*, vol. 41, no. 5, pp. 1091–1112, 1980.
- [75] C. Miqueu, B. Mendiboure, A. Graciaa, and J. Lachaise, "Modeling of the surface tension of multicomponent mixtures with the gradient theory of fluid interfaces," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 9, pp. 3321–3329, 2005.
- [76] O. G. Niño-Amézquita, S. Enders, P. T. Jaeger, and R. Eggers, "Interfacial properties of mixtures containing supercritical gases," *The Journal of supercritical fluids*, vol. 55, no. 2, pp. 724–734, 2010.
- [77] O. G. Niño-Amézquita, S. Enders, P. T. Jaeger, and R. Eggers, "Measurement and prediction of interfacial tension of binary mixtures," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, no. 2, pp. 592–601, 2009.
- [78] B. S. Carey, L. E. Scriven, and H. T. Davis, "Semiempirical theory of surface tension of binary systems," *AIChE Journal*, vol. 26, no. 5, pp. 705–711, 1980.
- [79] H. S. Wu and S. I. Sandler, "Vapor-liquid equilibria of tetrahydrofuran systems," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 33, no. 2, pp. 157–162, 1988.
- [80] Á. Piñeiro, P. Brocos, A. Amigo, M. Pintos, and R. Bravo, "Surface tensions and refractive indices of (tetrahydrofuran + n-alkanes) at  $T = 298.15$  K," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 31, no. 7, pp. 931–942, 1999.

- [81] P. Linstrom and W. Mallard, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database*. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, 69 ed., 2015.
- [82] N. Nagarajan and R. L. Robinson, "Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for carbon dioxide + hydrocarbon systems. 2. carbon dioxide + n-decane," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 31, no. 2, pp. 168–171, 1986.
- [83] C. Klink, B. Planková, and J. Gross, "Density functional theory for liquid–liquid interfaces of mixtures using the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory equation of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 16, pp. 4633–4642, 2015.
- [84] E. Schäfer, Y. Brunsch, G. Sadowski, and A. Behr, "Hydroformylation of 1-dodecene in the thermomorphic solvent system dimethylformamide/decane. phase behavior–reaction performance–catalyst recycling," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 31, pp. 10296–10306, 2012.
- [85] J. Gross and G. Sadowski, "Modeling polymer systems using the perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 5, pp. 1084–1093, 2002.
- [86] F. Llovel, N. Mac Dowell, F. J. Bias, A. Galindo, and G. Jackson, "Application of the SAFT-VR density functional theory to the prediction of the interfacial properties of mixtures of relevance to reservoir engineering," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 336, pp. 137–150, 2012.
- [87] C. Tsionopoulos and G. M. Wilson, "High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. part i: Benzene, cyclohexane and n-hexane," *AIChE J.*, vol. 29, no. 6, pp. 990–999, 1983.
- [88] A. Razzouk, R. A. Naccouli, I. Mokbel, P. Duchet-Suchaux, J. Jose, E. Rauzy, and C. Berro, "Liquid–liquid equilibria for monoethylene glycol + hexane and 2,2,4-trimethylpentane, water + hexane and 2,2,4-trimethylpentane, monoethylene glycol + water + hexane, and monoethylene glycol + water + 2,2,4-trimethylpentane in the temperature range between  $T = 283.15$  K and  $T = 323.15$  K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 4, pp. 1468–1472, 2010.
- [89] T. Minduan, F. Dejun, L. Yongxin, and W. Jianhua, "Phase equilibrium for partially miscible system of octane water," *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*, vol. 4, pp. 325–330, 1998.
- [90] N. Vargaftik, B. Volkov, and L. Voljak, "International tables of the surface tension of water," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 12, no. 3, pp. 817–820, 1983.

- 
- [91] R. Aveyard and D. A. Haydon, "Thermodynamic properties of aliphatic hydrocarbon/water interfaces," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 61, pp. 2255–2261, 1965.
- [92] R. Stephenson and J. Stuart, "Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 31, no. 1, pp. 56–70, 1986.
- [93] F. Franks and D. J. G. Ives, "The structural properties of alcohol-water mixtures," *Q. Rev. Chem. Soc.*, vol. 20, pp. 1–44, 1966.
- [94] A. E. Hill and W. M. Malisoff, "The mutual solubility of liquids. iii. the mutual solubility of phenol and water. iv. the mutual solubility of normal butyl alcohol and water," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 48, no. 4, pp. 918–927, 1926.
- [95] X. Tang and J. Gross, "Density functional theory for calculating surface tensions with a simple renormalization formalism for the critical point," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55, no. 2, SI, pp. 735–742, 2010.
- [96] G. Tagliavini and G. Arich *Ric. Scient.*, vol. 28, no. 9, pp. 1902–1910, 1958.
- [97] K. Kurihara, T. Midorikawa, T. Hashimoto, K. Kojima, and K. Ochi, "Liquid-liquid solubilities for the binary systems of methanol with octane and 2, 2, 4-trimethylpentane," *J. Chem. Eng. Jap.*, vol. 35, no. 4, pp. 360–364, 2002.
- [98] H. Higashiuchi, Y. Sakuragi, Y. Iwai, Y. Arai, and M. Nagatani, "Measurement and correlation of liquid–liquid equilibria of binary and ternary systems containing methanol and hydrocarbons," *Fluid Phase Equilibr.*, vol. 36, no. 0, pp. 35–47, 1987.
- [99] H. Matsuda and K. Ochi, "Liquid–liquid equilibrium data for binary alcohol + n-alkane (c10–c16) systems: methanol + decane, ethanol + tetradecane, and ethanol + hexadecane," *Fluid Phase Equilibr.*, vol. 224, no. 1, pp. 31–37, 2004.
- [100] L. M. Casás, A. Touriño, B. Orge, G. Marino, M. Iglesias, and J. Tojo, "Thermophysical properties of acetone or methanol + n-alkane (c9 to c12) mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 47, no. 4, pp. 887–893, 2002.
- [101] E. Carrillo, V. Talanquer, and M. Costas, "Wetting transition at the liquid-air interface of methanol-alkane mixtures," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 14, pp. 5888–5891, 1996.
- [102] S. O. Derawi, G. M. Kontogeorgis, E. H. Stenby, T. Haugum, and A. O. Fredheim, "Liquid-liquid equilibria for glycols + hydrocarbons: Data and correlation," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 47, no. 2, pp. 169–173, 2002.

