

Prof. Dr. Gerd Hradetzky / Prof. Dr. Dieter A. Lempe

MDB – Merseburger Datenbank
für thermophysikalische Reinstoffeigenschaften
mit Diagramm-Grafik und Fitting-Tool

Handbuch
zur Version 7.3 für Windows

1. Konzeption und Leistungen der Datenbank
2. Menüstruktur
3. Eigenschaftsgruppen
 - 3.1. Liste der Gruppen
 - 3.2. Modellgleichungen $y = f(T)$
 - 3.3. Definitionen
4. Liste der Eigenschaften 1...223 und ihrer Einheiten
5. Inkrement-Methoden, empirische Kennzahlen
 - 5.1. UNIFAC-Inkrementierung
 - 5.2. Joback-Methoden
 - 5.3. Kennzahl nach Ewell/Harrison/Berg
6. Funktionsberechnungen / Funktionsdiagramme
 - 6.1. MDB-Funktionsberechnungen
 - 6.2. MDB-Diagramme
 - 6.3. Thermodynamische Sonderberechnungen
7. Programm-Optionen
8. Suchmöglichkeiten der Datenbank
9. MDB-Stoffdatenlisten
10. Fitting
11. Stoffbezogener Kommentartext, Literaturverzeichnis
12. Werkzeug- und Hilfsprogramme
13. Programmpaket, Installation, verwendete Fileformate
14. Bedienungshinweise und Tipps, Sicherheit

Anhang A: Bildungs- und konventionelle Standardgrößen

Anhang B: Umrechnung der Standardgrößen der Stoffe von Idealgaszuständen auf Realzustände
(Bildungs- und konventionelle Größen)

Anhang C: Chemische Standard-Exergien der Stoffe

Anhang D: Umrechnung thermodynamischer Standardgrößen von 100 kPa auf Normaldruck und
umgekehrt

1. Konzeption und Leistungen der Datenbank

Die Datenbank **MDB** enthält thermophysikalischen Basisdaten für Reinstoffe, daneben auch ausgewählte Sicherheits- und Umweltdaten..

MDB hat gegenwärtig einen Bestand von **3420** Stoffen.

In **MDB** werden bevorzugt bewertete Daten in Form von Einzelwerten und Parametern von Temperaturfunktionen aufgenommen. Quellen sind eine Vielzahl anderer Datensammlungen, Referenzdatenjournale, Originalliteratur, eigene Messergebnisse sowie Berechnungsmethoden.

MDB enthält die Strukturbeschreibungen der Stoffe nach den Systemen Original-UNIFAC und Modified-UNIFAC (Dortmund). Damit wird in entsprechenden Anwendungsprogrammen, die von **MDB** mit Stoffdaten versorgt werden, die automatisierte Berechnung von Dampf-Flüssigkeit-(Flüssigkeit-)Gleichgewichten möglich.

MDB stellt folgende Leistungen zur Verfügung:

- Funktionsberechnungen $y = f(T)$ sowie $T = f(y)$ (vgl. Abschnitt 6.1);
- Fitting-Werkzeug zur Anpassung aller MDB-Datenbankfunktionen $y = f(T)$ an experimentelle Daten;
- Diagramm-Grafik: Alle Eigenschaft-Temperatur-Funktionen können als Diagramm-Grafiken dargestellt werden, wobei auch die Gültigkeitsgrenzen der Gleichung und ggf. ihre Fehlergrenzen sowie experimentelle Einzelpunkte angezeigt werden (vgl. Abschnitt 6.2);
- AND, OR oder NOT-verknüpfte Stoffdatensuche nach verschiedenen Suchkriterien (vgl. Ab. 8);
- Generierung von Teildatenbanken und MDB-Stoffdatenlisten (vgl. Abschnitt 9);
- frei formatierbarer Kommentartext für jeden Stoff.

Im Hintergrund der Datenbank ermöglicht eine deutsch-englische **Synonymliste** mit ca. 45 000 Einträgen eine flexible Nameneingabe für einen Stoff, vgl. Abschnitt 12. Gleichzeitig kann diese Liste auch als Auskunftssystem über Formeln, chemische Trivialnamen, Kältemittelbezeichnungen, Handelsbezeichnungen und CAS-Nummern benutzt werden. Die erfassten Synonyme für jeden Stoff können von der Stoffliste oder von der „Stoff-Zentrale“ aus (vgl. Abschnitt 2) eingesehen werden.

Die Stoffnamen-Eingabe ist tolerant bezüglich Leerzeichen, Klammern, Umlauten und k/c-Schreibweise.

Die angezeigte Stoffliste von **MDB** kann über den Hauptmenüpunkt *Optionen* von deutschen auf englische Stoffnamen umgestellt werden.

MDB ist gleichzeitig auch ein Datenbank-Editor. Automatisches Speichern („Auto-Save“) von Stoffdatenänderungen im Datenbankfile kann vom Nutzer ein- oder ausgeschaltet werden.

Edit/Auto-Save = Aus

(Voreinstellung) nur Lesen von Daten, Editieren gesperrt

Edit/Auto-Save = Ein

Editieren möglich, automatisches Abspeichern von Datenänderungen

(Umschalten durch Klicken auf dieses Symbol)

MDB läuft unter allen 32/64-Bit-Windows-Betriebssystemen (vgl. Abschnitt 12).

Die Kapazität der Datenbank wird softwaremäßig nicht beschränkt; sie ist nur von der Speichergröße des Rechners abhängig

2. Menüstruktur

„Stoff-Zentrale“

3. Die Eigenschaftsgruppen

3.1 Liste der Gruppen

Die Version 7 von **MDB** verwaltet 23 Eigenschaftsgruppen mit insgesamt 221(+ 2) Einzeleigenschaften (s. dazu auch Abschnitt 4).

Die Eigenschaftsgruppen sind:

1. Molmasse
2. Basis-Konstanten
 - Dipolmoment
 - Dielektrizitätskonstante bei T_{ref} .
 - Brechungsindex bei T_{ref} .
 - Gyrationsradius des Moleküls
 - Molvolumen-Parameter VG für das WILSON-Modell
 - UNIQUAC-Volumenparameter R
 - UNIQUAC-Oberflächenparameter Q
 - molekulares Volumen nach BONDI
 - molekulare Oberfläche nach BONDI
 - Löslichkeitsparameter
3. Kritische Daten
 - T_{cr}
 - p_{cr}
 - ρ_{cr}
 - azentrischer Faktor ω
4. Daten bei Normaldruck
 - Siedetemperatur
 - Sublimationstemperatur
 - Zersetzungstemperatur
5. Dichte (L)
6. Dichte (S)
7. Dampfdruck, FROST/KALKWARF/MILLER-Gleichung
8. Dampfdruck, ANTOINE-Gleichung (Niederdruck)
9. Dampfdruck, ANTOINE-Gleichung (Hochdruck)
10. Dampfdruck, WAGNER-Gleichung
11. Wärmekapazität (Idealgas) (Polynom-Funktion)
12. Wärmekapazität (Idealgas) (sinh-Funktion)
13. Wärmekapazität (L)
14. Wärmekapazität (S)
15. Kalorische Daten

$\Delta^{\text{F}}H (298,15 \text{ K}; p_{\text{normal}})^1$	molare Bildungsfunktionen
$\Delta^{\text{F}}H_m (\text{idG}; 298,15\text{K}; p_{\text{normal}})$	
$\Delta^{\text{F}}G_m (298,15 \text{ K}; p_{\text{normal}})^1$	konventionelle molare Entropien molare Verbrennungsenthalpie
$\Delta^{\text{F}}G_m (\text{idG}; 298,15 \text{ K}; p_{\text{normal}})$	
$S_{\text{conv}, m} (298,15 \text{ K}; p_{\text{normal}})^1$	
$S_{\text{conv}, m} (\text{idG}; 298,15 \text{ K}; p_{\text{normal}})$	
$\Delta^{\text{C}}H_m (298,15 \text{ K}; p_{\text{normal}})$	
16. Tripelpunkt-/Schmelz-/Sublimationsdaten

¹ Falls die Real-Standardfunktionen nicht zur Verfügung stehen, können sie in diesem Eigenschaftsgruppen-Fenster optional aus den entsprechenden Idealgas-Standardfunktionen berechnet werden - falls diese zur Verfügung stehen. Diese Option ist auch bei der Datenprüfung hilfreich.

- Tripelpunkts-Temperatur
 Tripelpunkts-Druck
 Schmelz-Temperatur bei p_{normal}
 $\Delta^{\text{SL}}H_m$ (molare Schmelzenthalpie)
 Sublimationsdruck $p(\text{SV}) = \text{Fu}(T)$
 17. Verdampfungsenthalpie
 18. Grenzflächenspannung (L-V)
 19. Viskosität (L)
 20. Viskosität (V)
 21. Wärmeleitfähigkeit (L)
 22. Wärmeleitfähigkeit (V)
 23. Sicherheitsdaten
 T_{flash} (Zündtemperatur)
 $T_{\text{autoignition}}$ (Selbstentzündungstemperatur)
 untere Zündgrenze in % (Vol.)
 obere Zündgrenze in % (Vol.)
 Verteilungskoeffizient $\lg_{10}P_{(\text{Octanol/Wasser})}$ bei T_{ref} .
 Henry-Konstanten (in Wasser)

3.2. Modellgleichungen $y = F(T)$

3.2.1 Dichte

3.2.1.1. Gasphasen-Dichte

Gasdichten sind in **MDB** nicht enthalten; sie können über thermische Zustandsgleichungen berechnet werden, beispielsweise mit Hilfe des Programms „**ZUST** – Zustandsberechnungen an Reinstoffen“. Das Programm ZUST bedient sich dabei der Stoffdaten aus **MDB** und verwendet folgende Modelle:

- Idealgasgleichung
- Virialgasgleichung
- Kubische Zustandsgleichungen

3.2.1.2. Flüssigphasen-Dichte

Es gilt eine Doppel-Interpretation der Parameterzeilen - getrennt durch „|“, (vgl. Abschnitt 4). Interpretation „rechts“, wenn die T-Gültigkeitsgrenzen angegeben sind:

Für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der L-Dichte stehen alternativ zwei Gleichungen zur Verfügung:

$$\frac{\rho^L}{\text{kg m}^{-3}} = A + B \left(\frac{T}{K} \right) + C \left(\frac{T}{K} \right)^2 + D \left(\frac{T}{K} \right)^3 + \frac{E}{F + (T/K)} + G \left(1 - T_{\text{red}} \right)^{1/3} \quad (1)$$

mit $T_{\text{red}} = T/T_{\text{cr}}$.

oder nach DAUBERT/DANNER (DIPPR-Projekt)

$$\frac{\rho^L}{\text{kg m}^{-3}} = \frac{B}{C^{1+[1-(T/K)/D]^p}} \quad (2)$$

Wenn der Parameter $A = 0$ ist, gelten die Parameter für Gl. 2, andernfalls für Gl. 1.

Interpretation „links“, wenn keine T-Gültigkeitsgrenzen angegeben sind ($T_{\text{Lo}} = T_{\text{up}} = 0$):

In diesem Fall stehen zur Beschreibung der Funktion $\rho^L(T)$ nur ein Funktionswert bei einer Referenztemperatur T_{ref} und der Anstieg in diesem Punkt zur Verfügung. Für diese Daten wird folgende Geradengleichung generiert:

$$\frac{\rho^L}{\text{kg m}^{-3}} = \rho_{\text{ref}}^L + \frac{d\rho_{\text{ref}}^L}{dT} (T - T_{\text{ref}}) \quad (2a)$$

3.2.1.3. Festphasen-Dichte

Es gilt eine Doppel-Interpretation der Parameterzeilen - getrennt durch „|“, (vgl. Abschnitt 4). Interpretation „rechts“, wenn die T-Gültigkeitsgrenzen angegeben sind:

$$\frac{\rho^S}{\text{kg m}^{-3}} = A + B \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + C \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 \quad (3)$$

Interpretation „links“, wenn keine T-Gültigkeitsgrenzen angegeben sind ($T_{\text{Lo}} = T_{\text{up}} = 0$):

In diesem Fall stehen zur Beschreibung der Funktion $\rho^S(T)$ nur ein Funktionswert bei einer Referenztemperatur T_{ref} und der Anstieg in diesem Punkt zur Verfügung. Für diese Daten wird folgende Geradengleichung generiert:

$$\frac{\rho^S}{\text{kg m}^{-3}} = \rho_{\text{ref}}^S + \frac{d\rho_{\text{ref}}^S}{dT} (T - T_{\text{ref}}) \quad (3a)$$

3.2.2. Dampfdruckgleichungen, Sublimationsdruckgleichung

3.2.2.1. Dampfdruckgleichungen nach Dupré/Rankine, Miller oder Frost/Kalkwarf

Die o. g. Gleichungen wurden zu folgendem Ausdruck zusammengefasst (wobei die Frost/Kalkwarf-Gleichung den Ausdruck A bis F umfasst²):

$$\begin{aligned} \lg \left(\frac{p}{\text{kPa}} \right) = & A + \frac{B}{(T/\text{K}) - (T_0/\text{K}) + C} + D \lg (T/\text{K}) + E \frac{(p/\text{kPa})}{(T/\text{K})^{2+F}} \\ & + G \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + H \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^1 \quad (T_0/\text{K} = 273,15) \end{aligned} \quad (4)$$

3.2.2.2. Dampfdruckgleichung nach ANTOINE

$$\lg \left(\frac{p}{\text{kPa}} \right) = A - \frac{B}{C + \vartheta/^\circ\text{C}} \quad (5)$$

² Die Frost/Kalkwarf-Gleichung mit $F = 0$ wird gelegentlich auch als Harlacher-Gleichung bezeichnet.

3.2.2.3. Dampfdruckgleichung nach WAGNER

$$\ln p_{\text{red}} = \frac{1}{T_{\text{red}}} \left[A_1(1-T_{\text{red}}) + A_2(1-T_{\text{red}})^{1.5} + Fu(1-T_{\text{red}}) \right]$$

$$Fu(1-T_{\text{red}}) = A_3(1-T_{\text{red}})^{n_3} \quad n_3 = 2,5 \text{ oder } 3$$

$$+ A_4(1-T_{\text{red}})^{n_4} \quad n_4 = 5 \text{ bis } 9$$

$$+ A_5(1-T_{\text{red}})^{n_5} \quad n_5 = 7 \text{ bis } 9$$
(6)

mit $T_{\text{red}} = T/T_{\text{cr}}$.

3.2.2.4. Korrelierte Dampfdruckgleichung nach AUGUST

Bei Vorhandensein der Normalsiedetemperatur und der kritischen Daten T_{cr} und p_{cr} kann der Dampfdruck in diesem Temperaturbereich mit guter Genauigkeit mittels der Augustschen Dampfdruckgleichung berechnet werden:

$$\ln \left(\frac{p}{\text{kPa}} \right) = A + \frac{B}{(T/\text{K})}$$
(7)

Wenn für einen Stoff Normalsiedepunkt und kritischer Punkt verfügbar waren wurden diese korrelierten Parameter automatisch auf der Eigenschaftsseite *Antoine High Pressure* eingetragen; der dritte Antoine-Parameter beträgt dann $C = 273,15$.

3.2.2.5 Sublimationsdruckgleichung

$$\lg \left(\frac{p}{\text{kPa}} \right) = A + \frac{B}{(T/\text{K}) - (T_0/\text{K}) + C} + D \lg (T/\text{K})$$

$$(T_0/\text{K} = 273,15)$$
(7a)

3.2.3. Molare Verdampfungsenthalpie

Gleichung nach MAJER/SVOBODA bzw. DAUBERT/DANNER (DIPPR-Projekt)

$$\frac{\Delta^{\text{LV}} H}{\text{kJ kmol}^{-1}} = A \exp(-\alpha T_{\text{red}}) (1-T_{\text{red}})^{\beta + C T_{\text{red}} + D T_{\text{red}}^2 + E T_{\text{red}}^3}$$
(8)

mit $T_{\text{red}} = T/T_{\text{cr}}$ für Sättigungsdruck bei T .

3.2.4. Molare Wärmekapazität

3.2.4.1. Idealgas-Wärmekapazität

Für die Idealgas-Wärmekapazität stehen drei Gleichungen zur Verfügung:

Standard-Polynom (wenn $|E| < 1$)

$$\frac{c_p^{\text{idG}}}{\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}} = A + B \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + C \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 + E \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^4$$
(9a)

bzw. Polynom nach SHOMATE/KNACKE (wenn $|E| > 1$)

$$\frac{c_p^{\text{idG}}}{\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}} = A + B \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + C \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 + E / \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 \quad (9b)$$

oder (in separater Eigenschaftsgruppe) nach DAUBERT/DANNER (DIPPR-Projekt)

$$\frac{c_p^{\text{idG}}}{\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}} = A + B \left[\frac{\frac{C}{(T/\text{K})}}{\sinh\left(\frac{C}{(T/\text{K})}\right)} \right]^2 + D \left[\frac{\frac{E}{(T/\text{K})}}{\cosh\left(\frac{E}{(T/\text{K})}\right)} \right]^2 \quad (10)$$

Dieser Gleichungstyp verhält sich bei Berechnungen über die obere Temperaturgrenze hinaus wesentlich unproblematischer als die Polynomtypen.

3.2.4.2. Flüssigphasen-Wärmekapazität

Für die Idealgas-Wärmekapazität stehen drei Gleichungen zur Verfügung:

Standard-Polynom (wenn $|C| < 100$ und $|E| < 10$)

$$\frac{c_p^{\text{L}}}{\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}} = A + B \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + C \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 + E \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^4 \quad (11a)$$

bzw. Polynom nach SHOMATE/KNACKE (wenn $|C| < 100$ und $|E| > 10$)

$$\frac{c_p^{\text{L}}}{\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}} = A + B \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + C \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 + E / \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 \quad (11b)$$

oder nach DAUBERT/DANNER (DIPPR-Projekt) (wenn $|C| > 10$)

$$\frac{c_p^{\text{idG}}}{\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}} = A + B \left[\frac{\frac{C}{(T/\text{K})}}{\sinh\left(\frac{C}{(T/\text{K})}\right)} \right]^2 + D \left[\frac{\frac{E}{(T/\text{K})}}{\cosh\left(\frac{E}{(T/\text{K})}\right)} \right]^2 \quad (11c)$$

Dieser Gleichungstyp verhält sich bei Berechnungen über die obere Temperaturgrenze hinaus wesentlich unproblematischer als die Polynomtypen.

Die genannten Kriterien für die Parameter C und E dienen in den Anwendungsprogrammen zur Unterscheidung der Gleichungsvarianten. Es liegt in der Verantwortung des Nutzers, dass diese Bedingungen auch für evtl. eigene Parametersätze erfüllt sind.

3.2.4.3. Festphasen-Wärmekapazität

Für die Idealgas-Wärmekapazität stehen drei Gleichungen zur Verfügung:
Standard-Polynom (wenn $|C| < 100$ und $|E| < 10$)

$$\frac{c_p^S}{\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}} = A + B \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + C \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 + E \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^4 \quad (12a)$$

bzw. Polynom nach SHOMATE/KNACKE (wenn $|C| < 100$ und $|E| > 01$)

$$\frac{c_p^S}{\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}} = A + B \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + C \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 + E / \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 \quad (12b)$$

oder nach DAUBERT/DANNER (DIPPR-Projekt) (wenn $|C| > 10$)

$$\frac{c_p^{\text{idG}}}{\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}} = A + B \left[\frac{\frac{C}{(T/\text{K})}}{\sinh\left(\frac{C}{(T/\text{K})}\right)} \right]^2 + D \left[\frac{\frac{E}{(T/\text{K})}}{\cosh\left(\frac{E}{(T/\text{K})}\right)} \right]^2 \quad (12c)$$

Dieser Gleichungstyp verhält sich bei Berechnungen über die obere Temperaturgrenze hinaus wesentlich unproblematischer als die Polynomtypen.

Die genannten Kriterien für die Parameter C und E dienen in den Anwendungsprogrammen zur Unterscheidung der Gleichungsvarianten.
Es liegt in der Verantwortung des Nutzers, dass diese Bedingungen auch für evtl. eigene Parametersätze erfüllt sind.

3.2.5. Grenzflächenspannung L – V (Oberflächenspannung)

Es gilt eine Doppel-Interpretation der Parameterzeilen - getrennt durch „|“, „(vgl. Abschnitt 4).
Interpretation „rechts“, wenn die T-Gültigkeitsgrenzen angegeben sind:

Es stehen alternativ zwei Gleichungen zur Verfügung:

$$\frac{\sigma^{\text{LV}}}{\text{kNm}^{-1}} = A (1 - T_{\text{red}})^{B + C T_{\text{red}} + D T_{\text{red}}^2 + E T_{\text{red}}^3} \quad \text{mit } T_{\text{red}} = T/T_{\text{cr}} \quad (13 a)$$

oder

$$\frac{\sigma^{\text{LV}}}{\text{kNm}^{-1}} = B + C \left(\frac{T}{\text{K}} \right) + D \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + E \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 \quad (13 b)$$

Wenn der Parameter $A = 0$ ist, gelten die Parameter für Gl. 13 b, andernfalls für Gl. 13 a.

Interpretation „links“, wenn keine T-Gültigkeitsgrenzen angegeben sind ($T_{\text{Lo}} = T_{\text{up}} = 0$):

In diesem Fall stehen zur Beschreibung der Funktion $\sigma^{\text{LV}}(T)$ nur ein Funktionswert bei einer Referenztemperatur T_{ref} und der Anstieg in diesem Punkt zur Verfügung. Für diese Daten wird folgende Geradengleichung generiert:

$$\frac{\sigma^{\text{LV}}}{\text{kNm}^{-1}} = \sigma_{\text{ref}}^{\text{LV}} + \frac{d\sigma_{\text{ref}}^{\text{LV}}}{dT} (T - T_{\text{ref}}) \quad (13 c)$$

3.2.6. Dynamische Viskosität

3.2.6.1. Gasphasen-Viskosität

$$\frac{\eta^V}{\text{kPa s}} = \frac{A (T/\text{K})^B}{1 + \frac{C}{(T/\text{K})} + \frac{D}{(T/\text{K})^2}} \quad (14)$$

3.2.6.2. Flüssigphasen-Viskosität

$$\lg\left(\frac{\eta^L}{\text{kPa s}}\right) = A + \frac{B}{T/\text{K} + C} + D \lg(T/\text{K}) + E T_{\text{red}}^F \quad (15)$$

3.2.7. Wärmeleitfähigkeit

3.2.7.1. Gasphasen-Wärmeleitfähigkeit

$$\frac{\lambda^V}{\text{kW m}^{-1} \text{K}^{-1}} = \frac{A (T/\text{K})^B}{1 + \frac{C}{(T/\text{K})} + \frac{D}{(T/\text{K})^2}} \quad (16)$$

3.2.7.2. Flüssigphasen-Wärmeleitfähigkeit

Es gilt eine Doppel-Interpretation der Parameterzeilen - getrennt durch „|“, „(vgl. Abschnitt 4). Interpretation „rechts“, wenn die T-Gültigkeitsgrenzen angegeben sind:

$$\frac{\lambda^L}{\text{kW m}^{-1} \text{K}^{-1}} = A + B \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + C \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 + E \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^4 \quad (17)$$

Interpretation „links“, wenn keine T-Gültigkeitsgrenzen angegeben sind ($T_{\text{Lo}} = T_{\text{up}} = 0$):

In diesem Fall stehen zur Beschreibung der Funktion $\lambda^L(T)$ nur ein Funktionswert bei einer Referenztemperatur T_{ref} und der Anstieg in diesem Punkt zur Verfügung. Für diese Daten wird folgende Geradengleichung generiert:

$$\frac{\lambda^L}{\text{kW m}^{-1} \text{K}^{-1}} = \lambda_{\text{ref}}^L + \frac{d\lambda_{\text{ref}}^L}{dT} (T - T_{\text{ref}}) \quad (17 \text{ a})$$

3.3. Definitionen

3.3.1. Molare thermodynamische Bildungsgrößen $\Delta_{z,m}^F$

Die Bildungsgrößen beziehen sich auf die Bildungsreaktion aus den Elementen, die im Standardzustand (stabile Phase; 298,15 K; 101,325 kPa) vorliegen.

Die umfangreichen Sammlungen thermodynamischer Daten von Knacke et al. [140], Barin [141] und Binnewies/Milke [142] verwenden als Standarddruck 100 kPa. Bei der Übernahme von $\Delta^F G$ - und $\Delta^F S$ -Daten aus diesen Werken wurde eine Umrechnung auf 101,325 kPa vorgenommen.

3.3.2. Molare Verbrennungsenthalpie $\Delta^C H_m$

Die molare Verbrennungsenthalpie ist die Reaktionsenthalpie des Verbrennungsvorgangs im Standardzustand bei 298,15 K und 101,325 kPa und bezieht sich auf folgende Verbrennungsprodukte im Idealgaszustand: CO₂, H₂O, F₂, Cl₂, Br₂, I₂, SO₂, N₂ (alle im Idealgaszustand) sowie H₃PO₄ (fest) und SiO₂ (fest, Cristobalit).

Die molaren Verbrennungsenthalpien sind konsistent mit den $\Delta^F H$ (idG); sie entsprechen „unteren Heizwerten“.

Achtung: Die Angabe der Verbrennungsenthalpie der Quelle [148] entspricht dem „oberen Heizwert“ (bezogen auf Wasser im flüssigen Zustand). An der Angleichung wird gearbeitet.

3.3.3. Molare Verdampfungsenthalpie $\Delta^{LV} H_m = F(T)$

Die molaren Verdampfungsenthalpien beziehen sich auf den jeweiligen Sättigungsdruck bei T .

3.3.4. Flüssigphasen-Daten

Flüssigphasen-Dichten und -Viskositäten und Oberflächenspannungen gelten für $p = 101,3$ kPa wenn $T <$ Normal-Siedepunkt, andernfalls für den jeweiligen Sättigungsdruck bei T .

3.3.5. Dampfphasen-Daten

Dampfphasen-Dichten gelten für $p = 101,3$ kPa, wenn $T <$ Normal-Siedetemperatur, andernfalls für den jeweiligen Sättigungsdruck bei T .

3.3.6. Dipolmoment μ

Das Dipolmoment gilt normalerweise für den Gaszustand; s. a. jeweiligen Stoff-Kommentar.

3.3.7. Zündgrenzen

Die Zündgrenzen (% , vol.) gelten für 298,15 K und 101,3 kPa.

3.3.8. Flammpunkt T_{flash}

Die Flammpunktangabe gilt normalerweise für die Messung im geschlossenen Gefäß; s. dazu auch jeweiligen Stoff-Kommentar.

3.3.9. Gyrationradius R_{Gyr}

$$R_{\text{Gyr}} = \sqrt{\frac{2\pi (ABC)^{1/3} N_A}{MM}} \quad (18a)$$

Für planare Moleküle gilt

$$R_{\text{Gyr}} = \sqrt{\frac{(AB)^{1/2} N_A}{MM}} \quad (18b)$$

mit (ABC) bzw. (AB) = Trägheitsprodukt, N_A = AVOGADROZahl und MM = Molmasse

3.3.10. Löslichkeitsparameter δ

$$\delta = \sqrt{(\Delta^{\text{LV}} H_m - R T) \rho^{\text{L}}} \quad (19)$$

mit $\Delta^{\text{LV}} H_m$ = molare Verdampfungsenthalpie, ρ^{L} = Flüssigkeitsdichte.

3.3.11. Azentrischer Faktor nach PITZER ω

$$\omega = -\lg\left(\frac{p}{p_{\text{cr}}}\right) - 1.000 \quad (20)$$

mit p = Sättigungsdruck bei $T/T_{\text{cr}} = 0,7$

3.3.12. Molarer WILSON-Volumen-Parameter VG , UNIQUAC-Parameter R und Q

VG ist für die Verwendung in der WILSON-Funktion für die Freie Exzessenthalpie vorgesehen und wird von Berechnungsprogrammen für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte verwendet.

R und Q werden für Phasengleichgewichtsberechnungen mit der UNIQUAC-Gleichung zur Verfügung gestellt.

Alleinige Quelle für diese Parameter:

Chemistry Data Series

J. Gmehling, U. Onken u. a.:

Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection.

DECHEMA, Frankfurt/M.

Für Phasengleichgewichtsberechnungen unter Verwendung von G^{E} -Parametern aus diesem Datenwerk – beispielsweise mit dem Anwendungsprogramm VLE - wird die Verwendung dieser Parameter VG , R und Q empfohlen.

Umrechnung von UNIQUAC- R - und Q -Parametern und den entsprechenden BONDI-Parametern für das molare Volumen ($RB/(\text{m}^3/\text{kmol})$) bzw. für die molare Oberfläche ($QB/(\text{m}^2/\text{kmol})$):

$$R(\text{UNIQUAC}) = RB * 1000/15.17$$

$$Q(\text{UNIQUAC}) = QB * 4\text{E-}9$$

3.3.13. Hypothetischer flüssiger Zustand unter Standardbedingungen (298.15 K; Normaldruck) des bei Standardtemperatur kondensierbaren Gases ($T_0/T_{\text{kr}} > 0.95$)

Da kondensierbare Gase bei Reaktionen unter entsprechenden Bedingungen als Flüssigkeiten auftreten können, kann die Bezugnahme auf einen flüssigen Standardzustand sinnvoll und einfacher sein (z. B. bei Flüssigkeiten als Zusatzphase). Dann wird die Umrechnung vom Idealgas- auf den Flüssigzustand bereits unter Standardbedingungen vorgenommen, und alle folgenden Umrechnungen erfolgen mit Flüssigkeitswerten. Als Umrechnungsgleichungen dienen

Standardbildungsenthalpie $[T_0, p_0]$

$$\alpha_{oi}^L = \left(\frac{1}{\bar{v}_{oi}^L} \right) \left(\frac{\partial \bar{v}_{oi}^L}{\partial T} \right)_p \neq \text{Fu}(p)$$

$$\frac{\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing L} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing iG}}{\Delta^{LV} \bar{h}_{oi, T(0)}} = -R T_0^2 \left(\frac{\partial \ln \varphi_{oi}^{\alpha v}}{\partial T} \right)_{p(LV)oi} + \bar{v}_{oi}^L (1 - \alpha_{oi}^L T_0) (p_0 - p_{oi}^{LV})$$

Freie Standardenthalpie $[T_0, p_0]$

$$\frac{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing L} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing iG}}{\bar{g}_{conv, oi}^{\varnothing L} - \bar{g}_{conv, oi}^{\varnothing iG}} = R T_0 \ln(p_{oi}^{LV} / p_0) + R T_0 \ln \varphi_{oi, p(LV)oi}^{\alpha v} + \bar{v}_{oi}^L (p_0 - p_{oi}^{LV})$$

Standardentropie $[T_0, p_0]$

$$\frac{\bar{s}_{conv, oi}^{\varnothing L} - \bar{s}_{conv, oi}^{\varnothing iG}}{\Delta^B \bar{s}_{oi}^{\varnothing L} - \Delta^B \bar{s}_{oi}^{\varnothing iG}} = \frac{-\Delta^{LV} \bar{h}_{oi, T(0)} / T_0 - R \ln(p_{oi}^{LV} / p_0)}{-R \left[\ln \varphi_{oi, p(LV)oi}^{\alpha} + T_{(0)} \left(\frac{\partial \ln \varphi_{oi}^{\alpha v}}{\partial T} \right)_{p(LV)oi} \right] - \bar{v}_{oi}^L \alpha_{oi}^L (p_{(0)} - p_{oi}^{LV})}$$

Unterstrichene Gleichung gilt bei Annahme idealen Gasverhaltens. Für Realgasverhalten eignet sich die Virialgleichung.

$$\begin{aligned} \Delta^B \bar{s}_{oi}^{\varnothing \alpha} &= (\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing \alpha} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing \alpha}) / T_0 \\ \bar{g}_{conv, oi}^{\varnothing \alpha} &= \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing \alpha} - T_{(0)} \bar{s}_{conv, oi}^{\varnothing \alpha} \quad (\Rightarrow \mu_{conv, oi}^{\varnothing \alpha}) \\ \Delta^B \bar{z}_{oi}^{\varnothing \alpha} &= \bar{z}_{conv, oi}^{\varnothing \alpha} - \sum_j v_{ji} z_{conv, oj}^{\varnothing \alpha} \quad (\text{ji Elemente j in Verbindung i}) \end{aligned}$$

Für Stoffe mit $T_0/T_{kr} > 0.95$ wurden unter der Eigenschaftsgruppe *Caloric Data* für Standardbildungsenthalpie, Freie Standardenthalpie und Standardentropie die Daten für den hypothetischen flüssigen Zustand berechnet (gekennzeichnet als Literaturquelle [289]).