- [103] L. A. K. Staveley and G. L. Milward, "874. solutions of alcohols in non-polar solvents. part iv. some thermodynamic properties of glycols in benzene, heptane, and cyclohexane," *J. Chem. Soc.*, pp. 4369–4375, 1957.
- [104] G. K. Folas, G. M. Kontogeorgis, M. L. Michelsen, E. H. Stenby, and E. Solbraa, "Liquid–liquid equilibria for binary and ternary systems containing glycols, aromatic hydrocarbons, and water: Experimental measurements and modeling with the cpa eos," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, no. 3, pp. 977–983, 2006.
- [105] B. Janczuk, W. Wojcik, and A. Zdziennicka, "Determination of the components of the surface tension of some liquids from interfacial liquid-liquid tension measurements," *J. Colloid Interf. Sci.*, vol. 157, pp. 384–393, 1993.
- [106] J. Chowdhary and B. M. Ladanyi, "Surface fluctuations at the liquid-liquid interface," *Phys. Rev. E*, vol. 77, no. 3, p. 031609, 2008.
- [107] H. Kahl, T. Wadewitz, and J. Winkelmann, "Surface tension and interfacial tension of binary organic liquid mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 48, no. 6, pp. 1500–1507, 2003.
- [108] E. Schäfer, F. Horbach, and S. Enders, "Modeling of liquid–liquid interfacial properties of binary and ternary mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 10, pp. 3003–3016, 2014.
- [109] E. Schäfer, C. Vogelpohl, G. Sadowski, and S. Enders, "Simultaneous modeling of phase equilibria and interfacial properties using the PCP-SAFT model," *Chem. Ing. Tech.*, vol. 85, no. 10, pp. 1512–1522, 2013.
- [110] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton, FL, 33487: CRC Press/Taylor and Francis, 90 ed., 2010.
- [111] C. Klink, C. Waibel, and J. Gross, "Analysis of interfacial transport resistivities of pure components and mixtures based on density functional theory," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 45, pp. 11483–11492, 2015.
- [112] J. Ge, D. Bedeaux, J. Simon, and S. Kjelstrup, "Integral relations, a simplified method to find interfacial resistivities for heat and mass transfer," *Physica A*, vol. 385, no. 2, pp. 421–432, 2007.
- [113] R. A. Perkins, D. G. Friend, H. Roder, and C. N. de Castro, "Thermal conductivity surface of argon: A fresh analysis," *Int. J. Thermophys.*, vol. 12, no. 6, pp. 965–984, 1991.

- 
- [114] I. Inzoli, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, and J. Simon, "Transfer coefficients for the liquid-vapor interface of a two-component mixture," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 20, pp. 4533–4548, 2011.
- [115] I. Inzoli, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, and J. Simon, "Thermodynamic properties of a liquid-vapor interface in a two-component system," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 14, pp. 4105 – 4116, 2010.
- [116] Y. X. Yu and J. Z. Wu, "Density functional theory for inhomogeneous mixtures of polymeric fluids," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 5, pp. 2368–2376, 2002.
- [117] D. Reith and F. Müller-Plathe, "On the nature of thermal diffusion in binary lennard-jones liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 5, pp. 2436–2443, 2000.
- [118] J. Naghizadeh and S. A. Rice, "Kinetic theory of dense fluids. x. measurement and interpretation of self-diffusion in liquid ar, kr, xe, and ch<sub>4</sub>," *J. Chem. Phys.*, vol. 36, no. 10, pp. 2710–2720, 1962.
- [119] E. B. Winn, "The temperature dependence of the self-diffusion coefficients of argon, neon, nitrogen, oxygen, carbon dioxide, and methane," *Phys. Rev.*, vol. 80, no. 6, p. 1024, 1950.
- [120] E. Sauer and J. Gross, "Classical density functional theory for liquid-fluid interfaces and confined systems: A functional for the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory equation of state," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 14, pp. 4119–4135, 2017.
- [121] J. Mairhofer and J. Gross, "Numerical aspects of classical density functional theory for one-dimensional vapor-liquid interfaces," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 444, no. Supplement C, pp. 1 – 12, 2017.