4. Liste der Eigenschaften 1...223 und ihrer Einheiten

(zu den Temperaturfunktionen der Eigenschaften s. Abschnitt 3.2)

MDB verwendet konsequent die Einheiten des „Ingenieur-SI“:

Größe	Einheit
Temperatur	K (Ausnahme: Die Parameter der ANTOINE-Dampfdruckgleichungen gelten für Celsius-Grade)
Druck	kPa
Masse	kg
Stoffmenge	kmol
Volumen	m ³
Dichte	kg m ⁻³
Dipolmoment	kC m
Löslichkeitsparameter	kPa ^{0.5}
molare energetische Größen	kJ kmol ⁻¹
molare Entropie, Wärmekapazität	kJ kmol ⁻¹ K ⁻¹
Oberflächenspannung	kN m ⁻¹
dynamische Viskosität	kPa s
Wärmeleitfähigkeit	kW m ⁻¹ K ⁻¹

Liste aller Eigenschaften von **MDB**:

No.	Property	Unit
1	molar mass MM	kg kmol ⁻¹
2	dipole moment my	kC m
3	relat. permittivity = dielectrical constant RPM at Tref	1
4	Tref(RPM)	K
5	refractive index nD at Tref	1
6	Tref(nD)	K
7	gyration radius R _{GYR}	m
8	molar volume parameter VG	10 ⁻³ m ³ kmol ⁻¹
9	UNIQUAC volume R	1
10	UNIQUAC surface Q	1
11	BONDI molar volume RB	m ³ kmol ⁻¹
12	BONDI molar surface RQ	m ² kmol ⁻¹
13	solubility parameter δ at Tref	kPa ^{0.5}
14	Tref(δ)	K
15	critical temperature	K
16	critical pressure	kPa
17	critical density	kg m ⁻³
18	PITZER acentric factor ω	1
19	normal boiling point T(LV) at normal pressure	K
20	sublimation temperature T(SV) at normal pressure	K
21	decomposition temperature T(D) at normal pressure	K
22	L-density rho-L Quality	kg m ⁻³ %
23	rho-L at Tref A	kg m ⁻³
24	d(rho-L)/dT at Tref B	
25	Tref C	K
26	= 0. D	
27	= 0. E	

28	= 0.	F	
29	= 0.	G	
30	= 0.	Tcr(Rho-L)	K
31	= 0.	lower lim	K
32	= 0.	upper lim	K
33	rho-L at Tref (single value)		kg m ⁻³
34	Tref		K
35	S-density rho-S Quality		kg m ⁻³ %
36	rho-S at Tref	A	kg m ⁻³
37	D(rho-S)/dT at Tref	B	
38	Tref	C	K
39	= 0.	D	
40	= 0.	lower lim T	K
41	= 0.	upper lim T	K
42	rho-S at Tref (single value)		kg m ⁻³
43	Tref		K
44	vapour pressure (FROST/KALKWARF/MILLER equation) quality		kPa %
45	A		
46	B		
47	C		
48	D		
49	E		
50	F		
51	G		
52	H		
53	I		
54	lower limit T		K
55	upper limit T		K
56	vapour pressure (ANTOINE equation) (T < normal boiling T) quality		kPa %
57	A		
58	B		
59	C		°C
60	lower limit T		K
61	upper limit T		K
62	P1 at Tref1 (single value)		kPa
63	Tref1		K
64	P2 at Tref2 (single value)		kPa
65	Tref2		K
66	vapour pressure (ANTOINE equation) (T > normal boiling T) quality		kPa %
67	A		
68	B		
69	C		°C
70	lower limit T		K
71	upper limit T		K
72	P1 at Tref1 (single value)		kPa
73	Tref1		K
74	P2 at Tref2 (single value)		kPa
75	Tref2		K
76	vapour pressure (WAGNER equation) quality		kPa %
77	A1(1)		
78	A2(3/2)		
79	A3(n3)		
80	exponent n3		
81	A4(n4)		
82	exponent n4		
83	A5(n5)		
84	exponent n5		

85	Tcr(Wag)	K
86	pcr(Wag)	kPa
87	lower limit T	K
88	upper limit T	K
89	ideal gas-heat capacity cp-idG, polynomial equation quality	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ %
90	A	
91	B	
92	C	
93	D	
94	E	
95	lower limit T	K
96	upper limit T	K
97	cp-idG at Tref (single value)	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
98	Tref	K
99	ideal gas-heat capacity cp-idG, sinh/cosh equation quality	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ %
100	A	
101	B	
102	C	
103	D	
104	E	
105	lower limit T	K
106	upper limit T	K
107	L-heat capacity cp-L quality	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ %
108	A	
109	B	
110	C	
111	D	
112	E	
113	lower limit T	K
114	upper limit T	K
115	cp-L at Tref (single value)	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
116	Tref	K
117	S-heat capacity cp-S Quality	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ %
118	A	
119	B	
120	C	
121	D	
122	E	
123	lower limit T	K
124	upper limit T	K
125	characteristic temperature Theta	K
126	cp-S at Tref (single value)	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
127	Tref	K
128	enthalpy of formation $\Delta(\text{F})\text{H}$ (298,15 K; p-norm)	kJ kmol^{-1}
129	enthalpy of formation $\Delta(\text{F})\text{H}$ (idG; 298,15 K; p-norm)	kJ kmol^{-1}
130	GIBBS energy of formation $\Delta(\text{F})\text{G}$ (298,15 K; p-norm)	kJ kmol^{-1}
131	GIBBS energy of formation $\Delta(\text{F})\text{G}$ (idG; 298,15 K; p-norm)	kJ kmol^{-1}
132	entropy $S(\text{conv.})$ (298,15 K; p-norm)	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
133	entropy $S(\text{conv.})$ (idG; 298,15 K; p-norm)	$\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$
134	combustion enthalpy $\Delta(\text{C})\text{H}$ (298,15 K; p-norm)	kJ kmol^{-1}
135	triple point/Melting point/Sublimation pressure triple point temperature T(SLV)	K
136	triple point pressure p(SLV)	kPa
137	melting temperature T(SL)	K
138	melting enthalpy $\Delta(\text{SL})\text{H}$	kJ kmol^{-1}
139	A sublimation pressure, Paramet. for the equ. p(SV) = Fu(T)	
140	B cf. 3.2.2.5	

141	C	
142	D	
143	lower limit T	K
144	upper limit T	K
145	vaporization enthalpy $\Delta(LV)H$ quality	kJ kmol^{-1} %
146	A	
147	ALPHA	
148	BETA	
149	C	
150	D	
151	E	
152	$T_{cr}(\Delta(LV)H)$	K
153	lower limit T	K
154	upper limit T	K
155	$\Delta(LV)H$ at Tref1 (single value)	kJ kmol^{-1}
156	Tref1	K
157	$\Delta(LV)H$ at Tref2 (single value)	kJ kmol^{-1}
158	Tref2	K
159	surface tension L-V Sigma-LV quality	kN m^{-1} %
160	Sigma-LV at Tref	A kN m^{-1}
161	$d(\text{Sigma-LV})/dT$ at Tref	B
162	Tref	C K
163	= 0.	D
164	= 0.	E
165	= 0.	$T_{cr}(\text{Sigma-LV})$ K
166	= 0.	lower lim T K
167	= 0.	upper lim T K
168	Sigma-LV at Tref (single value)	kN m^{-1}
169	Tref	K
170	L-viscosity Eta-L Quality	kPa s %
171	Eta-L at Tref	A kPa s
172	$d(\text{eta}_L)/dT$ at Tref	B
173	Tref	C K
174	= 0.	D
175	= 0.	E
176	= 0.	F
177	= 0.	$T_{cr}(\text{Eta-L})$ K
178	= 0.	lower lim T K
179	= 0.	upper lim T K
180	Eta-L at Tref (single value)	kPa s
181	Tref	K
182	V-viscosity Eta-V Quality	kPa s %
183	A	
184	B	
185	C	
186	D	
187	lower limit T	K
188	upper limit T	K
189	Eta-V at Tref (single value)	kPa s
190	Tref	K
191	L-thermal conductivity Lambda-L Quality	$\text{kW m}^{-1} \text{K}^{-1}$ %
192	Lambda-L at Tref	A $\text{kW m}^{-1} \text{K}^{-1}$
193	$D(\text{Lambda-L})/dT$ at Tref	B
194	Tref	C K
195	= 0.	D
196	= 0.	E
197	= 0.	lower lim T K

198	= 0.	upper lim T	K
199	Lambda-L at Tref (single value)		kW m ⁻¹ K ⁻¹
200	Tref		K
201	V-thermal conductivity λ-V Quality		kW m ⁻¹ K ⁻¹ %
202	A		
203	B		
204	C		
205	D		
206	lower limit T		K
207	upper limit T		K
208	λ-V at Tref (single value)		kW m ⁻¹ K ⁻¹
209	Tref		K
Environmetal/Safety Data			
210	T flashpoint		K
211	T autoignition)		K
212	lower flammability limit		%, vol.
213	upper flammability limit		%, vol.
214	partition coefficient log₁₀ P(octanol/water) at Tref		1
215	Tref		K
216	Henry's law constant (Water) kH at Tref		kPa
217	d(ln{kH})/d(1/T) = delta(sol)h/R	A	K
218	Tref	C	K
219		D	
220	lower limit T		K
221	upper limit T		K
222	Reserve		
223	Reserve		

5. Inkrementmethoden

5.1 UNIFAC-Inkrementierung

Die UNIFAC-Inkrementierung dient der Datenversorgung von Berechnungsprogrammen für Phasengleichgewichte. Es werden parallel die beiden Systeme **Modified UNIFAC** (Dortmund) und **Original-UNIFAC** verwendet.

Die Inkrementierung wurde nur vorgenommen, wenn die exakt passenden Inkremente verfügbar waren. Es bleibt dem Anwender der nachgeschalteten Berechnungsprogramme (z. B. VLE) überlassen, zur Zeit noch fehlende Inkremente durch Inkremente verwandter Strukturgruppen anzunähern.

Die Inkrementierung ist einsehbar und editierbar über die „Stoff-Zentrale“ des Programms.

Einen Sonderfall stellen cyclische Strukturen dar. Für Modified UNIFAC wurde eine Zuordnung nur vorgenommen, wenn passende cyclische Bausteine zur Verfügung standen (z. B. Cyclohexan mit 6 x [CH₂-cycl.]), während für Original-UNIFAC, das lediglich den speziellen cyclischen Baustein [-CH₂-O-] kennt, cyclische Strukturen mit den allgemeinen Gruppen beschrieben wurden (z. B. Cyclohexan mit 6 x [CH₂]).

Die UNIFAC-Inkrementierung orientiert sich an folgenden Quellen:

- [1] Aa. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen:
Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC.
Elsevier, Amsterdam 1977
- [2] A. Sarius, K. Gerstenberger, G. Hradetzky, W. H. Hauthal, H. Freydank:
Anwendung des UNIFAC-Modells auf Systeme mit N-alkyl-substituierten zyklischen Amiden.
Chem. Technik 36 (1984), 159 - 163
- [3] U. Weidlich, J. Gmehling:
A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ .
Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987), 1372 - 1381
- [4] D. Tiegs, J. Gmehling, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund:
Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 4th Revision and Extension.
Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987), 159 - 161
- [5] H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund:
Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5th revision and extension.
Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991), 2352 - 2355
- [6] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller:
A Modified UNIFAC Model (2).
Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993), 178 - 193
- [7] M. Kleiber:
Erweiterung der UNIFAC-Gruppenbeitragsmethode zur Vorhersage von Siedegleichgewichten bei Gemischen mit fluorierten Alkanderivaten.
Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1994
- [8] M. Kleiber:
An Extension of the UNIFAC group assignment for prediction of vapour-liquid equilibria of mixtures containing refrigerants.
Fluid Phase Equilibria 107 (1995), 161 - 188
- [9] A. Jakob:
Thermodynamische Grundlagen der Kristallisation und ihre Anwendung in der Modellentwicklung.
Dissertation, Universität Oldenburg, 1995
- [10] J. Gmehling, J. Lohmann, A. Jakob, J. Li, R. Joh:
A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3rd Revision and Extension.
Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998), 4876 - 4882
- [11] J. Lohmann, R. Joh, J. Gmehling:
UNIFAC to Modified UNIFAC (Dortmund).
Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001), 957 - 964

- [12] R. Wittig, J. Lohmann, R. Joh, S. Horstmann, J. Gmehling:
VLE and Enthalpies of Mixing in a Temperature Range from 298.15 to 413.15 K for the Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund).
Ind. Eng. Chem. 40 (2001), 5831 - 5838
- [13] J. Lohmann, J. Gmehling:
Modified UNIFAC (Dortmund): Reliable Model for the Development of Thermal Separation Processes.
J. Chem. Eng. Japan 34 (2001) 1, 43 - 54
- [14] J. Gmehling, R. Wittig, J. Lohmann, R. Joh:
A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 4th Revision and Extension.
Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002), 1678 - 1688
- [15] R. Wittig, J. Lohmann, J. Gmehling:
Prediction of Phase Equilibria and Excess Properties for Systems with Sulfones.
AIChE J. 49 (2003), 530 - 537
- [16] R. Wittig, J. Lohmann, J. Gmehling:
Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6th Revision and Extension.
Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003), 183 - 188
- [17] A. Jakob, H. Grensemann, J. Lohmann, J. Gmehling:
Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund), Revision and Extension 5.
Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006), 7924 - 7933
- [18] J. Gmehling:
aktuelle Parameterfiles für Original-UNIFAC und Modified-UNIFAC (Dortmund) der Fa. DDBST
für alle öffentlichen Parameter, Stand 24.11.2001

5.2 Joback-Methode

Diese Gruppenbeitragsmethode für Reinstoffeigenschaften wird für die Berechnung von kritischen Daten, Bildungsenthalpien und Idealgas-Wärmekapazitäten bereitgestellt. Die Merseburger Datenbank enthält jedoch nicht die Inkrementierung; die Zuordnung von Joback-Strukturgruppen zu einem Stoff ist vom Nutzer selbst vorzunehmen (→ Hauptmenüpunkt *Inkrement-Methoden*).

Quellen:

- [1] K. G. Joback, R. C. Reid:
Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions.
Chem. Eng. Comm. 57 (1987), 233 - 243
- [2] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell:
The Properties of Gases and Liquids.
McGraw-Hill Comp., Inc., Boston u. a., 2001

5.3 Kennzahl nach Ewell/Harrison/Berg

EWELL/HARRISON/BERG teilen Flüssigkeiten in 5 Klassen ein, die das Potential der Stoffe, Wasserstoffbrückenbindungen zu bilden, beschreiben (Klasse I: Bildung starker 3-dimensionaler H-Brückenbindungen, Klasse V: keine Fähigkeit zur Bildung von H-Brückenbindungen). Mit Hilfe dieser Kennzahl kann beispielsweise die Abweichung eines Systems vom **RAOULTS**chen Gesetz qualitativ vorausgesagt werden.

Quelle:

R. H. Ewell, J. M. Harrison, L. Berg:
Azeotropic Distillation.
Ind. Eng. Chem. 36 (1944) 10, 871-875

6. Berechnungen und Diagramme

6.1 MDB-Funktionsberechnungen

Berechnung $y = f(T)$ oder $T = f(y)$

Vorgabe T Vorgabe y

T / K T / °C

→ molare Größe spezif. Größe

Dichte-Funktion $\rho(T)$

berechnen rho V

T(Anfang)/K = 600 Einzelwert

T(Ende)/K = 800 Liste

Schrittweite/K = 50

Berechnen

Genauigkeit: keine Angabe
Gültigkeitsbereich T/K 596...1828

	T/K	p/kPa
1	600	2.666978E-10
2	650	6.573603E-09
3	700	1.007094E-07
4	750	1.055932E-06
5	800	8.143295E-06

Copy to Clipboard alles selektiert. Bereich

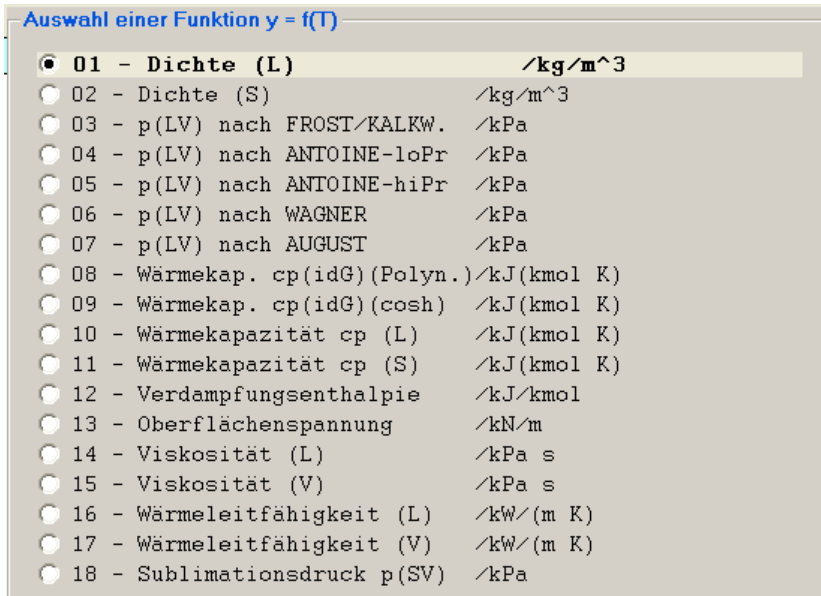
Schließen <Esc> löschen => XY-File => Drucker

Das nebenstehende Fenster demonstriert am Beispiel einer Berechnung von Dampfdruckwerten mit der Antoine-Gleichung die Möglichkeiten, die der Berechnungsmodus des Datenbank-Programms bietet.

Die Ergebnisliste kann gänzlich oder – nach Selektion – teilweise nach MS-Excel exportiert werden.

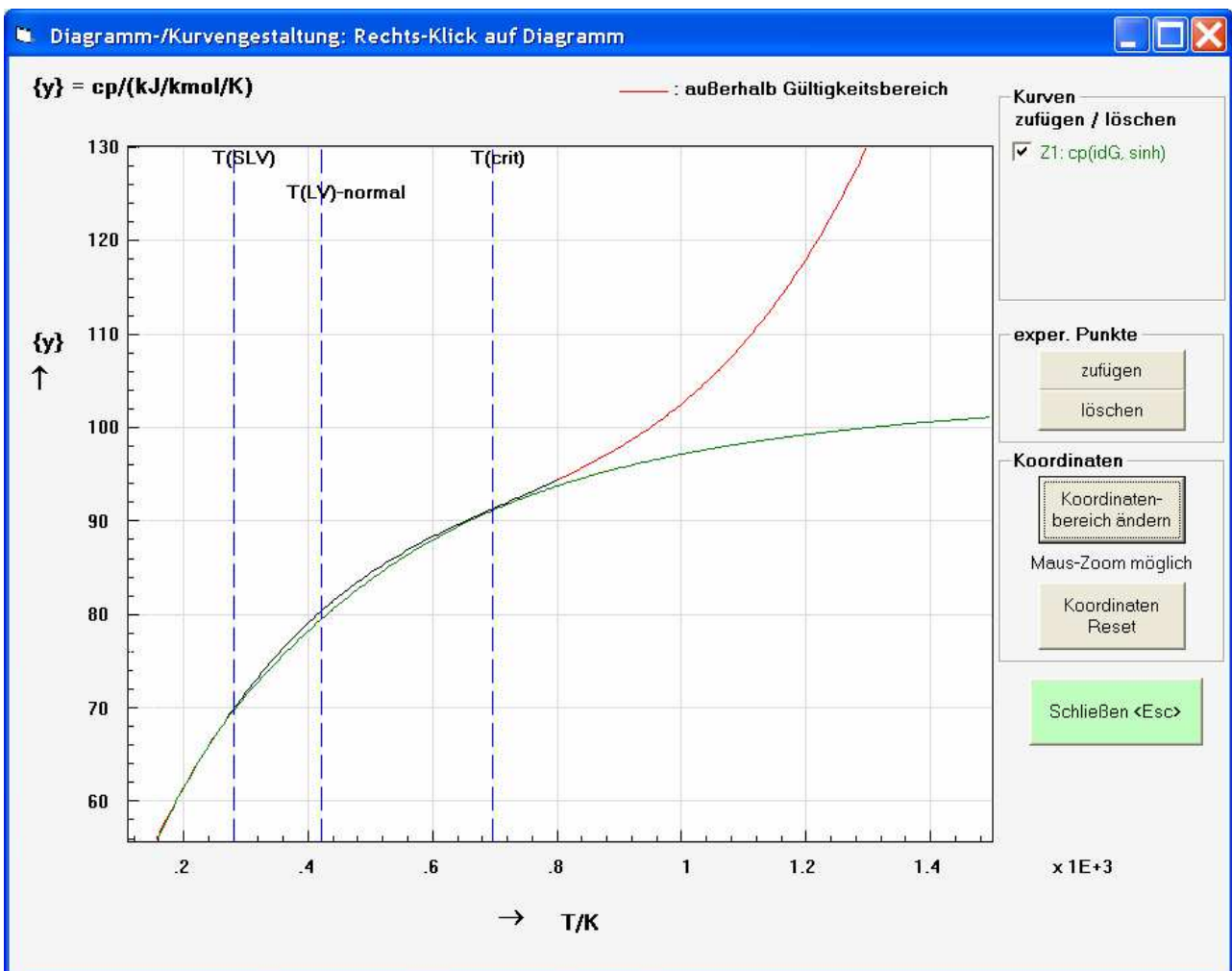
Insgesamt stehen in **MDB** 18 Funktionen $y = f(T)$ zur Verfügung.

Es sei auf die Möglichkeit hingewiesen, für alle Funktionen $y = f(T)$ auch „implizite“ Berechnungen durchzuführen, d.h. den Funktionswert vorzugeben und die zugehörige Temperatur zu berechnen. Von besonderer Bedeutung ist diese Methode, um Siedetemperaturen für gegebene Drücke zu berechnen.



Die 18 Temperaturfunktionen von MDB

6.2 MDB-Diagramme $f(T)$



Grafik-Beispiel: Vergleich der Funktionsverläufe $f(T)$ beider Datenbank-Funktionen für die Idealgas-Wärmekapazität; Polynom = schwarze Kurve, sinh/cosh-Funktion = grüne Kurve

Alle 18 Funktionen $y = f(T)$ stehen auch im Diagramm-Modus zur Verfügung.

Experimentelle Einzelpunkte, die in der Datenbank zusätzlich zu den Funktionsparametern enthalten sind („single value“), werden in der Diagramm-Grafik dargestellt. Sie sind damit ein nützliches Hilfsmittel, um die Richtigkeit einer Funktion $y = f(T)$ beurteilen zu können. Ihr Erscheinungsbild in der Grafik kann über „Optionen“ eingestellt werden.

Beachten Sie, dass in **MDB** insgesamt vier experimentelle p - T -Datenpunkte aufgenommen werden können (zwei Punkte unter Antoine-low Pressure, zwei Punkte unter Antoine-high Pressure). Alle diese experimentellen Punkte werden in alle Dampfdruck-Funktionsdiagramme eingezeichnet.

Zum Zweck des Datenvergleichs können in die Diagramm-Grafik zusätzliche experimentelle Punkte eingezeichnet werden. Der Button *Experimentelle Daten zufügen* ruft den -Daten-Editor auf, der die Dateneingabe manuell oder per *.XY-File (bzw. LRG-File) erlaubt.

Für den Fall, dass für eine Größe y mehrere Temperaturfunktionen zur Verfügung stehen (Idealgas-Wärmekapazität, Dampfdruck) können die entsprechenden Kurven zum Vergleich in einem gemeinsamen Diagramm dargestellt werden („Kurven zufügen“).

Unter „Optionen/Diagramm“ stehen verschiedene Möglichkeiten der Diagrammgestaltung zur Verfügung, beispielsweise für Stärke und Farbe einer Funktionskurve, für die Gitterlinien oder für die Darstellung bzw. Unterdrückung der Fehlergrenzen einer Funktion.

6.3 Thermodynamische Sonderberechnungen

Zur Ausführung dieser Sonderberechnungen auf der Eigenschaftsseite *Caloric Data* muss das Programm liquid_f.exe im **MDB**-Arbeitsverzeichnis verfügbar sein.

6.3.1 Sonderberechnungen Kalorische Daten

Nach Betätigung des Buttons *Berechnungen* auf der Eigenschaftsseite *Caloric Data* werden die Differenzen (Real-Funktion – IdGas-Funktion) für H , G und S ausgegeben (zur Umrechnung vgl. Anhang B).

Für Umrechnungen zwischen konventionellen und Bildungs-Entropien wird die stöchiometrische Summe der Element-Standard-Entropien

$$\sum_j \left(\nu_{ij} \left| s_{o,j,Standard} \right. \right) \quad \text{Elemente } j \text{ in Stoff } i$$

für jeden Stoff angegeben.

Über den Button *Infotext* stehen weitere Berechnungsergebnisse zur Verfügung, u. a. die Umrechnung zwischen Bildungs- und konventionellen Funktionen (vgl. Anhang A) oder chemische Standard-Exergien (vgl. Anhang C).

Auf der folgenden Seite wird ein Beispiel für diesen Infotext gezeigt.

6.3.2 Sonderberechnungen Schmelz - / Sublimationsdaten

Nach Betätigung des Buttons *Berechnungen* auf der Eigenschaftsseite *Triple Point / Melting / Sublimation Data* wird für Kontrollzwecke ein Wert für den Tripelpunktdruck ausgegeben. Falls mehrere Dampfdruckgleichungen in **MDB** zur Verfügung stehen, kann der bevorzugte Typ unter *Optionen* eingestellt werden.

Aus einem bekannten Punkt der Sublimationsdruckkurve $p(SV) = f(T)$ (dem Tripelpunktdruck) und ihrem Anstieg (erhältlich aus der Sublimationenthalpie = Schmelzenthalpie + Verdampfungsenthalpie) können die zwei Parameter einer Geradengleichung $\ln(p(SV)/\text{kPa}) = A + B/T$ generiert werden (August-Gleichung).

Falls keine Sublimationsdruck-Parameter aus einer anderen Quelle zur Verfügung stehen, kann diese korrelierte Gleichung in die Datenbank übernommen werden (Button *Übernehmen*). Die Gleichung steht dann als Gleichung #18 für Berechnung und Diagramm-Darstellung zur Verfügung.

Über den Button Infotext sind weitere Angaben zu dieser Berechnung zugänglich (Beispiel s. nachstehend).

UMRECHNUNG thermodynamischer Standardfunktionen

zwischen Idealgas- und Realzustand

-> Standard-Bildungsgröße eines Stoffes:

Reaktionsgröße der Bildung des Stoffes aus seinen
im stabilen Zustand bei den Standardbedingungen
T(0) und p(0) angenommenen Elementen
["stabiler" Zustand für gasförmige Elemente: Idealgas]

-> Trichlormethan; Chloroform

Realzustand des Stoffes bei T(0), p(0): LIQUID

Varianten p(LV): FKM
del(LV)h: MDB
EOS: Virialgleichung

Zwischenwerte

für T(0)/K = 298.15 p(LV)/kPa = 0.2616455E+02
v(V) ln phi*(V) dlnphi*(V)/dT
0.9357963E+02 -1.230457E-01 0.1576790E-03
v(L) dv(L)/dT del(LV)h
0.8066164E-01 0.1059904E-03 0.3129530E+05

Ergebnisse

[Details zu den Berechnungsmethoden siehe Manual]

1. Rechenweg

Delta(B)h0(St) (Real)	Delta(B)g0(St) (Real)	s(conv)0(St) (Real)	
-3.140815E+05	-3.380788E+04	-9.400423E+02	del(r-iG)
◇	◇	◇	del(r-iG)
◇	◇	◇	Diff(b-T)
-1.1326611E+06	-7.183579E+05	0.2016368E+03	ber
◇	◇	◇	del (b-T)

Funktionsergänzung und vergleichende Umrechnung
zwischen Bildungs- und konventionellen Funktionen

Funktionsergänzung

del(B)s(r)(St) = ◇ g(conv)(r)(St) = ◇
del(B)s(iG)(St) = -1.100050E+03 g(conv)(iG)(St) = -1.893984E+06
Umwandlung z(conv) -> del(B)z
del(B)g(r)(St) = ◇ del(B)s(r)(St) = ◇
del(B)g(iG)(St) = -6.845620E+05 del(B)s(iG)(St) = -1.100010E+03
Umwandlung del(B)z -> z(conv)
g(conv)(r)(St) = ◇ s(conv)(r)(St) = ◇
g(conv)(iG)(St) = -1.893972E+06 s(conv)(iG)(St) = 0.2956370E+03

Chemische Standard-Exergie [Umgebung nach SZARGUT II]

mittels Bildungs-G	mittels G (conv)
ex(r)(St) = ◇	ex(r)(St) = ◇
ex(iG)(St) = 0.6375300E+06	ex(iG)(St) = 0.6375288E+06

Kontrollrechnung für den Tripelpunkt (Gasphase: Idealgas)

-> Tribrommethan; Bromoform
Realzustand des Stoffes bei T(0), p(0): LIQUID
Varianten p(LV)(TP): FKM
del(LV)h: MDB

Ergebnisse

[Details zu den Berechnungsmethoden siehe Manual]

für T(SLV) [bzw. T(SL)] aus MDB und
p(SLV) aus MDB [oder berechnet] mittels p(LV)-Gleichung

del(LV)h + del(SL)h = del(SV)h
0.4473379E+05 0.1160000E+05 0.5633379E+05

p(SV)-Konstt. für ln (p/kPa) = A - B / (T/K)
[berechnet aus T(SLV), p(SLV), del(SV)h]
bei Übernahme in MDB erfolgt Überführung in:
lg (p/kPa) = A(ANT) - B(ANT) / (C(ANT) + (t/°C))
[A(ANT) = A / ln 10; B(ANT) = B / ln 10; C(ANT) = 273.15]
[A = 0.2271231E+02 B = 0.6775359E+04]

Kontrollwert SV:

T(Kontr)/K = 0.2981500E+03 p(SV)(T)/kPa = 0.9877155E+00

(Beispiel Bromoform)

verwendete Abkürzungen

(iG) Idealgaszustand
(r) Realzustand
(St) unter Standardbedingungen
z(conv) konventionelle Größe z
z(B) Bildungsgröße z
FKM Dampfdruckgleichung nach Frost/Kalkw/Miller
ex molare Exergie

Infotext thermodynamische Umrechnungen
(Beispiel Chloroform)

Syst-Nr. 18 C H Br3 CHBr3

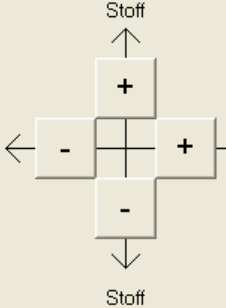
Tribrommethan; Bromoform CASRN: 75-25-2

Einheiten ("Ingenieur-SI"): m, s, K (°C), kg, kmol, kN, kPa, kJ, kW, kC

Eigenschafts-Gruppe Nr. 16

Triple Point / Melting / Sublimation Data
equation for sublimation pressure $\lg(p/\text{kPa}) = A + B/(C+t) + D \cdot \lg(T)$

135	triple point T (SLV)	281.2	Lit[20]
136	triple point p (SLV)	.25104	Lit[20]
137	melting point T (SL)	281.2	Lit[20]
138	enthalpy of fusion delta (SL)H	11600	Lit[20]
139	A	<>	Lit[---]
140	B	<>	
141	C	<>	
142	D	<>	
143	lower limit T	<>	
144	upper limit T	<>	



AUGUST-Konstanten für Sublimationsdruck-Berechnung: Kontrollwert für p(SLV) aus Dampfdruckgleichung

Berechnen Übernehmen Infotext

Kontrollwert p (SLV) .2510374

Sublimationsdruck-Gleichung
AUGUST: $\ln(p/\text{kPa}) = A + B/T$

A	22.71231
B	-6775.359

Test des Datenbankwerts des Tripelpunktdrucks $p(\text{SLV})$ und Generierung einer 2-konstantigen Sublimationsdruck-Gleichung $p(\text{SV}) = f(T)$ auf der Eigenschaftsseite *Triple Point / Melting / Sublimation Data*

Für die thermodynamischen Umrechnungen werden folgende Parameter der Datenbank MDB genutzt:

- Virialgleichung (Realgasvolumen, Fugazitätskoeffizient und seine Temperaturableitung, Berechnung des Zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$ und von dB/dT aus kritischen Daten nach PITZER/CURL)
- Dampfdruckgleichungen
- Gleichungen für die Verdampfungsenthalpie (DB-Gleichung oder Dampfdruckgleichung)
- Gleichung für die Flüssigkeitsdichte und Temperaturableitung
- Gleichung für die Feststoffdichte und Temperaturableitung
- Gleichungen für die Idealgaswärmekapazitäten
- Gleichung für die Flüssigkeitswärmekapazitäten
- Gleichung für die Feststoffwärmekapazitäten (beim Fehlen einer Wärmekapazitätsgleichung: Nutzung der I. ULICHschen Näherung)
- Schmelzenthalpie
- Daten für Tripelpunkt (Temperatur und Druck [evtl. als $p_{T(\text{SLV})}^{\text{LV}}$ aus Dampfdruckgleichung])
- Gleichung für den Sublimationsdruck (aus Tripelpunkt und Sublimationsenthalpie $\Delta^{\text{SV}}\bar{h}$ [über $\Delta^{\text{SV}}\bar{h}_{\text{TP}} = \Delta^{\text{SL}}\bar{h}_{\text{TP}} + \Delta^{\text{LV}}\bar{h}_{\text{TP}}$ am Tripelpunkt])
- Sublimationsdruckgleichung [evtl. für Tripelpunkt als $p_{T(\text{SLV})}^{\text{SV}}$ bzw. $T_{(0)}(p_{T(0)}^{\text{SV}})$ und Direktberechnung von $\Delta^{\text{SV}}\bar{h}$ aus der Sublimationsdruckgleichung]
- Stöchiometrische Summen der konv. Standardentropien der Elemente j in den Stoffen i als

$$Su_s = \sum_j |v_{ji}| \bar{s}_{\text{conv},oj}^{\ominus}$$

- Stöchiometrische Summen der chem. Standardexergien der Elemente j in den Stoffen i als

$$Su_{\text{ex}} = \sum_j |v_{ji}| \bar{e}_{x,oj}^{\ominus}$$

Syst-Nr. 21 C H Cl3 Cl-CH(Cl)-Cl
Trichlormethan; Chloroform CASRN: 67-66-3

Einheiten ("Ingenieur-SI"): m, s, K (°C), kg, kmol, kN, kPa, kJ, kW, kC

Eigenschafts-Gruppe Nr. 15
 Caloric Data (molar)

128	delta(F)H	298.15 K; p-normal	<>	Lit[---
129	delta(F)H	idG; 298.15 K; p-normal	-102900	Lit[20]
130	delta(F)G	298.15 K; p-normal	<>	Lit[---
131	delta(F)G	idG; 298.15 K; p-normal	-70100	Lit[20]
132	S (conv.)	298.15 K; p-normal	<>	Lit[---
133	S (conv.)	idG; 298.15 K; p-normal	295.6	Lit[20]
134	delta(C)H	298.15 K; p-normal	-380000	Lit[20]

Stoff

+

-

+

-

Stoff

zusätzliche Berechnung thermodynamischer Funktionen

Berechnen	delta(F)H, Differenz (Real - IdG)	-31408.15	L
	delta(F)G, Differenz (Real - IdG)	-3380.788	
	S(conv.), Differenz (Real - IdG)	-94.00423	
Infotext	stöch. Summe der Element-Stand.-Entropien	405.6965	
	stöch. Summe der Element-Stand.-Exergien	598246	

Eigenschaftsseite *Caloric Data*

Beispiel einer thermodynamischen Berechnung an Chloroform: Mit Hilfe der angegebenen Differenzwerte können nun die drei Standard-Realfunktionen berechnet werden, die in der Datenbank noch nicht enthalten waren. Im Beispiel liegt der Stoff unter Standard-Real-Bedingungen in flüssiger Phase vor (Kennzeichnung als „L“).

7. Optionen

Unter dem Hauptmenüpunkt *Optionen* können folgende Einstellungen vorgenommen werden:

- Modus „Editieren / Auto-Save“ Ein/Aus
- Stoffliste Deutsch/Englisch
- Stoffdatenlisten-Gestaltung
- Diagramm-Gestaltung
- Einstellungen für thermodynamische Berechnungen auf der Eigenschaftsseite *Caloric Data*
- Einstellung für Datenbank-Zugriffs-Modus;
bei Einstellung der Option „Shared“ kann von mehreren Prozessen/Computern auf eine geöffnete Datenbank zugegriffen werden

8. Suchmöglichkeiten der Datenbank

Unter dem Hauptmenüpunkt MDB-Suche stehen 12 Suchobjekte zur Verfügung.

(1/2) Formel-/Formelfragmentsuche: Zeichenketten-Suche in den Summenformel-Feldern der aktuell geladenen Datenbank (nicht in der Synonymdatei SYNOM7.TXT (!); in der Synonymdatei kann nach Formeln oder Formelfragmenten unter dem Hauptmenüpunkt Stoffnamen-Auskunft gesucht werden.)

Beispiel Formelfragment: Nach Eingabe **C6** werden alle in der Datenbank befindlichen Stoffe mit der C-Zahl 6 aufgelistet.

(3) chemische Struktur:

Suche von Stoffen mit bestimmten Strukturmerkmalen; auf die Angabe widersprüchlicher Kriterien - z. B. gleichzeitige Markierung „Aliphat“ und „Aromat“ - wird hingewiesen. Alle gewählten Strukturmerkmale sind mit dem UND-Operator verbunden. Insgesamt kann unter 31 Strukturkriterien gewählt werden.

Beispiel: Suche Aromaten, die Chlor enthalten (2 Suchkriterien: „Aromat“ und „Cl“).

Die Fundstücke sollen alle markierten Merkmale erfüllen (AND-Verknüpfung aller gewählten Merkmale)

Element
 anorganische Verbindung (inkl. Elemente)
 Verbindung enthält folgendes Element (Al, Fe, Si, ...)

organische Verbindung

<input type="checkbox"/> aliphatische Verbindung	<input type="checkbox"/> cyclische Verbindung
<input type="checkbox"/> Aromat	<input type="checkbox"/> Nichtaromat
<input type="checkbox"/> CH-gesättigte Verbindung	<input type="checkbox"/> CH-ungesättigte Verbindung
<input type="checkbox"/> Ring enthält nur C und H	<input type="checkbox"/> Heterocyclus

enthält Heteroatome nur C und H (Kohlenwasserstoff)

Heteroatome: F Cl Br I
 O N S P andere (Si, Al, ...)

<input type="checkbox"/> Alkohol Phenol	<input type="checkbox"/> Ether	<input type="checkbox"/> Aldehyd Keton
<input type="checkbox"/> Ester	<input type="checkbox"/> Säure Säureanhydrid	
<input type="checkbox"/> Amin	<input type="checkbox"/> Nitril	<input type="checkbox"/> Nitro
<input type="checkbox"/> Sulfid	<input type="checkbox"/> Thiol	

Suche nach enthaltenem Element, wie Al, Fe, Si, ...

Suche nach mehreren Elementen, Beispiel Fluorchlorkohlenwasserstoffe: zuerst ist eine Suche nach Cl-haltigen Stoffen durchzuführen und eine zweite Suche nach Fluor anzuschließen, diesmal jedoch mit „Ergebnisliste als Suchobjekt“ (AND-Suche).

(4) Eigenschaftswerte 1..223: Suche von Stoffen mit Zahlenwerten in den Datenfeldern zwischen den Vorgabewerten „Anfangswert“ und „Endwert“. Sinnvoll ist diese Variante für nicht-temperaturabhängige Stoffkonstanten wie z. B. Molmasse, Dielektrizitätskonstante oder krit. Temperatur. Die Zuordnung einer Eigenschaftsnummer (1..223) kann über den entsprechenden Hilfe-Button, über den Hauptmenüpunkt Struktur oder im Abschnitt 4 dieses Handbuchs eingesehen werden.

Beispiel: Suche Stoffe mit einem Normalsiedepunkt $T > 373$ K

Eingabe: Eigenschaft Nr. 19, $T_A/K = 373,01$, $T_E/K = 5000$ (willkürlicher hoher Wert).

(4a) Differenz zweier Eigenschaftswerte: analog (6)

Beispiel: Suche Stoffe mit Tripelpunkt-T > Schmelz-T

Eingabe: Eigenschaft Nr. I = 135, Eigenschaft Nr. II = 137

(4b) Absolutwert von Eigenschaftswerten:

Beispiel: Suche alle Stoffe, für die Daten der Freien Idealgas-Bildungsenthalpie vorhanden sind

Eingabe: Eigenschafts-Nr. = 131, Bereich 1E-6 bis 1E12

-
- (5) $y = f(T)$: Analog (4), nur dass anstatt einer Konstanten ein berechneter Funktionswert $y = f(T)$ verwendet wird. Es werden eine bestimmte Funktion f , der Suchbereich $f_A \dots f_E$ und eine Temperatur T vorgegeben.
Beispiel: Suche von Stoffen, die bei 313 K eine L-Dichte im Bereich 900...1000 kg m⁻³ besitzen
Eingabe: Funktion = L-Dichte, $\{T\} = 313$, $\{f_A\} = 900$, $\{f_E\} = 1000$
- (6) **Literaturstelle, allgemein:** Suche von Stoffen, für deren Daten eine bestimmte Literaturquelle [xxx] vorkommt
- (7) **Literaturstelle zu einer Eigenschaft:** Suche von Stoffen, die für eine bestimmte Eigenschaft 1...223 eine bestimmte Literaturquelle [xxx] besitzen.
Wichtig: Geben Sie als Eigenschaftsnummer (1...223) den Wert ein, der auf der gleichen Zeile wie die Literaturnummer steht.
Für diese Suchobjekt steht die Option NOT zur Verfügung.
Beispiel: Suche von Stoffen, für die die Eigenschaftswerte 130 (delta(F)g_real) nicht von der Literaturquelle [141] stammen.
Eingabe: Literaturnummer = 141; Eigenschaftsnummer = 130, NOT-Checkbox markieren
- (8) **Kältemittel mit R-Nomenklatur:** Zeigt (ohne Eingabe eines Parameters) alle Stoffe der Datenbank, die mit einer R-Nummer (Refrigerant) versehen sind.
- (9/10) **UNIFAC-Parameter:** Suche von Stoffen, die mit einem bestimmten UNIFAC-Parameter gekennzeichnet sind.
- (11): **Aggregatzustand bei 25 °C und Normaldruck:**
Suche von Stoffen, die unter diesen Bedingungen den Aggregatzustand V, L oder S haben.
- (12): **Struktur-Klassifikation für Flüssigkeiten nach EWELL/HARRISON/BERG (Klassen 1 ... 5):**
Suche von Stoffen, die zu einer bestimmten E-H-B-Klasse gehören

Nach dem ersten Suchlauf wird die Liste der Treffer angezeigt. Erst danach ist unter „Suchbereich“ die Option *nebenstehende Trefferliste* aktiv. Wenn diese Option für den Suchbereich in einem zweiten Suchlauf mit einem anderen Suchobjekt gewählt wird, besteht also für beide Suchobjekte eine UND-Verknüpfung.

Wie eine ODER-Verknüpfung verschiedener Suchobjekte realisiert werden kann, soll an einem Beispiel demonstriert werden, der Suche aller vorhandenen C12- ODER C14- Kohlenwasserstoffe:

- Suchobjekt Summenformel (Fragment) „C12“, Suche ausführen
- Suchobjekt Summenformel (Fragment) „C14“, Suche ausführen nach Wahl der Option *Anfügen der neuen Ergebnisse an die Trefferliste*
- Suchobjekt Chemische Strukturmerkmale, Auswahl „organische Verbindung“ und

Beispiel: Eigenschaft 19 = Normalsiedetemperatur T/K

„nur C und H“, Suchbereich = „nebenstehende Trefferliste“, Suche ausführen

Für einige Suchobjekte kann die NOT-Bedingung aktiviert werden. Für das Beispiel links bedeutete die NOT-Bedingung „Suche Stoffe, deren Normalsiedetemperatur NICHT im Bereich 290...350 K liegt“.

Eine NOT-Verknüpfung zweier Suchkriterien kann mit Hilfe der Option für den Suchbereich *außer Trefferliste* erreicht werden.

Die Checkbox Abs(olut) für das Suchobjekt „Eigenschaftswerte“ ermöglicht eine Suche unabhängig vom Vorzeichen der Datenbankwerte.

Zur Übernahme der Suchergebnisse in eine MDB-Datenliste vgl. Abschnitt 9.

Für den Excel-Export einer Suchliste stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

- Kopie über den Button *Clipboard* (der Listeninhalt wird dabei Excel-gerecht konvertiert)
- Erzeugung eines Excel-kompatiblen CSV-Files

9. MDB-Stoffdatenlisten

Die Auswahl der Stoffe für eine selektive Liste erfolgt durch Markieren in der Stoffliste (Häkchen setzen).

Es sind 2010 Stoffe markiert.

Listen-Parameter
Es können bis zu 8 Eigenschaftswerte pro Zeile für jeden Stoff geschrieben werden.

Zahl der Einzeleigenschaften pro Zeile n = 4

Geben Sie die Nummern der gewünschten Eigenschaften an:

15 16 17 18 0 0 0 0

Entnehmen Sie die Zuordnung der Eigenschaftsnummern dieser Liste

Listenart

- Liste mit Stoffnamen, Formel und CAS-Nr.
- Liste mit n Einzeleigenschaften 1...218**
- Liste mit n Eigenschafts-Gruppen
- Liste mit berechneten Funktionswerten $y = f(T)$
- Liste mit berechnetem $z(cr)$

Ergebnisliste (editierbar) — (Evtl. manuelle Änderungen dieses Textes werden auch im Druck- oder Filetext wirksam.)

	#15	#16	#17	#18
Eigenschaft #15: T (crit.)				
Eigenschaft #16: p (crit.)				
Eigenschaft #17: rho (crit.)				
Eigenschaft #18: omega (PITZER acentric factor)				
Luft	132.45	3774	316.5082	0.
Silber	6410	481000	318	.1499
Silberbromid	<>	<>	<>	<>
Silberchlorid	<>	<>	<>	<>
Silberiodid	<>	<>	<>	<>
Silbernitrat	<>	<>	<>	<>
Silbersulfid	<>	<>	<>	<>
Aluminium	9300	570000	691.85	-.3054
Aluminiumtribromid	763	2890	860	<>

vor neuer Rechnung alte Liste löschen (Standard) neue Liste hinzufügen

Liste löschen Liste drucken Textfile schreiben

Beispiel einer Liste mit vier Einzeleigenschaften, eine Zeile pro Stoff

Es gibt fünf verschiedene Arten von MDB-Stoffdatenlisten:

- a) Liste ohne Eigenschaften: Sie enthält auf einer Zeile neben der **MDB**-Systemnummer die Summenformel, die CAS-Nr. und den Stoffnamen.

Beispiel: Markierung von 7 Stoffen in der Stoffliste → Hauptmenüpunkt *MDB-Datenlisten* → Option *Liste mit Stoffnamen, Formel und CAS-Nr.*

```
file BASDAT.MD7 (Version 5.11.2009, 18:38 Uhr)
```

15	C	Cl3	F	75-69-4	Trichlorfluormethan
16	C	Cl4		56-23-5	Tetrachlormethan
17	C	F4		75-73-0	Tetrafluormethan
18	C	H	Br3	75-25-2	Tribrommethan; Bromoform
19	C	H	Cl F2	75-45-6	Monochlordifluormethan
20	C	H	Cl2 F	75-43-4	Dichlorfluormethan
21	C	H	Cl3	67-66-3	Trichlormethan; Chloroform

- b) übersichtliche Liste mit einer Zeile pro Stoff und einer variablen Zahl von Eigenschaften: Eine Zeile kann zwischen 1 und 8 Eigenschaften enthalten. Sollte bei der 7. oder 8. Eigenschaft ein Zeilenumbruch erfolgen, sollte das Bildschirm-Ausgabefenster durch Ziehen vergrößert werden. Bei mehr als 4 Eigenschaften sollte bei gewünschter Druckerausgabe auf Querformat eingestellt werden (im entsprechenden Drucker-Fenster vom Programm aus möglich). Außerdem können über den Hauptmenüpunkt *Optionen* Randbreite und Drucker-Schriftgröße passend eingestellt werden.

Beispiel: Markierung von 3 Stoffen in der Stoffliste → Hauptmenüpunkt MDB-Datenlisten → Option Liste mit n Eigenschaften 1...223 → Zahl der gewünschten Eigenschaften = 3
→ Eingabe der Nummern der Eigenschaften: 15 , 16 und 17 (kritische Daten)

```
file BASDAT.MD7 (Version 6.11.2009, 18:38 Uhr)
Einheiten 'Ingenieur-SI': m, s, K (°C), kg, kmol, kN, kPa, kJ, kW, kC
```

Eigenschaft	#	15	16	17
T (crit.)	K			
P (crit.)	kPa			
RHO (crit.)	(kg/m ³)			
CCl4	Tetrachlormethan	556.4	4560	558
CF4	Tetrafluormethan	227.5	3738.9	629
CHBr3	Tribrommethan; Bromoform	696	6090	884

- c) mehrzeilige Liste mit einer Eigenschaftsgruppe (oder mehreren) pro Stoff (beispielsweise die Eigenschaftsgruppe der kritischen Daten oder der ANTOINE-Dampfdruckparameter)

Beispiel: Markierung von 3 Stoffen in der Stoffliste → Hauptmenüpunkt MDB-Datenlisten → Option Liste mit n Eigenschaftsgruppen → Markieren der Eigenschaftsgruppen 3 (kritische Daten) und 23 (Sicherheits- und Umweltdaten)

C	CCl4	CCl4		
	Tetrachlormethan	Methane, Tetrachloro-		
	CAS-Nr.: 56-23-5	System-Nr.: 16		
3	Critical Data			
3	15 T (crit.)/K	= 556.4		[1]
3	16 P (crit.)	= 4560		[1]
3	17 RHO (crit.)	= 558		[1]
3	18 OMEGA (PITZER acentric factor)	= .193		[6]
23	Safety Data/Environmental Data			
23	210 T (flash)/K	=		[--]
	. . .			

- d) einzeilige Liste mit einem ausgewählten berechneten Funktionswert.

Beispiel: Markierung von 7 Stoffen in der Stoffliste → Hauptmenüpunkt MDB-Datenlisten → Option Liste mit berechneten Funktionswerten $y = f(T)$ → Markieren der Funktion Nr. 8 (Idealgas-Wärmekapazität, Polynomfunktion) → Eingabe des Temperaturwertes $T/K = 500$
→ Option T-Gültigkeitsgrenzen beachten

```
file BASDAT.MD7 (Version 5.11.2009, 19:12 Uhr)
cp(idG) (Polynom) /kJ/(kmol K) für T/K = 500
```

#15	Trichlorfluormethan	C Cl3 F	94.16251
#16	Tetrachlormethan	C Cl4	97.36513
#17	Tetrafluormethan	C F4	81.23913
#18	Tribrommethan; Bromoform	C H Br3	84.395
#19	Monochlordifluormethan	C H Cl F2	72.7725
#20	Dichlorfluormethan	C H Cl2 F	106.79
#21	Trichlormethan; Chloroform	C H Cl3	80.94625

Wird die Option bereinigte Liste gewählt, werden nur die berechneten Werte aufgelistet. Stoffe, bei denen die Berechnung einen Fehler produzierte oder für die ein T-Vorgabewert (z. B. Schmelz-

temperatur) nicht verfügbar war, werden nicht gelistet. Berechnungen außerhalb der T-Gültigkeitsgrenzen werden unter Angabe der T-Abweichung markiert.

Die Option nur zuverlässige Berechnungen innerhalb der T-Gültigkeitsgrenzen ermöglicht eine weitere Selektion.

e) einzeilige Liste mit dem berechneten Werten des kritischen Kompressibilitätsfaktors $z(\text{cr})$, der Element-Summe der Standard-Entropie oder der Element-Summe der Exergiewerte für jeden gewählten Stoff.

Die Option bereinigte Liste schließt alle Stoffe, für die kein Wert berechenbar ist, von der Auflistung aus.

Alle **MDB**-Datenlisten erfordern die Markierung der gewünschten Stoffe in der Stoffnamen-Liste (Setzen eines Häkchens in der entsprechenden Checkbox). Diese Markierung kann auch automatisch nach einer **MDB**-Suche vorgenommen werden, indem dort der Button „Treffer in Stoffliste markieren“ betätigt wird.

Es ist auch die alleinige Anzeige aller markierten Stoffe in der Stoffliste möglich.

Beispiel: Erstellung einer Datenliste mit allen Normalsiedepunkten im Bereich 373,15 K bis 473,15 K:

- MDB-Suche nach Einzeleigenschaft 19 (= Normalsiedetemperatur) im Bereich 373,15 K bis 473,15 K;
- Markierung der gefundenen Stoffe in der Stoffliste über entsprechenden Button;
- Anklicken Hauptmenüpunkt MDB-Datenlisten;
- Auswahl „Liste mit Einzeleigenschaften“, Zahl der Eigenschaften = 1, Nummer der Eigensch. = 19;
- Betätigung Button „Liste erstellen“

Für den Excel-Export einer MDB-Datenliste stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

- Kopie über den Button Clipboard (der Listeninhalt wird dabei Excel-gerecht formatiert)
- Erzeugung eines Excel-kompatiblen CSV-Files

10. Fitting

Unter „Fitting“ wird hier das Anpassen von Parametern A, B, C, \dots einer Funktion $y = f(A, B, C, \dots, T)$ an experimentelle Datenpaare y, T mittels Regressionsrechnung verstanden.

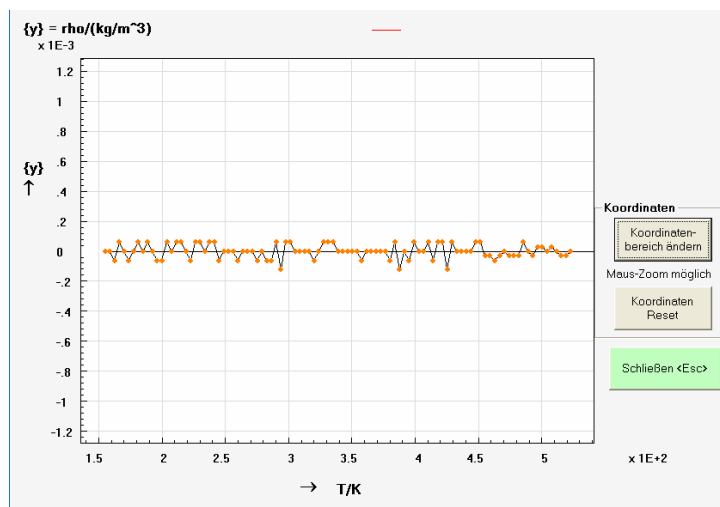
Die Zahl der Wertepaare y, T muss dabei größer als die Zahl der Gleichungs-Parameter sein.

Als Zahl der Gleichungs-Parameter gilt dabei die Gesamtzahl in der jeweiligen Gleichung (vgl. auch unten).

Bei einer zu geringen Zahl verfügbarer Datenpaare wird empfohlen, die vorhandenen Daten im Daten-Editor mehrfach zu listen.

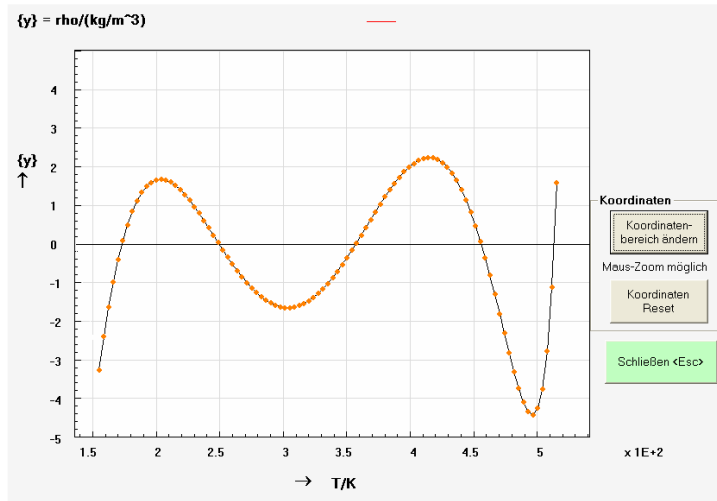
Die Bedienung des Fitting-Moduls sollte intuitiv problemlos möglich sein. Es sollen hier deshalb nur einige wenige Hinweise gegeben werden.

- Zur nichtlinearen Regression wird das Marquardt-Verfahren verwendet. Wie bei jedem nichtlinearen Verfahren ist der Erfolg von brauchbaren Startwerten für die anzupassenden Parameter abhängig. Für die angebotenen Gleichungen dürften dabei kaum Probleme auftreten, da jeweils günstige Startparameter voreingestellt sind. Beim Verwenden selbstkonstruierter Gleichungen (Seite *Allgemein*) sind unter Umständen einige Versuche erforderlich, bis passende Startparameter gefunden sind.
- Jedem Parameter ist eine Checkbox *fixiert/ nicht fixiert* zugeordnet. Im Zustand *fixiert* sind zwei Anwendungsmöglichkeiten enthalten:
 - Startparameter = 0: Der betreffende Gleichungsterm wird in der Regressionsrechnung nicht berücksichtigt; der Wert „Zahl der Gleichungs-Parameter“ wird dadurch aber nicht erniedrigt.
 - Startparameter $\neq 0$: Der betreffende Parameter behält den Wert des Startparameters unveränderlich bei.
- Der Erfolg eines Fittings kann am Wert der erreichten Fehlerquadratsumme bzw. der Rest-Standardabweichung abgelesen werden – je niedriger desto besser. Es wird in jedem Fall empfohlen, das Fitting-Ergebnis auch grafisch am y - T -Diagramm zu kontrollieren. Es sei hier besonders auf das Diagramm der Residualwerte hingewiesen. (Die Residualwerte sind die Differenzen zwischen experimentellen und berechneten Werten.) Im Idealfall sollten die Residualwerte zufällig verteilt um den Nullwert streuen. Ist im Diagramm eine deutliche funktionale Abhängigkeit der Residuen vom x -Wert erkennbar, ist das ein Hinweis auf eine ungenügende Flexibilität der angewandten Gleichung (keine adäquate Funktion bzw. ungenügende Zahl von Parametern).



Grafik der Residualwerte, Beispiel Ausgleich von L-Dichte-Daten über einen weiten T-Bereich mit Rackett-Gleichung (3 Parameter und T_{cr}) :

Die Gleichung erweist sich als adäquat; die Residuen sind klein und streuen zufällig um Null



Grafik der Residualwerte, gleich Daten wie oben, Ausgleich mit Polynom (5 Parameter):

Die Gleichung erweist sich als nicht-adäquat; die Residuen, zeigen einen systematischen Verlauf.

- Bei einer Regression sollte auch kontrolliert werden, ob alle verwendeten Terme einer Gleichung wirklich statistisch signifikant sind. So kann z. B. für stark streuende Daten ein Geraden-Ausgleich bereits völlig ausreichend sein; die zusätzliche Verwendung eines quadratischen Terms könnte hier den Wert der Fehlerquadratsumme evtl. noch leicht verringern, wäre aber aus statistischer Sicht nicht sinnvoll. Ein solcher Fall lässt sich am Spaltenwert $s(\text{Par})$ (= Standardabweichung des betreffenden Parameters) erkennen. Im Fall $[\text{abs}(s\text{Par})] \geq \text{abs}(\text{Parameterwert})$ ist dieser Parameter „statistisch nicht signifikant von Null verschieden“; auf den entsprechenden Term der Gleichung kann also verzichtet werden (Term deaktivieren durch Markieren der Checkbox, Startwert = 0).
- Wenn der zu den experimentellen Daten gehörige Stoff in die MDB-Stoffzentrale übernommen wurde, kann ein Regressionsergebnis direkt in die Datenbank übernommen werden (Parameter und T -Gültigkeitsgrenzen). Vergessen Sie im Fall der Funktion mol. Wärmekapazität nicht, den vorliegenden Phasenzustand V | L | S zu markieren, damit diese Daten auf der richtigen Eigenschaftsseite gespeichert werden.

Benutzen Sie die angebotenen Fitting-Funktionen für MDB-Eigenschaften (wie $\rho(L) = f(T)$ oder $\Delta(LV)h = f(T)$) nicht für den Ausgleich anderer Daten. Diese angebotenen Funktionen sind hinsichtlich Startwerten und Parameter-Begrenzungen auf die jeweilige MDB-Funktion zugeschnitten. Für die freie Verwendung stehend ausreichend Funktionen unter „Allgemein“ zur Verfügung.

Für freie Funktionseingaben steht unter „Allgemein“ ein Funktionsparser zur Verfügung. Die vom Nutzer eingegebenen Funktionsausdrücke werden automatisch in ein Textfile MyFunctions.txt gespeichert und stehen damit in späteren Sitzungen wieder zur Verfügung.

11. Stoffbezogener Kommentartext, Literaturverzeichnis

Im Fenster „Stoff-Zentrale“ ist über den Button *Kommentar zu diesem Stoff* für viele Stoffe ein Kommentartext zugänglich, der zusätzliche Informationen zur Herkunft und Zuverlässigkeit der Stoffdaten, über Messmethoden und gegebenenfalls über Zersetzungsneigung oder Sublimation gibt.

Falls die Stoffdaten mittels Vorausberechnungs- oder Korrelationsmethoden erhalten wurden, werden Hinweise auf diese Methoden gegeben. Eine Beschreibung dieser Methoden findet sich in:

R. P. DANNER, T.E. DAUBERT:

Manual for Predicting Chemical Process Design Data (DIPPR-Project).

Design Institute for Physical Property Data

Amer. Institute of Chemical Engineers

Dep. of Chemical Engineering, Pennsylvania State University, 1983

Vorhandene Kommentartexte können vom Nutzer editiert werden; die Änderungen können im Kommentar-Textfile MDB.KOM gespeichert werden.

Falls für den aktuellen Stoff kein Kommentar vorliegt, kann ein solcher vom Nutzer angefügt werden.

Das Literaturverzeichnis (Textdatei MDB.LIT) ist über den Menüpunkt *Dateien / Literaturverzeichnis* sichten/editieren zugänglich.

12. Werkzeug- und Hilfsprogramme

MD7tool.EXE kann

(1) ein (binärkodiertes) Datenfile *.MDB nach folgenden Kriterien aufsteigend sortieren:

- nach Summenformel
- nach CAS-RN
- nach Normalsiedetemperatur
- nach einer wählbaren Stoffeigenschaft 1...223
- nach der MDB-Systemnummer
- nach dem kritischen Kompressibilitätsfaktor

Die sortierten Daten werden unter einem wählbaren Namen als MDB-File gespeichert;

(2) ein (binärkodiertes) Datenfile *.MD7 in das Text-Format konvertieren (*.TX7), womit direktes Editieren oder eine Konvertierung in andere Datenbankformate ermöglicht wird. Das erzeugte Text-File kann mit diesem Programm auch wieder rückkonvertiert werden;

(3) ein Datenbankfile *.MD7 auf formale Fehler prüfen:

- Widersprüche zwischen Summenformel und Molmasse
- Mehrfach-Vorkommen eines Stoffes in der Datenbank
- fehlende Literaturangabe bzw. Literaturangabe ohne Daten
- fehlende chemische Strukturcharakterisierung
- fehlender Eintrag für einen Stoff im Synonym-File synom7.txt;

(4) zwei (binärkodierte) Datenbankfiles *.MD7 zu einem neuen File *.MD7 zusammenfügen.
Beachten Sie: Die Stoffe im Ergebnisfile werden dabei neu durchnummeriert (MDB-Nr).

(5) die leeren Datensätze eines Datenbankfiles *.MD7 physisch löschen (ab Version 7.3.6).
(Leere Datensätze werden beim Betätigen des Buttons „Löschen“ in MDB7Win.EXE erzeugt.)

MD7Tool.EXE kann über den Hauptmenüpunkt Dateien aufgerufen werden, ist aber auch als eigenständige EXE einsetzbar.

Lab1W.EXE

ist ein Hilfsprogramm zur Umrechnung von Einheiten und zur Berechnung von Molmassen aus Formeln. Darüber hinaus dient es auch für Konzentrationsberechnungen (Gemische mit 2 bis 6 Komponenten); die Ergebnistabellen sind über einen speziellen Button direkt nach MS-Excel übertragbar.

Lab1W.EXE kann über den Hauptmenüpunkt Einheiten umrechnen aufgerufen werden, ist aber auch als eigenständige EXE einsetzbar.

13. Programmpaket, Installation, verwendete Fileformate

Das Programmpaket umfasst folgende 12 Files:

- **MDB7Win.EXE**, das Hauptprogramm;
- **liquid_f.EXE**, das Programm für thermodynamische Zusatzberechnungen (vgl. Abschn. 6.3);
- **BASDAT_S.MD7**, das nach Summenformel sortierte aktuelle Gesamt-Datenbankfile; kann nach entsprechender Verknüpfung MDB7Win.EXE starten;
- **LEER.MD7**, eine leere Datenbank, die der Nutzer mit eigenen Daten füllen kann;
- **SYNOM7.TXT**, eine deutsch/englische Synonymliste zur Stoffsuche über Nameneingabe, gegenüber dem Vorgänger SYNOM.TXT wurde von ASCII- auf ANSI-Code umgestellt (betrifft Umlaute und ß);
- **MDB.LIT**, ein Textfile als Literaturverzeichnis,;
- **MDB.KOM**, ein Textfile mit stofforientierten Kommentartexten;
- **LAB1W.EXE**, das Einheiten-Umrechnungsprogramm (vgl. Abschnitt 11);
- **MD7TOOL.EXE**, Werkzeug für Datenbank-Files (vgl. Abschnitt 11);
- **MDBWin.PDF**, dieses MDB-Handbuch;
- **MyFunctions.TXT**, Textfile mit selbstdefinierten Funktionsausdrücken für das Fitting;
- **MDBHistory.TXT**, ein Textfile mit der Auflistung der Änderungen in neuen Versionen.

Die Synonymliste **SYNOM7.TXT** ist als Hilfsmittel für eine flexible – auch fehlertolerante – Eingabe gedacht, nicht als Zusammenstellung gültiger Substanznamen!

Sie enthält – neben den korrekten Namen - viele Stoffnamen, die nicht den gültigen Nomenklaturregeln entsprechen. Um eine möglichst hohe Trefferquote bei der Eingabe zu erreichen, wurde die in der Literatur zu findende Namensvielfalt berücksichtigt. Darunter befinden sich auch viele veraltete oder unkorrekte Bezeichnungen.

Wo möglich, wurden in der Synonymliste auch Kältemittelbezeichnungen, Handelsnamen und historische Bezeichnungen berücksichtigt.

Das Datenbankprogramm MDB7Win.EXE ist lauffähig unter allen Windows-Versionen ab Win 95.

Erläuterung der verwendeten Fileformate:

- *.**MD7**-Files (Binärcode): Datenbankfiles; können auch nach bestimmten Kriterien sortiert oder in das Textformat konvertiert werden (→ *.TX7) (s. Abschnitt 11); können nach entsprechender Verknüpfung (s. Abschnitt 14) MDB7Win.EXE starten;
- *.**TX7**-Files : Datenbankfile im Textformat
- *.**Z04**-Files (Binärcode): Liefern Stoffdaten für ältere Versionen der Anwendungsprogramme ZUST, VLE, KOMPLEX, FITHMO, POLMEPHA und DESTILLATION, werden von MDBWin erzeugt (Hauptmenüpunkt *Daten*);
- *.**Z05**-Files (Binärcode): Liefern Stoffdaten für ältere Versionen der Anwendungsprogramme ZUST und VLE;
- *.**Z06**-Files (Binärcode): Liefern Stoffdaten für die aktuellen Versionen der Anwendungsprogramme ZUST, VLE und KOMPLEX.

Während *.MD7 unsere gesamte Eigenschaftspalette (bis hin zu sicherheitstechnischen Eigenschaften) enthält, beinhalten Datenbankfiles *.Z06 nur ausgewählte Eigenschaften, die von den Anwendungsprogrammen ZUST, VLE und KOMPLEX tatsächlich benötigt werden; sie sind also bezüglich der enthaltenen Eigenschaften Teil-Datenbanken.

Die Datenbankformate *.Z04 und *.Z05 werden für die Programmversionen ab 26.09.2010 nicht mehr verwendet.

Eine *.Z0x-Datenbank kann vom Anwender mit MDB7Win.EXE erzeugt werden (Hauptmenüpunkt *Daten*).

Bei Erzeugung einer Z0x-Datenbank mit MDB7Win entspricht die Reihenfolge der Stoffe in *Z0x der aktuellen Sortierung der Stoffliste.

Sie können die korrekte Dateigröße S für eine Z06-Teildatenbank mit n Stoffen folgendermaßen kontrollieren: $S = (n + 1) * 776$ Byte

Die Datenbanken Z04...Z06 werden nur im Arbeitsverzeichnis von MDB7Win abgespeichert.

- *.**LIT**-File: Literaturquellen-File im Textformat; Formatierungsvorschrift s. Fileanfang vom MDB.LIT (bei Ihren evtl. Erweiterungen für eine eigene Datenbank fügen Sie Ihre neuen Quellenangabe am Ende an, um sich nicht von den Updates der Autoren abzukoppeln);
- *.**KOM**-File: stoffbezogenes Kommentarfile im Textformat; Formatierungsvorschrift s. Fileanfang von MDB.KOM;
- *.**TXT**-File:
 - a) Synonymliste im Textformat; Formatierungsvorschrift s. Fileanfang von SYNOM7.TXT; Achtung: in den Anwendungsprogrammen ZUST, VLE, KOMPLEX findet vorübergehend noch das ältere SYNOM.TXT Verwendung;
 - b) Textfile mit selbstdefinierten Ausdrücken für freie Fittingfunktionen;
 - c) Listen der Suchergebnisse (vgl. Abschnitt 9) im Textformat, Datenformatierung entspricht der Bildschirm-Ausgabe;
 - d) MDB-Stoffdatenlisten (vgl. Abschnitt 9) im Textformat, Datenformatierung entspricht der Bildschirm-Ausgabe;

-
- ***.CSV-File:** Listen der Suchergebnisse (vgl. Abschnitt 8) und MDB-Stofflisten (vgl. Abschnitt 9), bei deutscher RechnerEinstellung Dezimalzeichen = Komma, Spaltentrennzeichen = Semikolon (Voreinstellung, variabel unter „Optionen“); damit sind diese Dateien direkt in MS-Excel einlesbar;

 - ***.XY-Files:** Zweispaltiges Text-Format für x- und y-Werte einer Funktion $y = f(x)$; die erste Zeile ist für einen beliebigen Kommentartext vorgesehen.
Das Trennzeichen zwischen x- und y-Spalte (in der Regel das Komma) kann eingestellt werden. Beim Einlesen eines Files wird das verwendete Trennzeichen automatisch erkannt.
Wichtig: Dezimalzeichen ist immer der Punkt.
XY-Files werden in diesem Programm für das Einfügen von Punkten in die Diagramm-Grafik und als Datenquelle für das Fitting verwendet.
XY-Files können auch in die Diagramme der Anwendungsprogramme ZUST, VLE, KOMPLEX und KINETIK geladen werden.

 - ***.LRG-Files** stammen noch aus der Anfangszeit der Merseburger Software; ihre Verwendung ist weiterhin möglich. Sie können immer alternativ zu XY-Files *ingelesen* werden.
Es gelten die gleichen Regeln wie für XY-Files. Der Unterschied besteht darin, dass LRG-Files eine dritte Spalte enthalten, die allerdings im neuen Merseburger Programmsystem keine Anwendung findet.

14. Bedienungshinweise und Tipps, Sicherheit

Probleme unter Windows 7

Das Datenbanksystem **MDB** wird unter dem Betriebssystem Windows XP entwickelt. Nach den bisherigen Erfahrungen läuft **MDB7Win.EXE** weitgehend problemlos unter Windows 7. Aufgrund der rigoroseren Sicherheitsvorkehrungen von Windows 7 kann es zu Problemen bei Schreibvorgängen kommen; in diesen Fällen erfolgt ein entsprechender Hinweis. Im Lese-Modus wurden noch keine Einschränkungen beobachtet.

Verknüpfung der MD7-Dateien mit MDB7Win.EXE

Bei einem Klick auf ein Datenbankfile *.MD7 im Explorer sollte automatisch dieses File in MDB7Win.EXE geladen werden. Falls diese Funktionalität nicht automatisch bei der Programminstallation eingerichtet wurde, kann sie auf einfache Weise manuell realisiert werden:

- 1) Mausklick links auf eine MD7-Datei; im sich öffnenden Fenster wählen Sie „Programm aus einer Liste auswählen“; im nächsten Fenster suchen Sie Ihr Programm MDB7Win.EXE in der Liste und aktivieren die Option „Dateityp immer mit dem ausgewählten Programm öffnen“.
Wenn MDB7Win.EXE nicht in der Liste enthalten ist, finden Sie es unter dem Punkt „Durchsuchen“.
- 2) Alternativ können Sie unter XP die Verknüpfung MD7 – MDB7Win.EXE auch über Systemsteuerung/Ordneroptionen/Dateitypen vornehmen

Tastenfunktionen

- Mit der <Esc>-Taste gelangt man von jeder Programmposition jeweils eine Ebene tiefer bis schließlich zum Hauptmenü.
- Mit den Pfeiltasten <Auf> und <Ab> kann in den Eigenschafts-Eingabefeldern navigiert werden.
- Alternativ zur Navigation zwischen Stoffen und Eigenschaften mit dem Mauszeiger können die Tastenkombinationen Strg+Pfeil rechts bzw. Strg+Pfeil links für den Wechsel zwischen Eigenschaften und Strg+Pfeil auf bzw. Strg+Pfeil ab für den Wechsel zwischen Stoffen benutzt werden.

Stoffwahl

Im Bildschirm *Stoffwahl* bestehen dazu verschiedene Möglichkeiten:

- (1) Vorzugsvariante: Eingabe des Stoffnamens oder der CAS-Nummer im entsprechenden Eingabefeld der Stoffliste (dabei wird im Hintergrund immer auf die Synonymliste zurückgegriffen; das Synonym-Textfile *synom7.txt* muss also im MDB7Win-Arbeitsverzeichnis zur Verfügung stehen). Es sind danach drei verschiedene Reaktionen des Programms möglich:
 - 1) Der gewünschte Stoff wurde identifiziert und ist in der Datenbank enthalten: Die Markierung springt zum entsprechenden Stoff in der Stoffliste. Der Weg zur „Stoff-Zentrale“ führt dann über
 - <Enter>,
 - oder den Button *Weiter zur Stoff-Zentrale*
 - oder einen Doppelklick auf den Stoff in der Stoffliste.
 - 2) Der gewünschte Stoff wurde identifiziert, ist aber nicht in der Datenbank enthalten: Es erscheint ein Fenster mit dem entsprechenden Hinweis, das gleichzeitig Auskunft über den chemischen Namen, die Summenformel und die CAS-Nummer gibt.
 - 3) Der gewünschte Stoff konnte nicht identifiziert werden (evtl. falsche Schreibweise oder der Stoff ist nicht in der Synonymliste enthalten): Es erfolgt ein entsprechender Hinweis.

- (2) Eingabe der Summenformel nach Hill im entsprechenden Eingabefeld. Ein folgender Tastendruck <Enter> führt zum Sprung in die Stoffliste zu demjenigen Stoff, auf den diese Formel zum ersten Mal zutrifft. Falls eine bestimmte Summenformel mehrfach in der Datenbank auftritt, erfolgt mit jedem weiteren Tastendruck <Enter> ein Sprung in der Stoffliste zum nächsten Stoff mit dieser Summenformel.
- (3) Eingabe der **MDB**-Systemnummer des Stoffs im entsprechenden Eingabefeld der Stoffliste. Ein folgender Tastendruck <Enter> führt sofort zur „Stoff-Zentrale“.
- (4) Suchen des gewünschten Stoffs durch Scrollen in der nach Summenformel sortierten Stoffliste. Ein Doppelklick führt sofort zur „Stoff-Zentrale“.
Bei komplizierteren Stoffnamen sollte diese Methode auch angewandt werden, wenn Methode (1) erfolglos war.

Bei der Eingabevariante (1) kann die **Nameneingabe** vereinfacht werden, indem statt methyl nur me- und statt ethyl nur et- eingegeben wird. Die Eingabe ist tolerant gegen Leerzeichen, runde und eckige Klammern und Bindestriche im Stoffnamen, sowie gegen Groß-/Kleinschreibung und c-/ k-Schreibweise.

Weitere mögliche Abkürzungen oder alternative Schreibweisen:
tr- /trans-; oxyd/oxid; äth/eth; säure/saeure; sulph/sulf

Anzeigemöglichkeiten im Fenster „Stoffliste“

Die Stoffliste kann nach dem Inhalt der Spalten MDB-Systemnummer, Summenformel und CAS-Nummer sortiert werden (Betätigung des entsprechenden Buttons am Kopf der Spalte).

Eine zusätzliche Spalte mit einer Stoffeigenschaft 1...223 kann in die Stoffliste eingefügt werden, beispielsweise die Schmelztemperatur (Eigenschaft #137). Eine solche Zusatz-Spalte besitzt ebenfalls einen Sortier-Button.

Um eine bessere Übersicht über die markierten Stoff der Stoffliste zu erhalten (erkennbar am Häkchen links in der Zeilen-Checkbox), ist die alleinige Darstellung aller markierten Stoffe möglich.

Wozu dient die Markierung von Stoffen in der Stoffliste?

Die Markierung von Stoffen (Checkbox am linken Rand) ist für folgende Fälle von Bedeutung

- Kennzeichnung der Stoffe für MDB-Stoffdatenlisten,
- Kennzeichnung der Stoffe für die Generierung von Teil-Datenbanken,
- Kennzeichnung einer Teilmenge für Suchprozeduren.

Einheit einer Stoffeigenschaft finden

Prinzipiell sind die Einheiten durch konsequente Verwendung des „Ingenieur-SI“ zweifelsfrei festgelegt (vgl. Abschnitt 4).

Wenn der Mauszeiger im Fenster *Eigenschaftsgruppe ##* auf eine Stoffeigenschaft (1...223) gesetzt wird, wird die jeweilige Einheit als „Tooltip“ automatisch angezeigt.

Datenbank durch den Nutzer erweitern

Das Hinzufügen neuer Stoffe erfolgt vom Fenster „Stoffliste“ aus (Button *neuen Stoff hinzufügen*).

Es wird dem Nutzer dringend empfohlen, für neue Stoffe ein neues Datenbankfile anzulegen, da er sich beim Anhängen neuer Stoffe an die von den Entwicklern gelieferte Datenbank von zukünftigen Updates dieser Bank abkoppelt. Eine leere Datenbank LEER.MD7, die vom Nutzer dann einen selbstgewählten Namen *.MD7 erhält, wird für diesen Zweck mitgeliefert. Die eigene Datenbank kann auf einfache Weise an die Original-Datenbank angehängt werden (*Dateien / MD7-Filewerkzeug*)

Zusammenfügen mehrerer MD7-Datenbanken

→ 11. Werkzeug- und Hilfsprogramme

Löschen eines Stoffes aus der MD7-Datenbank

Über den Button *Löschen der Stoffdaten* im Stofflisten-Fenster werden zwar alle Daten des gewählten Stoffes gelöscht, die Leerstelle in der Datenbank bleibt aber erhalten. Derartig gelöschte Stoffe sind in der Stoffliste durch eine Punktfolge „.....“ für die Stoffbezeichner gekennzeichnet; alle Datenbank-Ziffern werden auf Null gesetzt.

Das Entfernen einer solchen Leerstelle ist standardmäßig nicht vorgesehen, da sich dadurch die MDB-Systemnummern der Stoffe ändern (diese Systemnummern sind die laufenden Nummern der Stoffe in der unsortierten Datenbank); vgl. aber nächsten Absatz.

Physisches Löschen eines leeren Datensatzes

Ab Version 7.3.6 ist das physische Entfernen leerer Datensätze sehr einfach mittels MD7-Filewerkzeug möglich (aufrufbar über Menü „Dateien“).

Alternativ ist folgende manuelle Methode möglich::

- Markieren des/der betreffenden Stoffes/Stoffe in der Stoffliste (Häkchen setzen am Zeilenanfang)
- Button „Umkehrung der Markierung“ betätigen
- unter dem Hauptmenüpunkt *Dateien* den Punkt *MDB-Teildatenbank erzeugen* wählen
- der bereinigten Datenbank einen Namen *.MDB zuweisen; abspeichern

Es ist zu beachten, dass beim physischen Löschen von (leeren) Datensätzen die MDB-Stoffnummern geändert werden,

Sicherheit, Datenbank-Backup

Im Modus „Editieren und Auto-Save EIN“ (Signalfarbe Grün rechts oben) führt jede Eingabe automatisch zur Abspeicherung im Datenbankfile *.MD7. Damit besteht auch die Gefahr ungewollter Veränderungen am Datenbestand. Beim Umschalten auf diesen Editiermodus wird deshalb die Möglichkeit angeboten, sofort ein Backup der aktuellen Datenbank unter einem modifizierten Namen anzulegen, der das Datum des Backups sowie eine laufende Nummer enthält.

Beispiel: Originaldatenbank BASDAT.MD7 → Backup-File BASDAT_11041001.MD7 (Jahr, Monat, Tag, lfd. Nr.)

MDB-Tabellen in MS-Excel übernehmen

1. Tabellen Berechnungsergebnisse, Editor für experimentelle Daten, XY-Editor:

Nach Markieren und Kopieren der gewünschten Zeilen in den Tabellen (z. B. Ergebnistabelle des Funktionsberechnungsfensters) kann ein direktes Einfügen in ein Excel-Formular vorgenommen werden. Das Kopieren in die Zwischenablage kann mit der bekannten Tastenkombination Strg+C, ggf. mit dem Button „Kopieren in Zwischenablage“ vorgenommen werden.

Das gewohnte Kontextmenü (nach Rechtsklick auf den markierten Bereich) ist in MDB-7 ebenfalls verfügbar.

2. Ergebnislisten „MDB-Listen“ und „MDB-Suche“:

Über den Button „→ Clipboard“ ist der Listeninhalt (entsprechend formatiert) nach MS-Excel exportierbar. Falls kein Tabellenteil markiert wurde, wird die gesamte Liste kopiert.

Markierte Listenteile sind natürlich auch über Strg+C in die Zwischenablage kopierbar – jedoch in unformatierter Form.

Hinweis zum Export von MDB-Listen nach MS-Excel

Auf Rechnern, die die Windows-Regionaleinstellung Deutschland mit dem voreingestellten Datumsformat TT.MM.JJJJ besitzen, können manche CAS-Nummern verfälscht werden, wenn sie von Excel als Datumsangaben im Format YYYY-MM-DD interpretiert werden können.

Beispiel: 7446-09-5 wird von Excel als 05.09.7446 eingetragen.

Lösung des Problems: Unter den Windows-Regionaleinstellungen das Datumsformat YYYY-MM-DD einstellen oder die entsprechende Excel-Spalte als Datum YYYY-MM-DD formatieren.

Literaturstelle finden

Entweder Doppel-Klick auf die Literaturquelle [xxx] im entsprechenden Eigenschaftsfenster oder Klick auf den Button *Literaturstelle zeigen*

Eine bestimmte Literaturstelle kann über die Suchfunktion im Literaturfile MDB.LIT gefunden werden (*Dateien / Literaturfile sichten / suchen / editieren*).

Das Literaturfile kann vom Nutzer erweitert werden.

Sortieren eines Datenbankfiles

Das Sortierwerkzeug ist unter *Dateien / MD7-Tool* zu finden (vgl. Abschnitt 11).

Die ausgelieferte Datenbank BASDAT_S.MD7 wurde nach der Summenformel sortiert.

Die „Originaldatenbank“ der Autoren BASDAT.MD7 kann durch Sortieren von BASDAT_S.MD7 nach dem Kriterium MDB-Systemnummer rekonstruiert werden.

In dieser Form sind laufende Stoffnummer und MDB-Systemnummer identisch. Die MDB-Systemnummer ist fest mit einem Stoff verbunden (z. B. 300 = Benzen) und ermöglicht dem erfahrenen Nutzer eine sehr schnelle Stoffwahl.

Das File-Sortieren mit MD7Tool.EXE hat ab Version 6.3.2 an Bedeutung verloren, da Sortieren nun direkt in der Stoffliste vorgenommen werden kann.

Beim Generieren einer Teildatenbank aus einem sortierten Zustand der Stoffliste ist die Sortierung wieder aufgehoben; diese Teildatenbank enthält also die Stoffe in der gleichen Reihenfolge wie die Ursprungs-Datenbank.

Wenn ein sortiertes Datenbank-File erzeugt werden soll, ist das Sortierwerkzeug zu benutzen.

Konvertieren von MDB-Gleichungsparametern in eine Funktion $y = f(T)$ Ihrer Wahl

- Erzeugen Sie für eine MDB-Gleichung eine Berechnungsliste (Button *Berechnung*) beispielsweise mit 20 Wertepaaren $T - y$.
- Kopieren Sie den Inhalt der Tabelle in die Zwischenablage.
- Fügen Sie diesen Inhalt in das Gitter $x-y$ -Fitting-Daten ein (erreichbar über Fitting/Input $x-y$ -Daten).
- Schicken Sie diese Daten zum Daten-Fitting (Button *zum Fitting*).
- Wählen Sie im Fitting-Modul Ihre Wunsch-Gleichung; beachten Sie dabei die Möglichkeit der freien Eingabe einer Gleichung.
- Starten Sie den Fitting-Prozess und überprüfen Sie das Ergebnis mittels Diagramm-Grafik.

Anhang A

BILDUNGS- UND KONVENTIONELLE STANDARDGRÖßEN

Standard-Bildungsgröße eines Stoffes:

Reaktionsgröße der Bildung des Stoffes unter Standardbedingungen $T_{(0)}$ und $p_{(0)}$ aus seinen im stabilen Zustand bei den Standardbedingungen angenommenen Elementen ["stabiler" Zustand für gasförmige Elemente: Idealgas!]

Basis in MDB: molare Standardbildungsenthalpie $\Delta^B \bar{h}_{oi}^\circ = \Delta^B \bar{h}_{oi, T(0), p(0)}$;
molare freie Standardbildungsenthalpie $\Delta^B \bar{g}_{oi}^\circ = \Delta^B \bar{g}_{oi, T(0), p(0)}$

Konventionelle Standardgröße eines Stoffes:

Durch eine Festlegung (Konvention) definierte thermodynamische Funktion eines Stoffes im Standardzustand bei $T_{(0)}$ und $p_{(0)}$

Basis in MDB: molare Standardbildungsenthalpie $\Delta^B \bar{h}_{oi}^\circ = \Delta^B \bar{h}_{oi, T(0), p(0)}$;
molare konventionelle Standardentropie $\bar{s}_{conv, oi}^\circ = \bar{s}_{conv, oi, T(0), p(0)}$

Varianten der Zuordnung für die Berechnung thermodynamischer Größen chemisch reagierender Stoffsysteme

aus Bildungsgrößen	Datenbank MDB	aus konventionelle Größen
$\bar{h}_{oi}^\circ \Leftarrow \Delta^B \bar{h}_{oi}^\circ$	$\Delta^B \bar{h}_{oi}^\circ$	$\bar{h}_{oi}^\circ \Rightarrow \Delta^B \bar{h}_{oi}^\circ$
$\bar{g}_{oi}^\circ = \Delta^B \bar{g}_{oi}^\circ$	$\Delta^B \bar{g}_{oi}^\circ$	
$\bar{g}_{oi}^\circ = \bar{g}_{conv, oi}^\circ = \Delta^B \bar{h}_{oi}^\circ - T_{(0)} \bar{s}_{oi}^\circ$		
↓		↑
$\bar{s}_{oi}^\circ = \Delta^B \bar{s}_{oi}^\circ = \frac{\Delta^B \bar{h}_{oi}^\circ - \Delta^B \bar{g}_{oi}^\circ}{T_{(0)}}$	$\bar{s}_{conv, oi}^\circ$	$\bar{s}_{oi}^\circ = \bar{s}_{conv, oi}^\circ$

Zusammenhang zwischen Bildungs- und konventionellen Standardgrößen der Verbindungen i mittels der stöchiometrischen Summe der Entropien der Elemente j

$$\begin{aligned} \bar{h}_{conv, oi}^\circ - \Delta^B \bar{h}_{oi}^\circ &= 0 \\ \bar{s}_{conv, oi}^\circ - \Delta^B \bar{s}_{oi}^\circ &= \sum_j \nu_{ji} \bar{s}_{conv, oj}^\circ = -\sum_j |\nu_{ji}| \bar{s}_{conv, oj}^\circ \\ \bar{g}_{conv, oi}^\circ - \Delta^B \bar{g}_{oi}^\circ &= -T_{(0)} \sum_j \nu_{ji} \bar{s}_{conv, oj}^\circ = T_{(0)} \sum_j |\nu_{ji}| \bar{s}_{conv, oj}^\circ \end{aligned}$$

Anhang B:**UMRECHNUNG DER STANDARDGRÖßEN DER STOFFE VOM IDEALGASZUSTAND AUF REALZUSTÄNDE**

erfolgt allein mit den Größen dieser Stoffe, da sich der Bezug auf die Elemente (Elemente stets in ihrem bei $T_{(0)}$ und $p_{(0)}$ stabilen Zustand) nicht ändert.

Umrechnung auf den Realgaszustand V

$$\underline{\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing V} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing iG}} = \bar{h}_{oi}^{\text{res}(V)} = -R T_{(0)}^2 \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{p_{(0)}}$$

$$\underline{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing V} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing iG}} = \bar{g}_{oi}^{\text{res}(V)} = R T_{(0)} \ln \varphi_{oi}^{*V} \quad \left[= \bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} - T_{(0)} \bar{s}_{oi}^{\text{res}(S)} \right]$$

$$\underline{\bar{s}_{\text{conv}, oi}^{\varnothing V} - \bar{s}_{\text{conv}, oi}^{\varnothing iG}} = \bar{s}_{oi}^{\text{res}(V)} = -R \left[\ln \varphi_{oi}^{*V} + T_{(0)} \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{p_{(0)}} \right] \quad \left[= \left(\bar{h}_{oi}^{\text{res}(V)} - \bar{g}_{oi}^{\text{res}(V)} \right) / T_{(0)} \right]$$

Umrechnung auf den Flüssigzustand L

$$\underline{\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing L} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing iG}} = \bar{h}_{oi}^{\text{res}(L)} = -R T_{(0)}^2 \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{p_{(LV)oi}} - \Delta^{LV} \bar{h}_{oi} \\ + \left[\bar{v}_{oi}^L - T_{(0)} \left(d\bar{v}_{oi}^L / dT \right) \right] \left(p_{(0)} - p_{oi}^{LV} \right)$$

$$\underline{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing L} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing iG}} = \bar{g}_{oi}^{\text{res}(L)} = R T_{(0)} \ln \left(p_{oi}^{LV} / p_{(0)} \right) + R T_{(0)} \ln \varphi_{oi, p_{(LV)oi}}^{*V} + \bar{v}_{oi}^L \left(p_{(0)} - p_{oi}^{LV} \right) \\ \left[= \bar{h}_{oi}^{\text{res}(L)} - T_{(0)} \bar{s}_{oi}^{\text{res}(L)} \right]$$

$$\underline{\bar{s}_{\text{conv}, oi}^{\varnothing L} - \bar{s}_{\text{conv}, oi}^{\varnothing iG}} = \bar{s}_{oi}^{\text{res}(L)} = -R \ln \left(p_{oi}^{LV} / p_{(0)} \right) - R \left[\ln \varphi_{oi, p_{(LV)oi}}^{*V} + T_{(0)} \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{p_{(LV)oi}} \right] \\ - \Delta^{LV} \bar{h}_{oi} / T_{(0)} - \left(d\bar{v}_{oi}^L / dT \right) \left(p_{(0)} - p_{oi}^{LV} \right)$$

Umrechnung auf den Festzustand S (Variante 1)

$$\underline{\Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing S} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\varnothing iG}} = \bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} = \int_{T_{(0)}}^{T_{(SLV)oi}} \bar{c}_{p, oi}^{iG} dT - R \left(T_{(SLV)oi} \right)^2 \left(\partial \ln \varphi_{oi}^{*V} / \partial T \right)_{p_{(SLV)oi}} \\ - \left(\Delta^{SL} \bar{h}_{oi, T_{(SLV)oi}} + \Delta^{LV} \bar{h}_{oi, T_{(SLV)oi}} \right) \\ + \int_{T_{(SLV)oi}}^{T_{(0)}} \bar{c}_{p, oi}^S dT + \left[\bar{v}_{oi}^S - T_{(0)} \left(d\bar{v}_{oi}^S / dT \right) \right] \left(p_{(0)} - p_{oi}^{SLV} \right)$$

$$\underline{\Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing L} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\varnothing iG}} = \bar{g}_{oi}^{\text{res}(S)} = \bar{h}_{oi}^{\text{res}(S)} - T_{(0)} \bar{s}_{oi}^{\text{res}(S)}$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{s}_{\text{conv,oi}}^{\text{S}} - \bar{s}_{\text{conv,oi}}^{\text{iG}}}{\text{}} &= \bar{s}_{\text{oi}}^{\text{res(S)}} = \int_{T(0)}^{T(\text{SLV})_{\text{oi}}} (\bar{c}_{\rho,\text{oi}}^{\text{iG}}/T) dT - R \ln(\rho_{\text{oi}}^{\text{SLV}}/\rho_{(0)}) \\ &\quad - R \left[\ln \varphi_{\text{oi},\rho(\text{SLV})_{\text{oi}}}^{*\text{V}} + T_{\text{oi}}^{\text{SLV}} (\partial \ln \varphi_{\text{oi}}^{*\text{V}}/\partial T)_{\rho(\text{SLV})_{\text{oi}}} \right] \\ &\quad - (\Delta^{\text{SL}} \bar{h}_{\text{oi}} + \Delta^{\text{LV}} \bar{h}_{\text{oi}})_{T(\text{SLV})_{\text{oi}}} / T_{\text{oi}}^{\text{SLV}} \\ &\quad + \int_{T(\text{SLV})_{\text{oi}}}^{T(0)} (\bar{c}_{\rho,\text{oi}}^{\text{S}}/T) dT - (d\bar{v}_{\text{oi}}^{\text{S}}/dT) (\rho_{(0)} - \rho_{\text{oi}}^{\text{SLV}}) \end{aligned}$$

Umrechnung auf den Festzustand S (Variante 2)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta^{\text{B}} \bar{h}_{\text{oi}}^{\text{S}} - \Delta^{\text{B}} \bar{h}_{\text{oi}}^{\text{iG}}}{\text{}} &= \bar{h}_{\text{oi}}^{\text{res(S)}} = -R T_{(0)}^2 (\partial \ln \varphi_{\text{oi}}^{*\text{V}}/\partial T)_{\rho(\text{SV})_{\text{oi}}} - (\Delta^{\text{SL}} \bar{h}_{\text{oi}} + \Delta^{\text{LV}} \bar{h}_{\text{oi}}) \\ &\quad + \left[\bar{v}_{\text{oi}}^{\text{S}} - T_{(0)} (d\bar{v}_{\text{oi}}^{\text{S}}/dT) \right] (\rho_{(0)} - \rho_{\text{oi}}^{\text{SV}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta^{\text{B}} \bar{g}_{\text{oi}}^{\text{S}} - \Delta^{\text{B}} \bar{g}_{\text{oi}}^{\text{iG}}}{\text{}} &= \bar{g}_{\text{oi}}^{\text{res(S)}} = R T_{(0)} \ln(\rho_{\text{oi}}^{\text{SV}}/\rho_{(0)}) + R T_{(0)} \ln \varphi_{\text{oi},\rho(\text{SV})_{\text{oi}}}^{*\text{V}} + \bar{v}_{\text{oi}}^{\text{S}} (\rho_{(0)} - \rho_{\text{oi}}^{\text{SV}}) \\ &\quad \left[= \bar{h}_{\text{oi}}^{\text{res(S)}} - T_{(0)} \bar{s}_{\text{oi}}^{\text{res(S)}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{s}_{\text{conv,oi}}^{\text{S}} - \bar{s}_{\text{conv,oi}}^{\text{iG}}}{\text{}} &= \bar{s}_{\text{oi}}^{\text{res(S)}} = -R \ln(\rho_{\text{oi}}^{\text{SV}}/\rho_{(0)}) - (\Delta^{\text{SL}} \bar{h}_{\text{oi}} + \Delta^{\text{LV}} \bar{h}_{\text{oi}})/T_{(0)} \\ &\quad - R \left[\ln \varphi_{\text{oi},\rho(\text{SV})_{\text{oi}}}^{*\text{V}} + T_{(0)} (\partial \ln \varphi_{\text{oi}}^{*\text{V}}/\partial T)_{\rho(\text{SV})_{\text{oi}}} \right] - (d\bar{v}_{\text{oi}}^{\text{S}}/dT) (\rho_{(0)} - \rho_{\text{oi}}^{\text{SV}}) \\ &\quad \left[= (\bar{h}_{\text{oi}}^{\text{res(S)}} - \bar{g}_{\text{oi}}^{\text{res(S}})/T_{(0)} \right] \end{aligned}$$

Volumina und Fugazitätskoeffizienten

(Anwendung der Virialgleichung bzw. für L und S der Dichtegleichung)

$$\begin{aligned} \bar{v}^{\text{V}} &= \frac{RT}{p} + B(T) & \left(\frac{d\bar{v}^{\text{V}}}{dT} \right)_p &= \frac{R}{p} + \frac{dB}{dT} \\ \ln \varphi_p^{*\text{V}} &= \frac{B(T)}{RT} p & \left(\frac{\partial \ln \varphi_p^{*\text{V}}}{\partial T} \right)_p &= \frac{1}{T} \left(\frac{dB}{dT} \frac{p}{R} - \ln \varphi_p^{*\text{V}} \right) \\ \bar{v}^{\text{L,S}} &= \frac{M}{\rho^{\text{L,S}}} & \frac{d\bar{v}^{\text{L,S}}}{dT} &= - \frac{M}{(\rho^{\text{L,S}})^2} \frac{d\rho^{\text{L,S}}}{dT} \end{aligned}$$

Verdampfungsenthalpien aus Dampfdruckgleichung

$$\Delta^{\text{LV}} \bar{h}_{\rho(\text{LV})} = T \rho^{\text{LV}} (\bar{v}^{\text{V}} - \bar{v}^{\text{L}}) \frac{d \ln \{ \rho^{\text{LV}} \}}{dT}$$

Sublimationsenthalpien aus Sublimationsdruckgleichung

$$\Delta^{\text{SV}} \bar{h}_{\rho(\text{SV})} = T \rho^{\text{SV}} (\bar{v}^{\text{V}} - \bar{v}^{\text{S}}) \frac{d \ln \{ \rho^{\text{SV}} \}}{dT}$$

Anhang C**CHEMISCHE STANDARD-EXERGIEN DER STOFFE**

$$\begin{aligned}
 \underline{\underline{\bar{e}_{x,oi}^\circ}} &= \bar{e}_{x(\text{chem})\,oi,T(0),p(0)} = \bar{e}_{x(\text{chem})\,oi,T(U),p(U)} \\
 &= \underbrace{\Delta^B \bar{g}_{oi}^\circ} - \sum_j \nu_{ji} \bar{e}_{x,oj}^\circ = \underbrace{\Delta^B \bar{g}_{oi}^\circ} + \sum_j |\nu_{ji}| \bar{e}_{x,oj}^\circ \\
 &= \overbrace{\bar{g}_{\text{conv},oi}^\circ + \sum_j \nu_{ji} \bar{g}_{\text{conv},oj}^\circ}^{\nu_{ji} (< 0)} - \sum_j \nu_{ji} \bar{e}_{x,oj}^\circ = \overbrace{\bar{g}_{\text{conv},oi}^\circ + T_{(0)} \sum_j |\nu_{ji}| \bar{s}_{\text{conv},oj}^\circ}^{\text{stöchiometrische Faktoren der Elemente j bei der Bildung der Verbindung i}} + \sum_j |\nu_{ji}| \bar{e}_{x,oj}^\circ \\
 &\quad \Delta^B \bar{g}_{oi}^\circ; \bar{g}_{\text{conv},oi}^\circ; \bar{s}_{\text{conv},oj}^\circ \quad \text{Größen der Verbindungen i bzw. Elemente j (aus Datenbank)}
 \end{aligned}$$

Standardexergien der Elemente

(aus definierten Gleichgewichtsumgebungen z. B. nach SZARGUT, MOEBUS, DIEDERICHSEN)

Beispiel: Gleichgewichtsumgebung aus 17 Elementen nach DIEDERICHSEN]

Element j	$\frac{\bar{e}_{x,oj}^\circ}{\text{kJ kmol}^{-1}}$	Umgebungsstoff m für Element j ($\bar{e}_{x,m,T(U),\text{Gleichgew.}-\text{Anteil}[p(m)/x(m)] = 0$)	
1	Ar (V)	11 642	Ar (V)
2	O ₂ (V)	4 967	O ₂ (V)
3	N ₂ (V)	743	N ₂ (V)
4	H ₂ (V)	234 683	H ₂ O (V)
5	Cl ₂ (V)	50 235	NaCl (S)
6	C (S)	405 552	CO ₂ (V)
7	S (S)	531 524	CaSO ₄ · 2 H ₂ O (S)
8	P (S)	864 970	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (S)
9	Si (S)	853 190	SiO ₂ (S)
10	Al (S)	844 530	Al ₂ SiO ₅ (S)
11	Fe (S)	367 490	Fe ₂ O ₃ (S)
12	Mn (S)	482 910	MnO ₂ (S)
13	Ti (S)	884 450	TiO ₂ (S)
14	Mg (S)	688 180	MgCO ₃ (S)
15	Ca (S)	790 940	CaCO ₃ (S)
16	Na (S)	376 470	Na ₂ SO ₄ (S)
17	K (S)	407 240	KAlSi ₃ O ₈ (S)

Anhang D**UMRECHNUNG THERMODYNAMISCHER STANDARDGRÖSSEN VON 100 kPa AUF NORMALDRUCK UND UMGEKEHRT****◆ Umrechnung von Standardbildungsgrößen (Stoffe i aus den Elementen j)**

$$\text{Zuordnung: } \Delta^B \bar{z}_{oi}^{\emptyset} = \Delta^B \bar{z}_{oi, T(0), p(0)=p(\text{ND})}^{\emptyset} = \bar{z}_{oi}^{\emptyset} - \sum_j \nu_{j(i)} \bar{z}_{oi}^{\emptyset}$$

$$\Delta^B \bar{z}_{oi}^{\emptyset*} = \Delta^B \bar{z}_{oi, T(0), p(0)=100 \text{ kPa}}^{\emptyset*} = \bar{z}_{oi}^{\emptyset*} - \sum_j \nu_{j(i)} \bar{z}_{oi}^{\emptyset*}$$

Idealgas**(inkompress.) Flüssigkeit, Feststoff**

$$\blacktriangleright \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset} - \Delta^B \bar{h}_{oi}^{\emptyset*} = (\bar{h}_{oi} - \bar{h}_{oi}^*) - \sum_j \nu_{j(i)} (\bar{h}_{oj} - \bar{h}_{oj}^*)$$

$$\bar{h}_{om}^{\emptyset} - \bar{h}_{om}^{\emptyset*} = 0$$

$$= \left[\bar{v}_{om}^{L,S} - T_{(0)} \left(d\bar{v}_{om}^{L,S} / dT \right) \right] (p_{\text{ND}} - 100 \text{ kPa})$$

$$\bar{h}_{oi}^{\emptyset} - \bar{h}_{oi}^{\emptyset*} = 0$$

$$= \left[\bar{v}_{oi}^{L,S} - T_{(0)} \left(d\bar{v}_{oi}^{L,S} / dT \right) \right] (1,325 \text{ kPa})$$

$$\bar{h}_{oj}^{\emptyset} - \bar{h}_{oj}^{\emptyset*} = 0$$

$$= \left[\bar{v}_{oj}^{L,S} - T_{(0)} \left(d\bar{v}_{oj}^{L,S} / dT \right) \right] (1,325 \text{ kPa})$$

$$\blacktriangleright \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset} - \Delta^B \bar{g}_{oi}^{\emptyset*} = (\bar{g}_{oi} - \bar{g}_{oi}^*) - \sum_j \nu_{j(i)} (\bar{g}_{oj} - \bar{g}_{oj}^*)$$

$$\bar{h}_{om}^{\emptyset} - \bar{h}_{om}^{\emptyset*} = R T_{(0)} \ln \frac{p_{\text{ND}}}{100 \text{ kPa}}$$

$$= \left[\bar{v}_{om}^{L,S} - T_{(0)} \left(d\bar{v}_{om}^{L,S} / dT \right) \right] (p_{\text{ND}} - 100 \text{ kPa})$$

$$\bar{g}_{oi} - \bar{g}_{oi}^* = R \times 3,92454 \text{ K}$$

$$= \bar{v}_{oi}^{L,S} \times 1,325 \text{ kPa}$$

$$\bar{g}_{oj} - \bar{g}_{oj}^* = R \times 3,92454 \text{ K}$$

$$= \bar{v}_{oj}^{L,S} \times 1,325 \text{ kPa}$$

◆ Umrechnung von konventionellen Standardgrößen (Stoffe i)

(inkompress.) Flüssigkeit, Feststoff

$$\begin{aligned}
 \blacktriangleright \quad \bar{s}_{\text{conv, oi}}^{\ominus} - \bar{s}_{\text{conv, oi}}^{\ominus*} &= \\
 &= -\left(d\bar{v}_{\text{oi}}^{\text{L,S}}/dT\right)(p_{\text{ND}} - 100 \text{ kPa}) \\
 &= -\left(d\bar{v}_{\text{oi}}^{\text{L,S}}/dT\right) \times 1,325 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

Idealgas

$$\begin{aligned}
 &= -R \ln \frac{p_{\text{ND}}}{100 \text{ kPa}} \\
 &= -R \times 0,0131630
 \end{aligned}$$